



Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Institut 1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren

***Entwicklung neuer Wärmedämmschichten
für thermisch hochbelastete Komponenten
in Gasturbinen***

Henry Lehmann

***Entwicklung neuer Wärmedämmschichten
für thermisch hochbelastete Komponenten
in Gasturbinen***

Henry Lehmann

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4042

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik

Institut 1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren Jül-4042

D294 (Diss., Bochum, Univ., 2002)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Kurzfassung

Entwicklung neuer Wärmedämmschichten für thermisch hochbelastete Komponenten in Gasturbinen

Thermisch hochbelastete Komponenten in modernen Gasturbinen werden mit Wärmedämmschichten versehen, wodurch die metallischen Grundwerkstoffe wirksam vor den immer höheren Gaseintrittstemperaturen geschützt werden. Eine weitere Erhöhung dieser Temperaturen, wie sie zur Wirkungsgradsteigerung wesentlich ist, kann nur unter Verwendung neuer Wärmedämmschichtmaterialien erreicht werden, da das momentan eingesetzte yttriumoxidstabilisierte Zirkoniumoxid (YSZ) nur maximalen Temperaturen von etwa 1200°C im Langzeitbetrieb ausgesetzt werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wird die Klasse der Selten-Erd-Zirkonate, die als Pyrochlorstruktur auftreten, hinsichtlich ihrer Eignung als Wärmedämmschichtmaterial evaluiert. Ausgehend von Lanthanzirkonat werden geeignete Substitutionen der Kationen durchgeführt, wobei die Auswahl der Substitutionselemente anhand theoretischer Zusammenhänge zwischen Wärmeleitfähigkeit sowie Wärmeausdehnungskoeffizient und atomistischen Parametern erfolgt.

Die thermophysikalischen Eigenschaften Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität und Wärmeausdehnungskoeffizient sowie der Elastizitätsmodul dieser neuen Substanzen, in denen La partiell oder vollständig durch Nd, Eu, Gd, Dy und Ca und Zr teilweise durch Ta ersetzt wurde, werden gemessen und miteinander sowie mit den Eigenschaften des YSZ verglichen. Dabei zeigen sich einige der Substanzen dem konventionellen YSZ deutlich überlegen. Insbesondere Neodymzirkonat und Gd enthaltende Substanzen weisen deutlich kleinere Wärmeleitfähigkeiten auf als YSZ oder Lanthanzirkonat. Lanthan-Europium-Zirkonat hat einen deutlich größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als Lanthanzirkonat.

Zwei der untersuchten Materialien werden aufgrund ihrer hervorragenden thermophysikalischen Eigenschaften eingehender untersucht, wobei die Abscheidung plasmagespritzter Schichten und die Untersuchung von deren Thermoschockverhalten im Mittelpunkt stehen. Neodymzirkonat und Lanthan-Europium-Zirkonat werden sowohl als reine Substanzen als auch als Doppellagensystem in Verbindung mit YSZ auf Substrate, die eine metallische Haftvermittlerschicht tragen, abgeschieden und in Thermozyklierversuchen auf ihre Haltbarkeit unter thermischer Wechselbelastung getestet. Dabei weisen die YSZ-Neodymzirkonat-Doppelschichtsysteme bei Temperaturen von mehr als 1320°C Oberflächentemperatur größere Lebensdauern auf als konventionelle YSZ-Systeme. Die Lanthan-Europium-Zirkonat-Schichten zeigen während der Thermozyklierversuche bereits nach sehr kurzer Zeit eine Schädigung, die auf einen mit einer Volumenänderung verbundenen Wechsel des Oxidationszustandes des Eu zwischen 200 und 300°C verbunden ist.

Abstract

Development of new thermal barrier coatings for thermally high loaded parts of gasturbines

Hot parts of modern gas turbines with high thermal loads are covered by thermal barrier coatings which protect the metallic substrates against the steadily increasing gas entry temperatures. Further increase of the turbine entry temperatures which is necessary for the enhancement of the degree of efficiency can only be achieved with the application of new materials für thermal barrier coatings. The state-of-the-art material yttria stabilized zirconia (YSZ) can only withstand temperatures of about 1200°C during long time exposure.

The present thesis investigates the group of rare-earth-zirconates, crystallizing in a pyrochlore structure, in regard to their applicability as thermal barrier coatings. Starting from lanthanum zirconate suitable substitutions of cations will be done, whereas the substitution elements are selected according to theoretical interrelations between the thermal conductivity as well as the coefficient of thermal expansion and atomistic parameters.

The thermophysical properties thermal conductivity, specific heat, and coefficient of thermal expansion as well as the Young's modulus of these new substances where La is partial or complete substituted by Nd, Eu, Gd, Dy, and Ca and Zr is partial substituted by Ta, are measured and compared to each other and with those of YSZ. This comparison shows that some of the new materials have much better properties than the conventional YSZ. Especially neodymium zirconate and Gd containing substances exhibit notably lower thermal conductivities than YSZ or lanthanum zirconate. Lanthanum-europium zirconate shows a clearly higher coefficient of thermal expansion than lanthanum zirconate.

Two of the materials investigated have been choosen for further investigation because of their extraordinary promising thermophysical properties. The focus of these further evaluations are on the test of the thermal shock behavior of plasma-sprayed coatings. Neodymium zirconate and lanthanum-europium zirconate are deposited as plasma sprayed layers onto substrates which are coated with a metallic bond coat. Beside single layers of the new materials also double layer systems consisting of the new materials and an underlaying YSZ tier are produced. The life time of these coatings under sequences of rapid heating and cooling is investigated in thermal cycling experiments. As a result the YSZ-neodymium zirconate layers show for temperatures above 1320°C much longer life times than conventional YSZ coatings. The lanthanum-europium zirconate layers failed after a very short period of time. This failure is led back to a change in volume of the material that is caused by a change of the oxydation state (valency) of the Eu which occurs between 200 and 300°C.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	I
Abstract.....	II
Inhaltsverzeichnis.....	III
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	V
1 Einleitung.....	1
1.1 Ziele der Arbeit.....	1
2 Stand der Forschung.....	4
2.1 Gasturbinen.....	4
2.2 Wärmedämmschichten.....	6
3 Theoretische Grundlagen.....	13
3.1 Thermophysikalische Eigenschaften.....	13
3.1.1 Grundlagen der Wärmeübertragung.....	13
3.1.2 Grundlagen der spezifischen Wärmekapazität.....	17
3.1.3 Grundlagen der Wärmeausdehnung.....	18
3.2 Die Pyrochlorstruktur.....	20
4 Experimente.....	23
4.1 Pulversynthese und Sprühtrocknen.....	23
4.1.1 Auswahl der Elemente.....	23
4.1.2 Pulversynthese.....	25
4.1.3 Suspensionsherstellung und –untersuchung.....	26
4.1.4 Sprühtrocknen.....	28
4.2 Schicht- und Probenkörperherstellung.....	30
4.2.1 Thermische Spritzverfahren.....	30
4.2.1.1 Atmosphärisches Plasmaspritzen.....	33
4.2.1.2 Vakuumplasmaspritzen.....	34
4.2.2 Dünnschichtverfahren.....	35
4.2.2.1 PVD-Verfahren.....	35
4.2.2.2 MOCVD-Verfahren.....	37
4.2.3 Formgebungs- und Sinterverfahren.....	38
4.2.3.1 Uniaxiales Heißpressen.....	39
4.2.3.2 Kaltisostatisches Pressen und Sintern.....	39
4.3 Festkörperanalysemethoden.....	40
4.3.1 Thermophysikalische Eigenschaften.....	40
4.3.1.1 Röntgenbeugungsmethode.....	40

4.3.1.2	DSC-Methode.....	42
4.3.1.3	LASER-Flash-Methode.....	43
4.3.1.4	Dilatometrie.....	46
4.3.2	Mechanische Eigenschaften – Elastizitätsmodul.....	47
4.3.3	APS-Partikel-Untersuchung.....	48
4.3.4	Untersuchung von Schichten.....	49
4.3.4.1	Thermozyklierversuche.....	49
4.3.4.2	Quecksilberporosimetrie.....	51
4.3.4.3	Mikroskopie.....	52
4.3.4.4	Rutherford-Back-Scattering.....	53
5	Ergebnisse.....	55
5.1	Untersuchungen zu Materialien mit Pyrochlorstruktur.....	55
5.1.1	Pulversynthese.....	55
5.1.2	Bestimmung der thermophysikalischen Eigenschaften.....	56
5.1.2.1	Wärmeausdehnungskoeffizient.....	56
5.1.2.2	Spezifische Wärmekapazität.....	62
5.1.2.3	Wärmediffusivität.....	65
5.1.2.4	Wärmeleitfähigkeit.....	69
5.1.3	Mechanische Eigenschaften – Elastizitätsmodul.....	71
5.1.4	Sprühtrocknen.....	73
5.1.4.1	Sprühtrocknen von Neodymzirkonat – NZ00.....	74
5.1.4.2	Sprühtrocknen von Lanthan-Europium-Zirkonat – LZ50Eu... ..	75
5.1.5	Schichtherstellung und –charakterisierung.....	76
5.1.5.1	Beschichtungen von Stahlsubstraten.....	76
5.1.5.2	Beschichtungen von Thermozyklrierproben.....	82
5.1.6	Untersuchung des Thermoschockverhaltens – Thermozykliertests.....	83
5.1.7	Langzeitauslagerungsexperiment.....	88
5.1.8	Besonderheiten im Lanthan-Europium-Zirkonat-System.....	90
5.2	Untersuchungen zu Materialien mit nanokristallinen Zwischenschichten.....	93
5.2.1	Schichtherstellung.....	93
5.2.2	Thermozyklierversuche und strukturelle Untersuchungen.....	94
6	Diskussion.....	99
6.1	Pyrochlorsystem – Probenherstellung und –evaluierung.....	99
6.2	System mit nanokristallinen Zwischenschichten.....	102
6.3	Analysemethoden.....	103
7	Zusammenfassung.....	107
8	Literaturverzeichnis.....	110

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

α	Wärmeausdehnungskoeffizient [K^{-1}]
α_i	linearer Wärmeausdehnungskoeffizient [K^{-1}]
α_V	Volumenausdehnungskoeffizient [K^{-1}]
Θ_D	Debyetemperatur [K]
η_{Fl}	Viskosität [Pa s]
κ	Kompressibilität [Pa^{-1}]
λ	Wärmeleitfähigkeit [$Wm^{-1}K^{-1}$]
ρ	Dichte [gcm^{-3}]
σ	Wirkungsquerschnitt [mm^2]; Grenzflächenspannung [Nm^{-2}]
ν	Querkontraktionzahl
ω	Frequenz [s^{-1}]
A	Fläche [m^2]; Arbeit [Nm]
$\bar{A}$	mittleres Atomgewicht [kg]
c	Lichtgeschwindigkeit ($= 3 \cdot 10^8 ms^{-1}$)
C	Wärmekapazität [JK^{-1}]
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck [$Jg^{-1}K^{-1}$]
c_V	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen [$Jg^{-1}K^{-1}$]
D	Diffusionskonstante [m^2s^{-1}]
E	E-Modul [GPa]
F	Kraft [N]
F_G	Gibbs'sche Freie Energie [J]
G	Gittervektor; Gibbs'sche Freie Enthalpie [J]
h	Plancksches Wirkungsquantum ($= 6,62618 \cdot 10^{-34} Js$)
$\hbar$	$= h/2\pi$
h_{plast}	Tiefe des plastischen Indentereindrucks [μm]
j	Fluss der thermischen Energie [W]
k_B	Boltzmannkonstante ($= 1,38066 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$)
l	Länge [m]
m	Masse [kg]
N_A	Avogadrokonstante ($= 6,02204 \cdot 10^{23} mol^{-1}$)
P	Porosität [%]
p	Druck [Pa]
q	Wellenzahl [m^{-1}]
Q	Wärmemenge [J]
R	Gesamtenergiedichte [$Jm^{-2}s^{-1}$]; Gaskonstante ($= 8,314 JK^{-1}mol^{-1}$)
S	Entropie [JK^{-1}]; Schubmodul [Nm^{-2}]
T	Temperatur [$^{\circ}C$]
T_M	Schmelztemperatur [$^{\circ}C$]
T	Zeit [s]

U	innere Energie [J]
V	Volumen [m ³]
v _s	Schallgeschwindigkeit [ms ⁻¹]
W	Energie [J]
x	Länge [m]

APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
CVD	Chemical Vapor Deposition (Vakuumbeschichtungsverfahren)
EDS	Energiedispersives Spektrometer
EB-PVD	Electrom Beam Physical Vapor Deposition (Vakuumbeschichtungsverfahren)
HVS	Haftvermittlerschicht
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standard, Standardkartei für Röntgenbeugungsspektren
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition (Vakuumbeschichtungsverfahren)
PEI	Polyethylenimin
PVD	Physical Vapor Deposition (Vakuumbeschichtungsverfahren)
RBS	Rutherford Back Scattering
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SEE	Selten-Erd-Elemente
TGO	Thermisch Gewachsene Oxidschicht
VPS	Vakuumpasmaspritzen
WDS	Wärmedämmschicht

slpm	Gasdurchfluss, Standardliter je Minute [l min ⁻¹]
sccm	Gasdurchfluss, Standardkubikzentimeter je Minute [cm ³ min ⁻¹]

1 Einleitung

Vor dem Hintergrund der sich in jüngster Zeit immer weiter verdichtenden Hinweise auf einen menschlichen Einfluß auf die Erwärmung des globalen Klimas und den damit verbundenen Risiken für das ökologische Gleichgewicht auf der Erde, wird die Reduzierung der den Treibhauseffekt hervorruhenden industriellen Abgase, insbesondere CO₂, zu einer äußerst wichtigen Aufgabe unserer Gesellschaft. Die Verfeuerung fossiler Brennstoffe in Kraftwerken zur Erzeugung elektrischen Stromes trägt dabei in einem nicht zu vernachlässigenden Maße zum Gesamtausstoß industriell erzeugter Schadstoffe bei.

Neben Maßnahmen der Rauchgasreinigung ist auch die Erhöhung des inneren Wirkungsgrades solcher thermischen Kraftwerke ein probates Mittel, die Menge an Immissionen zu verringern. Durch die Kopplung des konventionellen Dampfturbinen- mit einem Gasturbinenprozeß, was als GuD-Prozess bezeichnet wird, ist bereits ein großer Fortschritt bezüglich der Wirkungsgradsteigerung solcher Elektroenergie erzeugenden Anlagen erreicht worden.

Weitere Erhöhungen des Wirkungsgrades können durch Verbesserungen im Gasturbinenprozess an sich erreicht werden, namentlich durch die Erhöhung der Gaseintrittstemperaturen der Turbine oder der Reduzierung der notwendigen Schaufelkühlung. Das Erreichen dieses Zieles stellt eine große Herausforderung an die Materialwissenschaften dar, handelt es sich doch bei der Entwicklung der für den Einsatz tauglichen Werkstoffe um das Streben immer hochwarmfestere Metalle oder hochtemperaturbeständige Materialien für Schutzschichten zu entwickeln. Arbeiten auf dem Gebiet der Wärmedämm- und Korrosionsschutzschichten stellen inzwischen einen erheblichen Anteil der Entwicklungstätigkeiten auf dem Gebiet der Materialforschung für Gasturbinen dar. Dabei geht es neben der Verbesserung der Temperaturbeständigkeit auch um die Erhöhung der Zuverlässigkeit solcher Schichtsysteme und um die Schaffung eines geeigneten Instrumentes für ihre Lebensdauervorhersage.

1.1 Ziele der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Evaluierung einer Klasse von Materialien im Hinblick auf die Anwendung als Wärmedämmschichten in Gasturbinen. Den Ausgangspunkt der Untersuchungen stellt Lanthanzirkonat - $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - dar, das sich durch seine niedrige Wärmeleitfähigkeit und die Phasenstabilität von Raumtemperatur bis zu seinem hohen Schmelzpunkt auszeichnet. Es gehört der kubischen Kristallstrukturklasse der Pyrochlore an. Die niedrige intrinsische Wärmeleitfähigkeit des Lanthanzirkonates ist in erster Linie in der Struktur begründet, die aufgrund ihrer Komplexität mannigfaltige Phononenstreuung hervorruft. Aus diesem Grunde konzentrieren sich alle hier angestellten Untersuchungen auf Substanzen mit Pyrochlorstruktur.

Die thermophysikalischen Eigenschaften des Lanthanzirkonates sollen durch im Sinne einer Wärmedämmschicht geeigneten Austausch der Kationen weiter verbessert werden.

Insbesondere sollen die Substitutionen nicht nur zu weiter verringerten Wärmeleitfähigkeiten sondern auch zu höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten führen, da ein möglichst geringer Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substratmaterial und Keramik die Belastung durch thermisch induzierte Spannungen minimiert.

In erster Linie sollen diese Eigenschaften in intrinsischer Form untersucht werden, also möglichst ohne durch den Einfluss von Schichtstrukturen, insbesondere Porositäten, beeinträchtigt zu werden. Nur durch den Ausschluss derartiger Struktureinflüsse ist ein direkter Vergleich der gemessenen thermophysikalischen Eigenschaften verschieden modifizierter Zirkonate miteinander sinnvoll möglich. Das gilt insbesondere bei kleinen Substitutionsmengen, da der Einfluss des Substitutionselementes ansonsten leicht von dem der Mikrostruktur überlagert wird. Aus diesem Grunde werden alle thermophysikalischen und mechanischen Eigenschaften an hinreichend dichten Probenkörpern und zunächst nicht an plasmagespritzten Schichten gemessen.

Ausgehend von prinzipiellen Zusammenhängen zwischen atomistischen Parametern und den beiden genannten Eigenschaften werden geeignete Elemente für die teilweise oder vollständige Substitution des La und des Zr ausgewählt. Diese neuen Substanzen werden durch Festphasenreaktionen stabiler Oxide synthetisiert und ihre Phasenreinheit mit Hilfe der Röntgenbeugung überprüft. Bei vorliegender Einphasigkeit der Stoffe werden deren Wärmeausdehnungskoeffizienten, Wärmediffusivitäten, spezifische Wärmekapazitäten, Elastizitätsmodule und Bruchzähigkeiten bestimmt. Für die beiden erstgenannten Größen ist die Herstellung definierter Probenkörper notwendig. Aus Wärmediffusivität, spezifischer Wärmekapazität und theoretischer Dichte des Materiales kann dessen Wärmeleitfähigkeit errechnet werden. Durch Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten und Wärmeausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Substanzen untereinander und mit denen von Lanthanzirkonat wird festgestellt, welche der vorgenommenen Substitutionen zu Materialien mit Eigenschaften führen, die denen des Lanthanzirkonates überlegen sind.

Ein Teil der evaluierten Substanzen wird weiteren Tests, die die Tauglichkeit des Einsatzes in der Praxis erschließen sollen, unterzogen. Dazu gehören insbesondere die Untersuchung des Sinterverhaltens, der Porosität und der Thermoschockbeständigkeit plasmagespritzter Schichten dieser Materialien.

Die Herstellung geeigneter Pulver für das Plasmaspritzen geschieht durch Anwendung des Sprühtrockenverfahrens. Die Abscheidung von Schichten auf metallische Substrate erfolgt durch Atmosphärisches Plasmaspritzen. Durch die Anwendung dieses Verfahrens zur Schichtherstellung wird ein enger Praxisbezug gewährleistet, werden doch auf gleiche Weise in der Industrie unter anderem Turbinenschaufeln mit Wärmedämmschichten versehen.

Den Abschluss einer umfassenden Evaluierung stellt die Untersuchung des Thermoschockverhaltens eines Wärmedämmschichtsystems durch Thermozyklierung dar. Bei diesen Versuchen werden die Proben sowohl hinsichtlich maximaler Temperatur an Oberfläche und Substrat und des sich daraus ergebenden Temperaturgradienten durch die WDS als auch bezüglich der zeitlichen Änderung der Temperatur (Thermoschock) praxisnahen Temperaturbedingungen ausgesetzt. Mikroskopische Untersuchungen der Mikrostruktur der so getesteten Proben sind geeignet, um Hinweise auf die Art und den Grund des Versagens des jeweiligen Schichtsystems zu geben.

Ein zweites Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung eines Wärmedämmschichtkonzeptes, das eine zusätzliche Schicht unterhalb der eigentlichen wärmedämmenden keramischen Deckschicht beinhaltet. Diese ebenfalls keramische Schicht ist nanokristallin und sollte aufgrund ihrer Fähigkeit zu vermehrtem Korngrenzengleiten der Reduzierung thermischer Spannungen zwischen dem metallischen Substrat und der keramischen Deckschicht dienen. Die sehr dünne Zwischenschicht wird entweder über das PVD- oder über das MOCVD-Verfahren abgeschieden und anschließend mit einer konventionellen plasmagespritzten Wärmedämmschicht überdeckt. Thermozyklierversuche sollen Aufschluss über das Thermoschockverhalten dieses Schichtverbundes geben und REM-Untersuchungen der getesteten Proben das Verhalten der Zwischenschicht charakterisieren.

2 Stand der Forschung

2.1 Gasturbinen

Die Umwandlung von Primärenergie in technisch nutzbare Energieformen geschieht heute überwiegend in thermischen Kraftwerken. Die in den fossilen Brennstoffen Kohle, Öl und Gas vorliegende Primärenergie wird durch Verfeuerung in thermische Energie umgewandelt, welche entweder in einem Gas- oder in einem Dampfturbinenprozess in Form von kinetischer Wellenarbeit an einen Generator abgegeben wird.

Eine deutliche Steigerung des Wirkungsgrades thermischer Kraftwerke wurde durch die Kopplung beider Prozesse im GuD-Prozess erreicht. Diese Kombikraftwerke, von denen die ersten seit einigen Jahren am Netz sind, erreichen Wirkungsgrade bis etwa 60% /Cze00/.

Nach dem allen Wärmekraftmaschinen zugrundeliegenden Carnot'schen Prinzip lässt sich der Wirkungsgrad von Kraftwerksprozessen prinzipiell durch die Erhöhung der oberen und/oder der Herabsetzung der unteren Kreisprozessstemperatur weiter steigern. Da die untere Kreisprozessstemperatur des Dampfkraftprozesses durch die Umgebungstemperatur festgelegt ist, konzentrieren sich die Anstrengungen insbesondere auf eine weitere Erhöhung der oberen Kreisprozessstemperatur, die im GuD-Prozess durch die Gaseintrittstemperatur der Gasturbine bestimmt wird.

Die Erhöhung dieser Gaseintrittstemperatur stellt eine ständige Herausforderung an die Materialwissenschaften dar, wobei es Korrosions- und Erosionserscheinungen der Schaufel- und Brennkammerwerkstoffe sowie deren eingeschränkten mechanischen Festigkeiten und Kriechfestigkeiten sind, die eine beliebig hohe Gastemperatur in der Turbine verhindern. Die bis Mitte der

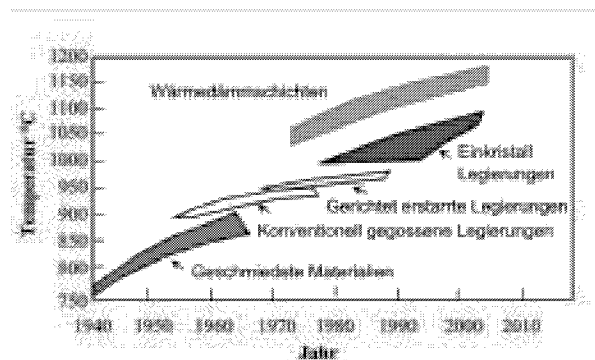


Abbildung 2.1: Betriebstemperaturen und Einsatzzeiträume verschiedener Turbinenschaufelmaterialien

sechziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts verwendeten geschmiedeten Stähle sind zunächst durch konventionell gegossene hochwarmfeste Legierungen und später durch gerichtet erstarrte Legierungen ersetzt worden. Turbinenschaufeln aus gerichtet erstarrten Materialien besitzen keine Korngrenzen in radialer Richtung, weshalb sie Fliehkräften besser widerstehen können und damit eine längere Laufzeit aufweisen. Die Vermeidung jeglicher Korngrenzen wird durch den Einsatz einkristalliner Legierungen erreicht. Durch den Einsatz von einkristallinen Turbinenschaufeln aus hochwarmfesten Legierungen konnten die Gaseintrittstemperaturen und damit der Wirkungsgrad noch einmal deutlich gesteigert werden (Abbildung 2.1). Einer der derzeit eingesetzten Grundwerkstoffe für Gasturbinenkomponenten, die sehr hohen Temperaturen ausgesetzt sind, ist IN 738 LC, eine Ni-Basis-Legierung /Ker98/.

Eine weitere signifikante Temperaturerhöhung ist derzeit durch die bloße Verwendung selbst der besten metallischen Werkstoffe nicht denkbar. Bei der Entwicklung neuer Grundwerkstoffe, die deutlich höheren Temperaturen standhalten können, konzentriert man sich auch auf vollkeramische Materialien /Par97/ und auf keramische Verbundwerkstoffe („ceramic matrix composites“) /Koo96, Elf98/. Derzeit besteht jedoch für diese Werkstoffe noch ein großer Forschungs- und Entwicklungsbedarf, so dass mit der Einführung von Komponenten für Gasturbinen aus diesen Materialien in nächster Zeit nicht gerechnet werden kann /Arn99, Stö99/, insbesondere da es von der Vorstellung neuer Materialien und Prozeßtechnologien bis zu deren Etablierung am Markt im allgemeinen mehr als zehn Jahre dauert /Ker98/.

Eine deutliche Erhöhung der Gaseintrittstemperaturen ist aber durch den Einsatz keramischer Wärmedämmschichten, die auf die Oberfläche der metallischen Schaufeln aufgebracht werden, in Verbindung mit der Luftfilmkühlung der Oberfläche und der Innenkühlung der Schaufelkörper zu erreichen.

Die Verwendung keramischer Hitzeschutzschichten wurde bereits in den 40er und 50er Jahren des letzten Jahrhunderts vorgeschlagen und fanden ihre erste Anwendung in den 60er Jahren in Düsen der amerikanischen X-15-Rakete /Mil87/. Auf Flammenrohren von Flugtriebwerken wurden keramische Wärmedämmschichten zuerst 1963 vorgestellt /Bos97/, während keramisch beschichtete Turbinenschaufeln erstmals 1976 in einem Versuchsstand getestet worden sind und sich ab Mitte der 70er Jahre für den Einsatz in Flugtriebwerken etablieren konnten /Mil87/. Bei den ersten keramischen Schutzschichtmaterialien in Flugturbinen handelte es sich um gesinterte Emaille /Sti99/. Seit der Zeit der Einführung von Wärmedämmschichten in den Gasturbinenbau vor mehr als 30 Jahren konnte die mittlere Gaseintrittstemperatur um etwa 500 K erhöht werden. Etwa 70% dieser Steigerung sind auf die Anwendung keramischer Schutzschichten und die Einführung innen- und filmgekühlter Schaufeln zurückzuführen und etwa 30% auf die verbesserten Eigenschaften der Grundwerkstoffe /Bro98/.

Unbeschichtete Turbinenschaufeln aus einer hochwarmfesten Ni-Basis-Superlegierung können heute bis zu maximalen Gaseintrittstemperaturen von etwa 1200°C betrieben werden. Die Temperaturen an der Schaufeloberfläche betragen dann etwa 1000°C. Der Einsatz einer Wärmedämmschicht erhöht diese Temperaturen um weitere 150 K /Schu97/, sodass die derzeit modernsten Kraftwerksturbinen bei Gaseintrittstemperaturen von 1300 bis 1400°C betrieben werden können /Sin00/. Für die nähere Zukunft werden Temperaturen von 1430°C bei Laufzeiten bis zu 25.000 Stunden angestrebt /Par97/.

Seit der Einführung von Gasturbinen im Flugzeugbau in den 40er Jahren des vergangenen Jahrhunderts ist deren Effizienz stetig erhöht worden. Wiesen die ersten Triebwerke damals noch ein Schub-Masse-Verhältnis (thrust weight ratio) von 2 auf, so erreichen moderne Flugturbinen einen Wert von 10 /Elf98/. Nicht zuletzt durch den Einsatz von keramischen Wärmedämmschichtsystemen konnte der Treibstoffverbrauch trotz des heute fünfzigfach höheren Schubes halbiert werden /Koo96/. Die derzeit höchsten Gaseintrittstemperaturen in Flugtriebwerken werden bei Militärflugzeugen erreicht, wo von Spitzenwerten von 1580°C berichtet wird /Koo96, Par97/. Maximale Temperaturen von 1650°C werden angestrebt /Bro98/.

Der Einsatz von einkristallinen Bauteilen, die mit einer Wärmedämmschicht versehen sind, bleibt aufgrund der hohen Material- und Herstellungskosten im allgemeinen auf die heißesten Teile, namentlich die Schaufeln der ersten Reihe und die Brennkammer, beschränkt. Das gilt insbesondere für stationäre Gasturbinen, die im Gegensatz zu Flugturbinen deutlich größere Ausmaße haben und bei denen eine einzelne Schaufel beispielsweise bis zu 8 kg wiegen kann /Ker98/. Die Material- und Herstellungskosten einer 640 g schweren Schaufel der ersten Reihe der Turbine eines modernen Verkehrsflugzeuges belaufen sich auf etwa 13.000 US Dollar /Luf98/.

Die an die Komponenten gestellten Ansprüche hinsichtlich ihrer Belastung unterscheiden sich zwischen Kraftwerks- und Flugturbinen deutlich voneinander. Während in Flugtriebwerken häufige Lastwechsel auftreten, werden Kraftwerksturbinen längere Zeit (mehrere Stunden bis einige Monate) unter gleichbleibenden Bedingungen betrieben. Die maximalen Temperaturen sind in Flugtriebwerken höher als in Kraftwerksturbinen. Allerdings werden sie nur kurzzeitig erreicht /Nel97, Par97/. Dementsprechend sind die Anforderungen an die Bauteile bei der Auslegung unterschiedlich. Während bei Kraftwerksturbinen lange Standzeiten gefordert sind, sollen Flugtriebwerkskomponenten hohen Temperaturspitzen standhalten.

2.2 Wärmedämmschichten

Konventionelle Wärmedämmschichtsysteme bestehen im allgemeinen aus einer direkt auf das Substratmaterial aufgetragenen metallischen Haftvermittler- und Oxidationsschutzschicht und einer keramischen Deckschicht. Die metallische Oxidationsschutz- und Haftvermittlerschicht erfüllt im wesentlichen zwei Aufgaben, zum einen schützt sie den Grundwerkstoff vor der schädigenden Einwirkung korrosiver Gase, und zum zweiten sorgt sie für eine bessere Haftung der keramischen Deckschicht auf dem Substratmaterial.

Aufgrund von in den Brennstoffen enthaltenen verschiedenen Neben- und Spurenelementen herrscht in der Brennkammer und in den Strömungskanälen einer Gasturbine eine korrosive Atmosphäre. Aus diesem Grunde muß das Schaufel- und Wandmaterial vor dem schädigenden Einfluß dieser Gase geschützt werden. Die Oxidationsschutzschicht besteht aus einer oxidationshemmenden metallischen Legierung. Im allgemeinen handelt es sich dabei um eine NiCoCrAlY-Legierung oder um ein Platinaluminid, wobei erstere in der Regel für plasmagespritzte und letzteres für EB-PVD-Wärmedämmschichtsysteme verwendet wird.

Um die Funktion der Oxidationsschutzschicht als Barriere für Sauerstoff und korrosive Bestandteile der Brenngase hinreichend zu gewährleisten, ist eine gasdichte und möglichst porenfreie Schicht nötig. Eine Abscheidung der NiCoCrAlY-Schicht durch APS ist möglich und wurde bis Anfang der 80er Jahre auch durchgeführt. Allerdings sorgt der Kontakt des metallischen Pulvers mit Sauerstoff während des Spritzprozesses bereits für eine teilweise Oxidation der Schutzschicht und damit zu einer geringeren Lebensdauer des Schichtsystems /Bos97/. NiCoCrAlY-Schichten mit einer Porosität von nicht mehr als 3% werden heute durch VPS abgeschieden. Der auf diese Weise während der Schichtentstehung vermiedene Kontakt mit Sauerstoff verhindert auch die Oxidation des metallischen Pulvers. Durch VPS abgeschiedene Oxidationsschutzschichten führen zu einer etwa 2,5 mal höheren Lebensdauer

des Wärmedämmschichtsystems als solche, die mit APS aufgebracht worden sind /Bos97/. Die chemische Zusammensetzung dieser Legierung bestimmt bei den speziellen Heißgaszusammensetzungen und Temperaturen in der Turbine die Schutzwirkung.

Neben dem Oxidationsschutz dient diese metallische Schicht auch als Haftvermittlerschicht zwischen Substrat und Keramik. Die Haftung der keramischen Deckschicht wird bei plasmagespritzten Systemen in erster Linie durch mechanische Verklammerung der Keramikpartikel mit der rauen Oberfläche der Haftvermittlerschicht gewährleistet.

Obwohl die Haftvermittler- oder Oxidationsschutzschicht das Substratmaterial wirkungsvoll vor Oxidation schützt, ist sie jedoch daselbst der Oxidation ausgesetzt. Bei hoher Temperaturbelastung bildet sich an der Oberfläche der Haftvermittlerschicht in oxidierender Atmosphäre eine im wesentlichen aus Aluminiumoxid bestehende Schicht. Diese Oxidschicht kann von Sauerstoff nur diffusiv durchdrungen werden und verhindert somit weitgehend die weitere Oxidation der HVS. Die Wachstumsraten dieser Schutzschicht sind von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung der Haftvermittlerschicht abhängig /Sin00a/.

Die keramische Schicht dient dem Schutz des metallischen Schaufelmateriales vor der schädigenden Einwirkung zu hoher Temperaturen. Sie ist aufgrund der ihr eigenen durch den Herstellungsprozess des Plasmaspritzens bedingten und erwünschten Poren- und Rissstruktur nicht gasdicht.

Das derzeit für die obere Deckschicht von Wärmedämmschichtsystemen eingesetzte keramische Material ist im allgemeinen yttriumoxid-teilstabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ). Teilstabilisierte Zirkoniumoxide werden seit den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts eingesetzt /Arn99/. Der Anteil des Stabilisatoroxides Y_2O_3 beträgt heute gewöhnlich zwischen 7 und 8 Gew% (4 bis 5 mol%). Durch sehr schnelle Kühlraten der schmelzflüssigen Partikel von bis zu 10^8 K s^{-1} beim Plasmaspritzen wird das 8Gew%YSZ als tetragonale Phase abgeschieden. Diese als

t' -Phase bezeichnete Struktur ist eine metastabile Struktur. Bei Temperaturen oberhalb etwa 1200°C ist diese Struktur nicht stabil. Es findet eine Y-diffusionsgesteuerte Entmischung in eine yttriumreiche kubische und eine yttriumärmere tetragonale Phase statt. Bei Abkühlung des Systems wandelt sich die tetragonale Phase bei etwa 600°C in eine monokline Phase um (siehe Abbildung 2.2) /Gib01/. Dieser Phasenübergang ist mit einer deutlichen

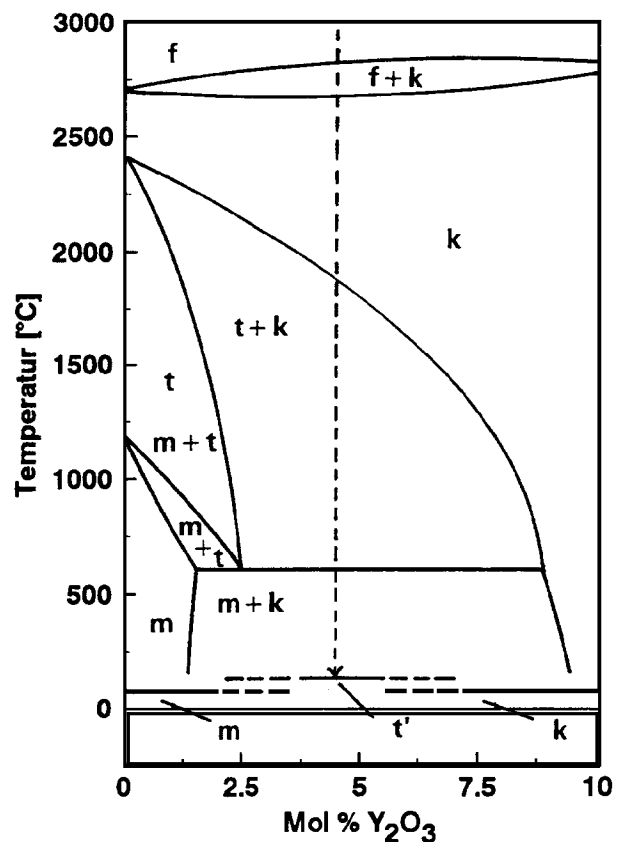


Abbildung 2.2: Zustandsdiagramm von $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (Ausschnitt) /Kou93/

Volumenänderung verbunden, die zu einem plötzlichen Versagen der Wärmedämmschicht führen kann /Schu00/.

Bei Y_2O_3 -Konzentrationen von mehr als 17Gew% (10 mol%) findet ein solcher versagensrelevanter Phasenübergang nicht statt. Derartige vollstabilisierte Zirkoniumoxide haben sich jedoch in der Praxis nicht bewährt, da aufgrund einer verminderten Bruchzähigkeit und Zugfestigkeit der Schichten diese schneller versagen /Bra81, Tay92/. Im Bereich der teilstabilisierten YSZ-Materialien führt ein Y-Gehalt von 6 bis 8 Gew% zu den längsten Lebensdauern des Wärmedämmschichtsystems /Nel97, Ste86/.

Aufgrund der versagensrelevanten Phasenübergänge ist die maximale Betriebstemperatur des derzeit eingesetzten Wärmedämmschichtmaterials 7-8Gew% YSZ (4YSZ) auf 1200°C im Dauerbetrieb begrenzt. Darüberhinaus setzt bei Temperaturen von mehr als 1200°C ein deutliches Sintern der porösen Wärmedämmschicht ein /Cze00/. Durch Diffusionsprozesse werden Mikrorisse geschlossen, was zu einer weniger guten Toleranz der Schicht gegenüber mechanischen Spannungen führt /Tho98/. Je höher die Betriebstemperatur ist, desto schneller laufen die lebensdauerverkürzenden Sinterprozesse ab /Sin00a/. APS-Schichten unterliegen einer wesentlich stärkeren Sinterung als EB-PVD-Schichten /Din96/.

Unterhalb der Grenztemperatur von 1200°C kommen die ansonsten im Sinne einer Wärmedämmschicht sehr positiven Eigenschaften des YSZ in vollem Umfange zum Einsatz. YSZ zeichnet sich durch eine niedrige Wärmeleitfähigkeit und einen für keramische Materialien relativ hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten aus. Die Wärmeleitfähigkeit ändert sich nur wenig mit der Temperatur und beträgt für dichtes 3YSZ $2,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 1000°C /Vaß98/. Der Wärmeausdehnungskoeffizient beträgt bei 1000°C für 4YSZ etwa $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ /Fuj99/, während die häufig als Schaufelgrundwerkstoff verwendete Ni-Basis-Superlegierung IN 738 LC bei 1000°C einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von etwa $15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ hat /Bür86/.

Ferner zeichnet sich YSZ durch eine relativ gute Toleranz gegenüber thermischen und mechanischen Spannungen aus /Arn99/. Chemische Stabilität ist bezüglich einiger der in den Brennergasen vorkommenden Substanzen gegeben (z.B. Natriumsalze), während andere Verunreinigungselemente zu einem chemischen Angriff der keramischen Schicht führen (z.B. Vanadiumverbindungen) /Jon97, Par97/.

Insbesondere durch die fehlende Hochtemperaturbeständigkeit scheint die weitere Optimierung des YSZ für Anwendungen in zukünftigen Gasturbinengenerationen eine Grenze erreicht zu haben. Um deutlich über 1200°C liegende Oberflächentemperaturen im Langzeitbetrieb erreichen zu können, werden Materialien benötigt, die die hervorragenden Eigenschaften des YSZ mit einer Phasen- und Sinterstabilität im Hochtemperaturbereich verbinden. Die Suche nach geeigneten Materialien für „Neue Wärmedämmschichten“ ist in den zurückliegenden fünf Jahren deutlich verstärkt worden und hat bereits zu einigen vielversprechenden Ergebnissen geführt. Dabei sind verschiedene keramische Materialien mit unterschiedlichen Kristallstrukturen untersucht und bezüglich ihrer Eignung als Wärmedämmschichtmaterial evaluiert worden, wobei einerseits das Basismaterial Zirkoniumoxid beibehalten und mit verschiedenen Stabilisator- oder Zusatzoxiden versetzt

und andererseits Substanzen mit vollkommen anderer Struktur und Zusammensetzung untersucht worden sind.

Frühe Weiterentwicklungen des stabilisierten Zirkoniumoxides beschäftigten sich mit der Einführung anderer Stabilisatorelemente. Während man vor der erfolgreichen Einführung des YSZ das ZrO_2 mit CaO oder MgO /Bos97/ zu stabilisieren versuchte, wurden später Untersuchungen mit In und Yb durchgeführt. Das beim Zusatz von In verfolgte Ziel war jedoch nicht das Erreichen der Stabilität bei höheren Temperaturen, sondern vielmehr eine erhöhte Beständigkeit des Materials gegen Angriffe korrosiver Gase. Allerdings war das ISZ dem YSZ bezüglich seiner Beständigkeit gegenüber V-Salzen nicht überlegen /Jon92/. Versuche mit 12Gew% YbSZ werden als vielversprechend, aber dem YSZ nicht überlegen bezeichnet /Mil97/.

Eine weitere Möglichkeit, die hervorragenden Eigenschaften des YSZ zu verbessern, wird im sogenannten Kodotieren gesehen, wobei ein weiteres Element zugesetzt wird. Dazu wurden bisher insbesondere Versuche mit Übergangsmetalloxiden, Aluminiumoxid und Seltenerd oxiden durchgeführt.

Durch den Zusatz der fünfwertigen Elemente Nb und Ta konnte die Wärmeleitfähigkeit des YSZ leicht gesenkt werden /Rag01/. Ferner wird dadurch die Temperatur, bei der die Umwandlung der tetragonalen in die monokline Phase stattfindet, etwas erhöht /Kim90/, was jedoch für den Einsatz als WDS bedeutungslos ist.

Versuche des Kodotierens von YSZ mit TiO_2 konnten dessen Eigenschaften nicht verbessern. Zum einen konnte die Temperatur der Phasenumwandlung nicht erhöht werden /Dia96/, zum anderen zeigten plasmagespritzte Schichten aus einer 10 Gew% TiO_2 -3YSZ-Mischung bei Auslagerung bei 1200°C eine deutlich vergrößerte Sinterneigung als bloßes 3YSZ /Vaß98/.

Mit einigem Erfolg untersucht wurde ein System, in welchem dem YSZ verschiedene Mengen Sc_2O_3 zugesetzt wurden. Der Gesamtgehalt des Stabilisatoroxides wurde in diesen Experimenten bei 7% konstant gehalten, während das Verhältnis von Y_2O_3 zu Sc_2O_3 variiert worden ist. Bei einem Sc_2O_3 -Gehalt von etwa 80% wurde nach 140-stündiger Auslagerung bei 1400°C ein deutlich geringerer Abbau der metastabilen t' -Phase gefunden als in Sc-freien System /Jon96a/. Außerdem zeigten diese mehr Sc_2O_3 als Y_2O_3 enthaltenden Materialien eine fünf- bis zehnmal bessere Resistenz gegenüber V-Salzen als YSZ /Jon96/. Andererseits wurde eine zwei- bis dreifach höhere Sinterschrumpfung für ein ZrO_2 -6Gew% Sc_2O_3 -2Gew% Y_2O_3 -System bei 15-stündiger Hochtemperaturauslagerung gefunden /Zhu98/.

Verringerungen der Wärmeleitfähigkeit von mit zweiwertigen Übergangselementen dotiertem YSZ um 30 bis 40% wurden gemessen /Tam97/, konnten jedoch für den Zusatz von NiO nicht bestätigt werden /Nic02/. Vielmehr wurde eine marginale Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit um etwa 3% bei 500°C für EB-PVD-Schichten aus 4% NiO enthaltendem YSZ gefunden. Diese Reduzierung wird der verringerten Wärmeübertragung durch Strahlung zugeschrieben, da sich durch den NiO-Zusatz die Farbe und damit die Transmissionseigenschaften der Schicht deutlich änderten.

Untersuchungen an mit Al_2O_3 kodotiertem 3YSZ ergab mit dem Al_2O_3 -Gehalt steigende Wärmeleitfähigkeiten. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten der untersuchten 5, 10 und 20% Al_2O_3 enthaltenden YSZ-Körper nahm mit dem Gehalt an Al_2O_3 ab /Vaß98/.

In jüngster Zeit wurden auch die Selten-Erd-Elemente für Kodotierungen von YSZ herangezogen, was bezüglich der Verringerung der Wärmeleitfähigkeit zu teilweise beachtlichem Erfolg geführt hat. So wird berichtet, dass der Zusatz von 8% Nd_2O_3 zu einer Verringerung der Wärmeleitfähigkeit bei 500°C um 46% führte, der Zusatz der gleichen Menge Er_2O_3 noch immer zu einer Reduzierung um 32%. Bei Dotiermengen von 4% lieferte der Zusatz von Gd_2O_3 die stärkste Reduzierung. Nur unwesentlich verschieden davon sind die Resultate für 4%-Dotierungen mit Nd_2O_3 und Yb_2O_3 /Nic02/.

Der Zusatz vom CeO_2 führt zwar zu einer besseren Haftung der keramischen Deckschicht auf der Haftvermittlerschicht /Har91/, andererseits geht Ce bei Hochtemperaturbehandlung bevorzugt in die Gasphase über und damit der Schicht verloren /Tho97/, was deren verbesserte Haftungseigenschaften zunichte macht. Außerdem wird durch den CeO_2 -Zusatz ein stärkeres Sintern der porösen Wärmedämmschicht hervorgerufen /Zhu98/.

Ein interessantes Konzept, das die chemische Zusammensetzung der keramischen Schicht unverändert lässt, beschäftigt sich mit dem Ersatz der metallischen Haftvermittlerschicht durch eine durch PVD aufgetragene YSZ-Schicht. Diese YSZ-Haftvermittlerschicht sollte aufgrund ihrer kolumnaren Struktur thermische Spannungen zwischen Substrat und plasmagespritzter Deckschicht besser abbauen können. Tatsächlich wurden jedoch keine Verbesserungen erzielt /Tei97/.

Die bisherigen Anstrengungen auf dem Gebiet der Weiterentwicklung des YSZ der letzten Jahre zusammenfassend muss festgestellt werden, dass mit Ausnahme des Systems, bei dem Y_2O_3 teilweise durch Sc_2O_3 substituiert worden ist, was eine etwas größere Stabilität der t' -Phase zur Folge hat /Jon96a/, keines der vorgestellten Konzepte zu einer Beständigkeit der metastabilen t' -Phase des YSZ bei Temperaturen oberhalb von 1200°C führt. Weder der vollständige Ersatz des Y_2O_3 durch andere Stabilisatorelemente noch die Methode des Kodotierens führte bisher zu einem Material, das den gewachsenen Anforderungen des Einsatzes in modernen Gasturbinen gewachsen ist. Nach wie vor steht die zu niedrige Umwandlungstemperatur der t' -Phase dem andauernden Einsatz dieses Materiales in Gasturbinen mit erhöhter Gaseinlasstemperatur im Wege.

Bei der Suche nach völlig neuen Werkstoffen für Wärmedämmschichten wurden mehrere sehr verschiedene Strukturtypen und Zusammensetzungen mit unterschiedlichem Erfolg untersucht.

Erhebliche Beachtung fanden Materialien mit Pyrochlorstruktur. Insbesondere Lanthanzirkonat ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) wurde als Material für neue Wärmedämmschichten vorgeschlagen und eingehend untersucht. Ein wesentlicher Vorteil dieses Materiales, den es mit einigen anderen als Pyrochlorstruktur auftretenden Substanzen gemein hat, ist die Phasenstabilität von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt, der bei etwa 2280°C liegt /Rou71/. Die Wärmeleitfähigkeit von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ beträgt bei 1000°C $1,56 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ /Vaß98/ und ist damit deutlich niedriger als die von 3YSZ, während der Wärmeausdehnungskoeffizient mit etwa $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (30-1000°C) niedriger ist als der von 3YSZ, was hinsichtlich zu erwartender mechanischer Spannungen im Metall-Keramik-Verbund bei thermischer Wechselbelastung einen Nachteil bedeutet. Andererseits ergaben Messungen des E-Modules von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ mit 175 GPa kleinere Werte als für YSZ (210 GPa), was den Nachteil des kleineren Wärmeausdehnungskoeffizienten zumindest vermindern dürfte /Vaß00/. Die

Langzeitstabilität der Pyrochlorstruktur des $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ bei erhöhten Temperaturen wurde durch Auslagerung von Pulver für 168 Stunden bei 1400°C untersucht, wobei keinerlei Phasenumwandlungen beobachtet wurden /Cao01/. Untersuchungen zum Sinterverhalten zeigten, dass eine 24-stündige Auslagerung einer plasmagespritzten $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schicht mit einer Porosität von etwa 15% bei 1250°C in etwa die gleiche Schrumpfung erfährt wie eine YSZ-Schicht mit vergleichbarer Porosität /Vaß99/. Ergebnisse erster Untersuchungen des Verhaltens von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten unter thermischer Wechselbelastung zeugten vom hohen Potential dieses Materiales, wenngleich die Werte der optimierten YSZ-Schichten noch nicht erreicht wurden /Vaß00, Cao01/.

Die großen Erwartungen der Industrie in dieses Material äußern sich nicht zuletzt in der Anmeldung mehrerer Patente, die sich zum einen mit Materialien mit Pyrochlorstruktur im allgemeinen /Mal00/ und darüberhinaus mit speziellen chemischen Zusammensetzungen beschäftigen. So wurde das zu $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ isostrukturelle $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ als vielversprechendes Material für Wärmedämmschichten angesehen und patentrechtlich geschützt /Mal01/.

Untersuchungen von Materialien mit Perowskitstruktur führten bisher nicht zu wesentlichen Erfolgen. Eine Phasenumwandlung bei etwa 600°C sorgt bei SrZrO_3 für eine Volumenänderung, die dessen Eignung als Wärmedämmschichtmaterial fraglich macht. Thermozyklierversuche an BaZrO_3 -Schichtsystemen führten zu einem frühen Versagen derselben, was auf einen Verlust von BaO durch Übergang in die Gasphase und dem daraus folgenden Überschuß an ZrO_2 in der Schicht erklärt wird /Vaß00/.

Intensive Forschungsarbeit ist im Bereich des Lanthanhexaaluminates geleistet worden. Dieses Material kristallisiert in der hexagonalen Magnetoplumbitstruktur und weist als poröse Schicht mit $1,2 - 2,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (1200°C) eine ähnliche Wärmeleitfähigkeit wie plasmagespritzte YSZ-Schichten auf. Der Wärmeausdehnungskoeffizient ist mit $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($30-1200^\circ\text{C}$) etwas kleiner als der von YSZ /Schä99/, wohingegen der E-Modul aufgrund seines kleineren Wertes von 127 GPa diesen Nachteil möglicherweise mindern kann /Fri00/. Thermische Stabilität ist bis 1600°C gewährleistet /Fri01/. Erste Plasmaspritzversuche führen zu erheblichen amorphen Anteilen in der Schicht /Fri00, Fri01/, die durch anschließende Auslagerung des Schichtsystems für zehn Stunden bei 800°C teilweise kristallisiert werden können /Fri01, Gad02/. Lanthanhexaaluminatschichten zeigen bei Auslagerung bei 1300°C nahezu keine Sinterschrumpfung, was ein großer Vorteil dieses Materiales ist /Fri01/.

Untersuchungen reiner und dotierter Seltenerdoxide brachten unterschiedliche Erfolge. So werden für reines sowie 5, 10 und 20% Al_2O_3 enthaltendes CeO_2 Wärmeausdehnungskoeffizienten gemessen, die größer oder gleich dem des YSZ sind. Die Wärmeleitfähigkeiten dieser Substanzen sind jedoch deutlich größer als die von 3YSZ /Vaß98/. Plasmagespritzte CeO_2 -Schichten versagen unter thermischer Wechselbelastung bereits nach einem Zyklus; mittels HVOF abgeschiedene Schichten dieses Materiales hielten der Belastung nur unwesentlich länger stand. Plasmagespritzte Zweilagensysteme aus untenliegendem YSZ und obenliegendem CeO_2 versagten ebenfalls nach sehr kurzer Zeit /Wil98/. Versuche mit Yb_2O_3 , Er_2O_3 und Dy_2O_3 führten zu mit YSZ vergleichbaren jedoch nicht besseren Resultaten /Mil97/.

Bessere Sintereigenschaften als YSZ zeigt das von der NASA für Hochtemperaturanwendungen entwickelte HfO_2 -27Gew% Y_2O_3 bei 15-stündiger Auslagerung bei 1400°C /Zhu98/.

In der kubisch kristallisierenden Gruppe der Granate wurde insbesondere das $\text{Y}_3(\text{Al},\text{Fe})_5\text{O}_{12}$ -System (YAG-YIG) untersucht. Die dabei gemessenen Wärmeleitfähigkeiten lagen für alle betrachteten Zusammensetzungen bei größeren Werten als die des YSZ. Von Vorteil für die Anwendung als Wärmedämmschichtmaterial sind der relativ große Wärmeausdehnungskoeffizient und die Phasenstabilität bei hohen Temperaturen /Pad97/.

Hochtemperaturauslagerungen und Thermozyklierversuche von Schichten aus $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ führten zu der Erkenntnis, dass in diesem System entstandene Mikrorisse leichter ausheilen als in YSZ, die Schichten aus diesem Material dennoch keine größere Lebensdauer als konventionelle YSZ-Schichten aufweisen. Darüberhinaus sind sie empfindlich gegenüber V-Salzangriffen, was sich lebensdauerverkürzend auswirkt /Yos96/.

Entwicklungen von Seiten der Industrie manifestieren sich oftmals in der Anmeldung von Patenten, ohne dass detaillierte Informationen zugänglich gemacht werden. Anhand solcher Patente lässt sich ersehen, dass neben den Pyrochloren ($\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ /Sub01/) und Perowskiten (LaYbO_3 /Sub01/) auch LaAlO_3 , NdAlO_3 , $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ErAlO_3 , GdAlO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /Sub01/ und Ca_2SiO_4 /Wei00/ für beachtenswert als Wärmedämmschichtmaterialien eingeschätzt werden.

Neben der intensiven Forschung auf dem Gebiet der keramischen Wärmedämmschichten wurden auch neue Konzepte in Angriff genommen. Beispielsweise wurde ein Glas-Metall-Komposit-Werkstoff untersucht, dessen Wärmeausdehnungskoeffizient sich durch ein geeignetes Glas-Metall-Verhältnis an den des Substrates anpassen lässt. Aufgrund der Glasmatrix sind Schichten aus diesem Material gasdicht und verhindern somit die Oxidation der Haftvermittlerschicht /Ver00/. Untersuchungen des Verhaltens dieser Materialien unter thermischer Wechselbelastung ergaben Resultate, die mit denen des YSZ vergleichbar sind, wenngleich die Schicht offenbar durch chemische Angriffe sukzessive abgetragen wird /Ver00a/.

Ferner wird ein System mit diffus reflektierender Schicht aus Al_2O_3 , die von einer SiO_2 -, SiO -, TiO_2 - oder Ta_2O_5 -Schicht mit niedriger Emissivität überdeckt ist, beschrieben. Diese Doppellagenschicht wird auf ein konventionelles Wärmedämmschichtsystem aufgebracht und soll sowohl Photonen- als auch Phononentransport vermindern /Sko01/.

Die vielversprechendsten Resultate unter den neuen Konzepten liefern Doppellagensysteme, bei denen auf ein konventionelles YSZ-Schichtsystem eine zusätzliche $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schicht aufgebracht wurde. Es wird damit eine höhere Lebensdauer unter thermischer Wechselbelastung erreicht /Vaß01/. Derartige Systeme mit zwei verschiedenen keramischen Materialien wurden auch als sogenannte gradierte Systeme untersucht, wobei der Übergang vom untenliegenden YSZ zum darüberliegenden $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ kontinuierlich gradiert ist /Vaß01/.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Thermophysikalische Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Wärmeleitung und Wärmeausdehnung beschrieben. Dabei sollen neben den fundamentalen Prinzipien die Beziehungen zwischen den messbaren makroskopischen Größen und ihren atomistischen Ursachen Betrachtung finden. Die dabei verwendeten Symbole und Formelzeichen sind im Symbol- und Abkürzungsverzeichnis erklärt.

