

Spannungsinduziertes Versagen in Hochtemperaturschichtsystemen

Christian Nordhorn

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Spannungsinduziertes Versagen in Hochtemperaturschichtsystemen

Christian Nordhorn

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 241

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-016-6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2014

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 24 1

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2014)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-016-6

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

Spannungsinduziertes Versagen in Hochtemperaturschichtsystemen

Die keramischen Komponenten von Hochtemperaturschichtsystemen unterliegen aufgrund der Diskrepanz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten und systemspezifischer Degradationsprozesse spannungsinduziertem Versagen. Zur Identifikation der dem Versagen zu Grunde liegenden Mechanismen und der Bewertung der Verlässlichkeit der Schichtsysteme werden Lebensdauermodelle erstellt. Die Berechnung der Haltbarkeit atmosphärisch plasmagespritzter Wärmedämmschichten unter thermozyklischer Belastung wurde über ein probabilistisches Lebensdauermodell realisiert, in dessen Algorithmus Finite-Elemente-Analysen der thermisch induzierten Spannungsfelder integriert sind. Die numerischen Berechnungen erfolgen unter Berücksichtigung des thermisch induzierten Wachstums einer Oxidschicht, des Sinterns des keramischen Topcoats, der Spannungsrelaxation und der Mikrostruktur an der Grenzfläche des Topcoats zu den metallischen Schichten. Die Grenzfläche wird in berechnungseffizienten zweidimensionalen Modellen durch periodische Funktionen approximiert, die ausgehend von experimentell ermittelten Oberflächenrauheitsparametern parametrisiert werden. Die Resultate von Spannungsmessungen in den gewachsenen Oxidschichten über photoinduzierte Lumineszenzspektroskopie validieren die Implementierung der strukturmechanischen Randbedingungen, der Materialparameter und die Methodik der Mikrostruktur-Approximation für das Teilsystem ohne Topcoat. In Bezug auf die für Lebensdauermodellierung relevanten Aspekte zeigen die unter Verwendung der Grenzflächennäherungsfunktionen berechneten Spannungsverteilungen Übereinstimmung zu Verteilungen aus dreidimensionalen Finite-Elemente-Analysen, deren realitätsnahe Grenzflächenstrukturen aus Topographiemessungen importiert wurden. Das Lebensdauermodell basiert auf einer Kalibrierung über Vorgabe einer experimentellen Lebensdauerverteilung, deren zugeordneter zyklenabhängiger Kalibrierungsparameter den Effekt der Bruchfähigkeitszunahme mit steigender Risslänge reflektiert. Die Spannungsverteilungen werden in einer bruchmechanischen Analyse zur Berechnung von unterkritischem Rissfortschritt verwendet. Der Vergleich der transienten Energiefreisetzungsrate zu deren risslängenabhängigen kritischen Referenzwert resultiert in einer kumulativen Wahrscheinlichkeitsverteilung der Systemlebensdauer in Abhängigkeit der Zyklierbedingungen. Die berechneten Erwartungswerte und die Standardabweichungen der Lebensdauern geben experimentell in Abhängigkeit der Grenzflächentemperatur bestimmte Lebensdauern korrekt wieder, wobei als Hauptversagensmechanismus die Inversionsrate des Spannungsfeldes identifiziert wurde, die unmittelbar mit der Wachstumsrate der Oxidschicht korreliert. Im Hinblick auf weitere Einflussfaktoren auf die Systemlebensdauer wurde eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Der Lebensdauermodell-Algorithmus wurde abstrahiert und auf das spannungsinduzierte Versagen von Chromverdampfungsschutzschichten, die in Stacks aus Hochtemperaturbrennstoffzellen eingesetzt werden, zur Erstellung eines konzeptionellen Modellansatzes angewendet.

Abstract

Stress induced failure in high-temperature coating systems

Ceramic components in high-temperature coating systems are prone to stress-induced failure because of thermal mismatch and system specific degradation processes. Lifetime models are developed, in order to identify the underlying mechanisms of system failure and to assess the coating system reliability.

A probabilistic lifetime model was developed for calculations of the durability of atmospherically plasma sprayed thermal barrier coating systems under thermo-cyclic loading. The model algorithm includes finite element analyses of thermally induced stress fields in consideration of thermally induced oxide scale growth, sintering of the ceramic topcoat, stress relaxation, and microstructural features of the ceramic-metal interface. To reduce the computing time, the interface of two-dimensional models was approximated by periodic functions, which are parameterized based on experimentally determined surface roughness parameters. The results of stress measurements in grown oxide scales by photo-stimulated luminescence-spectroscopy validated the implementations of mechanical boundary conditions, material parameters, and the methodology of microstructure approximation for the subsystem without topcoat. Lifetime relevant stress field distributions calculated on the basis of interface approximation functions were found to be in accordance with stress distributions from three-dimensional finite element analyses with realistic interface structures, which were imported from topography measurements. The lifetime model requires a calibration by presetting an experimental lifetime distribution. The associated cycle dependent calibration parameter reflects the effect of fracture toughness increase for increasing crack length. The calculated stress field distributions are employed in fracture mechanical analyses of subcritical crack growth. A comparison of the transient energy release rate with its crack length dependent critical value results in cumulative distribution functions for the probability of system lifetime in dependence of the cycling conditions. Calculated lifetime expectation values and standard deviations were found to be in accordance to experimental lifetimes determined as a function of interface temperature. The stress field inversion rate directly correlated to oxide scale growth rate was identified as main failure mechanism. Sensitivity analyses were conducted with regard to further parameter effects on the lifetime.

The lifetime model algorithm was abstracted and applied to the stress induced failure of chromium evaporation barriers in stacks of solid oxide fuel cells providing a conceptual modelling approach.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen und theoretische Methoden	3
2.1	Funktionen und Verlässlichkeit von Schichtsystemen	3
2.1.1	Hochtemperaturschichtsysteme	4
2.1.2	Bewertung der Systemverlässlichkeit	6
2.2	Lebensdauermodellierung	8
2.2.1	Das Lebensdauermodell in der Ausgangsversion	9
2.2.1.1	Bruchmechanischer Ansatz	10
2.2.1.2	Empirische Beschreibung thermisch induzierter Prozesse	15
2.2.2	Erweiterung des Lebensdauermodells	18
2.2.2.1	Probabilistisches Konzept	21
2.2.2.2	Statistische Auswertung	22
2.3	Finite-Elemente-Analyse thermisch induzierter Spannungsfelder	24
2.3.1	Finite-Elemente-Methode	25
2.3.1.1	Thermische Analyse	26
2.3.1.2	Strukturmechanische Analyse	27
2.3.2	Modellerstellung	28
2.3.2.1	Erstellung zweidimensionaler Netze	29
2.3.2.2	Erstellung dreidimensionaler Netze	32
2.3.3	Umsetzung der Randbedingungen in den strukturmechanischen Analysen	36
2.3.3.1	Umsetzung periodischer Randbedingungen	36
2.3.3.2	Umsetzung konsistenter Randbedingungen	38
2.4	Materialparameter	38
2.4.1	Thermische Materialeigenschaften	38
2.4.2	Mechanische Materialeigenschaften	39

3	Experimentelle Methoden	41
3.1	Herstellung der Proben	41
3.1.1	Thermisches Spritzen	41
3.1.2	Herstellung freistehender Schichten	43
3.1.2.1	Herstellung freistehender BC-Schichten	43
3.1.2.2	Herstellung freistehender Topcoat-Schichten	44
3.1.3	Herstellung kompletter Wärmedämmschichtsysteme	44
3.2	Thermozyklisierung	45
3.2.1	Zyklisierung freistehender BC-Proben unter isothermen Bedingungen	45
3.2.2	Zyklisierung kompletter WDS-Systeme unter Temperaturgradienten	46
3.3	Weitergehende Charakterisierung der Proben	47
3.3.1	Messung des Topcoat-Elastizitätsmoduls	47
3.3.2	Bestimmung der BC-Topographie	49
3.3.3	TGO-Schichtdickenmessung	49
3.3.4	TGO-Spannungsmessung	50
4	Experimentelle Ergebnisse	55
4.1	Effekt der thermischen Behandlung auf den Elastizitätsmodul des Topcoats	55
4.2	Charakterisierung der BC-Probenoberflächen	56
4.3	Thermische Zyklisierung freistehender BC-Proben	57
4.3.1	Oxidschichtwachstum	58
4.3.2	Oxidschicht-Eigenstressungen	61
4.4	Lebensdauern kompletter WDS-Systeme unter thermischer Zyklisierung	65
5	Ergebnisse der Modellierung	67
5.1	Überprüfung zentraler Modellierungsannahmen	67
5.1.1	Umsetzung der strukturmechanischen Randbedingungen	67
5.1.2	Spannungsfreiheit des Systems am Ende der Hochtemperaturphase	71
5.2	Simulation realitätsnaher Spannungsfelder	71
5.2.1	Topcoat-Spannungsverteilung in dreidimensionalen Modellen	73
5.2.2	Näherung der Spannungsfelder durch zweidimensionale Modelle	74
5.3	Lebensdauermodellierung	82
5.3.1	Interpretation des Kalibrierungsparameters	84
5.3.2	Temperatureffekte	86
5.3.3	Zyklendauereffekt	94
5.3.4	Rauheitseffekt	95
5.3.5	Effekte der transienten Prozesse	96
5.3.5.1	Effekt des Oxidschichtwachstums	96
5.3.5.2	Effekt der Zunahme des Elastizitätsmoduls	97

6	Konzeptioneller Entwurf eines MCF-Lebensdauermodells	99
6.1	Problemstellung und Einordnung	99
6.2	Berechnung der Energiefreisetzungsrates	101
6.3	Anwendung des Lebensdauermodell-Konzeptes	102
7	Zusammenfassung und Ausblick	105

Abkürzungsverzeichnis

APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
BC	<i>Bond Coat</i>
CAD	<i>Computer-Aided Design</i>
EB-PVD	<i>Electron-Beam Physical-Vapor-Deposition</i>
EDM	<i>Electrical Discharge Machining</i>
FEA	Finite-Elemente-Analyse
FEM	Finite-Elemente-Methode
Gew. %	Gewichtsprozent
HVOF	<i>High-Velocity Oxygen-Fuel</i>
LCC	La-Co-Cu-basiert
MCF	Mn-Co-Fe-basiert
PSLS	<i>Photo-Stimulated Luminescence-Spectroscopy</i>
REM	Rasterelektronenmikroskop
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
TBC	<i>Thermal Barrier Coating</i>
TGO	<i>Thermally Grown Oxide</i>
Vol. %	Volumenprozent
VPS	Vakuum-Plasmaspritzen
WDS	Wärmedämmschicht
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid

1. Einleitung und Zielsetzung

Vor dem Hintergrund klimapolitischer Zielsetzungen wird die gegenwärtige energiepolitische Diskussion in Deutschland zunehmend von den Themenschwerpunkten Nachhaltigkeit und Effizienz geprägt [1]. Die im Rahmen ressortübergreifender Projekte unter dem Schlagwort Energiewende zusammengefassten Vorhaben zur Erreichung der auf internationaler Ebene angestrebten, drastischen Reduktion der Kohlendioxid-Emissionen [2] sind auf eine Sicherstellung der Energieversorgung unter gleichzeitiger Berücksichtigung wirtschaftspolitischer Anliegen ausgerichtet [3]. Zur Umsetzung der Energiewende werden konventionelle Kraftwerke unter Nutzung fossiler Rohstoffe in der langfristigen Planung insbesondere nach dem Beschluss zur Abkehr von der nuklearen Energieerzeugung als zuverlässige Übergangstechnologie gesehen. Die Steigerung von Effizienz und Umweltverträglichkeit dieser Kraftwerkstypen ist in diesem Zuge verstärkt Gegenstand geförderter, wissenschaftlicher Projekte [4]. Parallel hierzu wird die Forschung auf dem Sektor regenerativer Energiequellen zur Entwicklung neuer Technologien und alternativer, hocheffizienter Systeme zur Energiegewinnung intensiviert.

Auf beiden schwerpunktmäßig geförderten Forschungsfeldern kommen funktionale Schichtsysteme zum Schutz der Integrität des Gesamtsystems und zur Erhaltung des Leistungsvermögens zum Einsatz. Ein schädigungsbedingter Ausfall der Schutzwirkung dieser Systeme in Betrieb resultiert in einer deutlichen Degradation oder Zerstörung des Systems und stellt aus sicherheitstechnischen und wirtschaftlichen Gründen ein unbedingt zu vermeidendes Szenario dar.

Zur Erzielung höherer Wirkungsgrade oder der thermischen Aktivierung der technologierelevanten, physikalischen Prozesse werden die Schichtsysteme bestehend aus einer Kombination einzelner Lagen mit unterschiedlichen Funktionen sehr hohen Betriebstemperaturen ausgesetzt. Diese meist keramischen Hochtemperaturschichtsysteme zeigen aufgrund der extremen, thermomechanischen Belastung vorwiegend spannungsinduziertes Versagen. Die Problematik einer mechanischen Überbeanspruchung einzelner Systemkomponenten wird in vielen Fällen durch die Degradation beschleunigende Wirkung chemischer Prozesse verschärft.

Trotz der Problematik der thermisch induzierten, mechanischen Spannungen ist eine umfassendere Anwendung der funktionalen Hochtemperaturschichtsysteme unter Gewährleistung der Sicherheitsstandards möglich, wenn eine fundierte Einschätzung der Systemverlässlichkeit auf Grundlage empirisch instruierter und auf experimenteller Ebene validierter Modelle erfolgt. Diese Modelle basieren auf einem Verständnis der dem Versagensmechanismus zu Grunde liegenden

physikalischen Prozesse. Nach Modellierung der thermisch aktivierten Prozesse und deren Effekten auf die transienten Spannungsfelder werden Aussagen zur erwarteten Lebensdauer der Systeme getroffen. Die Lebensdauermodelle werden systemspezifisch entwickelt und sind zur Einordnung des Zeitraums, in dem von einer verlässlichen Funktionalität ausgegangen werden kann, in ökonomischer und umweltpolitischer Hinsicht von hohem Interesse für die industrielle Nutzung.

Das Ziel der Arbeit ist die Entwicklung eines probabilistischen Lebensdauermodells für keramische Wärmedämmschichtsysteme. Das Modell basiert auf einem bruchmechanischen Ansatz zur Beschreibung unterkritischen Rissfortschrittes. Ausgehend von einer numerischen Berechnung thermisch induzierter Spannungsfelder unter Berücksichtigung der Effekte von Oxidschichtwachstum, Sintern, Relaxation und Mikrostruktur werden die aktuelle und die risslängenabhängige, kritische Energiefreisetzungsrate der Wärmedämmschicht ermittelt. Die zeitliche Entwicklung der Energiefreisetzungsrate ist Gegenstand einer statistischen Analyse zur Bestimmung der Systemlebensdauer. Zur Verdeutlichung der Übertragbarkeit des Modellkonzeptes wird der Algorithmus in abstrahierter Form auf einen Lebensdauermodell-Entwurf für eine Chromverdampfungsschutzschicht als Komponente einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle angewendet.

Der Algorithmus des Lebensdauermodells für Wärmedämmschichtsysteme wird in Kapitel 2 vorgestellt. Die für eine bruchmechanische Analyse erforderliche Berechnung der thermisch induzierten Spannungsfelder erfolgt hierbei über Finite-Elemente-Analysen, deren Grundlagen (Finite-Elemente-Methode, FEM) und konkrete Anwendungsfälle erläutert werden. Die experimentellen Methoden dienen der Erfassung modellierungsrelevanter Eingangsparameter und der Zusammenstellung von Daten zu einem Nachweis der Verwendbarkeit zentraler Modellierungsannahmen. Sie sind Gegenstand von Kapitel 3. In Kapitel 4 werden die auf experimenteller Ebene erzielten Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Kapitel 5 behandelt die Ergebnisse auf theoretischer Ebene sowohl im Hinblick auf grundlegende Fragestellungen numerischer Spannungsfeldberechnungen als auch in Bezug auf die probabilistische Interpretation des Lebensdauermodells. Die Grundlagen für eine Anwendung des Modellierungskonzeptes auf die in Hochtemperatur-Brennstoffzellen integrierte Verdampfungsschutzschicht werden in Kapitel 6 entwickelt. Die Arbeit umfasst abschließend eine Zusammenfassung der zentralen Ergebnisse und zeigt an der entwickelten Methodik ansetzende Perspektiven der Lebensdauermodellierung auf.