3.1.1 Grundlagen der Wärmeübertragung

Die Übertragung von Wärmeenergie kann prinzipiell auf drei verschiedene Weisen geschehen. Zum einen kann Wärme durch Konvektion übertragen werden, zum anderen durch Wärmeleitung. Darüberhinaus spielt insbesondere bei höheren Temperaturen die Wärmestrahlung eine Rolle. Im Festkörper spielt die Wärmeübertragung durch Konvektion keine Rolle, da dort keine makroskopischen Transportvorgänge energiebehalteter Materie stattfinden.

Durch Wärmeleitung übertragene Wärme kann entweder durch Elektronen oder durch Gitterschwingungen transportiert werden. In beiden Fällen handelt es sich bei diesem Wärmetransport um einen statistischen Prozess, der entlang eines Temperaturgradienten dT/dx stattfindet. Der Fluß der thermischen Energie j , die je Zeiteinheit durch ein Flächenelement hindurchtritt, kann durch

$$j = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (\text{Gleichung 3.1})$$

beschrieben werden, wobei der Proportionalitätsfaktor λ die Wärmeleitfähigkeit bedeutet. Diesen makroskopischen und für die Anwendung interessanten Größen liegen atomistische Phänomene zugrunde, die auf den jeweiligen Übertragungsmechanismen beruhen. In dielektrischen Festkörpern geschieht die Wärmeleitung ausschließlich durch Ausbreitung von Gitterschwingungen und der Wechselwirkung dieser verschiedenen Schwingungszustände des Atomgitters miteinander. Jeder beliebige Schwingungszustand kann als Linearkombination von Eigenschwingungen des Systems angesehen werden, wobei jede Eigenschwingung eine zugehörige Eigenfrequenz ω hat. In kristallinen Körpern können die Eigenschwingungen als stehende oder laufende Wellen betrachtet werden, deren Ausbreitungsrichtung durch den Wellenvektor q gegeben ist. Der Zusammenhang zwischen Wellenvektor q und Eigenfrequenz ω wird als Dispersionsrelation bezeichnet und nähert sich für große Wellenlängen der Form

$$\omega = v_s q \quad (\text{Gleichung 3.2})$$

mit der Schallgeschwindigkeit v_s . Analog zum de Broglieschen Welle-Teilchen-Dualismus für elektromagnetische Wellen wird für Gitterschwingungen ein Energiequantum eingeführt und Phonon genannt. Schwingungen des Atomgitters eines Kristalls können also durch frei bewegliche Phononen beschrieben werden, welche demnach als Überträger thermischer Energie fungieren. Damit können gegenseitige Beeinflussungen schwingender Gitteratome als miteinander wechselwirkende Phononen behandelt werden.

Je häufiger ein Phonon eine Wechselwirkung erfährt, desto kleiner ist seine mittlere freie Weglänge l . Der Zusammenhang zwischen mittlerer freier Weglänge l und Wärmeleitfähigkeit wird durch

$$\lambda = \frac{1}{3} c_v \cdot v \cdot l \quad (\text{Gleichung 3.3})$$

beschrieben. Dabei ist c_v die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen und v die Geschwindigkeit des Phonons. Für den in dieser Arbeit betrachteten Temperaturbereich ist die Anzahl der Phononen proportional zur Temperatur /Zim01/. Da die mittlere freie Weglänge l eines Phonons umgekehrt proportional zur Anzahl der Phononen ist, mit denen es stoßen kann, ist nach Gleichung 3.3 die Wärmeleitfähigkeit λ umgekehrt proportional zur Temperatur, da mit steigender Temperatur mehr und mehr Gitterschwingungen angefacht werden, die Anzahl der Phononen also zunimmt.

Phononen können sowohl untereinander und mit anderen Quasiteilchen als auch mit Kristallbaufehlern stoßen. Bei den Phonon-Phonon-Wechselwirkungen unterscheidet man zwei verschiedene Prozesse, die in unterschiedlicher Weise zur Wärmeleitfähigkeit beitragen. Diese sind der Normal- oder N-Prozess und der Umklapp- oder U-Prozess (Abbildung 3.1).

Obwohl ein Phonon keinen physikalischen Impuls besitzt, verhält es sich in vielen Fällen als hätte es dennoch einen und man schreibt ihm daher einen Quasiimpuls $\hbar \cdot q$ zu. Die Energie eines Phonons wird durch $\hbar \cdot \omega$ ausgedrückt. Bei Phonon-Phonon-Wechselwirkungen gelten

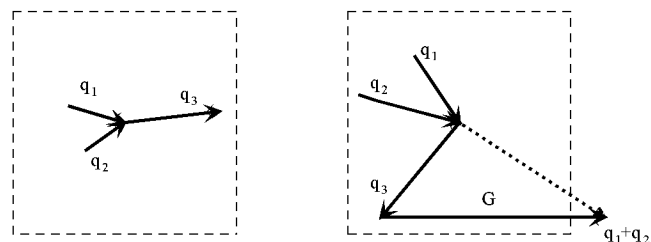


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung von N- und U-Prozess

sowohl Impuls- als auch Energieerhaltung (Gleichungen 3.4 und 3.5). Bei einem N-Prozess, wenn der Wellenvektor des resultierenden Phonons innerhalb der ersten Brillouinzone liegt, ist die Impulserhaltung anhand der Vektoraddition der Wellenvektoren der einfallenden Phononen sehr einfach zu verstehen. Als erste Brillouinzone bezeichnet man die primitive Elementarzelle des reziproken Kristallgitters, die mit der Wigner-Seitz-Zelle des Realraumes korrespondiert. Ein U-Prozess zeichnet sich dadurch aus, dass der Wellenvektor des beim Stoß entstehenden Phonons außerhalb der ersten Brillouinzone liegt und erst die Addition eines reziproken Gittervektors G diesen in die erste Brillouinzone zurückbringt. Es gilt die Regel, dass der totale Wellenvektor von miteinander wechselwirkenden Phononen in einem

periodischen Kristallgitter bis auf die Addition eines reziproken Gittervektors und der wahre Impuls des ganzen Systems immer streng erhalten bleiben /Kit68/. Anschaulich wird diese Beschreibung eines U-Prozesses durch die Vorstellung der Reflexion des resultierenden Phonons am Kristallgitter, ähnlich der Braggstreuung von Röntgenquanten. Das Kristallgitter erfährt durch diese Reflexion zwar den Rückstoß $\hbar \cdot \vec{G}$, dieser wird jedoch in der Regel nicht explizit in Betracht gezogen.

$$\hbar \omega_1 + \hbar \omega_2 = \hbar \omega_3 \quad (\text{Gleichung 3.4})$$

$$\hbar \vec{q}_1 + \hbar \vec{q}_2 = \hbar \vec{q}_3 + \hbar \vec{G} \quad (\text{Gleichung 3.5})$$

N-Prozesse tragen nicht direkt zu einer nichtverschwindenden Wärmeleitfähigkeit bzw. einem Wärmewiderstand bei. Der Gesamtimpuls eines Phononenflusses, der ausschließlich Wechselwirkungen durch N-Prozessen unterworfen ist, ändert sich auf seinem Wege durch einen Kristall nicht (Gleichung 3.5 mit $\vec{G}=0$). Wärme übertragende Phononenströme dieser Art würden sich also ungehindert durch den Festkörper bewegen, selbst wenn kein Temperaturgradient zu dessen Aufrechterhaltung mehr vorhanden wäre.

Der Wärmewiderstand eines idealen Kristalles wird maßgeblich von U-Prozessen bestimmt /Ber76/. Durch die in diesem Prozess auftretende Reflexion der Phononen am Kristallgitter kann sich der Impuls eines Phononenflusses sehr stark ändern. Es findet also kein ungehinderter Strom der Wärme übertragenden Phononen durch den Festkörper und damit eine räumlich Verteilung der Energie statt.

Neben Wechselwirkungen von Phononen untereinander können auch Stöße mit Kristallbaufehlern auftreten. Solche Phononenstreuungen an Punktdefekten, Gitterebenenversetzungen oder Korngrenzen stellen einen Wärmewiderstand dar und reduzieren somit die Wärmeleitfähigkeit des Kristalles.

Als Punktdefekte werden Leerstellen, substituierte Atome anderer Masse oder Größe und Atome auf Zwischengitterplätzen angesehen. Die Streuung eines Phonons an einem Punktdefekt kann als Rayleighstreuung behandelt werden, da die Phononenwellenlänge ein Vielfaches der Größe des Streuzentrums beträgt. Die Rayleighformel für den Wirkungsquerschnitt einer Phononenstreuung ist /Zim01/

$$\sigma(q) = \frac{q^4}{4\pi\rho^2} (\delta M)^2 + \frac{3}{4\pi} q^4 V^2 \left(\frac{\delta S_s}{S_s} \right)^2. \quad (\text{Gleichung 3.6})$$

Dabei ist hier V das Volumen des Streuzentrums. Der Wirkungsquerschnitt der Phononenstreuung hängt also von der Massendifferenz δM zwischen Matrixatom und substituierendem Atom sowie von Änderungen der elastischen Konstanten am Ort des Punktdefektes ab. Abweichungen der elastischen Eigenschaften in der Nähe eines Punktdefektes von denen der Matrix werden durch Verschiebungen der umliegenden Atome hervorgerufen. Derartige Gefügeveränderungen beruhen auf Unterschieden von Radien und

Bindungskräften zwischen substituierenden Atomen und Matrixatomen. Der Einbau eines größeren Atomes führt beispielsweise zur Zurückdrängung der Atome in der Umgebung; der Einbau eines stärker gebundenen Atomes (gleicher Größe) führt zu einer stärkeren Anziehung der nächsten Nachbaratome. Wenn auch der tatsächliche Einfluss auf den Streuquerschnitt für Phononen und damit auf die Wärmeleitfähigkeit schwer zu quantifizieren ist, insbesondere weil die lokalen Werte der Einflussgrößen um den Ort des Punktdefektes nicht ohne weiteres messbar sind, so ist doch von einer Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Differenz der Massen, Radien und Bindungsstärken zwischen substituierendem und substituiertem Atom auszugehen /Kin62/.

Wie bereits oben erwähnt, ist die mittlere freie Weglänge der Phononen oberhalb einer Grenztemperatur umgekehrt proportional zur Temperatur. Bei dieser Grenztemperatur handelt es sich um die Debytemperatur Θ_D , die nach der Lindemannformel bestimmt werden kann /Zim01/.

$$\Theta_D = 120 \cdot T_M^{1/2} \cdot \bar{A}^{-5/6} \cdot \rho^{1/3} \quad (\text{Gleichung 3.7})$$

Der für die in dieser Arbeit behandelten Materialien interessante Temperaturbereich liegt oberhalb der Debytemperatur der jeweiligen Substanzen. Durch die mit steigender Temperatur immer weiter abnehmende mittlere freie Weglänge der Phononen spielen bei hohen Temperaturen Phonon-Phonon-Wechselwirkungen eine immer bedeutendere Rolle, während Phononenstreuungen an Kristallbaufehlern, insbesondere an Punktdefekten, einen immer geringeren Beitrag zum Wärmewiderstand liefern, da der Streuquerschnitt für Phononen an Defekten unabhängig von der Temperatur ist. Die Wärmeleitfähigkeit wird daher mit steigender Temperatur zunehmend von Phonon-Phonon-Wechselwirkungen bestimmt.

Neben der Wärmeübertragung durch Wärmeleitung kann im Festkörper bei höheren Temperaturen auch die Wärmestrahlung eine Rolle spielen. Die Wärmestrahlung ist stark von der Temperatur abhängig, namentlich von deren vierter Potenz. Die Gesamtenergiedichte R in einem von schwarzer Strahlung erfüllten Raum wird durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz beschrieben.

$$R = \frac{4\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} T^4 \quad (\text{Gleichung 3.8})$$

Welcher Anteil des Gesamtwärmeübertrages in einem Festkörper durch Strahlung erfolgt, hängt neben der Temperatur auch von der mittleren freien Weglänge der die Wärme übertragenden Photonen ab. Ist diese, wie das in opaken Materialien der Fall ist, sehr kurz, so spielt die Strahlung als Übertragungsprozess keine oder eine untergeordnete Rolle. In transparenten Medien ist die freie Weglänge der Photonen hingegen groß und entsprechend ist der Einfluss der Strahlung. Die mittlere freie Weglänge der Photonen einer bestimmten

Frequenz ist umgekehrt proportional zum Absorptionskoeffizienten der Strahlung dieser Frequenz.

3.1.2 Grundlagen der spezifischen Wärmekapazität

Um einen Körper von der Temperatur T_1 auf die Temperatur T_2 zu erwärmen, muss ihm die Energiemenge δW zugeführt werden. Nach dem ersten Hauptsatz der Wärmelehre

$$dW = dQ + dA = TdS - pdV \quad (\text{Gleichung 3.9})$$

ergibt sich die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V nach

$$C_V = \left(\frac{\delta W}{\delta T} \right)_V = T \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_V. \quad (\text{Gleichung 3.10})$$

Die spezifische Wärmekapazität c eines Körpers erhält man, indem man die Wärmekapazität auf die Masse von 1 kg bezieht, während man bei Bezug auf 1 mol eines Stoffes die molare Wärmekapazität c_{mol} erhält. Sowohl c als auch c_{mol} können dabei als Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_V oder als Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p angegeben werden. Bei Festkörpern wird jedoch fast ausnahmslos die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p gemessen, da sich ein konstantes Volumen nur unter sehr hohen Drücken aufrechterhalten ließe. Der Zusammenhang zwischen c_V und c_p wird durch

$$c_p - c_V = \frac{9\alpha^2 VT}{\kappa} \quad (\text{Gleichung 3.11})$$

hergestellt. Aufgrund der relativ geringen thermischen Ausdehnung vieler Festkörper unterscheiden sich die Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen und konstanten Druck nicht wesentlich voneinander und werden oftmals unmittelbar miteinander verglichen.

Prinzipiell setzt sich die Wärmekapazität eines Festkörpers aus einem elektronischen Anteil und aus einem Gitterschwingungsanteil zusammen. Im allgemeinen spielt der elektronische Anteil nur im Falle elektronischer Anregungen und bei Temperaturen nahe des absoluten Nullpunktes eine Rolle. In den in dieser Arbeit betrachteten Materialien und Temperaturbereichen trägt fast ausschließlich der Gitteranteil zur Wärmekapazität bei.

Die molaren Wärmekapazitäten fester Elemente haben bei Temperaturen oberhalb der Debyetemperatur in etwa den gleichen Wert, der durch die Dulong-Petitsche Regel angegeben wird.

$$c_V \approx 3R = 3N_A k_B \approx 25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad T \gg \Theta_D \quad (\text{Gleichung 3.12})$$

Diese Regel folgt aus dem Gleichverteilungssatz der statistischen Mechanik, nach welchem auf jeden Schwingungsfreiheitsgrad der gleiche mittlere Energiebetrag entfällt. Bei tieferen Temperaturen gilt dieses Gesetz nicht mehr, da mit sinkender Temperatur ein zunehmendes „Einfrieren“ der Gitterschwingungen zu verzeichnen ist. Unterhalb der Debyetemperatur folgen die spezifischen Wärmekapazitäten dem Debyegesetz, das auf die temperaturabhängige Zustandsdichte der Phononen berücksichtigt

$$c_V \approx \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3; \quad T \ll \Theta_D. \quad (\text{Gleichung 3.13})$$

Das Gesetz gilt in dieser Form sofern elektronische Anteile vernachlässigbar sind.

Abweichungen von der Konstanz der Wärmekapazitäten bei höheren Temperaturen ergeben sich aufgrund des „Auftauens“ weiterer Bewegungsfreiheitsgrade wie beispielsweise der Rotation molekularer Bestandteile oder der Translation einzelner Atome infolge von Diffusion. Ferner haben auch Umordnungsvorgänge innerhalb der Kristallstruktur und Phasenumwandlungen einen erheblichen Einfluss auf die Wärmekapazität und führen zu deren Abweichen vom durch die Regel von Dulong und Petit (Gleichung 3.12) vorhergesagten Verlauf /Wei89/.

3.1.3 Grundlagen der Wärmeausdehnung

Ebenso wie Gase und Flüssigkeiten ändern auch Festkörper bei Temperaturänderung ihr Volumen. Diese Volumenänderung wird Wärmeausdehnung genannt. Die Größe der Wärmeausdehnung ist bei kristallinen Körpern von der Kristallgitterrichtung abhängig und hat im allgemeinen in den unterschiedlichen Gitterrichtungen verschiedene Werte. Für die relative Längenänderung in einer bestimmten Richtung i eines Kristalles gilt

$$\frac{\Delta l_i}{l_i} = \alpha_i \cdot \Delta T. \quad (\text{Gleichung 3.14})$$

Man bezeichnet α_i als linearen Ausdehnungskoeffizienten. Für amorphe Festkörper, kubische Kristalle und polykristalline Materialien ist der Ausdehnungskoeffizient unabhängig von der Richtung. Die Ausdehnung in eine Richtung wird dabei durch einen mittleren richtungsunabhängigen Wärmeausdehnungskoeffizienten α beschrieben.

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha \cdot \Delta T \quad (\text{Gleichung 3.15})$$

Die Volumenänderung ist in diesen Fällen durch

$$\frac{\Delta V}{V} = \alpha_V \cdot \Delta T \quad (\text{Gleichung 3.16})$$

gegeben, wobei

$$\alpha_V \cong 3\alpha. \quad (\text{Gleichung 3.17})$$

Die linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten können sowohl positiv als auch negativ sein, wobei die Volumenausdehnungskoeffizienten α_V der überwiegenden Anzahl der Stoffe in der Regel positive Werte haben, also bei Temperaturerhöhung ihr Volumen vergrößern.

Die makroskopisch messbare Längen- oder Volumenänderung von Festkörpern beruht auf atomistischen Phänomenen. Die Ausdehnung eines festen Körpers bei Temperaturerhöhung kann qualitativ auf die Wechselwirkungen benachbarter Atome der Struktur miteinander zurückgeführt werden. Die Atome sind durch chemische Bindungen gewisser Stärke aneinander gebunden und schwingen in Abhängigkeit von der Temperatur mit mehr oder weniger großer Amplitude um ihre Ruhepositionen. Je schwächer die Bindung der Atome aneinander ist, desto größer ist die Schwingungsamplitude. Diese Wechselwirkungspotentiale lassen sich im allgemeinen durch

$$\Phi = q \cdot a^2 + r \cdot a^3 + \dots \quad (\text{Gleichung 3.17})$$

beschreiben, wobei q und r Konstanten und a die Amplitude der Schwingung ist /Yat72/. Die Amplituden der Schwingungen der einzelnen Atome vergrößern sich mit steigender Temperatur. Für das Phänomen der Wärmeausdehnung ist der unsymmetrische Verlauf, sind also kubische und höhere Terme des in Gleichung 3.17 genannten Schwingungspotentiales verantwortlich. Das ist anhand von Abbildung 3.2 leicht ersichtlich. Im harmonischen Fall, wenn das Potential also höchstens durch quadratische Terme bestimmt wird, schwänge ein Atom bei steigender Temperatur lediglich mehr um seine Ruheposition, hätte aber im zeitlichen Mittel noch immer die gleiche Lage und damit den gleichen Abstand zu seinen Nachbarn. Kubische und höhere Terme führen zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage mit steigender Temperatur und somit zu unterschiedlichen

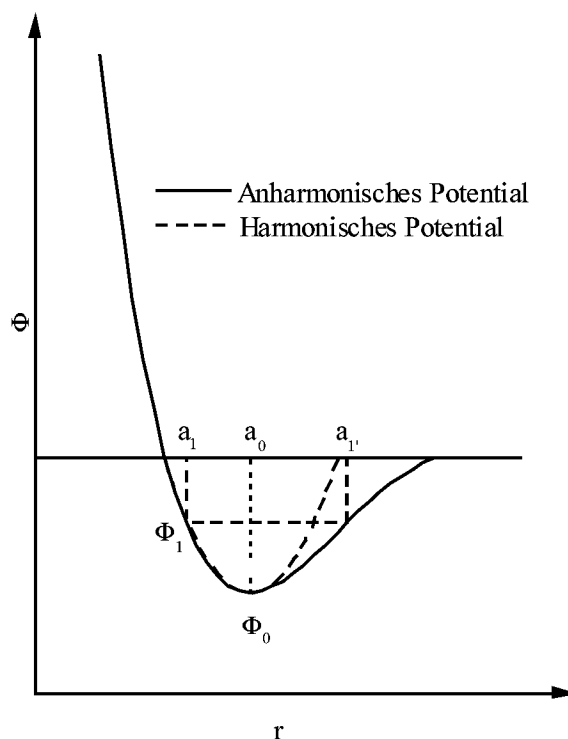


Abbildung 3.2: Schematischer Verlauf des Wechselwirkungspotentiales zweier benachbarter Atome im Festkörper

Abständen der Atome von ihren jeweiligen nächsten Nachbarn. Ein sich mit wachsender Temperatur vergrößernder Abstand der Atome voneinander ist der Grund für das makroskopische Phänomen der Wärmeausdehnung.

Vom thermodynamischen Standpunkt aus wird die Wärmeausdehnung durch die Gibbs'sche Freie Enthalpie G bestimmt. Diese ist gegeben durch

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S. \quad (\text{Gleichung 3.18})$$

Das Volumen eines Festkörpers stellt sich im thermodynamischen Gleichgewicht immer so ein, dass die Gibbs'sche Freie Enthalpie ein Minimum erreicht /Gri86/. Ausgehend von dieser Regel lässt sich an Gleichung 3.18 leicht ablesen, dass mit der Erhöhung der Temperatur eine Vergrößerung des Volumens einhergeht, um die Gibbs'sche Freie Enthalpie auf niedrigem Niveau zu halten.

Abschließend muss gesagt werden, dass eine schlüssige Theorie der anharmonischen Effekte in Festkörpern bisher nicht existiert. Vielmehr werden häufig halbempirische phänomenologische Beschreibungen der beobachteten Effekte zu Rate gezogen. Diese beschränken sich jedoch jeweils auf eine bestimmte Kristallklasse oder auf Stoffe mit ähnlicher Bindungsnatur. Als Beispiel sei die Regel von Grüneisen genannt, wonach die Volumenausdehnung für Metalle mit kubisch-flächenzentrierter Struktur vom Temperaturnullpunkt bis zu ihrem jeweiligen Schmelzpunkt etwa 7% beträgt. Eine atomistische Interpretation dieser Regel wird durch das Auftreten des Schmelzpunktes behindert, für den es keine quantitativ befriedigende Theorie gibt. Das halbempirische Ergebnis einer solchen Betrachtung führt auf die Lindemannformel (Gleichung 3.7).

Auch Zusammenhänge zwischen dem Wärmeausdehnungskoeffizienten und der Packungsdichte der Kristallstruktur beruhen auf empirischen Beschreibungen. Das gleiche gilt für die Abhängigkeit der Wärmeausdehnung von der Bindungsstärke und den Ionenradien im Festkörper /Hel68, Sal82/.

3.2 Die Pyrochlorstruktur

Als Pyrochlorstruktur wird ein Kristallgittertyp bezeichnet, dessen Vertreter isostrukturell mit dem gleichnamigen Mineral $(\text{NaCa})(\text{NbTa})\text{O}_6\text{F}/(\text{OH})$ sind. Es handelt sich um eine kubische Struktur der Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m}$, die acht Moleküle je Elementarzelle enthält. Die Atome können in dieser Struktur vier kristallographisch verschiedene Plätze besetzen. Davon sind zwei Kationen- und zwei Anionenplätze. Die allgemeine chemische Formel der Pyrochlorstruktur lautet daher $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$. Die Besetzungsmöglichkeiten für diese Plätze ist sehr vielseitig. Sowohl bei den Kationen-A-Plätzen als auch auf den Anionenplätzen können Fehlstellen auftreten, was zur Folge hat, dass die Kationenplätze Elemente verschiedener Wertigkeiten aufnehmen können. Im wesentlichen treten Verbindungen mit Pyrochlorstruktur

entweder mit drei- und vierwertigen oder mit zwei- und fünfwertigen Kationen auf ($A^{3+}_2B^{4+}_2O_7$, $A^{2+}_2B^{5+}_2O_7$), wobei Substanzen der ersten Art deutlich häufiger auftreten.

Zur Beschreibung der Pyrochlorstruktur bedient man sich häufig ihrer Ähnlichkeit zur Fluorid-Struktur (AO_2). Diese ist ebenfalls kubisch, besitzt aber eine Elementarzelle mit etwa halber Kantenlänge der Pyrochlorstruktur. Die Kationen sind dabei flächenzentriert angeordnet und die Anionen nehmen die so gebildeten tetragonalen Zwischenräume ein. Ähnlich ist die Anordnung in der Pyrochlorstruktur. Die Kationen befinden sich an Ecken, Flächen- und Kantenmitten sowie in der Raummitte der Elementarzelle. Dabei alternieren A-Plätze (16d) und B-Plätze (16c) in jeder der drei Hauptachsenrichtungen, wodurch drei verschiedene Anionenplätze entstehen. Die O-Plätze (48f) haben zwei A- und zwei B-Kationen als nächste Nachbarn, die O'-Plätze (8b) sind von vier A-Kationen koordiniert und die sogenannten -Plätze (8a) von vier B-Kationen. Das Auftreten der vakanten F-Plätze ist im unterschiedlichen Kationen-Anionen-Verhältnis zwischen Fluorid-Struktur (1:2) und Pyrochlorstruktur (4:7) begründet. Die Koordination der 8a- und 8b-Positionen ist in Abbildung 3.3 durch gestrichelte Linien verdeutlicht. Der Übersichtlichkeit halber sind nur drei der eigentlich zwölf 48f-Positionen eingezeichnet.

Die A-Plätze sind achtfach von Sauerstoff koordiniert, wobei es sich um sechs 48f-Positionen (O-Plätze) und zwei 8b-Positionen (O'-Plätze) handelt. Die B-Plätze sind von sechs 48f-Anionen (sowie von zwei -Plätzen) koordiniert. Die exakte Position der 48f-Plätze im Kristall hängt von der Größe der Kationen ab. Sie wird durch einen zu den

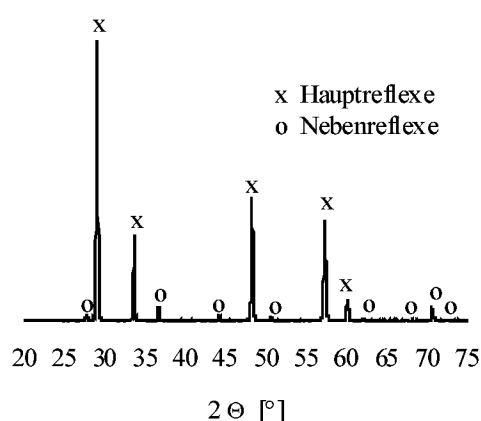


Abbildung 3.4: Röntgendiffraktogramm einer Pyrochlorstruktur (Beispiel Neodymzirkonat)

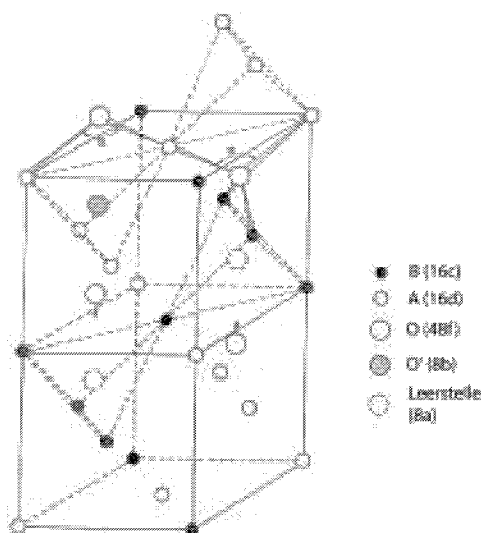


Abbildung 3.3: Schema einer Pyrochlorstruktur (ein Viertel einer Elementarzelle) /Sub83/

Kristallkoordinaten zu addierenden x-Parameter angegeben. Dieser x-Parameter kann zwischen 0,3125 und 0,375 variieren. Für den 48f-Platz mit den Kristallkoordinaten $(x; 1/8; 1/8)$ können sich also verschiedenen Positionen zwischen $(0,3125; 1/8; 1/8)$ und $(0,375; 1/8; 1/8)$ ergeben. Ist $x = 0,3125$, so befinden sich die B-Kationen inmitten eines perfekten Oktaeders; bei $x = 0,375$ liegen die A-Kationen im Zentrum eines perfekten Würfels /Min00/. Im allgemeinen hat der x-Parameter einen mittleren Wert und weder die A- noch die B-Kationen sind in perfekten Würfeln oder Oktaedern angeordnet. Die Verschiebung der 48f-Positionen geschieht in Richtung der vakanten 8a-Positionen

(-Plätze). Die Verschiebungsrichtung ist in Abbildung 3.3 durch Pfeile gekennzeichnet.

Die Pyrochlorstruktur ist eine Überstruktur der Defekt-Fluorid-Struktur. Das Röntgendiffraktogramm einer Pyrochlorstruktur setzt sich daher aus zwei Subdiffraktogrammen zusammen. Zum einen finden sich die Hauptreflexe, die auch durch eine Defekt-Fluorid-Struktur hervorgerufen werden können, zum anderen zeigen sich Nebenreflexe, in denen sich die spezifischen Symmetrieelemente der Pyrochlorstruktur manifestieren (Abbildung 3.4). Der Phasenübergang von der Pyrochlor- in die Defekt-Fluorid-Struktur wird zum einen durch die bereits erwähnte Verschiebung der 48f-Positionen begleitet. Außerdem werden die in der Pyrochlorstruktur vakanten 8a-Positionen teilweise durch Anionen der benachbarten 48f-Positionen besetzt. Darüberhinaus findet eine Umordnung der Kationen statt. Diese sind nicht mehr an ihre jeweiligen A- oder B-Plätze gebunden, sondern beide Spezies können beliebige Kationenpositionen einnehmen. Die Kationenordnung geht also verloren. Die Kationenumordnung findet während eines Phasenüberganges zeitlich nach der Bildung der Anionen-Frenkel-Paare statt. Die 8b-Positionen werden in den Anionenaustausch erst involviert, wenn die Kationenwanderung bereits eingesetzt hat /Wue00/.

Prinzipiell tritt ein solcher Phasenübergang dann auf, wenn dem Kristall die Energie zugeführt wurde, die für die Kationenmischung und die Bildung der Anionen-Frenkel-Defekte notwendig ist /Min00/.

4 Experimente

4.1 Pulversynthese und Sprühtrocknen

Dieses Kapitel beschreibt die zur Herstellung der zu evaluierenden Materialien unternommenen Arbeitsschritte und führt in das Sprühtrocknenverfahren ein, das zur Produktion des für das Plasmaspritzen notwendigen rieselfähigen Pulvers verwendet wurde. Ausgehend von den im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Grundlagen der Wärmeleitung und Wärmeausdehnung werden zunächst die für die im Lanthanzirkonat vorzunehmenden Substitutionen ausgewählten Elemente vorgestellt, bevor auf die eigentlichen Herstellungs- und Optimierungsmethoden von Pulver und Suspensionen eingegangen wird.

4.1.1 Auswahl der Elemente

Die Basis aller untersuchten Materialien dieser Arbeit ist Lanthanzirkonat – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Anhand der in Kapitel 3.1 beschriebenen Zusammenhänge zwischen Wärmeleitfähigkeit sowie Wärmeausdehnungskoeffizient und verschiedenen atomistischen Parametern wurden Elemente ausgewählt, die als Substituenten für den teilweisen oder vollständigen Austausch von La oder Zr im $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ in Frage kommen. Da eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit mit wachsender Anzahl von Punktdefekten und Fehlstellen sowie steigender Massen- und Radiendifferenz der Matrixatome erwartet wird, sollten die Substitutionselemente deutlich von La und Zr verschiedene Massen und Radien haben. Fehlstellen können durch den Einbau von Elementen erzeugt werden, die eine andere Wertigkeit als die Matrixatome haben. Für die Vergrößerung des Wärmeausdehnungskoeffizienten, der mit steigendem Ionenradius und sinkender Bindungsstärke zunimmt, ist der Einbau möglichst großer schwach gebundener Ionen erwünscht.

Da die Pyrochlorstruktur des $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ bei allen Substitutionen erhalten bleiben soll, dürfen die einzubauenden Atome sich in ihrer Größe jedoch nicht all zu stark von der der Matrixatome unterscheiden, da jede Kristallstruktur nur bis zu einer gewissen Deformation stabil ist. Aus diesem Grunde wurden Substitutionselemente für La in erster Linie unter den Selten-Erd-Elementen (SEE) oder Lanthaniden gesucht. Die Selten-Erd-Elemente haben mit steigender Ordnungs- bzw. Massenzahl abnehmende Atomradien. Dieses Phänomen wird Lanthanidenkontraktion genannt. Mit der Substitution des La durch verschiedene dreiwertige Selten-Erd-Elemente kann der Einfluss variierender Massen- und Radiendifferenzen auf die Wärmeleitfähigkeit studiert werden. Für die Erhöhung des Wärmeausdehnungskoeffizienten sind die kleineren Radien der Selten-Erd-Elemente nicht von Vorteil. Allerdings ist La ohnehin das größte nichtradioaktive dreiwertige Element, kann also durch keines mit größerem Atomradius ersetzt werden.

Die ausschließlich dreiwertig auftretenden Selten-Erd-Elemente sind Neodym (Nd), Promethium (Pm), Gadolinium (Gd), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er) und Lutetium (Lu). Dabei wurden Experimente mit Pm ausgeschlossen, weil es sich bei diesem Element um einen β -Strahler handelt. Die mit Selten-Erd-Elementen jenseits von Terbium (Tb) gebildeten Zirkonate kristallisieren nicht in Pyrochlorstruktur [Sub83]. Aus diesem Grunde wurden Dy, Ho und Lu als Elemente für die vollständige Substitution des La nicht in Erwägung gezogen. Neben den somit

verbleibenden beiden Elementen Nd und Gd wurden außerdem Eu und Dy ausgewählt. Der Grund für die Berücksichtigung des Eu, obwohl es neben dem dreiwertigen auch im zweiwertigen Oxidationszustand auftreten kann, war dessen relativ schwache Bindung an Sauerstoff. Die in Abbildung 4.1 dargestellten Bindungsenergien zweiatomiger Selten-Erd-Element-Sauerstoff-Moleküle stimmen in ihrer Quantität sicher nicht mit den tatsächlichen Bindungsstärken in der Pyrochlorstruktur überein, können aber Tendenzen der Abhängigkeit von der Massenzahl, also den jeweiligen Elementen aufzeigen. Dy wurde als Element für die teilweise Substitution des La ausgewählt, weil es noch sehr nahe an der Grenze des Bereiches liegt, in welchem die SEE-Zirkonate in Pyrochlorstruktur auftreten, und darüberhinaus ausschließlich in dreiwertigem Zustand auftreten kann.

Die Bildung von weiteren, zusätzlich zu den bereits in der Pyrochlorstruktur enthaltenen, Anionenfehlstellen kann durch die teilweise Substitution der Kationen durch Elemente mit geringerer Wertigkeit erfolgen. Von einer Substitution des vierwertigen Zr durch dreiwertige Ionen wurde abgesehen, da dreiwertige Ionen in der Pyrochlorstruktur vornehmlich auf die vom La besetzten A-Plätze drängen würden. Stattdessen wurde La teilweise durch Kalzium (Ca^{2+}) substituiert. Von den anderen vier Erdalkalielelementen wurden Beryllium (Be) und Magnesium (Mg) wegen ihrer relativ kleinen Atomradien ausgeschlossen und Strontium (Sr) und Barium (Ba), weil eine Substitution des La mit diesen Elementen bereits in einer anderen Arbeit untersucht worden ist [Vaß00].

Für die Schaffung von Kationenfehlstellen wurde eine teilweise Substitution des Zr durch Tantal (Ta^{5+}) vorgenommen, da Ta das einzige Element ist, das ausschließlich in fünfwertigem Zustand auftritt.

Die Substitutionsmengen für die ersten Versuche wurden zunächst willkürlich festgelegt. Im Falle der dreiwertigen Selten-Erd-Elemente wurden 15 und 30 % des La durch das jeweilige Element ersetzt. Außerdem wurde eine Substanz synthetisiert, in der 50% des La durch Eu ersetzt wurden. Die Teilsubstitutionen des La durch Ca und des Zr durch Ta wurden zunächst mit 10 und 20 % vorgenommen.

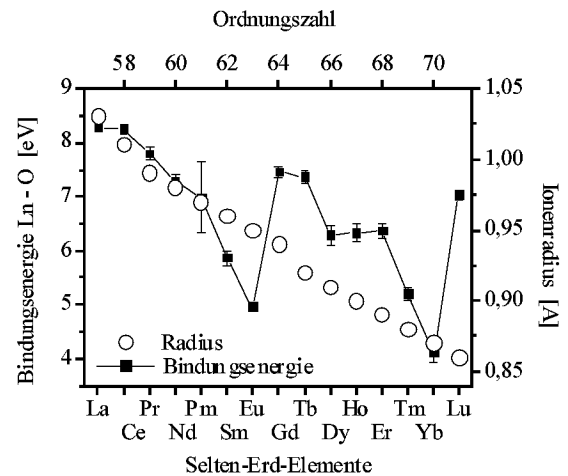


Abbildung 4.1: Ionenradien sechsfach koordinierter SEE und Bindungsenergien zweiatomiger SEE-Sauerstoff-Moleküle

4.1.2 Pulversynthese

Die Synthese der zu untersuchenden Substanzen wurde durch Festkörperreaktionen der Ausgangsstoffe durchgeführt, bei denen es sich um stabile Oxide der jeweiligen Elemente handelte (Tabelle 4.1). Die Einwaage der Edukte erfolgte im stöchiometrischen Verhältnis des gewünschten Reaktionsproduktes. Dazu wurde eine Waage mit einer Genauigkeit von 0,01g benutzt. Der Einwaagefehler betrug in keinem Falle mehr als 0,05%. Zunächst wurden kleine Mengen Pulver der jeweiligen Substanzen hergestellt, um daran deren thermophysikalische Eigenschaften zu bestimmen. Dazu wurden etwa 20g eingewogen. Bei der Synthese von Pulvern, die in größeren Mengen für Plasmaspritzversuche benötigt wurden, betrug die Einwaagemenge in der Regel mehr als ein Kilogramm. Die exakten chemischen Zusammensetzungen, nach denen die Einwaagen erfolgten, sind in den Tabellen 4.2 und 4.3 zusammengefasst. Im Vorgriff auf Kapitel 5 sind die Substanzen, die letztlich nicht als Pyrochlorstruktur entstanden, kursiv geschrieben. Ferner werden in diesen Tabellen die Abkürzungen eingeführt, die im weiteren für die Bezeichnung der untersuchten Substanzen benutzt werden. Dabei steht LZ für das Ausgangsmaterial Lanthanzirkonat, die Zahl für den Anteil und das chemische Symbol für die Art des Substitutionselementes. Im Falle vollständiger Substitutionen wird schlicht der Name der Verbindung abgekürzt.

Der Mahlvorgang zur Verringerung der Korngröße und zur Vermischung der Pulver wurde für kleine Probenmengen in einer Planetenmühle durchgeführt. Es wurden ZrO₂-Mahltöpfe und -Mahlkugeln (Durchmesser

Oxid	Reinheit [%]	Herst./Lieferant
La ₂ O ₃	99,99	Projector GmbH
Nd ₂ O ₃	99,9	Chempur
Eu ₂ O ₃	99,9	Treibacher Auermet
Gd ₂ O ₃	99,9	Chempur
Dy ₂ O ₃	99,9	Chempur
CaO	99,95	Alfa
Ta ₂ O ₅	99,9	Chempur
ZrO ₂	99,0	Mandoval

Tabelle 4.1: Verwendete Ausgangskemikalien

Subst.-el.	Gehalt der Substitutionselemente [%]					
	15		30		100	
	Formel	Abkürzung	Formel	Abkürzung	Formel	Abkürzung
Nd	La _{1,7} Nd _{0,3} Zr ₂ O ₇	LZ15Nd	La _{1,4} Nd _{0,6} Zr ₂ O ₇	LZ30Nd	Nd ₂ Zr ₂ O ₇	NZ00
Eu			La _{1,4} Eu _{0,6} Zr ₂ O ₇	LZ30Eu	Eu ₂ Zr ₂ O ₇	EZ00
Gd			La _{1,4} Gd _{0,6} Zr ₂ O ₇	LZ30Gd	Gd ₂ Zr ₂ O ₇	GZ00
Dy	La _{1,7} Dy _{0,3} Zr ₂ O ₇	LZ15Dy	<i>La_{1,4}Dy_{0,6}Zr₂O₇</i>	<i>LZ30Dy</i>		

Tabelle 4.2: Chemische Formeln und Abkürzungen der untersuchten Verbindungen mit dreiwertigen Substitutionselementen

Subst.-el.	Gehalt der Substitutionselemente [%]			
	10		20	
	Formel	Abkürzung	Formel	Abkürzung
Ca	La _{1,8} Ca _{0,2} Zr ₂ O _{6,9}	LZ10Ca	La _{1,6} Ca _{0,4} Zr ₂ O _{6,8}	LZ20Ca
Ta	La ₂ Zr _{1,8} Ta _{0,16} O ₇	LZ10Ta	<i>La₂Zr_{1,6}Ta_{0,32}O₇</i>	<i>LZ20Ta</i>

Tabelle 4.3: Chemische Formeln und Abkürzungen der untersuchten Verbindungen mit zwei- und fünfwertigen Substitutionselementen

10mm) benutzt, um bei eventuellem Abrieb keine zusätzlichen verunreinigenden Fremdphasen in das Probenmaterial einzutragen. Gemahlen wurde im Ethanolbad. Die Mahldauer betrug 24 Stunden. Danach wurde die Pulver-Ethanol-Suspension vollständig eingetrocknet und das zurückbleibende Pulver in ZrO₂-Tiegeln der Reaktion zugeführt. Diese

fand unter Normalatmosphärenbedingungen in einem Hochtemperaturofen („Nabertherm“) bei 1400°C statt. Die Reaktionsdauer betrug 24 Stunden. Als Aufheiz- und Abkühlraten wurden 5 K min⁻¹ gewählt.

Das Mahlen größerer Probenmengen wurde im Taumelmischer durchgeführt. Als Mahlgefäße dienten Polyethylenflaschen (PE-Flaschen), die etwa 1kg Pulver und eine hinreichende Menge Ethanol aufnehmen konnten. Bei den verwendeten ZrO₂-Mahlkugeln handelte es sich um ein Gemisch aus 1mm- und 2mm-Kugeln. Die Mahldauer betrug auch hierbei 24 Stunden. Eintrocken- und Reaktionsvorgang waren mit dem für kleine Pulvermengen gewählten Vorgehen identisch.

Die sich den Synthesen anschließende Untersuchung des Phasenbestandes der Reaktionsprodukte wurde mit Hilfe der Röntgenbeugungsmethode durchgeführt. Diese wird gemeinsam mit anderen Festkörperanalysemethoden in Kapitel 4.3 beschrieben.

4.1.3 Suspensionsherstellung und -untersuchung

Nach Evaluierung der in kleinen Mengen produzierten Substanzen hinsichtlich ihrer thermophysikalischen Eigenschaften sollten von den am meisten versprechenden Materialien plasmagespritzte Schichten hergestellt und getestet werden. Die für das Plasmaspritzen erforderlichen rieselfähigen Pulver wurden unter Anwendung des Sprühtrockenverfahrens gewonnen. Als Ausgangsmaterial für diese Methode ist eine geeignete Suspension des aufzubereitenden Pulvers notwendig. Es wurde hier mit Ethanol suspensionen gearbeitet, denen Polyethylenimin (PEI) zugesetzt wurde. Dieses PEI dient sowohl als Binder, sorgt also für eine höhere mechanische Stabilität der bei der Sprühtrocknung entstehenden Agglomerate, und fungiert darüberhinaus als Dispergiermittel, setzt also die Viskosität der Suspension herab. Der PEI-Gehalt betrug jeweils 1Gew% der Feststoffmenge, welche wiederum je nach Experiment zwischen 80 und 86Gew% der Gesamtsuspensionsmenge ausmachte. Der optimale PEI-Gehalt von 1Gew% wurde durch eine systematische Untersuchung der Viskositäten von Suspensionen mit verschiedenen PEI-Gehalten bestimmt. Dabei wurde bei Zusatz von 1Gew% PEI ein Minimum der Viskosität erreicht.

Die Herstellung einer stabilen Suspension erfolgte in einem Attritor („Union process“, Szegvari Attritor System), dessen Rührertopf und -arm aus ZrO₂ bestanden. Bei der Einwaage wurden 450g Pulver und 4,5g PEI mit der Menge Ethanol versetzt, die notwendig ist, um den gewünschten Feststoffgehalt der Suspension herbeizuführen. Dieser Menge wurden etwa 700g eines ZrO₂-Mahlkugelmischs, das aus Kugeln mit Durchmessern von 1mm und 2mm bestand, zugesetzt.

Das Attritieren dauerte drei Stunden bei einer Geschwindigkeit von 560 Umdrehungen je Minute. Der Rührertopf wurde während des Attritierens gasdicht verschlossen, um ein Entweichen von Ethanol zu verhindern. Aufgrund des geringen Fassungsvermögens der Rührertopfes waren zur Bereitstellung einer für das Sprühtrocknen hinreichenden Menge Suspension mehrere Attritierdurchgänge notwendig.

Die Mahlkugeln wurden nach dem Attritieren durch Sieben von der Suspension getrennt, welche anschließend in einer PE-Flasche in einem Taumelmischer in Bewegung gehalten wurde, um Sedimentationserscheinungen zu vermeiden.

Vor Beginn der Sprühtrocknung wurde die Suspension charakterisiert. Dabei wurden die Viskosität und die Partikelgrößenverteilung gemessen. Die Viskositätsmessung erfolgte mit einem Rotationsviskosimeter („Viscolab“), die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mit Hilfe einer LASER-Beugungsmethode („Fritsch-Analysette“).

Als Viskosität η_{Fl} bezeichnet man den Widerstand einer Flüssigkeit gegen eine erzwungene Verschiebung ihrer Volumenelemente gegeneinander. Wird eine Flüssigkeit beispielsweise von zwei ebenen parallelen Platten eingeschlossen, wobei sich eine Platte geradlinig bewegt, so wird die Flüssigkeit zum Fließen gezwungen. Die an der Platte aufzuwendende Kraft F ist ein Maß für die Viskosität η_{Fl} .

$$\eta_{Fl} = \frac{F}{A} \cdot \frac{1}{D} = \frac{F}{A} \cdot \frac{dz}{dv} \quad (\text{Gleichung 4.1})$$

In Gleichung 4.1 bedeuten z den Plattenabstand, v die Geschwindigkeit, mit der sich die eine Platte bewegt und A die Benetzungsfläche. D wird Geschwindigkeitsgefälle oder Scherrate genannt. Im verwendeten Rotationsviskosimeter sind die benetzten Flächen von zylindrischer Form. Der zwischen einem äußeren und einem inneren Zylinder gebildete Spalt ist mit der zu messenden Flüssigkeit gefüllt. Bei definierter Drehgeschwindigkeit des inneren Zylinders wird die Kraft, die zu dessen Bewegung notwendig ist, gemessen. Durch Variation der Drehgeschwindigkeit erhält man die Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate /Schr87/.

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mit der LASER-Beugungsmethode wird die Suspension in verdünntem Zustand durch den Strahlengang eines LASERs gepumpt. Das Licht des LASERs wird an den Partikeln in Abhängigkeit von deren Durchmesser gestreut. Bei Partikeldurchmessern, die größer als die Wellenlänge des verwendeten Lichtes sind, hat die Streuung die Ausbildung von Fraunhoferlinien zur Folge. Haben Partikel und Wellenlänge des LASERs in etwa die gleiche Größe, so findet Mie-Streuung statt. In beiden Fällen wird das Streulicht mit Hilfe einer sogenannten Fourierlinse gebündelt. Durch Verschiebung dieser Linse können verschiedene Partikelgrößenintervalle untersucht werden, wobei die in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Partikelgrößen verschieden gebeugten Strahlen auf einen Detektor fokussiert.

Mit dem hier verwendeten Gerät können Partikel mit Durchmessern von etwa 0,2µm bis ungefähr 300µm registriert werden. Durch das ständige Umpumpen der Flüssigkeit durch die Messzelle wird eine Sedimentation der Partikel weitgehend vermieden.

4.1.4 Sprühtrocknen

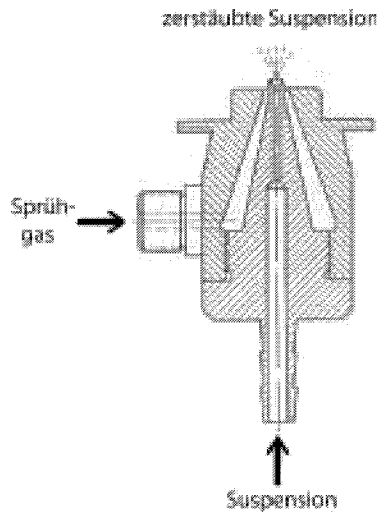


Abbildung 4.2: Querschnitt durch eine Zweistoffdüse /Kum88/

Das Sprühtrockenverfahren ist bei Wahl entsprechender Parameter geeignet, aus einer Suspension Pulverpartikel annähernd sphärischer Formen zu erzeugen. Bei diesem Verfahren werden die flüssigen Bestandteile der zerstäubten Suspension durch Kontakt mit einem heißen Gas innerhalb kurzer Zeit in die Gasphase überführt. In der hier verwendeten Apparatur wird die Suspension durch eine Zweistoffdüse (Abbildung 4.2) mit Hilfe eines Sprühgases (Stickstoff – N_2) von unten in den Sprühtrockenturm eingeblasen. Sprühgasdruck und Suspensionsfördermenge werden kontrolliert. Im Gegenstrom wird das heiße Trockengas (ebenfalls N_2) eingelassen. Durch die große Oberfläche der zerstäubten Suspension findet ein guter Wärmekontakt zwischen Trockengas und Suspension statt,

was zu einem abrupten Verdampfen der Suspensionsflüssigkeit (Ethanol) führt. Da die Suspensionsteilchen nach der Zerstäubung Tropfenform haben, werden nach Entweichen der Flüssigkeit kugelige Partikel entstehen. Schwerere Partikel fallen nach unten und werden am Boden des Turmes gesammelt (Turmfraction), während die feineren Bestandteile mit dem abgesaugten Gasstrom mitgerissen werden. Ein Teil der feineren Partikel wird in einem Zyklon zurückgehalten (Zyklonfraction). Feinste Bestandteile werden ausgefiltert. In einem Kondensator wird die Suspensionsflüssigkeit Ethanol vom Stickstoff getrennt, welcher in einem geschlossenen Kreislauf über einen Erhitzer wieder dem Trockenturm zugeführt wird. Die wesentlichen Bestandteile einer solchen Sprühtrockenanlage sind in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt.

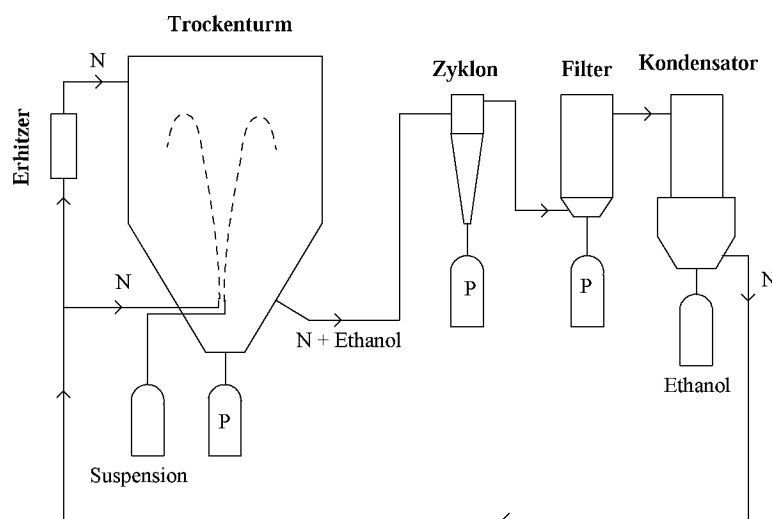


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung einer Sprühtrockenanlage

Die Vorgänge, die vor und während der Verdampfung ablaufen, sind von sehr komplexer Natur, weswegen eine schlüssige quantitative Theorie der Agglomerationserscheinungen während des Sprühtrockenvorganges bislang noch nicht existiert. Eine empirische Korrelation zwischen der mittleren Partikelgröße D_{50} und verschiedenen

Anlagenparametern stellt die für Zweistoffdüsen geltende Kim-Marshall-Gleichung her /Kim71/:

$$D_{50} = 5356 \cdot \frac{\sigma^{0,4} \cdot \eta_{Fl}^{0,32}}{(v_{rel}^2 \cdot \rho_{gas})^{0,57} \cdot A_{gas}^{0,36} \cdot \rho_{fl}^{0,16}} + 3436 \cdot \left(\frac{\eta_{Fl}^2}{\rho_{fl} \cdot \sigma} \right)^{0,17} \cdot \frac{1}{v_{rel}^{0,54}} \cdot \left(\frac{\dot{M}_{fl}}{\dot{M}_{gas}} \right)^m \quad (\text{Gleichung 4.2})$$

Hierbei sind σ die Grenzflächenspannung der Suspension, v_{rel} die Relativgeschwindigkeit von Gas zu Flüssigkeit an der Düse, ρ die Dichten von Gas und Flüssigkeit, A_{gas} der Gasaustrittsquerschnitt der Düse, $\dot{M}_{gas}$ der Gasmassenstrom, $\dot{M}_{fl}$ der Flüssigkeitsmassenstrom und m ein vom Gas-Flüssigkeitsmassenstromverhältnis abhängiger Exponent.

Eine Voraussetzung für die Rieselfähigkeit eines Pulvers ist neben einer entsprechenden Kornform auch eine Mindestgröße. Vornehmliches Ziel der Sprühtrockenversuche war deshalb zunächst, möglichst grobe Pulver zu produzieren. Nach Gleichung 4.2 kann dies durch die Variation verschiedener Parameter der Anlage und der eingesetzten Suspension erreicht werden. Allerdings sind nur einige dieser Werte überhaupt variierbar, andere entziehen sich einer Manipulation vollständig. So liegen die Dichten ρ von Gas und Flüssigkeit durch die eingesetzten Stoffe fest. Die Grenzflächenspannung σ der Suspension kann durch Zusatz eines sogenannten Entspannungsmittels beeinflusst werden, wovon in dieser Arbeit jedoch kein Gebrauch gemacht worden ist. Die Relativgeschwindigkeit von Gas zu Flüssigkeit an der Düse kann durch den Druck des Gases (Sprühgasdruck) beeinflusst werden. Nach Gleichung 4.2 sollte eine kleinere Sprühgasgeschwindigkeit zu größeren Partikeln führen. Der Sprühgasdruck kann jedoch nicht beliebig verringert werden, weil es sonst zu Verstopfungen der Düse kommen kann. Um ein Zusetzen der Düse mit aus der Suspension ausfallenden Feststoffen zu vermeiden, wurde der Sprühdruk bei späteren Experimenten sogar von dem üblicherweise gewählten 1bar auf 1,6bar erhöht. Gleiches gilt für den Einfluss des Düsendurchmessers und der Viskosität der Suspension. Obwohl kleine Düsendurchmesser und möglichst hohe Viskositäten vorteilhaft für eine große Ausbeute an groben Partikeln sein sollten, wurden diese beiden Parameter nicht weiter in diesem Sinne verändert, um Verstopfungen der Düse vorzubeugen. Tatsächlich ist nach mehrfachen negativen Erfahrungen mit einer 1,5mm-Düse zum Einsatz einer 2,5mm-Düse übergegangen worden.

Der einzige sinnvoll zu variierende Parameter war der Flüssigkeitsmassenstrom (Fördermenge). Dieser sollte nach Gleichung 4.2 möglichst groß sein und wurde von Werten zwischen 50 und 55ml·min⁻¹ bei nachfolgenden Versuchen bis auf 75ml·min⁻¹ erhöht.