2. Grundlagen und theoretische Methoden

Aufgrund der hohen thermomechanischen Belastung von Hochtemperaturschichtsystemen stellt deren Lebensdauer ein zum Leistungsvermögen gleichwertig ausschlaggebendes Kriterium zur Einordnung der Systemfunktionalität dar. Eine Systemneuentwicklung oder -optimierung muss sowohl die Eigenschaften der Komponentenwerkstoffe als auch deren Haltbarkeit berücksichtigen. Hierbei ist eine hohe Verlässlichkeit funktionaler Schichtsysteme für eine effektive Anwendung zwingend erforderlich. Ihre Bewertung erfolgt vorwiegend auf theoretischer Ebene durch Identifikation der für Versagen ursächlichen Mechanismen und anschließender Modellierung.

Die prinzipielle, auf bruchmechanischen Ansätzen basierende Vorgehensweise zur Modellierung von spannungsinduziertem Systemversagen erfolgt am Fallbeispiel eines Wärmedämmschichtsystems, das neben einer weiteren, innerhalb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen Einsatz findenden, funktionalen Schicht im einleitenden Grundlagenkapitel charakterisiert wird. Der daran anschließend vorgestellte Algorithmus des probabilistischen Lebensdauermodells für Wärmedämmschichten umfasst Finite-Elemente-Analysen, deren Grundzüge im darauf folgenden Kapitel erläutert und in ihrer Anwendung unter Angabe der zur Analyse herangezogenen Materialparameter im abschließenden Kapitel diskutiert werden. Im Gegensatz zu bisher erzielten Ergebnissen der Lebensdauermodellierung ermöglicht dieser im Rahmen der Arbeit entwickelte probabilistische Ansatz die Berechnung von Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Systemhaltbarkeit.

2.1 Funktionen und Verlässlichkeit von Schichtsystemen

Die Frage nach der Verlässlichkeit funktionaler Schichtsysteme ergibt sich aus sicherheitsrelevanten Aspekten der Technologiekonzeption. Diese Aspekte betreffen sowohl den Einsatz der Systeme unter größtmöglicher Vermeidung von Gefährdungspotentialen als auch die Planungssicherheit auf ökonomischer Ebene mit dem Ziel effizienter Technologieanwendungen.

Kapitel 2.1.2 bezieht sich ausschließlich auf die Modellierung der Versagensmechanismen von Wärmedämmschichtsystemen, aus der sich eine Bewertung der Systemverlässlichkeit mit dem entscheidenden, strategischen Vorteil ergibt, die Haltbarkeit unter dem Aspekt der Anwendungssicherheit einordnen zu können. Die konkrete Formulierung der Problemstellung zum span-

nungsinduzierten Versagen einer Chromverdampfungsschutzschicht innerhalb eines Systems aus Hochtemperatur-Brennstoffzellen wird zusammen mit einer Einordnung in Modellierungsprojekte auf diesem Themengebiet in Kapitel 6.1 gegeben. Beide Hochtemperaturschichtsysteme werden im folgenden ersten Unterkapitel vorgestellt.

2.1.1 Hochtemperaturschichtsysteme

Zu der Kategorie unter hoher thermischer Belastung Anwendung findender Mehrschichtsysteme zählen keramische Wärmedämmschichten (WDS) und Chromverdampfungsschutzschicht innerhalb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFCs), die beide eine Schutzfunktion der angrenzenden Systemkomponenten erfüllen.

Wärmedämmschichtsysteme werden in Flug- und stationären Gasturbinen [5] verwendet, um die metallischen Turbinenkomponenten, deren maximal zulässige Oberflächentemperatur bei etwa 1000°C liegt, gegen die hohen Temperaturen zu schützen. Bei zusätzlicher, aktiver Kühlung der Innenseiten wird die Oberflächentemperatur dieser Komponenten um etwa 200 K reduziert, wodurch höhere Gaseintrittstemperaturen zulässig und aufgrund dessen höhere Wirkungsgrade realisierbar sind.

Die Hauptkomponente der WDS-Systeme ist der keramische Topcoat, der aufgrund seiner niedrigen Wärmeleitfähigkeit die Temperaturbarriere (*Thermal Barrier Coating*, TBC) darstellt. Topcoat-Material ist in vielen Anwendungsfällen sieben bis acht Gewichtsprozent Yttriumteilstabilisiertes Zirkonoxid ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, YSZ), das sich durch eine hohe Phasenstabilität und relativ hohe Bruchzähigkeit auszeichnet [6, 7]. Die keramische WDS wird typischerweise über atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) hergestellt und weist hohe, den thermischen Widerstand steigernde Porosität auf. WDS-Systeme werden in der Anwendung Oberflächentemperaturen in der Größenordnung von 1300°C ausgesetzt. Die zweite Komponente des Schichtsystems ist die metallische Haftvermittlerschicht (*Bond Coat*, BC), die zum Beispiel über Vakuumplasmaspritzen (VPS) aus nickel- und cobaltbasierten sowie aluminium- und chromreichen Legierungen hergestellt wird. Aufgrund der hohen Oberflächenrauheit wird eine effektive Anbindung der WDS über mechanische Verklammerung ermöglicht. Abbildung 2.1 (a) zeigt die einzelnen Komponenten unter Angabe typischer Schichtdicken in schematischer Darstellung und den qualitativen Verlauf der Wärmeleitfähigkeit λ .

Unter Betriebsbedingungen kommt es zur Ausbildung einer zusätzlichen Oxidschicht an der Grenzfläche zwischen BC und Topcoat (Abbildung 2.1 (b)). Die Oxidschicht besteht aufgrund des beabsichtigt hohen Aluminiumanteils im BC im Wesentlichen aus Aluminiumoxid und dient dem Schutz des Substrats vor Oxidation.

Das thermisch induzierte Wachstum der Oxidschicht (*Thermally Grown Oxide*, TGO) hat einen nachteiligen Effekt auf das Spannungsfeld im Topcoat. Der thermische Ausdehnungskoeffizient α des Topcoats liegt zwischen den entsprechenden Werten des BCs und der TGO, woraus bedingt durch das Wachstum eine Inversion des Spannungsfeldes resultiert. Der typische Versagensme-

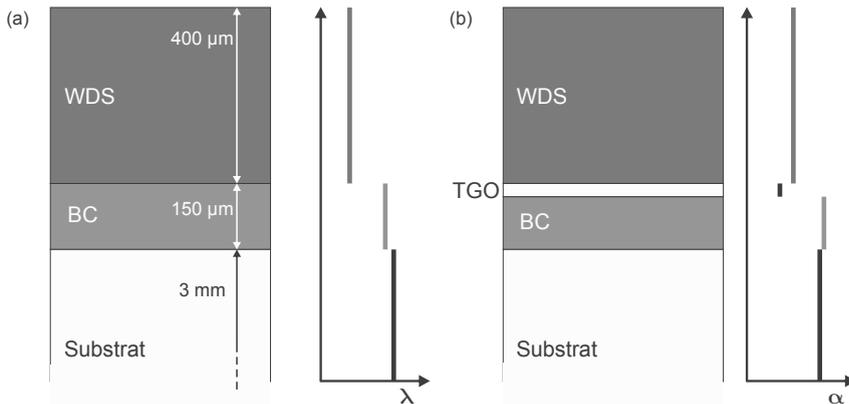


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines WDS-Systems bestehend aus (a) den drei Komponenten Substrat, Haftvermittlerschicht und Wärmedämmschicht. Die deutlich reduzierte Wärmeleitfähigkeit λ des Topcoats bewirkt (bei gleichzeitiger Gegenkühlung des Substrats) eine niedrigere Substrat-Oberflächentemperatur. (b) Nach Anwendung unter Hochtemperaturbedingungen bildet sich eine Oxidschicht, deren thermischer Ausdehnungskoeffizient α geringer ist als der des Topcoats.

chanismus der im Folgenden im Fokus stehenden, plasmagespritzten Systeme ist Abplatzung des keramischen Topcoats infolge von spannungsinduziertem Rissfortschritt.

Alternativ über Elektronenstrahlverdampfen (*Electron Beam Physical Vapor Deposition*, EB-PVD) typischerweise auf Platin-Aluminid-BCs hergestellte YSZ-Wärmedämmschichten zeigen eine kolumnare Mikrostruktur mit geringerer Porosität. Aufgrund dieser Strukturunterschiede sind diese Schichten durch eine höhere Dehnungstoleranz und eine höhere Wärmeleitfähigkeit charakterisiert. Der Topcoat wächst kolumnar auf dem BC auf. Das durch die gleichen Triebkräfte wie bei den APS-Systemen verursachte mechanische Versagen findet meist innerhalb der TGO statt.

Die in SOFC-Systemen verwendete Chromverdampfungsschutzschicht dient dem Schutz vor Degradation. Schutzschichten verringern die Degradationsraten um zwei bis drei Größenordnungen und sind somit essentiell für eine wirtschaftliche Nutzung der SOFC [8]. Die SOFC ermöglicht eine hocheffiziente Umwandlung chemischer zu elektrischer Energie [9]. Getrennt durch einen selektiv permeablen Elektrolyten stellen die Kathode und die Anode einer einzelnen SOFC voneinander getrennte Reaktionsräume dar, in denen sich elektrochemische Potentiale ausbilden, die als elektrische Spannung abgegriffen werden können.

Das Elektrolytmaterial definiert aufgrund der temperaturabhängigen ionischen Leitfähigkeit die Betriebstemperatur. Die Betriebstemperatur der vorwiegend für stationäre Anwendungen in Frage kommenden SOFC liegen zwischen 600°C und 1000°C . Der SOFC-Elektrolyt besteht aus Sauerstoffionen leitenden, keramischen Werkstoffen (*Solid Oxide Ion Conductor*), zu de-

nen yttriumstabilisiertes ZrO_2 , CeO_2 und LaGaO_3 zählen [10]. Die Materialien der Kathode sind Perowskite wie beispielsweise Lanthan-Manganat LaMnO_3 . Für die Anode werden Nickel-YSZ-Verbundwerkstoffe verwendet [10].

Zur industriellen Nutzung werden einzelne Zellen durch metallische Interkonnektoren getrennt zu Stacks verbunden, um die erforderliche elektrische Leistung zu erzielen. Ein hoher Chromanteil in den Interkonnektoren erfüllt die Werkstoffanforderungen hoher elektrischer Leitfähigkeit und Stabilität in oxidierender Atmosphäre durch eine Chromoxid-Schutzschicht. In Betrieb verdampft das Chrom und kontaminiert die Kathode und die zwischen Interkonnektor und Kathode liegende, keramische Kathodenkontaktschicht [11], die im Allgemeinen aus Perowskiten auf der Basis von Lanthan-Cobaltat LaCoO_3 besteht [10]. Die Chromkontamination hat eine deutliche Erhöhung des Polarisationswiderstands zur Folge, der den Wirkungsgrad der Energieumwandlung erheblich reduziert.

Um die thermisch induzierte Degradation des SOFC-Stacks zu unterbinden, wird eine MCF-Schicht bestehend aus Mn, Co, Fe und O als keramische Chromverdampfungsschutzschicht zum Schutz der Kathodenkontaktschicht auf den Interkonnektor über thermisches Spritzen aufgebracht [10]. Im Vergleich zu nasschemisch aufgetragenen Schutzschichten konnte die Alterungsrate damit von etwa 1%/1000 h auf etwa 0,2%/11000 h gesenkt werden [8]. Das Teilsystem Interkonnektor-Schutzschicht-Kontaktschicht ist aufgrund der unterschiedlichen, mechanischen Reaktionen der einzelnen Werkstoffe auf die Hochtemperaturbelastung anfällig für spannungsinduziertes Versagen.

Der grundsätzlich kritische Aspekt bei der Entwicklung mehrerer Schichten umfassender Hochtemperatursysteme sind die thermisch induzierten Spannungen, die aufgrund der Inkompatibilität der einzelnen Komponenten im Hinblick auf das mechanische Verhalten unter Temperatureinfluss auftreten. Die Bewertung der Systemverlässlichkeit basiert auf der Fragestellung, wann aufgrund von Phasenumwandlungen, Kriechverhalten und insbesondere der Diskrepanz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten spannungsinduziertes Systemversagen eintritt.

2.1.2 Bewertung der Systemverlässlichkeit

Die Modellierungsansätze zur Bestimmung der MCF-Lebensdauer innerhalb eines SOFC-Stacks unter Betriebsbedingungen werden in Kapitel 6.1 vorgestellt. Die zur Bewertung der Verlässlichkeit plasmagespritzter Wärmedämmschichten in der Fachliteratur zu findenden, empirischen Studien und numerischen Modelle werden im Folgenden skizziert.

Auf experimenteller Ebene werden empirische Ansätze verfolgt, die aufbauend auf einer Charakterisierung der mechanischen und mikrostrukturellen Eigenschaften der Systeme nach Ablauf der Lebensdauer einzelne Indikatoren für Systemversagen identifizieren, die in folgenden Anwendungen zur Einschätzung der verbleibenden Lebensdauer erfasst werden [12–15]. Ein Beispiel stellt die zerstörungsfreie Analyse der Spannungszustände in der wachsenden Oxidschicht über photoinduzierte Lumineszenzspektroskopie dar [16, 17], deren Ziel es ist, anhand charakteristischer

Spannungsverläufe Informationen über die Integrität der Systeme zur Einschätzung der verbleibenden Lebensdauer zu erhalten. Aufgrund durch Fremdmaterial verfälschter Spektren und gestörter Lichtpfade stößt dieser Ansatz bei realen Systemen an seine Grenzen. Grundsätzlich unterliegen die experimentellen Vorgehensweisen der Einschränkung, dass die zu Versagensindikatoren erfassten Daten anwendungsspezifisch sind und im Allgemeinen nicht auf veränderte Systemgegebenheiten wie beispielsweise geometrische Spezifikationen oder Betriebsbedingungen übertragen werden können.

In Orientierung an experimentell zu den Versagensmechanismen erfassten Daten stellen Vorhersagen auf theoretischer Ebene dahingehend eine Erweiterung dieser Ansätze dar, dass die Versagensursachen nachvollzogen werden, um ihre Wirkung auf die Systemlebensdauer abzubilden. Die meisten Lebensdauermodellierungen umfassen Finite-Elemente-Analysen zur numerischen Berechnung der thermisch induzierten Spannungen unter Einbindung der Interfacemikrostruktur über parametrisierte, analytische Näherungsfunktionen. Basierend auf kritischen Materialkennwerten wie beispielsweise maximal zulässigen Spannungen oder aus Spannungsfeldern abgeleiteten, physikalischen Größen formulieren die Modelle unterschiedliche Kriterien für das Systemversagen.

Umfangreiche Parameterstudien analysieren unter Variation zentraler Eingangsparameter wie zum Beispiel der Kriechraten der einzelnen Werkstoffe oder der Struktur der gewählten Interfaceapproximation die Effekte auf die FE-Resultate und liefern eine Einschätzung, inwiefern die Festlegung dieser Parameter die numerischen Spannungsfeldberechnungen determiniert [18–24]. In einigen Modellen werden FE-Analysen für mehrere Parametersätze ausgeführt und finden anschließend bei der Bestimmung der auftretenden Spannungsniveaus in Form einer auf einen Referenzpunkt bezogenen, analytischen Näherung Anwendung [24–27].

Rückschlüsse über Systemversagen und erwartete Lebensdauern finden zum Teil auf Grundlage der reinen Spannungsfeldinformation statt. Die Ergebnisse beziehen sich dabei auf qualitative Aussagen zur Wirkung einzelner Effekte [20, 21, 25, 26, 28, 29] wie beispielsweise des Oxidschichtwachstums.

In erweiterten Lebensdauermodell-Ansätzen werden bruchmechanische Berechnungen zu unterkritischem Risswachstum an die Spannungsfeldbestimmungen angeschlossen [24, 27, 30–32], die grundsätzlich davon ausgehen, dass der Einfluss des Oxidschichtwachstums auf das Spannungsfeld zu Rissfortschritt führt, der in der Folge das Abplatzen des Topcoats bewirkt. In dieser Betrachtung ergibt sich ein generalisiertes Kriterium für Schichtversagen aus einer Analyse der Energiefreisetzungsraten [27, 31, 33–35]. Die Energiefreisetzungsraten werden zum Teil unter Annahme idealisierter Bedingungen auch analytisch berechnet [36]. Werden explizit Risskonfigurationen unter Berücksichtigung der Energiebilanz betrachtet, sind die Ergebnisse ausschließlich unter Verwendung einer numerischen Berechnung zu erzielen [37, 38]. Die entsprechenden Modelle beziehen sich wie auch eine Studie zur Ausbreitung eines Primärrisses in einem von weiteren Rissen beeinträchtigten Topcoat [39] auf eine vorgegebene, klar definierte Konfiguration

von Rissen. Die erzielten Modellierungsergebnisse sind durch die Definition der Risspositionen und -dimensionen determiniert und folglich im Rahmen einer statistischen Auswertung nicht belastbar.

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiterentwickelte Lebensdauermodell atmosphärisch plasmagespritzter Wärmedämmschichten verfolgt den in einigen der angeführten Modelle in Ansätzen oder identisch [27] vorgezeichneten, bruchmechanischen Ansatz zur Bestimmung einer kritischen Energiefreisetzungsrate. Der zentrale, neue Aspekt ist hierbei die von Risskonfigurationen losgelöste und abstrahierte, statistische Interpretation der thermisch induzierten Spannungsfelder, die über Finite-Elemente-Analysen unter Einbindung der Mikrostruktur und der transienten, Rissfortschritt beschleunigenden Prozesse in den Lebensdauermodell-Algorithmus eingebunden sind. Die Annahme vordefinierter Risspositionen und -geometrien entfällt mit dem entscheidenden Vorteil, den Effekt der kompletten, relevanten, transienten Spannungsfeldstruktur auf die Systemlebensdauer abbilden zu können.

Das Versagen von EB-PVD-Wärmedämmschichten unterliegt aufgrund des anderen BC-Werkstoffes und der abweichenden Topcoat-Mikrostruktur (Kapitel 2.1.1) anderen Randbedingungen. Grundsätzlich bleibt der Versagensmechanismus einer durch thermisch induzierte Prozesse beschleunigten, thermomechanischen Schädigung Gegenstand der Modellierung. Unterschiede zur Modellierung der APS-Wärmedämmschichten zeigen sich bei der Verlagerung des für Rissfortschritt relevanten Bereichs von dem Topcoat in die TGO und bei der zeitlich variablen BC-Interfacestruktur, die aufgrund der höheren elastischen Nachgiebigkeit des BCs und unter Einfluss der bei Zyklisierung wechselnden Beanspruchung durch Zug- oder Druckspannungen Verformungen unterliegt. EB-PVD-WDS-Lebensdauermodelle zeigen vergleichbare, konzeptionelle Ansätze zur Bewertung der Systemverlässlichkeit, die an diese Systemmodifikationen angepasst sind [40–48].

2.2 Lebensdauermodellierung

Das Lebensdauermodell für atmosphärisch plasmagespritzte Wärmedämmschichtsysteme basiert auf einem Algorithmus, in dessen konzeptionelle Entwicklung Erkenntnisse aus Experimenten zum Systemversagen unter thermischer Zyklisierung eingeflossen sind. Das Ziel der Lebensdauermodellierung war es, die zentralen, Lebensdauer einschränkenden Kenngrößen zu identifizieren, die wesentlichen physikalischen Prozesse auf theoretischer Ebene nachzuvollziehen und so die experimentell erfassten Lebensdauern in der theoretischen Analyse zu reproduzieren.

Das Lebensdauermodell wird in seiner Ausgangsversion in Kapitel 2.2.1 dargestellt. Die Modellexerweiterung um eine statistische Interpretation ist Gegenstand von Kapitel 2.2.2.

2.2.1 Das Lebensdauermodell in der Ausgangsversion

Ausgangspunkt der Weiterentwicklung eines Modells zur Berechnung der Haltbarkeit atmosphärisch plasmagespritzter WDS-Systeme war ein numerisches Lebensdauermodell [27], das grundsätzliche Annahmen zur mathematischen Beschreibung der zentralen Eigenschaften des Systemversagens formuliert. Das grundlegende Konzept des Lebensdauermodells liegt in der Bestimmung der transienten Spannungsfelder im Topcoat und der Berechnung spannungsinduzierter Schädigung. Als Hauptversagensmechanismus wurde das Anwachsen der Oxidschicht identifiziert, das den schwerwiegendsten Effekt auf die Spannungsentwicklung im Topcoat mit voranschreitender Zyklisdauer hat. Das Modell umfasst die Berechnung der Spannungen an genau einer Referenzposition in analytischer Näherung von numerischen Berechnungen an FE-Modellen, in denen die Mikrostruktur des BCs über eine Cosinus-Funktion erfasst wurde. Hierauf aufbauend wurde in einem bruchmechanischen Ansatz Rissfortschritt in Folge zyklischer Belastung beschrieben, der initiiert durch die transienten Spannungsfelder zum Abplatzen des Topcoats führt.

Die Berechnung des Rissfortschritts als dominierendem Schädigungsmechanismus erfolgte unter folgenden, in enger Orientierung an Erkenntnissen aus Thermozykliererperimenten (Kapitel 3.2.2) getroffenen Annahmen:

- Mikrorisse der Größenordnung $10\ \mu\text{m}$ liegen im *as-sprayed*-Zustand vor. Eine Charakterisierung der Rissinitiierung war innerhalb des Modells nicht erforderlich.
- Aufgrund hinreichend hoher Kriechraten befindet sich das System nach den Hochtemperaturphasen der Thermozyklierung in einem spannungsfreien Zustand.
- Rissfortschritt findet innerhalb des Topcoats in der Nähe der BC-Grenzfläche statt. Der Bereich in unmittelbarer Umgebung dieser Grenzfläche war folglich für die Modellierung entscheidend.
- Systemversagen tritt zu einem Zeitpunkt ein, zu dem die Oxidschichtdicke bereits so groß ist, dass eine Inversion des Spannungsfeldes (Kapitel 5.2.1) stattgefunden hat. Ein Versagen des Schichtsystems findet vorwiegend in einer Niedrigtemperaturphase aufgrund der Eigenspannungen nach dem Abkühlen statt.

In zyklischer Belastung führen die Spannungen nach Abkühlen sukzessiv zu höheren Risslängen an der gewählten Referenzposition, auf die sich ebenfalls das finale Kriterium für Systemversagen bezog.

Das Lebensdauermodell folgt in seiner Ausgangsversion [27] dem in Kapitel 2.2.1.1 dargestellten Ansatz im Rahmen der linearen Bruchmechanik zur Beschreibung des Rissfortschrittes. Die in Kapitel 2.2.1.2 erläuterten empirischen Formeln werden zur Implementierung der für Rissfortschritt relevanten, thermisch induzierten Prozesse verwendet. Zur Bestimmung experimentell

schwer zugänglicher Parameter ist eine Kalibrierung des Modells erforderlich, deren allgemeiner Fall im Rahmen der Modellerweiterung in Kapitel 2.2.2.2 erläutert wird.

2.2.1.1 Bruchmechanischer Ansatz

Das Lebensdauermodell verfolgt den Ansatz, in einer bruchmechanischen Analyse unter Annahme linear-elastischen Materialverhaltens und eines reinen Rissöffnungsmodus I den Rissfortschritt Δa eines Risses der Länge a als Funktion thermisch induzierter Spannungsfelder zu beschreiben. Zur Feststellung des Systemversagens wurde ein auf dem Konzept der Spannungsintensitätsfaktoren K beruhendes Kriterium verwendet, das in der folgenden Zusammenfassung der zentralen Formeln des Algorithmus motiviert wird. Da Scherspannungen aufgrund der Annahme eines reinen Rissöffnungsmodus nicht berücksichtigt werden, fehlen die zugeordneten Spannungsintensitätsfaktoren K_{II} und K_{III} in der mathematischen Beschreibung.

Die Hypothese des K -Konzeptes lautet, dass der Zustand an der Spitze eines Risses des Modus I indirekt durch den Spannungsintensitätsfaktor K_I charakterisiert werden kann [49]. Für spröde Materialien ist die Spannungsverteilung in der Umgebung der Risspitze von höchster Relevanz bei der Beschreibung des Rissfortschrittes. Rissfortschritt setzt nach dem Griffith-Kriterium ein, sobald K_I eine materialspezifische, kritische Größe K_{Ic} erreicht [49].

$$K_I \geq K_{Ic} \quad (2.1)$$

K_{Ic} wird synonym als Bruchzähigkeit des Materials bezeichnet. Die Bruchzähigkeit eines Materials nimmt lokal aufgrund mehrerer Rissfortschritt hemmender Effekte wie beispielsweise der Deformation der plastischen Zone (plastisches Fließen) oder Brückenbildungseffekten bei grobkörnigen Materialien (mechanische Verklammerung von Mikrostrukturelementen, Wechselwirkung der Rissränder), die die Risspitze gegen die Wirkung von Zugspannungen durch die Ausbildung lokaler Druckspannungsfelder abschirmen [50], als Funktion der Risslängenzunahme Δa zu. Diese Zunahme ΔK_{Ic} wird über materialspezifische Risswiderstandskurven (R-Kurven) erfasst, deren Verlauf qualitativ in Abbildung 2.2 (b) dargestellt ist.

Die Zunahme der Bruchzähigkeit bei Rissfortschritt ist in erster Linie auf die Ausformung einer Transformationszone, in der spannungsinduzierte Phasenumwandlungen zur Bildung von lokalen Spannungsfeldern führen können [7, 50, 52], zurückzuführen. Es stellen sich stationäre Bedingungen an der Risspitze ein, sobald ein weiteres Anwachsen der Transformationszone die Bedingungen an der Risspitze nur noch marginal betrifft. Die Bruchzähigkeit kann auf ein Vielfaches ihres Startwertes K_{Ic}^0 anwachsen [53–55]. Empirisch wird das R-Kurven-Verhalten über den Ansatz in Gleichung 2.2 erfasst, in dem $\Delta K_{Ic}(\Delta a)$ eine asymptotische Funktion mehrerer Parameter darstellt [51].

$$K_{Ic}(\Delta a) = K_{Ic}^0 + \Delta K_{Ic}(\Delta a) \quad (2.2)$$

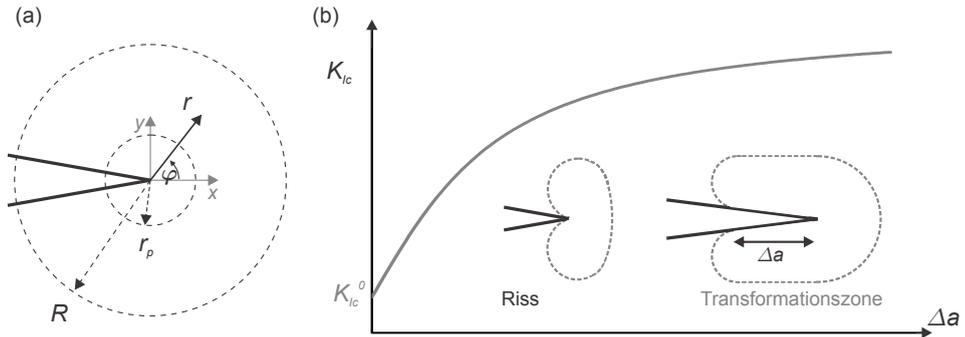


Abbildung 2.2: Das Rissspitzenfeld, für das der Spannungsinzitivitätsfaktor K_I eine abgeleitete Zustandsgröße darstellt, spielt bei der Beschreibung des Rissfortschrittes Δa eine zentrale Rolle. (a) Definition des 2D-Koordinatensystems mit (r, φ) als Variablen zur mathematischen Erfassung des K_I -bestimmten Feldes mit Radius R und der plastischen Zone mit Radius r_p (vgl. [49, 51]). (b) Schematischer, qualitativer Verlauf einer R-Kurve $K_{Ic}(\Delta a)$. Aufgrund der zunehmenden Verformung einer vom K_I -Feld beeinflussten Transformationszone um die voranschreitende Risspitze steigt die Bruchzähigkeit des Materials an, bis die Kurve wegen Einstellung stationärer Bedingungen an der Risspitze gegen einen Grenzwert konvergiert.

Bei einem reinen Rissöffnungsmodus im linear-elastischen Fall ist das Rissspitzenfeld durch K_I eindeutig festgelegt. Das K -Konzept wird in diesem Fall äquivalent durch ein Kriterium der Energiefreisetzungsraten G abgebildet [49]. Für den ebenen Verzerrungszustand ist die Äquivalenz über

$$G = \frac{1 - \nu^2}{E} K_I^2 \quad (2.3)$$

mit ν als Poisson-Zahl und E als Elastizitätsmodul gegeben. In einer zweidimensionalen Betrachtung stellt die Energiefreisetzungsrates G die auf einen infinitesimalen Rissfortschritt da bezogene freigesetzte Energie $-dW$ dar. Der Wert von G wird hierbei auf die Einheitsdicke des Systems bezogen.

$$G = -\frac{dW}{da} \quad (2.4)$$

Die beim Rissfortschritt pro neu entstandener Rissoberfläche frei werdende Energie entspricht in der Energiebilanz der Abnahme der mechanischen Energie W des Systems und steht für den Bruchprozess zur Verfügung [49].

Das Versagenskriterium aus Gleichung 2.1 lässt sich folglich in einer äquivalenten Formulierung des Griffith-Kriteriums durch die Ungleichung

$$G \geq G_c \quad (2.5)$$

abbilden, sofern entsprechend der vereinfachenden Annahmen ein reiner Rissöffnungsmodus im linear-elastischen Fall vorliegt. Kritisches Risswachstum setzt ein, sobald die aktuelle Energiefreisetzungsrates G den kritischen Wert G_c übersteigt. Der Materialkennwert G_c wird analog zur Bezeichnung von K_{Ic} Bruchzähigkeit genannt.

Die Wechselwirkung eines Primärrisses der Länge a mit anderen Rissen findet in der Hinsicht indirekt Berücksichtigung, dass Sekundärrisse das Material für Rissausbreitung anfälliger machen. In einem globalen, das komplette System betrachtenden Zusammenhang führt Risswachstum aufgrund der Zunahme der Risslängen und der assoziierten Schädigung des Werkstoffes zu einer Abnahme der Bruchzähigkeit. In einer mathematischen Definition dieser risslängenabhängigen Abnahme über

$$G_c(a) = G_c^0 \left(c_1 + c_2 \left(1 - \exp \left(-\frac{a}{L} \right) \right)^2 \right) \quad (2.6)$$

stellt L eine charakteristische Größe der geometrischen Konfiguration dar. Die Parameter $c_1 = 0,1 - c_2$ und

$$c_2 = \frac{0,9}{\left(1 - \exp \left(-\frac{a_0}{L} \right) \right)^2 - 1} \quad (2.7)$$

werden so bestimmt, dass zu Beginn der Rissausbreitung für $a = a_0$ der Startwert $G_c(a_0) = G_c^0$ vorliegt und dieser in der Grenzwertbetrachtung zunehmender Risslängen a auf 10% des Startwertes abfällt [27].

$$\lim_{a \rightarrow \infty} G_c(a) = 0,1 G_c^0 \quad (2.8)$$

Zur Berechnung der aktuellen Energiefreisetzungsrates G ergibt sich aus einer Energiebetrachtung bei Rissfortschritt [49]

$$G = \frac{1 - \nu^2}{2E} \sigma^2 h, \quad (2.9)$$

worüber die Delamination einer dünnen Schicht der Dicke h von einem Trägermaterial mit konstanter Dehnung berechnet werden kann. Bei Variation der mechanischen Last $\sigma(z)$ über die Schichthöhe h folgt für den Spezialfall deutlich höherer Spannungen in der Bezugsebene als senkrecht hierzu ($\sigma_{in} \gg \sigma_{out}$) in einer allgemeineren Formulierung

$$G = \tau \frac{1 - \nu^2}{2E} \int_h \sigma_{in}^2 dz, \quad (2.10)$$

wobei der konstante Parameter τ berücksichtigt, dass Gleichung 2.9 für große Risslängen $a \gg h$ hergeleitet wurde [49]. Für kleinere Risslängen ist G kleiner, so dass $0 \leq \tau \leq 1$ gilt. Der Parameter

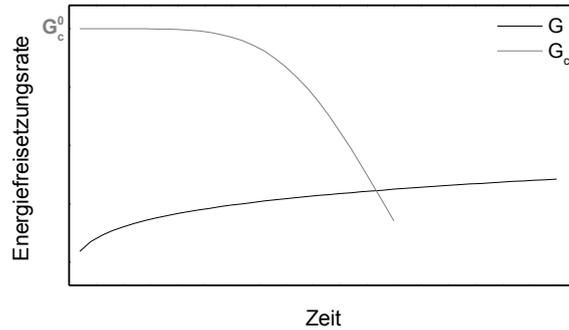


Abbildung 2.3: Schematischer Verlauf der Energiefreisetzungsrate als Funktion der Zeit unter thermischer Zyklierung. Die kritische Energiefreisetzungsrate G_c fällt monoton mit steigender Risslänge ab. Die aktuelle Energiefreisetzungsrate G steigt monoton an.

wurde durch Definition eines Referenzwertes für G für den zugehörigen Referenzparametersatz angepasst [27].

Ein typischer Verlauf beider Energiefreisetzungsrate als Funktion der Zeit unter thermischer Zyklierung ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt. Die aktuelle Energiefreisetzungsrate G steigt wegen der Zunahme des E-Moduls aufgrund des einsetzenden Sinterprozesses (Kapitel 2.2.1.2) an.