Aus dem Pulver der Turmfraktion wurden nach Ende des Sprühtrockenvorganges drei Siebfraktionen gewonnen. Die Fraktion mit Partikeldurchmessern <36µm (feine Fraktion) war nicht rieselfähig. Bei der mittleren Siebfraktion mit Partikelgrößen zwischen 36 und 80µm handelte es sich um die für das Plasmaspritzen gewünschte, während die grobe Fraktion mit Korngrößen >80µm als dafür nicht geeignet angesehen wurde. Sprühgetrocknete Partikel mit sehr großem Durchmesser sind in der Regel Hohlkörper, die relativ dünne Wandstärken aufweisen. Dadurch sind sie mechanisch wenig stabil, werden bei Transport, Lagerung und in

der Förderlinie der Plasmaspritzanlage schnell zerstört und büßen somit ihre Rieselfähigkeit ein.

Die Sprühtrockenexperimente wurden im allgemeinen in mehreren Durchgängen durchgeführt, wobei im zweiten Durchgang das feine Pulver der Zyklonfraktion sowie die feinen und groben Anteile der Turmfraktion (<36 und $>80\ \mu\text{m}$) erneut in Suspension gebracht und der Sprühtrocknung zugeführt wurden.

Das für das Plasmaspritzen geeignete Pulver der mittleren Siebfraktion wurde durch Sichtprüfung augenscheinlich auf seine Rieselfähigkeit evaluiert und anschließend in einem ZrO_2 -Tiegel 24 Stunden an Luft einer Temperatur von 1400°C ausgesetzt. Dabei wurde zum einen das in den Partikeln enthaltene PEI ausgetrieben, zum anderen sinterten die feinen Körner, aus denen die agglomerierten kugeligen Partikel bestehen, zu einem mechanisch stabileren Körper zusammen, der während der Folgeschritte weniger leicht zerstört werden kann.

4.2 Schicht- und Probenkörperherstellung

Im folgenden Kapitel werden die Verfahren vorgestellt, die zur Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Schichten eingesetzt wurden. In erster Linie wird auf die Schichtbildungsmechanismen beim Plasmaspritzen eingegangen und einige Zusammenhänge zwischen den Abscheideparametern und dem entstehenden Mikrogefüge der Schicht aufgezeigt. Weiterhin werden zwei Methoden zur Deposition von dünnen Schichten vorgestellt, die hier zur Herstellung von nanokristallinen Zwischenschichten in einem WDS-Verbund benutzt wurden.

4.2.1 Thermische Spritzverfahren

Als thermisches Spritzen werden Verfahren bezeichnet, bei denen Partikel im schmelzflüssigen Zustand auf einem Substrat abgeschieden werden, wobei sie beim Auftreffen erstarren und eine Schicht bilden. Prinzipiell sind alle Materialien, die in den schmelzflüssigen Zustand überführt werden können, für eine derartige Abscheidung geeignet. Eine ansehnliche Anzahl thermischer Spritzverfahren wird großtechnisch angewandt, wobei allen Verfahrensvarianten die vier wesentlichen Prozessschritte gemein sind:

1. Aufschmelzen des Werkstoffes im Brenner,
2. Beschleunigung des aufgeschmolzenen Werkstoffes in Richtung Substrat,
3. Flugphase der Partikel und
4. Auftreffen der Partikel auf dem Substrat und Bildung der Schicht /Sie99/.

Die Eigenschaften, speziell die Mikrostruktur, der entstehenden Schichten hängen von einer Fülle von Parametern des jeweils angewendeten Verfahrens ab. Zur Gewährleistung einer gewünschten Schichtstruktur ist daher in der Regel die Einstellung speziell optimierter

Spritzparameter notwendig. Vorteile der thermischen Spritzverfahren gegenüber den sogenannten Dünnschichtverfahren (beispielsweise PVD oder CVD) sind die große erreichbare Bandbreite der Schichtdicken und die relativ großen Auftragsraten. Die Schichtdicken können zwischen einigen 10 μm und mehreren Zentimetern betragen /Paw95/. Außerdem können mit thermischen Spritzverfahren auch größere Bauteile beschichtet werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden unter Anwendung des Plasmaspritzprozesses hergestellt. Das Vakuumplasmaspritzen (VPS) für die Aufbringung der metallischen Haftvermittlerschicht und das Atmosphärische Plasmaspritzen (APS) für die Abscheidung der keramischen Deckschicht benutzt. Diese beiden Methoden werden auch in der Industrie zur Beschichtung von thermisch hochbelasteten Komponenten in Gasturbinen eingesetzt. Die hier durchgeführten Experimente sind insbesondere auch deshalb applikationsnah, weil es sich bei den für die Versuche benutzten Plasmaspritzanlagen um Geräte handelt, die in gleicher Art für kommerzielle Beschichtungen Anwendung finden.

Beim Plasmaspritzen wird das als Pulver vorliegende Beschichtungsmaterial in einer Plasmaflamme in den schmelzflüssigen Zustand gebracht. Zwischen einer Wolframkathode und einer Kupferanode wird ein Lichtbogen entzündet, welcher das zwischen den Elektroden hindurchströmende Plasmagas ionisiert. Die Anode ist dabei als Düse geformt, durch die das Plasmagas ausströmt und das Plasma somit in den Raum expandieren kann. Es bildet sich ein Plasmafreistrah, der abhängig vom Umgebungsdruck in der Regel zwischen 5 und 30cm lang ist. Die Plasmaflammentemperatur beträgt bis zu 20.000°C und hängt maßgeblich von der Zusammensetzung des Plasmagases ab. Das abzuschneidende Pulver wird meist unmittelbar nach Austritt des Plasmas aus der Düse in den Strahl eingelassen. Durch die Richtung der Austrittsgeschwindigkeit der Plasmagase wird das Pulver mitgerissen und in Richtung des Substrates beschleunigt. Der Kontakt mit dem heißen Plasmagas führt zu einem Teilaufschmelzen des Pulvers. Bei Kontakt mit dem relativ kalten Substrat erstarren die Partikel und bilden eine Schicht.

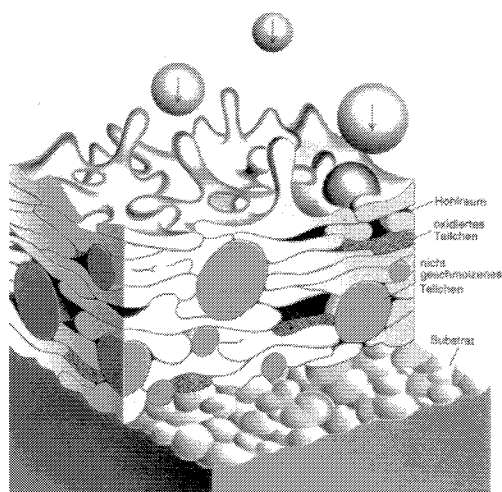


Abbildung 4.4: Entstehung einer plasmaspritzten Schicht /Her88/

Die charakteristische Struktur einer plasmaspritzten Schicht, wie sie in Abbildung 4.4 zu sehen ist, wird durch das Auftreffen mehr oder minder stark aufgeschmolzener Partikel gebildet. Kleinere Partikel schmelzen im allgemeinen stärker bzw. vollständig auf und passen sich durch ihren flüssigen Aggregatzustand beim Aufschlag auf das Substrat in ihrer Form besser an ihre Umgebung an. Sie haben also ein hohes Formfüllungsvermögen und bilden die in Abbildung 4.4 zu erkennenden Fladen, zwischen denen keine nennenswerten Poren auftreten. Größere Partikel schmelzen kaum oder gar nicht auf. Sie ändern ihre Form bei

der Abscheidung nicht und liegen im Schichtverbund unverändert als kugelähnliche Partikel

vor. Ihr Formfüllungsvermögen ist geringer. Diese in ihrer ursprünglichen Form und nur lose im Schichtverbund vorliegenden Partikel schwächen die mechanische Stabilität der Schicht. Teilweise aufgeschmolzene Partikel verformen sich zwar beim Auftreffen auf das Substrat, passen ihre Form jedoch nicht vollständig der Umgebung an, was zur Bildung von Kavitäten verschiedener Formen führt. Die Ausbildung derartiger Poren ist ein charakteristisches Merkmal einer plasmagespritzten Wärmedämmschicht.

Ferner entstehen durch das rapide Abkühlen der Partikel bei der Erstarrung auf dem kalten Substrat mechanische Spannungen, die zur Ausbildung einer Mikrorissstruktur führen. Dieses Netzwerk von Mikrorissen durchzieht die gesamte Struktur und trägt ebenfalls maßgeblich zu den Schichteigenschaften bei.

Die Mikrostruktur der abgeschiedenen Schicht hängt daher von den gewählten Plasmaspritzparametern ab. Aufgrund der komplexen Natur des Plasmaspritzprozesses spielen zahlreiche Faktoren, die teilweise voneinander abhängen, eine Rolle. Durch diese wechselseitigen Beeinflussungen der Einzelparameter, deren Wirkungen sich addieren aber auch subtrahieren können, ist eine Vorhersage der Auswirkungen einer Parametervariation auf die Mikrostruktur der Schicht nur ungefähr möglich.

Prinzipiell sinkt die Porosität der Schicht mit wachsender Plasmaflammentemperatur, weil ein heißeres Plasma zu vermehrtem Aufschmelzen der Partikel führt. Die Flammentemperatur kann durch Plasmagasart und –strom sowie durch Brennerleistung oder –strom beeinflusst werden. Molekulare Plasmagase tragen neben ihrer Ionisierungsenergie zusätzlich durch ihre Dissoziationsenergie zum Wärmegehalt der Flamme bei. Höhere Plasmagasströme führen zu größeren Austrittsgeschwindigkeiten des Plasmas, was eine geringere Verweildauer der Partikel im Plasma und damit einen geringeren Aufschmelzgrad zur Folge hat. Höhere Brenner- oder Lichtbogenleistungen führen zu stärkerer Ionisierung des Plasmagases, was eine höhere Temperatur bedeutet.

Die Förderung des abzuscheidenden Pulvers vom Reservoir zum Injektionsort in die Plasmaflamme geschieht durch ein Trägergas. Die Fördermenge wird dabei durch die Rotationsgeschwindigkeit eines Dosiertellers und den Trägergasstrom kontrolliert.

Neben den Eigenschaften des Plasmas haben die Partikelgröße, der Trägergasstrom, die Dosiertellerdrehzahl und der Spritzabstand einen Einfluss auf die Porosität der entstehenden Schicht. Gröberes Pulver schmilzt nicht so stark auf wie feineres und führt damit zu poröseren Schichten. Der Strom des Trägergases, das die Partikel aus ihrem Reservoir zur Plasmaflamme führt, steuert den Ort der Deposition der Teilchen in der Flamme. Bei kleinen Trägergasströmen werden die Partikel in den weniger heißen Randbereichen der Flamme deponiert, bei größeren Werten mehr im Zentrum, wo sie stärker aufgeschmolzen werden. Zu große Trägergasströme können dazu führen, dass die Partikel die Flamme vollständig durchdringen und damit nicht im heißen Zentrum deponiert werden. Die Anzahl der je Zeiteinheit injizierten Partikel wird durch die Drehzahl eines Dosiertellers geregelt. Kleine Dosiertellerdrehzahlen haben einen kleinen Auftrag, also dünne Schichten zur Folge. Über den Spritzabstand wird die Flugzeit der Partikel beeinflusst. Große Spritzdistanzen führen im allgemeinen dazu, dass die aufgeschmolzenen Partikel bereits wieder teilweise erstarrt sind, bevor sie auf das Substrat auftreffen.

Anhand dieses Überblickes über einige der maßgeblichen Einflussfaktoren und ihre Auswirkungen auf die Porosität der Schicht lässt sich erkennen, dass zur Abscheidung einer Schicht mit definierter Mikrostruktur eine Optimierung des Plasmaspritzprozesses unabdingbar ist.

4.2.1.1 Atmosphärisches Plasmaspritzen

Beim Atmosphärischen Plasmaspritzen (APS) findet der Schichtbildungsvorgang an Luft unter Normaldruck statt. Für alle APS-Beschichtungen dieser Arbeit wurde die am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV1) vorhandene Anlage der Firma SULZER METCO vom Typ „SM A 3000“ verwendet. Diese ist von einer Schall- und Staubschutzkammer umschlossen. Der Plasmabrenner ist auf einem sechssachsigen Roboter angebracht, der gemeinsam mit einem Rotationstisch, auf dem sich das zu beschichtende Substrat befindet, Beschichtungen von Bauteilen mit komplexerer Geometrie bis zu einer Größe von 1,2m x 1,2m ermöglicht. Als Plasmagase stehen Argon und Helium zur Verfügung; als Trägergas wurde Argon verwendet. Zwei Pulverförderer, die parallel betrieben werden können, wobei die beiden darin enthaltenen Pulver über ein „Y“-Stück vor Eintritt in die Flamme gemischt werden, sorgen für die Möglichkeit, gradierte Schichten abzuscheiden. Die Temperatur der Oberfläche des Substrates bzw. der bereits entstandenen Schicht wird während der Beschichtung mit einem Pyrometer gemessen. Spezielle Probenhalter machen die gleichzeitige Beschichtung mehrerer Substrate möglich.

Bei den Abscheidungen von YSZ wurde auf die am Institut verwendeten Standardparameter zurückgegriffen. Dabei handelt es sich um für das verwendete Pulver optimierte Parameter, die bei den hier angestellten Versuchen nicht weiter verändert wurden. Bei diesen Standardparametern betrugen die Plasmagasströme 20slpm für Ar und 13slpm für He, der Trägergasstrom 1,5slpm, der Brennerstrom 300A bei 21kW Leistung, die Spritzdistanz 90mm und die Dosiertellergeschwindigkeit 5% des maximal möglichen Wertes. Das verwendete Pulver war handelsübliches Pulver der Firma „Metco“ (204 NS) mit einem Y_2O_3 -Gehalt von 8Gew%.

Das Aufbringen der aus den neuen Materialien NZ00 und LZ50Eu bestehenden Schichten erforderte eine Parameteroptimierung. Dabei wurden nur wenige Parameter variiert, da ausgedehnte Untersuchungen der Korrelation zwischen Plasmaspritzparametern und Schichtstrukturen für erste Untersuchungen an Schichten aus neuen Materialien den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würden. Darüberhinaus unterschieden sich die einzelnen eingesetzten Pulverchargen in ihrer Qualität voneinander, wodurch eine einmalige Optimierung ohnehin nicht ausreichend gewesen wäre. In allen durchgeführten Spritzversuchen mit neuen Materialien wurden die gleichen Plasmagasströme sowie Brennerströme und -leistungen wie bei den YSZ-Beschichtungen gewählt. Weiterhin wurden die Trägergasströme in diesen Experimenten nicht variiert. Unter Verwendung des „Y“-Stückes wurden diese in jedem der beiden Förderleitungen auf 1,25slpm eingestellt. Zur Schichtoptimierung wurden die Spritzdistanz zwischen 80 und 90mm sowie die Drehzahl des Dosiertellers zwischen 5 und 10% des Maximalwertes variiert.

Neben reinen NZ00- und LZ50Eu-Schichten wurden auch Doppellagensysteme hergestellt, die aus einer auf die HVS aufgetragenen YSZ-Schicht und einer darüberliegenden Lage aus einer der beiden neuen WDS-Typen bestanden. Dadurch wurde das Ziel einer besseren Anpassung des Wärmeausdehnungskoeffizienten der keramischen Schicht an die der HVS und des Substrates verfolgt, da YSZ einen größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als NZ00 und LZ50Eu aufweist. Ferner sollte die gegenüber den neuen Materialien vermutlich größere Zähigkeit des YSZ ausgenutzt werden, um thermisch induzierte besser Spannungen abzubauen.

Zur Untersuchung der Mikrostrukturen, Porositäten und des Sinterverhaltens der Schichten wurden diese auf Stahlsubstrate (St12) abgeschieden und für die beiden letztgenannten Analysen durch Auslagerung in verdünnter HCl vom Substrat abgelöst. Für die Herstellung von Proben, an denen das Thermoschockverhalten der Schichten untersucht werden sollte, wurden Substrate aus der Nickel-Basis-Superlegierung IN 738 LC verwendet, die vorher mit einer Haftvermittlerschicht versehen worden waren.

4.2.1.2 Vakuumplasmaspritzen

Das Vakuumplasmaspritzen (VPS) unterscheidet sich hinsichtlich der einstellbaren Parameter und des Schichtbildungsmechanismus nicht wesentlich vom APS. Der wesentliche Unterschied ist die Atmosphäre, in der der Plasmaspritzprozess stattfindet. Bei hier für die Abscheidung der metallischen Haftvermittlerschicht verwendeten Methode handelt es sich genau genommen um Niederdruckplasmaspritzen, weil in der „Vakuum“-Kammer ein definierter Schutzgasdruck eingestellt wird. Der Druckbehälter wird zunächst bis auf einen Restdruck von 10Pa evakuiert und anschließend mit Ar auf einige 1000Pa geflutet. Die verwendete Anlage der Firma SULZER METCO (ebenfalls vom Typ „SM A 3000“) ist mit einem 5400l fassenden Druckbehälter ausgestattet, der von 2 bis 200kPa betrieben werden kann. Als Spritzatmosphäre kann Ar, N₂ oder Luft gewählt werden. Vier Pulverförderer ermöglichen die Auftragung gradierter Schichten. Als Plasmagas stehen Ar, H₂, He und N₂ zur Verfügung. Messungen der Substrattemperatur geschehen mit Hilfe eines Pyrometers.

Das Aufspritzen der Haftvermittlerschicht erfolgte in Ar-Atmosphäre bei einem Druck von etwa 6000Pa. Als Brennerstrom wurden 724A bei einer Leistung von 52kW gewählt. Die Plasmagasströme betrugen 50slpm für Ar und 9slpm für H₂. Als Trägergas wurde Ar verwendet, das über zwei Düsen mit je 1,7slpm eingelassen wurde. Die Dosiertellergeschwindigkeit betrug 15% des maximalen Wertes, die Substrattemperatur während der Beschichtung zwischen 800 und 840°C. Beim verwendeten Pulver handelte es sich um handelsübliches NiCoCrAlY-Pulver der Firma „Praxair“ (Ni-192/8).

Nach dem Aufbringen der Haftvermittlerschicht auf die Substrate wurden diese einer Wärmebehandlung unterzogen, die eine festere Anbindung der Haftvermittlerschicht an das Substrat und einer Verfestigung des Substratwerkstoffes bewirkt. In einem ersten, Lösungsglügen genannten Schritt wurden sie für zwei Stunden im Vakuum einer Temperatur von 1120°C ausgesetzt. Dabei diffundieren Legierungselemente zwischen Substratwerkstoff und Haftvermittlerschicht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte eine

Ausscheidungshärtung, zu der die Proben 24 Stunden einer Temperatur von 845°C ebenfalls im Vakuum ausgesetzt wurden. Dabei wird im metallischen Verbund eine weitere Phase gebildet, die zu einer Härtung des Gefüges führt /Sie99/.

4.2.2 Dünnschichtverfahren

Im folgenden werden zwei Verfahren zur Abscheidung dünner Schichten vorgestellt. Die beiden Methoden (PVD und MOCVD) wurden benutzt, um YSZ- und Lanthanzirkonatschichten von wenigen Mikrometern Dicke auf HVS-beschichtete Substrate aufzubringen, bevor diese durch APS mit YSZ nachbeschichtet wurden. Das Konzept der Zwischenschichten verfolgt das Ziel, ein verbessertes Widerstandsvermögen des Wärmedämmschichtverbundes gegenüber Thermospannungen zu erreichen. Thermospannungen treten bei thermischer Wechselbelastung aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von HVS bzw. Substrat und keramischer Deckschicht auf. Die Zwischenschichten sollten diese Thermospannungen aufgrund der ihr eigenen Struktur abbauen. Mit dem PVD-Verfahren abgeschiedene Schichten weisen eine stängelige Struktur auf, was zu einer erhöhten Spannungstoleranz führt /Tei97/. Die mittels des MOCVD-Verfahrens aufgetragenen Schichten sind je nach gewählten Beschichtungsparametern mehr oder minder nanokristallin und können durch ihre größere Duktilität verglichen mit grobkörnigeren Keramiken ebenfalls zu einer Reduktion von Thermospannungen führen /Soy00/.

4.2.2.1 PVD-Verfahren

Das PVD-Verfahren ist ein Vakuumbedampfungsverfahren, bei dem rein physikalische Methoden für eine Überführung des abzuscheidenden Materiales in die Gasphase sorgen. Die gasförmigen Teilchen des Beschichtungsmateriales scheiden sich auf der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates ab und bilden so eine Schicht. Je nach angewandeter Verfahrenstechnik lassen sich Schichtdicken von einigen Nanometern bis mehreren Millimetern erreichen. Der Übergang des Schichtmateriales in den gasförmigen Zustand kann auf verschiedene Weisen geschehen. Neben dem Aufdampfen, bei dem das Beschichtungsmaterial durch Erhitzen gasförmig gemacht wird, und dem Ionenstrahlen, wobei die erosive Wirkung eines Ionenstrahles zur Abtragung des Beschichtungsmateriales von einem Target und dessen Überführung in die Gasphase ausgenutzt wird, findet die Methode der Zerstäubung (Sputtern) Anwendung. Dabei sorgen die energiereichen Ionen eines Edelgasplasmas für die Zerstäubung der Oberfläche eines Targets, das aus dem abzuscheidenden Material besteht. Da in den hier angestellten Versuchen ausschließlich die

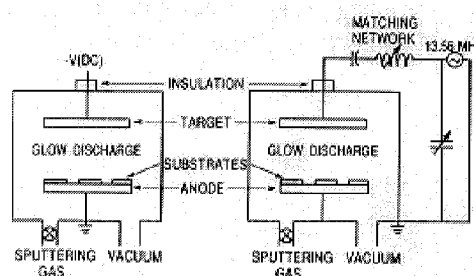


Abbildung 4.5: Schema von PVD-Anlagen mit Zerstäubungsmethode (links: DC-Sputtern, rechts: RF-Sputtern) /Ohr92/

letzte der drei genannten Methoden angewendet wurde, soll nur diese nachfolgend näher erläutert werden.

Bei der Zerstäubungsmethode stehen sich in einem Rezipienten Anode und Kathode gegenüber. Die Kathode wird durch das Target gebildet, das aus dem Beschichtungsmaterial, das es abzutragen gilt, besteht. Bei der Anode handelt es sich um das zu beschichtende Substrat. Nach Evakuieren des Rezipienten wird dieser mit einem Sputtergas bis zu einem bestimmten Druck gefüllt. Darüberhinaus kann im Bedarfsfall ein gewünschter Sauerstoffpartialdruck eingestellt werden, wenn dies beispielsweise zur Abscheidung von Oxiden notwendig ist. Nach Zündung des Plasmas werden positiv geladene Plasmagasionen in Richtung Target-Kathode beschleunigt, wo sie durch Stoß einen Abtrag der Oberfläche bewirken. Die in die Gasphase überführten Targetteilchen schlagen sich auf dem geeignet platzierten Substrat nieder. Ein steter Elektronenstrom aus der Kathode sorgt dafür, dass das Plasma nicht erlischt. Damit ist klar, dass mit dieser Methode des DC-Zerstäubens nur elektrisch leitende Katodenmaterialien zum Einsatz kommen können /Fre87/. Bei der Abscheidung elektrisch nichtleitender Substanzen bedient man sich des Hochfrequenz-Zerstäubens (RF-Sputtern). Dabei wird einer anliegenden Gleichspannung (Bias) ein hochfrequentes Wechselfeld überlagert. Die anliegende Gleichspannung sorgt für ein negatives Grundpotential an der Target-Kathode. Durch die unterschiedliche Beweglichkeit von Elektronen und positiv geladenen Ionen im Hochfrequenzfeld (die schweren Ionen sind träger) befinden sich letztere in jedem Stadium des schnell wechselnden Potentials in der Nähe der Kathode und führen die eine Abtragung hervorruhenden Stöße mit dem Target aus. Auf diese Weise wird trotz des Wechselfeldes nur das Target und nicht das Substrat abgetragen. Die im Wechselfeld immer wieder beschleunigten Elektronen verhindern durch fortwährende Ionisation der Plasmagasteilchen ein Erlöschen des Plasmas. Ein Zustrom von Elektronen ist nicht notwendig, weswegen dieses Verfahren für elektrisch isolierende Elektroden geeignet ist /Ohr92/. Die Abscheideraten sind beim RF-Sputtern deutlich niedriger als beim DC-Sputtern.

Die Experimente zur Abscheidung dünner YSZ- und Lanthanzirkonatschichten im Rahmen dieser Arbeit wurden am Departamento de Fisica der Universidade do Minho in Braga, Portugal durchgeführt. Es wurde eine kommerzielle Anlage des Typs „ALCATEL SCM650“ verwendet. Als Sputtergas wurde Ar mit einem Partialdruck von $5 \cdot 10^{-1}$ Pa verwendet. Zusätzlich wurde ein Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-2}$ Pa eingestellt, um die Abscheidung der Schichten in oxidischem Zustand sicherzustellen. Der Arbeitsdruck in der Kammer betrug somit $5,5 \cdot 10^{-1}$ Pa bei einer Substrattemperatur von 300°C. Der Abstand zwischen Target und Substrat war stets 60mm. Abscheidungen von YSZ wurden zunächst über das RF-Sputtern, später über das DC-Sputtern hergestellt. Lanthanzirkonatschichten wurden ausschließlich unter Anwendung des RF-Sputterns abgeschieden. Für das DC-Sputtern von YSZ wurde ein metallisches Zr-Target mit Y-Einschlüssen verwendet, das zur Bildung von 8YSZ führen sollte. Die Targets für RF-Sputterversuche bestanden aus Edelstahlscheiben mit oberliegender plasmagespritzter Keramikschrift. Beim RF-Sputtern wurde die Anlage mit einer Leistung von 200W betrieben, beim DC-Sputtern je nach Sputterstrom mit 900 bis 1100W. Die Kathodenspannung betrug beim DC-Sputtern -70V, beim RF-Sputtern (Bias) -65V. In jedem Versuch wurden ein IN738-Substrat mit HVS, ein Stahlsubstrat und ein

Glasplättchen parallel beschichtet. Anhand des Glasplättchens wurden zunächst durch Wägen vor und nach der Beschichtung die ungefähren Abscheideraten bestimmt. Dabei wurde von einer dicht abgeschiedenen Schicht ausgegangen.

Die mit HVS beschichteten IN738-Substrate hatten eine raue Oberfläche. Aufgrund hoher Rauigkeitsspitzen von bis zu 10µm musste von „Schattenwurfeffekten“ während des PVD-Prozesses und somit von einer ungleichmäßigen Bedeckung des Substrates ausgegangen werden. Die Morphologie der Schicht und der Grad der Bedeckung wurden durch REM-Aufnahmen in Aufsicht ermittelt. Die für diese Untersuchung auf die Probenoberfläche aufgebrachte Graphitschicht wurde durch Auslagerung an Luft bei 500°C wieder entfernt.

Die dünnen PVD-Schichten wurden letztlich mit einer APS-Schicht aus YSZ überdeckt, wobei für diese Spritzvorgänge die in Abschnitt 4.2.1.1 genannten Standardparameter verwendet worden sind.

4.2.2.2 MOCVD-Verfahren

Bei diesem Verfahren werden gasförmige oder in eine Gasatmosphäre eingebrachte metallorganische Komplexe über ein temperiertes Substrat geführt. Durch thermische Einwirkung zerfallen diese Komplexe an der Substratoberfläche idealerweise in Kohlendioxid und Wasser und geben das Metallatom frei, welches sich auf dem Substrat niederschlägt. Durch fortwährende Abscheidung dieser Art wird eine dichte Schicht gebildet. Der Oxidationszustand der Schicht wird durch die Einstellung eines geeigneten Sauerstoffpartialdruckes in der Reaktionskammer gewährleistet. Die metallorganischen Komplexe (Precursoren) werden durch ein Trägergas herangeführt. Ein steter Gasstrom wird durch Abpumpen der Reaktionskammer einerseits und definiertem Trägergaseinlass andererseits aufrechterhalten. Die Korngröße in der abgeschiedenen Schicht wird maßgeblich von der Temperatur des Substrates während der Beschichtung beeinflusst. Prinzipiell gilt, dass höhere Abscheidetemperaturen zu größeren Korngrößen führen, weil die Teilchen auf der Oberfläche noch relativ mobil sind und sich an bereits vorhandene Nukleationskeime anlagern und somit deren Wachstum fördern. Bei geringeren Temperaturen sind die Teilchen nicht so beweglich und die Nukleation ist gegenüber dem Kornwachstum bevorzugt.

Die MOCVD-Beschichtungen wurden in der Materials Science Division des Argonne National Laboratory in Argonne, IL, USA durchgeführt. Die verwendete Beschichtungsanlage war in diesem Institut entwickelt worden.

Als Trägergas wurde dabei hochreiner Stickstoff verwendet. Die verwendeten Precursoren waren Zirkonium-(IV)-tetra-t-butoxid ($[\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$) und Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5heptanedionato)yttrium ($\text{Y}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$). Der bei Betriebstemperatur flüssige Zirkoniumprecursor war äußerst empfindlich gegenüber Wasser und konnte deshalb nur unter Luftabschluß gehandhabt werden. Der Yttriumprecursor lag als Pulver vor und war aufgrund seiner chemischen Inertheit in Normalatmosphäre bedenkenlos zu gebrauchen. Das Trägergas wurde durch die den jeweiligen metallorganischen Komplex beinhaltenden Behälter (bubbler) geführt, wobei je nach Druck und Durchflußmenge eine mehr oder minder große Menge des Precursors mitgerissen wurde. Für die Abscheidung von YSZ wurden die Trägergasströme

mit den darin enthaltenen Y- und Zr-Precursoren gemischt. Um einen Niederschlag an den Innenwänden der Rohre, Leitungen und Ventile zu verhindern, wurden diese auf Temperaturen zwischen 120 und 140°C geheizt. Oberhalb von etwa 250°C beginnen die verwendeten Precursoren zu zerfallen. Die Temperatur des Substrates betrug 500 bzw. 600°C, der Druck in der Reaktionskammer etwa 800Pa. Substrattemperaturen von 500°C führen zu mittleren Korngrößen von etwa 10nm, Substrattemperaturen von 600°C zu etwa 100nm /Soy00/.

Erste Beschichtungen erfolgten auf einkristalline Siliziumplättchen. Diese Versuche dienten der Bestimmung der Abscheiderate. Aufgrund der bekannten Brechungsindizes von Silizium und Zirkonium- bzw. Yttriumoxid konnte anhand der Farbänderung des Siliziumsubstrates während der Beschichtung die Schichtdicke ermittelt werden.

Die zur Änderung der Abscheiderate zur Verfügung stehenden Parameter waren Druck und Durchflußmenge des Trägergases durch den Precursorbehälter sowie dessen Temperatur. Unter Einstellung unterschiedlicher Parameter wurden verschiedene YSZ-Schichten auf Siliziumkristalle abgeschieden, an welchen dann die chemische Zusammensetzung mit Hilfe des energiedispersiven Röntgendetektors (EDX) eines REMs bestimmt wurde. Auf diese Weise wurden die Parameter bestimmt, die zur Bildung von Schichten mit einem bestimmten Yttriumgehalt führen. Gewünscht war ein Yttriumoxidgehalt zwischen 7 und 10 %. Der zur Abscheidung einer YSZ-Schicht dieser Zusammensetzung führende Parametersatz beinhaltete Precursorbehälterdrücke von 8000Pa für Zr und 2250Pa für Y, Trägergasdurchflussmengen von 40sccm für Zr und 45sccm für Y sowie Precursorentemperaturen von 38,5°C für Zr und 120°C für Y. Die Durchflussmenge an Sauerstoff betrug stets 300sccm, die Beschichtungszeiten 510min.

Mit diesen optimierten Parametern wurden anschließend HVS-beschichtete IN738-Substrate beschichtet. Die Schichtdicken wurden bestimmt, indem die Proben vor und nach der Beschichtung gewogen worden sind. Unter Zuhilfenahme der Größe der Oberfläche der Probe und der Dichte des Schichtmaterials kann dann die Schichtdicke berechnet werden. Dabei wurde von vollkommen dicht abgeschiedenen Schichten ausgegangen. An einigen der Proben wurde die Schichtdicke außerdem mit Rutherford Backscattering (RBS) ermittelt (siehe Kapitel 4.3.4.4).

Der Phasenbestand der dünnen Schichten wurde mittels Röntgenbeugung ermittelt.

Die abgeschiedenen MOCVD-Schichten wurden, gleichermaßen wie die PVD-Schichten, mit einer aus YSZ bestehenden APS-Schicht belegt, die unter Verwendung von Standardspritzparametern aufgebracht wurde (siehe Abschnitt 4.2.1.1).

4.2.3 Formgebungs- und Sinterverfahren

Für die Untersuchung der thermophysikalischen Eigenschaften der Materialien müssen diese als feste Körper mit einer bestimmten Geometrie vorliegen. Darüberhinaus sind in einigen Fällen Proben erforderlich, deren Dichten den theoretischen Werten möglichst nahe kommen. Die für die Herstellung von Probenkörpern für diese Messungen angewendeten Verfahren sollen im folgenden vorgestellt sowie die benutzten Parameter erläutert werden.

4.2.3.1 Uniaxiales Heißpressen

Die Messung der Wärmediffusivitäten sollte an möglichst dichten Probenkörpern vorgenommen werden, um Einflüsse der Porosität auf das Ergebnis auszuschließen. Derartige Körper wurden mit Hilfe des uniaxialen Heißpressens hergestellt. Dazu stand eine Heißpresse zur Verfügung, die das in einer Graphitmatrize eingeschlossene Pulver einem eindirektionalen Stempeldruck und gleichzeitiger Temperatureinwirkung aussetzte. Durch dieses druckunterstützte Sintern der

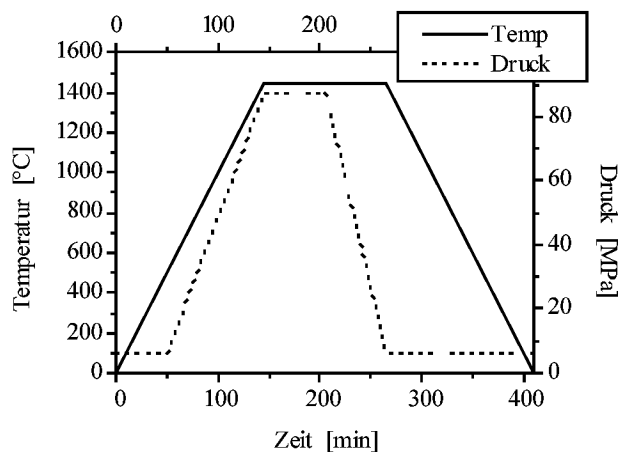


Abbildung 4.6: Temperatur-Druck-Profil beim uniaxialen Heißpressen

Pulverpartikel werden diese zu einem Körper mit nahezu theoretischer Dichte komprimiert. Die gewählte Sintertemperatur betrug 1450°C und lag zwei Stunden an; der maximale Druck war aufgrund der begrenzten mechanischen Eigenschaften des verwendeten Matrizen- und Stempelmateriales auf 87,5 MPa limitiert. Aufheiz- und Abkühlraten betrugen jeweils 10 K·min⁻¹. Abbildung 4.6 zeigt das allen Versuchen zugrundeliegende Temperatur- und Druck-Profil. Der Pressvorgang wurde unter Ar-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Herstellung der zylindrischen Probenkörper mit einem Durchmesser von 10mm und einer Dicke zwischen 2 und 4mm machte die Einwaage von etwa 1,5g Pulver notwendig.

Nach dem Pressen wurden die entstandenen Probenkörper zwei Stunden bei 1400°C an Luft ausgelagert, um vom Pressvorgang anhaftendes Graphit zu entfernen. Versuche bei niedrigeren Temperaturen oder kürzeren Zeiten zeigten, dass dabei nicht alles Graphit restlos entfernt werden konnte. Eine darauf folgende mechanische Bearbeitung sorgte für die Planparallelität der Stirnflächen, wie sie für das Meßverfahren zur Bestimmung der Wärmediffusivität unerlässlich ist.

4.2.3.2 Kalt-isostatisches Pressen und Sintern

Probenkörper, an denen unter Verwendung der Dilatometrie Wärmeausdehnungskoeffizienten bestimmt werden, müssen nicht notwendigerweise vollkommen dicht sein. Deshalb wurde für die Herstellung solcher Proben nicht das zu dichten Körpern führende aufwendige uniaxiale Heißpressen angewendet, sondern ein kalt-isostatischer Pressvorgang mit einem sich anschließenden Sinterschritt.

Für das kalt-isostatische Pressen wurde ein Silikonschlauch von etwa 30mm Länge und einem Durchmesser von ungefähr 8mm mit Pulver der zu untersuchenden Substanz gestopft. Nach dichtem Verschließen der Öffnung wurde der Pressvorgang in einer Öl-Wasser-Emulsion

durchgeführt, die einen allseitigen Druck auf den gefüllten Silikonschlauch ausübte und dessen Inhalt auf diese Weise verdichtete. Die Probe wurde dabei zwei Minuten einem Druck von 400MPa ausgesetzt.

Nach Entnahme des Presslings aus dem Silikonschlauch erfolgte ein Sinterschritt. Dabei wurde der Probenkörper acht Stunden an Luft einer Temperatur von 1500°C ausgesetzt. Anschließend wurde der Sinterkörper durch mechanische Bearbeitung zu einem Zylinder von 25mm Länge und 6mm Durchmesser vollendet. Diese Geometrie, insbesondere die exakte Länge, ist für die Messung im Dilatometer von Wichtigkeit.

Die auf diese Weise erreichten geometrisch bestimmten Materialdichten in den Probenkörpern betrugen zwischen 65 und 84% der jeweiligen theoretischen Werte.

4.3 Festkörperanalysemethoden

4.3.1 Thermophysikalische Eigenschaften

Besonders wichtig bei der Evaluierung eines Materiales hinsichtlich seiner Eignung als Wärmedämmschicht sind seine thermophysikalischen Eigenschaften, insbesondere die Wärmeleitfähigkeit und der Wärmeausdehnungskoeffizient. Eine niedrige Wärmeleitfähigkeit ist die Grundlage für ein Wärmedämmschichtmaterial, während ein möglichst großer Wärmeausdehnungskoeffizient günstig für eine hohe Thermozyklrierbeständigkeit eines WDS-Verbundes ist.

Während der Wärmeausdehnungskoeffizient direkt aus einer Dilatometermessung bestimmt werden kann, ist zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit die Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität, der Wärmediffusivität und der theoretischen Dichte des Materiales notwendig. Die zur Messung dieser thermophysikalischen Eigenschaften angewendeten Verfahren sowie die jeweils gewählten Parameter sollen im folgenden beschrieben werden.

4.3.1.1 Röntgenbeugungsmethode

Die Röntgenbeugungsmethode ist ein etabliertes Verfahren zur Untersuchung der Kristallstruktur von Pulver- und Einkristallproben, das bei Zuhilfenahme entsprechender Datenbanken und Rechenalgorithmen auch zur Identifizierung und quantitativen Analyse des vorliegenden Kristallphasenbestandes dient.

Durchdringt monochromatische Röntgenstrahlung einen Kristall und trifft auf eine Netzebenenschar, so findet eine partielle Reflexion der einfallenden Strahlung statt. Bei bestimmten Einfallswinkeln Θ der Röntgenstrahlung tritt bei dieser Reflexion an Netzebenenscharen mit gewissen Abständen d der Netzebenen voneinander konstruktive Interferenz der reflektierten Wellen auf (Abbildung 4.7). Dieser Effekt wird durch die Braggsche Gleichung beschrieben:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (\text{Gleichung 4.3})$$

Dabei sind λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und n eine natürliche Zahl. Anhand dieser gitterkonstanten- also kristallstrukturabhängigen Beugung der Röntgenstrahlung ist eine Analyse des vorliegenden Materiales hinsichtlich der in ihm vorliegenden Kristallstrukturen möglich. Ferner können die Gitterkonstanten errechnet und die Größe kristalliner Bereiche des Materiales anhand der Halbwertsbreite der Beugungsreflexe bestimmt werden.

Derartige Messungen sind sowohl bei Raum- als auch bei höheren Temperaturen möglich. Für die Untersuchung des Phasenbestandes eines Materiales bei erhöhten Temperaturen wird die zu untersuchende Substanz durch Stromfluss durch den metallischen Probenträger auf eine gewünschte Temperatur erwärmt.

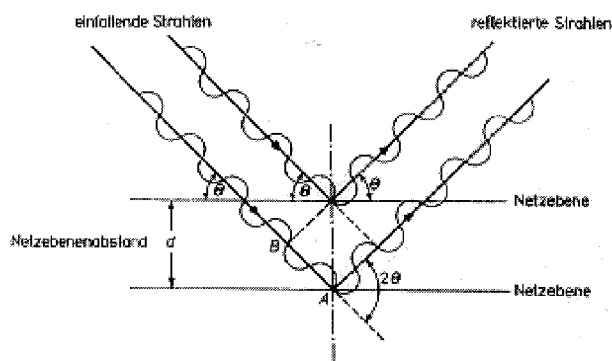


Abbildung 4.7: Beugung von Röntgenstrahlung nach dem Braggschen Reflexionsmodell /Wei89/

Alle Untersuchungen in dieser Arbeit

wurden an polykristallinen Proben an Luft vorgenommen, wobei es sich entweder um Pulverproben oder um plasmagespritzte Schichten handelte. Für die Analysen bei Raumtemperatur stand ein „Siemens D500“-Gerät, das mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge $1,5406\text{\AA}$ betrieben wurde, zur Verfügung. Es wurde stets der Winkelbereich (2θ) von 20° bis 70° in $0,01^\circ$ -Schritten untersucht. Die Hochtemperaturmessungen wurden an einem „Siemens D5000“-Gerät vorgenommen. Es wurde wiederum $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung benutzt. Beim beheizbaren Probenträger handelte es sich um ein Pt-Band. Der vermessene Winkelbereich (2θ) wurde den jeweiligen Problemstellungen angepasst. Die Messzeit ist bei Analysen bei hoher Temperatur limitiert, da ab etwa 350°C ein Einschluss der Pulverpartikel in das Heizband beginnt, was zu immer stärkeren Pt-Reflexen und sich damit abschwächenden Signalen des zu untersuchenden Materiales führt. Dieser Einschluss wird durch Verdampfen von Pt des Heizbandes und Niederschlag dieses Gases an der Oberfläche der Probenpartikel bewirkt.

Sowohl bei Raum- als auch bei Hochtemperaturuntersuchungen sind Phasenkonzentrationen von weniger als etwa drei Prozent bei den verwendeten Parametern mit dieser Methode nicht nachweisbar.

Raumtemperaturanalysen wurden nach jeder Synthese eines neuen Materiales durchgeführt, um Aufschluss über den Phasenbestand zu erlangen. Bei vorliegender Einphasigkeit der Materialien wurden die Gitterkonstanten errechnet. Ferner wurden sprühgetrocknete Pulver und plasmagespritzte Wärmedämmschichten auf ihren Phasenbestand untersucht.

Die Hochtemperaturröntgendiffraktometrie wurde eingesetzt, um die Änderung des Phasenbestandes der Materialien GZ00 und LZ30Gd zwischen Raumtemperatur und 1020°C in 100K -Schritten sowie die von EZ00 und LZ50Eu zwischen 100°C und 400°C in 10K -Schritten zu untersuchen. Bei der Analyse von GZ00 und LZ30Gd wurde zunächst der Winkelbereich (2θ) von 25° bis 75° in $0,02^\circ$ -Schritten untersucht. Anschließend wurden Einzelmessungen starker Reflexe durchgeführt, um große reflexfreie Bereiche des Spektrums

zu ignorieren und damit die Messzeit besser auszunutzen. Die Analyse von EZ00 und LZ50Eu erfolgte in einem Winkelbereich (2Θ) von 25° bis 85° ebenfalls in $0,02^\circ$ -Schritten. Die Röntgenbeugungsmethode ist an dieser Stelle erwähnt worden, weil anhand der damit errechneten Gitterkonstanten unter Zuhilfenahme der molaren Masse des jeweiligen Stoffes dessen theoretische Dichte bestimmt werden kann, die für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von essentieller Bedeutung ist.

4.3.1.2 DSC-Methode

Mit der DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry) kann die spezifische Wärmekapazität eines Materiales bestimmt werden. Die sich in einem Tiegel befindende Probe wird gemeinsam mit einem leeren zweiten Tiegel durch lineare Änderung der Umgebungstemperatur aufgeheizt, wobei die beiden Tiegeltemperaturen unabhängig voneinander mit zwei Thermoelementen gemessen werden. Eine Enthalpieänderung als Folge eines Stoffumwandlungsprozesses oder einer Wärmekapazitätsdifferenz des Probenmateriales führt zu einer Temperaturdifferenz zwischen den beiden Tiegeln dieses Zwillingssystems. Die ausgetauschte Wärmemenge ist der Temperaturdifferenz proportional. Für die Kalibration des Gerätes wird zunächst die Temperaturdifferenz von zwei leeren Tiegeln und anschließend die zwischen einem leeren und einem ein Referenzmaterial enthaltenden Tiegel gemessen. Unter Verwendung der so erhaltenen Nulllinie ist eine quantitative Analyse des Probenmateriales möglich. Ungenauigkeiten ergeben sich im Temperaturbereich oberhalb von etwa 1000°C , wo die Wärmeübertragung durch Strahlung eine zunehmende Rolle spielt. Die zur Bestimmung der c_p -Werte benutzte Temperaturdifferenz zwischen den beiden Tiegeln des Systems wird durch Thermoelemente, also durch konduktiv übertragene Wärme gemessen. Zunehmender Wärmeaustausch des Probenmateriales über Strahlung bei steigender Temperatur wird jedoch zu immer größeren Ungenauigkeiten den mit den Thermoelementen konduktiv gemessenen Tiegeltemperaturen führen.

Die Messungen in dieser Arbeit wurden ausnahmslos an Proben aus kalt-gepresstem Pulver beim DLR in Köln und am IWW2 im Forschungszentrum Jülich vorgenommen. In beiden Fällen wurde ein „Netzsch DSC404“-Gerät verwendet. Alle Messungen erfolgten an Luft zwischen Raumtemperatur und 1400°C mit einer Heizrate von $20\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ während der Heizphase. Die Probenmasse betrug zwischn 50 und 100mg. Als Referenzmaterial wurde Saphir verwendet.

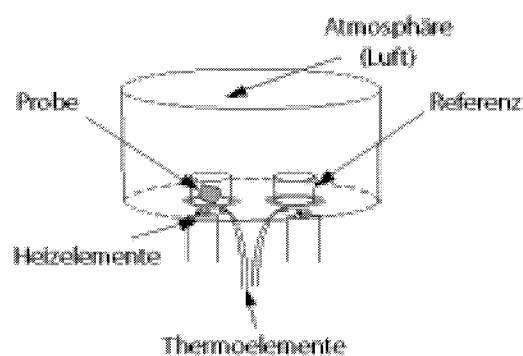


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der DSC-Methode

Für die Substanzen NZ00, LZ30Nd, LZ30Eu, GZ00, LZ30Gd und LZ10Ta wurden die Messungen zunächst in Al_2O_3 -Tiegeln durchgeführt. Aufgrund fragwürdiger Ergebnisse wurden die Messungen für LZ30Eu, GZ00 und LZ30Gd in Pt-Tiegeln wiederholt. Um Aufschluss über den Einfluss des Tiegelateriales auf die Messwerte zu erlangen, wurde für

LZ30Gd eine systematische Untersuchung unter Verwendung verschiedener Tiegelmateriale durchgeführt. Es wurden Messungen dieses Materiales in Al_2O_3 -Tiegeln, Al_2O_3 -Tiegeln mit Pt-Hülle und Pt-Tiegeln durchgeführt. Dabei wurden Messungen des Referenzmateriales sowohl vor als auch nach den Probenuntersuchungen vorgenommen, um die zeitliche Stabilität des Messsystems zu untersuchen. Außerdem wurden, ebenfalls zur Vermeidung systematischer Fehler, zwei Referenzkörper gegeneinander vermessen.

Die Messung von GZ00 wurde in einem Pt-Tiegel fünfmal nacheinander durchgeführt, wobei die Probe stets im Tiegel verblieb. Auf diese Weise wurden Erkenntnisse über die Streubreite der Messwerte beim DSC-Verfahren erlangt. Die Proben LZ50Eu und LZ4Ca wurden ausschließlich im Pt-Tiegel untersucht. Dabei wurde die Messung von LZ4Ca siebenmal in Folge durchgeführt, womit beim Aufheizen auftretende Veränderungen des Materiales detektiert und deren Abhängigkeit von der Anzahl der durchlaufenden Heizzyklen untersucht wurde.

4.3.1.3 LASER-Flash-Methode

Zur Bestimmung der Wärmediffusivität D_{th} wird die LASER-Flash-Methode eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird die ebene Oberfläche einer festen Probe des zu untersuchenden Materiales durch einen kurzen LASER-Puls um einige Kelvin erwärmt. Der dadurch geschaffene Temperaturgradient zwischen erwärmter Probenvorderseite und der Probenrückseite induziert einen Wärmefluss durch das Probenmaterial. Anhand der zeitlichen Änderung der Oberflächentemperatur der Probenrückseite und der Dicke x des Probenkörpers kann die Wärmediffusivität errechnet werden.

Herrschen in einem Probenkörper zeitliche und örtliche Temperaturunterschiede, so kann durch Anwendung des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik die Wärmediffusivität D_{th} mit diesen zeitlichen und örtlichen Ableitungen durch die allgemeine Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_{th} \cdot \nabla^2 T \quad (\text{Gleichung 4.4})$$

verknüpft werden /Par75/. Für homogene Proben mit planparallelen Stirnflächen kann die Wärmediffusivität D_{th} aus der Zeit $t_{1/2}$, in der die Temperatur der Probenrückseite die Hälfte ihres maximalen Wertes erreicht hat, und der Probendicke x errechnet werden.

$$D_{th} = \frac{1,37 \cdot x^2}{\pi^2 \cdot t_{1/2}} \quad (\text{Gleichung 4.5})$$

Gleichung 4.5 gilt, solange die Dauer des Energieeintrages mindestens eine Größenordnung kleiner ist als die Zeit bis zum Erreichen des Temperaturmaximums an der Probenrückseite /Par75/.

Ein großer Teil der Messungen wurden an einem „Port Washington Theta“-Gerät am Forschungszentrum Jülich durchgeführt, welches mit einem Nd-Glas-LASER mit einer Wellenlänge von 1.064nm ausgestattet ist. Die Dauer eines LASER-Pulses betrug 1ms. Die zeitliche Entwicklung der Temperatur an der Probenrückseite wurde mit einem Infrarotdetektor registriert. Alle Messungen wurden von Raumtemperatur bis 1400°C im Vakuum durchgeführt. Die Wärmediffusivitäten wurden mit einem Algorithmus errechnet, der in erster Linie konduktive Wärmeübertragung als relevanten Mechanismus berücksichtigte, also primär nach den Gleichungen 4.4 und 4.5 arbeitete. Wärmeübertragung durch Strahlung konnte dabei nur als Korrektur einer Randbedingung in die Auswertung integriert werden. Der Durchmesser des defokussierten LASER-Fleckes auf der Probenoberfläche wurde durch eine Lochblende auf etwa 4mm eingeeengt.

Aufgrund der Semitransparenz der untersuchten Materialien für Strahlung der Wellenlänge des verwendeten LASERs erfordert die Anwendung dieses Verfahrens Probenkörper mit opaker Oberfläche, da für eine sinnvolle Interpretation der Messergebnisse die Deposition der durch den LASER eingestrahlichten Energiemenge an der Probenoberfläche von essentieller Bedeutung ist. Deshalb wurden die Stirnflächen der Proben, die nach dem in Kapitel 4.2.3.1 beschriebenen Verfahren des uniaxialen Heißpressens hergestellt wurden, mit einer Schicht aus kolloidalem Graphit besprüht. Unter Verwendung derartiger graphitbeschichteter Probenkörper wurden Wärmediffusivitäten für NZ00-2, LZ30Nd-1, LZ30Nd-2, LZ30Eu-1, GZ00-1, LZ30Gd-1, LZ15Dy-2 und LZ10Ta-2 bestimmt. Die geometrischen Abmessungen und erreichten Dichten bezogen auf die theoretische Dichte der gemessenen Probenkörper sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Für NZ00-1 wurde eine Bestimmung der Dichte aufgrund der irregulären Geometrie des Probenkörpers nicht vorgenommen.

Aufgrund von Unzulänglichkeiten der erzielten Messwerte, die auf ein sukzessives Versagen der Oberflächenbeschichtung zurückgeführt worden sind, wurden Messungen an einem NZ00-Probenkörper (NZ00-4) mit Pt-beschichteten Oberflächen vorgenommen. Dabei wurden die etwa 100nm dicken Pt-Schichten durch Sputtern in Ar-Atmosphäre (0,07mbar) aufgetragen. Die Pt-Schicht wurde von einer konventionellen Graphitschicht überdeckt, um Reflexionen des eingestrahlichten LASER-Lichtes an der metallischen Pt-Oberfläche zu vermeiden.

Zur Evaluierung der Reproduzierbarkeit wurden

Probe	Durchm. [mm]	Dicke [mm]	Masse [g]	ρ/ρ_{th} [%]
NZ00-1	irregulär	2,48	1,2	
NZ00-2				
NZ00-4	10,24	2,68	1,313	92,1
NZ00-8	10,15	4,94	2,446	94,7
LZ30Nd-1	10,29	2,02	0,998	96,1
LZ30Nd-2	10,24	2,44	1,156	93,1
LZ30Eu-1	10,38	1,78	0,868	91,9
GZ00-1	10,03	2,22	1,132	92,3
LZ30Gd-1	10,21	1,85	0,910	95,0
LZ15Dy-2	10,24	2,64	1,316	97,3
LZ4Ca-2	10,17	2,33	1,101	95,7
LZ10Ta-2	10,19	2,44	1,223	98,8

Tabelle 4.4: Eigenschaften der Probenkörper für LASER-Flash-Messungen

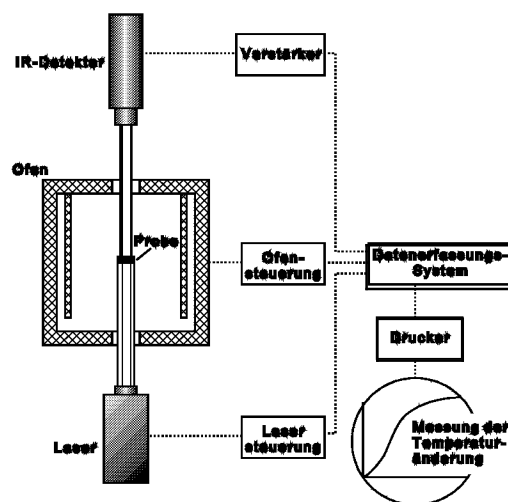


Abbildung 4.9: Schema einer LASER-Flash-Anlage

die Messungen von NZ00 sowohl für Graphit- als auch für Pt-Graphit-Beschichtungen an einer baugleichen Anlage im Forschungszentrum Karlsruhe wiederholt, wobei die gleichen Probenkörper bei den gleichen Parametern wie zuvor in Jülich vermessen wurden.

Darüberhinaus wurden Wärmediffusivitätswerte für NZ00-8 und LZ30Nd-1 bei Verwendung eines CO₂-LASERs gewonnen. Der Vorteil der Verwendung dieses LASERs, der Strahlung einer Wellenlänge von 10,6µm aussendet, war die Möglichkeit auf jegliche Oberflächenbeschichtung der Probenkörper zu verzichten, weil die zu untersuchenden Materialien für Strahlung dieser Wellenlänge nicht transparent sind. Diese Messungen wurden am Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA) in Châtillon, Frankreich durchgeführt, wobei ebenfalls ein Infrarotdetektor zur Registrierung der zeitlichen Entwicklung der Oberflächentemperatur der Probenrückseite verwendet wurde. Die Messungen wurden im Vakuum bei einer LASER-Pulslänge von 10ms für LZ30Nd und 20ms für NZ00 durchgeführt. Die LASER-Pulslängen wurden den Probendicken angepasst und konnten daher für den dickeren NZ00-Probenkörper größer gewählt werden.

Um die Vermutung, die als unzulänglich betrachteten Messwerte im Hochtemperaturbereich der Messungen an graphitbeschichteten Proben könnten durch eine vermehrte Wärmeübertragung durch innere Strahlung hervorgerufen worden sein, zu überprüfen, wurde der Rohdatensatz der mit Graphitbeschichtung gemessenen Probe NZ00-2 einem speziellen an der Universität Würzburg entwickelten Auswertalgorithmus für semitransparente Medien /Meh98/ unterworfen.

Weiter wurden zur Untersuchung des oben erwähnten Versagens der Graphitbeschichtung der Proben während des Messvorganges dichte Al₂O₃-Körper auf die gleiche Art wie die für die LASER-Flash-Messungen verwendeten Proben beschichtet und im Vakuum fünf Stunden bei einer Temperatur von 1400°C ausgelagert. Darüberhinaus wurden vier weitere Al₂O₃-Körper mit verschiedenen Beschichtungen den gleichen Bedingungen ausgesetzt. Bei diesen Schichttypen handelte es sich um mit einem Pinsel aufgetragenes Leitplatin, gepinseltes Leitplatin mit zusätzlicher Graphitschicht, gesputtertes Platin und gesputtertes Platin mit zusätzlicher Graphitschicht. Nach der Auslagerung wurden diese Proben licht- und rasterelektronenmikroskopisch sowohl in Aufsicht als auch in Querschliff und Bruchfläche untersucht. Ein weiterer Satz derartig beschichteter Proben wurde, ohne eine Temperaturbehandlung erfahren zu haben, als Referenz untersucht. Die Resultate dieser Experimente führten zur Verwendung von gesputtertem Platin mit zusätzlicher konventioneller Graphitschicht als Mittel zum Erreichen opaker Oberflächen der LASER-Flash-Probenkörper.

Die Wärmediffusivität D_{th} wird zusammen mit der spezifischen Wärmekapazität c_p und der theoretischen Dichte ρ_{theor} zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ herangezogen. Diese ergibt sich damit zu

$$\lambda(T) = D_{th}(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho_{theor}(T) \quad (\text{Gleichung 4.6})$$

und hängt wie die Wärmediffusivität D_{th} , die spezifische Wärmekapazität c_p und die theoretische Dichte ρ_{theor} von der Temperatur ab. Die theoretische Dichte ist aufgrund der durch die thermische Ausdehnung hervorgerufenen Änderung der Kristallgitterkonstanten temperaturabhängig.

4.3.1.4 Dilatometrie

Mit Hilfe der Dilatometrie wird die temperatur- oder die zeitabhängige Längenänderung eines Probenkörpers bestimmt. Die zwischen einem festen und einem beweglichen Stempel gelagerte Probe wird mit einem definierten Temperaturprogramm aufgeheizt oder bei einer gewissen Temperatur eine bestimmte Zeit ausgelagert und verschiebt infolge ihrer Längenänderung den beweglichen Stempel. Anhand der Größe dieser Verschiebung während der Heizphase kann der Wärmeausdehnungskoeffizient des Probenmaterials bestimmt werden, wobei zur quantitativen Analyse die Messung der Eigendehnung des Systems oder die von Referenzmaterialien notwendig ist. Bei isotherm ausgelagerten Proben kann durch die Verschiebung des Stempels die Sinterschrumpfung bestimmt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Wärmeausdehnungskoeffizienten aller untersuchten Materialien (siehe Kapitel 4.1.1) sowohl mit einem „Netzsch 402E“-Gerät als auch mit einer „Setaram SetSys-16-TMA“-Apparatur bestimmt. In beiden Fällen wurden in der Regel 25mm lange Proben verwendet, die nach dem in Kapitel 4.2.3.2 erläuterten Verfahren hergestellt worden sind. Die Messungen mit dem Netzsch-Gerät wurden an Luft durchgeführt, Während die Analysen mit dem Setaram-Gerät im Vakuum stattfanden. Die Proben wurden stets mit einer Heizrate von $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ von Raumtemperatur bis 1400°C erwärmt und mit der gleichen Rate wieder abgekühlt. Die Haltezeit bei der Maximumtemperatur betrug 30min. Neben der verwendeten Atmosphäre waren weitere wesentliche Unterschiede zwischen den beiden Systemen die Einbaulage der Probe, die im „Netzsch“-Gerät horizontal und im „Setaram“-Gerät vertikal ist, und die Verwendung von Referenzmaterialien. Für die Berechnung der Wärmeausdehnungskoeffizienten aus den Messungen am „Netzsch“-Gerät waren zusätzliche Messungen an den zwei Referenzmaterialien Saphir und Edelstahl notwendig, während am „Setaram“-Gerät nur eine probenlose Messung der Eigendehnung des Systems erforderlich war.

Das Sinterverhalten plasmagespritzter NZ00- und LZ50Eu-Schichten wurde im „Netzsch“-Gerät untersucht. Dazu wurden vom Substrat abgelöste ebene Schichten verschiedener Länge 10h an Luft bei einer bestimmten Temperatur ausgelagert und die Sinterschrumpfung in Form der Längenänderung in Stempelrichtung gemessen. Die Heizrate betrug wiederum $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Für LZ50Eu wurde die Sinterschrumpfung bei 1200°C bestimmt; für NZ00 für 1200°C , 1250°C und 1350°C .

4.3.2 Mechanische Eigenschaften – Elastizitätsmodul

Eine wichtige Größe zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften eines Materiales ist dessen Elastizitätsmodul (E-Modul). Nach dem Hooke'schen Gesetz

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{E} \cdot \frac{F}{A} \quad (\text{Gleichung 4.7}),$$

das im eindimensionalen Fall eine Verbindung zwischen relativer Dehnung $\Delta l/l$ und mechanischer Spannung F/A in einem Festkörper herstellt, ist der E-Modul ein Maß für die Steifigkeit eines Materiales.

E-Module können unter anderem durch Mikroindentermessungen bestimmt werden. Durch den Eindruck einer Diamantpyramide beim Aufbringen einer definierten Kraft wird eine Verformung des Materiales herbeigeführt. Diese Verformung besteht aus plastischen und elastischen Anteilen, wovon die plastische Verformung irreversibel ist und sich der elastische Anteil des Eindrucks bei Entlastung zurückbildet. In Abbildung 4.10 ist zu erkennen, dass die elastische Wirkung bei der Entlastung nur in der Nähe der maximalen Prüfkraft gegeben ist. Aus diesem Grunde wird für die Bestimmung des E-Moduls eine Tangente an die Entlastungskurve gelegt ($B \rightarrow C'$). Die Tiefe des zurückbleibenden plastischen Eindrucks h_{plast} ist in Abbildung 4.10 als Strecke A-C dargestellt. Der Zusammenhang zwischen Prüfkraft, Eindruckgeometrie und E-Modul wird durch

$$\frac{\Delta F}{\Delta h} = \frac{2E_{\text{gem}}}{1-\nu_{\text{gem}}^2} \cdot \sqrt{\frac{26,43}{\pi}} \cdot h_{\text{plast}} \quad (\text{Gleichung 4.8})$$

hergestellt /Dua98/, wobei ν_{gem} die gemeinsame Querkontraktionszahl von Material und Diamantspitze ist und die Zahl 26,43 eine Konstante für Pyramiden mit quadratischer Grundfläche. Dem Einfluss der Verformung der Eindruckpyramide während der Messung wird durch Berücksichtigung von E-Modul E_D und Querkontraktionszahl ν_D des Diamanten Rechnung getragen /Dua98/ durch

$$\frac{1-\nu^2}{E} = \frac{1-\nu_{\text{gem}}^2}{E_{\text{gem}}} - \frac{1-\nu_D^2}{E_D} \quad (\text{Gleichung 4.9}).$$

Die Mikroindentermessungen in dieser Arbeit wurden mit einem „Fisherscope H100C“-Gerät nach DIN 50359-1 bei Raumtemperatur im IWV 2 des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Die Prüfkraft F wurde dabei kraftgeregelt zwischen 0 und 1000mN aufgebracht, während die Eindringtiefe

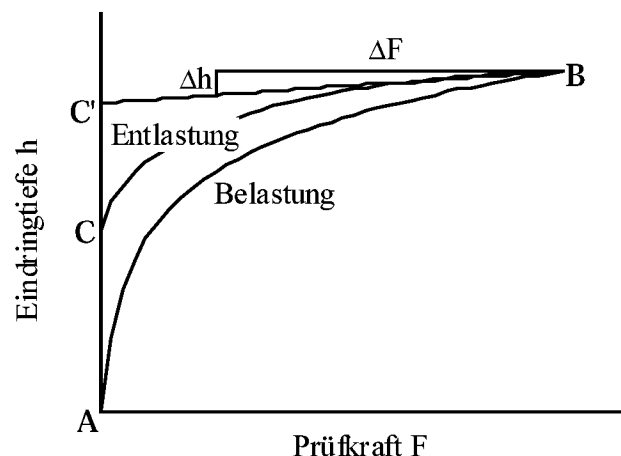


Abbildung 4.10: Be- und Entlastungskurven bei Mikroindentermessungen (schematisch)

computerunterstützt gemessen wurde. Verwendet wurde eine Vickers-Diamantpyramide mit einem definierten Spitzenwinkel von 136° . Alle Messungen wurden an nahezu vollkommen dichten Probenkörpern, die nach dem in Kapitel 4.2.3.1 beschriebenen Verfahren des uniaxialen Heißpressens hergestellt wurden, vorgenommen. Auf jeder der Proben wurden zwischen 25 und 259 Eindrücke gesetzt, um statistischen Streuungen Rechnung tragen zu können. Die Auswertung der Messungen geschah mit Hilfe von Weibullverteilungen, die neben einem mittleren Wert des E-Modules eine Aussage über die Streuung der Messwerte zulassen.

4.3.3 APS-Partikel-Untersuchung

Die Mikrostruktur einer plasmagespritzten Schicht wird, wie in Kapitel 4.2.1 erläutert, maßgeblich vom Zustand der Partikel im Augenblick der Abscheidung beeinflusst. Insbesondere die Temperatur und die Geschwindigkeit der mehr oder minder schmelzflüssigen Teilchen haben eine Auswirkung auf die Porosität der gebildeten Schicht. Für die Optimierung des Plasmaspritzprozesses hinsichtlich der Abscheidung einer Schicht mit definierter Mikrostruktur ist es demzufolge von Vorteil, die Eigenschaften der Partikel am Ort des Auftreffens auf das Substrat zu kennen und diese durch Variationen der Anlagenparameter zu beeinflussen. Die Zahl dieser zu variierenden Parameter bei der Optimierung des Plasmaspritzprozesses verringert sich damit, da ein gewisser Partikelzustand mit verschiedenen solcher Anlagenparameter erreicht werden kann. Insbesondere erlangt man Kenntnis davon, welcher Parameter in welcher Weise und in welcher Stärke den Zustand der Partikel beeinflusst.

Der Einsatz eines „DPV2000“-Gerätes der Firma „Tecnar“ ermöglicht die Messung von Temperatur, Geschwindigkeit und Durchmesser einzelner in der Plasmaflamme aufgeschmolzener Partikel. Die Durchführung der Messungen erfordert die Kenntnis der Dichte und des D_{50} -Wertes des verwendeten Pulvers.

Die Messung der Partikeltemperatur erfolgt mittels eines sogenannte Zweifarbenpyrometers. Dabei wird die Temperatur aus den Emissionsspektren der Partikel bei zwei verschiedenen Wellenlängen bestimmt, wobei ein von der Wellenlänge unabhängiges Emissionsverhalten vorausgesetzt wird. Der Fehler der Temperaturmessung wird mit 3% angegeben.

Die Messung der Geschwindigkeit der Einzelpartikel geschieht mit Hilfe einer Doppelspaltblende, hinter der die Teilchen vorbeifliegen, wobei das Passieren jedes der beiden Schlitze zu einem Messsignal des auf die Blende gerichteten Infrarotdetektors führt. Der zeitliche Abstand der zu einem Ereignis gehörenden Signale ist bei festem Schlitzabstand ein Maß für die Geschwindigkeit der Partikel. Die Form der beiden Signale wird benutzt, um sicherzustellen, dass beide zu ein und demselben Partikel gehören. Die systematischen Abweichungen dieser Messung betragen maximal 0,5%.

Die Bestimmung der Größe der Einzelpartikel erfolgt über die Messung der von ihnen emittierten Strahlungsintensität. Je größer die dem Meßgerät entgegengestellte Oberfläche ist, desto größer ist bei einer bestimmten Temperatur die abgegebene Strahlungsmenge. Der daraus errechnete Wert der Partikelgröße ist jedoch nur als ungefähre Größe zu betrachten, da

die für die Berechnung vorausgesetzten Bedingungen, dass alle Partikel kugelig sind und unabhängig von ihrer Größe stets den gleichen wellenlängenunabhängigen Emissionskoeffizienten haben, nicht notwendigerweise vollständig erfüllt sein müssen. Demzufolge ist der vom Gerätehersteller angegebene Fehler dieser Messungen mit 7 bis 15% relativ groß.

Für diese Arbeit wurden DPV-2000-Messungen für NZ00 bei verschiedenen Abständen vom Pulverinjektionsort durchgeführt. Bei den gleichen Abständen wurden anschließend Beschichtungen von metallischen Substraten durchgeführt. Es wurde der Zustand der Partikel im Zentrum des Flammenquerschnitts untersucht. Prinzipiell ist ein Rastern des kompletten Plasmaflammenquerschnitts möglich, was zur Kenntnis über die Partikelzustände in der gesamten untersuchten Ebene führt. Auf diese zeitaufwendigen Messungen wurde verzichtet, weil während der Messung keine Beschichtung möglich ist und das für die Messung verwendete Pulver verloren ist.

4.3.4 Untersuchung von Schichten

4.3.4.1 Thermozykliertests

Turbinenschaufeln sind während ihres Einsatzes thermischen Wechselbelastungen ausgesetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von metallischem Grundwerkstoff und keramischer Deckschicht gerät das Wärmedämmschichtsystem bei derartigen Belastungen unter mechanische Spannung, die in letzter Konsequenz für ein Versagen der Bauteile mit verantwortlich ist. Die Untersuchung des thermozyklischen Verhaltens eines Wärmedämmschichtsystems gehört deshalb zu den grundlegenden Charakterisierungsschritten bei der Evaluierung eines neuen Systems.

Zur Untersuchung dieses Thermoschockverhaltens plasmagespritzter Wärmedämmschichten stand ein

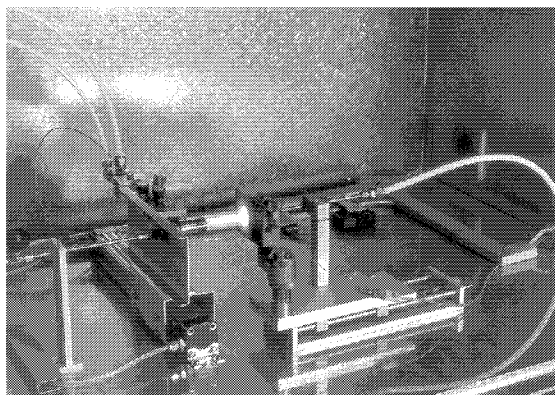


Abbildung 4.11: Teilansicht eines Thermozyklierstandes

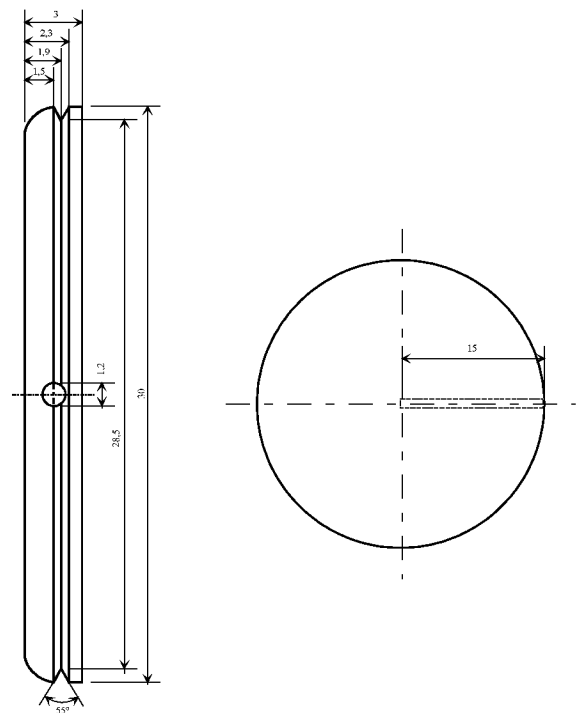


Abbildung 4.12: Technische Skizze einer Thermozyklierprobe

Thermozyklrierstand zur Verfügung, in welchem planare Proben einer thermischen Wechselbelastung ausgesetzt werden (Abbildung 4.11). Dabei wird während der Heizphase die beschichtete Probenvorderseite durch eine Erdgasbrennerflamme erhitzt, während die Probenrückseite mit Pressluft gekühlt wird. Während der Kühlphase werden sowohl Probenvorder- als auch Probenrückseite mit Pressluft gekühlt. Die Flamme erhält durch die Bauweise des Brenners eine Form, die nahezu die gesamte Oberfläche der Probe möglichst gleichmäßig erwärmt. Der Wechsel zwischen Heiz- und Kühlphasen erfolgt sehr schnell durch das pneumatische Bewegen eines Schlittens, auf welchem der Brenner befestigt ist. Gleichzeitig wird dadurch die Pressluftdüse freigegeben oder verdeckt, die die Probenvorderseite kühlt. Durch Wahl geeigneter Oberflächentemperaturen und Temperaturgradienten im Schichtsystem können die thermischen Bedingungen in innengekühlten Turbinenschaufeln simuliert werden. Die Temperaturen und damit der sich einstellende Temperaturgradient zwischen Vorder- und Rückseite der Probe wird durch Variationen der Brennergas- und Druckluftströme eingestellt. Die Messung der Temperatur der beschichteten Seite geschieht mit Hilfe eines Pyrometers, das Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 8 und 11,5 μm detektiert, während die Temperatur des Substrates mit einem Thermoelement in einer seitlichen Bohrung gemessen wird. Die für die Thermozyklrierproben verwendete Probengeometrie ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Die an Probenvorder- und Rückseite gemessenen Temperaturen werden aufgezeichnet und zur Bestimmung der tatsächlichen mittleren Werte und der weiteren Auswertung des Experimentes herangezogen.

In allen durchgeführten Thermozyklierversuchen betrug die Länge eines Zyklus‘ sieben Minuten, wobei fünf Minuten auf die Heizphase und zwei Minuten auf die Kühlphase entfielen. Es wurden zwei verschiedene Versuchsprogramme angewandt, die sich in den eingestellten Temperaturen unterschieden. Zum einen wurde eine Oberflächentemperatur von etwa 1250°C und eine Substrattemperatur von etwa 970°C gewählt, zum anderen betrugen diese Temperaturen 1350 bzw. 1020°C. Die Einstellung des damit festgelegten Temperaturgradienten erwies sich insbesondere bei den Versuchen mit höheren Temperaturen teilweise als schwierig, was zu Abweichungen von den genannten Temperatursollwerten führte. Alle Versuche dauerten bis zum Versagen der Proben an. Beim Versagen der Proben durch Abplatzen von Teilen der keramischen Schicht ändert sich in der Regel die Temperatur an dieser Stelle aufgrund des plötzlich veränderten Wärmeflusses durch das Schichtsystem. Tritt der versagensrelevante Fehler der Proben im vom Pyrometer erfassten zentralen Bereich der keramischen Schicht auf, so ist die den Versuch steuernde Regeleinheit in der Lage, den Versuch zu beenden. Die Anzahl der Zyklen bis zum Fehler ist dann genau bekannt. Bei Versagen am Rande der Schicht läuft der Versuch weiter und nur eine visuelle Betrachtung der Probenoberfläche mit folgender manueller Abschaltung der Flamme stoppt den Versuch. In diesem Falle kann die Anzahl der Zyklen bis zum Versagen nicht genau angegeben werden.

Den Thermozyklierversuchen schließt sich eine lichtmikroskopische Untersuchung (siehe Kapitel 4.3.4.3) der Mikrostruktur der versagten Proben am Querschliff an. Dazu werden die Proben in Epoxidharz eingebettet, an der gewünschten Stelle getrennt und die Schnittfläche poliert. Im allgemeinen werden sowohl das Zentrum einer jeden Probe als auch die

Schadstelle auf diese Weise untersucht. Dabei werden die Dicken der TGO und der Al-Verarmungszone der Haftvermittlerschicht bestimmt. Zur genaueren Untersuchung von Grenzflächen und Zwischenschichten wurden zusätzlich rasterelektronenmikroskopische Betrachtungen angestellt.

4.3.4.2 Quecksilberporosimetrie

Durch die Anwendung poröser Strukturen wird das thermische Isolationsvermögen einer Wärmedämmschicht deutlich erhöht. Poren und Mikrorisse führen zu einer Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit und zu einer größeren Dehnungstoleranz. Dem entgegen steht eine mit steigender Porosität abnehmende mechanische Stabilität der Schichten, weswegen die maximale Porosität beim Einsatz von YSZ in Turbinen in der Regel auf etwa 15% begrenzt ist [Sie99]. Aus diesen Gründen stellt die Porosität einen sehr wichtigen Kennwert bei der Beurteilung eines Wärmedämmschichtsystems dar.

Ein probates Mittel zur Bestimmung der Porosität von abgelösten plasmagespritzten Wärmedämmschichten ist die Methode der Quecksilberporosimetrie. Dabei wird die zu untersuchende Schicht beispielsweise durch Auflösen des Stahlsubstrates in HCl separiert, dann getrocknet, gewogen und in ein Gefäß mit Quecksilber gegeben. Da Quecksilber eine schlecht benetzende Flüssigkeit ist, dringt sie nur wenig in die Poren des porösen Materials ein. Wird ein Druck auf das Probe und Quecksilber enthaltende Gefäß ausgeübt, so werden mit steigendem Druck immer kleinere Poren mit Quecksilber gefüllt. In den hier verwendeten Geräten „Pascal 140“ und „Pascal 440“ der Firma „Fisons Instruments“ wird die Änderung des Füllhöhenstandes des Quecksilbers mit zunehmendem Druck im Gefäß registriert und daraus das spezifische Porenvolumen V_{spez} (Porenvolumen je Probenmasse) bestimmt. Im Niederdruckteil des verwendeten Gerätes können bei Drücken zwischen $7,5 \cdot 10^3$ Pa und $4 \cdot 10^5$ Pa Poren von etwa $100 \mu\text{m}$ bis $1,8 \mu\text{m}$ nachgewiesen werden. Der Hochdruckteil ermöglicht bei Drücken zwischen 10^4 Pa und $4 \cdot 10^8$ Pa den Nachweis von Poren bis zu einem minimalen Radius von $1,8 \text{ nm}$. Mit dieser Methode ist freilich nur die offene Porosität erfassbar, was jedoch kein Nachteil ist, da die Kavitäten in der charakteristischen Mikrostruktur plasmagespritzter Wärmedämmschichten fast ausschließlich als offene Porosität vorliegen.

Die Porosität P wird unter Zuhilfenahme der theoretischen Dichte ρ_0 des Probenmaterials aus dem gemessenen spezifischen Porenvolumen V_{spez} errechnet, wobei der Zusammenhang

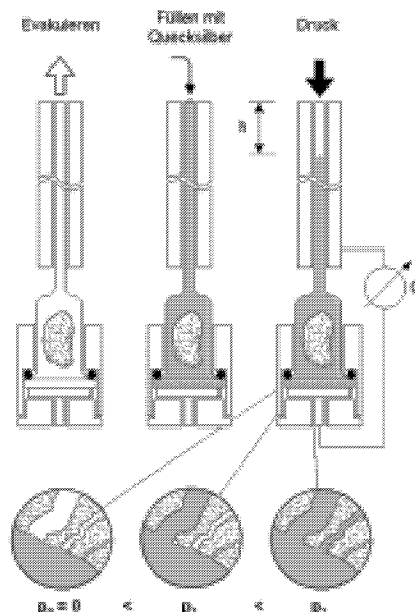


Abbildung 4.13: Arbeitsprinzip der Quecksilberporosimetrie (Quelle: Fraunhofer Institut für Bauphysik)

Die Porosität P wird unter Zuhilfenahme der theoretischen Dichte ρ_0 des Probenmaterials aus dem gemessenen spezifischen Porenvolumen V_{spez} errechnet, wobei der Zusammenhang

$$P = \frac{1}{1 + \frac{1}{V_{spez} \cdot \rho_0}} \quad (\text{Gleichung 4.10})$$

angewendet wird. Wird die Porosität eines Zweischichtsystems untersucht, so muss ρ_0 durch eine „gemeinsame“ Dichte ρ_{gem} ersetzt werden, die sich aus den Dichten der beiden verwendeten Materialien und den Dicken beider Schichten nach

$$\rho_{gem} = \frac{\rho_1 \cdot h_1 + \rho_2 \cdot h_2}{h_1 + h_2} \quad (\text{Gleichung 4.11})$$

bestimmen lässt. Bei YSZ enthaltenden Zweilagensystemen wurde für dessen theoretische Dichte $6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ angesetzt /Vaß00/.

Für die Porositätsmessungen an plasmagespritzten NZ00- und LZ50Eu-Schichten wurden jeweils Probenstücke mit Massen zwischen 0,27g und 1,01g benutzt. Dabei wurde stets ein einzelnes zusammenhängendes Stück untersucht, um Fehler, die sich durch Porosität vortäuschende Spalten zwischen den Probenstücken ergeben, zu vermeiden.

4.3.4.3 Mikroskopie

Lichtmikroskopische Untersuchungen der Mikrostruktur plasmagespritzter Schichten und der Morphologie sprühgetrockneter Pulverpartikel wurden mit einem „Olympus PMG3“-Mikroskop durchgeführt. Die bis zu 1000-fach vergrößerten Ausschnitte der betrachteten Probe wurden mit einer 2/3“-Digital-Farbkamera „ProRes 3008“ aufgenommen und für weitere Bearbeitungen elektronisch gespeichert. Untersuchungen wurden sowohl an eingebetteten und quergeschliffenen Proben mit polierter Oberfläche als auch an losen Pulverpartikeln vorgenommen. Eine spezielle Software ließ Vermessungen an den aufgenommenen Bildern im Mikrometerbereich zu. Auf diese Weise wurden an Querschliffen thermozyklierter Proben die Dicken von TGO und Al-Verarmungszone der Haftvermittlerschicht bestimmt.

Die Querschliffe der thermozyklierten Proben mit nanokristallinen Zwischenschichten (siehe Kapitel 4.2.2) sowie die der NZ00-YSZ- und LZ50Eu-YSZ-Zweilagensysteme wurden darüberhinaus mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht, um örtlich besser aufgelöste Informationen der jeweiligen Grenzschichtbereiche zu erlangen. Für die Untersuchungen wurde ein „LEO1530-Gemini“-REM-Gerät benutzt, das mit einer Beschleunigungsspannung von 15kV betrieben wurde und eine bis zu 500.000fache Vergrößerung möglich macht. Die Auflösung mit den verwendeten Sekundär- und Rückstreuelektronendetektoren liegt bei etwa 1nm. Ein energiedispersives Spektrometer (EDS), das die durch den Elektronenbeschuss angeregte elementabhängige Röntgenstrahlung der Probe misst, macht qualitative und semiquantitative Elementanalysen eines wählbaren Oberflächenbereiches oder entlang einer Linie möglich. Dabei beträgt das Anregungsvolumen

etwa $1\text{ }\mu\text{m}^3$. Die aufgenommenen Bilder werden auch hier elektronisch gespeichert und stehen für die weitere Auswertung zur Verfügung.

Die Querschliffe der untersuchten Proben wurden mit $1\text{ }\mu\text{m}$ -Diamantsuspension poliert. Die erforderliche elektrisch leitende Oberfläche wurde durch Aufbringen (Sputtern) einer dünnen Pt-Schicht geschaffen.

4.3.4.4 Rutherford-Back-Scattering

Mit der Rutherford'schen Rückstreumethode (Rutherford-Back-Scattering - RBS) kann die Schichtdicke von dünnen Filmen mit einer maximalen Dicke von wenigen Mikrometern bestimmt werden. Diese Methode wurde angewendet, um die mit dem MOCVD-Verfahren abgeschiedenen YSZ-Schichten (siehe Kapitel 4.2.2.2) hinsichtlich ihrer Dicke zu untersuchen. Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist seine weitgehende Zerstörungsfreiheit der Probe verbunden mit einer weitaus größeren Genauigkeit als es die in Kapitel 4.2.2.2 beschriebene Wägemethode zulässt. Ferner sind orts aufgelöste Messungen der Schichtdicke möglich.

Beim RBS wird die Probe, die aus einem Substrat mit dem zu untersuchenden dünnen Film besteht, mit monoenergetischen Protonen oder Heliumkernen beschossen und dabei ausgenutzt, dass der Streuquerschnitt der eindringenden Partikel von der Ordnungszahl des absorbierenden Mediums abhängt und es zu einem eindringtiefenabhängigen Energieverlust dieser Teilchen kommt. Beim Beschuss der Probe mit beschleunigten Protonen oder Heliumkernen dringen diese in das Material ein und werden von dessen Atomen gebremst (Elektronenstöße und Wechselwirkung im Coulombfeld der Kerne) oder an Kernen reflektiert. Die reflektierten Partikel werden also auf ihrem Weg von der Oberfläche zum Ort der Reflexion und zurück durch Wechselwirkung mit dem umgebenden Material gebremst. Je nach innerhalb des Materiales zurückgelegter Weglänge verlieren sie dadurch mehr oder weniger Energie. Anhand des gemessenen Energiespektrums der reflektierten Teilchen, der Streuquerschnitte der einzelnen Elemente des Materiales für die verwendeten Projektilpartikel und der Dichte der Schicht kann deren Dicke berechnet werden. Partikel, die die Keramikschicht komplett durchdringen und im Substratmaterial gestreut werden, führen aufgrund des anderen Streuquerschnittes des Substrates zu einem Energiespektrum, welches gut von dem zu unterscheiden ist, das von in der Keramik gestreuten Teilchen erzeugt wird. Problematisch dabei ist eine raue Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht. Innerhalb dieses Rauigkeitsbereiches erfahren einige Projektilteilchen Streuungen an Substrat- und andere an Schichtatomen, was eine abrupte Änderung im Energiespektrum der gestreuten Partikel vereitelt. Die Schichtdicke ist damit nicht oder nur mit großen Abweichungen zu ermitteln.

Die Messungen zur Schichtdickenbestimmung der mit dem MOCVD-Verfahren abgeschiedenen YSZ-Filme wurden mit dem 2-MV-Tandem-Beschleuniger am Argonne National Laboratory in Argonne, IL, USA durchgeführt. Aufgrund der erwarteten Schichtdicke von einigen Mikrometern wurden Protonen als Projektilteilchen benutzt, da diese eine größere Eindringtiefe als Heliumkerne haben. Die Beschleunigungsspannung betrug 1MV. Für die Berechnung der Schichtdicke aus den gemessenen Energiespektren der

rückgestreuten Protonen wurde von völlig dichten Schichten ausgegangen. Das Problem der rauen Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht wurde umgangen, indem zusätzlich zu den rauen Thermozyklrierproben auch geschliffene Substrate beschichtet und anschließend einer RBS-Untersuchung unterzogen wurden.

5 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der verschiedenen in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen vorgestellt. Den ersten Teil dieses Kapitels machen die Resultate der Experimente zu Materialien mit Pyrochlorstruktur aus, den zweiten Teil bilden die bei der Untersuchung der Proben mit nanokristallinen Zwischenschichten gewonnenen Ergebnisse.

5.1 Untersuchungen zu Materialien mit Pyrochlorstruktur

Dem Fortschreiten der Arbeit chronologisch folgend sollen zunächst die Ergebnisse der Pulversynthese und die thermophysikalischen und mechanischen Eigenschaften aller untersuchten Materialien vorgestellt werden, bevor anschließend die Herstellung und Charakterisierung plasmagespritzter Schichten behandelt werden wird.

5.1.1 Pulversynthese

Die Pulversynthesen fanden alle bei 1400°C an Luft statt. Die Reaktionszeit der als Ausgangsstoffe eingesetzten stabilen Oxide betrug jeweils 24 Stunden. Jedes synthetisierte Pulver wurde röntgendiffraktometrisch untersucht, um Aufschluss über den vorliegenden Kristallphasenbestand zu erlangen. Das Ziel, ein einphasiges Material mit Pyrochlorstruktur zu erhalten, wurde bei den in Tabelle 5.1 aufgeführten Substanzen erreicht. Dabei wurde ein Material als einphasig angesehen, wenn das Röntgendiffraktogramm ausschließlich von der Pyrochlorstruktur hervorgerufene Reflexe enthielt. Aufgrund der je nach Messzeit zwischen einem und drei Prozent liegenden Nachweisgrenze der Röntgenbeugungsmethode können in sehr geringer Konzentration vorliegende Nebenphasen nicht detektiert werden.

Substanz	Gitterkonst. [Å]	th. Dichte [g·cm ⁻³]
LZ00	10,7930	6,0906
LZ15Nd	10,7845	6,1254
LZ30Nd	10,7606	6,1835
NZ00	10,6480	6,4646
LZ15Eu	10,7709	6,1735
LZ30Eu	10,7391	6,2708
LZ50Eu	10,6966	6,4030
EZ00	10,5516	6,8194
LZ15Gd	10,7752	6,1830
LZ30Gd	10,7257	6,3287
GZ00	10,5229	6,9968
LZ15Dy	10,7604	6,2255
LZ8Ta	10,7840	6,2006
LZ10Ta	10,7831	6,2250
LZ4Ca*	10,7691	6,0429

Tabelle 5.1: Gitterkonstanten und theoretische Dichten der einphasigen Substanzen mit Pyrochlorstruktur

Verunreinigungen dieser Größenordnung können so nicht ausgeschlossen werden. Ein typischen Röntgendiffraktogramm einer Pyrochlorstruktur wurde in Abbildung 3.4 gezeigt.

Tabelle 5.2 fasst die Substanzen zusammen, die nicht als einphasige Pyrochlorstruktur

Substanz	nachgewiesene Phasen		
LZ30Dy	La ₂ Zr ₂ O ₇ /Pyr.	Dy ₂ Zr ₂ O ₇ /Def.-Fl.	
LZ20Ta	La ₂ Zr ₂ O ₇ /Pyr.	La ₃ TaO ₇	ZrO ₂
LZ20Ca	La ₂ Zr ₂ O ₇ /Pyr.	La ₂ O ₃	CaZrO ₃
LZ10Ca	La ₂ Zr ₂ O ₇ /Pyr.	La ₂ O ₃	
LZ8Ca	La ₂ Zr ₂ O ₇ /Pyr.	La ₂ O ₃	
LZ5Ca	La ₂ Zr ₂ O ₇ /Pyr.	CaZrO ₃	

Tabelle 5.2: Phasenbestand der mehrphasigen Substanzen

hergestellt werden konnten und listet die entstandenen Phasen auf. Dabei wurden stellvertretend für einen bestimmten Strukturtyp chemische Formeln von in entsprechenden Kristallstrukturen auftretenden Substanzen eingesetzt. Im Falle des LZ30Dy bildet sich ein Phasengemisch aus Pyrochlor- und Defekt-Fluorid-Struktur. Eine Substitution von 20% des Zr durch Ta führte neben einer Pyrochlorstruktur zur Bildung einer Zr-freien Phase und residual vorliegendem ZrO_2 . Die Substitutionsmengen an Ca wurden sukzessive verringert, da weder die Substitution von 20% noch von 10%, 8% und 5% des La durch Ca zur ausschließlichen Ausbildung der Pyrochlorstruktur führte. Die Einwaage der Ausgangssubstanzen für LZ4Ca resultierte schließlich in einer Substanz der gewünschten Struktur. Eine chemische Analyse dieser jetzt LZ4Ca* genannten Substanz zeigte jedoch, dass nur 2,3% des La durch Ca substituiert worden waren. Da keine weiteren Produkte nachgewiesen werden konnten, lagen diese entweder in zu geringer Konzentration vor oder Ca ist während der Reaktion in die Gasphase übergegangen.

Anhand der Röntgenbeugungsreflexe der einphasigen Substanzen wurden die Gitterkonstanten der jeweiligen kubischen Strukturen bestimmt und unter Zuhilfenahme der molaren Massen die theoretischen Dichten errechnet. Diese Werte sind ebenfalls in Tabelle 5.1 enthalten. Zusätzlich sind die Werte für Lanthanzirkonat (LZ00) eingetragen. Da jedes der La substituierenden dreiwertigen Atome einen kleineren Radius als La hat, sind die Gitterkonstanten der entstehenden Substanzen kleiner als die des reinen Lanthanzirkonates. Mit steigenden Gehalten an dreiwertigen Substitutionselementen nehmen die Gitterkonstanten ab. Da die dreiwertigen Substitutionselemente darüberhinaus alle schwerer als La sind, sind die theoretischen Dichten der jeweiligen Materialien größer als die des Lanthanzirkonates und nehmen mit steigendem Gehalt der Substituenten weiter zu. Gleiches gilt für die Substitution von Zr durch Ta, da das Ta bei vergleichbarem Radius schwerer als Zr ist. Die Ca enthaltende Substanz mit Pyrochlorstruktur hat eine kleinere Gitterkonstante und aufgrund der deutlich kleineren Masse des Ca auch eine kleinere theoretische Dichte als reines Lanthanzirkonat.

5.1.2 Bestimmung der thermophysikalischen Eigenschaften

5.1.2.1 Wärmeausdehnungskoeffizient

Da die Wärmeausdehnungskoeffizienten aller in dieser Arbeit untersuchten Materialien unter Verwendung von zwei verschiedenen Dilatometern bestimmt wurden, ergeben sich für jede Substanz mindestens zwei Messkurven, die in den folgenden Abbildungen gegenübergestellt und miteinander verglichen werden sollen. Die in einigen Fällen beobachteten Besonderheiten werden neben den absoluten Werten der Wärmeausdehnungskoeffizienten im Mittelpunkt der Betrachtungen stehen. Für die Messungen wurden kalt-isostatisch gepresste und anschließend gesinterte Probenkörper verwendet (siehe Kapitel 4.2.3.2).

Abbildung 5.1 zeigt die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Nd enthaltenden Proben LZ30Nd und NZ00. Die großen Abweichungen der Messkurven unterhalb von etwa 200°C sind durch das angewendete Verfahren bedingt und keine Eigenheit der Proben. In diesem Temperaturbereich ist die Dehnung der Probenkörper noch sehr klein, was zu einem relativ

großen Fehler bei der Berechnung der relativen Längenänderung führt. Die Abweichungen oberhalb von etwa 1300°C sind auf beginnende Sinterung der porösen Probenkörper und im Falle der Messungen mit dem Netzsch-Gerät auf beginnende Unzulänglichkeiten der angewendeten Auswertemethode zurückzuführen.

Für LZ30Nd ist im gesamten untersuchten Temperaturbereich ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden mit unterschiedlichen Geräten bestimmten Wärmeausdehnungskoeffizienten auszumachen. Der Grund dafür ist insbesondere deshalb unklar, weil im Falle des NZ00 derartig große Abweichungen nicht zu verzeichnen sind. Man erwartet für die Messungen im Setaram-Gerät zunächst eine größere Fehlerbreite, da dabei für die Bestimmung der Wärmeausdehnungskoeffizienten ausschließlich eine Korrektur aufgrund einer probenlosen Messung vorgenommen wird, während der Auswertealgorithmus der Messdaten beim Netzsch-Gerät die bekannten Ausdehnungskoeffizienten zweier zertifizierter Standardmaterialien berücksichtigt. Dennoch liefern Analysen von NZ00 mit dem Setaram-Gerät im Rahmen der Fehlergrenzen, die jeweils bei etwa 10% liegen, gleiche Werte wie die aufwendiger ausgewerteten Messungen mit dem Netzsch-Gerät. Eine Wiederholungsmessung der Probe NZ00 mit dem Netzsch-Gerät bewies die Reproduzierbarkeit der Messung.

Für beide Messvarianten zeigt NZ00 einen größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als LZ30Nd.

Die in Abbildung 5.2 dargestellten Wärmeausdehnungskoeffizienten für 25mm lange LZ30Eu-Proben zeigen ab etwa 250°C im Rahmen der Fehlergrenzen annähernd übereinstimmende Werte. Die Messung mit dem Netzsch-Gerät wurde bis 1400°C ausgeführt, jedoch nur bis etwa 1200°C ausgewertet. Darüberhinausgehende Werte haben eine deutlich größere Ungenauigkeit, weil die für die Auswertung

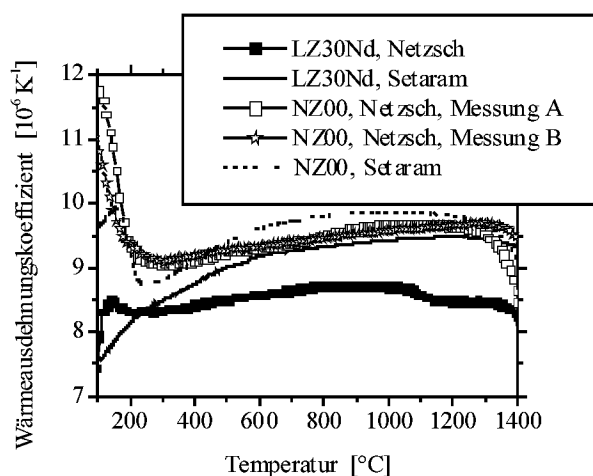


Abbildung 5.1: Wärmeausdehnungskoeffizienten von LZ30Nd und NZ00 in Abhängigkeit von der Temperatur

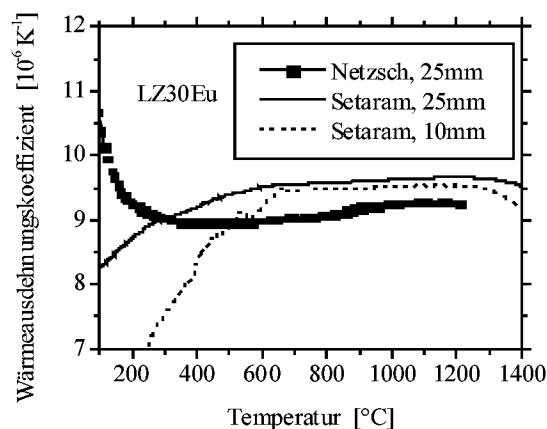


Abbildung 5.2: Wärmeausdehnungskoeffizienten von LZ30Eu in Abhängigkeit von der Temperatur

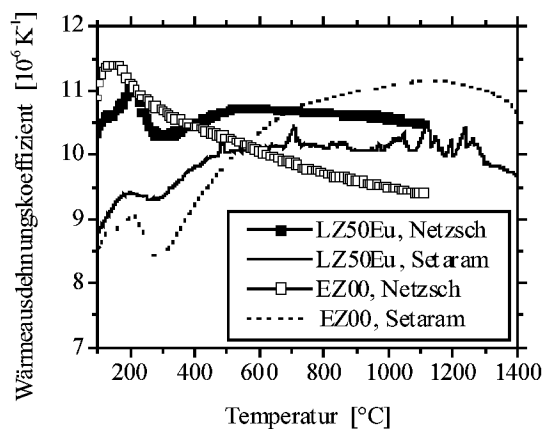


Abbildung 5.3: Wärmeausdehnungskoeffizienten von LZ50Eu und EZ00 in Abhängigkeit von der Temperatur

herangezogenen Standardmaterialien Stahl und Saphir nur bis etwa 700°C bzw. 1200°C zertifiziert sind. Die Untersuchung einer kürzeren Probe mit dem Setaram-Gerät liefert erst ab etwa 600°C mit den anderen Messungen übereinstimmende Werte. Die beobachtete Abweichung kann sicher auf die oben erwähnte Tatsache der sehr geringen absoluten Längenänderung und damit verbundenen Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der relativen Längenänderung zurückgeführt werden.

Die für LZ50Eu ermittelten Wärmeausdehnungskoeffizienten haben je nach angewandeter Messvariante insbesondere im unteren Temperaturbereich etwas unterschiedliche Werte. Noch gravierender sind die Unterschiede der ebenfalls in Abbildung 5.3 gezeigten Werte für EZ00. Für beide Materialien wurden im Temperaturbereich bis etwa 400°C deutliche Schwankungen der Messwerte festgestellt. Dieses Phänomen wurde eingehender untersucht, da Eu enthaltende Probenkörper auch an anderer Stelle interessante Effekte zeigten. Den Ergebnissen der Eu-haltige Materialien betreffenden Untersuchungen ist ein eigenes Kapitel (Kapitel 5.1.8) gewidmet, weswegen an dieser Stelle keine weitere Interpretation der Wärmeausdehnungskoeffizienten dieser Substanzen vorgenommen werden soll.

Bei den in Abbildung 5.4 dargestellten Wärmeausdehnungskoeffizienten von GZ00 zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den mit dem Netzsch- und mit dem Setaram-Gerät gemessenen Werten. Bemerkenswert ist die Unstetigkeit in der „Setaram“-Kurve zwischen 750 und 800°C. Eine Wiederholungsmessung mit einem anderen Probenkörper gleicher Zusammensetzung führte abermals zu einem solchen Verhalten. An Pulverproben durchgeführte Hochtemperaturröntgenbeugungsuntersuchungen zeigten aber zwischen 20°C und 1200°C keine Änderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten. Es wurde zwar eine mit steigender Temperatur deutlicher in Erscheinung tretende Vergrößerung der Halbwertsbreiten der Reflexe, die von der Pyrochlorüberstruktur hervorgerufen werden bei gleichzeitiger Konstanz der Halbwertsbreiten der von der Grundstruktur herrührenden Reflexe gefunden, was auf eine Umwandlung der Pyrochlor- in die Defekt-Fluorit-Struktur durch einen Phasenübergang erster Ordnung hindeutet. Diese sich über einen großen Temperaturbereich erstreckende Umordnung der Kristallstruktur kann jedoch nicht der Grund für den bei der

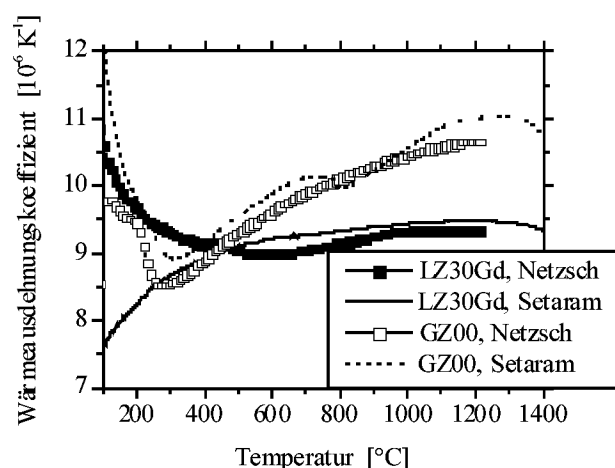


Abbildung 5.4: Wärmeausdehnungskoeffizienten von LZ30Gd und GZ00 in Abhängigkeit von der Temperatur

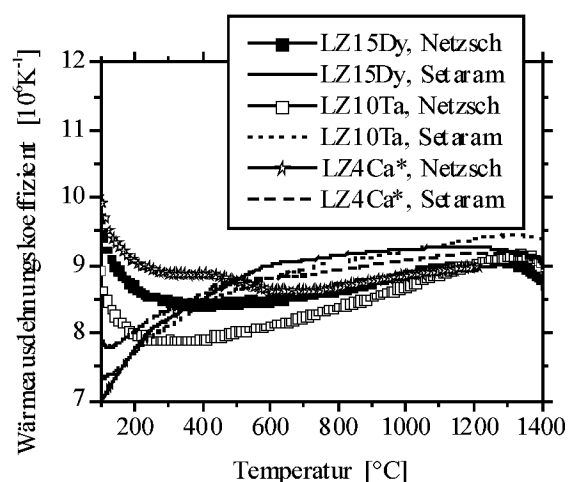


Abbildung 5.5: Wärmeausdehnungskoeffizienten von LZ15Dy, LZ10Ta und LZ4Ca* in Abhängigkeit von der Temperatur

Dilatometermessungen in einem kleinen Temperaturbereich beobachteten Effekt bei etwa 750°C sein. Das bei der Untersuchung von GZ00 im Setaram-Dilatometer beobachtete Phänomen bleibt ungeklärt. Es konnte an keiner anderen Stelle in dieser Arbeit eine Beeinflussung der weiteren Untersuchungen durch diesen Effekt festgestellt werden.

Im Falle des LZ30Gd sind die Abweichungen unterhalb von etwa 400°C sehr groß. Da in beiden Fällen auf gleiche Weise erzeugte und insbesondere gleich lange Proben mit in etwa gleicher Dichte benutzt wurden, ist der Grund für diese Abweichung unklar.

Abbildung 5.5 fasst die Werte der teilsubstituierten Materialien LZ15Dy, LZ10Ta und LZ4Ca* zusammen. Dabei liefern Messungen mit dem Setaram-Gerät im mittleren und oberen Temperaturbereich größere Werte als die Analysen mit dem Netzsch-Gerät. Für LZ10Ta ergibt sich im gesamten untersuchten Temperaturbereich die größte Abweichung der beiden Messungen voneinander, die ihren größten Wert von etwa 10% bei ungefähr 450°C erreicht. Wenngleich die Abweichungen der beiden Messkurven für alle drei Materialien augenscheinlich sind, kann man aufgrund des oben angegebenen Fehlers von etwa 10% zumindest von einer Ähnlichkeit der Werte ausgehen.

Anhand der verschiedenen Substitutionselemente, die im Falle von Nd, Eu und Gd jeweils in gleichen Anteilen das La auf den A-Plätzen der Pyrochlorstruktur ersetzen, kann der aus empirischen Gesetzen abgeleitete Einfluss des Ionenradius auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten studiert werden. Die Abbildungen 5.6 und 5.7 zeigen die Wärmeausdehnungskoeffizienten der La, Nd, Eu und Gd enthaltenden Zirkonate mit zwei verschiedenen SEE-Gehalten in Abhängigkeit vom Ionenradius dieser Substitutionselemente bei 1000°C. Der Wert des als LZ00 bezeichneten reinen Lanthanzirkonates wurde /Vaß99/ entnommen. Für die Substanzen, bei denen 30% des La substituiert worden sind, lässt sich ein leichter Abfall der Wärmeausdehnungskoeffizienten mit steigendem Radius der Substitutionselemente verzeichnen. Angesichts des relativ großen Fehlers ist eine solche Interpretation jedoch nicht zwingend. Die vollsubstituierten Materialien zeigen eine ähnliche Abhängigkeit. Die Abweichung der beiden Messungen des EZ00 voneinander lässt dieses

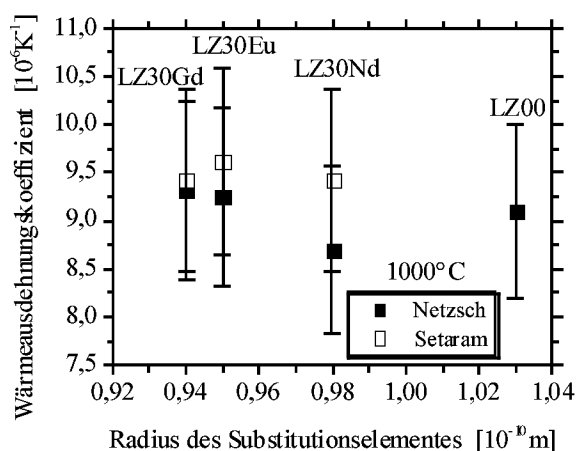


Abbildung 5.6: Wärmeausdehnungskoeffizienten von LZ00, LZ30Nd, LZ30Eu und LZ30Gd bei 1000°C in Abhängigkeit vom Radius des Substitutionselementes

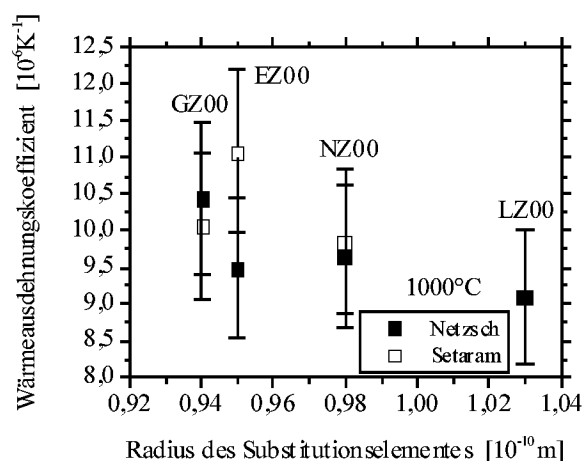


Abbildung 5.7: Wärmeausdehnungskoeffizienten von LZ00, NZ00, EZ00 und GZ00 bei 1000°C in Abhängigkeit vom Radius des Substitutionselementes

Material jedoch vermeintlich vom durch die Wärmeausdehnungskoeffizienten der anderen Materialien gebildeten Trend abweichen. Aufgrund der bereits mehrfach erwähnten Anomalien in Eu enthaltenden Zirkonaten sollten die hier dargestellten absoluten Werte der Wärmeausdehnungskoeffizienten von EZ00 tatsächlich nur im Rahmen des angegebenen Fehlerbalkens als korrekt verstanden werden.

Betrachtet man die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Zirkonate, in denen La durch ein bestimmtes Element substituiert worden ist, in Abhängigkeit von der Konzentration dieses Substitutionselementes, so kann der Zusammenhang zwischen Wärmeausdehnungskoeffizient und mittlerer Bindungsenergie sowie mittlerem Ionenradius untersucht werden. Das sukzessive Ersetzen des La durch ein anderes Element mit von La verschiedenem Radius führt zu einer zunehmenden Verzerrung der Pyrochlorstruktur und einer mit der La- bzw. Substitutionselement-Konzentration korrelierten Änderung des mittleren Ionenradius der A-Plätze. Gleiches gilt für die Bindungsenergie des Substitutionselementes an Sauerstoff. Sowohl der mittlere Ionenradius als auch die mittlere Bindungsenergie nehmen mit steigender Konzentration des Substitutionselementes ab. Entsprechend hat La sowohl einen größeren Ionenradius als auch eine größere Bindungsenergie an Sauerstoff als alle SEE (siehe Abbildung 4.1 in Kapitel 4.1.1). In den Abbildungen 5.8 bis 5.10 sind die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Nd, Eu und Gd enthaltenden Zirkonate sowie von LZ00 in Abhängigkeit von der Konzentration der jeweiligen Substitutionselemente dargestellt.

Die Substitution des La durch Nd liefert keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Nd-Gehalt und dem Wärmeausdehnungskoeffizienten. Zwar weist NZ00 einen größeren Ausdehnungskoeffizienten als LZ00 auf, inwieweit jedoch der Wert für LZ30Nd diesen Trend untermauert, ist aufgrund der voneinander abweichenden Messwerte von Netzsch- und Setaram-Gerät fraglich.

Die Wärmeausdehnungskoeffizienten der in Abbildung 5.9 dargestellten Eu enthaltenden Zirkonate steigen mit dem Eu-Gehalt bis zu einer Konzentration von 50% auf den A-Plätzen an. Ob die Probe EZ00 diesen Trend fortführt, kann anhand der Messwerte nicht klar festgestellt werden, da deren Abweichungen sehr groß sind und darüberhinaus die oben erwähnten Eu-spezifischen Besonderheiten einen Einfluss auf die Messung haben.

Die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Gd enthaltenden Zirkonatproben scheinen mit

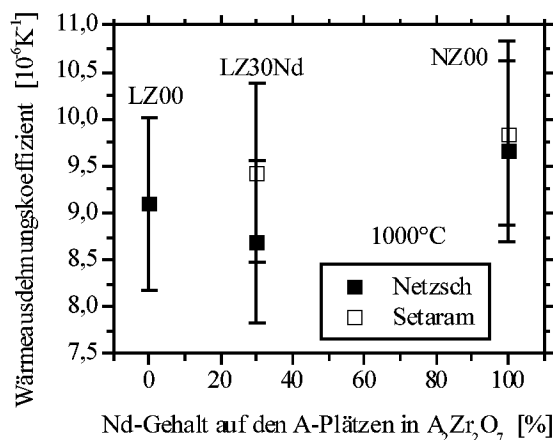


Abbildung 5.8: Wärmeausdehnungskoeffizient von LZ00, LZ30Nd und NZ00 in Abhängigkeit von der Nd-Konzentration

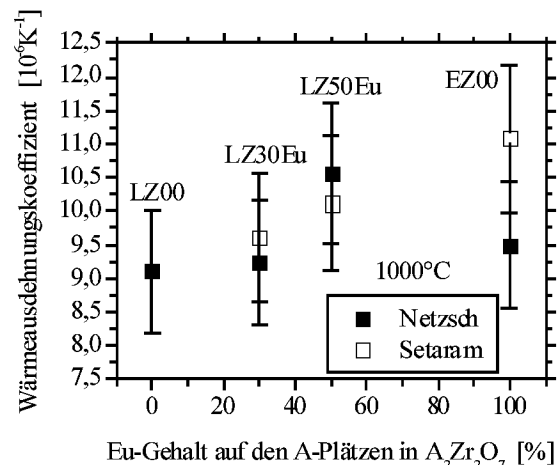


Abbildung 5.9: Wärmeausdehnungskoeffizient von LZ00, LZ30Eu, LZ50Eu und EZ00 in Abhängigkeit von der Eu-Konzentration

zunehmendem Gd-Gehalt leicht anzusteigen, wenngleich auch dieser Trend aufgrund des Fehlers nicht zwingend abgeleitet werden kann.