Das für Rissfortschritt entscheidende Spannungsfeld innerhalb einer kleinen Umgebung mit Radius R um die Rissspitze (Modus-I-Rissspitzenfeld in Abbildung 2.2 (a)) wird durch den Spannungsintensitätsfaktor K_I als neue Zustandsgröße für die Intensität des Rissspitzenfeldes charakterisiert. Im zweidimensionalen Fall sind die Spannungen als Funktion des Radius r singulär vom Typ $\sigma \propto r^{-1/2}$ [49]. Die Spannungsverteilung im Modus-I-Rissspitzenfeld ist durch die Angabe von K_I vollständig bestimmt. Im Fall eines geraden Risses der Anfangslänge a unter einachsiger Zugspannung σ lautet der entsprechende Spannungsintensitätsfaktor K_I in zweidimensionaler Betrachtung

$$K_I(\sigma, a) = Y\sigma\sqrt{a}, \quad (2.11)$$

wobei Y einen die Geometrie der Risskonfiguration berücksichtigenden Geometrie-Faktor bezeichnet [49].

Bei wiederholter Be- und Entlastung des Materials mit der in Gleichung 2.11 erfassten mechanischen Last folgt für die Risswachstumsrate da/dt in empirischer Beschreibung in Analogie zum Paris-Gesetz [49]

$$\frac{da}{dt} = B \left(\frac{K(\sigma, a)}{K_{Ic}} \right)^n, \quad (2.12)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor B und der Exponent n materialspezifische Werte annehmen. Die Ursache für das resultierende Ermüdungsrisswachstum sind komplexe, inelastische Vorgänge bei periodischer Belastung in der plastischen Zone des Rissspitzenfeldes (Abbildung 2.2 (a)), wechselnde Eigenspannungsfelder und zunehmende Schädigung des Werkstoffes [49].

In Kombination der Gleichung 2.12 für unterkritisches Risswachstum im Fall einer Materialermüdung mit der Definition des Spannungsintensitätsfaktors in Gleichung 2.11 ergibt sich die zentrale Integralgleichung 2.13, die die zeitabhängige Spannungsentwicklung mit der Risslängenentwicklung korreliert.

$$\int_{a_0}^{a_f} a^{-\frac{n}{2}} da = \frac{BY^n}{K_{Ic}^n} \int_{t_0}^{t_f} \sigma(t)^n dt \quad (2.13)$$

Die über das Zeitintegral mit Startzeit t_0 und Endzeit t_f erfasste Akkumulation der transienten mechanischen Last $\sigma(t)$ ist proportional zur Risslängenentwicklung entsprechend des Integrals auf der linken Gleichungsseite. Das Risslängenintegral kann analytisch gelöst werden, wonach Gleichung 2.14 folgt.

$$\frac{2}{2-n} \left(a_f^{\frac{2-n}{2}} - a_0^{\frac{2-n}{2}} \right) = \frac{BY^n}{K_{Ic}^n} \int_{t_0}^{t_f} \sigma(t)^n dt \quad (2.14)$$

Der Quotient auf der rechten Gleichungsseite setzt sich aus dem Proportionalitätsfaktor B (Gleichung 2.13), dem Geometrie-Faktor Y (Gleichung 2.11) und der Bruchzähigkeit K_{Ic} (Gleichung 2.2) zusammen. Die einzelnen Parameter können zu einem neuen Parameter

$$C = \frac{BY^n}{K_{Ic}^n} \quad (2.15)$$

zusammengefasst werden, der nach Gleichung 2.13 über den Quotienten der Integrale bestimmt werden kann.

$$C = \frac{\int_{a_0}^{a_f} a^{-\frac{n}{2}} da}{\int_{t_0}^{t_f} \sigma(t)^n dt} \quad (2.16)$$

Nach der finalen Risslänge a_f aufgelöst ergibt sich aus Gleichung 2.14 und nach Einsetzen von Gleichung 2.15

$$a_f = \left(\frac{2-n}{2} C \int_{t_0}^{t_f} \sigma(t)^n dt + a_0^{\frac{2-n}{2}} \right)^{\frac{2}{2-n}} \quad (2.17)$$

Nach Kombination der Gleichungen 2.16 und 2.17 folgt, dass a_f für große Risslängen $a \gg a_0$ proportional ist zum Verhältnis von zwei Spannungsgintegralen.

$$a_f \propto \left(\frac{\int_{t_0}^{t_f} \sigma(t)^n dt}{\int_{t_0}^{t_C} \sigma_C(t)^n dt} \right)^{\frac{2}{2-n}} \quad (2.18)$$

Parameter	Formelzeichen	Standardwert
Startwert der kritischen Energiefreisetzungsrates	G_c^0	150 J m ⁻² [31]
Konstruktionsparameter 1	c_1	$c_1(L) = 0,1 - c_2(L)$
Konstruktionsparameter 2	c_2	nach Gleichung 2.7
Mikrorissstartlänge	a_0	25 μm
Korrekturfaktor	τ	0,4
Exponent für unterkritisches Risswachstum	n	18 [27, 50]
Viskosität	η	$3,6 \cdot 10^5$ GPa s [27]

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der im Rahmen der Modellierung verwendeten Standardparameter

Die mit Index C gekennzeichneten Parameter sind hierbei den entsprechenden Parametern in Gleichung 2.16 zugeordnet, die im Allgemeinen nicht mit den Parametern aus Gleichung 2.17 identisch sind.

Die Abnahme der transienten Spannungen $\sigma(t)$ aufgrund von Relaxation wird über

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{\eta}t\right) \quad (2.19)$$

mit η als Viskosität erfasst.

Im Rahmen einer Beschreibung einer periodischen Belastung kann eine Berechnung des Spannungsintergrals nach Integration von Gleichung 2.19 folglich über

$$\int_{t_0}^{t_f} \sigma(t)^n dt = \sum_{j=1}^N \int_{t_{j-1}}^{t_j} \sigma_j(t)^n dt = \frac{\eta}{n} \sum_{j=1}^N \frac{\sigma_{0j}^n}{E_j} \left(1 - \exp\left(-n \frac{E_j}{\eta} t_j\right)\right) \quad (2.20)$$

mit $t_N = t_f$ und den N Integrationsintervallen $[t_{j-1}, t_j]$ als disjunkter Zerlegung des gesamten Intervalls $[t_0, t_f]$ erfolgen, wobei E_j den zeitabhängigen Elastizitätsmodul (Kapitel 2.2.1.2) repräsentiert.

Tabelle 2.1 fasst die in den Gleichungen auftretenden Parameter zusammen und listet die im Rahmen der Modellierung verwendeten Standardwerte auf.

2.2.1.2 Empirische Beschreibung thermisch induzierter Prozesse

Im Rahmen der Lebensdauermodellierung von WDS-Systemen stellen die Oxidation des BCs und die Zunahme der Steifigkeit des Topcoats die wesentlichen, thermisch induzierten Prozesse dar, die sich nachteilig auf die Haltbarkeit des Systems auswirken. Die beiden Prozesse wurden über empirische Formeln in dem Lebensdauermodell implementiert.

Das Oxidschichtwachstum wird maßgeblich durch die thermische Aktivierung der Diffusionsprozesse der Aluminiumatome durch den BC und der Sauerstoffmoleküle durch die bereits ent-

Parameter	Formelzeichen	Standardwert
Vorfaktor	D_{TGO}	$7,5 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-p_{TGO}}$
Aktivierungsenergie	F_{TGO}	0,91 eV
Exponent	p_{TGO}	0,25

Tabelle 2.2: Parameter zur empirischen Beschreibung des TGO-Wachstums nach Gleichung 2.22 [27]

standene Oxidschicht determiniert. Da die Diffusion den limitierenden Prozess darstellt, ergibt sich ein Temperatureffekt, der unter Verwendung eines Boltzmann-Faktors $\exp(-F_{TGO}/k_B T)$ erfasst wird. Die zugeführte thermische Energie $k_B T$ wird mit der Aktivierungsenergie F_{TGO} verglichen. Die Boltzmann-Konstante wird hierbei mit k_B bezeichnet. Der Exponent der zeitlichen Entwicklung wird in der empirischen Beschreibung häufig als inverses, ganzzahliges Vielfaches m^{-1} ($m \in \mathbb{N}$) gewählt [18, 24–26, 36], um hierüber die in Experimenten in analytischer Näherung nachvollziehbare Proportionalität

$$\frac{d}{dt} d_{TGO} \propto d_{TGO}^{-(m-1)} \Rightarrow d_{TGO} \propto t^{\frac{1}{m}} \quad (2.21)$$

einzubinden. Die durch Anpassung an experimentelle Daten unter Verwendung der in das Lebensdauermodell eingehenden Gleichung

$$d_{TGO}(T, t) = D_{TGO} \exp\left(-\frac{F_{TGO}}{k_B T}\right) t^{p_{TGO}} \quad (2.22)$$

zur Beschreibung der temperatur- und zeitabhängigen Zunahme der TGO-Dicke $d_{TGO}(T, t)$ verwendeten Parameter [27] sind in Tabelle 2.2 erfasst.

Entscheidend für TGO-Wachstum ist die Temperatur am BC-Interface. In Abbildung 2.4 sind für drei verschiedene BC-Interfacetemperaturen die Zunahmen der TGO-Dicken als Funktion der Zeit unter Verwendung von Gleichung 2.22 mit den Parametern aus Tabelle 2.2 dargestellt. Der Arrhenius-Ansatz, der bei der Beschreibung des Oxidschichtwachstums zur Erfassung der Temperaturabhängigkeit verwendet wurde, fand ebenfalls bei der empirischen Beschreibung des Sinterns Anwendung [27]. Unter dem Begriff Sintern werden sämtliche Materialtransportmechanismen zusammengefasst, die über einen Porenschluss zur Verdichtung und Verfestigung eines Materials führen. Der Materialtransport ist thermisch aktiviert, findet bei Keramiken vorwiegend über Diffusion statt und führt zu einer Verringerung der Oberfläche [56]. Das Sintern des Topcoats resultiert in einer Zunahme der Wärmeleitfähigkeit aufgrund der Porositätsreduktion [57–59], die im Rahmen des Modells nicht weiter verfolgt wurde, und einer Zunahme des Elastizitätsmoduls. Die in Analogie zu Gleichung 2.22 in ihrer Grundstruktur übernommene Formulierung der thermischen Aktivierung fand unter Definition einer weiteren Aktivierungsenergie F_{Sint} Berücksichtigung.

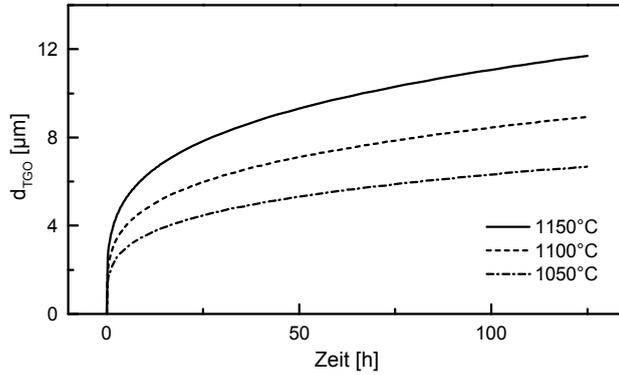


Abbildung 2.4: Zunahme der TGO-Dicke d_{TGO} als Funktion der Zeit für drei verschiedene Interface-temperaturen

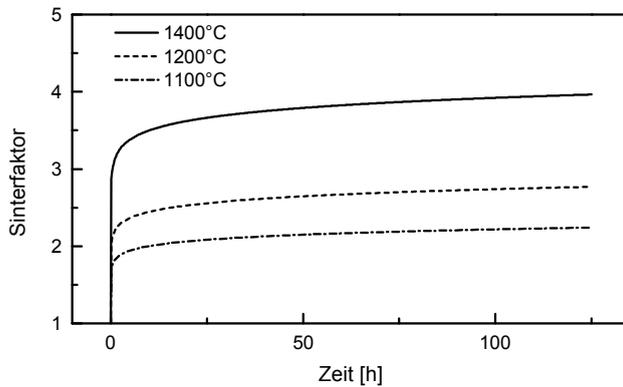


Abbildung 2.5: Zunahme des Elastizitätsmoduls E_{TBC} als Funktion der Zeit für drei verschiedene Interfacetemperaturen. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 4.1 gegeben.

$$E_{TBC}(T, t) = E_{TBC}^0 \frac{1 + D_{Sint} \exp\left(-\frac{F_{Sint}}{k_B T}\right) t^{p_{Sint}}}{1 + \frac{E_{TBC}^0}{E_{TBC}^\infty} D_{Sint} \exp\left(-\frac{F_{Sint}}{k_B T}\right) t^{p_{Sint}}} \quad (2.23)$$

In Abbildung 2.5 sind die zeitlichen Entwicklungen des Elastizitätsmoduls für drei verschiedene Temperaturen dargestellt.

Der E-Modul des Topcoats E_{TBC} nimmt als Funktion der Temperatur T und der Zeit t um einen Faktor gegenüber dem Startwert E_{TBC}^0 zu. Dieser über den Quotienten in Gleichung

2.23 gegebene Faktor wird im Folgenden als Sinterfaktor bezeichnet. Durch Modifikation des Arrhenius-Ansatzes wurde sicher gestellt, dass die Randbedingungen $E_{TBC}(T,0) = E_{TBC}^0$ und $\lim_{t \rightarrow \infty} E_{TBC} = E_{TBC}^\infty$ erfüllt werden, wobei der E-Modul des Bulk-Materials E_{TBC}^∞ als Grenzwert angenommen wurde. Liegt eine inhomogene ortsabhängige Temperaturverteilung $T(\vec{x})$ vor, stellt der Sinterfaktor $SF(\vec{x}, t) = E_{TBC}(T(\vec{x}), t) / E_{TBC}^0$, der die Versteifung des Materials erfasst, ebenfalls eine ortsabhängige Größe dar.

2.2.2 Erweiterung des Lebensdauermodells

Zentraler Punkt der Erweiterung des Lebensdauermodells war die Einführung einer statistischen Erfassung der thermisch induzierten Topcoat-Spannungsfelder, die eine umfassendere Berücksichtigung der experimentellen Daten im Hinblick auf die Standardabweichungen innerhalb von Messreihen eröffnete. Die transiente Spannungsverteilung wurde in Finite-Elemente-Analysen (Kapitel 2.3) berechnet, deren Modellerstellung, Lösung und Datenabfrage in den Algorithmus des unter Matlab, Version R2012a (MathWorks, Inc., Natick, USA) umgesetzten Lebensdauermodells integriert waren. Die in Kapitel 2.2.1.1 dargestellte bruchmechanische Analyse bezog sich somit nicht mehr auf einen einzelnen Referenzpunkt, sondern erfasste eine Vielzahl für Rissfortschritt relevanter Positionen innerhalb des Topcoats nahe der BC-Grenzfläche. Im Vordergrund stand hierbei im Hinblick auf die FE-Analysen eine Minimierung der Rechendauer, die unter anderem durch eine Reduktion der physikalischen Problemstellung auf ein zweidimensionales Modell realisiert wurde. Die wesentlichen, konzeptionellen Schritte des Algorithmus der Modellerweiterung werden im Folgenden erläutert und sind in dem Flussdiagramm in Abbildung 2.6 zusammengefasst.

Grundsätzlich wurde eine Anzahl von Zyklen zur Berechnung vorgegeben, da die Definition eines Abbruchkriteriums im Rahmen der FE-Analysen mit der zur Minimierung der Rechendauer voneinander entkoppelten Berechnung und Auswertung der Spannungsfelder nicht vereinbar war. Die Vorgabe von 4000 Zyklen erfüllte die Bedingung, die im Rahmen einer realistischen Parametervariation zu erwartenden Lebensdauern deutlich zu übersteigen.

Die zur Erstellung des FE-Modells erforderliche Definition des FE-Netzes wird in Kapitel 2.3.2.1 erläutert. Unter Verwendung der Netzinformation wurden mehrere FE-Analysen ausgeführt. In einem ersten Schritt wurde die Temperaturverteilung in der Hochtemperaturphase, an deren Ende nach Annahme ein spannungsfreier Zustand vorliegt, in einer thermisch-stationären Analyse (Kapitel 2.3.1.1) berechnet. Auf der Grundlage der Temperaturfeldinformation wurde unter Verwendung von Gleichung 2.22 die zyklusabhängige Entwicklung der TGO-Schichtdicke bestimmt. Da das Temperaturfeld aufgrund der geringen relativen Dicke der TGO-Schicht als Funktion der Zeit nahezu konstant war, war nur eine Berechnung erforderlich. Das Temperaturfeld wurde in den anschließenden strukturmechanischen Berechnungen als thermische Last vorgegeben.

Eine mechanische Berechnung wurde im Vorfeld an einem Modell eines kompletten Mehrlagenverbundes unter Verwendung von periodischen Randbedingungen nach Kapitel 2.3.3.1 aus-

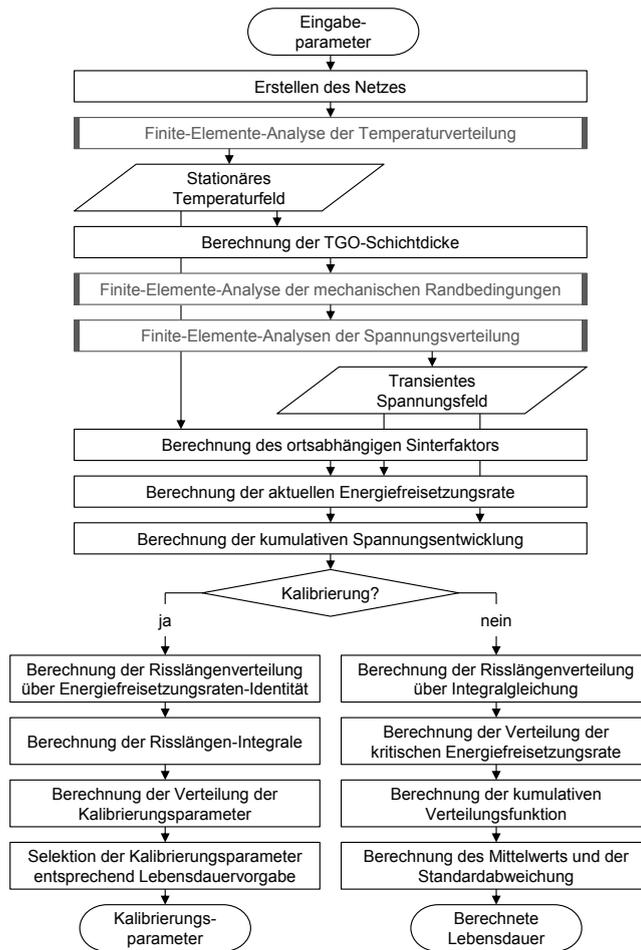


Abbildung 2.6: Flussdiagramm zum Algorithmus des um eine probabilistische Auswertung erweiterten Lebensdauermodells. Die Kalibrierung des Modells erfolgt zu Beginn der Lebensdauerberechnungen anhand einer experimentell ermittelten Lebensdauer.

geführt und diente der Bestimmung der lateralen Verschiebungen. In den folgenden mechanischen Analysen an entsprechend der Festlegung des relevanten Bereichs verkleinerten Modellen wurden diese lateralen Verschiebungen als Randbedingung definiert. Zur Berechnung der aktuellen Energiefreisetzungsrate als Pfadintegral nach Gleichung 2.10 wurde in der vorgelagerten strukturmechanischen Analyse die nahezu von der TGO-Schichtdicke unabhängige Ebenenspannung an der oberen Topcoat-Begrenzung ausgelesen. Der Spannungsverlauf entlang des Pfadintegrals über dem Topcoat-Bereich, der im verkleinerten Modell nicht erfasst wurde, wurde zur

späteren Berechnung unter Verwendung dieses Wertes interpoliert. Die vorangestellte Bestimmung der Randbedingungen war bei gleichzeitiger Reduktion der Rechendauer durch Berechnungen an Modellen mit kleineren Dimensionen erforderlich, da das kleine Modell aufgrund der anderen relativen Schichtdicken nicht die tatsächliche Gewichtung der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zur Bestimmung der Randverschiebungen erfasste. Analog zur thermischen Analyse war die zeitlich variable Dicke der TGO-Schicht für die Bestimmung der Randbedingungen aufgrund der wesentlich dickeren anderen Schichten nicht relevant. Innerhalb der strukturmechanischen Berechnungen konnten folglich einheitliche Randbedingungen definiert werden.

Die Berechnung der thermisch induzierten Spannungsfelder in den Abkühlphasen als Funktion der Schichtdicke d_{TGO} , deren Diskretisierung über Vielfache der als Schrittweite festgelegten Variable Δd_{TGO} (Kapitel 2.3.2.1) realisiert wurde, erfolgte in stationären, strukturmechanischen Berechnungen. Die Diskretisierung war wegen der Nutzung der FE-Methode notwendig.

Die Datensätze zu Temperatur- und Spannungsfeld wurden an die anschließende bruchmechanische Analyse (Kapitel 2.2.1.1), in der das Sintern des Topcoats entsprechend Gleichung 2.23 zum Tragen kam, übergeben. Das Sintern wurde unter der vereinfachenden Annahme, dass die Elementsteifigkeitsmatrix nur geringfügig durch die Sinterfaktoren beeinflusst wurde, erst im Post-Processing berücksichtigt.

Die Berechnung von Sinterfaktor und aktueller Energiefreisetzungsrate erfolgten über die Gleichungen 2.23 und 2.10. Die Berechnung der akkumulierten Spannungsentwicklung nach Gleichung 2.20 fand ebenfalls unmittelbar auf Grundlage der FEA-Datensätze statt.

Grundsätzlich waren zwei Analysen zur Lebensdauerberechnung erforderlich. Einmalig wurde ein Kalibrierungsparameter nach Vorgabe einer experimentell ermittelten Lebensdauerverteilung unter Verwendung des entsprechenden Parametersatzes über Gleichung 2.16 ermittelt. Hierzu wurde ausgehend von der Identität der aktuellen und der kritischen Energiefreisetzungsrate bei Rissfortschritt die Verteilung der zyklenabhängigen Risslängen

$$a_f = L \log \left(\frac{c_2}{c_2 - \sqrt{c_1 - \frac{G}{G_c}}} \right) \quad (2.24)$$

nach äquivalenter Umformung von Gleichung 2.6 berechnet. Auf der Grundlage dieser Daten wurde nach Kapitel 2.2.2.2 der Kalibrierungsparameter C als Funktion des Zyklus ermittelt. Die anschließenden Lebensdauerberechnungen wurden unter Kenntnis von C ausgeführt. Der Kalibrierungsparameter diente als Eingabeparameter, um die Verteilung der Risslängen nach Gleichung 2.17 und hierauf aufbauend die Verteilung der kritischen Energiefreisetzungsraten nach Gleichung 2.6 zu bestimmen.

Den letzten Schritten des Algorithmus liegt das Konzept der probabilistischen Auswertung zu Grunde, das im folgenden Unterkapitel behandelt wird. Die Umsetzung dieses Konzeptes in der statistischen Analyse wird im zweiten Unterkapitel erläutert.

2.2.2.1 Probabilistisches Konzept

Das Ziel der probabilistischen Analyse war eine Aussage zur zyklenabhängigen Versagenswahrscheinlichkeit des Systems. Das Konzept zur statistischen Auswertung der berechneten Spannungsfeldverteilung unter Verwendung des bruchmechanischen Ansatzes beruhte auf der Hypothese, dass im Rahmen der Modellbildung in Bezug auf einen kleinen Teilbereich des Systems bereits ein einzelner, makroskopischer Riss zu lokaler Abplatzung des Topcoats führen kann. In äquivalenten Teilbereichen des Systems sind nach dieser Annahme zu diesem Zeitpunkt ebenfalls makroskopische Risse entstanden, so dass von einem ganzheitlichen Versagen ausgegangen werden kann. Die Position des entscheidenden Risses innerhalb des modellierten Spannungsfeldes wurde als diskrete Zufallsveränderliche aufgefasst. Da keine der möglichen Risspositionen gegenüber einer weiteren Position ausgezeichnet ist, konnte die Verteilungsfunktion dieser Zufallsveränderlichen als Gleichverteilung angenommen werden. Jede physikalisch realisierbare, im Modell erfasste Position ist in Bezug auf die Existenz eines anfänglich vorliegenden Mikrorisses gleichwahrscheinlich. Durch die Positionierung eines Risses unterlag dieser der positionsabhängigen Spannungsfeldentwicklung. Der spannungsinduzierte Fortschritt eines Risses war folglich ebenso wie die kritische Energiefreisetzungsrates als Funktion der anfänglichen Position aufzufassen.

Aus der Verteilung der Risspositionen ergab sich eine Verteilung der kritischen Energiefreisetzungsrates, die nach Anwendung des Kriteriums für Schichtversagen in Gleichung 2.5 in einem Vergleich mit der aktuellen Energiefreisetzungsrates nach obiger Hypothese über die Äquivalenz der Existenz eines makroskopischen Risses und Systemversagen im Rahmen des Modells zu einer zyklenabhängigen Verteilung der Lebensdauer führt. Die Gleichverteilung der Risspositionen führt zu einer von der Struktur des Spannungsfeldes und dessen Entwicklung beeinflussten Verteilungsfunktion.

Eine Position wird in der folgenden Betrachtung als kritisch in einem Zyklus Z bezeichnet, wenn die Spannungsentwicklung an dieser Rissposition bis zu diesem Zyklus Z zu einem Riss mit kritischer Risslänge a_c geführt hat. Die kritische Länge a_c bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die korrelierte kritische Energiefreisetzungsrates kleiner als der aktuelle Wert ist ($G_c(a_c) \leq G$) und das finale Kriterium somit erfüllt wird. Aufgrund der Monotonie der Integrale in Gleichung 2.13 folgt, dass eine kritische Position in Zyklus Z in jedem Zyklus Y mit $Y \geq Z$ ebenfalls kritisch ist. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines kritischen Risses entspricht nach obiger Ausführung der Versagenswahrscheinlichkeit des Systems. Die Wahrscheinlichkeit für Systemversagen vor einem Zyklus Z ist somit proportional zur Zahl der kritischen Risspositionen in diesem Zyklus. Der Proportionalitätsfaktor ist die durch die Gleichverteilung gegebene Wahrscheinlichkeit $p = N_{Total}^{-1}$, wobei N_{Total} die Gesamtzahl der möglichen Risspositionen bezeichnet. Daraus folgt, dass die Versagenswahrscheinlichkeit in einem Zyklus proportional ist zur Zahl der in diesem Zyklus neu auftretenden kritischen Positionen. Liegen N kritische Positionen ($N \leq N_{Total}$) in einem Zyklus Z vor, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass das System in einem Zyklus $z \leq Z$

versagt hat, gleich $P = pN = N/N_{Total}$.

Die Umsetzung dieses probabilistischen Konzeptes ist Gegenstand des folgenden Unterkapitels. Auf Basis der Spannungsfeldberechnung durch FE-Analysen (Kapitel 2.3) wurde die Analyse der Spannungsverläufe an mehreren Punkten ermöglicht und hierdurch die notwendige Voraussetzung für die probabilistische Auswertung erfüllt.

2.2.2.2 Statistische Auswertung

Nach Kapitel 2.2.2.1 korreliert die Versagenswahrscheinlichkeit mit der Zahl der kritischen Risspositionen. Für die statistische Auswertung ist es folglich erforderlich, diese Anzahl als Funktion der Zyklenzahl zu ermitteln. Die Umsetzung des probabilistischen Konzeptes wurde durch eine Diskretisierung des relevanten Modellbereichs realisiert, indem die möglichen Risspositionen als Knoten des FE-Netzes (Kapitel 2.3.2) identifiziert wurden. Die hierüber definierten, nach Annahme gleichwahrscheinlichen Positionen werden beibehalten. In der mathematischen Beschreibung fand kein Rissfortschritt mit assoziierter Risspitzenverschiebung statt. Die Spannungsentwicklung wurde an zeitlich konstanten Positionen ermittelt, da eine zeitlich variable Formulierung eine unverhältnismäßig umfassende Erweiterung des Parameterraumes um mögliche Risspitzenverschiebungsvektoren beinhaltet hätte. Die Risspitzen sind an den permanent zugeordneten FE-Knoten lokalisiert.

Um das Spannungsfeld repräsentativ abbilden zu können, müssen die Knoten gleichmäßig über den im Modell erfassten Bereich verteilt sein. Die Struktur des Spannungsfeldes wurde durch eine nahezu konstante Knotendichte (Anzahl der Knoten pro Fläche) von etwa 21 ± 3 Knoten/ μm^2 abgebildet. Diese für die Umsetzung der gleichverteilten Positionen erforderliche Voraussetzung war durch den zur Netzerstellung verwendeten Algorithmus (Kapitel 2.3.2.1) gewährleistet. Zudem war die Gesamtzahl der Knoten (Kapitel 5.3) für eine hinreichend fundierte Datenbasis der statistischen Auswertung ausreichend.

Die Berechnung der kumulativen Verteilungsfunktion nach Kapitel 2.2.2.1 erfolgte über Gleichung 2.5. Die Differenzen im Zyklus aufeinander folgender kumulativer Wahrscheinlichkeiten gaben in Analogie zum kontinuierlichen Fall einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion die Versagenswahrscheinlichkeiten in den jeweiligen Zyklen an.

Die zur Bestimmung des zyklenabhängigen Parameters C unter Verwendung von Gleichung 2.16 erforderliche Kalibrierung stellt eine Transformation der durch die Struktur des transienten Spannungsfeldes vorgegebenen Verteilung der Versagenszeitpunkte an die über eine Verteilungsfunktion $f(Z)$ realisierte Vorgabe experimenteller Werte zur Systemlebensdauer dar. An jeder Knotenposition wurde bei der Kalibrierung der Kalibrierungsparameter nach Gleichung 2.16 berechnet, wobei a_f nach Gleichung 2.24 über die Identität der Energiefreisetzungsraten, die bei Vorgabe der experimentellen Lebensdauer nach Definition (Kapitel 2.2.1.1) vorlag, bestimmt werden konnte. Die Versagenswahrscheinlichkeit war folglich in jedem Zyklus bekannt. In jedem Zyklus wurde anschließend unabhängig der Kalibrierungsparameter bestimmt, der der Vorgabe

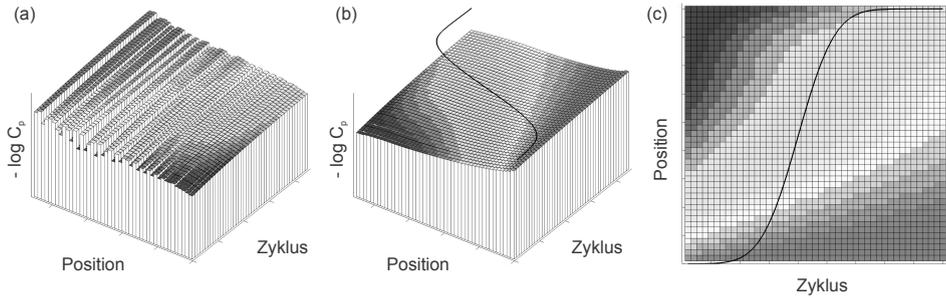


Abbildung 2.7: Schematische Veranschaulichung zur Bestimmung des Kalibrierungsparameters. (a) Die zur vereinfachten Darstellung abgebildeten, negativen Logarithmen der positions- und zyklusabhängigen Werte C_p des Kalibrierungsparameters. (b) Nach Sortieren innerhalb der Zyklen wurden entsprechend der Vorgabe der Lebensdauerverteilung (schwarze Kurve) zyklusabhängig Kalibrierungswerte für C extrahiert. (c) Aufsicht auf Abbildung (b).

der Verteilung der Versagenszeitpunkte entsprach. Die Vorgehensweise zur Bestimmung des Kalibrierungsparameters ist schematisch für eine Auswahl an Positionen und Zyklen in Abbildung 2.7 dargestellt.