Für die Gd und bis 50% Eu auf den A-Plätzen der Struktur enthaltenden Materialien lässt sich unter dem Vorbehalt der erwähnten Fehlergröße so ein direkter Zusammenhang zwischen dem Radius der Substitutionselemente und den Wärmeausdehnungskoeffizienten herstellen. Mit wachsendem Ionenradius sinkt der Wärmeausdehnungskoeffizient. Das kann sowohl aus den Abbildungen 5.9 und 5.10, in denen die Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit der Konzentration des jeweiligen Substitutionselementes und damit vom mittleren Radius der Atome auf den A-Plätzen dargestellt ist, als auch aus den Abbildungen 5.6 und 5.7 abgelesen werden. Da die Bindungsenergie von Eu und Gd an Sauerstoff kleiner ist als die von La an Sauerstoff, geht aus den Abbildungen 5.9 und 5.10 hervor, dass der

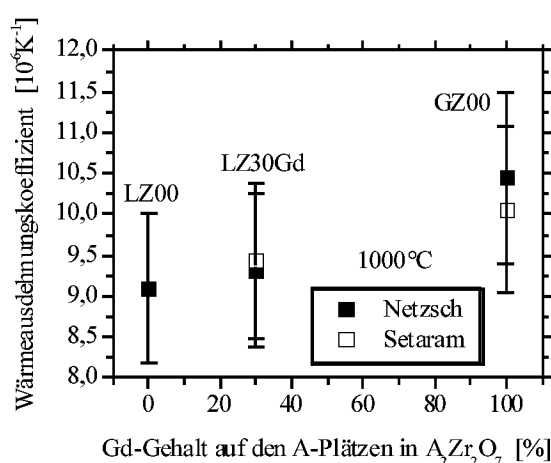


Abbildung 5.10: Wärmeausdehnungskoeffizient von LZ00, LZ30Gd und GZ00 in Abhängigkeit von der Gd-Konzentration

Wärmeausdehnungskoeffizient dieser Verbindungen mit abnehmender Bindungsstärke steigt. Ob dieser beobachtete Effekt vornehmlich von den Änderungen der Bindungsstärke oder des Radius‘ hervorgerufen wird oder ob beide Größen in ihrer Summe einen Einfluss auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten haben, bleibt ungeklärt.

Diese Zusammenhänge werden aufgrund der Abweichungen des LZ30Nd im System der Nd-enthaltenden Zirkonate nicht so deutlich, wären aber bei isolierter Betrachtung von LZ00 und NZ00 durchaus vorhanden.

Oftmals werden in der Literatur die Werte der Wärmeausdehnungskoeffizienten bei 1000°C zum Vergleich dieser Eigenschaft verschiedener Materialien miteinander herangezogen. Deshalb wurden auch die anhand der Abbildungen 5.6 bis 5.10 aufgezeigten Korrelationen bei dieser Temperatur dargestellt. In Tabelle 5.3 werden die 1000°C-Werte der in dieser Arbeit untersuchten Materialien sowohl für die Messungen mit dem Netzsch- als auch mit dem Setaram-Gerät aufgeführt.

Zusammenfassend kann eine nachweisbaren Erhöhung der Wärmeausdehnungskoeffizienten der vollsubstituierten Zirkonate NZ00, EZ00 und GZ00 gegenüber dem Ausgangsmaterial LZ00, das bei 1000°C einen Wert von $9,10 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ hat /Vaß99/ festgestellt werden. Auch die Teilsubstitutionen des La durch Eu und Gd führen zu größeren Ausdehnungskoeffizienten als bei reinem LZ00. Dahingegen führte

Probe	Wärmeausdehnungs-koeffizient [10^{-6}K^{-1}]	
	Netzsch	Setaram
LZ30Nd	8,7	9,4
NZ00	9,6 (A)	9,8
	9,7 (B)	
LZ30Gd	9,3	9,4
GZ00	10,4	10,1
LZ30Eu	9,2	9,6 (25mm)
		9,5 (10mm)
LZ50Eu	10,6	10,1
EZ00	9,5	11,1
LZ15Dy	8,9	9,2
LZ10Ta	8,7	9,0
LZ4Ca*	8,8	9,0

Tabelle 5.3: Wärmeausdehnungskoeffizienten bei 1000°C

keine der vorgenommenen Substitutionen innerhalb der Pyrochlorstruktur zu einem Material, dass einen größeren Ausdehnungskoeffizienten als das derzeit als Wärmedämmschichtmaterial eingesetzte YSZ hat, welches bei 1000°C einen Wert von $11,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ aufweist /Vaß01a/.

5.1.2.2 Spezifische Wärmekapazität

Die spezifischen Wärmekapazitäten wurden an kalt-gepressten Pulverproben mit Hilfe der DSC-Methode gemessen. Die untersuchten Substanzen und die bei den Messungen verwendeten Tiegelmaterialien sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Bei den Untersuchungen von LZ30Eu und LZ50Eu wurde ein Al_2O_3 -Plättchen zwischen Tiegel und Probenhalter gelegt, um das „Zusammenkleben“ oder Versintern beider Pt-Teile zu vermeiden.

Zuerst wurden die Messungen der Materialien NZ00, LZ30Nd, LZ15Dy und LZ10Ta in Al_2O_3 -Tiegeln durchgeführt. Die spezifischen Wärmekapazitäten dieser Substanzen sind in Abhängigkeit von der Temperatur in den Abbildungen 5.11 und 5.12 dargestellt. Die gezeigten Kurven repräsentieren den Mittelwert aus jeweils zwei Messungen mit sehr ähnlichen Verläufen. Die starken Änderungen im untersten Temperaturbereich sind auf Instabilitäten der Messapparatur zurückzuführen und beschreiben nicht die Eigenschaften der Materialien. Charakteristisch für die drei teilsubstituierten Substanzen ist ein deutliches Ansteigen der spezifischen Wärmekapazitäten bei Temperaturen oberhalb von 1000°C. Da dieses Verhalten bei allen Substanzen in jeder der beiden angestellten Messungen verzeichnet wurde und somit eine Reproduzierbarkeit vorlag, ist es als Materialcharakteristikum zu werten.

Substanz	Tiegelmat.
LZ30Nd	Al_2O_3
NZ00	Al_2O_3
LZ30Eu	Pt
LZ50Eu	Pt
LZ30Gd	Al_2O_3 , PtRh
GZ00	Al_2O_3 , PtRh
LZ15Dy	Al_2O_3
LZ10Ta	Al_2O_3
LZ4Ca*	PtRh

Tabelle 5.4: Tiegelmaterialien bei den DSC-Messungen

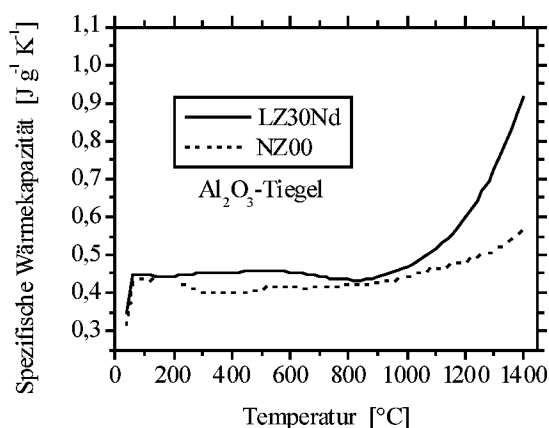


Abbildung 5.11: Spezifische Wärmekapazitäten von LZ30Nd und NZ00 in Abhängigkeit von der Temperatur

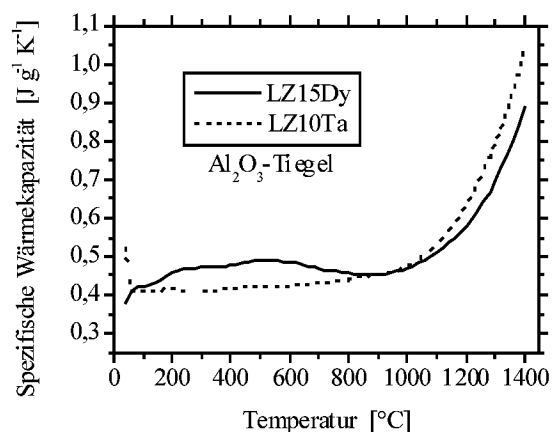


Abbildung 5.12: Spezifische Wärmekapazitäten von LZ15Dy und LZ10Ta in Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 5.13 zeigt die Werte der Eu enthaltenden Substanzen LZ30Eu und LZ50Eu. Dabei sind für jedes der beiden Materialien die Einzelmessungen separat gezeigt. Von einer Darstellung der Mittelwerte wird hier abgesehen, da die beiden Messkurven für jede der Substanzen teilweise deutlich voneinander abweichen. Die beiden Messungen für jedes Material sind unmittelbar nacheinander durchgeführt worden, wobei der gleiche Probenkörper benutzt und unverändert im Tiegel belassen worden ist. Die Abweichungen der Kurven voneinander sind wahrscheinlich auf Veränderungen des Wärmekontaktes der Probenpartikel untereinander zurückzuführen, die durch Sintererscheinungen während des Verweilens bei hohen Temperaturen hervorgerufen werden. Je stärker die Partikel versintert sind, desto besser kann Wärme innerhalb der Probe transportiert werden, was sich bei der dynamischen DSC-Methode als Veränderung des Messsignals niederschlägt, aus dem die temperaturabhängigen c_p -Werte berechnet werden. Prinzipiell ist zu beachten, dass die Qualität der Ergebnisse von DSC-Messungen an kaltgepressten Proben oder Pulverproben stark von Korngrößen und Sinterverhalten der jeweiligen Substanzen abhängt. Bei den Materialien, deren Messergebnisse in den Abbildungen 5.11 und 5.12 dargestellt wurden, spielen Wärmekontaktänderungen aufgrund von Versinterungen offenbar keine Rolle, da, wie oben erwähnt, die beiden Messungen für jedes jener Materialien äußerst ähnliche Werte zeigten.

Von einer DSC-Messung des EZ00 wurde abgesehen, weil aufgrund mangelnder Verfügbarkeit von Wärmediffusivitätswerten für dieses Material ohnehin keine Wärmeleitfähigkeit bestimmbar gewesen wäre (siehe Kapitel 5.1.8). Trotz der zum Teil deutlich voneinander abweichenden Einzelmessungen für LZ30Eu und LZ50Eu wurden die jeweiligen Mittelwerte der spezifischen Wärmekapazität für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit herangezogen.

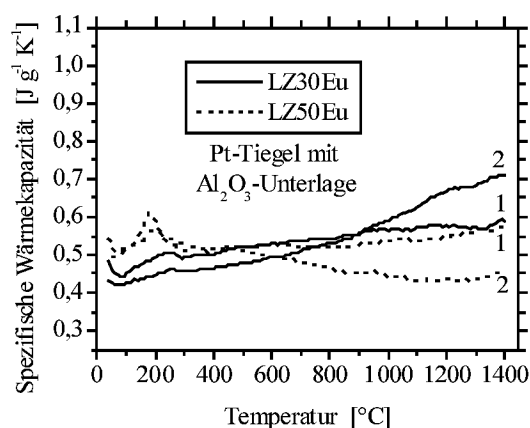


Abbildung 5.13: Spezifische Wärmekapazitäten von LZ30Eu und LZ50Eu in Abhängigkeit von der Temperatur

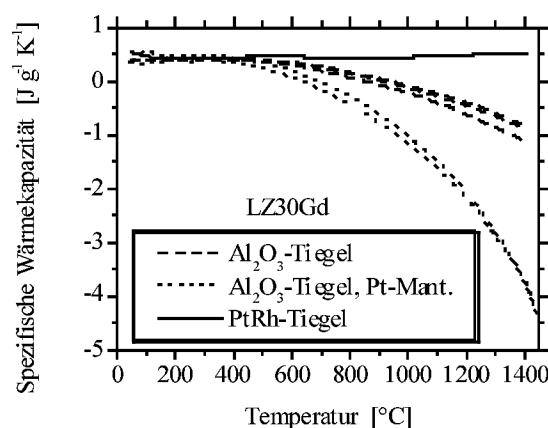


Abbildung 5.14: Spezifische Wärmekapazitäten von LZ30Gd für verschiedene Tiegelmaterialien in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Messungen der Gd enthaltenden Zirkonate LZ30Gd und GZ00 wurden zunächst ebenfalls in Al_2O_3 -Tiegeln vorgenommen. In beiden Fällen wurden jedoch dabei numerisch negative Werte ermittelt, die mitnichten als spezifische Wärmekapazität interpretiert werden konnten. Da den Messungen vorangehende röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Substanzen

bei Raumtemperatur deren Einphasigkeit festgestellt hatten, wurde eine nicht vollständig abgelaufene Synthesereaktion, die sich während der DSC-Messung fortsetzt, ausgeschlossen. Die Möglichkeit einer sich als exothermes Signal manifestierenden Phasenumwandlung wurde mit Hilfe von Hochtemperaturröntgenbeugungsuntersuchungen ausgeschlossen. Es wurde dabei weder für LZ30Gd noch für GZ00 ein Hinweis auf Änderungen der Gitterstruktur gefunden. Abbildung 5.14 zeigt die in Tiegeln aus verschiedenen Materialien gewonnenen Messwerte für LZ30Gd. Dabei sind deutliche Unterschiede der Kurven in Abhängigkeit vom verwendeten Tiegelmateriale zu erkennen. Die Messungen im Al_2O_3 -Tiegel wurden mehrmals durchgeführt und zeigten reproduzierbare Ergebnisse. Dabei wurden neben gewöhnlichen Messungen auch welche in einem Pt-ummantelten Al_2O_3 -Tiegel durchgeführt. Damit sollte untersucht werden, ob die Wärmestrahlung des heißen DSC-Ofens, für die das Tiegelmateriale Al_2O_3 semitransparent ist, in der Lage ist, zu negativen Werten im DSC-Messsignal zu führen. Ein solches Verhalten sollte durch eine Pt-Abschirmung des Al_2O_3 -Tiegels verhindert werden. Abbildung 5.14 zeigt jedoch eindeutig, dass auch Messungen im Pt-ummantelten Al_2O_3 -Tiegel zu numerisch negativen Werten führen. Resultate, die sich als spezifische Wärmekapazitäten interpretieren lassen, sind nur durch Messungen in einem Pt-Tiegel zu erzielen. Die negativen Messwerte beim Kontakt von LZ30Gd mit Al_2O_3 werden sehr wahrscheinlich durch eine exotherme Reaktion von Proben- und Tiegelmateriale hervorgerufen. Röntgendiffraktometrische Analysen der mit dem Tiegel in Kontakt stehenden Oberflächen der Probenkörper erbrachten keinen Hinweis auf gebildete Al-haltige Phasen, was aber deren Existenz nicht ausschließt, da sie in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze der Röntgenbeugungsmethode gelegen haben können oder aber die gebildeten Al-Phasen im Tiegel verblieben sind.

Die in Abbildung 5.15 gezeigten unter Verwendung eines Al_2O_3 -Tiegels gewonnenen Daten für GZ00 sind mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls das Resultat einer chemischen Reaktion von Tiegel- und Probenmateriale. Die Messungen im PtRh-Tiegel wurden mehrfach wiederholt, wobei die Probe stets unverändert im Tiegel belassen und auch dieser zwischen den Messungen nicht aus dem DSC-Ofen entnommen worden ist. In Abbildung 5.16 zeigt sich eine signifikante Streuung der einzelnen unter Verwendung eines PtRh-Tiegels gewonnenen Kurven. Diese unterliegt keinem erkennbaren Trend, sondern repräsentiert eine

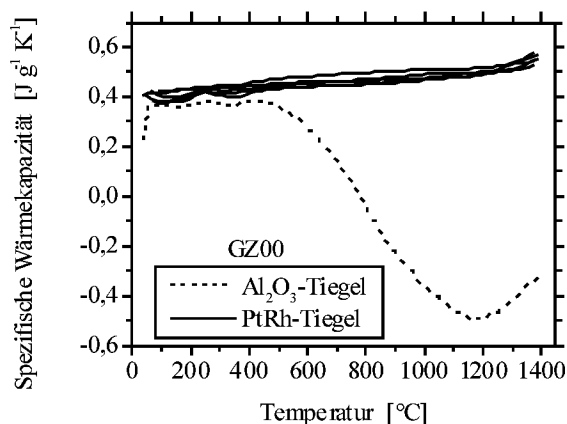


Abbildung 5.15: Spezifische Wärmekapazitäten für GZ00 (Al_2O_3 - und PtRh-Tiegel) in Abhängigkeit von der Temperatur

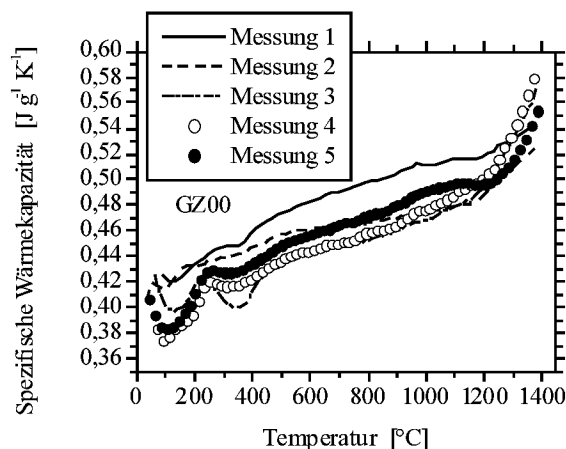


Abbildung 5.16: Spezifische Wärmekapazitäten für GZ00 (PtRh-Tiegel) in Abhängigkeit von der Temperatur

Abweichungsbreite, die man der DSC-Methode bei der Untersuchung Gd-haltiger Zirkonate offenbar zubilligen muss. Für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten des LZ30Gd wurden die mit Hilfe des PtRh-Tiegels bestimmten Daten benutzt, während im Falle des GZ00 die Mittelwerte aller im PtRh-Tiegel durchgeführten Messungen herangezogen wurden.

Aufgrund der Erfahrungen mit verschiedenen Tiegelmaterien bei der Untersuchung Gd-enthaltender Materialien wurden die spezifischen Wärmekapazitäten von LZ4Ca* ausschließlich in einem PtRh-Tiegel bestimmt. Dabei wurde die Messung siebenmal durchgeführt, wobei weder Probe noch Tiegel zwischen den einzelnen Messungen bewegt worden sind. Anhand der in Abbildung 5.17 aufgetragenen temperaturabhängigen Werte der spezifischen Wärmekapazitäten von LZ4Ca* ist im Gegensatz zu den in Abbildung 5.16

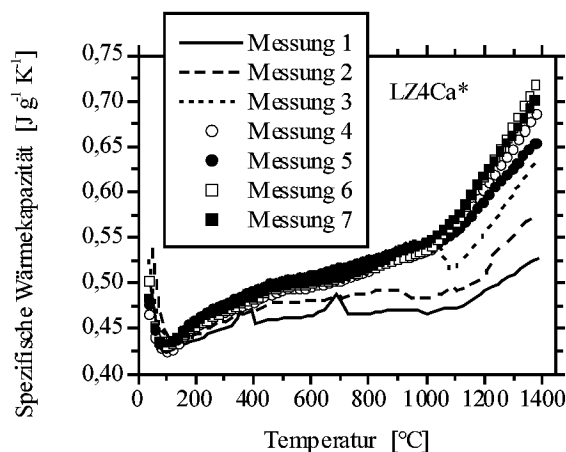


Abbildung 5.17: Spezifische Wärmekapazitäten von LZ4Ca* in Abhängigkeit von der Temperatur

dargestellten Werte des GZ00 eine systematische Änderung von einer Messung zur folgenden erkennbar. Die in der ersten Messkurve sichtbaren Signale bei 350°C und 650°C deuten auf eine stattfindende schwache Reaktion hin. Dieses auf Instabilitäten hinweisende Verhalten setzt sich, in weniger deutlich ausgeprägter Form, während des zweiten und dritten Aufheizvorganges fort. Erst ab der vierten Messung ist die Probe stabil und große Abweichungen der vierten bis siebten Messung voneinander sind nicht zu verzeichnen. Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten werden die Mittelwerte aus den vier letzten Messungen verwendet.

Generell ist die DSC-Methode ein probates Mittel zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten der hier untersuchten keramischen Substanzen. Problematisch ist der bereits erwähnte Einfluss von Korngröße und Sinterverhalten der Probenmaterialien, der sich hier insbesondere bei den Eu enthaltenden Proben bemerkbar machte. Darüberhinaus ergeben sich im Temperaturbereich oberhalb von etwa 1000°C Ungenauigkeiten, die im Verfahren selbst begründet sind (siehe Kapitel 4.3.1.2). Für die Eu und die Gd enthaltenden Proben haben sich Pt- bzw. PtRh-Tiegel im Vergleich mit Al₂O₃-Tiegeln als besser geeignet erwiesen.

5.1.2.3 Wärmediffusivität

Die Wärmediffusivitäten der synthetisierten Substanzen wurden an hinreichend dicht gepressten Probenkörpern (siehe Tabelle 4.4 in Kapitel 4.3.1.3) mittels LASER-Flash-Analyse bestimmt. Bei den ersten Messungen wurden die seinerzeit gebräuchliche konventionelle Graphitbeschichtung der Proben angewendet, um eine opake Oberfläche

herzustellen. Bei jeder Messtemperatur wurden zwischen drei und zehn Einzelmessungen durchgeführt und daraus ein Mittelwert gebildet. Die in den Abbildungen 5.18 bis 5.22 angegebenen Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Einzelmessungen. Ist kein Fehlerbalken zu erkennen, so ist er kleiner als das Symbol in der Abbildung.

Die Abbildungen 5.18 und 5.19 zeigen die Wärmediffusivitäten der untersuchten Eu, Gd, Dy und Ta enthaltenden Zirkonate in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei ist die Skalierung der Wärmediffusivitätsachse bewusst gleich gewählt worden, um eine bessere Vergleichbarkeit der dargestellten Werte zu ermöglichen. Es konnten für die Eu-reichen Substanzen LZ50Eu und EZ00 keine Messungen durchgeführt werden, weil die Herstellung geeigneter Probenkörper nicht gelang. Der Grund für dieses Problem wird ausführlicher in Kapitel 5.1.8 behandelt.

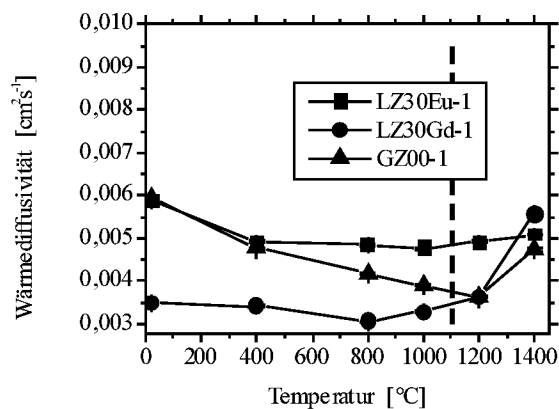


Abbildung 5.18: Wärmediffusivitäten von LZ30Eu, LZ30Gd und GZ00 in Abhängigkeit von der Temperatur

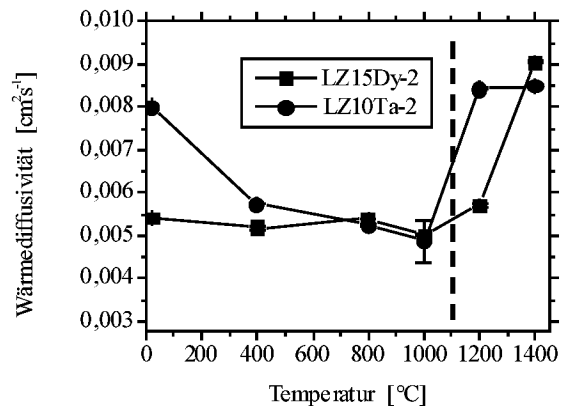


Abbildung 5.19: Wärmediffusivitäten von LZ15Dy und LZ10Ta in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Gd enthaltenden Substanzen weisen von allen untersuchten Materialien die geringste Wärmediffusivitäten auf. Insbesondere LZ30Gd zeigt fast im gesamten untersuchten Temperaturbereich sehr kleine Werte. Die Werte von LZ30Eu liegen etwas höher und sind im unteren und mittleren Temperaturbereich bis etwa 1000°C mit denen von LZ15Dy vergleichbar. LZ10Ta zeigt insbesondere bei Raumtemperatur eine deutlich größere Wärmediffusivität als LZ15Dy.

Bei allen diesen Proben mit Ausnahme von LZ30Eu wird ein Anstieg der Messwerte oberhalb von 1000°C oder 1200°C festgestellt. Diese Zunahme wird durch das Versagen der opaken Graphitschichten hervorgerufen. Während des in der Zeitdauer der Messung begründeten mehrstündigen Verweilens der Probe bei hohen Temperaturen wird die Graphitschicht rissig und erlaubt somit ein teilweises Eindringen von LASER-Licht in die Probe. Damit wird die durch den LASER eingebrachte Energiemenge nicht mehr komplett an der Probenoberfläche, sondern in gewisser Tiefe oder bei vollständigem Durchstrahlen des Probenkörpers gar direkt an dessen Rückseite deponiert, was die erhaltenen Messwerte verfälscht oder sogar völlig unbrauchbar macht.

Ansteigende Messwerte oberhalb von etwa 1000°C wurden auch bei der Probe LZ30Nd-2 gefunden, während bei LZ30Nd-1, einem völlig gleich zusammengesetzten Probenkörper,

kein derartig starker Anstieg registriert worden ist. Auch hier ist der beobachtete Anstieg auf ein Versagen der Graphitbeschichtung zurückzuführen.

Messungen der Wärmediffusivität der Probe LZ30Nd-1 bis 1200°C unter Verwendung eines CO₂-LASERS, für die keine Oberflächenbeschichtung der Probenkörper notwendig ist, lieferten keine ansteigenden Werte im oberen Temperaturbereich.

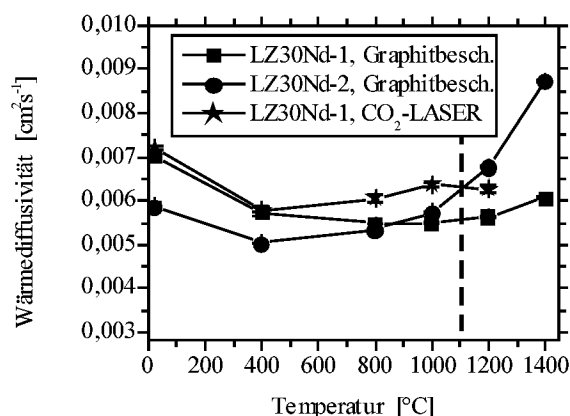


Abbildung 5.20: Wärmediffusivitäten von LZ30Nd in Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 5.21 zeigt die Wärmediffusivitätswerte der graphitbeschichteten Probe NZ00-2, die sowohl im Forschungszentrum Jülich als auch im Forschungszentrum Karlsruhe vermessen worden sind. Die Messung in Karlsruhe wurde in zwei Schritten durchgeführt, wobei zunächst von Raumtemperatur bis 700°C und später von 600°C bis 1400°C gemessen wurde. Obwohl die Jülicher und die Karlsruher Messung je nach Temperatur mehr oder minder voneinander abweichen, zeigen sie doch in ihrem Verlauf die gleiche Tendenz. Von relativ großen Raumtemperaturwerten zunächst auf kleinere Werte im mittleren Temperaturbereich absinkend, steigen die Werte zu hohen Temperaturen wieder an.

Anhand dieser Messungen des NZ00 wurde eine systematische Untersuchung zur Klärung des Phänomens der bei hohen Temperaturen ansteigenden Wärmediffusivitätswerte vorgenommen. Neben der Vermutung, dass die Ursache dieses Verhaltens im Versagen der opaken Graphitschicht mit den oben geschilderten Folgen zu suchen ist, wurde die Möglichkeit einer vermehrten Wärmeübertragung durch innere Strahlung untersucht. In semitransparenten Medien kann Wärme durch Strahlung übertragen werden, wobei ständige Emission, Absorption und sofortige Reemission die relevanten Mechanismen sind. Derartige Effekte werden bei dem im allgemeinen angewendeten, für konduktive Wärmeübertragung geschaffenen Auswertemodell für LASER-Flash-Daten nur unzureichend berücksichtigt.

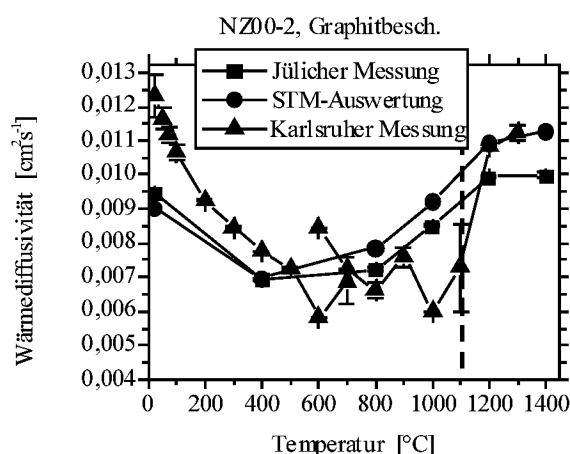


Abbildung 5.21: Wärmediffusivitäten von NZ00 mit Graphitbeschichtung in Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 5.22 zeigt die Wärmediffusivitätswerte der graphitbeschichteten Probe NZ00-2, die sowohl im Forschungszentrum Jülich als auch im Forschungszentrum Karlsruhe vermessen worden sind. Die Messung in Karlsruhe wurde in zwei Schritten durchgeführt, wobei zunächst von Raumtemperatur bis 700°C und später von 600°C bis 1400°C gemessen wurde. Obwohl die Jülicher und die Karlsruher Messung je nach Temperatur mehr oder minder voneinander abweichen, zeigen sie doch in ihrem Verlauf die gleiche Tendenz. Von relativ großen Raumtemperaturwerten zunächst auf kleinere Werte im mittleren Temperaturbereich absinkend, steigen die Werte zu hohen Temperaturen wieder an.

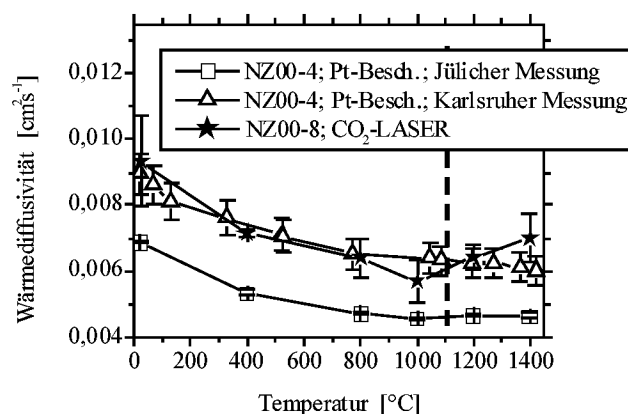


Abbildung 5.22: Wärmediffusivitäten von NZ00 mit Pt-Beschichtung und beschichtungsfrei in Abhängigkeit von der Temperatur

Deshalb wurde der Rohdatensatz der Jülicher Messung der Probe NZ00-2 zusätzlich unter Anwendung eines Auswertalgorithmus‘ für semitransparente Medien (STM) an der Universität Würzburg betrachtet. Wenn im Inneren des Festkörpers emittierte Strahlung für den Anstieg der Wärmediffusivitäten bei hohen Temperaturen verantwortlich ist, sollte eine Auswertung der Messdaten mit dem STM-Modell zu einem anderen Kurvenverlauf führen. Das Resultat der STM-Auswertung ist ebenfalls in Abbildung 5.21 dargestellt. Der Kurvenverlauf unterscheidet sich nur geringfügig von den mit dem konventionellen Modell erhaltenen Werten. Insbesondere wird der gleiche Anstieg der Werte bei hohen Temperaturen gefunden. Die genannten Strahlungsphänomene spielen also offenbar in diesem Material keine besondere Rolle.

Abbildung 5.22 zeigt die Resultate von Messungen an Proben, deren Oberfläche mit einer dünnen Pt-Schicht und einer darüberliegenden konventionellen Graphitschicht bedeckt waren. Auch dabei wurden Messungen des gleichen Probenkörpers sowohl in Jülich als auch in Karlsruhe durchgeführt. Zwar liegen die Werte der Karlsruher Messung wiederum höher als die der Jülicher Messung, was auf eine systematische Abweichung der beiden Messapparaturen hinweist, die Tendenz der Kurven ist aber die gleiche. Bei beiden Messungen wird kein Anstieg der Wärmediffusivitätswerte bei hohen Temperaturen gefunden. Die Pt-Schichten halten der mehrstündigen Temperaturbelastung während der Messung offenbar stand.

Eine Messung an unbeschichteten Proben mit einem CO₂-LASER liefert ebenfalls keine bei hohen Temperaturen stark ansteigenden Werte.

Bevor LASER-Flash-Messungen an Pt-beschichteten Proben durchgeführt wurden, sind Versuche mit verschiedenen beschichteten Al₂O₃-Körpern angestellt worden, um ein geeignetes Schichtsystem für die Wärmediffusivitätsmessungen zu finden. Es wurden fünf dichtgesinterte Al₂O₃-Körper mit konventionellem gesprühten Graphit, mit gepinseltem Leitplatin, mit gepinseltem Leitplatin mit daraufliegendem gesprühten Graphit, mit gesputtertem Platin und mit gesputtertem Platin mit daraufliegendem gesprühten Graphit beschichtet. Diese wurden fünf Stunden im Vakuum bei einer Temperatur von 1400°C ausgelagert, um die Bedingungen zu simulieren, denen beschichtete Probenkörper während der LASER-Flash-Messung ausgesetzt sind.

Anschließend wurden licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an Oberflächen und Bruchflächen durchgeführt, um den Zustand der einzelnen Beschichtungen zu untersuchen. Dabei zeigte sich, dass die Graphitschichten rissig geworden waren. Die unbedeckten gesputterten Pt-Schichten waren ebenfalls nicht mehr dicht. Vielmehr hatte die das Substrat ehemals vollständig bedeckende Pt-Schicht sich zu einzelnen Inseln zusammengezogen (siehe Abbildung 5.23). Die gepinselten Pt-Schichten platzten während der

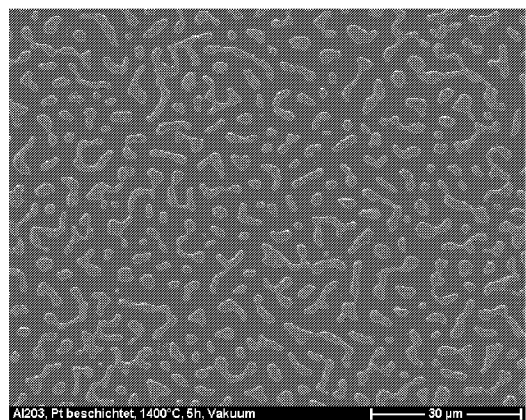


Abbildung 5.23: Oberfläche einer 5h bei 1400°C im Vakuum ausgelagerten gesputterten Pt-Schicht auf Al₂O₃-Substrat

Auslagerung ab, unabhängig ob sie mit Graphit überzogen waren oder nicht. Einzig die mit Graphit überdeckten gesputterten Pt-Schichten erschienen nach wie vor dicht. Die LASER-Flash-Messungen des NZ00-4 wurden mit einer Beschichtung aus gesputtertem Platin, die mit homogener und reproduzierbarer Dicke hergestellt werden kann, und darüberliegender Graphitschicht durchgeführt.

Für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten des NZ00 wurden die Wärmediffusivitäten der in Jülich durchgeführten Messung der Probe NZ00-4 herangezogen. Im Falle des LZ30Nd sind die an der graphitbeschichteten Probe LZ30Nd-1 gemessenen Werte verwendet worden.

5.1.2.4 Wärmeleitfähigkeit

Aus den gemessenen Daten der spezifischen Wärmekapazität c_p , der Wärmediffusivität D_{th} und der theoretischen Dichte ρ_{theor} wurde die Wärmeleitfähigkeit nach Gleichung 4.6 errechnet. Dabei wurde die theoretische Dichte aus der molaren Masse der jeweiligen Substanz und der anhand röntgendiffraktometrischer Analysen bestimmten Gitterkonstante errechnet, wobei die Gitterkonstante für oberhalb der Raumtemperatur liegende Temperaturen unter Verwendung der gemessenen Wärmeausdehnung korrigiert wurde. Für diese Korrektur, die letztlich nur geringen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeitswerte hat, wurde das mit dem Netzsch-Gerät bestimmte Wärmeausdehnungsverhalten herangezogen.

Bei den zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit benutzten Werte der Wärmediffusivitäten handelt es sich um die mit Graphitbeschichtung gemessenen Daten. Eine Ausnahme bildet NZ00, für das die Werte der weniger fehlerbehafteten Jülicher Messung mit Pt-Beschichtung verwendet wurden.

Welche Daten der für einige der untersuchten Materialien zahlreich vorhandenen Messungen der spezifischen Wärmekapazität zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten herangezogen wurden, ist bei deren Vorstellung in Kapitel 5.1.2.2 beschrieben worden.

Die für die Wärmeleitfähigkeiten in den folgenden Abbildungen angegebenen Fehler sind mit Hilfe des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes aus den Fehlern der zugrundeliegenden Messgrößen bestimmt worden. Dabei wurden für die Fehler der Wärmediffusivitäten sowie der spezifischen Wärmekapazitäten die Standardabweichungen der Einzelmessungen und für die der theoretischen Dichte die Fehler der Gitterkonstante bei Raumtemperatur und des Wärmeausdehnungsverhaltens verwendet.

In Abbildung 5.24 sind die Wärmeleitfähigkeiten von LZ30Nd und NZ00 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Zusätzlich sind, wie auch in den Abbildungen 5.25 und 5.26, die Werte eines reinen Lanthanzirkonates LZ00 gezeigt, die /Vaß98/ entnommen wurden. Der starke Anstieg der Werte des LZ30Nd oberhalb von etwa 1000°C ist auf die durch das Versagen der Graphitschicht während der Messung hervorgerufene Zunahme der Werte der Wärmediffusivitäten zurückzuführen und damit keine Eigenheit des Materials. Bis zu diesem artifiziellen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit weist diese kleinere Werte als das Ausgangsmaterial LZ00 auf. Die Werte des NZ00 sind im gesamten untersuchten

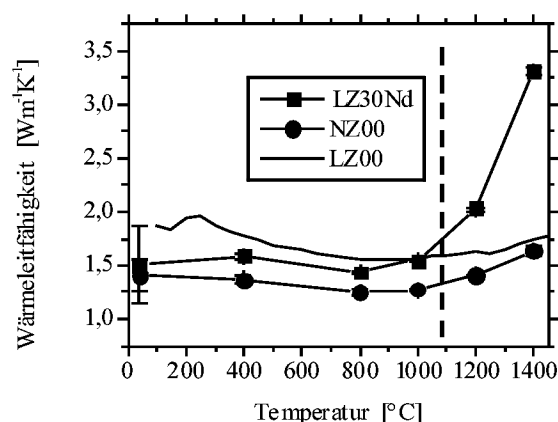


Abbildung 5.24: Wärmeleitfähigkeiten von LZ30Nd, NZ00 und LZ00 in Abhängigkeit von der Temperatur

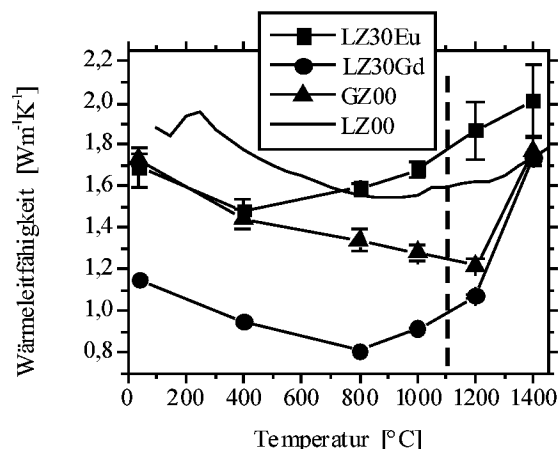


Abbildung 5.25: Wärmeleitfähigkeiten von LZ30Eu, LZ30Gd, GZ00 und LZ00 in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperaturbereich kleiner als die des LZ00. Bis etwa 1000°C ist somit eine mit steigendem Nd-Gehalt abnehmende Wärmeleitfähigkeit zu verzeichnen.

Ein solcher Trend ist für die in Abbildung 5.25 aufgetragenen Wärmeleitfähigkeiten der Gd enthaltenden Zirkonate nicht zu verzeichnen. Dort sind die Werte des LZ30Gd im gesamten untersuchten Temperaturbereich deutlich kleiner als die des GZ00, dessen Werte zwischen denen des LZ00 und des LZ30Gd liegen. Im Hochtemperaturbereich zeigt sich für beide Materialien ein starkes Ansteigen der Werte, welches den gleichen Grund wie der Anstieg beim LZ30Nd hat. Die Wärmeleitfähigkeiten des LZ30Eu liegen ab etwa 800°C oberhalb von denen des LZ00. Aufgrund akzeptabler Hochtemperaturwerte der Wärmediffusivitäten zeigt die Wärmeleitfähigkeit des LZ30Eu keine starke Steigung im oberen Temperaturbereich.

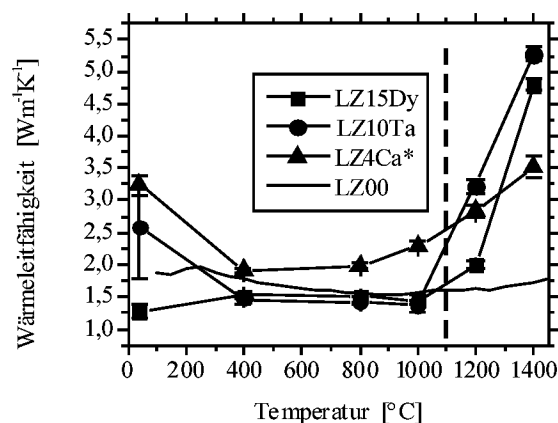


Abbildung 5.26: Wärmeleitfähigkeiten von LZ15Dy, LZ10Ta, LZ4Ca* und LZ00 in Abhängigkeit von der Temperatur

Die in Abbildung 5.26 dargestellten Wärmediffusivitäten von LZ15Dy und LZ10Ta weisen bis zum Beginn des artifiziellen Anstieges bei etwa 1000°C ähnliche Werte wie LZ00 auf. Die Wärmeleitfähigkeit von LZ4Ca* ist im gesamten Temperaturbereich größer als die des LZ00. Ein starker Anstieg bei hohen Temperaturen wird nicht gefunden, da die Messung der Wärmediffusivitäten von LZ4Ca* unter Verwendung einer während des Experimentes nicht versagenden Pt-Beschichtung erfolgte und somit auch im oberen Temperaturbereich akzeptable Werte ergab.

Insgesamt kann kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Masse der einzelnen Substitutionselemente oder dem Massenunterschied zwischen diesen und dem substituierten Element und der Wärmeleitfähigkeit gefunden werden. Zwar nimmt die Wärmeleitfähigkeit für die teilsubstituierten Proben von LZ30Nd nach LZ30Gd, also mit zunehmender Masse des

Substitutionselementes, ab, jedoch fügt sich die Probe LZ30Eu nicht in diesen Trend ein. Für die vollständig substituierten Materialien NZ00 und GZ00 gilt ein derartig einfacher Zusammenhang nicht. Lediglich für die Nd enthaltenden Zirkonate wird der schon erwähnte Abfall der Wärmeleitfähigkeiten mit steigendem Nd-Gehalt, also mit steigender mittlerer Masse der Atome auf den A-Plätzen gefunden. Aufgrund anderer Substitutionsmengen sind

Probe	Wärmeleitfähigk. [Wm ⁻¹ K ⁻¹]	
	800°C	1000°C
LZ30Nd	1,44	1,55
NZ00	1,25	1,27
LZ30Eu	1,59	1,68
LZ30Gd	0,81	0,91
GZ00	1,34	1,28
LZ15Dy	1,51	1,43
LZ10Ta	1,41	1,40
LZ4Ca*	1,98	2,30

Tabelle 5.5: Wärmeleitfähigkeiten der untersuchten Materialien bei 800 und 1000°C

Vergleiche der anderen untersuchten Substanzen untereinander nicht ohne weiteres möglich.

Wie auch für die Wärmeausdehnungskoeffizienten werden in der Literatur oftmals die Werte der Wärmeleitfähigkeiten bei 1000°C angegeben. Zum Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten untereinander und mit denen anderer Materialien soll das hier in gleicher Weise geschehen. Zusätzlich sind in Tabelle 5.5 die Werte bei 800°C angegeben, weil diese in jedem Falle außerhalb des fehlerbehafteten Anstiegs im Hochtemperaturbereich liegen.

Anhand der thermophysikalischen Eigenschaften, insbesondere der Wärmeausdehnungskoeffizienten und der Wärmeleitfähigkeit, wurde zunächst NZ00 für weitere Untersuchungen an plasmagespritzten Schichten ausgewählt. Ferner sollte aufgrund seines relativ großen Wärmeausdehnungskoeffizienten LZ50Eu als Material für Wärmedämmschichten eingehender als plasmagespritzte Schicht untersucht werden.

Die Wärmeleitfähigkeit von NZ00 wird zwar von denen der Gd enthaltenden Zirkonate noch unterschritten. Diese sollten hier jedoch nicht weiter untersucht werden, da der Rahmen dieser Arbeit auf die Schichtuntersuchung von zwei Materialien beschränkt ist. Außerdem schränkt ein patentrechtlicher Schutz dieser Substanzen /Mal01/ weitere anwendungsbezogene Evaluierungen ein. Der Wärmeausdehnungskoeffizient des NZ00 ist einer der höchsten in dieser Arbeit gemessenen und wird nur von denen des GZ00 und des LZ50Eu übertroffen.

5.1.3 Mechanische Eigenschaften – Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul der untersuchten Materialien wurde anhand von Mikroindentermessungen an uniaxial heißgepressten Proben bestimmt. Durch die Auftragung der Messwerte in Form von Weibulldiagrammen und der Berechnung einer Regressionsgeraden wurde ein mittlerer Wert des E-Moduls ermittelt. Die Steigung der Regressionsgeraden ist dabei ein Maß für die Streuung der Messwerte und somit für die Inhomogenität der Probe. Je kleiner die Steigung, desto größer ist die Abweichung der Messwerte von ihrem Mittelwert. Die Bestimmung der für die Berechnung der E-Module notwendigen Querkontraktionszahl ν ist sehr aufwendig und wurde für die hier untersuchten Materialien nicht durchgeführt. Es wurde für alle in dieser Arbeit untersuchten Substanzen von einer einheitlichen Querkontraktionszahl von 0,24 ausgegangen. Keramische Materialien weisen in der Regel Querkontraktionszahlen dieser Größe auf.

Die Abbildungen 5.27 bis 5.30 zeigen die Weibullaufragungen der E-Module der untersuchten Materialien. Die mittleren E-Module sind in den Abbildungen angegeben. Es zeigen sich dabei deutliche Unterschiede sowohl zwischen den E-Modulen einiger Substanzen als auch bei den Streuungen der Messwerte. Den größten E-Modul und auch die kleinste Streubreite der Messwerte zeigt LZ10Ta. Ebenfalls relativ große Werte werden bei LZ15Dy und LZ4Ca* gefunden. Die absoluten Werte dieser Messungen sind jedoch mit einem größeren systematischen Fehler behaftet, da während der Messung die Nullpunktbestimmung des Indenters nicht immer eindeutig durchgeführt werden konnte. Der E-Modul der übrigen Substanzen weist kleinere Werte auf, welche auch kleiner als die des konventionellen YSZ sind, das einen E-Modul von etwa 210 GPa hat [Vaß00]. Der E-Modul des LZ00 mit etwa 175 GPa [Vaß00] wird nur von LZ30Nd, LZ30Eu und GZ00 deutlich unterschritten. Die Werte der E-Module werden durch die Dichte der Probenkörper beeinflusst. Die größten hier gemessenen E-Module wurden bei der Untersuchung der dichtesten Probenkörpern gewonnen. Ein unmittelbarer Vergleich der einzelnen Messwerte ist demzufolge nicht ohne

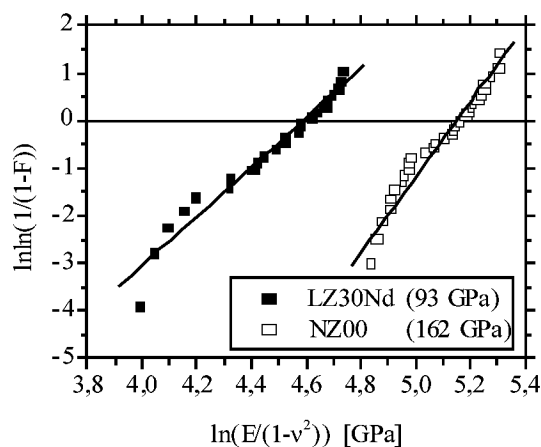


Abbildung 5.27: Weibullaufragung der E-Module von LZ30Nd und NZ00

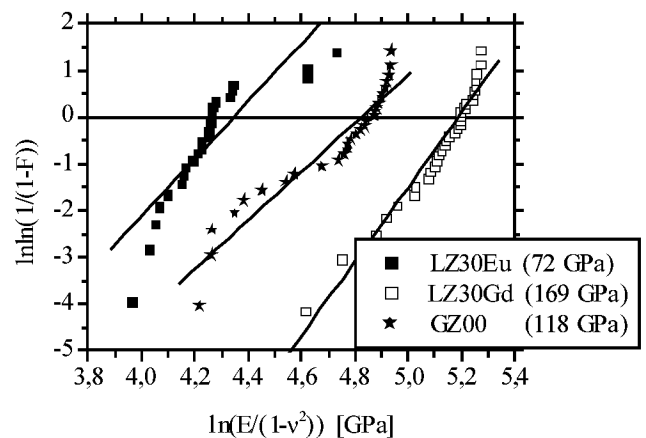


Abbildung 5.28: Weibullaufragung der E-Module von LZ30Eu, LZ30Gd und GZ00

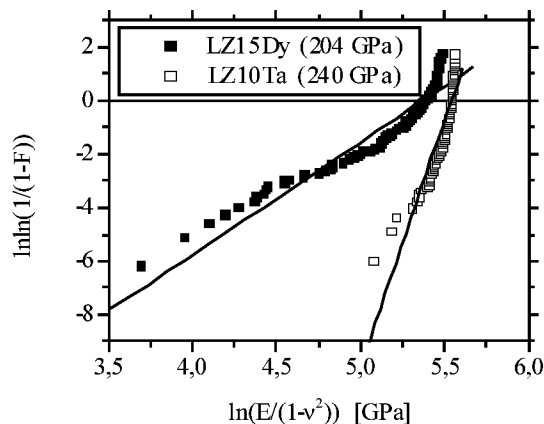


Abbildung 5.29: Weibullaufragung der E-Module von LZ15Dy und LZ10Ta

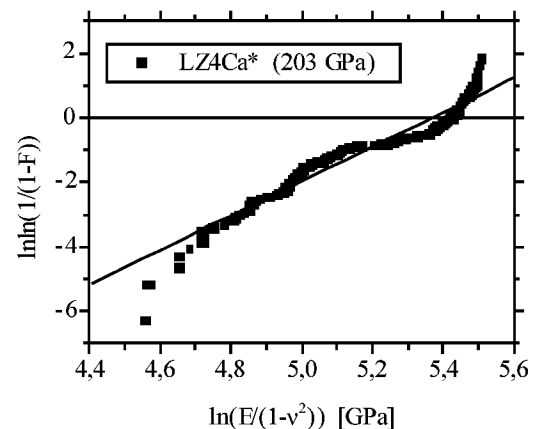


Abbildung 5.30: Weibullaufragung der E-Module von LZ4Ca*

Berücksichtigung der Probendichte möglich.

Für die Anwendung dieser Materialien als Wärmedämmschicht in einem Verbund mit einem metallischen Substrat ist ein kleiner E-Modul von Vorteil, weil sich aufbauende mechanische Spannungen weniger schnell zum Versagen der Schicht führen. In diesem Sinne weisen die untersuchten Nd, Eu und Gd enthaltenden Substanzen aufgrund ihres gegenüber YSZ kleineren E-Moduls einen Vorteil auf. Inwieweit die kleineren E-Module tatsächlich zu einer längeren Lebensdauer von Schichten, die einer thermischen Wechselbelastung ausgesetzt sind, führen, bleibt durch das Experiment herauszufinden. Die Mikrostruktur von APS-Schichten führt im allgemeinen zu einer deutlichen Reduzierung des E-Moduls, wobei nicht klar ist, ob sich dieser Effekt auf alle hier untersuchten Verbindungen in gleicher Weise auswirkt.

Die Tabelle 5.6 fasst die gemessenen E-Module gemeinsam mit den als Fehlermargen zu interpretierenden Steigungen der Regressionsgeraden zusammen.

Probe	E-Modul [GPa]	Steigung	ρ/ρ_{th} [%]
LZ30Nd	93	5,19	93,1
NZ00	162	7,93	
LZ30Eu	72	6,14	91,9
LZ30Gd	169	7,94	95,0
GZ00	118	5,19	92,3
LZ15Dy	204	4,19	97,3
LZ10Ta	240	18,32	98,8
LZ4Ca*	203	5,31	96,7

Tabelle 5.6: E-Module der untersuchten Substanzen inkl. streubreitenrelevanter Steigung der Regressionsgeraden

5.1.4 Sprühtrocknen

Der Herstellung von für den Plasmaspritzprozess geeignetem rieselfähigen Pulver durch das Sprühtrocknen ging eine Optimierung der für dieses Verfahren als Ausgangsstoff eingesetzten Suspension voraus. Die Suspension, die einen sehr hohen Feststoffanteil hatte, sollte gleichzeitig eine möglichst geringe Viskosität aufweisen, um während des Sprühtrocknenprozesses stets gut förderbar zu sein und somit keine Verstopfungen an engen Bauteilen zu verursachen.

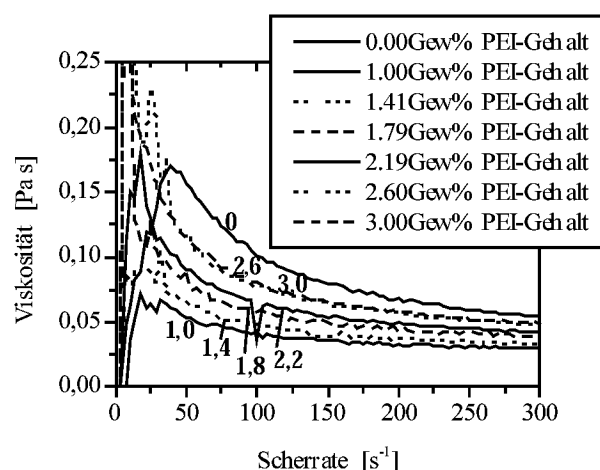


Abbildung 5.31: Viskositäten einer 80Gew%igen NZ00-Suspension in Abhängigkeit von Scherrate und PEI-Gehalt

Eine NZ00-Suspension mit einem Feststoffgehalt von 80Gew% und einer mittleren Partikelgröße von $0,25\mu\text{m}$ wurde mit verschiedenen großen Anteilen PEI versetzt. An jeder der Chargen wurde mittels Rotationsviskosimetrie die Viskosität bestimmt. Anhand der in Abbildung 5.31 zusammengestellten Viskositätskurven kann ein Trend abgelesen werden, wonach bis zu einem minimalen PEI-Gehalt von 1Gew% mit abnehmender Menge an PEI sinkende Viskositäten einhergehen. Eine Suspension ohne PEI-Zusatz hingegen

weist eine deutlich größere Viskosität auf. Das Minimum der Viskosität liegt demzufolge bei PEI-Gehalten zwischen 0 und 1Gew%. In diesem Konzentrationsbereich wurden jedoch keine

Versuche durchgeführt, da ein zu geringer Anteil an PEI auch dessen agglomerierende Wirkung schwinden lässt. Diese ist aber beim Sprühtrocknen unbedingt erforderlich. Bei einem PEI-Gehalt von 2,6Gew% stellt sich eine Sättigung ein, nach der die Viskosität mit zunehmendem PEI-Anteil nicht weiter steigt.