Die in jedem Zyklus berechneten Werte $-\log C$ sind in Abbildung 2.7 (a) dargestellt. Hierbei kommt zum Tragen, dass über den Kalibrierungsparameter eingestellt werden kann, wie viele Positionen als kritisch zu betrachten sind. Wird ein C zu einer bestimmten Position gewählt, so bedeutet dies, dass alle Positionen mit einer bis zu dem aktuellen Zyklus höheren Spannungsakkumulation als an dieser Position ebenfalls zum Versagen führen (Gleichung 2.17). Der Wert des Risslängenintegrals ist hierbei für einen gegebenen Zyklus konstant. Je höher das Spannungsintegral an einer Position ist, desto kleiner ist der positionsabhängige Kalibrierungsparameter C_p (Gleichung 2.16). Für den kleinsten C_p -Wert wird beispielsweise nur die Position mit dem höchsten Spannungsintegral kritisch. Aus der Menge dieser Werte C_p wird dann der Kalibrierungsparameter C gewählt, so dass die Anzahl der Positionen, an denen der Vorgabewert des Risslängenintegrals erreicht wird, dem Wert der Vorgabe $f(Z)N_{Total}$ entspricht. Kritisch werden in Zyklus Z demnach die Positionen, deren zugeordneter Kalibrierungsparameter C_p kleiner ist als der gewählte Kalibrierungsparameter C . Die relative Zahl der kritischen Positionen entspricht in diesem Fall der kumulativen Versagenswahrscheinlichkeit. Je größer C bezogen auf die Menge der möglichen Risspositionen ausfällt, desto mehr Positionen werden kritisch sein, da bereits bei den kleineren Spannungsintegralwerten der für die kritische Risslänge a_f angesetzte Wert erreicht wird. Dies bedeutet insbesondere, dass in einem Zyklus mit sicherem Versagen ($f(Z) = 1$), alle Positionen kritisch sind und somit der Kalibrierungsparameter der größte berechnete Wert $C = \max_p(C_p)$ (entsprechend kleinster negativer Logarithmus in Abbildung 2.7 (b)) in diesem Zyklus ist. Die Monotonie der Integrale in Gleichung 2.13 und von $G_c(a)$ (Gleichung 2.6) ist bei

dieser Argumentation eine entscheidende Voraussetzung. Die schwarze Kurve in Abbildung 2.7 (c) repräsentiert die über eine Gauß-Verteilung vorgegebene, experimentell ermittelte Lebensdauerverteilung, deren Standardabweichung von der Steigung der Kurve wiedergegeben wird. Hierbei wird in jedem Zyklus j die entsprechende Komponente des Kalibrierungsparameters nach $C_j = N_{Total} \cdot 0,5 \cdot (1 + \operatorname{erf}((j - \mu)/\sqrt{2}\sigma))$ ermittelt, wobei der Faktor mit der Fehlerfunktion $\operatorname{erf}(x)$ die kumulative Wahrscheinlichkeitsverteilung zur Gauß-Verteilung mit Mittelwert μ und Standardabweichung σ und C die angeordnete Verteilung aus Abbildung 2.7 (b) darstellen.

Die spannungsfeldintrinsic Verteilung wird durch die Kalibrierung in eine Verteilung entsprechend der experimentellen Vorgabe umgewandelt. Die Kalibrierung umfasst die Vorgabe eines Schwellwertes für die bis zu diesem Zyklus erforderliche akkumulierte mechanische Belastung, anhand dessen die kritischen Positionen identifiziert werden. Mit bekanntem Kalibrierungsparameter konnte die erwartete Lebensdauer aus der Verteilung der Zeitpunkte des Systemversagens über die Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung bestimmt werden. Hierbei war nach Gleichung 2.18 in erster Linie die relative Entwicklung der Spannungsfelder entscheidend, da hierüber die Risslängen und somit die kritischen Energiefreisetzungsraten bestimmt wurden. Der Kalibrierungsparameter diente somit der Gegenüberstellung der mechanischen Lasten bei verändertem Parametersatz der Zyklierbedingungen.

Die transiente Struktur des Spannungsfeldes (Abbildung 2.8) als Funktion der Zeit ist durch die Wachstumsrate der TGO-Schicht determiniert. Bei einer abweichenden, das TGO-Wachstum (Kapitel 2.2.1.2) bestimmenden Grenzflächentemperatur liegt eine andere Wachstumskinetik vor, die sich neben der direkt durch die Temperaturänderung hervorgerufenen Effekte auf das Spannungsfeld auswirkt.

Für Rissfortschritt waren nur Zugspannungen entscheidend, die nach Annahme nach einer Inversion des Spannungsfeldes (Kapitel 5.2.1) vorlagen. Die statistische Auswertung konnte folglich auf einen Teilbereich innerhalb des Modells eingeschränkt werden. Die Bereichsdefinition erfolgte modellabhängig und orientierte sich an der zentralen Fragestellung, an welchen Positionen nach Inversion für Rissfortschritt erforderliche und für die Geometrie charakteristische Zugspannungen existierten (Kapitel 5.3). Die Einschränkung des Bereichs kam der mathematischen Umsetzung entgegen, da Positionen mit entgegengesetzt invertierter Spannungsfeldentwicklung im Rahmen der Kalibrierung aufgrund der in diesem Fall nicht zwangsläufig erfüllten Monotonie der Integrale zu widersprüchlichen Ergebnissen führen konnten.

2.3 Finite-Elemente-Analyse thermisch induzierter Spannungsfelder

Die Berechnung der thermisch induzierten Spannungsfelder stützte sich auf die Finite-Elemente-Methode zur näherungsweise Lösung partieller Differentialgleichung. Die Differentialgleichungen resultierten aus der mathematischen Formulierung der physikalischen Prozesse sowohl für die

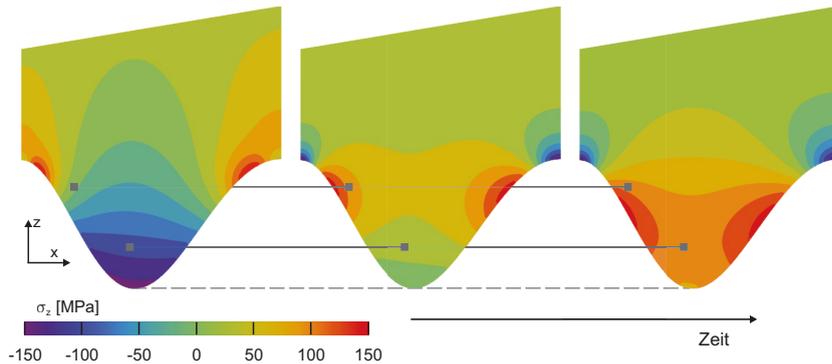


Abbildung 2.8: Einfluss der TGO-Schichtdicke auf die Struktur des Spannungsfeldes. Die Knoten des FE-Netzes dienen zur Lokalisierung der einzelnen stationären Risspitzen, von denen zwei schematisch nachverfolgt wurden. Die drei Abbildungen entsprechen FE-Modellen mit TGO-Schichtdicken d_{TGO} von $2\ \mu\text{m}$, $6\ \mu\text{m}$ und $10\ \mu\text{m}$. Die Farben entsprechen typischen Werten der Normalspannung in z -Richtung ohne Berücksichtigung des Sinterfaktors (Kapitel 2.2.1.2).

Berechnung der Temperaturverteilung im Rahmen der thermischen Analyse in Kapitel 2.3.1.1 als auch bei der strukturmechanischen Analyse in Kapitel 2.3.1.2.

Die Anwendung der FEM zur Lösung konkreter Problemstellungen wird als Finite-Elemente-Analyse (FEA) bezeichnet. Zur Umsetzung der Methode in den einzelnen Analysen wurde die FE-Software ANSYS, Version 14.0 (ANSYS Inc., Canonsburg, USA) verwendet. Die Vorgehensweise zur Einbindung der Mikrostruktur wird in Kapitel 2.3.2 nach zwei- und dreidimensionalen Modellen differenziert betrachtet.

Eine Reduktion der Rechenzeit war aufgrund der hohen Anzahl an erforderlichen FE-Analysen ein bestimmender Faktor bei der Wahl der Modellgrößen.

2.3.1 Finite-Elemente-Methode

Die Finite-Elemente-Methode stellt ein von der konkreten physikalischen Beschreibung der Problemstellung abstrahiertes, numerisches Verfahren zur näherungsweise Lösung partieller Differentialgleichungen dar [60]. Die in FE-Analysen erfolgende Formulierung des physikalischen Problems wird über die Vorgabe von Randwerten über Dirichlet- (Vorgabe der primären Variable) oder von Neumann-Randbedingungen (Vorgabe einer sekundären, abgeleiteten Variable) realisiert. Diese Unterscheidung wird in der Anwendung der Finite-Elemente-Methode in den Kapiteln 2.3.1.1 und 2.3.1.2 konkretisiert.

Die Randwertvorgaben definieren eine Variationsaufgabe, zu deren Funktionalen eine Ansatzfunktion zunächst auf diskretisierten Teilbereichen des Systems gefunden werden muss. Die primäre Variable (z.B. Temperatur, Verschiebung) wird im Anschluss über eine Gesamtansatz-

funktion abgebildet.

Die wesentlichen, konzeptionellen Schritte der FE-Methode werden im Folgenden in Orientierung an [60] kurz dargestellt.

1. Aufstellung der Variationsaufgabe

Auf dem Rand $A = \partial V$ eines Integrationsgebietes V werden durch Wahl von Dirichlet- oder von Neumann-Randbedingungen entsprechend der vorgegebenen Randwertaufgabe die Randbedingungen definiert.

2. Diskretisierung

Das Integrationsgebiet V wird so in einfache Teilgebiete v_j zerlegt, dass aneinander grenzende Teilgebiete gemeinsame Seiten oder Eckpunkte besitzen. Die Menge der Teilgebiete v_j stellt eine disjunkte Zerlegung von V dar. Das gesamte Integrationsgebiet wird ohne Überschneidungen durch die Teilgebiete abgedeckt. Je feiner die Zerlegung ist, desto präziser ist die Lösung. Diese Steigerung der Präzision geht jedoch mit einer längeren Rechendauer einher.

3. Ansatz für gesuchte Funktion

In jedem Teilgebiet v_j wird eine parametrisierte Ansatzfunktion definiert. Die an den Eckpunkten der Diskretisierung vorliegenden diskreten Werte der primären Variablen werden unter Verwendung dieser Ansatzfunktion auf dem Teilgebiet interpoliert. Der Grad der Ansatzfunktion bestimmt die Genauigkeit der Lösung auf dem jeweiligen Teilgebiet. Ein Teilgebiet mit einer zugehörigen Ansatzfunktion wird als finites Element bezeichnet. Die Menge der Ansatzfunktionen stellt einen Ansatz zur Lösung des Randwertproblems dar. Hierbei müssen die Ansatzfunktionen beim Übergang in angrenzende Teilgebiete zumindest stetig sein, um eine stetige Gesamtlösung zu erhalten.

4. Berechnung der Ansatzkoeffizienten

Ein lineares Gleichungssystem ergibt sich unter der Forderung, dass der Ansatz für das Gesamtgebiet V die Variationsaufgabe für alle Ansatzfunktionen der Teilgebiete v_j erfüllt. Die Parameter der Ansatzfunktionen können durch Lösung dieses Gleichungssystems berechnet werden.

Nach Bestimmung der Ansatzkoeffizienten durch Variationsrechnung [60] stellt der Ansatz für V eine explizite Näherungslösung dar. Materialeigenschaften werden im Rahmen einer FEA den finiten Elementen zugeordnet.

2.3.1.1 Thermische Analyse

Im Rahmen einer thermischen Analyse ist die Temperatur die primäre Variable, von der die sekundären Variablen wie beispielsweise die Wärmestromdichte abgeleitet werden. Die

Wärmeleitungsgleichung als zentrale Diffusionsgleichung der Thermodynamik

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T) + Q \quad (2.25)$$

ergibt sich aus dem im ersten Hauptsatz der Thermodynamik formulierten Prinzip der Energieerhaltung [61]. Die im Allgemeinen ortsabhängige thermische Leitfähigkeit λ wird ebenso wie die Temperaturverteilung T im Gradienten ∇ betrachtet. Die spezifische Wärmekapazität c und die Dichte ρ sind nach einer Vereinfachung der Gleichung für stationäre Rechnungen ohne innere Wärmeerzeugung Q nicht mehr erforderlich.

$$\nabla(\lambda \nabla T) = 0 \quad (2.26)$$

Die Definition des Randwertproblems erfolgt entweder über Dirichlet-Randbedingungen durch Vorgabe der Temperatur oder von Neumann-Randbedingungen durch Vorgabe der Wärmestromdichte.

Die Berechnung der Temperaturfelder wurde an einem Modell, das die komplette Höhe des Referenzsystems (Kapitel 3.1.3) wiedergibt, unter Verwendung der Temperaturdaten aus den Zyklirexperimenten (Kapitel 3.2.2) durchgeführt. Die Temperaturfelder wurden entsprechend der Positionierung der kleineren Modelle der strukturmechanischen Berechnungen in dem kompletten System (Spezifikationen zu Modellen unter Kapitel 2.3.2) als thermische Last vorgegeben.

2.3.1.2 Strukturmechanische Analyse

Über die Positionsänderungen der FE-Knoten beim Übergang eines Systems vom Ausgangszustand in einen Zustand unter Belastung können sämtliche strukturmechanisch relevanten Größen analysiert werden. Ziel der FE-Berechnungen ist somit die Bestimmung des Verschiebungsvektors \vec{u} , in dem die Verschiebungen des kompletten Systems als primäre Variable zusammengefasst sind. Der aus \vec{u} gemäß $\epsilon_{ij} = \partial_i u_j$ abgeleitete Verzerrungstensor ϵ ist für linear elastisches, isotropes Material unter Berücksichtigung der Summenkonvention über

$$\epsilon_{ij} = -\frac{\nu}{E} \sigma_{kk} \delta_{ij} + \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} \quad (2.27)$$

mit dem Spannungstensor mit den Komponenten σ_{ij} verknüpft [49]. Die beiden aus dem Elastizitätsmodul E und der Poisson-Zahl ν aufgebauten Quotienten stellen die Koeffizienten des Elastizitätstensors dar.

Die thermische Dehnung ϵ_{th} eines Materials bei der Temperatur T wird über den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α nach $\epsilon_{th} = \alpha(T - T_{ref})$ mit T_{ref} als Referenztemperatur, bei der sich das mechanische System im spannungsfreien Zustand befindet, erfasst. T_{ref} kann eine Funktion des Ortes darstellen. Aufgrund einer Einschränkung durch die verwendete FE-Software ist die Definition eines Temperaturgradienten als Referenztemperatur jedoch nur mit limitierter Ortsauflösung möglich, da die Werte für T_{ref} nur elementweise vorgegeben werden können und

jedes Element eine endliche Größe aufweist. Zur Berechnung der thermisch induzierten Spannungen $\sigma = E\epsilon_{el} = E(\epsilon - \epsilon_{th})$ beim Abkühlen vom spannungsfreien Hochtemperaturzustand unter Gradient auf Niedrigtemperatur werden deshalb die Spannungen, die beim inversen Vorgang des Aufheizens entstehen, berechnet und mit -1 multipliziert. Unter der Annahme linear-elastischen Materialverhaltens sind die berechneten Spannungen betragsmäßig identisch zu den ursprünglich zu bestimmenden Abkühlspannungen, weil das System gegen Ende der Hochtemperaturphase als spannungsfrei angesehen werden kann (Kapitel 2.2.1 und 5.1.2).

Der Annahme eines spannungsfreien Hochtemperaturzustandes lagen die hohen Kriechraten der vorliegenden Materialien zugrunde, die für eine vollständige Spannungsrelaxation unabhängig von den in dem betrachteten Parameterraum auftretenden Zyklischerbedingungen ausreichend hoch sind. Ein Nachweis der Belastbarkeit dieser Annahme wird in Kapitel 5.1.2 gegeben.

Die Definition der Randwertaufgaben stützte sich sowohl auf Dirichlet-Randbedingungen, bei denen die Verschiebungen indirekt über periodische Randbedingungen vorgegeben wurden (Kapitel 2.3.3.1), als auch auf von Neumann-Randbedingungen, die zur Vorgabe der thermischen Dehnungen verwendet wurden.

Vor dem Hintergrund der prinzipiellen Vorgehensweise im Rahmen der FE-Methode (Kapitel 2.3.1) stellen sich die Schritte bei der strukturmechanischen Analyse folgendermaßen dar [62]: Bezogen auf die finiten Elemente werden in einem ersten Schritt die Elementsteifigkeitsmatrix und die Elementlastvektoren entsprechend der Definition der mechanischen Lasten aufgestellt. Der Ansatz der mathematischen Beschreibung des Gesamtsystems ergibt sich nach der Bildung der Steifigkeitsmatrix und des Systemlastvektors. Das resultierende lineare Gleichungssystem wird nach dem Systemverschiebungsvektor \vec{u} aufgelöst, auf dessen Grundlage die Berechnung der approximierten, kontinuierlichen Verschiebungen unter Verwendung der gewählten Ansatzfunktion erfolgt. Das Resultat der Berechnungen sind approximierte, kontinuierliche Verzerrungen und Spannungen.

Im Rahmen transienter FE-Analysen unter Berücksichtigung des Kriechens wurden die zeitabhängigen Prozesse durch ein materialspezifisches Kriechgesetz (Kapitel 2.4.2) in der Modellierung erfasst [63]. Die Lösung erfolgte über die Methode der Zeitintegration und basierte auf dem grundsätzlich zur Berechnung herangezogenen Boltzmann-Superpositionsintegral [64]

$$\sigma(t) = E \int_{t_0}^{t_f} \frac{d\epsilon(\tau)}{d\tau} d\tau, \quad (2.28)$$

in dem die zeitliche Entwicklung der Dehnungen ϵ im Zeitintervall $[t_0, t_f]$ entscheidend ist.

2.3.2 Modellerstellung

Die Diskretisierung im Rahmen der FE-Analysen kann entweder durch unmittelbare Vorgabe der finiten Elemente erfolgen oder nach Erstellung einer Geometrie und anschließender Anwendung des Vernetzungsalgorithmus der FE-Software erhalten werden. Die Ansatzfunktion wird hierbei

Kriterium	Voraussetzung für
Periodizität	periodische Randbedingungen (Kapitel 2.3.3.1)
stetige Differenzierbarkeit	Oxidschichtwachstums-Algorithmus
Parametrisierbarkeit	Analyse des Mikrostruktureinflusses auf die Lebensdauer (Kapitel 5.3.4)

Tabelle 2.3: Kriterien zur Wahl der Grenzflächen-Näherungsfunktion

entsprechend der grundsätzlichen Konzeption eines FE-Algorithmus (Kapitel 2.3.1) durch die Wahl der softwarespezifischen Elementtypen vorgegeben [65].

Dreidimensionale Modelle, die basierend auf realitätsnahen Abbildungen von Oberflächenstrukturen erstellt wurden (Kapitel 2.3.2.2), sind im Rahmen des Lebensdauermodells prinzipiell möglich. Der Rechenaufwand ist jedoch wesentlich höher, da die Zahl der Freiheitsgrade deutlich höher liegt und für jede in den Berechnungen betrachtete TGO-Dicke ein separates Modell notwendig ist, das individuelle Geometrienerstellung und Vernetzung erfordert. Jede Variation der Modellgeometrie im Hinblick auf die Dicke der TGO-Schicht bedingte eine im Allgemeinen grundlegend verschiedene Vernetzung, wodurch sowohl die Positionen als auch die Abfolge der Knoten anders strukturiert wurden. Diese abweichende FE-Netzstruktur erfordert einen Zwischenschritt im Post-Processing, da die Berechnung der thermisch induzierten Spannungen an den lokalisierten Referenzpositionen eine Interpolation der Felder voraussetzt, um modellübergreifend die TGO-Schichtdicken-abhängige Spannungsfeldentwicklung abzubilden.

Im zweidimensionalen Fall wurde die Grenzflächenmikrostruktur über eine von Rauheitsparametern abgeleitete Näherungsfunktion implementiert. Die Vernetzung erfolgte unmittelbar durch Vorgabe der Knotenpositionen über deren Koordinaten, die unabhängig von der Oxidschichtdicke identisch verteilt bleiben. Die Definition der Elemente erfolgte durch Zuordnung mehrerer Knoten [65].

In beiden Diskretisierungen wurde berücksichtigt, dass TGO-Wachstum aufgrund der kürzeren Diffusionswege der Sauerstoffmoleküle durch die bereits entstandene Oxidschicht senkrecht zur BC-Grenzfläche stattfindet.

2.3.2.1 Erstellung zweidimensionaler Netze

Die zur Modellierung der Grenzflächenrauheit herangezogene Näherungsfunktion unterlag den in Tabelle 2.3 genannten und begründeten Kriterien.

Die zur Realisierung periodischer Randbedingungen geforderte Periodizität der Funktionen wurde durch die Definition einer Cosinus-Funktion oder einer Superposition von Cosinus-Funktionen, die über ganzzahlige Vielfache der Periode in das Modell eingebunden waren, erfüllt. Stetige Differenzierbarkeit wurde ebenfalls unmittelbar durch Vorgabe dieser Funktionen gewährleistet. Zur

Festlegung der Parameter dieser Funktionen entsprechend der Vorgabe experimenteller Kennwerte zur Oberflächenrauheit der zu modellierenden Grenzflächen wurde das Gleichungssystem bestehend aus den Gleichungen 2.29, 2.30 und 2.31 numerisch gelöst. Die letzte Gleichung repräsentiert das Fallbeispiel einer zweidimensionalen Cosinus-Funktion.

$$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} |z(x_k, y_l)| \quad (2.29)$$

$$S_{dq} = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=2}^{M+1} \sum_{l=2}^{N+1} \left(\frac{z(x_k, y_l) - z(x_{k-1}, y_l)}{x_k - x_{k-1}} \right)^2 + \left(\frac{z(x_k, y_l) - z(x_k, y_{l-1})}{y_l - y_{l-1}} \right)^2} \quad (2.30)$$

$$z(x, y) = A \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{L}\right) \quad (2.31)$$

Die Werte der mittleren Rauheit S_a und des *root-mean-square*-Gradienten S_{dq} waren hierbei durch Topographiemessungen bekannt. Die Amplitude A und die Wellenlänge L der in Abbildung 2.9 (a) entsprechend Gleichung 2.31 dargestellten, idealisierten Oberfläche wurden so bestimmt, dass die Funktion $z(x, y)$ die experimentellen Werte wiedergab. Die Modellparameter wurden folglich numerisch über die Zuordnung $(S_a, S_{dq}) \mapsto (A, L)$ unter Verwendung der idealisierten mathematischen Oberfläche bestimmt. In den zweidimensionalen Modellen wurde der Querschnitt der Oberfläche $z(x) = z(x, 0)$ verwendet. Die für die Wellenlänge L erhaltenen Werte wurden entsprechend der modellspezifischen Wahl der lateralen Auflösung auf Vielfache von 0,1 gerundet, um die Erstellung der Netze zu vereinfachen.

Nach Vorgabe einer parametrisierten Grenzflächenfunktion $z(x)$ mit den zuvor bestimmten Parametern A und L wurde auf Grundlage des folgenden Algorithmus das Netz durch Berechnung der Knotenkoordinaten erstellt.

1. Bestimmung der Menge der x -Koordinaten in äquidistantem Abstand $\Delta x = 0,1$

$$C_x = \{x \in [0, L] \mid x = m\Delta x, m \in \mathbb{N}\} \quad (2.32)$$

2. Bestimmung der Knotenpositionen der sukzessiv erweiterbaren Oxidschicht

Nach der Berechnung der z -Koordinaten der Ausgangsgrenzfläche $z(x)$ auf C_x werden die folgenden in Abbildung 2.9 (b) schematisch am Beispiel einer komplexeren Grenzflächenfunktion dargestellten Schritte in einer Schleife mit Parameter n ausgeführt, bis die zuvor definierte maximale TGO-Dicke d_{TGO}^{\max} durch das Netz abgebildet werden kann.

- Berechnung einer abgeleiteten Menge von Punkten mit den Koordinaten

$$x_n = x + n \Delta d_{TGO} \sin\left(\arctan\left(\frac{dz}{dx}\right)\right) \quad (2.33)$$

$$z_n = z(x) - n \Delta d_{TGO} \cos\left(\arctan\left(\frac{dz}{dx}\right)\right) \quad (2.34)$$

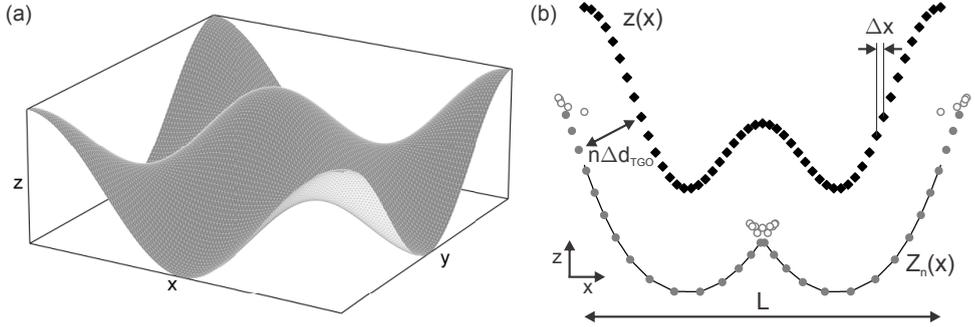


Abbildung 2.9: (a) Zur Herleitung der Grenzflächengeometrie herangezogene, idealisierte Oberfläche. Amplitude und Wellenlänge werden so bestimmt, dass sie mit den Rauheitsparametern der abzubildenden Oberflächen übereinstimmen. (b) Schematische Darstellung des zweiten Schrittes im Algorithmus zur Berechnung der FE-Knotenpositionen für zweidimensionale Modelle am Beispiel einer komplexeren Grenzflächenfunktion. Zu jedem auf der Ausgangskurve $z(x)$ liegenden Punkt wurde ein Punkt in z senkrechtem Abstand $n \Delta d_{TGO}$ ermittelt. Von den resultierenden Punkten wurden diejenigen gefiltert, die den Mindestabstand zu jedem Punkt auf $z(x)$ einhalten (volle Symbole). Zur späteren Berechnung der z -Koordinaten auf C_x werden diese Punkte durch $Z_n(x)$ interpoliert.

in senkrechtem Abstand $n \Delta d_{TGO}$ zu jedem Punkt $(x, z(x)) \in C_x \times \mathbb{R}$

- Filtern der Knoten (x_n, z_n) mit Mindestabstand von $n \Delta d_{TGO}$ zur gesamten Ausgangsfunktion $z(x)$
- Interpolation $Z_n(x)$ der gefilterten Koordinaten
- Berechnung der z -Koordinaten $Z_n(x)$ auf C_x

3. Berechnung der Koordinaten im Topcoat

Nach Definition einer konstanten Funktion $z_{oben} = k_o$ als oberer Modellgrenze mit $k_o \in \mathbb{R}_{>\max(z(x))}$ werden die z -Koordinaten auf C_x von J übereinander liegenden FE-Knotenreihen in einer Schleife berechnet.

$$z_{Topcoat}^j(x) = \frac{j}{J} (k_o - z(x)) + z(x) \quad (j \in \mathbb{N}_{\leq J}) \quad (2.35)$$

4. Berechnung der Koordinaten im BC

Analog zu Schritt 3 werden nach Definition einer weiteren konstanten Funktion $z_{unten} = k_u$ mit $k_u \in \mathbb{R}_{<\min(z(x)) - d_{TGO}^{\max}}$ als unterer Modellgrenze J FE-Knotenreihen auf C_x berechnet, wobei $N = d_{TGO}^{\max} / \Delta d_{TGO}$ den Maximalwert des Schleifenparameters n aus Schritt 2 repräsentiert.

$$z_{BC}^j(x) = \frac{j}{J} (k_u - z_N(x)) + z_N(x) \quad (j \in \mathbb{N}_{\leq J}) \quad (2.36)$$

Die Elemente wurden anschließend durch Zuordnung der Knoten entsprechend den Vorgaben der FE-Software [65] definiert. Die Definition der Elemente unterlag aufgrund numerischer Aspekte FE-Software-internen Kriterien [66] in Bezug auf das Seitenverhältnis der Elemente und die eingeschlossenen Winkel. Da die Knoten in x -Richtung äquidistant verteilt waren und somit ausschließlich der Gradient der über die Knotenpositionierung umgesetzten Näherungsfunktion die Winkel der Elemente definierte, ergab sich aus dem Kriterium eines maximal zulässigen Winkels eine einschränkende Bedingung in Bezug auf den maximal abbildbaren Gradienten. Kombinationen der Parameter A und L , die diese an die Näherungsfunktion gestellte Bedingung nicht erfüllen, können folglich nur unter dem Vorbehalt im Modell erfasst werden, dass die Ergebnisse der numerischen Berechnungen weniger präzise sind.

Die laterale Dimension der zweidimensionalen Modelle entspricht im Allgemeinen einer Wellenlänge L , die Modellhöhe $k_o - k_u$. Für die Erfassung der kompletten Systemhöhe wurden die noch fehlenden Knoten analog zur Definition der Elemente des Topcoats und des Bondcoats mit jeweils zwei konstanten begrenzenden Funktionen generiert.

Die resultierenden Netzstrukturen erfüllten die Vorgabe, dass das Wachstum der Oxidschicht senkrecht zur Ausgangsgrenzfläche erfolgt. Durch sukzessive Neuuzuordnung der Materialeigenschaften zu den Elementen, die entlang eines Linienprofils in konstantem Abstand $\Delta d_{TGO} = 0,1$ von der TGO-Schicht entfernt lagen, wurde das Oxidschichtwachstum in den Modellen implementiert, ohne dass ein erneutes Einlesen einer veränderten Netzstruktur für jede TGO-Dicke erforderlich war. Die zeitaufwändige Knotenerstellung und -zuordnung zu den Elementen konnte durch diese Vorgehensweise bei der Implementierung im Sinne einer effizienten Berechnung vermieden werden. Die Auflösung der TGO-Dickenzunahme betrug im Rahmen der FE-Simulation folglich $\Delta d_{TGO} = 0,1 \mu\text{m}$.

Eine schematische Darstellung der Parametrisierung der zweidimensionalen Modelle ist am Beispiel der Cosinus-Näherungsfunktion in Abbildung 2.10 (a) gegeben.

Die zwei FE-Netzteilbereiche in Abbildung 2.10 (b) verdeutlichen das über Neuuzuweisung von Materialeigenschaften realisierte Wachstum der TGO-Schicht für 2 μm und 6 μm Dicke.

Die unterschiedlichen Spezifikationen der zweidimensionalen Modelle im Rahmen der Berechnungen zum Lebensdauermodell und weiterer FE-Analysen sind in den entsprechenden Kapiteln angegeben.

2.3.2.2 Erstellung dreidimensionaler Netze

Der zur Erstellung der dreidimensionalen Netze verwendete Vernetzungsalgorithmus der FE-Software [67] stellt ein Verfahren zur automatischen Diskretisierung und den Zeitaufwand der numerischen Lösung reduzierenden Nummerierung der Elemente [68] dar. Zur Erstellung der Netze wurde eine Geometrie benötigt, die von experimentell erfassten Oberflächen abgeleitet wurde. Die Modellierung realitätsnaher, dreidimensionaler BC-Oberflächenstrukturen umfasste in einem ersten Schritt das Einlesen über 3D-Mikroskopie erhaltener Daten C_{exp} von BC-

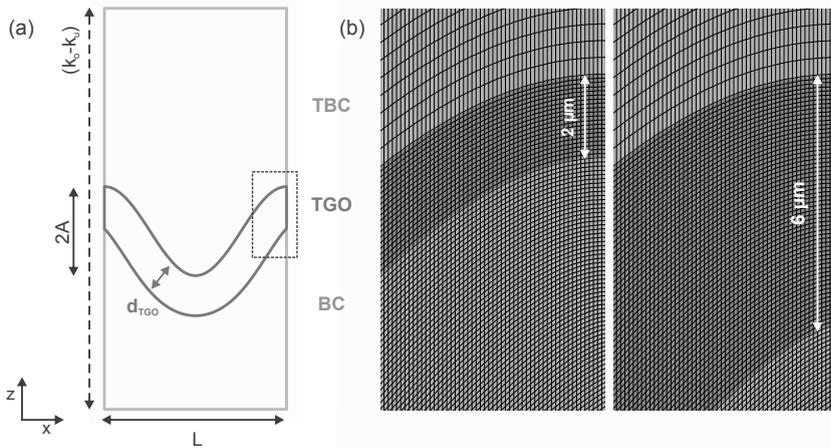


Abbildung 2.10: (a) Schematische Darstellung des in den zwei linken FE-Modellen abgebildeten Bereichs am Beispiel der Cosinus-Näherungsfunktion $z(x,0)$ nach der Definition in Gleichung 2.31. Die Breite des Modells entspricht einer Wellenlänge. (b) TGO-Schicht mit $2 \mu\text{m}$ und $6 \mu\text{m}$ Dicke in dem in (a) markierten FE-Netzteilbereich.

Oberflächen in Matlab, um basierend auf den importierten Koordinaten $(x, y, z) \in C_{exp}$ virtuelle Oberflächenstrukturen zu generieren, die weitere Grenzflächen im BC-TGO-System repräsentieren. Die Erzeugung dieser abgeleiteten Sekundärflächen erfolgt unter der Annahme, dass das Oxidschichtwachstum senkrecht zur ursprünglich vermessenen Oberfläche stattfindet. Die Originaloberfläche wurde entsprechend als TGO-Topcoat-Grenzfläche aufgefasst. Der Algorithmus, der zur Berechnung einer Sekundärgrenzfläche in vorgegebenem Abstand d_{TGO} erstellt wurde, umfasste die folgenden Schritte.

1. Definition einer Kugelschar

An jedem Messpunkt der Originaloberfläche $(x, y, z) \in C_{exp}$ wird eine Kugel mit Radius d_{TGO} definiert.

2. Filtern der Punkte auf den Kugeloberflächen

Die aus Schritt 1 resultierende Menge der Punkte $(x, y, z) \in C_K$, die auf den definierten Kugeloberflächen liegen, wird gefiltert. Es werden nur noch diejenigen, unterhalb der Ausgangsfläche liegenden Punkte in der Betrachtung erfasst, deren Abstand zu jedem der Punkte der Originaloberfläche mindestens d_{TGO} entspricht. Das Resultat dieser Reduktion der Menge C_K ist die untere Einhüllende der Kugelschar.