Ausgehend von diesem Ergebnis wurden alle Sprühtrockenversuche mit Suspensionen durchgeführt, deren PEI-Gehalt 1Gew% betrug.

5.1.4.1 Sprühtrocknen von Neodymzirkonat – NZ00

Zur Herstellung von rieselfähigem NZ00 wurden drei Sprühtrockenversuche unternommen, wobei das dritte Experiment in zwei Schritten durchgeführt wurde. Es wurden stets NZ00-Ethanol-Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 86Gew% eingesetzt. Der Durchmesser der verwendeten Zweistoffdüse betrug 1,5mm, die Suspensionsfördermenge jeweils $75\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ und der Sprühdruk 1bar. Vor Beginn der Sprühtrockenversuche wurden die Viskosität und die Partikelgrößenverteilung der Suspension bestimmt. Die Resultate der Viskositätsmessungen der Suspensionen aller drei Versuche sind in Abbildung 5.32 zusammengefasst. Die starken Ausschläge der Messung im unteren Scherratenbereich der Suspension 07/03/01 sind auf Instabilitäten der in diesem Bereich noch relativ langsamen Rotation des Viskosimetertauchers zurückzuführen und keine Eigenheiten der Suspension. Die mittleren Partikelgrößen sind gemeinsam mit den für die einzelnen Versuche gewählten

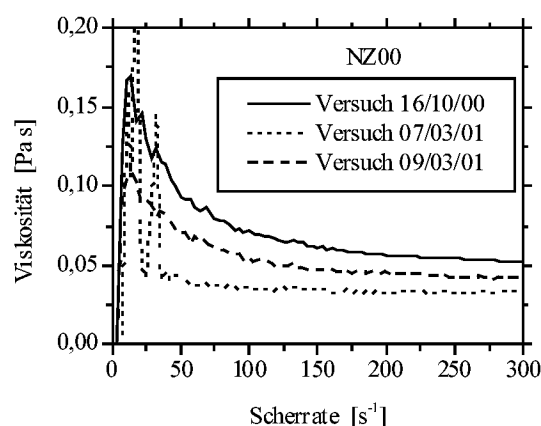


Abbildung 5.32: Viskositäten der zum Sprühtrocknen eingesetzten NZ00-Suspensionen in Abhängigkeit von der Scherrate

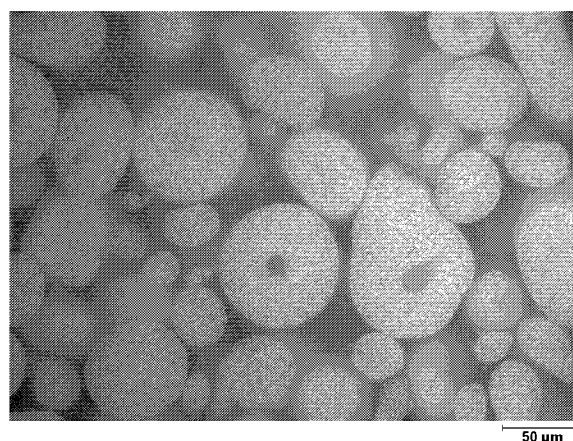


Abbildung 5.33: Lichtmikroskopische Aufnahme eines sprühtrockneten NZ00-Pulvers

relevanten Anlagenparametern in Tabelle 5.7 enthalten. Die Partikelgrößenverteilung des entstandenen sprühtrockneten Pulvers konnte mit der LASER-Beugungsmethode nicht zuverlässig gemessen werden. Die relativ großen Partikel wurden nicht in hinreichender

Versuch	D ₅₀ [µm]	Gasdurchflussm. [% des Max.]	Gaseintritts- temp. [°C]	Gasaustritts- temp. [°C]	Pulvermasse _{Turm} / Pulvermasse _{Zyklon}
16/10/00	0,38	53	180	66	12,1 : 1
07/03/01	0,53	52	178	58	4,6 : 1
09/03/01a	0,55	53	178	69	10,3 : 1
09/03/01b		53	178	69	8,9 : 1

Tabelle 5.7: Variable Anlagenparameter und Resultate der Sprühtrockenversuche mit NZ00

Menge durch die Messzelle gepumpt oder zerbrechen während des Pumpens, was zu einer Überrepräsentation kleinerer Partikel und somit zu einem verfälschten Ergebnis führte. Abbildung 5.33 zeigt ein Mikroskopbild von sprühgetrockneten NZ00-Pulverpartikeln, die in Epoxidharz eingebettet und angeschliffen wurden, um ihren Querschnitt sichtbar zu machen. Aus der Turmfraction wurde die Siebfraction mit Partikelgrößen zwischen 36 und 80 μm für Plasmaspritzversuche verwendet.

5.1.4.2 Sprühtrocknen von Lanthan-Europium-Zirkonat – LZ50Eu

Zum Sprühtrocknen von LZ50Eu wurden zwei Versuche durchgeführt. Dabei wurde der erste Versuch in zwei Durchgängen vorgenommen. In allen Sprühtrockendurchgängen wurde eine 86Gew%ige LZ50Eu-Ethanol-Suspension verarbeitet, deren Viskositäten in Abbildung 5.34 dargestellt sind. Es wurde eine Zweistoffdüse mit einem Durchmesser von 2,5mm verwendet; die Gasdurchflussmenge betrug 37% des Maximalwertes. Die übrigen Parameter sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst, die auch die mittleren Partikelgrößen in den eingesetzten Suspensionen und die Massenverhältnisse von Turm- zu Zyklonfraction enthält. Wie auch im Falle des NZ00 konnte die Partikelgrößenverteilung des sprühgetrockneten Pulvers nicht mit der LASER-Beugungsmethode bestimmt werden.

Abbildung 5.35 zeigt einige der sprühgetrockneten LZ50Eu-Partikel mit ihrer beim Sprühtrocknen entstehenden typischen Form. Dabei wurden die Partikel genau so aufbereitet

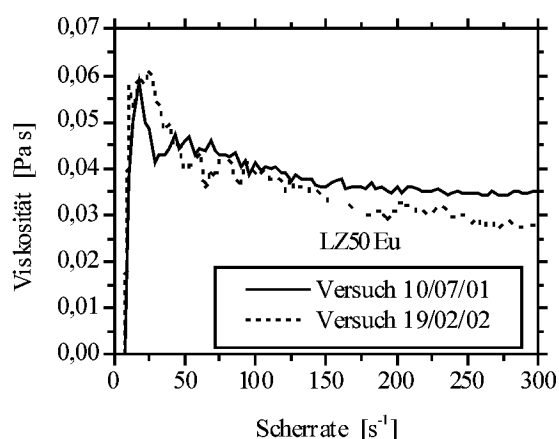


Abbildung 5.34: Viskositäten der zum Sprühtrocknen eingesetzten LZ50Eu-Suspensionen in Abhängigkeit von der Scherrate

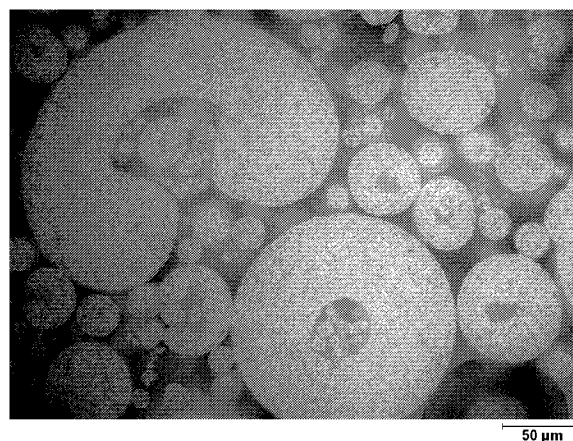


Abbildung 5.35: Lichtmikroskopische Aufnahme eines sprühgetrockneten LZ50Eu-Pulvers

Versuch	D ₅₀ [μm]	Suspensionsförder- menge [$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$]	Sprühdruk [bar]	Gaseintritts- temp. [$^{\circ}\text{C}$]	Gasaustritts- temp. [$^{\circ}\text{C}$]	Pulvermasse _{Turm} / Pulvermasse _{Zyklon}
10/07/01a	0,54	55	1,6	175	87	8,9 : 1
10/07/01b		55	1,6	175	93...98	10,3 : 1
19/02/02	0,68	70	1	190	89	12,2 : 1

Tabelle 5.8: Variable Anlagenparameter und Resultate der Sprühtrockenversuche mit LZ50Eu

wie die in Abbildung 5.33 gezeigt.

Wie bereits beim sprühgetrockneten NZ00 wurde auch hierbei die Turmfraction in drei Siebfractionen aufgeteilt, wobei die mit einer Partikelgröße zwischen 36 und 80µm für Plasmaspritzversuche eingesetzt worden ist.

5.1.5 Schichtherstellung und -charakterisierung

Neben der Evaluierung der intrinsischen thermophysikalischen und mechanischen Eigenschaften neuer WDS-Materialien ist die Untersuchung dieser Substanzen in der Form, in der sie im Anwendungsfall vorliegen, also als plasmagespritzte Schichten, von großer Bedeutung. Dabei sind neben dem Thermoschockverhalten eines WDS-Schichtsystems insbesondere die Mikrostruktur, die Porenradienverteilung, die Gesamtporosität und das Sinterverhalten der keramischen Schicht von Interesse, da diese die Qualität und Lebensdauer einer WDS maßgeblich beeinflussen. Zur Untersuchung der vier letztgenannten Eigenschaften wurden Schichten auf Stahlsubstrate abgeschieden, wovon sie für die Messung der Porositäten und des Sinterverhaltens mit halbkonzentrierter HCl von diesen abgelöst wurden.

5.1.5.1 Beschichtungen von Stahlsubstraten

Die Optimierung der Plasmaspritzparameter erfolgte sowohl für die Abscheidung von NZ00 als auch für LZ50Eu nur innerhalb eines sehr begrenzten Variationsbereiches, da von beiden Substanzen nur begrenzte Pulvermengen zur Verfügung standen. Ausgehend von den etablierten Standardparametern für das APS von YSZ wurden ausschließlich der Spritzabstand und die Dosiertellerdrehzahl verändert. Tabelle 5.9 fasst die variierten Parameter für die Abscheidung von NZ00 zusammen und enthält außerdem die gemessenen Gesamtporositäten der jeweiligen Proben. Unmittelbar vor der Herstellung der Proben 01-63-A und 01-64-A wurden die Eigenschaften der in der Plasmaflamme aufgeschmolzenen Partikel in der Entfernung vom Pulverinjektionsort gemessen, in

Probe	Spritzabst. [mm]	Dosiertellerdrehz. [% des Max.]	Gesamtporosität [%]
00-224-A	90	5	15,4
02-377-A	90	5	13,5
00-223-A	90	10	22,0
01-63-A	90	10	18,9
01-64-A	80	10	12,6

Tabelle 5.9: APS-Parameter und Gesamtporositäten der NZ00-Schichten auf Stahl (St12)

der sich bei der Beschichtung das Substrat befindet. Die Temperatur-, Geschwindigkeits- und Durchmesserverteilungen der Partikel sind für beide Messungen in den Abbildungen 5.36 bis 5.38 zusammengefasst. In Abbildung 5.36 ist ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Temperaturverteilungen zu erkennen. Während die mittlere Temperatur der Partikel nach 80mm Flugstrecke im Plasma etwa 2550°C beträgt, ist sie nach 90mm auf etwa 2300°C gesunken. Der Grund dafür lässt sich anhand der in Abbildung 5.38 dargestellten Durchmesserverteilung der Partikel ablesen. Die Temperaturverteilung der Teilchen nach 80mm zeigt zwei Maxima und die Durchmesserverteilung lässt auf einen feineren und einen größeren Anteil von Partikeln im Plasma schließen, wobei die feinen Partikel im allgemeinen die

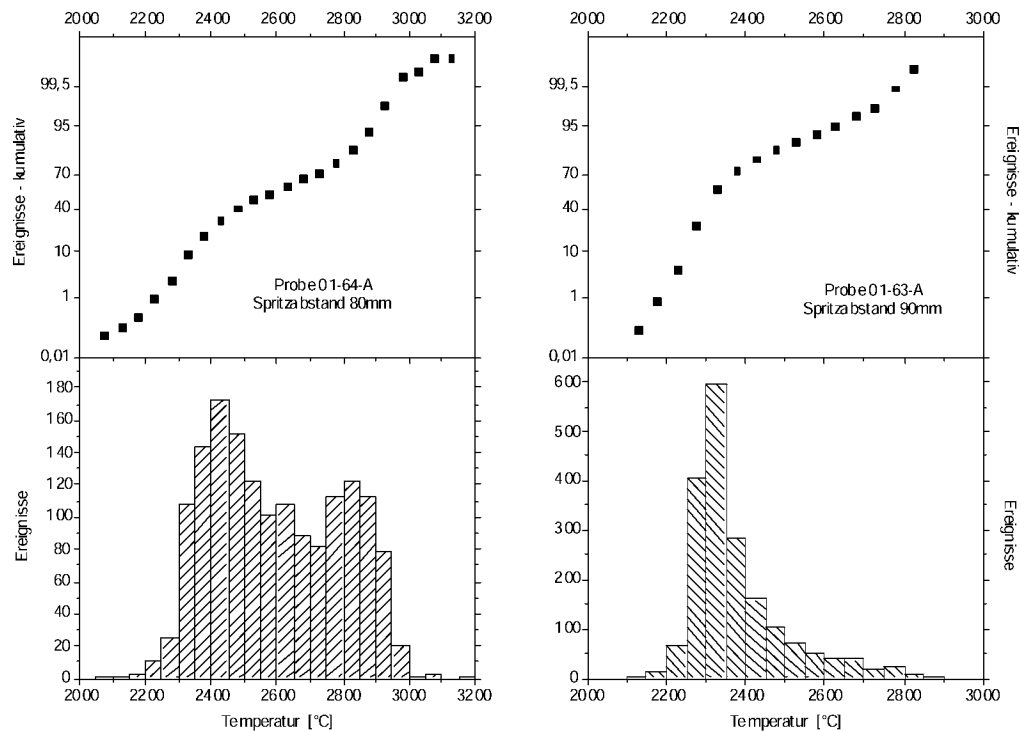


Abbildung 5.36: Temperaturverteilungen der NZ00-Partikel im Zentrum des Plasmaflammenquerschnitts bei verschiedenen Spritzabständen

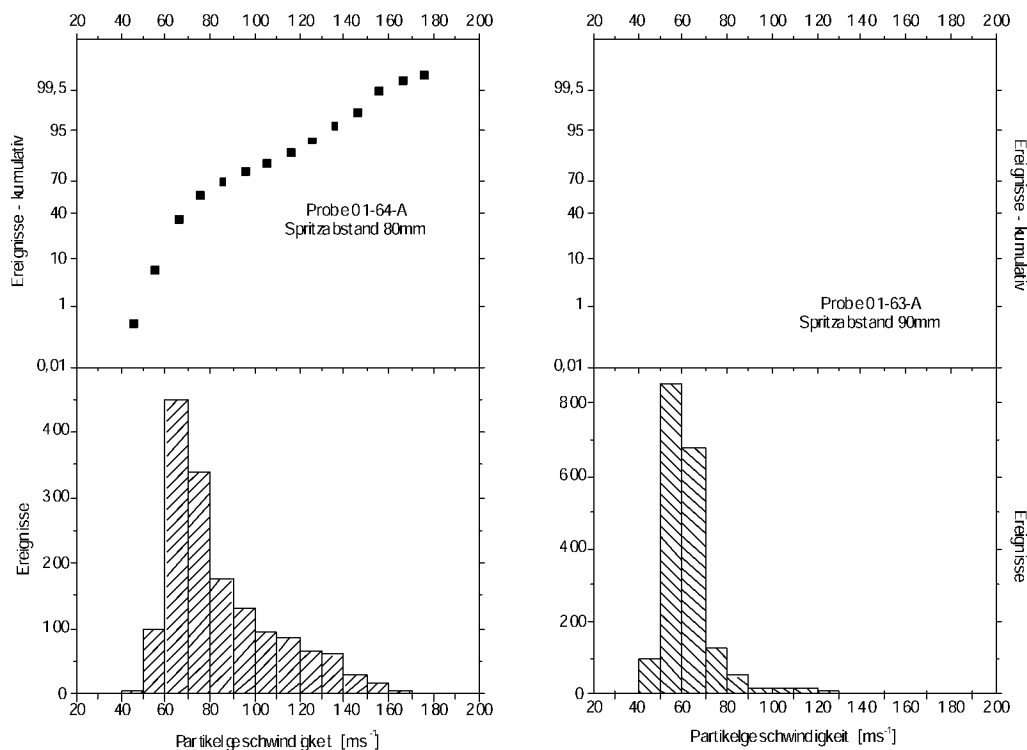


Abbildung 5.37: Geschwindigkeitsverteilungen der NZ00-Partikel im Zentrum des Plasmaflammenquerschnitts bei verschiedenen Spritzabständen

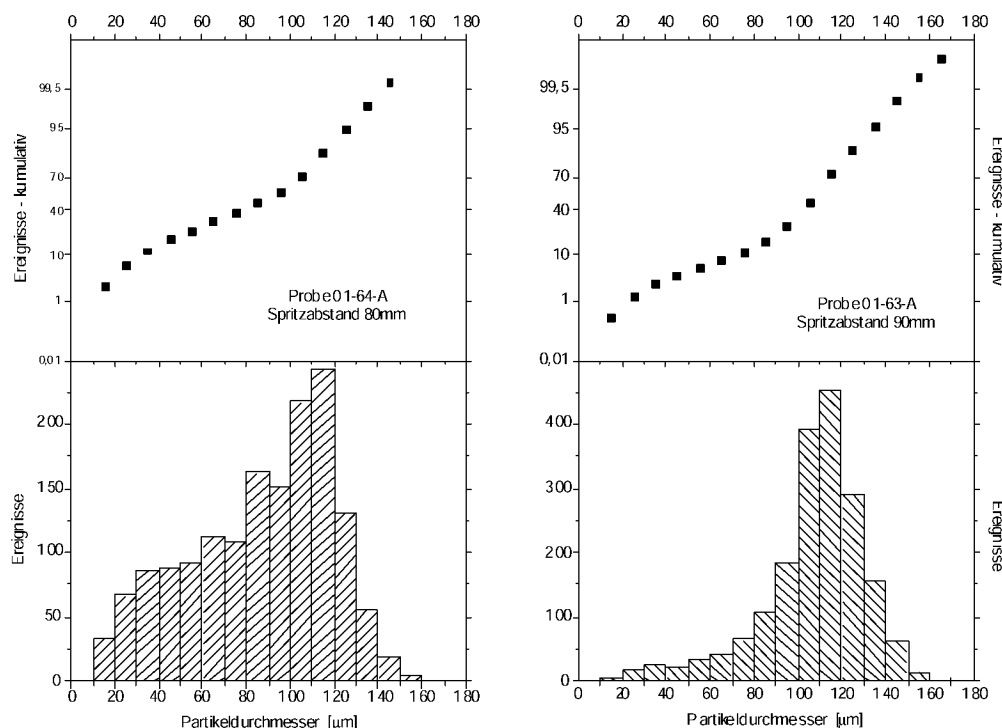


Abbildung 5.38: Durchmesserverteilungen der NZ00-Partikel im Zentrum des Plasmaflammenquerschnitts bei verschiedenen Spritzabständen

heißeren sind, da ihr größeres Oberfläche-Volumen-Verhältnis die Energieaufnahme beim Kontakt mit dem Plasma begünstigt. Nach 90mm Flugstrecke ist der Feinanteil deutlich geringer. Die feineren Partikel befinden sich dann nicht mehr im Zentrum des Plasmaflammenquerschnitts und werden somit nicht detektiert. Mit der verminderten Erfassung feinerer Teilchen geht eine geringere mittlere Partikeltemperatur einher, da die größeren Teilchen eine kleinere Temperatur haben. Eine Bewegung feiner Pulverpartikel aus dem Zentrum des Plasmaflammenquerschnitts heraus hin zu den Randbereichen wird gewöhnlich auch bei der Verarbeitung anderer Materialien beobachtet /Dör01/. Darüberhinaus spielt das vollständige Verdampfen sehr feiner Partikel eine Rolle. Die mittlere Geschwindigkeit der Partikel nach 80mm Flugstrecke ist mit 75ms^{-1} größer als nach 90mm, wo sie nur mehr etwa 55ms^{-1} beträgt. Der Grund für diesen Unterschied ist ebenfalls die verringerte Anzahl feiner Partikel im Zentrum des Plasmaflammenquerschnitts bei 90mm Spritzabstand. Feine Pulverteilchen werden bei Eintritt in den Plasmagasstrom mehr beschleunigt als schwerere große Partikel. Die Korrelation zwischen der Temperatur der

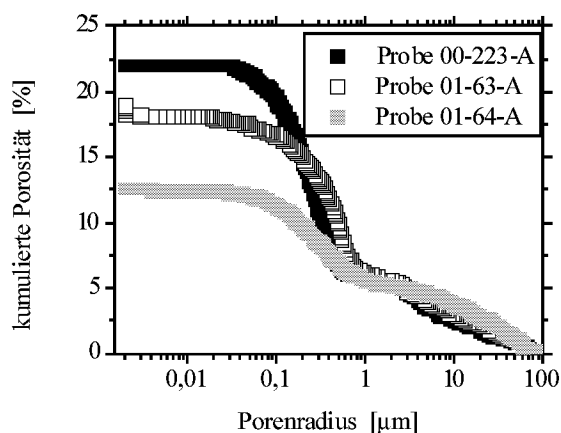


Abbildung 5.39: Porenradienverteilungen der Proben 00-223-A, 01-63-A und 01-64-A

Partikel in der Plasmaflamme, und damit dem Aufschmelzgrad, und der Porosität der entstandenen Schicht ist in Abbildung 5.39 an den Porenradienverteilungen der Proben 01-63-A und 01-64-A zu erkennen. Die Abscheidung heißerer Partikel führt zu Schichten mit kleinerer Porosität.

Darüberhinaus zeigt sich in den Abbildungen 5.39 und 5.40 die für plasmagespritzte Wärmedämmschichten charakteristische bimodale Porenradienverteilung. Die grobe Porosität mit Radien zwischen 100 und etwa $0,5\mu\text{m}$ wird durch tatsächliche Poren hervorgerufen, während die Kavitäten im Bereich unterhalb von etwa $0,5\mu\text{m}$ durch Mikrorisse in der Struktur herrühren /Sie99/.

Ein Einfluss der Dosiertellerdrehzahl auf die Porosität kann bei den Proben, die bei gleichem Spritzabstand hergestellt worden sind, festgestellt werden. So sinkt die Gesamtporosität der Schichten mit abnehmender Drehzahl des Dosiertellers. Bei kleineren Dosiertellerdrehzahlen werden weniger Pulverpartikel je Zeiteinheit in das Plasma injiziert. Eine kleinere Porosität kann durch ein vermehrtes Aufschmelzen der wenigen mit dem Plasma in Wechselwirkung stehenden Teilchen erreicht werden. Wahrscheinlicher jedoch ist eine vermehrte Bildung von Delaminationsrissen bei höherer Dosiertellerdrehzahl, wie sie in Abbildung 5.42 zu erkennen sind.

Die Proben 00-223-A und 01-63-A sind unter Verwendung der gleichen Plasmaspritzparameter und des gleichen Pulvers hergestellt worden. Dennoch ergeben sich verschiedene Porenradienverteilungen und darüberhinaus eine unterschiedliche Gesamtporosität (siehe Abbildung 5.39). Gleiches gilt für die Proben 00-224-A und 02-377-A, deren Porenradienverteilungen in Abbildung 5.40 dargestellt sind. Die Gründe für diese Abweichungen können vielschichtig sein und liegen in der komplexen Natur des

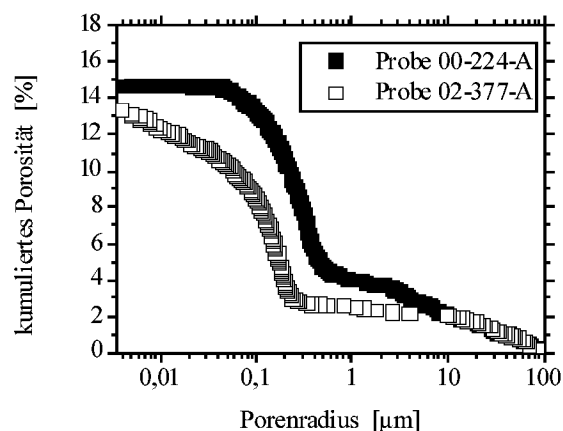


Abbildung 5.40: Porenradienverteilungen der Proben 00-224-A und 02-377-A

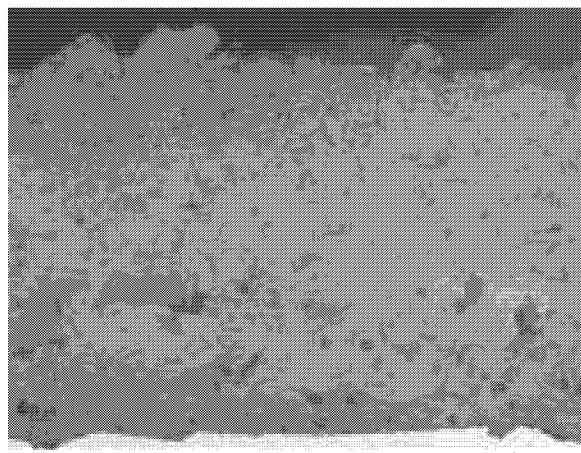


Abbildung 5.41: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 00-224-A am Querschliff

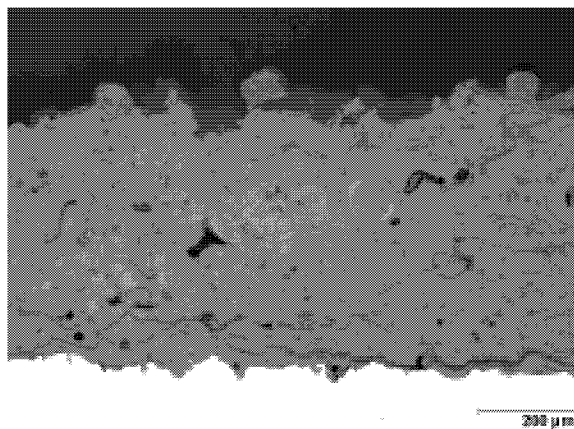


Abbildung 5.42: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 01-63-A am Querschliff

Plasmaspritzprozesses. Die beiden jeweils zusammengehörenden Probenpaare sind in erheblichem zeitlichen Abstand voneinander hergestellt worden. In diesem Zeitraum können Alterungserscheinungen des aufgetreten sein. Der Einfluss des Brennersverschleißes spielt dabei keine Rolle, da dieser in regelmäßigen Abständen kontrolliert und gewartet wird. Die Messungenauigkeit der Quecksilberporosimetrie spielt dabei eine untergeordnete Rolle.

Abgesehen von den verschiedenen Porenradienverteilungen weisen die Mikrostrukturen der plasmagespritzten NZ00-Schichten keine wesentliche Unterschiede auf. Die Abbildungen 5.41 und 5.42 zeigen exemplarisch zwei Beispiele von Mikrostrukturen, wie sie im Lichtmikroskop am Querschliff eingebetteter Proben zu erkennen sind.

Aus den drei für die Abscheidung auf Stahl verwendeten Parametersätzen wurde der für die Herstellung der Proben 00-224-A und 02-377-A benutzte für die Beschichtung von Thermozyklrierproben ausgewählt. Der Parametersatz, der für die Herstellung der Proben 00-223-A und 01-63-A benutzt wurde, resultierte in Schichten mit einer relativ großen Porosität und wurde deshalb verworfen. Der Unterschied der Gesamtporositäten zwischen der bei einem Spritzabstand von 80mm abgeschiedenen Schicht 01-64-A und der bei 90mm Spritzabstand hergestellten Probe 02-377-A war so gering, dass er nicht als Auswahlkriterium herangezogen werden konnte. Letztlich wurde dem Parametersatz mit der geringeren Dosiertellerdrehzahl der Vorzug gegeben, weil bei kleineren Pulverdosierungen homogenere Schichten abgeschieden werden können und eine größere Mikrorissdichte erzeugt wird, die für eine bessere Spannungstoleranz der Schicht führt.

Das Sinterverhalten plasmagespritzter NZ00-Schichten wurde an der Probe 02-377-A untersucht. Dazu wurden zwischen 10 und 25mm lange Streifen der etwa 500µm dicken abgelösten Schicht in einem Dilatometer zehn Stunden bei erhöhten Temperaturen ausgelagert. Um die Abhängigkeit der Sinterschrumpfung von der Auslagerungstemperatur zu untersuchen, wurden drei Proben einer jeweils unterschiedlichen Temperatur ausgesetzt. Aus den Messungen bei 1200, 1250 und 1350°C folgten deutlich verschiedene Sinterschrumpfungen, wobei mit der höchsten Temperatur die größte Längenabnahme einherging. Die Sinterschrumpfung ist für alle drei Messungen in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit in Abbildung 5.43 aufgetragen.

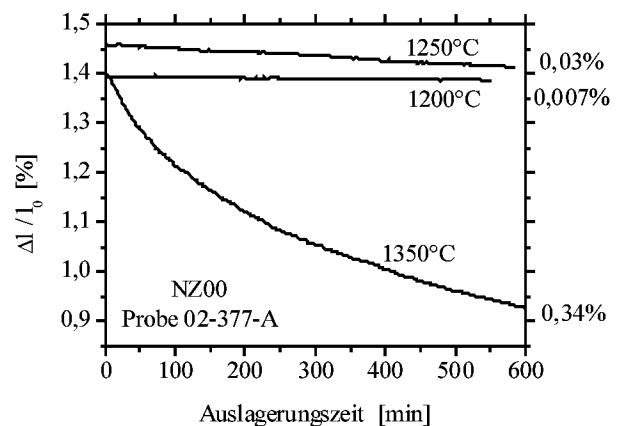


Abbildung 5.43: Sinterverhalten isotherm ausgelagerter NZ00-Proben

Bei der Abscheidung von LZ50Eu wurde auf eine Optimierung der Plasmaspritzparameter weitgehend verzichtet. Zwar wurden Stahlsubstrate unter Verwendung von zwei verschiedenen Spritzabständen beschichtet (siehe Tabelle 5.10), für die Herstellung von Thermozyklrierproben wurde jedoch auf die selben Parameter zurückgegriffen, wie sie für das Beschichten von NZ00-Thermozyklrierproben ausgewählt worden waren. Zum einen wurde so

verfahren, weil ein Vergleich der unter gleichen Bedingungen abgeschiedenen NZ00- und LZ50Eu-Schichten erfolgen sollte, zum anderen wies das sprühgetrocknete LZ50Eu-Pulver eine deutlich schlechtere Verarbeitbarkeit auf, was zu Verstopfungen von Pulverförderleitungen und damit zu einem erheblichen Verlust des ohnehin raren Pulvers führte. Ebenfalls aus Gründen der mangelnden Verfügbarkeit einer hinreichenden Pulverquantität wurde auf die Untersuchung der Partikeleigenschaften in der Plasmaflamme mit dem DPV2000-Gerät verzichtet.

Bei den beiden Beschichtungen wurde die Dosiertellerdrehzahl auf 5% des Maximums eingestellt. Neben dem Spritzabstand enthält Tabelle 5.10 die Gesamtporosität der Probe 02-2-A. Die Probe 02-1-A erwies sich mit einer

Probe	Spritzabst. [mm]	Gesamtporosität [%]
02-1-A	80	
02-2-A	90	18,5

Tabelle 5.10: APS-Parameter und Gesamtporosität der LZ50Eu-Schichten auf Stahl (St12)

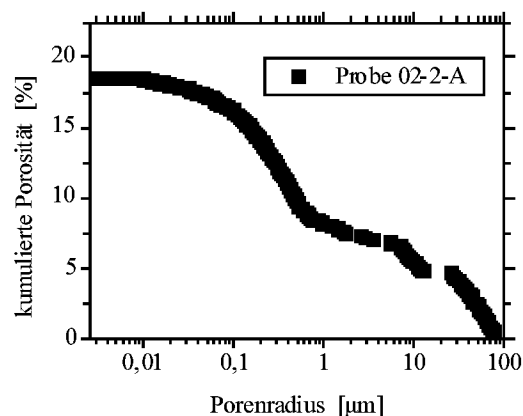


Abbildung 5.44: Porenradienverteilung der Probe 02-2-A

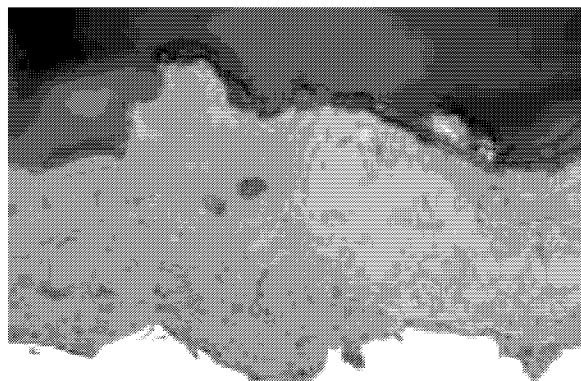


Abbildung 5.45: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 02-1-A am Querschliff

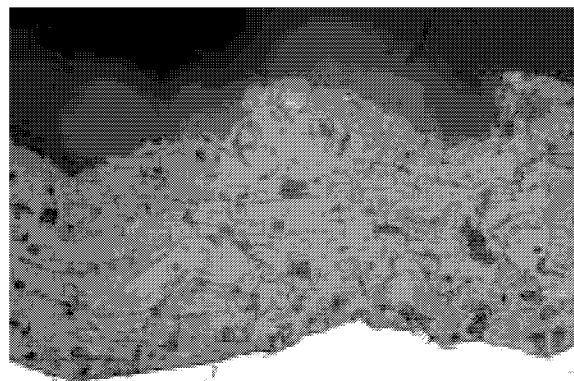


Abbildung 5.46: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 02-2-A am Querschliff

mittleren Dicke von etwa $200\mu\text{m}$ als zu dünn für eine Messung der Porosität mit der Quecksilberporosimetrie. Die Porenradienverteilung der Probe 02-2-A ist in Abbildung 5.44 dargestellt. Es zeigt sich wieder die typische bimodale Verteilung, wie sie auch bei den NZ00-Schichten beobachtet worden ist. Für die Probe 02-1-A erwartet man aufgrund des kleineren Spritzabstandes eine kleinere Gesamtporosität. Anhand des Vergleiches der lichtmikroskopischen Aufnahmen von Querschliffen beider Proben kann das bestätigt werden. Probe 02-1-A

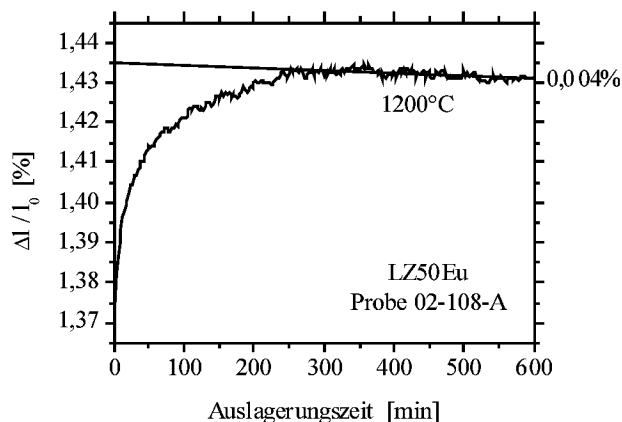


Abbildung 5.47: Sinterverhalten einer isotherm ausgelagerten LZ50Eu-Probe

erscheint dabei dichter (siehe Abbildungen 5.45 und 5.46).

Das Sinterverhalten einer vom Substrat abgelösten LZ50Eu-Schicht wurde während einer zehnstündigen Auslagerung bei 1200°C untersucht. Dabei kam es zunächst zu einer deutlichen Längenzunahme. Erst nach etwa vier Stunden setzte eine messbare Schrumpfung ein. Der Grund für die Längenausdehnung ist sehr wahrscheinlich in der Umwandlung von beim Plasmaspritzen entstehenden amorphen Bestandteilen in kristalline Strukturen zu finden. Eine detaillierte Betrachtung der mit dieser Umwandlung zusammenhängenden Phänomene wird in Kapitel 5.1.6 gegeben. Die Sinterschrumpfung ist anhand der in Abbildung 5.47 eingetragenen Regressionsgeraden bestimmt worden. Allerdings ist die auf ein Sintern zurückzuführende Längenkontraktion, wie sie ab etwa der fünften Auslagerungsstunde zu verzeichnen ist, zweifelsohne von einer auf der weiteren Kristallisation beruhenden Längenausdehnung überlagert. Die tatsächliche Sinterschrumpfung ist deshalb mit Sicherheit höher als die in Abbildung 5.47 angegebenen 0,004%.

5.1.5.2 Beschichtung von Thermozyklrierproben

Die Beschichtung der Thermozyklrierproben, die aus einem HVS-beschichteten IN738-Substrat der in Kapitel 4.3.4 vorgestellten Geometrie bestanden, mit den neuen Materialien NZ00 und LZ50Eu erfolgte mit den im letzten Kapitel genannten Plasmaspritzparametern.

Bei der Herstellung der in Kapitel 4.2.1.1 eingeführten Doppellagensysteme wurden für die Abscheidung von YSZ die erwähnten Standardparameter verwendet. In einem Beschichtungslauf wurden mit Ausnahme der reinen NZ00- und LZ50Eu-Schichten stets zwei

Schicht	Probe	Material	Dicke [µm]	Gesamtporosität [%]
01-195-A	WDS118/119	NZ00	280	18,8 (01-194-A)
01-196-A	WDS120/121	YSZ	200	14,3
		NZ00	140	
02-105-A	WDS240/241	YSZ	150	16,2
		LZ50Eu	150	
02-109-A	WDS250	LZ50Eu	360	12,8

Tabelle 5.11: Schichtdicken und Gesamtporositäten der Thermozyklrierproben

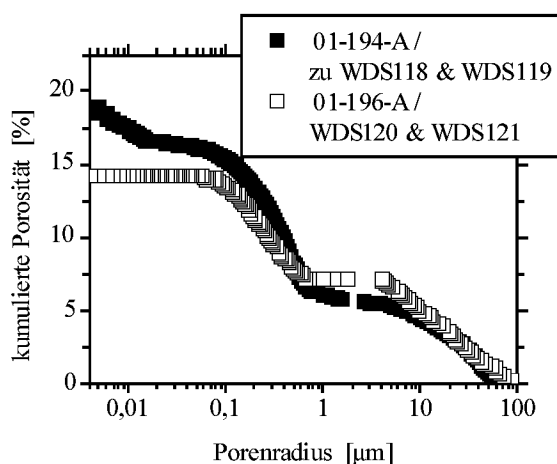


Abbildung 5.48: Porenradienverteilung der NZ00-Schichten 01-194-A und 01-196-A

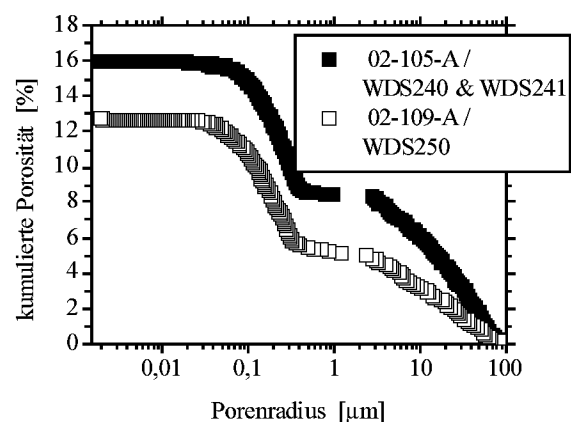


Abbildung 5.49: Porenradienverteilung der LZ50Eu-Schichten 02-105-A und 02-109-A

Thermozyklrierproben und ein Stahlblech beschichtet. Bei der Abscheidung der reinen LZ50Eu-Schicht wurde nur eine Thermozyklrierprobe beschichtet; bei der reinen LZ00-Schicht wurde das Stahlsubstrat bei Verwendung identischer Parameter separat beschichtet. Die auf dem Stahlsubstrat abgeschiedenen Schichten wurden zur Charakterisierung, insbesondere zur Messung der Porosität verwendet. Tabelle 5.11 fasst die Schichtdicken und Porositäten der beschichteten Thermozyklrierproben zusammen.

Die an den von den Stahlsubstraten abgelösten Schichten gemessenen Porositäten sind in den Abbildungen 5.48 und 5.49 in Abhängigkeit vom Porenradius aufgetragen. Bei den Schichten 01-196-A und 02-105-A handelt es sich um die Gesamtporositäten der Doppellagenschicht. Inwieweit sich die beiden Lagen eines Doppelschichtsystems in ihrer Porosität voneinander unterscheiden, wurde nicht explizit untersucht. In allen Fällen findet man die für plasmagespritzte Wärmedämmschichten charakteristische bimodale Porenradienverteilung. Die reine NZ00-Schicht 01-194-A hat eine deutlich größere Gesamtporosität als das YSZ-NZ00-Doppellagensystem 01-196-A. Das heißt, dass die YSZ-Schicht im Doppellagensystem eine deutlich geringere Porosität als die NZ00-Schicht haben muss. Die reine LZ50Eu-Schicht 02-109-A hat eine signifikant kleinere Gesamtporosität als das YSZ-LZ50Eu-Doppellagensystem 02-105-A. Damit muss die YSZ-Schicht im Doppellagensystem eine größere Porosität als die LZ50Eu-Schicht haben.

Diese aus den Porositätsmessungen abgeleiteten Aussagen sind jedoch zurückhaltend zu interpretieren, da die Messwerte aufgrund relativ kleiner Schichtdicke der Proben fehlerbehaftet sind. Bemerkenswert ist beispielsweise der hohe Anteil grober Porosität bei den LZ50Eu-Proben, der von einer besonders rauen Oberfläche hervorgerufen werden kann, welche insbesondere bei dünnen Proben einen größeren Einfluss hat.

Die Mikrostrukturen wurden lichtmikroskopisch an Querschliffen untersucht. Dabei wurden keine Unterschiede zu den früher auf Stahlsubstraten abgeschiedenen Proben, wie sie in den Abbildungen 5.44 und 5.45 dargestellt sind, festgestellt.

5.1.6 Untersuchung des Thermoschockverhaltens – Thermozykliertests

Die sieben mit einem ein- oder zweilagigen Wärmedämmschichtsystem versehenen Proben wurden Thermozykliertests unterzogen. Diese dauerten bis zum Versagen der Proben an. Die Anzahl der Zyklen bis zum Versagen sind gemeinsam mit den mittleren Oberflächen- und Substrattemperaturen in Tabelle 5.12 zusammengefasst. Bei einigen der Proben kann nur die Spanne zwischen dem letzten beobachteten Zyklus bei intakter Probe und dem Bemerkten des Versagens abgegeben werden, da insbesondere bei Schädigung im Randbereich der Probe keine automatische Abschaltung des Versuches erfolgt. Als versagensrelevante Schädigung wurden

Probe	Zyklenzahl bis zum Versagen	T _{Oberfl} [°C]	T _{HVS} [°C]	T _{Substr} [°C]
WDS118	43	1320	1055	999
WDS119	678 ... 1200	1221	1007	962
WDS120	1594 ... 1748	1325	1048	1000
WDS121	2414 ... 2488	1219	1006	969
WDS240	1116	1345	1072	1021
WDS241	1411	1254	1050	1012
WDS250	1	1230	1021	986

Tabelle 5.12: Zyklenzahlen und Temperaturen der Thermozyklrierproben

deutlich erkennbare Abplatzungen der keramischen Schicht von mehr als 1mm² Fläche angesehen. Eine Ausnahme bilden die LZ50Eu-YSZ-Doppellagensysteme WS240 und WDS241. Bei beiden Proben traten nach zwei Zyklen sehr kleine oberflächennahe Schädigungen auf, die jedoch als nicht massiv genug bewertet wurden, als dass sie den Abbruch des Versuches gerechtfertigt hätten. Diese Schädigungen traten jeweils an der Krümmung des Substrats auf. Zu den nach zwei Zyklen aufgetretenen Schädigungen kamen im Laufe des Versuches weitere leichte Abplatzungen gleicher Größenordnung hinzu, die alle am gekrümmten Rand der Probe auftraten. Der Thermozyklierversuch der Probe WDS241 wurde nach 1411 Zyklen abgebrochen, weil die Summe der Einzelschädigungen inzwischen einen großen Teil des Randes der Probe betroffen hatte. Probe WDS240 versagte nach 1116 Zyklen durch großflächiges Abplatzen von Teilen der keramischen Schicht, nachdem vorher, wie bei Probe WDS241, kleinere Schädigungen am Rand des Substrates aufgetreten waren. Alle Proben mit Ausnahme von WDS120 versagten durch Schädigung an der Krümmung des Substrates, wobei sich die keramische Schicht von der HVS löste. Beim NZ00-YSZ-Zweilagensystem der Probe WDS120 trat die Schädigung innerhalb der oberliegenden YSZ-Schicht auf, die im zentralen Bereich der Probenoberfläche abplatzte. Ansichten der keramischen Oberflächen der Thermozyklierproben sind in Abbildung 5.50 dargestellt.

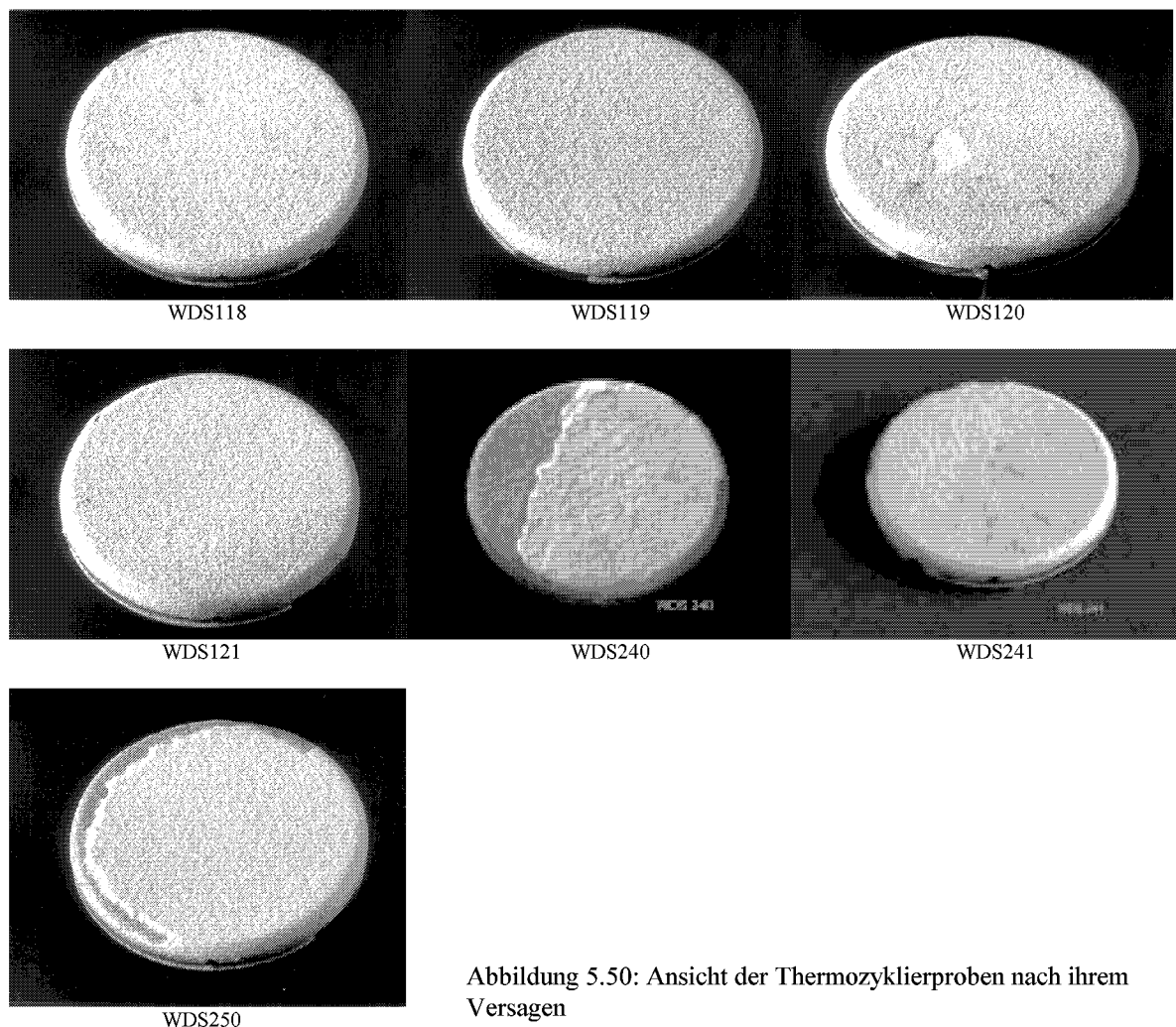


Abbildung 5.50: Ansicht der Thermozyklierproben nach ihrem Versagen

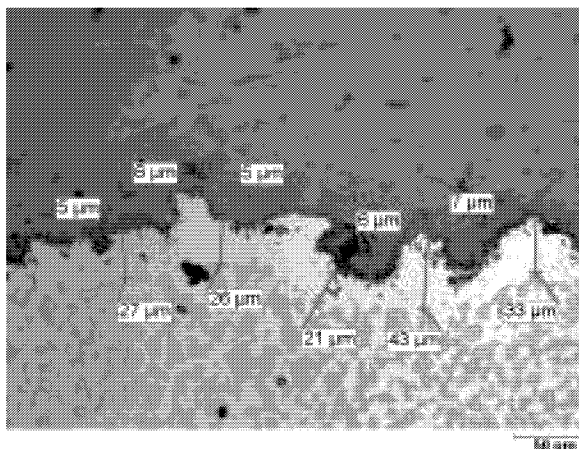


Abbildung 5.51: Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffes des zentralen Bereiches der Probe WDS240 mit Messung der Dicken von TGO und Al-Verarmungszone der HVS

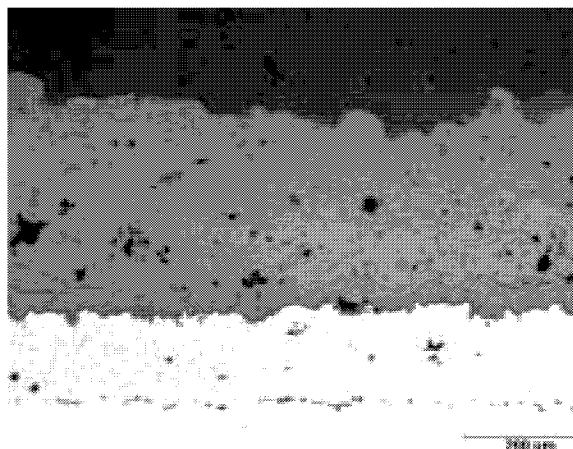


Abbildung 5.52: Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffes des zentralen Bereiches der Probe WDS241

Von den versagten Thermozyklrierproben wurden Querschliffe angefertigt, an denen mit einem Lichtmikroskop neben der Untersuchung der Mikrostruktur die Messung der Dicken der TGO und der Al-Verarmungszonen der HVS erfolgte. Die mittleren Dicken der TGO im Zentrum der Proben betrugen zwischen 6 und 7 µm, was etwas kleiner als die TGO-Dicke ist, wie sie auch bei versagten YSZ-Proben gemessen wird. Ausnahmen bilden die beiden Proben mit den kürzesten Lebensdauern. Im Falle der Probe WDS118 betrug die mittlere TGO-Dicke im Zentrum nur etwa 3 µm, bei der Probe WDS250, die nach einem Zyklus versagte, war die TGO-Dicke aufgrund ihrer äußerst geringen Dicke nicht messbar. Die Dicke der Al-Verarmungszone der HVS war bei der Probe WDS250 ebenfalls nicht messbar und lag bei der Probe WDS118 mit etwa 6 µm deutlich unter den Werten wie sie bei den übrigen Proben gemessen wurden, wo sie zwischen 16 und 30 µm betrugen. Abbildung 5.51 zeigt exemplarisch einen Ausschnitt einer lichtmikroskopischen Aufnahme des Querschliffes im zentralen Teil der Probe WDS240 mit einer Messung der TGO- und Verarmungszonendicken. In Abbildung 5.52 ist der Querschliff des zentralen Bereiches der LZ50Eu-YSZ-Doppelschichtprobe WDS241 dargestellt. Die beiden verschiedenen Keramikschichten sind anhand ihrer unterschiedlichen Helligkeit erkennbar. Beide zeigen die für plasmagespritzte Wärmedämmschichten typische Mikrostruktur mit ihren Poren und Rissen.

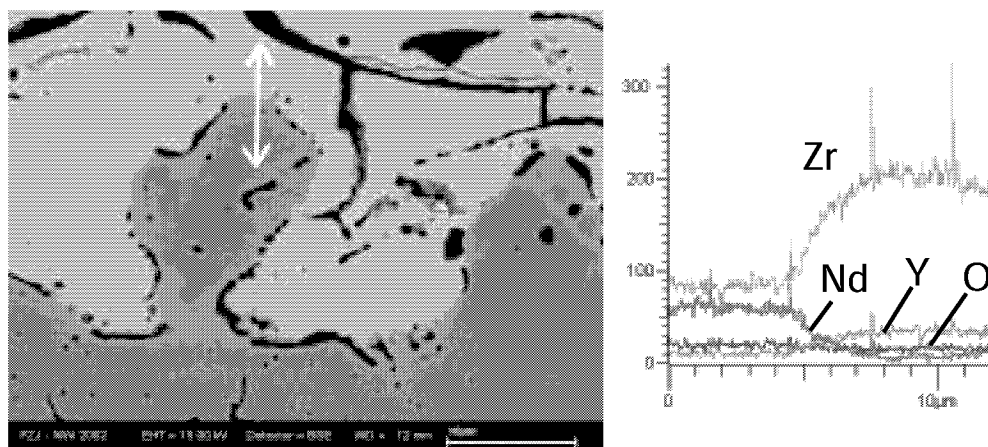


Abbildung 5.53: Rückstreuelektronenbild eines REM der NZ00-YSZ-Grenzfläche der Probe WDS120 und Elementverteilung entlang einer Linie

Es wurde davon ausgegangen, dass die Grenzfläche zwischen YSZ- und NZ00- bzw. LZ50Eu-Schicht eine kritische Region des WDS-Systems sein könnte, weil an einer derartigen Kontaktschicht unter Umständen Diffusionsvorgänge oder chemische Reaktionen stattfinden können. Um Aufschluss über das Verhalten dieser Grenzfläche nach thermischer Belastung zu erhalten, wurden REM-Untersuchungen an Querschliffen der Proben WDS120 und WDS241 durchgeführt. Dabei wurde die chemische Zusammensetzung der Proben entlang einer die Grenzfläche überquerenden Linie mit Hilfe des EDS gemessen. Es wurden an keiner der beiden Proben signifikant durch Diffusionen entstandene Verteilungen von Y, La, Eu, Nd und Zr festgestellt. Die Abbildungen 5.53 und 5.54 zeigen Rückstreuelektronenbilder der untersuchten Bereiche, wobei die Linien, entlang denen die Gehalte der Hauptelemente gemessen wurden, eingezeichnet sind. Die zugehörigen Elementverteilungen sind nebenstehend verzeichnet. Die kontinuierliche Änderung der Elementgehalte an der Schichtgrenze wird durch das Messverfahren vorgetäuscht. Die Anregungsbirne der Röntgenstrahlung erstreckt sich im grenznahen Bereich über beide Schichten und misst somit auch die von den Elementen beider Materialien ausgesandte Röntgenstrahlung. Würde sich die Elementkonzentration tatsächlich kontinuierlich ändern, so würden die gemessenen Konzentrationsgefälle im Grenzbereich deutlich deutlich flacher ausgeprägt sein.

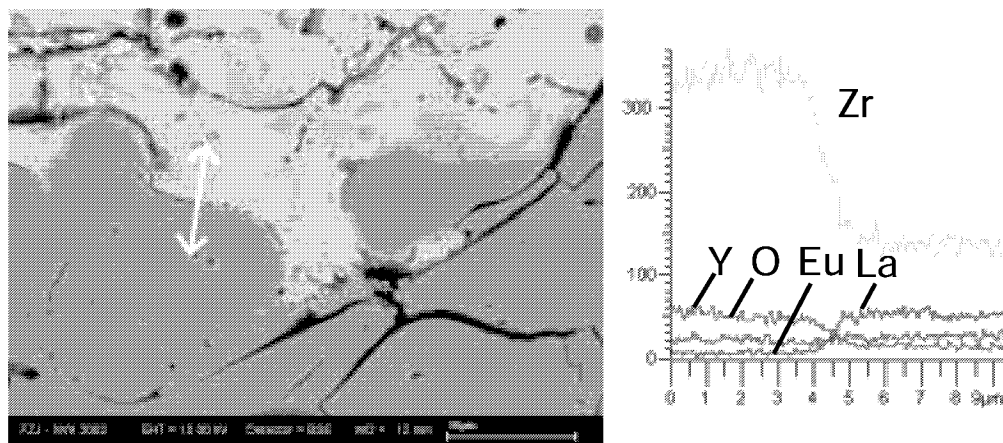


Abbildung 5.54: Rückstreuelektronenbild eines REM der LZ50Eu-YSZ-Grenzfläche der Probe WDS241 und Elementverteilung entlang einer Linie

Die thermozyklierten NZ00- und LZ50Eu-Schichten wurden röntgendiffraktometrisch hinsichtlich ihres Phasenbestandes untersucht. Die ermittelten Phasenbestände wurden mit denen von sprühgetrocknetem Pulver, plasmagespritzten Schichten und thermozyklierten Schichten verglichen, wobei sich für NZ00, besonders aber für LZ50Eu Unterschiede ergaben. Abbildung 5.55 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme für NZ00. Dabei ist nur der 2θ -Bereich von 25° bis 40° in stark vergrößerter Form gezeigt, da ausschließlich in diesem Intervall bemerkenswerte Änderungen im Beugungsmuster der Röntgenstrahlen auftreten. Während das sprühgetrocknete Pulver in Pyrochlorstruktur vorliegt, weist die plasmagespritzte Schicht nur Reflexe auf, die von einer Defekt-Fluorid-Struktur hervorgerufen werden. Umwandlungen zwischen Pyrochlor- in die Defekt-Fluorid-Struktur

gehen, wie in Kapitel 3.2 erläutert wurde, mit keiner signifikanten Volumenänderung einher und sind daher im Anwendungsfall unkritisch. Anhand der Breite der Reflexe wird deutlich, dass die plasmagespritzte Schicht teilweise in feinkristallinem oder amorphem Zustand vorliegt oder zumindest die Kristallitgröße sehr klein ist, was beim sprühgetrockneten Pulver und bei der thermozyklierten Schicht nicht oder deutlich weniger der Fall ist. Die thermozyklierte Schicht liegt fast ausschließlich als Pyrochlorstruktur vor. Lediglich der in Abbildung 5.55 mit einem Pfeil gekennzeichnete Reflex bei etwa $29,8^\circ$ deutet auf eine weitere in sehr schwacher Konzentration vorliegende Phase hin. Diese wurde als $\text{Nd}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_{1,875}$ identifiziert. Da es sich dabei um eine im Vergleich zum NZ00 Nd-ärmere Verbindung handelt und keine weitere Nd-reiche Verbindung nachgewiesen werden konnte, muss das WDS-System im Laufe der durchgeführten Experimente Nd verloren haben. Vermutet wird, dass das Nd beim Plasmaspritzprozess vermehrt in die Gasphase übergetreten ist und bereits die plasmagespritzten Schichten einen Nd-Unterschuss aufwiesen. Die Nd-ärmere Phase konnte jedoch in der plasmagespritzten Schicht nicht nachgewiesen werden, da sie vermutlich als amorpher Bestandteil vorlag.

Das gleiche Phänomen wird bei LZ50Eu-Schichten beobachtet, wo ein Verlust an Eu zu verzeichnen ist, der deutlich größere Ausmaße annimmt als der des Nd bei NZ00-Schichten. In Abbildung 5.56 sind die Röntgendiffraktogramme eines sprühgetrockneten Pulvers, einer

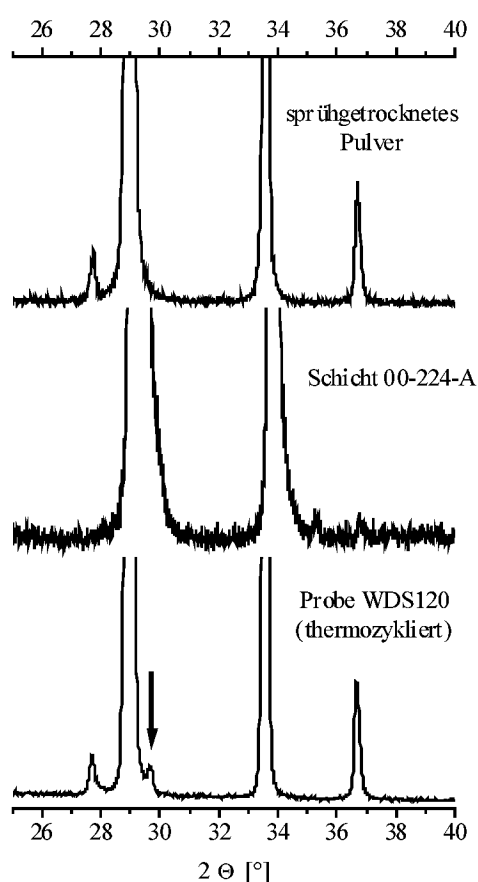


Abbildung 5.55: Röntgendiffraktogramme von NZ00

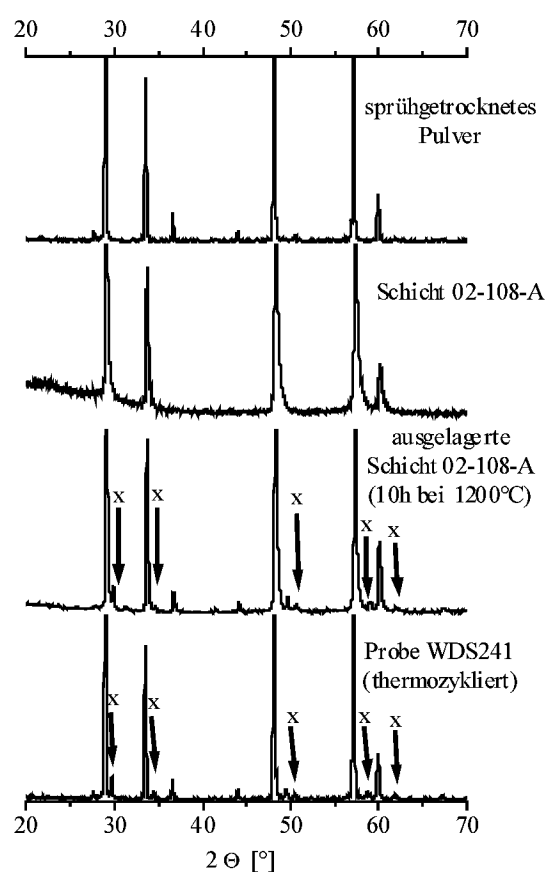


Abbildung 5.56: Röntgendiffraktogramme von LZ50Eu („x“ kennzeichnet Reflexe, die nicht zur Defekt-Fluorit-Struktur gehören)

plasmagespritzten Schicht, der im Dilatometer ausgelagerten Schicht und einer thermozyklierten Schicht gegenübergestellt. Während das sprühgetrocknete Pulver in Pyrochlorstruktur vorliegt, bildet die plasmagespritzte Schicht eine Defekt-Fluorid-Struktur mit einem erheblichen feinkristallinen oder amorphen Anteil aus, wie er sich in der Breite der Reflexe und insbesondere in den höheren Zählraten bei niedrigen Reflexionswinkeln bemerkbar macht. Sowohl die 10h bei 1200°C ausgelagerte als auch die thermozyklierte Schicht zeigen neben den von der Pyrochlorstruktur hervorgerufenen Reflexen solche, die zu einer als $(\text{La,Eu})_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ identifizierten Verbindung gehören. Diese zusätzlichen Reflexe sind in den Diffraktogrammen beider temperaturbehandelten Schichten deutlich ausgeprägt und in Abbildung 5.56 mit „x“ gekennzeichnet. Die Frage, ob es sich bei dem entwichenen Element um La oder Eu handelt und ob dieses tatsächlich bereits beim Plasmaspritzen das System verlässt, ist durch eine chemische Analyse der unbehandelten plasmagespritzten Schicht 02-108-A geklärt worden. Dabei wurde ein Eu-Verlust von etwa 6% nachgewiesen. Für La und Zr wurden die stöchiometrischen Konzentrationen gefunden. Die chemische Analyse wurde am Zentralinstitut für chemische Analysen am Forschungszentrum Jülich durchgeführt.

Die Resultate der Thermozykliertests zeigen zum einen, dass höhere Oberflächen- und Substrattemperaturen zu kürzeren Lebensdauern der Schichtsysteme führen. Außerdem beobachtet man in Doppellagensystemen mit einer YSZ-Schicht zwischen HVS und der Deckschicht aus NZ00 oder LZ50Eu eine größere Anzahl von Zyklen bis zum Versagen. Die LZ50Eu- und LZ50Eu-YSZ-Proben zeigen bereits nach sehr wenigen Zyklen erste Versagenserscheinungen, während die NZ00-Proben sowohl als Einzel- als auch als Doppellagensystem höhere Lebensdauern aufweisen. Die NZ00-YSZ-Doppellagensysteme zeigen bei den niedrigeren Oberflächentemperaturen von etwa 1250°C eine Lebensdauer von rund 2000 Zyklen und bei Oberflächentemperaturen von über 1300°C je nach Temperatur der HVS einige hundert bis 1000 Zyklen. Anhand des Versagensmusters der NZ00-YSZ-Probe WDS120 wird deutlich, dass dort in erster Linie Spannungen innerhalb der keramischen Schicht und nicht die Oxidation der HVS zur Schädigung führen. Die frühe Schädigung der Eu enthaltenden Proben ist mit Sicherheit auf Eigenheiten dieses Elementes zurückzuführen, die in Kapitel 5.1.8 eingehender behandelt werden.

Für beide Materialien werden in den plasmagespritzten Schichten amorphe Anteile nachgewiesen, die während anschließender Temperaturbehandlungen kristallisieren. Das Plasmaspritzen von LZ50Eu führt zu einem deutlichen Verlust an Eu.

5.1.7 Langzeitauslagerungsexperiment

Ein wichtiges Kriterium für die Eignung einer Substanz als Wärmedämmschichtmaterial ist die Stabilität seiner Kristallstruktur über einen langen Zeitraum. Um diese Phasenstabilität zu prüfen, wurden zwei der neuen Materialien für insgesamt 37 Wochen an Luft einer Temperatur von 1400°C ausgesetzt. Nach 2, 7, 12, 17, 22, 27, 32 und 37 Wochen ist jeweils eine kleine Quantität der Pulverprobe entnommen worden. Diese Proben wurden

röntgendiffraktometrisch untersucht, wobei die Messungen unmittelbar nacheinander durchgeführt wurden, um zeitlich bedingte Variationen der Messapparatur (Röhrenstrom, Kathodenzustand, Zählerkühlung, etc.), die sich auf das Ergebnis (Reflexhöhe, -breite und -form) auswirken können, auszuschließen.

Bei den aufgrund der seinerzeit ausreichend vorhandenen Pulvermengen ausgewählten Materialien handelt es sich um NZ00 und um LZ10Ta. Beide Proben zeigten eine geringe Sinterneigung; sie lagen selbst nach 37 Wochen bei 1400°C noch als völlig pulverige Substanzen vor. Eine Korrelation der geringen Sinterneigung der Pulver mit der Sinterschrumpfung der plasmagespritzten Schichten (siehe 5.1.5.1) konnte nicht gefunden werden. Die Materialien erwiesen sich als phasenstabil. Allerdings variieren die Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit. Zu einem gewissen Teil können diese Schwankungen sicher auf Meßungenauigkeiten zurückgeführt werden. Bei den in Abbildung 5.57 für die Gitterkonstanten eingetragenen Fehlerbalken handelt es sich um von der Auswerteeinheit des Diffraktometers angegebene Fehler. Der Grund der darüber hinaus gefundenen auslagerungszeitabhängigen Schwankungen der Gitterkonstanten ist unklar.

Als Maß für die Größe der Kristallbereiche eines Materials können die Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe betrachtet werden. Je größer die Halbwertsbreite, desto kleiner sind die Kristallite des Materiales. Zu diesem Zwecke wurden die Halbwertsbreiten von elf Reflexen des NZ00 und von neun Reflexen des LZ10Ta automatisch vermessen. Die Mittelwerte dieser Halbwertsbreiten sind in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit in den Abbildungen 5.58 und 5.59 eingetragen. Angesichts der Fehlerbalken kann für beide Materialien grob von einer über die Auslagerungszeit in etwa gleichbleibenden Kristallitgröße

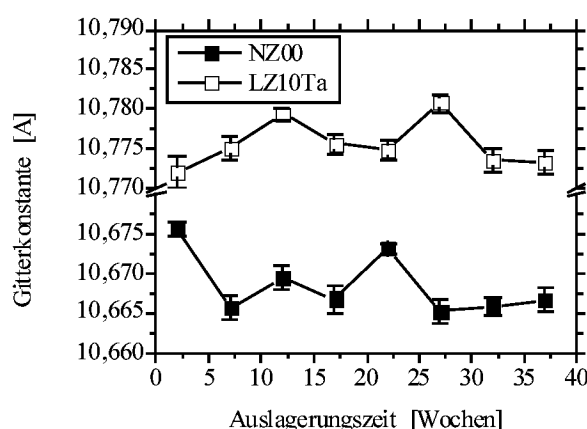


Abbildung 5.57: Gitterkonstanten von NZ00 und LZ10Ta in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit

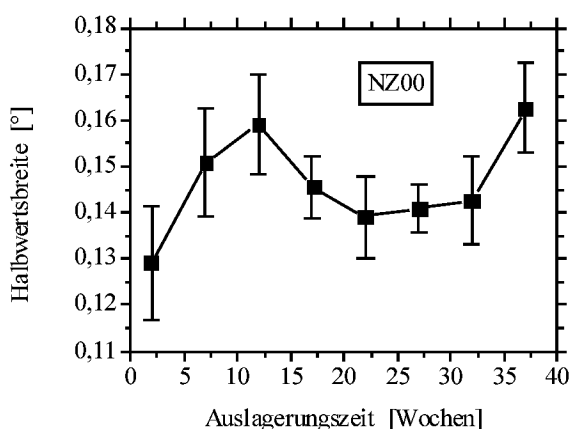


Abbildung 5.58: Halbwertsbreite der Röntgenbeugungsreflexe von NZ00 in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit

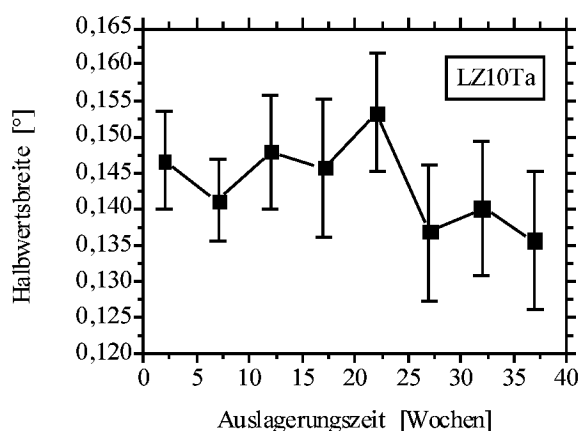


Abbildung 5.59: Halbwertsbreite der Röntgenbeugungsreflexe von LZ10Ta in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit

ausgegangen werden. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um die Standardabweichungen der Werte der elf bzw. neun verwendeten Halbwertsbreiten.

5.1.8 Besonderheiten im Lanthan-Europium-Zirkonat-System

In einigen der vorangegangenen Kapitel wurde bereits mehrfach auf Besonderheiten im Verhalten Eu enthaltender Proben bei erhöhten Temperaturen hingewiesen. Diese sollen nun in zusammengefasster Form näher betrachtet werden.

Die vier beobachteten sehr wahrscheinlich mit der Anwesenheit von Eu in Zusammenhang stehenden Phänomene sind

1. das Bersten von in Ar-Atmosphäre uniaxial heißgepressten EZ00- und LZ50Eu-Probenkörper bei der Hochtemperaturauslagerung an Luft,
2. eine deutliche Änderung der Wärmeausdehnungskoeffizienten von an Luft hergestellten EZ00-Körpern bei etwa 200°C, die nur teilweise reproduzierbar ist,
3. bei den DSC-Messungen von EZ00 und LZ50Eu an Luft beobachtete reproduzierbare signifikante endotherme Reflexe bei etwa 200°C und
4. das sofortige Versagen oberflächennaher Bereiche von plasmagespritzten LZ50Eu-Schichten beim ersten Kontakt mit der Flamme des Thermozyklertestes.

Beim ersten beobachteten Phänomen des vollständigen Berstens der uniaxial heißgepressten EZ00- und LZ50Eu-Probenkörper für LASER-Flash- und E-Modulmessungen bei der Hochtemperaturauslagerung an Luft wurde zunächst von einem Versagen aufgrund Graphit enthaltender Poren ausgegangen. Während des Heißpressens aus dem Matrizenmaterial in Poren der Probenkörper eingedrungenes Graphit soll durch eine Hochtemperaturauslagerung an Luft entfernt werden. Dass ein Druckanstieg in den Poren bei der stattfindenden Oxidationsreaktion des Graphits zu einem Bersten der Proben führt, konnte durch REM-Untersuchungen der versagten EZ00-Körper ausgeschlossen werden. Abbildung 5.60 zeigt einen typischen Ausschnitt eines Schliffes eines EZ00-Körpers. Dabei ist eine feinkörnige homogene porenfreie Matrix erkennbar, die von einem Riss durchzogen wird. Keiner der bei dieser Untersuchung gefundenen Risse ging von einer Pore aus oder lief von Pore zu Pore. Graphitgefüllte Poren sind für das Versagen der EZ00- und LZ50Eu-Probenkörper damit ebenso wenig verantwortlich, wie sie einen schädigenden Einfluss auf die uniaxial heißgepressten Probenkörper der anderen untersuchten Materialien, die bei der Hochtemperaturauslagerung nicht versagten, haben.

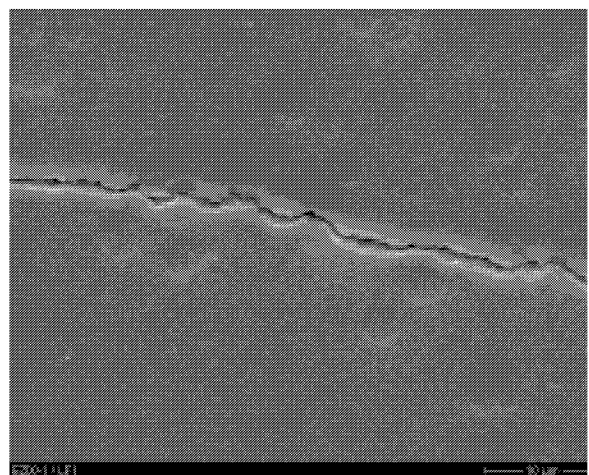


Abbildung 5.60: REM-Aufnahme eines Querschliffs einer uniaxial-heiß-gepressten bei der Hochtemperaturauslagerung versagten EZ00-Probe

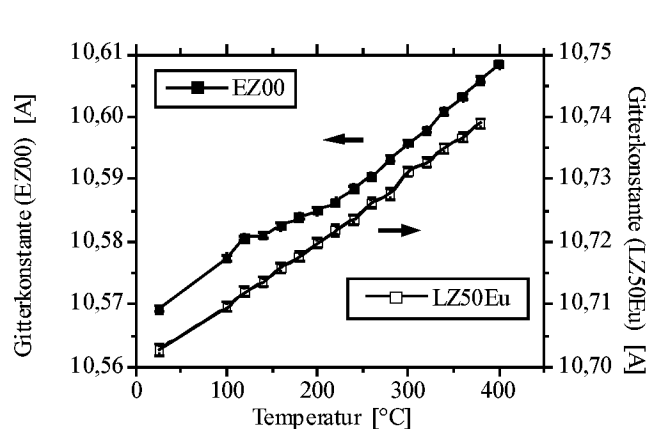


Abbildung 5.61: Gitterkonstanten von EZ00 und LZ50Eu in Abhängigkeit von der Temperatur

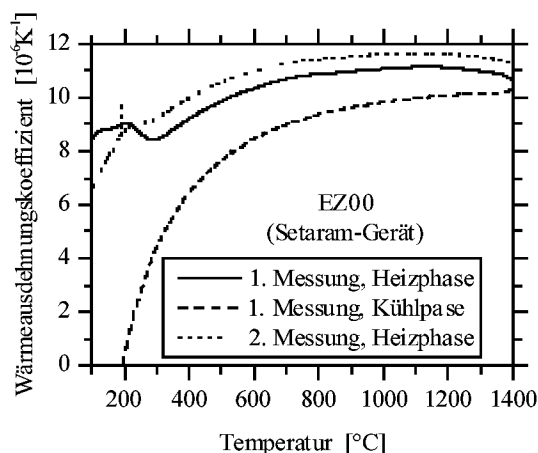


Abbildung 5.62: Wärmeausdehnungskoeffizienten von EZ00 nach verschiedenen Behandlungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Der Vermutung, die beobachteten Phänomene könnten durch eine Umwandlung der Pyrochlorstruktur des Materials in eine andere Phase hervorgerufen werden, wurde mit der Durchführung einer Hochtemperaturrentgenanalyse nachgegangen. Bei diesen zwischen Raumtemperatur und 400°C durchgeführten Untersuchungen fanden sich jedoch weder für EZ00 noch für LZ50Eu Hinweise auf die Bildung einer weiteren Struktur. Beide Materialien liegen im gesamten untersuchten Temperaturbereich ausschließlich als Pyrochlorstruktur vor. Beobachtet wird lediglich eine durch die Wärmeausdehnung hervorgerufene Vergrößerung der Gitterkonstanten. In Abbildung 5.61 sind die Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Dabei werden für EZ00 bei etwa 150°C Abweichungen von der Linearität festgestellt, die jedoch nicht auf ein Zusammenbrechen der vorliegenden Kristallstruktur zurückgeführt werden können, da keine Änderungen der nachgewiesenen Röntgenreflexe beobachtet werden. Aus den temperaturabhängigen Gitterkonstanten sind die Wärmeausdehnungskoeffizienten der beiden Substanzen bestimmt worden. Für EZ00 beträgt dieser $9,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, was dem mit dem Netzsch-Gerät ermittelten Wert entspricht, und für LZ50Eu wurde $9,7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ gefunden, ein Wert, der kleiner ist als die aus den Dilatometermessungen errechneten Beträge. Eine Umwandlung der Kristallstruktur kann anhand der Hochtemperaturrentgenbeugungsuntersuchungen als Grund für die beobachteten Effekte ausgeschlossen werden.

Da Eu in den zwei Wertigkeiten Eu^{2+} und Eu^{3+} auftreten kann, wurde angenommen, dass eine Änderung des Oxidationszustandes, der nicht notwendigerweise mit einer Strukturumwandlung einhergehen muss, die gefundenen Phänomene hervorrufen könnte. Diese Annahme wird durch mehrere Dilatometermessungen an EZ00 gestützt. Abbildung 5.62 zeigt die bei drei Dilatometermessungen gewonnenen Daten. Dabei wurde ein und dieselbe Probe zweimal im Dilatometer aufgeheizt, wobei beim ersten Prozess sowohl während des Heiz- als auch während des Kühlvorganges Daten erfasst wurden. Beim zweiten Durchgang wurden nur während des Heizvorganges Werte aufgenommen. Beim ersten Heizprozess findet man die beschriebene starke Änderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten bei etwa 200°C. Beim Abkühlschritt wird keinerlei Abweichung vom monotonen Abfallen der Werte verzeichnet. Die Abweichung von Heiz- und Kühlkurve sind auf die durch Sintern hervorgerufene Längenänderung des Probenkörpers

zurückzuführen. Beim zweiten Heizprozess, der einen Tag nach dem ersten durchgeführt wurde, findet man eine leichte Abweichung von der stetigen Änderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten bei etwa 200°C. Eine Änderung des Oxidationszustandes des Eu von Eu^{3+} nach Eu^{2+} sollte mit einer Sauerstoffabgabe verbunden sein, der gegenläufige Prozess mit einer Sauerstoffaufnahme. Sollte die beim ersten Aufheizprozess verzeichnete starke Änderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten bei etwa 200°C von der Umwandlung des Eu^{3+} in Eu^{2+} hervorgerufen werden, so kann die Sauerstoffabgabe in den mit Ar gespülten Probenraum erfolgen. Die beim Abkühlen erwartete Rückumwandlung des Eu^{2+} in Eu^{3+} unter Sauerstoffaufnahme kann mangels der Anwesenheit von Sauerstoff im Probenraum nicht stattfinden, weswegen auch keinerlei Abweichungen des Wärmeausdehnungskoeffizienten von seinem stetigen Verlauf zu verzeichnen sind. Eu liegt nach dem Abkühlen als Eu^{2+} vor. Dass beim zweiten Aufheizprozess wieder ein leichter Effekt beobachtet wird, kann daran liegen, dass sich in der zwischen den Messungen einen Tag an Luft aufbewahrten Probe der bei Raumtemperatur stabilere Oxidationszustand Eu^{3+} bereits teilweise wieder eingestellt hat. Eine ähnliche Argumentation könnte das Bersten der unter Ar-Atmosphäre uniaxial heißgepressten Probenkörper bei Hochtemperaturlagerung an Luft erklären. Während des Heißpressens tritt das im eingesetzten Pulver als Eu^{3+} vorliegende Eu unter Sauerstoffabgabe in den Eu^{2+} -Zustand über, in welchem es nach Ende des Pressvorganges verbleibt. Bei der Temperaturbehandlung an Luft findet die Rückumwandlung von Eu^{2+} in Eu^{3+} statt, die, wie die Dilatometermessungen zeigen, mit einer Volumenänderung verbunden ist und somit zum Zerschlagen der Probenkörper führt. Eine zehnstündige Auslagerung eines uniaxial heißgepressten Probenkörpers bei 1200°C in Ar-4% H_2 -Atmosphäre führte im übrigen nicht zum Bersten der Probe, was die aufgestellte These untermauert. Allerdings konnte auf diese Weise auch das anhaftende Graphit nicht entfernt werden.

Die bei der DSC-Messung von LZ50Eu an Luft gefundenen endothermen Signale bei etwa 200°C können ebenfalls durch eine solche Änderung des Oxidationszustandes des Eu hervorgerufen werden. Bei der Abkühlung der Probe erfasste Messwerte sollten dann zu einem exothermen Signal führen. Solche Messungen sind jedoch nicht durchgeführt worden.

Gleiches gilt für die mit dem Netzsch-Gerät an Luft durchgeführten Dilatometermessungen. Beim Aufheizprozess wird die besprochene Unregelmäßigkeit der Wärmeausdehnungskoeffizienten bei etwa 200°C beobachtet. Diese sollte auch beim Abkühlen nachweisbar sein, da für die stattfindende Umwandlung des Eu^{2+} in Eu^{3+} Sauerstoff im Probenraum des Netzsch-Gerätes vorhanden ist.

Das Versagen von plasmagespritzten LZ50Eu-Thermozyklern beim ersten Kontakt mit der Flamme des Gasbrenners ist sicher auf die durch die Oxidationszustandsänderung des Eu hervorgerufene Volumenänderung zurückzuführen.

Zur vollständigen Klärung der Gründe der beobachteten Phänomene wären weiterführende Untersuchungen notwendig und wünschenswert. Es ist allerdings von zusätzlichen Experimenten und Analysen bewusst abgesehen worden, da diese sich zu weit vom eigentlichen Thema dieser Arbeit entfernen würden. Verbindungen, die das Element Eu enthalten, sind nach den gewonnenen Erkenntnissen als Materialien für

Wärmedämmschichten ungeeignet, sofern dieses in einer Konzentration vorliegt, die die beschriebenen Effekte messbar zum tragen kommen lässt.

5.2 Untersuchungen zu Materialien mit nanokristallinen Zwischenschichten

5.2.1 Schichtherstellung

Für die Abscheidung von YSZ- und LZ00-Schichten mit dem PVD-Verfahren wurden vor der Beschichtung von Thermozyklrierproben die mit diesem Verfahren erzielbaren Auftragsraten bestimmt, indem Glasplättchen definierter Größe eine bestimmte Zeit beschichtet und anhand ihrer Masse vor und nach der Abscheidenvorgang die Schichtdicke bestimmt worden ist. Die Auftragsrate betrug für Abscheidungen vom metallischen Zr-Y-Target ungefähr $700\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$, vom YSZ-Target rund $85\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$

und vom LZ00-Target etwa $200\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$. Die bei der Beschichtung der Thermozyklrierproben gewählten Abscheideraten und erzielten Schichtdicken sind in Tabelle 5.13 zusammengefasst. Es

Probe	Material	Schichtdicke [μm]	Sputterart	Sputterzeit [min]
WDS122	YSZ	0,25	RF	180
WDS123/126	LZ00	1,5	RF	420
WDS124/127	YSZ	5,4	DC	465
WDS125/128	YSZ	3,2	DC	270

Tabelle 5.13: Variable Abscheideparameter bei der PVD-Beschichtung von Thermozyklrierproben

wurden immer zwei Proben mit den selben Parametern beschichtet, damit Thermozyklierversuche bei zwei verschiedenen Temperaturbedingungen durchgeführt werden konnten. Die Probe WDS122 wurde aufgrund der sehr geringen Schichtdicke nicht für weitere Untersuchungen herangezogen.

Die zu beschichtenden Thermozyklrierproben wurden vor der Beschichtung in ihrem rauen Zustand belassen. Da eine Rotation der Proben während des Sputtervorganges nicht möglich war, wurden Abschattungseffekte durch große Rauigkeitsspitzen befürchtet, was zu einer ungleichmäßigen Bedeckung des Substrates mit keramischen Material hätte führen können. Um Aufschluß über den Bedeckungsgrad der Thermozyklrierproben zu erhalten, ist eine der Proben (WDS125) mit Kohlenstoff beschichtet und im REM untersucht worden. Dabei wurde eine vollständige Bedeckung der Oberfläche des Substrates mit der dünnen YSZ-Schicht festgestellt.

Die Bestimmung der Auftragsrate bei den MOCVD-Beschichtungen wurde anhand der Farbänderung von beschichteten Si-Einkristallen ermittelt. In Abhängigkeit von der Schichtdicke tritt eine charakteristische Farbänderung auf. Bei den für die Beschichtung von Thermozyklrierproben verwendeten

Probe	Abscheide- temp. [$^{\circ}\text{C}$]	Schichtdicke [μm]	Bemerkung
WDS147	600	3 ... 4	
WDS148	600	3,5	
WDS149	500	3,2	halbseitig
WDS150	600	4,8	halbseitig
WDS165	500	3,0	
WDS166	500	3 ... 4 (RBS: $4 \pm 25\%$)	

Tabelle 5.14: Abscheidetemperaturen und Schichtdicken der mit dem MOCVD-Verfahren beschichteten Thermozyklrierproben

Parametern beträgt die Auftragsrate etwa $6\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Schichtdicken auf den Thermozyklrierproben, die mit diesen Parametern beschichtet wurden, sind in Tabelle 5.14 eingetragen. Die Schichtdickenbestimmung der Proben WDS147 und WDS 166 ist aufgrund von beobachteten Abplatzungen der Schicht zwischen den beiden Wägeschritten ungenau. Die Schichtdicke der Probe WDS166 ist neben der Wägemethode auch mittels RBS bestimmt worden. Aufgrund der großen Oberflächenrauigkeit der HVS ist der so bestimmte Wert jedoch mit einem relativ großen Fehler behaftet.

Bei den Proben WDS149 und WDS150 ist nur auf der Hälfte ihrer HVS-beschichteten Oberfläche eine dünne YSZ-Schicht abgeschieden worden. Auf diese Weise sollte der Einfluss der Zwischenschicht auf das Versagensverhalten der Proben bei den Thermozyklierversuchen untersucht werden, wobei der direkte Vergleich zwischen beschichtetem und unbeschichtetem Teil möglich ist.

Anhand von lichtmikroskopischen Betrachtungen konnte eine vollständige Bedeckung der beschichteten Probenoberfläche nachgewiesen werden. Sowohl am Argonne National Laboratory als auch am Forschungszentrum Jülich wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen an den YSZ-Schichten durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass stark in c-Richtung texturiertes tetragonales YSZ mit $a = 3,58\text{nm}$ und $c = 5,2\text{nm}$ abgeschieden worden war (JCPDS 42-1164).

Sowohl die mit dem PVD- als auch die mit dem MOCVD-Verfahren mit einem dünnen YSZ- oder LZ00-Film beschichteten Thermozyklrierproben wurden mit einer $300\mu\text{m}$ dicken plasmagespritzten YSZ-Schicht nachbeschichtet. Diese Schicht wurde unter Anwendung der in Kapitel 4.2.1.1 genannten Standardparametern abgeschieden.

5.2.2 Thermozyklierversuche und strukturelle Untersuchungen

Die Thermozyklierversuche an den Proben mit Zwischenschichten wurden bei ähnlichen Bedingungen durchgeführt wie die an den Proben mit neuen Wärmedämmschichten. Die dabei erreichten Zyklenzahlen bis zum Versagen der Schichten sowie die mittleren Temperaturen an Oberfläche und Substrat sind in Tabelle 5.15 zusammengefasst. Bei einigen Proben kann die exakte Anzahl der Zyklen bis zum Versagen nicht angegeben werden, da das Versagen zunächst unbemerkt blieb. Abbildung 5.63 zeigt die Ansichten der keramisch beschichteten Oberfläche der versagten Thermozyklrierproben. Mit Ausnahme der Proben WDS128 und WDS148 versagten alle Proben durch ein mehr oder minder großflächiges Abplatzen der keramischen Schicht an der Grenze zur HVS. Die beiden Proben WDS128 und WDS148 zeigten kleinere Abplatzungen, die innerhalb der YSZ-Schicht stattfanden und die metallische Oberfläche nicht freilegten. Ein derartiges Schädigungsmuster tritt bei YSZ-Schichten, die Oberflächentemperaturen von mehr als 1300°C ausgesetzt sind, häufig auf. Auch die anderen bei diesen hohen Temperaturen getesteten Proben zeigen neben ihrer eigentlichen Schädigungsstelle derartige auf oberflächennahe Bereiche der Keramik beschränkte Abplatzungen.

Die Schädigungsstellen der halbseitig mit einem dünnen YSZ-Film beschichteten Proben WDS149 und WDS150 liegen auf der Seite ohne Zwischenschicht. Die Seite der Proben mit

nanokristallinem Film zeigt keine Schädigung. Messungen am Querschliff der versagten Proben zeigen jedoch keinen Unterschied der Dicken der TGO und der Al-Verarmungszone der HVS zwischen beschichteter und unbeschichteter Seite. Die nanokristalline Zwischenschicht hat also zumindest für diese Proben keinen TGO-wachstumshemmenden und damit lebensdauer verlängernden Einfluss. Ebenso wenig vermag sie thermisch induzierte Spannungen in lebensdauer verlängerndem Maße abzubauen.

Mit Ausnahme des Probenpaares WDS165 und WDS166 wird der erwartete Trend beobachtet, wonach höhere Oberflächentemperaturen während des Thermozyklierversuches zu einer kürzeren Lebensdauer des Schichtsystems führen (siehe Tabelle 5.15). Die Proben

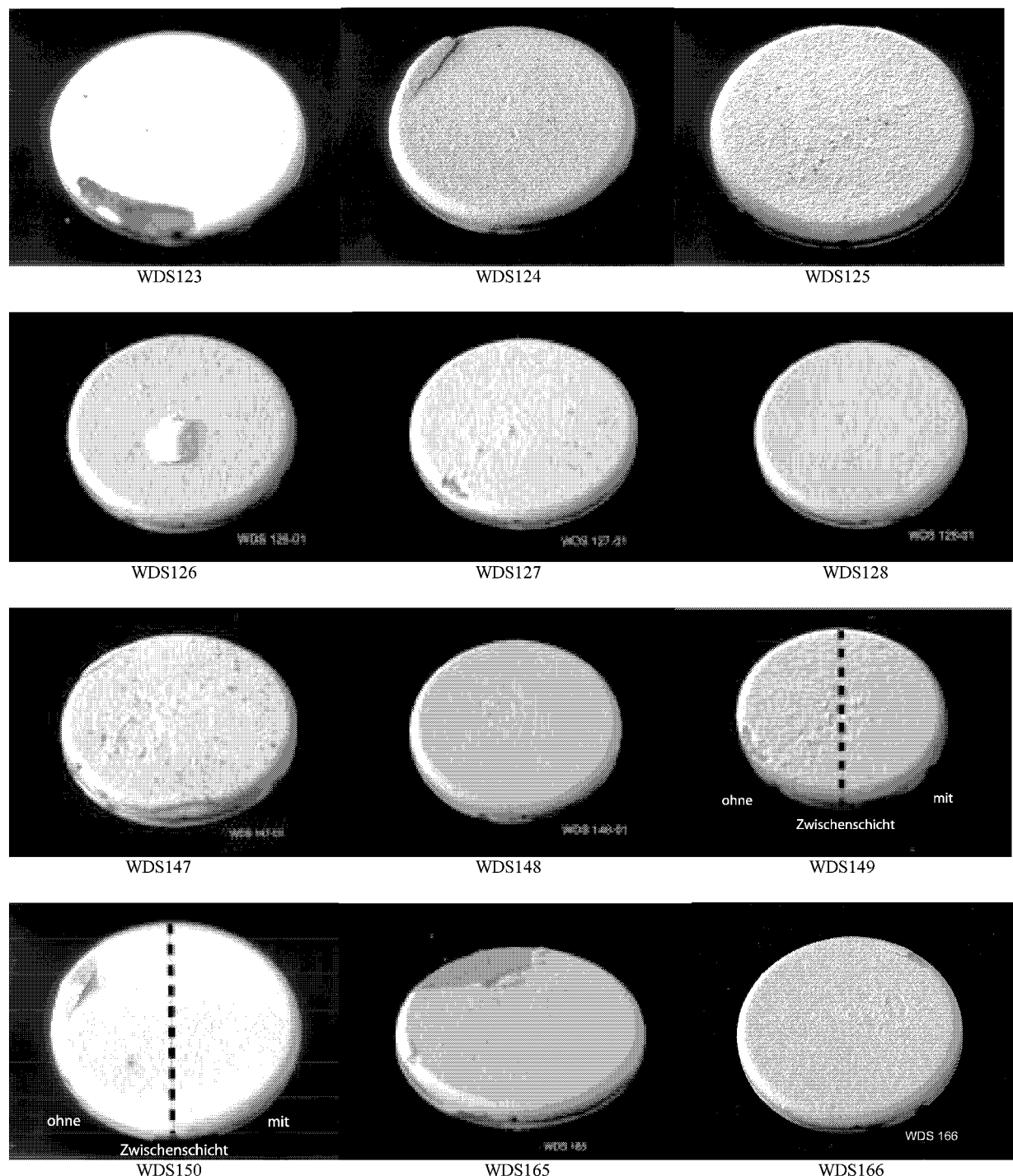


Abbildung 5.63: Ansicht der Thermozyklrierproben nach ihrem Versagen

WDS165 und WDS166 mit einem dünnen mit dem MOCVD-Verfahren abgeschiedenen YSZ-Film folgen diesem allgemeinen Trend nicht. Hier widerstand die bei einer höheren Temperatur getestete Probe WDS 166 der thermischen Wechselbelastung länger als die bei niedrigeren Temperaturen zyklerte Probe WDS165.

An Querschliffen der versagten Proben wurden mit Hilfe eines Lichtmikroskopes die Dicken von TGO und Al-Verarmungszone der HVS bestimmt. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass die Messung von Schichtdicken im Lichtmikroskop mit Hilfe einer speziellen Software insbesondere bei kleinen Schichtdicken oder bei Schichten, deren Dicke starke Schwankungen aufweist, Fehler von 1 bis $2\mu\text{m}$ hat. Die mittleren Werte der TGO-Dicken betrugen zwischen 4 und $9\mu\text{m}$, die der Al-Verarmungszonendicken zwischen 8 und $20\mu\text{m}$. In den Abbildungen 5.64 und 5.65 sind die Dicken dieser Schichten in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bzw. der Anzahl der Zyklen, denen die Proben standhielten, dargestellt. Anhand von Abbildung 5.64 ist zu erkennen, dass die Proben im allgemeinen bei einer kritischen Dicke der TGO versagen, unabhängig davon wie groß die Auslagerungszeit ist. Dieser kritische Wert wird für die hier untersuchten Proben zwischen $3,5$ und $6,5\mu\text{m}$ erreicht. Lediglich die Probe WDS124 konnte eine dickere TGO-Schicht bilden, bevor es zur Schädigung kam. Die bei hohen Oberflächentemperaturen getesteten Proben haben in der Regel beim Versagen eine dünnere TGO-Schicht. Daran lässt sich erkennen, dass bei Oberflächentemperaturen von mehr als 1320°C YSZ-Proben in erster Linie nicht durch Oxidation der HVS, sondern aufgrund von

Probe	Material	Zyklenzahl bis zum Versagen	$T_{\text{Oberfl}} [^\circ\text{C}]$	$T_{\text{HVS}} [^\circ\text{C}]$	$T_{\text{Substr}} [^\circ\text{C}]$
WDS123	LZ00	1483...1597	1249	1059	1022
WDS124	YSZ	444...580	1251	1058	1020
WDS125	YSZ	1324	1254	1052	1012
WDS126	LZ00	472	1339	1068	1014
WDS127	YSZ	405...535	1341	1071	1018
WDS128	YSZ	643...649	1324	1068	1017
WDS147	YSZ	529	1233	1027	986
WDS148	YSZ	132	1339	1080	1028
WDS149	YSZ	399...436	1340	1078	1025
WDS150	YSZ	687	1243	1033	991
WDS165	YSZ	387	1230	1008	971
WDS166	YSZ	691	1341	1056	1009

Tabelle 5.15: Zyklenzahlen und Temperaturen der Thermozyklertproben

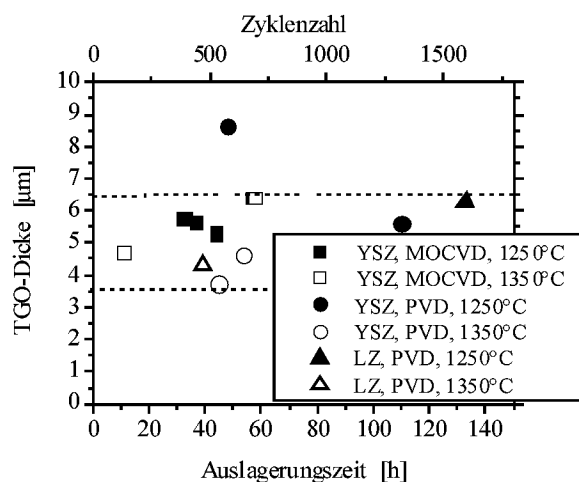


Abbildung 5.64: TGO-Dicken in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit

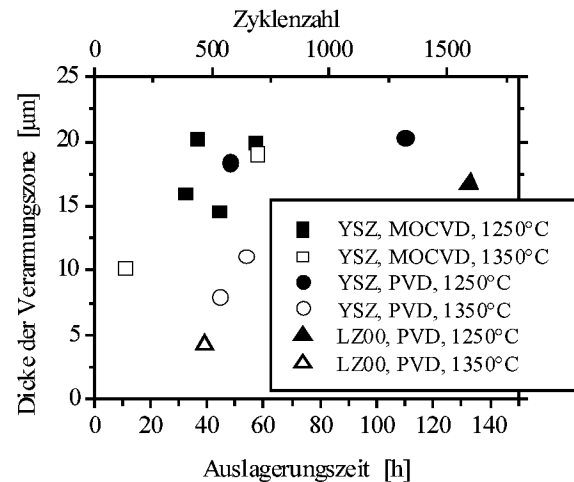


Abbildung 5.65: Dicken der Al-Verarmungszonen in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit

Veränderungen innerhalb der keramischen Schicht versagen.

Die in Abbildung 5.65 gezeigten mittleren Dicken der Al-Verarmungszone variieren über einen relativ weiten Bereich. Die bei hohen Oberflächentemperaturen getesteten Proben weisen tendenziell geringere Dicken der Verarmungszone auf, was mit den gemessenen TGO-Dicken in Übereinstimmung ist.

Interessant für Prognosen der Lebensdauer eines Wärmedämmschichtsystems ist die Kenntnis der Oxidationsgeschwindigkeit, also des TGO-Wachstums je Zeitintervall. Die Verarmung der HVS an Al, welches an deren Oberfläche oxidiert wird und die TGO bildet, ist diffusionsgesteuert. Die Wachstumsgeschwindigkeit der TGO hängt jedoch in erster Linie vom Sauerstofftransport durch die Keramikschiicht ab. Mit

$$d_{TGO} \propto (D \cdot t)^{1/n} \quad (n = 2 \dots 3) \quad \text{und} \quad D \propto \exp\left(-\frac{\text{const}}{k_B \cdot T_{HVS}}\right) \quad (\text{Gleichung 5.1})$$

findet man mit $n = 2$ den prinzipiellen Zusammenhang

$$\ln\left(\frac{d_{TGO}}{\sqrt{t}}\right) \propto \frac{\text{const}}{k_B \cdot T_{HVS}} \quad (\text{Gleichung 5.2}).$$

In den Abbildungen 5.66 und 5.67 sind die gemessenen mittleren Werte der TGO- und Al-Verarmungszonendicken unter Verwendung der Auslagerungszeit t nach dem in Gleichung 5.2 vorgestellten Zusammenhang in Abhängigkeit von der Temperatur der HVS dargestellt. Die Temperatur der HVS wurde aus der Temperatur und der Dicke des Substrates sowie der bekannten Wärmeleitfähigkeit des Substratmaterials errechnet. In den beiden Abbildungen sind die für Proben mit dünnen YSZ-Filmen, die mittels MOCVD-Verfahren abgeschieden wurden, größeren Wachstumsraten der TGO und der Verarmungszone deutlich zu erkennen. Proben, die eine dünne LZ00-Schicht tragen, zeigen ein kleineres Wachstum von TGO und Verarmungszone. Die Proben, deren YSZ-Film durch das PVD-Verfahren aufgetragen wurde,

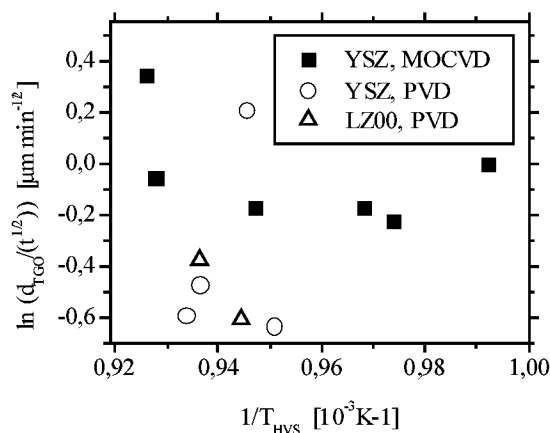


Abbildung 5.66: TGO-Wachstum in Abhängigkeit von der HVS-Temperatur

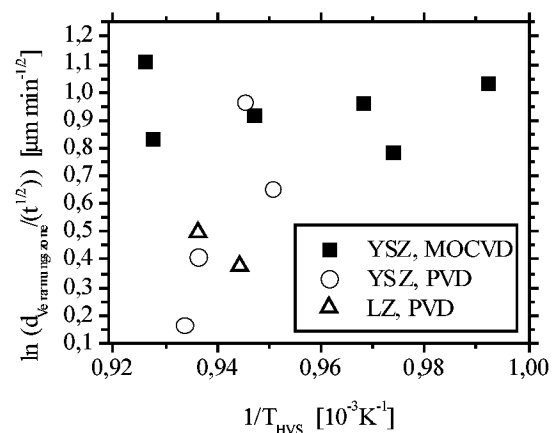


Abbildung 5.67: Wachstum der Al-Verarmungszone der HVS in Abhängigkeit von der HVS-Temperatur

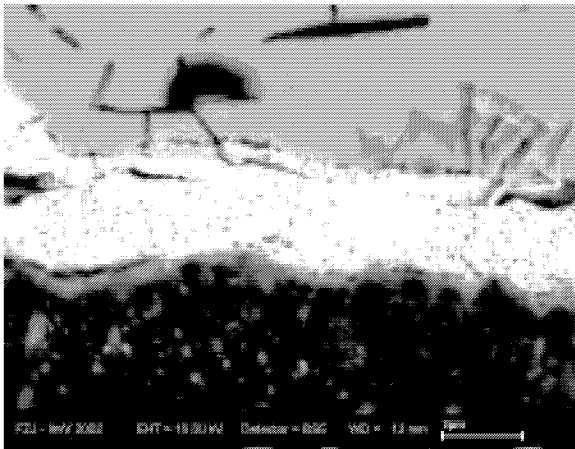


Abbildung 5.68: LZ00-Zwischenschicht (WDS123, PVD-Verfahren) im Rückstreuelektronenbild eines REM

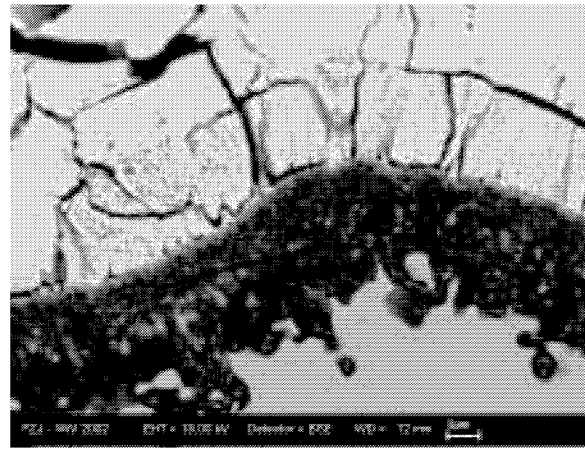


Abbildung 4.69: YSZ-Zwischenschicht (WDS124, PVD-Verfahren) im Rückstreuelektronenbild eines REM

weisen ein in seiner Größe sehr unterschiedliches Wachstum von TGO und Verarmungszone auf. Insbesondere die Probe WDS124, die bei den niedrigeren Temperaturbedingungen thermozykliert worden ist, hat hier hohe Werte. Der Grund dafür ist unklar.

Eine Korrelation zwischen den Wachstumsraten der TGO und der Mikrostruktur der dünnen Zwischenschichten kann nur bedingt gegeben werden. Untersuchungen der Zwischenschichten an Querschliffen der

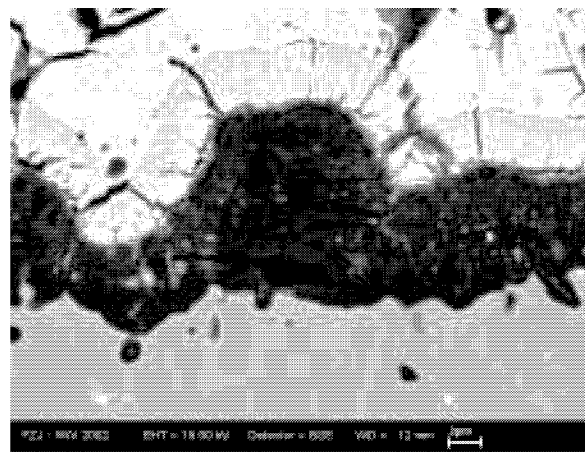


Abbildung 5.70: YSZ-Zwischenschicht (WDS166, MOCVD-Verfahren) im Rückstreuelektronenbild eines REM

versagten Proben wurden mit Hilfe der REM durchgeführt. Dabei zeigten die YSZ-Filme, unabhängig ab sie mit dem PVD- oder dem MOCVD-Verfahren abgeschieden worden waren, die gesamte Schicht durchziehende vertikale Risse erheblicher Breite. Darüberhinaus sind Poren innerhalb der Schicht vorhanden. Der LZ00-Film zeigt eine noch stärker ausgeprägte Porosität, jedoch werden keine vertikalen Risse gefunden, die durch die gesamte Schichtdicke laufen. Vielmehr erscheint die LZ00-Schicht aufgrund fehlender Risse und offener Poren in dieser Weise gasdicht. Dass sie tatsächlich weniger Sauerstoff hindurchtreten lässt, kann an den geringeren Wachstumsraten der TGO bei den Proben mit LZ00-Zwischenschicht erkannt werden (siehe Abbildung 5.66). Die Abbildungen 5.68 bis 5.70 zeigen exemplarisch typische Beispiele der drei verschiedenen untersuchten Zwischenschichttypen.

Die durch Thermozyklierversuche ermittelten Lebensdauern der Wärmedämmschichtsysteme mit nanokristallinen Zwischenschichten liegen unter denen von konventionellen YSZ-Systemen. Lediglich die bei den niedrigeren Temperaturbedingungen getestete Probe WDS123, die eine LZ00-Zwischenschicht trug, erreichte annähernd die Zyklenzahlen herkömmlicher YSZ-Wärmedämmschichten. Damit stellen die hier untersuchten Zwischenschichten keine Verbesserung von WDS-Systemen hinsichtlich ihrer Lebensdauer dar.

6 Diskussion

6.1 Pyrochloresystem – Probenherstellung und –evaluierung

Hauptziel dieser Arbeit ist die Entwicklung neuer WDS-Materialien auf der Basis der Pyrochlorstruktur. Ausgehend von den bekannten hervorragenden Eigenschaften des in dieser Kristallstruktur vorliegenden Lanthanzirkonates, besteht der Schwerpunkt der Untersuchungen darin, durch geeignete Substitutionen der Kationen die Wärmeleitfähigkeit der neuen Substanz zu verringern und deren Wärmeausdehnungskoeffizienten zu erhöhen, wobei die Substitutionen nicht zu einer Änderung der Kristallstruktur führen sollen.

Bei der Herstellung der jeweils verschiedene Selten-Erd-Elemente enthaltenden Zirkonate zeigt sich, dass das Stabilitätsfeld der Pyrochlorstruktur mit zunehmender Ordnungszahl des Substitutionselementes und mit steigendem Anteil der Substitutionsmenge kleiner wird. Weist Lanthanzirkonat noch bis zu seinem Schmelzpunkt eine Pyrochlorstruktur auf, so ist die Substitution von La durch Dy nur noch bis zu 15% bis <30% möglich. Substitutionen von 30% des La durch Dy führen bereits bei Raumtemperatur zur Ausbildung einer Defekt-Fluorid-Struktur. Zwar kann für Neodymzirkonat gezeigt werden, dass der Übergang zwischen diesen beiden Strukturtypen für die Anwendung des Materiales in Form einer plasmagespritzten WDS unkritisch ist, weil er mit keiner signifikanten Volumenänderung verbunden ist, für eine systematische Untersuchung physikalischer Eigenschaften und deren Rückführung auf atomistische Eigenheiten ist es jedoch von Vorteil, nur Materialien miteinander zu vergleichen, die dem selben Strukturtyp angehören.

Die Untersuchungen verschiedener temperaturabhängiger Eigenschaften von Eu enthaltenden Zirkonaten zeigen, dass Substitutionselemente, die in verschiedenen Oxidationszuständen auftreten, zu Effekten führen können, die die entsprechenden Materialien als WDS ungeeignet erscheinen lassen. Die deutlichen Volumenänderungen der Eu enthaltenden Proben bei etwa 200°C sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf einen Valenzwechsel zurückzuführen und tragen zum Versagen der plasmagespritzten Schicht bei.

Substitutionen der Kationen durch Elemente mit anderen Wertigkeiten als die der substituierten Atome sollen die Schaffung weiterer die Wärmeleitfähigkeit herabsetzender Fehlstellen in der Struktur mit sich bringen. Derartige Substitutionen sind jedoch nur in sehr beschränktem Rahmen möglich, da bei größeren Konzentrationen sehr schnell die Grenze des Stabilitätsfeldes der Pyrochlorstruktur erreicht wird. Substitutionen des La^{3+} durch Ca^{2+} und des Zr^{4+} durch Ta^{5+} sind nur bis zu maximalen Konzentrationen von 2,3% bzw. 10% möglich. Derartig kleine Konzentrationen haben jedoch kaum einen Einfluss auf die thermophysikalischen Eigenschaften der Materialien.

Die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien, in denen La teilweise oder vollständig durch dreiwertige Elemente substituiert worden ist, weisen bei 1000°C ähnliche oder größere Werte wie das Ausgangsmaterial Lanthanzirkonat auf. Signifikante Erhöhungen des Wärmeausdehnungskoeffizienten werden insbesondere bei den vollständig substituierten Materialien Neodymzirkonat, Europiumzirkonat und Gadoliniumzirkonat gefunden. Der erwartete Zusammenhang zwischen dem mittleren Ionenradius und dem

Wärmeausdehnungskoeffizient, wonach dieser mit sinkendem Ionenradius steigt, kann nicht eindeutig festgestellt werden. Zwar weist Gadoliniumzirkonat mit $10,1 \dots 10,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ einen größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als Neodymzirkonat mit $9,6 \dots 9,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ auf, wobei dieser wiederum größer als der von Lanthanzirkonat ($9,1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) ist, die für Europiumzirkonat gemessenen 1000°C -Werte von $9,5 \dots 11,1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ folgen diesem Trend jedoch nicht unbedingt. Der genannte Zusammenhang kann damit nicht widerlegt, aber eben auch nicht sicher bestätigt werden, da die Unsicherheiten der ermittelten Werte zu groß für eine verlässliche Aussage sind. Ähnliches gilt für die Substanzen, in denen 30% des La durch dreiwertige Elemente substituiert worden ist. Bei optimistischer Betrachtungsweise kann ein linearer Zusammenhang zwischen den mittleren Ionenradien und den Wärmeausdehnungskoeffizienten hergestellt werden. Dieser kann jedoch nicht zweifelsfrei bewiesen werden.

Der Einbau von Ca und Ta in die Kristallstruktur führt nicht zu Materialien mit erhöhtem Wärmeausdehnungskoeffizienten. Für beide Substanzen werden Werte gemessen, die nominell etwas kleiner als die des Lanthanzirkonates sind, im Rahmen der Fehlergrenzen jedoch in etwa mit diesem übereinstimmen. Im Falle der Ca enthaltenden Probe ist die Substitutionsmenge sicher zu klein, um einen Einfluss ausüben zu können. Die partielle Substitution des Zr durch Ta hat auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten wohl auch deshalb keinen Einfluss, weil die Ionenradien von Zr und Ta nahezu identisch sind.

Insgesamt kann, insbesondere bei den vollständig substituierten Materialien, zwar von einer erfolgreichen Substitution hinsichtlich der Erhöhung der Wärmeausdehnungskoeffizienten gesprochen werden. Es wurde allerdings mit keiner der vorgenommenen Substitutionen ein Material geschaffen, dessen Wärmeausdehnungskoeffizient den des derzeit als WDS-Material eingesetzten YSZ erreicht.

Die Wärmeleitfähigkeiten der beiden La-freien Substanzen Neodymzirkonat und Gadoliniumzirkonat weisen im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 25 bis 1400°C kleinere Werte auf als das Lanthanzirkonat. Die vollständige Substitution des La durch Nd und Gd führt demzufolge zur von der Theorie vorhergesagten Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit bei Erhöhung des Massenunterschiedes zwischen den einzelnen Konstituenten des Materiales. Ein klarer Zusammenhang wird dabei jedoch nicht gefunden, da das Gadoliniumzirkonat trotz des größeren Massenunterschiedes zwischen Gd und Zr bzw. O als es zwischen Nd und Zr bzw. O im Neodymzirkonat der Fall ist, bei 1000°C in etwa die gleiche Wärmeleitfähigkeit von $1,3 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ wie dieses hat. Auch die Substanzen, in denen 30% des La substituiert worden sind, folgen keinem einfachen Zusammenhang zwischen atomistischen Parametern und ihrer Wärmeleitfähigkeit. Zwar weist die Probe LZ30Gd im gesamten untersuchten Temperaturbereich eine deutlich kleinere Wärmeleitfähigkeit als alle anderen untersuchten Materialien auf, die teilweise Substitution des La durch Nd hingegen führt zu keiner Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit. Im Falle der Eu enthaltenden Probe werden ab etwa 800°C sogar höhere Wärmediffusivitäten als für das Lanthanzirkonat ermittelt. Lediglich unter den Nd enthaltenden Proben lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem Nd-Gehalt und der Wärmeleitfähigkeit herstellen, welcher der theoretischen Vorhersage entspricht. Mit steigendem Nd-Gehalt und damit mit steigendem Massenunterschied zwischen

den Atomen auf den A-Plätzen und Zr bzw. O sinkt die Wärmeleitfähigkeit. Ein solcher Zusammenhang gilt für die Gd enthaltenden Materialien mitnichten, da LZ30Gd im gesamten untersuchten Temperaturbereich eine kleinere Wärmeleitfähigkeit als GZ00 aufweist.

Die teilweise Substitution des Zr durch Ta zur Schaffung von Kationenfehlstellen sollte an und für sich zu einer Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit führen. Dass sich die Wärmeleitfähigkeiten von LZ10Ta in weiten Temperaturbereichen nicht wesentlich von denen des Lanthanzirkonates unterscheiden, liegt wahrscheinlich daran, dass durch die Substitution von 10% des Zr durch Ta keine Kationenfehlstellen geschaffen wurden, sondern einige der von vornherein in der Struktur vorhandenen Anionenfehlstellen mit O besetzt werden. Somit werden keine neuen Phononenstreucentren geschaffen, womit klarerweise auch die Wärmeleitfähigkeit nicht reduziert werden kann.

Die Aufdeckung der Zusammenhänge zwischen den Wärmeleitfähigkeiten und den Massenunterschieden von substituierenden Atomen und Matrixatomen wird aus zwei Gründen erschwert. Zum einen sind bei den Ca, Ta und Dy enthaltenen Materialien die Substitutionsmengen so gering, dass ihr Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit minimal ist. Zum zweiten sind die ermittelten absoluten Werte der Wärmeleitfähigkeiten mit teilweise erheblichen Fehlern behaftet. Besonders aufgrund von Schwierigkeiten bei der Bestimmung der für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit notwendigen Wärmediffusivitäten kommt es bei Temperaturen oberhalb von 800 bis 1000°C zu starken Ungenauigkeiten bei den Werten der Wärmeleitfähigkeit.

Insgesamt kann im Falle der vollständigen Substitution des La durch Nd oder Gd von einem erfolgreichen Vorgehen gesprochen werden. Die Wärmeleitfähigkeiten dieser beiden Materialien und die des LZ30Gd weisen deutlich geringere Werte als das Lanthanzirkonat auf.

Die Untersuchungen der thermophysikalischen Eigenschaften der Zirkonate, die unterschiedliche Mengen verschiedener Substitutionselemente enthalten, zeigen, dass die intrinsischen Werte dieser temperaturabhängigen Größen durchaus von atomistischen Parametern abhängen, wenngleich die Zusammenhänge zwischen diesen in der Regel nicht als einfacher Zusammenhang in Erscheinung treten. Die Evaluierung hinreichend dichter Probenkörper dieser neuen Materialien hinsichtlich ihrer Wärmeleitfähigkeit und ihres Wärmeausdehnungskoeffizienten bildet das Fundament für weitere Untersuchungen bezüglich der tatsächlichen Eignung der Substanzen als WDS-Materialien. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden die Experimente zur Untersuchung des Thermoschock- und des Sinterverhaltens an Neodymzirkonat- und Lanthan-Europium-Zirkonatschichten durchgeführt.

Die Ergebnisse der Thermozyklierversuche an zweilagigen YSZ-Neodymzirkonat-Schichtsystemen zeigen genauso wie die Resultate des Langzeitauslagerungsexperimentes die hervorragende Hochtemperaturstabilität des Neodymzirkonates. Durch seine Phasenstabilität treten bei hohen Temperaturen während der Thermozyklierversuche keine die kristallographische Struktur schwächende Erscheinungen auf und das Material vermag die darunterliegende YSZ-Schicht wirksam von den für diese schädigenden Einfluss der

Temperatureinwirkung schützen. Diese Eigenschaft schlägt sich letztlich in relativ großen Lebensdauern des Doppelschichtsystems während der Thermozyklierversuche nieder.

Aufgrund seines gegenüber dem YSZ und besonders gegenüber der HVS kleineren Wärmeausdehnungskoeffizienten zeigen einlagige Neodymzirkonatschichten deutlich reduzierte Lebensdauern bei Thermozyklierversuchen verglichen mit konventionellen YSZ-Systemen. Obwohl der E-Modul des Neodymzirkonates geringer als der des YSZ ist, kann durch die damit verbundene Fähigkeit, thermisch induzierten Spannungen besser widerstehen zu können, der Nachteil des zu kleinen Wärmeausdehnungskoeffizienten offenbar nicht wettgemacht werden.

Die in Thermozyklierversuchen getesteten Lanthan-Europium-Zirkonatschichten zeigten sowohl als Ein- als auch als Zweilagensystem sehr wahrscheinlich aufgrund des oben bereits erwähnten Valenzwechsels des Eu bei Temperaturänderung deutlich kürzere Lebensdauern als andere Systeme. Die bereits nach einem Zyklus auftretenden Defekte waren nur von sehr geringem Umfang, summierten sich aber im Laufe der Zeit zu einer umfangreichen Schädigung, die zunächst auf die gekrümmten Randbereiche der Probe beschränkt blieben. Dass die bei niedrigeren Temperaturen getestete Probe kein großflächiges Versagen und die bei höheren Temperaturen thermozyklierte Probe dieses erst nach mehr als 1000 Zyklen zeigte, lässt den Schluss zu, dass für die bei Temperaturerniedrigung auftretende Umwandlung von Eu^{2+} in Eu^{3+} unter Umständen nicht genug Zeit zwischen den aufeinanderfolgenden Heizphasen des Thermozykliertests blieb. Das katastrophale großflächige Versagen der bei höheren Temperaturen getesteten Probe ist sicher auf das Erreichen einer kritischen TGO-Dicke zurückzuführen, da die Schädigung, wie das in solchen Fällen typisch ist, an der Grenzfläche zwischen HVS und Keramik auftrat. Dennoch sind Materialien, die signifikante Mengen an Eu enthalten, nach diesen Erkenntnissen für die Anwendung als WDS ungeeignet.

6.2 System mit nanokristallinen Zwischenschichten

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Evaluierung von nanokristallinen Zwischenschichten in WDS-Systemen. Diese sich zwischen HVS und keramischer Deckschicht befindenden wenige Mikrometer dicken YSZ- oder Lanthanzirkonatschichten sollen zur Reduzierung von thermisch induzierten Spannungen bei thermischer Wechselbelastung führen. Die Thermozyklierversuche dieser einen dünnen Film tragenden und mit einer konventionellen YSZ-Schicht überdeckten Proben ergeben jedoch keine größeren Lebensdauern als sie bei den herkömmlichen YSZ-Schichtsystemen gefunden werden. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Zwischenschichten mit dem PVD- oder mit dem MOCVD-Verfahren abgeschieden werden. Die Proben mit einer YSZ-Zwischenschicht weisen in der Regel eine kleinere Lebensdauer auf als die Proben, deren Zwischenschicht aus Lanthanzirkonat besteht. Der Grund für die größere Lebensdauern der Proben mit Lanthanzirkonatzwischenschicht ist in der Mikrostruktur der Zwischenschicht begründet. Während YSZ-Zwischenschichten nach der Thermozyklisierung eine Vielzahl von relativ breiten vertikalen Rissen aufweisen, werden derartige Risse in

Lanthanzirkonatzwischenschichten überhaupt nicht gefunden. Der für die TGO-Bildung notwendige Sauerstoff gelangt im letzteren Fall wesentlich schlechter an die HVS als bei Proben, deren Zwischenschicht vertikale Risse zeigt. Die Lanthanzirkonatzwischenschicht wirkt also zumindest in gewissem Grad als Oxidationsbarriere. Die ermittelten Wachstumsraten der TGO sind bei den Proben mit Lanthanzirkonatzwischenschicht im allgemeinen kleiner als bei den Proben mit YSZ-Zwischenschicht. Dass dennoch eine Oxidation der HVS stattfindet, hat mehrere Gründe. Zum einen vermag die dünne Zwischenschicht nicht unbedingt jede Rauigkeitsspitze der HVS zu überdecken. Darüberhinaus kommt es bei der Abscheidung der Zwischenschichten zu Abschattungseffekten kleinerer Gebiete durch große Rauigkeitsspitzen, wobei die verdeckten Gebiete schlechter bedeckt werden. Außerdem weist die Lanthanzirkonatzwischenschicht, ebenso wie die YSZ-Zwischenschicht, eine deutliche Porosität auf. Es ist nicht klar, ob dabei auch die Schicht durchlaufende offene Poren zu finden sind. Auszuschließen ist deren Vorhandensein jedoch auch nicht, was eindringendem Sauerstoff eine weitere Möglichkeit für das Erreichen der HVS bieten würde. Darüberhinaus spielt Sauerstoffdiffusion entlang von Korngrenzen sicher eine Rolle.

Trotz größerer Lebensdauern der Proben mit Lanthanzirkonatzwischenschicht erreichen diese weder bei niedrigeren noch bei höheren Temperaturen während der Thermozyklierversuche die bei konventionellen WDS-Systemen gemessenen Werte. Durch eine weitere Optimierung des Abscheideprozesses und einer Stabilisierung der nanokristallinen Struktur können hier sicher Verbesserungen erreicht werden.

6.3 Analysemethoden

In dieser Arbeit werden thermophysikalische und andere Eigenschaften mehrerer Materialien bestimmt und miteinander verglichen. Die dabei gemessenen Werte und damit die zu erzielende Qualität der Vergleiche und Aussagen hängen unmittelbar von der Güte der verwendeten Messmethoden ab. Da es zur Bewertung der in der vorliegenden Arbeit gemachten Aussagen von essentieller Wichtigkeit ist, sollen im folgenden die angewendeten Analysemethoden diskutiert werden.

Dilatometer

Die beiden verwendeten Dilatometer liefern für die untersuchten Materialien teilweise recht verschiedene Ergebnisse. Zwar weist keines der beiden Geräte eine prinzipielle Unzulänglichkeit auf, die Streubreite der ermittelten Werte der Wärmeausdehnungskoeffizienten macht jedoch Aussagen über absolute Werte relativ ungenau. Selbst vergleichende Aussagen von im gleichen Gerät an verschiedenen Proben ermittelten Werten sind vorsichtig zu bewerten, da der größte Fehler vom Einbau der Proben in das Gerät herrührt. Angesichts der Tatsache wiederum, dass bei den Untersuchungen im Setaram-Gerät keine Messung eines Referenzmaterials notwendig ist, während Analysen im Netzsch-Gerät durch zwei Referenzprobenmessungen korrigiert werden, ist der Grad der

erzielten Übereinstimmung akzeptabel. Insgesamt wird den mit dem Netzsch-Gerät ermittelten Wärmeausdehnungskoeffizienten die größere Zuverlässigkeit zugebilligt, da für deren Bestimmung auf die Verwendung von zwei zertifizierten Referenzmaterialien zurückgegriffen wird. Eine Bestimmung der tatsächlichen Streubreite der Messwerte bei gleichen Versuchsbedingungen wäre sicher ein wichtiger Schritt zur Erhöhung der Aussagekraft der ermittelten Werte von Wärmeausdehnungskoeffizienten.

DSC-Methode

Bei der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten mit der DSC-Methode bedient man sich eines sehr sensiblen Verfahrens, das besonders oberhalb von etwa 1000°C mit teilweise beachtlichen Ungenauigkeiten behaftete Werte liefert. Die an GZ00-Proben durchgeführten Messungen geben einen Hinweis auf die Streubreite der Werte, mit denen man auch im mittleren Temperaturbereich zwischen 400 und 1000°C rechnen muss. Da bei dieser Methode der Wärmestrom in die Probe oder aus der Probe die Grundlage der Messung bildet, spielt der Wärmekontakt zwischen den einzelnen Probenpartikeln, zwischen Probe und Tiegel und zwischen Tiegel und Probenhalter eine große Rolle. Messungen an Pulverpartikeln oder an porösen Körpern führen bei Erwärmung fast immer zum Sintern und damit zu einer Änderung des Wärmekontaktes. Solche Veränderungen machen sich oftmals erst bei Wiederholungsmessungen bemerkbar, wenn plötzlich andere c_p -Werte ermittelt werden, wie das bei einigen der hier untersuchten Materialien der Fall war. Die mindestens einmalige Wiederholung einer jeden Messung ist essentiell für die Qualität der erhaltenen spezifischen Wärmekapazitäten. Als Beispiel möge die aus sieben Einzelmessungen bestehende Reihe der DSC-Analysen an LZ4Ca* dienen, wo sich erst nach vier Messungen ein Gleichgewicht des Probe-Tiegel-Probenhalter-Systems einstellte, das zu verlässlichen Messungen führte.

Das Tiegelmaterial hat bei einigen der hier untersuchten Substanzen einen erheblichen Einfluss auf die Qualität der Ergebnisse. Insbesondere Gd und Eu enthaltende Zirkonate können nicht in einem Al_2O_3 -Tiegel gemessen werden. Vermutlich chemische Reaktionen des Proben- mit dem Tiegelmaterial verfälschen die Messergebnisse so stark, dass diese ohne jegliche Aussagekraft sind.

Obwohl es einen erheblichen Zeitaufwand bedeutet, empfiehlt es sich, die Messungen des Referenzmaterials sowohl vor als auch nach der Probenmessung durchzuführen. Insbesondere bei der Verwendung von Pt-Tiegeln kommt es im Laufe der Messung zu einem „Festkleben“ derselben auf dem ebenfalls aus Pt bestehenden Probenhalter. Dieses „Festkleben“ verändert den Wärmekontakt zwischen Tiegel und Probenhalter. Eine anfänglich durchgeführte Messung des Referenzmaterials kann daher andere Werte liefern als eine nach den Probenmessungen durchgeführte. Durch die Referenzmessungen vor und nach der Probenmessung kann eine Drift berücksichtigt oder im besten Fall ausgeschlossen werden. Die Messungen an LZ30Gd, GZ00 und LZ4Ca* sind auf diese Weise durchgeführt worden.

LASER-Flash-Methode

Das LASER-Flash-Verfahren weist bei der Untersuchung von für die Wellenlänge der verwendeten LASER-Strahlung transparenten Proben teilweise erhebliche Unzulänglichkeiten auf. Die Transparenz der Proben macht eine Beschichtung ihrer Oberflächen mit einer opaken Schicht notwendig. Es wird in dieser Arbeit gezeigt, dass die konventionelle Graphitbeschichtung der durch die Messung bedingten mehrstündigen Auslagerung bei Temperaturen oberhalb von 1000°C nicht in jedem Falle standhält. Ein Schichtversagen, wie es bei den meisten der hier untersuchten Proben beobachtet wird, führt zu erhöhten Wärmediffusivitätswerten im oberen Temperaturbereich. Streng genommen können diese Werte nicht mehr als tatsächliche Wärmediffusivitäten der gemessenen Probenkörper interpretiert werden, da die zu deren Berechnung notwendige effektive Probendicke ihren Sinn eingebüßt hat. Eine Beschichtung der Proben mit Pt, das von einer Graphitschicht überdeckt wird, bringt zwar Abhilfe, erfordert aber den zusätzlichen Aufwand des Betreibens einer geeigneten Beschichtungsanlage. Die Durchführung der Messungen bei Verwendung eines LASERs, für dessen Wellenlänge die Proben nicht transparent sind, ist ein erstrebenswerter Ausweg, wie die Untersuchungen an NZ00- und LZ30Nd-Proben mit einem CO₂-LASER zeigen.

Systematische Abweichungen der an zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführten Messungen ein und desselben Probenkörpers sind ein weiterer Mangel, den es zu beachten gilt. Zwar sind die beiden verwendeten Anlagen baugleich, dennoch haben die beobachteten Abweichungen eine erhebliche Größe.

Sprühtrocknen

Das Sprühtrocknen zur Herstellung von rieselfähigem Pulver für das Plasmaspritzen kann zweifelsohne als ein für diesen Zweck geeignetes Verfahren bezeichnet werden. Problematisch bei der Verarbeitung neuer Materialien ist die Abhängigkeit der erhaltenen Partikelgrößenverteilung von zahlreichen Parametern der Anlage und der eingesetzten Suspension. Diese Parameter sind nur zum Teil beeinflussbar und in noch geringerem Maße theoretisch zu fassen, was eine Vorhersage der durch Parametervariationen erreichbaren Veränderungen sehr schwierig macht. Zeitaufwendige Untersuchungen der Einflüsse der einzelnen Parameter auf die Partikelgröße sind unabdingbar und führten bei den NZ00- und LZ50Eu-Sprühtrockenversuchen letztlich zum Erfolg.

Einen großen Einfluss auf die Viskosität der Suspension, die wiederum den Sprühtrockenvorgang beeinflusst, hat der Gehalt des als Binder und Dispergiermittel verwendeten PEI. Es zeigt sich, dass Suspensionen, die mit einem PEI-Gehalt von 1Gew% eine relativ niedrige Viskosität aufweisen, sich am besten durch die Anlage fördern und sprühtrocknen lassen. Ebenso ist ein hoher Feststoffgehalt in der Suspension essentiell für eine große Ausbeute an grobkörnigem, rieselfähigen Pulver.

APS

Aufgrund langjähriger und vielfältiger Erfahrungen der Operateure ist das APS ein gut beherrschtes Verfahren zur Abscheidung plasmagespritzter WDS. Problematisch ist der nur schwer kontrollierbare Einfluss des Brennersverschleißes. Die Anwendung gleicher Spritzparameter bei der Verwendung gleichen Pulvers liefert unter Umständen Schichten, deren Mikrostrukturen und Porositäten deutlich voneinander abweichen.

DPV2000

Die Messungen der verschiedenen Eigenschaften der im Plasma aufgeschmolzenen NZ00-Partikel mit dem DPV2000-Gerät sind selbstkonsistent, was für die Qualität dieser Methode spricht. Die im Zentrum des Plasmaflammenquerschnitts bei 80 und 90mm Spritzabstand gemessenen Temperaturen, Geschwindigkeiten und Durchmesser der Partikel sind miteinander korreliert. Solange kleinere heiße Partikel in der Plasmaflamme enthalten sind, werden höhere Temperaturen bei gleichzeitig nachweisbaren kleinen Partikelgrößen gemessen. Ebenso findet sich in der Geschwindigkeitsverteilung ein entsprechender Anteil schneller Partikel, bei welchen es sich um die genannten kleinen heißen Teilchen handeln muss. Die unterschiedlichen gemessenen Partikeltemperaturen bei 80 und 90mm Spritzabstand schlagen sich in den beiden verschiedenen Porositäten der abgeschiedenen Schicht nieder.

7 Zusammenfassung

Der Einsatz von keramischen Wärmedämmschichten auf thermisch hochbelasteten Komponenten in Gasturbinen erlaubt höhere Gaseintrittstemperaturen und führt damit zu einem größeren Wirkungsgrad der Maschine.

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von neuen Wärmedämmschichtmaterialien als Alternative zum momentan eingesetzten YSZ, dessen Einsatztemperatur aufgrund von letztlich zur Schädigung führenden Phasentransformationen auf etwa 1200°C im Langzeitbetrieb begrenzt ist. Ausgehend von in Pyrochlorstruktur vorliegenden Lanthanzirkonat wurden durch geeignete Substitutionen der Kationen Materialien erzeugt, deren thermophysikalische und mechanische Eigenschaften hinsichtlich der Eignung dieser Substanzen als Wärmedämmschicht untersucht wurden. Dabei sollten insbesondere die Wärmeleitfähigkeit verringert und der Wärmeausdehnungskoeffizient erhöht werden. Theoretische Betrachtungen und empirisch gewonnene Erkenntnisse stellen Zusammenhänge der Wärmeleitfähigkeit und des Wärmeausdehnungskoeffizienten mit atomistischen Parametern der Materialien her. Eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit mit steigenden Differenzen der Ionenradien, Bindungsstärken und Massen zwischen den Matrixatomen, zunehmender Komplexität der Struktur und steigender Anzahl von Punktdefekten sowie eine Erhöhung des Wärmeausdehnungskoeffizienten mit steigenden Ionenradien und sinkender Bindungsstärke führte zur Auswahl der Selten-Erd-Elemente Nd, Eu, Gd und Eu sowie von Ca und Ta als Elemente für teilweise oder vollständige Substitutionen in der Pyrochlorstruktur.

Die Wärmeleitfähigkeiten wurden durch Messung der Wärmediffusivitäten, der spezifischen Wärmekapazitäten und der Ermittlung der theoretischen Dichte bestimmt. Die Messung der Wärmediffusivitäten und der Wärmeausdehnungskoeffizienten machten die Herstellung geeigneter Probenkörper notwendig. Während der Messungen dieser Eigenschaften wurden verschiedenen Veränderungen und Optimierungen der verwendeten Analysemethoden notwendig, um zu aussagekräftigen Werten zu gelangen. So wurden für die Bestimmung der Wärmediffusivität die Oberflächen der untersuchten Substanzen mit einer opaken Schicht überzogen, da sie für die Strahlung des bei den meisten LASER-Flash-Messungen verwendeten LASERS transparent sind. Bei den Messungen zeigte sich jedoch, dass die konventionell für die Beschichtungen verwendete Graphitschicht der mehrstündigen Temperaturbelastung nicht stand hält, was erhebliche Messfehler zur Folge hat. Eine systematische Untersuchung der Temperaturbeständigkeit mehrerer Beschichtungsmaterialien führte im folgenden zur Verwendung von Pt-Schichten mit daraufliegender konventioneller Graphitschicht. Messungen der spezifischen Wärmekapazität der neuen Materialien mit der DSC-Methode führten bei einigen der untersuchten Substanzen zu vom Tiegelmaterial abhängigen Messwerten, was auf eine chemische Reaktion des Proben- mit dem Tiegelmaterial zurückzuführen war.

Durch diese Optimierungen der Analysemethoden konnten letztlich hinreichend verlässliche Daten gewonnen werden, die für eine Evaluierung der Materialien für neue Wärmedämmschichten geeignet sind. Es konnte gezeigt werden, dass die partielle und

vollständige Substitution des La im Lanthanzirkonat durch Nd und Gd zu einer deutlichen Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit führt. Die teilweise Substitution des La durch Dy und des Zr durch Ta hat nur einen kleinen Einfluss, während der Einbau von Eu oder Ca auf einem Teil der La-Plätze zu größeren Wärmeleitfähigkeiten führt. Die Wärmeleitfähigkeiten aller hier untersuchten Materialien sind kleiner als die des bisher als Wärmedämmschichtmaterial eingesetzten YSZ. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien, in denen La vollständig durch Nd, Eu oder Gd substituiert worden ist, sind größer als die des Lanthanzirkonates. Auch die partiellen Substitutionen des La durch Eu oder Gd führten zu einer Vergrößerung der Wärmeausdehnungskoeffizienten, während die Teilsubstitutionen durch Nd, Dy, Ta und Ca nicht den gewünschten Einfluss hatten. Keines der untersuchten Materialien erreicht einen größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als YSZ.

Messungen der Elastizitätsmodule der neuen Materialien an dichtgepressten Körpern lieferten Werte, die nur für die Dy, Ta und Ca enthaltenden Substanzen größer als die des YSZ waren. Alle übrigen Verbindungen zeigten kleinere E-Module, was für die Anwendung als Wärmedämmschicht positiv zu bewerten ist, da mechanische Spannungen innerhalb des Materiales weniger schnell zum Versagen führen. Die Materialien, in denen La teilweise durch Nd oder Eu oder vollständig durch Gd ersetzt worden ist, weisen sogar deutlich niedrigere Werte als Lanthanzirkonat auf, welches selbst einen wesentlich geringeren E-Modul als YSZ hat.

Ausgehend von den ermittelten thermophysikalischen Eigenschaften wurde Neodymzirkonat und ein Lanthan-Europium-Zirkonat, das genau so viel La wie Eu enthält, für weitere Untersuchungen ausgewählt, wobei insbesondere das Thermoschockverhalten plasmagespritzter Schichten untersucht worden ist. Das für die Herstellung solcher Schichten notwendige rieselfähige Pulver wurde durch Sprühtrocknen hergestellt. Mit den Sprühtrockenexperimenten gingen Optimierungsuntersuchungen der eingesetzten Suspensionen einher. Dabei wurde besonders der optimale Gehalt eines organischen Binders, der sowohl die Agglomeration während des Sprühtrocknens fördern als auch die Viskosität der Suspension herabsetzen soll, bestimmt.

Plasmagespritzte Neodymzirkonatschichten wurden bei verschiedenen Spritzparametern abgeschieden. Zur Bestimmung des für die Beschichtung von Thermozyklieberproben einzusetzenden Spritzparametersatzes wurden Porenradialverteilungen und Gesamtporositäten, die mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie ermittelt wurden, in Verbindung mit mikroskopischen Betrachtungen der Schichtstruktur herangezogen. An mit einer metallischen Haftvermittlerschicht und einer keramischen Deckschicht versehenen Thermozyklieberproben wurde das Thermoschockverhalten der Schichtsysteme untersucht. Unter thermischer Wechselbelastung, deren maximale Temperaturwerte und zeitliche Gradienten denen in Gasturbinen nahe kamen, wurden die Proben bis zu ihrem Versagen getestet. Neben einlagigen Neodymzirkonatschichten wurden auch Proben, die aus einem Doppellagensystem mit untenliegender YSZ-Schicht und überdeckender Neodymzirkonatschicht bestanden, getestet. Es zeigte sich, dass die YSZ-Neodymzirkonat-Schichten eine wesentlich längere Lebensdauer als die einlagigen Wärmedämmschichtsysteme haben. Wie es von Versuchen mit YSZ-Schichten bekannt ist,

fürten höhere Oberflächen- und Substrattemperaturen während der Thermozyklierversuche zu einem früheren Schichtversagen. Schädigungen traten sowohl an der Grenze zwischen Haftvermittler- und Deckschicht als auch innerhalb der keramischen Deckschicht auf, was darauf schließen lässt, dass sowohl die Oxidation der metallischen Haftvermittlerschicht als auch mechanische Spannungen innerhalb der keramischen Schicht versagensrelevant sind. Die Doppellagensysteme wiesen in den Thermozyklierversuchen eine deutlich größere Lebensdauer auf als konventionelle YSZ-Schichtsysteme. Das gilt im besonderen bei Oberflächentemperaturen von mehr als 1320°C.

Lanthan-Europium-Zirkonat-Schichtsysteme wiesen in den Thermozykliertests deutlich geringere Lebensdauern als die Neodymzirkonatsysteme auf. Dabei spielte es keine Rolle, ob Lanthan-Europium-Zirkonat als einlagige Schicht oder als Doppellagensystem in Verbindung mit YSZ abgeschieden wurde. Als Grund für das frühe Versagen wird eine mit einer messbaren Volumenänderung verbundenen Änderung des Oxidationszustandes des Eu vermutet. Diese Volumenänderung zwischen 200 und 300°C wird durch Dilatometer- und Hochtemperaturröntgenuntersuchungen bestätigt.

Es wurde gezeigt, dass durch die systematische partielle oder vollständige Substitution von Kationen im Lanthanzirkonat die thermophysikalischen und mechanischen Eigenschaften der entstehenden Verbindungen beeinflusst werden können. Insbesondere im Neodymzirkonat wurde ein Material gefunden, dass in plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen in Verbindung mit YSZ zu längeren Lebensdauern führt, als konventionelle Schichtsysteme. Diese Tatsache, verbunden mit der Eigenschaft selbst Temperaturen von 1400°C über mehr als 32 Wochen ohne jegliche Phasenumwandlungen zu überstehen, macht dieses Material zu einem Kandidaten für das Wärmedämmschichtmaterial der Zukunft.

Die Untersuchung des Thermozyklierverhaltens von YSZ-beschichteten Proben, die zwischen HVS und keramischer Deckschicht eine nanokristalline Zwischenschicht aus YSZ oder Lanthanzirkonat tragen, führte zu dem Ergebnis, dass derartige Systeme keine Verbesserung hinsichtlich der Lebensdauer gegenüber den konventionellen YSZ-Systemen bringen. Vielmehr zeigen Proben mit YSZ-Zwischenschicht eine deutlich geringere und solche mit einer Lanthanzirkonatzwischenschicht eine etwas kleinere Lebensdauer als Proben ohne Zwischenschichten.

8 Literaturverzeichnis

- /Arn99/ Arnault, V.; Mévrel, R.; Alpérine, S.; Jaslier, Y.: „Thermal barrier coatings for aircraft turbine airfoils: thermal challenge and materials“, *La Revue de Métallurgie – CIT/Science et Génie des Matériaux* 96 [5] (1999) 585-597
- /Ber76/ Berman, R.: „Thermal conduction in solids“, Clarendon Press, Oxford, 1976
- /Bos97/ Bose, S.; DeMasi-Marcin, J.: „Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney“, *Journal of Thermal Spray Technology* 6 [1] (1997) 99-104
- /Bra81/ Bratton, R.J.; Lau, S.K.: „Zirconia thermal barrier coatings“, in: *Advances in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia*, A.H. Heuer, L.W. Hobbs (eds.) 1981, 226-253
- /Bro98/ Broomfield, R.W.; Ford, D.A.; Bhangu, J.K.; Thomas, M.C.; Frasier, D.J.; Burkholder, P.S.; Harris, K.; Erickson, G.L.; Wahl, J.B.: „Development and turbine engine performance of three advanced rhenium containing superalloys for single crystal and directionally solidified blades and vanes“, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 120 (1998) 595-608
- /Bür86/ Bürgel, R.; Kvernes, I.: „Thermal barrier coatings“, *Proceedings of a Conference held in Liege, Belgium, High Temperature Alloys for Gas Turbines and other Applications* (1986) 327-356
- /Cao01/ Cao, X.Q.; Vaßen, R.; Jungen, W.; Schwartz, S.; Tietz, F.; Stöver, D.: „Thermal stability of lanthanum zirconate plasma-sprayed coating“, *Journal of the American Ceramic Society* 84 [9] (2001) 2086-2090
- /Cze00/ Czech, N.: „Einsatz von Wärmedämmschichten in stationären Gasturbinen“, *Berichte der DKG* 77 [9] (2000) 18-21
- /Dia96/ Diaz, P.; Edirisinghe, M.J.; Ralph, B.: „Microstructural changes and phase transformations in a plasma-sprayed zirconia-yttria-titania thermal barrier coating“, *Surface and Coatings Technology* 82 (1996) 284-290
- /Din96/ Dinwiddie, R.B.; Beecher, S.C.; Porter, W.D.; Nagaraj, B.A.: „The effect of thermal aging on the thermal conductivity of plasma sprayed and EB-PVD thermal barrier coatings“, *The American Society of Mechanical Engineers, ASME-96-GT-282*, New York, USA (1996) 1-8

- /Dör01/ Döring, J.-E.: persönliche Mitteilung
- /Dua98/ Duan, K.; Steinbrech, R.W.: „Influence of sample deformation and porosity on mechanical properties by instrumented microindentation technique“, Journal of the European Ceramic Society 18 (1998) 87-93
- /Elf98/ Elfström, B.-O.: „The role of advanced materials in aircraft engines“, Nouvelle Revue d'Aéronautique et d'Astronautique 2 (1998) 81-85
- /Fre87/ Frey, H.; Kienel, G.: „Dünnschichttechnologie“, VDI Verlag, Düsseldorf, 1987
- /Fri00/ Friedrich, C.J.; Gadow, R.; Schirmer, T.: „Lanthanum zirconate – a new material for atmospheric plasma spraying of advanced thermal barrier coatings“ Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exhibition, 8-11 May 2000, Montréal, Quebec, Canada (2000) 1219-1226
- /Fri01/ Friedrich, C.J.; Gadow, R.; Lischka, M.H.: „Lanthanum hexaaluminate thermal barrier coatings“, Ceramic Engineering and Science Proceedings 22 (4) (2001) 375-382
- /Fuj99/ Fujii, T.O.; Takahashi, T.: „Estimation of thermophysical properties of thermal barrier coatings for gas turbine hot parts“, Proceedings of the twentieth Japan Symposium on Thermophysical Properties (1999) 189-192
- /Gad02/ Gadow, R.; Lischka, M.: „Lanthanum hexaaluminate – novel thermal barrier coatings for gas turbine applications – materials and process development“, Surface and Coatings Technology 151-152 (2002) 392-399
- /Gib01/ Gibson, I.R.; Irvine, J.T.S.: „Qualitative X-ray diffraction analysis of metastable tetragonal (t') zirconia“, Journal of the American Ceramic Society 84 [3] (2001) 615-618
- /Gri86/ Grimvall, G.: „Thermophysical properties of materials“ in: Selected topics in solid state physics Vol. XVIII, Wohlfahrt, E.P. (ed.), North-Holland Physics Publishing, Amsterdam oxford New York Tokyo, 1986
- /Han94/ Hancock, P.; Malik, M.: „Coating systems and technologies for gas turbine applications“, Materials for advanced power engineering, part 1, Coutsouradis et al. (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1994, 685-704
- /Har91/ Harmsworth, P.D.; Stevens, R.: „Microstructure and phase composition of ZrO_2 - CeO_2 thermal barrier coatings“, Journal of Materials Science 26 (1991) 3991-3995

- /Hel68/ Hellwege, K.-H.: „Einführung in die Festkörperphysik“ Vol.1, Springer Verlag Berlin, New York (1968)
- /Her88/ Herman, H.: „Plasmagespritzte Beschichtungen“, Spektrum der Wissenschaft 11 (1988)
- /Jon92/ Jones, R.L.; Mess, D.: „India as a hot corrosion-resistant stabilizer for zirconia“, Journal of the American Ceramic Society 75 [1] (1992) 1818-1821
- /Jon96/ Jones, R.L.; Reidy, R.F.; Mess, D.: „Scandia, yttria-stabilized zirconia for thermal barrier coatings“, Surface and Coatings Technology 82 (1996) 70-76
- /Jon96a/ Jones, L.R.; Mess, D.: „Improved tetragonal phase stability at 1400°C with scandia, yttria-stabilized zirconia“, Surface and Coatings Technology 86-87 (1996) 94-101
- /Jon97/ Jones, R.L.: „Some aspects of the hot corrosion of thermal barrier coatings“, Journal of Thermal Spray Technology 6 [1] (1997) 77-84
- /Ker98/ Kern, T.-U.; Schmitz, F.; Stamm, W.: „Material development for high temperature stressed components of turbomachines“, Stainless Steel World 10 [8] (1998) 19-27
- /Kim71/ Kim, K.Y.; Marshall, W.R.: „Drop size distribution from pneumatic atomizers“, American Institute of Chemical Engineers Journal 17 (1971) 575-584
- /Kim90/ Kim, D.: „Effect of Ta₂O₅, Nb₂O₅, and HfO₂ alloying on the transformability of Y₂O₃-stabilized tetragonal ZrO₂“, Journal of the American Ceramic Society 73 [1] (1990) 115-120
- /Kin62/ Kingery, W.D.: „The thermal conductivity of ceramic dielectrics“ in: Progress in ceramic science Vol. 2, Burke, J.E. (ed.), Pergamon Press, Oxford London New York Paris, 1962
- /Kit68/ Kittel, C.: „Introduction to solid state physics“, John Wiley & Sons Inc., New York London Sydney, 1968
- /Koo96/ Kool, G.A.: „Current and future materials in advanced gas turbine engines“, Journal of Thermal Spray Technology 5 [1] (1996) 31-34

- /Kou93/ Kountouros, P.N.W.: „Korrelation zwischen Defektchemie, Phasenstabilisierung und Eigenschaften von stabilisierten ZrO₂-Keramiken“, Dissertation MPI für Metallforschung, MPI Stuttgart 1993
- /Kum88/ Kumar, D.; Ladisch, R.; Lutz, E.; Claussen, N.: „Pulveraufbereitung mit dem Sprühtrockner“, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 65 [5] (1988) 141-144
- /Luf98/ Lufthansa Umweltbericht „Balance“ 1998/99
- /Mal00/ Maloney, M.J.: United States Patent US 6,117,560, 12. September 2000
- /Mal01/ Maloney, M.J.: United States Patent US 6,177,200 B1, 23. Januar 2001
- /Meh98/ Mehling, H.: „Determination of infrared-optical properties and phononic thermal conductivity of nonscattering inorganic and nonmetallic materials“, Dissertation an der Universität Würzburg 1998
- /Mil87/ Miller, R.A.: „Current status of thermal barrier coatings – an overview“, Surface and Coatings Technology 30 (1987) 1-11
- /Mil97/ Miller, R.A.: „Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions“, Journal of Thermal Spray Technology 6 [1] (1997) 35-42
- /Min00/ Minervini, L.; Grimes, R.W.; Sickafus, K.E.: „Disorder in pyrochlore oxides“, Journal of the American Ceramic Society 83 [8] (2000) 1873-1878
- /Nel97/ Nelson, W.A.; Orenstein, R.M.: „TBC experience in land-based gas turbines“, Journal of Thermal Spray Technology 6 [2] (1997) 176-180
- /Nic02/ Nicholls, J.R.; Lawson, K.J.; Johnstone, A.; Rickerby, D.S.: „Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs“, Surface and Coating Technology 151-152 (2002) 383-391
- /Ohr92/ Ohring, M.: „The Materials Science of Thin Films“, Academic Press, Boston San Diego New York London Sydney Tokyo Toronto, 1992
- /Pad97/ Padture, N.P.; Klemens, P.G.: „Low thermal conductivity in garnets“, Journal of the American Ceramic Society 80 [4] (1997) 1018-1020
- /Par75/ Parrott, J.E.; Stuckes, A.D.: „Thermal Conductivity of Solids“, Pion Limited, London, 1975

- /Par97/ Parks, W.P.; Hoffman, E.E.; Lee, W.Y.; Wright, I.G.: „Thermal barrier coatings issues in advanced land-based gas turbines“, *Journal of Thermal Spray Technology* 6 [2] (1997) 187-192
- /Paw95/ Pawlowski, L.: „The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings“, *British Library Cataloguing-in-Public Data*, Wiley, Chichester (1995)
- /Rag01/ Raghavan, S.; Wang, H.; Porter, W.D.; Dinwiddie, R.B.; Mayo, M.J.: „Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides“, *Acta Materialia* 49 (2001) 169-179
- /Rou71/ Rouanet, A.: „Contribution a l'étude des systèmes zircone-oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion“, *Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires* 8 [2] (1971) 161-180
- /Sal82/ Salmang, H.; Scholze, H.: „Keramik“ Vol.1, Springer Verlag Berlin (1982)
- /Schä99/ Schäfer, G.W.; Gadow, R.: „Lanthane aluminate thermal barrier coating“ *Proceedings of the 23rd Annual Cocoa Beach Conference and Exposition*, Cocoa Beach, USA (1999) 291-297
- /Schr87/ Schramm, G.: „Einführung in die praktische Viskosimetrie“, Gebrüder HAAKE GmbH Karlsruhe (1987)
- /Schu97/ Schulz, U.; Fritscher, K.; Leyens, C.; Peters, M.; Kaysser, W.A.: „The thermocyclic behavior of differently stabilized and structured EB-PVD TBCs“, *JOM* 49 [10] (1997) 1-10
- /Schu00/ Schulz, U.: „Phasenstabilität der Wärmedämmschicht“, HGF-Workshop „Gasturbine“ 17. Februar 2000, DLR Köln
- /Sie99/ Siebert, B.: „Reproduzierbare Herstellung und Charakterisierung von plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen auf ZrO₂-Basis“, *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül-3669, 1999
- /Sin98/ Singheiser, L.; Steinbrech, R.; Quaddakers, W.J.; Clemens, D.; Siebert, B.: „Thermal barrier coatings for gas turbine applications – failure mechanisms and life prediction“, *Proceedings of the Conference on Materials for Advanced Power Engineering*, Liège 1998
- /Sin00/ Singheiser, L.; Steinbrech, R.; Quadakkers, W.J.; Clemens, D.; Herzog, R.: „Thermal barrier coatings – properties and failure mechanisms“, *Proceedings of the Corrosion 2000 Conference*, Orlando, FL, USA, 26-31 Mar. 2000

- /Sin00a/ Singheiser L.; Anton, R.; Muñoz-Arroyo, R.; Clemens, D.; Quadakkers, W.J.: „Thermal barrier coatings – properties and failure mechanisms“, Proceedings of the Electrochemical Society 99 [38] High Temperature Corrosion and Materials Chemistry (2000) 215-224
- /Sko01/ Skoog, A.J.; Murphy, J.A.; Stowell, W.R.: United States Patent US 6,210,791 B1, 3. April 2001
- /Soy00/ Soye, G.; Eastman, J.A.; Thompson, L.J.; Bai, G.-R.; Baldo, P.M.; McCormick, A.W.; DiMelfi, R.J.; Elmestafa, A.A.; Tambwe, M.F.; Stone, D.S.: „Grain-size-dependent thermal conductivity of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia films grown by metal-organic chemical vapor deposition“, Applied Physics Letters 77 [8] (2000) 1155-1157
- /Ste86/ Stecura, S.: „Optimization of the Ni-Cr-Al-Y/ZrO₂-Y₂O₃ thermal barrier system“, Advanced Ceramic Materials 1 [1] (1986) 68-76
- /Sti99/ Stiger, M.J.; Yanar, N.M.; Topping, M.G.; Pettit, F.S.; Meier, G.H.: „Thermal barrier coatings for the 21st century“, Zeitschrift für Metallkunde 90 (1999) 1069-1078
- /Stö99/ Stöver, D.; Funke, C.: „Directions of thermal barrier coating development in energy applications“, Materials Processing Technology 92-93 (1999) 195-202
- /Sub83/ Subramanian, M.A.; Aravamudan, G.; Subba Rao, G.V.: „Oxide pyrochlores – a review“, Progress in Solid State Chemistry 15 (1983) 55-143
- /Sub01/ Subramanian, R.; Sabol, S.M.; Goedjen, J.G.; Sloan, K.M.; Vance, S.J.: World Patent WO 01/23642 A2, 5. April 2001
- /Tam97/ Tamarin, Y.A.; Kachanov, E.B.; Zherzdev, S.V.: „Thermophysical properties of ceramic layers in TBC-EB“, Materials Science Forum 251-254 (1997) 949-956
- /Tay92/ Taylor, R.; Brandon, J.R.; Morrall, P.: „Microstructure, composition and property relationships of plasmasprayed thermal barrier coatings“, Surface Coatings Technology 50 (1992) 141-149
- /Tei97/ Teixeira, V.; Andritschky, M.; Fischer, W.; Stöver, D.; Buchkremer, H.P.: „Residual stress analysis of plasma sprayed thermal barrier coatings“ Proceedings of the Thermal Spray Conference: A United Forum for Scientific

- and Technological Advances, 15-18 Sept. 1997, Indianapolis, IN, USA (1997) 839-845
- /Tho97/ Thornton, J.; Majumdar, A.; McAdam, G.: „Enhanced cerium migration in ceria-stabilized zirconia“, Surface and Coatings Technology 94-95 (1997) 112-117
- /Tho98/ Thornton, J.: „Thermal barrier coatings“, Materials Forum 22 (1998) 159-181
- /Vaß98/ Vaßen, R.; Tietz, F.; Kerkhoff, G.; Stöver, D.: „New materials for advanced thermal barrier coatings“ Proceedings of the 6th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering (1998) III.1627-1635
- /Vaß99/ Vaßen, R.; Cao, X.; Tietz, F.; Kerkhoff, G.; Stöver, D.: „La₂Zr₂O₇ – a new candidate for thermal barrier coatings“ Proceedings of the United Thermal Spray Conference, 17-19 March 1999, Düsseldorf (1999) 830-834
- /Vaß00/ Vaßen, R.; Cao, X.; Tietz, F.; Basu, D.; Stöver, D.: „Zirconates as new materials for thermal barrier coatings“, Journal of the American Ceramic Society 83 [8] (2000) 2023-2028
- /Vaß01/ Vaßen, R.; Cao, X.; Stöver, D.: „Improvement of new thermal barrier coating systems using a layered or graded structure“ Proceedings of the 25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B, 21-27 Jan. 2001, Cocoa Beach, FL, USA (2001) 435-442
- /Vaß01a/ Vaßen, R.; Czech, N.; Malléner, W.; Stamm, W.; Stöver, D.: „Influence of impurity content of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia layers on the sintering behaviour“, Surface and Coatings Technology 141 (2001) 135-140
- /Ver00/ Verlotski, V.; Stöver, D.; Buchkremer, H.P.; Vaßen, R.: Deutsches Patent DE198 52 285 C1, 27. April 2000
- /Ver00a/ Verlotski, V.: „Metall-Glas-Wärmedämmschichten für Turbinenschaufeln“ Berichte des Forschungszentrums Jülich 3818 (Dissertation Ruhr-Universität Bochum, 2000), ISSN 0944-2952 (2000)
- /Wei89/ Weißmantel, C.; Hamann, C.: „Grundlagen der Festkörperphysik“, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1989
- /Wei01/ Wei, X.; Dorfman, M.R.; Correa, L.F.; Jansen, F.; Peters, J.: Europäisches Patent EP 1 063 316 A2, 21. Juni 2000

- /Wil98/ Wilden, J.; Wank, M.; Steffens, H.D.; Brune, M.: „New thermal barrier coating system for high temperature applications“ Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, 25-29 May 1998, Nice, France (1998) 1669-1673
- /Wue00/ Wuensch, B.J.; Eberman, K.W.: „Order-disorder phenomena in $A_2B_2O_7$ pyrochlore oxides“, JOM July 2000 19-21
- /Yat72/ Yates, B.: „Thermal expansion“, Plenum Press, New York London, 1972
- /Yos96/ Yoshida, M.; Abe, K.; Aranami, T.; Harada, Y.: „High-temperature oxidation and hot corrosion behavior of two kinds of thermal barrier coating systems for advanced gas turbines“, Journal of Thermal Spray Technology 5 [3] (1996) 259-268
- /Zhu98/ Zhu, D.; Miller, R.A.: „Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia- and hafnia-based thermal barrier coatings“, Surface and Coating Technology 108-109 (1998) 114-120
- /Zim01/ Ziman, J.M.: „Electrons and phonons“, Clarendon Press, Oxford 2001

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 1 des Forschungszentrums Jülich zwischen Oktober 1999 und November 2002 sowie während eines Forschungsaufenthaltes in der Materials Science Division des Argonne National Laboratory in Argonne, IL, USA in der Zeit von September bis Dezember 2001.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. D. Stöver danke ich für die Themenstellung, seine Betreuung während der Arbeit und die Übernahme des Hauptreferates.

Herrn Prof. Dr.-Ing. L. Singheiser möchte ich für die Übernahme des Zweitreferates danken.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. R. Vaßen, der als mein direkter Betreuer den Fortschritt der Arbeit kompetent begleitete und stets für eine Diskussion über anstehende Probleme zu gewinnen war.

Herrn Dr. M. Ahrens danke ich für eine wunderbare gemeinsame Zeit im Büro sowie für die zahlreichen Gespräche über physikalische Phänomene im allgemeinen und wärmedämmschichtrelevante Dinge im besonderen sowie für die Durchführung der Dilatometermessungen.

Herrn Dr. H.-P. Buchkremer möchte ich für seine fachliche Begleitung während meiner Zeit als Doktorand danken.

Den Herren Dipl.-Ing. D. Kobertz vom IWV 2 und D. Pitzer von BD-H danke ich ganz besonders für die Durchführung von DSC- und LASER-Flash-Messungen. Ihr engagierter Einsatz und ihre gewissenhafte Durchführung der Experimente trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Für die vielen Röntgenbeugungsanalysen danke ich Herrn Dr. W. Fischer und Herrn P. Lersch, die es an für das Verständnis notwendigen Erklärungen nie mangeln ließen.

Unersetzliche Hilfe kam von Herrn W. Jungen, der mich an seinem Wissen in Sachen Sprühtrocknen teilhaben ließ und dessen Engagement entscheidenden Anteil am Erfolg der Sprühtrockenexperimente hatte.

Frau S. Schwartz-Lückge danke ich für die Durchführung der Porositätsmessungen sowie diverse Versuche zum kalt-isostatischen Pressen und Frau A. Lemmens für die Viskositäts- und Partikelgrößenanalysen sowie für verschiedene Dilatometermessungen.

Für die zahlreichen REM-Untersuchungen danke ich Frau Dr. D. Sebold und Herrn Dr. M. Müller.

Ganz besonders danken möchte ich den Herren B. Coenen und J. Gelissen für die Durchführung der Heißpresseexperimente sowie K.-H. Rauwald und R. Laufs für die Plasmaspritzversuche und den damit verbundenen vorbereitenden handwerklichen Tätigkeiten. Alle vier trugen maßgeblich zum Gelingen des experimentellen Teils dieser Arbeit bei und verdienen deshalb besondere Anerkennung.

Herrn M. Kappertz gebührt außerordentlicher Dank für die vielen kleinen und größeren präparativen Tätigkeiten, die es an diversen Proben vorzunehmen galt.

Herrn Dr. J.-E. Döring danke ich für die Durchführung der Messungen mit dem DPV-Gerät und für die zahlreichen Gespräche zu diesen Analysetechniken und für weitere gewinnbringende Diskussionen verschiedenster Art.

Den Kollegen aus der Werkstatt, allen voran Herrn G. Mattonet und Herrn F. Oellers danke ich für ihre Hilfsbereitschaft bei allen Dingen rund um die Materialbearbeitung.

Für die Durchführung der Indentermessungen danke ich den Herren Dr. R. Steinbrech, Dr. J. Malzbender und J. Frahm vom IWV 2.

Herrn Dr. M. Rohde vom Forschungszentrum Karlsruhe und Frau Odile Lavigne vom Office National d'Etudes et de Recherches Aerospatiales (ONERA) in Châtillon, Frankreich danke ich für die Durchführung weiterer LASER-Flash-Messungen.

Frau Dr. A. Mrotzek sowie den Herren Dr. E. Müller und P. Schönau vom DLR in Köln sei für die DSC-Messungen gedankt.

Für die zahllosen Hilfestellungen, wenn mein Computer mich mal wieder foppen wollte, danke ich den Damen I. Staszewski und N. Philipps sowie den Herren S. Giesen und Dipl.-Phys. A. Mai.

Viele administrative Dinge leichter machte die Hilfsbereitschaft der Damen G. Bruch, M. Covic, J. Meisen, V. Rostin und H. Rütter, denen ich herzlich dafür danke.

Meinen Doktorandenkollegen und -kolleginnen Dr. A. Ahmad-Khanlou, Dipl.-Phys. B. Hobein, Dr. G. Kerkhoff, Dipl.-Ing. L. Krone, Dipl.-Min. S. Latzel, Dipl.-Phys. A. Mai, Dipl.-Ing. J. Mentz, Dr. E. Schüller, Dipl.-Ing. R. Siegert, Dr. V. Verlotski, Dr. E. Wanzenberg und Dr. L. Zhao sowie den Mitstreitern V. Bader, G. Blaß, Dr. X. Cao, H. Moitroux, Dr. G. Pracht, A. Schirbach, Dr. F. Tietz, Dr. F. Traeger und Dr. S. Uhlenbruck danke ich für zahlreichen Gespräche (nicht nur) wissenschaftlichen Inhaltes in den zurückliegenden Jahren. Dabei muss Frau Dr. F. Traeger besonders für ihre Vorablektüre dieser Dissertation und den hilfreichen Korrekturen und Anmerkungen gedankt werden.

Die am Argonne National Laboratory, USA durchgeführten Versuche konnten nur aufgrund der großen Einsatzbereitschaft der dortigen Kollegen in den drei anberaumten Monaten abgeschlossen werden. Stellvertretend für viele möchte ich besonders Dr. J.A. Eastman, L. Thompson, G.-R. Bai, P. Baldo und J. Hiller hervorheben. Darüberhinaus danke ich Herrn S. Heckmann, der mich in vielen abendlichen Diskussionen auf unserem Balkon in Hinsdale über zahlreiche ingenieurtechnische Untiefen (und anderes) aufklärte und mein Verständnis für viele Dinge erweitern half.

Für die Unterstützung bei den PVD-Beschichtungen an der Universidade do Minho, Portugal danke ich Prof. Dr. V. Teixeira, A. Monteiro, J. Duarte und ganz besonders (Senhor) A. Peixoto.

Meiner Freundin Bärbel Bosch danke ich für die mentale Unterstützung während meines Daseins als Doktorand und für das Aufspüren so mancher stilistischer Ungereimtheiten im ersten Entwurf dieser Dissertation.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4042
März 2003
ISSN 0944-2952