3. Interpolation der reduzierten Punktmenge

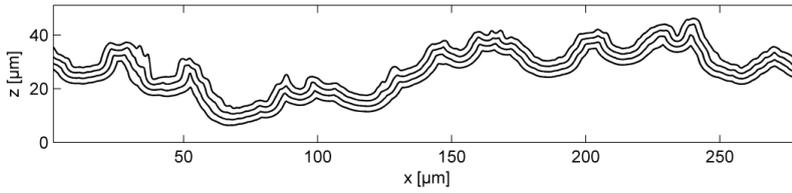


Abbildung 2.11: Profile der ursprünglichen und der abgeleiteten Grenzflächen im 3D-Modell. Die TGO-Schichten von $2\ \mu\text{m}$, $4\ \mu\text{m}$ und $6\ \mu\text{m}$ werden jeweils von der obersten Linie und einer der im entsprechenden Abstand darunter liegenden Linien begrenzt. Die obere Linie entspricht der vorderen Kante der Oberfläche in Abbildung 4.2.

Format	Programm	Inhalt
grd	Surfer (Golden Software, Inc., Golden, USA)/ Matlab	Matrix der Höhenwerte
stl	(Standard CAD-Format, Stereolithographie)	Oberfläche in Dreiecken
igs	(Standard CAD-Format)	Oberfläche in nicht-uniformen rationalen B-Splines
ipt	AutoDesk Inventor (proprietäres CAD-Format)	proprietäres CAD-Format
stp	(Standard CAD-Format)	3D-Körper

Tabelle 2.4: Programme zur Anpassung des Dateiformats und Inhalt der entsprechenden Dateien

Nach Interpolation der aus Schritt 2 resultierenden Punktmenge können an den Positionen der Messreihe $(x, y) \in C_{exp}$ die z -Koordinaten der abgeleiteten Fläche berechnet werden.

Abbildung 2.11 verdeutlicht anhand eines Querschnittes die Resultate des Algorithmus zur Herleitung der Sekundärflächen. Die oberste Linie stammt aus der ursprünglichen Fläche. Die weiteren Linien sind Profile der abgeleiteten Grenzflächen im Abstand von $2\ \mu\text{m}$, $4\ \mu\text{m}$ und $6\ \mu\text{m}$. Aus der Darstellung wird ersichtlich, dass es sich bei den berechneten Flächen insbesondere nicht um eine Verschiebung des Ausgangsprofils in z -Richtung handelt.

Die oberste Grenzfläche S_0 und eine abgeleitete Fläche S_j im Abstand d_{TGO} wurden herangezogen, um ein Dreischichtsystem mit entsprechender TGO-Schichtdicke zu erstellen. Das Dateiformat wurde über die in Tabelle 2.4 enthaltenen Stationen für die weitere Datenverarbeitung angepasst.

Die in einer `grd`-Datei vorliegenden Daten der Mikroskopiemessungen wurden nach Ausführung des TGO-Wachstumsalgorithmus in das `stl`-Format umgewandelt, in dem Oberflächen durch Dreiecksflächen genähert werden. Das `stl`-Format stellt wie das `igs`-Format, das nach Glätten der

Oberfläche unter Verwendung des Programms Mesh2Snurbs (Resurf, Trunhoo Network Technology, Nanjing, China) erhalten wurde, eine Standardschnittstelle für CAD-Systeme dar. Nach separatem Einlesen der beiden in Verknüpfung zu setzenden, geglätteten Oberflächen S_0 und S_j fand eine Zwischenspeicherung im Inventor-spezifischen ipt-Format statt (Inventor, Autodesk, Inc., San Rafael, USA). Die im ipt-Format vorliegenden Oberflächen wurden erneut unter Inventor importiert, um in dem abschließenden Schritt eine repräsentative dreidimensionale Geometrie durch Extrudieren des Volumenkörpers zwischen beiden Oberflächen (BC-Oberfläche und berechnete TGO-Oberfläche) zu erstellen. Das für Datenaustausch standardisierte stp-Format als Ausgabeformat des Algorithmus zur Erzeugung der TGO-Objekte wurde vom Vernetzungsalgorithmus der FE-Software unterstützt, die zur Erstellung von ergänzenden Geometrieobjekten (Topcoat und BC) und anschließender Vernetzung verwendet wurde. Die Spezifikationen der Modelle hängen von den experimentellen Daten ab (Kapitel 3.3.2) und sind in Kapitel 5.2.1 angegeben.

Die importierte TGO-Geometrie wurde durch eine unterhalb liegende BC-Schicht und eine oberhalb anschließende Topcoat-Schicht komplettiert. Hierbei wurde das globale Minimum des TGO-Objektes als Referenzpunkt definiert, zu dem die Oberseite des Topcoat-Objektes einen Abstand von $90\ \mu\text{m}$ und die Unterseite des BC-Objektes einen Abstand von $10\ \mu\text{m}$ aufwies. Der resultierende, aus drei Schichten bestehende Quader hatte folglich eine Höhe von $100\ \mu\text{m}$. Die Quadergrundfläche wurde auf eine zentral liegende Fläche von $250\ \mu\text{m} \times 180\ \mu\text{m}$ reduziert, um mögliche Randeffekte, die von nicht eindeutigen Messdaten an den Rändern oder Artefakten des Algorithmus zur Ergänzung des Schichtsystems in den Grenzbereichen stammen könnten, zu minimieren.

Analoge Datenverarbeitungsschritte wurden ausgeführt, um Zweischichtmodelle ohne TGO-Schicht zu generieren, für die ausschließlich die ursprünglich gemessenen Oberflächen S_0 importiert wurden. Abbildung 2.12 zeigt beispielhaft eine vernetzte BC-Geometrie, die auf Grundlage der Daten aus Abbildung 4.2 erstellt wurde.

Für die Vernetzung wurde die Defeaturing-Toleranz auf dem Standardwert belassen [67]. Merkmale und Strukturen der zu modellierenden Fläche, die kleiner als dieser Toleranzwert waren, wurden durch das Netz nicht abgebildet. Die maximal zulässige Kantenlänge der Elemente wurde auf $2\ \mu\text{m}$ festgelegt. Eine Verringerung der maximalen Kantenlänge auf $1,5\ \mu\text{m}$ für eine präzisere Vernetzung hatte keine signifikanten Auswirkungen auf die Ergebnisse aus Kapitel 5.2.1.

Sowohl durch die Umwandlung der Dateiformate als auch durch den Vernetzungsalgorithmus wurde die ursprünglich experimentell erfasste Topographie verändert. Die nachfolgenden numerischen Berechnungen basieren folglich auf einer grundsätzlich erforderlichen Näherung, deren Einfluss auf die Topographie durch eine konservative Festlegung der Parameter minimiert wurde. Der Algorithmus wurde für eine effiziente Datenverarbeitung einer Vielzahl von Oberflächenscans abschnittsweise automatisiert. Die erhaltenen Informationen über das generierte Netz aus Tetraedern wurden, unterteilt in Knotenkoordinaten und Knotenzuweisungen zu Elementen, den

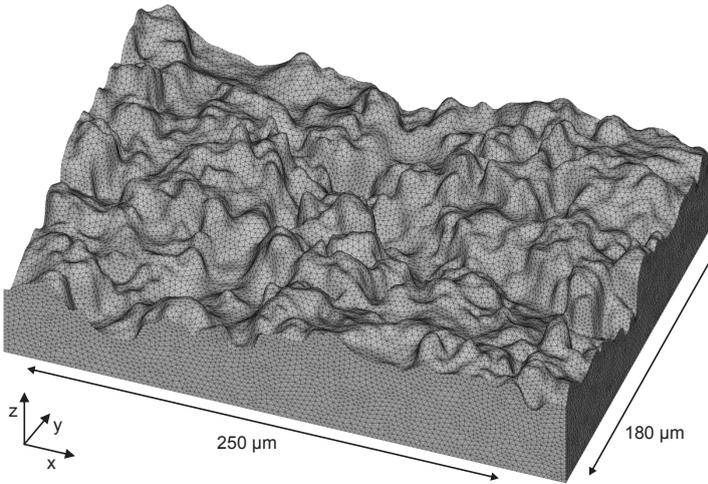


Abbildung 2.12: Beispielhafte Darstellung eines abgeleiteten, vernetzten BC-Objekts. Die Geometrie wurde basierend auf den Daten aus Abbildung 4.2 erstellt. Der zu einem Quader der Höhe $100\ \mu\text{m}$ komplementäre Topcoat ist nicht dargestellt.

anschließenden Berechnungen zur Verfügung gestellt. Die Knotenanzahl der Netze lag abhängig von der importierten TGO-Geometrie zwischen 1,6 und 1,8 Millionen Knoten.

2.3.3 Umsetzung der Randbedingungen in den strukturmechanischen Analysen

Der Implementierung der physikalischen Randbedingungen kommt bei der Lösung der Randwertaufgaben eine elementare Rolle zu. Im Folgenden werden die beiden Spezialfälle der Umsetzung periodischer Randbedingungen und der Umsetzung konsistenter Randbedingungen bei einem Vergleich von drei- und zweidimensionalen Ergebnissen im Rahmen der strukturmechanischen Analysen dargestellt.

Die periodischen Randbedingungen dienten im Rahmen der im Vorfeld einfach ausgeführten, strukturmechanischen Analyse des Lebensdauermodells (Kapitel 2.2.2) primär der Ermittlung der mechanischen Randbedingungen, die in der Folge unabhängig von der Modellhöhe als Verschiebungen vorgegeben werden konnten.

2.3.3.1 Umsetzung periodischer Randbedingungen

Bei den zweidimensionalen Modellen wurden zur Implementierung periodischer Randbedingungen zwei zusätzliche Freiheitsgrade eingeführt. Die linke Seite des Modells verhielt sich exakt wie die rechte Seite bis auf eine relative Dehnung, die durch diese zusätzlichen Freiheitsgrade in

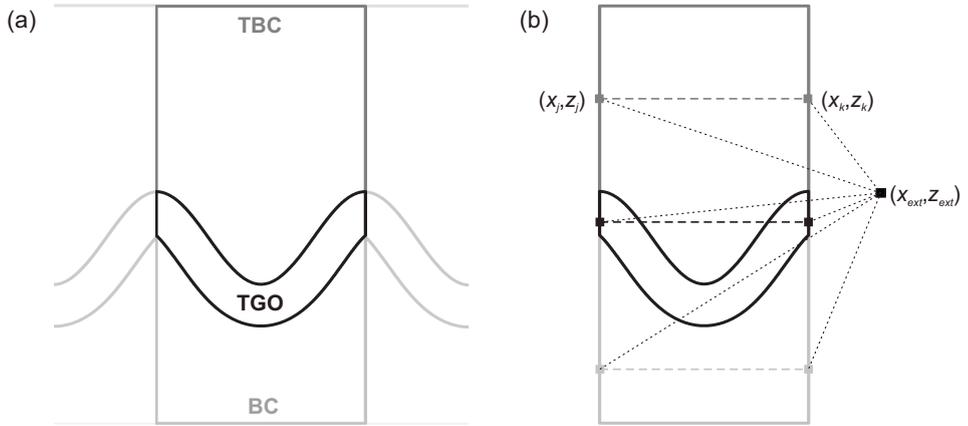


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung zur Umsetzung periodischer Randbedingungen, über die die (a) Integration des Modells in eine an den Rändern fortgesetzte Struktur simuliert wurde. (b) Die Knoten der linken Modellbegrenzung (x_j, z_j) wurden mit den Knoten der rechten Modellbegrenzung (x_k, z_k) paarweise gekoppelt. Drei dieser über die zusätzlichen Gleichungen 2.37 berücksichtigten Kopplungen sind schematisch dargestellt.

die Simulation einging. Ziel dieser Vorgehensweise war die Simulation der Integration der Modellgeometrie in einen bezüglich der lateralen Koordinate unendlich fortgesetzten Verbund. Die Umsetzung erfolgte unter der Voraussetzung, dass die Modellgeometrie die Periodizität widerspiegelte und insbesondere identische Materialeigenschaften an den miteinander identifizierten Rändern zugewiesen waren. Die Methodik wird in Anlehnung an [69] im Folgenden dargestellt. Zur Einbindung des in Abbildung 2.10 (a) schematisch dargestellten Modells in eine jeweils achsensymmetrisch an den seitlichen Rändern fortgesetzte Gesamtstruktur wurden über zusätzliche Randbedingungen weitere Gleichungen in das lineare Gleichungssystem eingegeben. Die Knoten der linken Modellbegrenzung, deren Nummern in der Indexmenge J enthalten sind, wurden in Bezug auf die Translationsfreiheitsgrade x und z mit den Knoten des rechten Randes, deren Nummern in der Indexmenge K enthalten sind, gekoppelt und hierdurch bis auf eine relative Dehnung miteinander identifiziert. Abbildung 2.13 (b) verdeutlicht diesen Zusammenhang exemplarisch für eine Auswahl an Knoten.

Die relative Verschiebung der Randknoten zueinander wurde hierbei über die beiden zusätzlichen Freiheitsgrade des extern liegenden Knotens (x_{ext}, z_{ext}) realisiert. Die zusätzlichen Gleichungen zur Verschiebung der Geometrie für jeweils ein Element der Indexmengen J und K lauteten folglich

$$\Delta x_j - \Delta x_k - \Delta x_{ext} = 0 \quad \wedge \quad \Delta z_j - \Delta z_k - \Delta z_{ext} = 0. \quad (2.37)$$

Identische vertikale Positionen (z -Koordinate) der Knoten auf miteinander zu korrelierenden Seiten waren bei der Aufstellung der Gleichungen hilfreich. Der Algorithmus zur Aufstellung der Randbedingungen ist im allgemeineren Fall unterschiedlicher Knotenverteilungen auf den Rändern komplexer, da die Freiheitsgrade mehrerer Knoten auf beiden Seiten, gewichtet nach dem relativen Abstand zueinander, miteinander in Beziehung gesetzt werden müssen. Unter Verwendung innerhalb der FE-Software definierter Funktionen können die Gleichungen indirekt aufgestellt werden, indem die beiden vertikalen Knotenlinien überlagert, in der Überlagerung verknüpft und anschließend wieder an die ursprüngliche Position verschoben werden [69]. Eine zusätzliche Fixierung des gesamten Modells erfolgte in Bezug auf den an der Unterseite des Modells zentral liegenden Knoten.

2.3.3.2 Umsetzung konsistenter Randbedingungen

Ein Vergleich von Modellen mit unterschiedlicher Dimension in einer strukturmechanischen Analyse ist ausschließlich unter einer einheitlichen Umsetzung der Randbedingungen sinnvoll.

Für die zweidimensionalen Modelle wurden zu einem dreidimensionalen Modell konsistente Randbedingungen über den generalisierten, ebenen Verzerrungszustand definiert, bei dem eine konstante Verschiebung in der virtuellen, dritten Dimension vorgegeben werden konnte [65]. Für den Spezialfall des ebenen Verzerrungszustandes ist diese Verschiebung gleich Null. Die zusätzlich einstellbare Verschiebung war mit der Umsetzung der periodischen Randbedingungen (Kapitel 2.3.3.1) in den FE-Analysen kompatibel.

2.4 Materialparameter

Die für die thermischen und strukturmechanischen FE-Analysen erforderlichen Materialparameter sind in den beiden folgenden Kapiteln enthalten. In den Tabellen sind die temperaturabhängigen Werte zu den Materialien des Topcoats (7 Gew.% YSZ), des Bondcoats (Amdry 386) (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) und des Substrats (IN 738) (Special Metals Corporation, Huntington, USA) zusammengestellt [30, 70]. Zusätzlich sind die Daten für α -Al₂O₃ angegeben [71].

2.4.1 Thermische Materialeigenschaften

Die in die vereinfachte Wärmeleitungsgleichung (Gleichung 2.26) eingehende Wärmeleitfähigkeit λ stellt in einem isotropen Medium eine skalare Größe dar. Tabelle 2.5 stellt die temperaturabhängigen Werte zusammen.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha = \epsilon_{th}/(T - T_{ref})$ als Antwortfunktion des Materials auf eine Temperaturbelastung kann für ein isotropes Medium ebenfalls als skalare Größe angegeben werden. Die Daten zu den WDS-System-Materialien sind in Tabelle 2.6 gegeben.

$T[^\circ\text{C}]$	$\lambda [\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$			$T[^\circ\text{C}]$	$\lambda [\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$			$T[^\circ\text{C}]$	$\lambda [\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$
	YSZ	Amdry	IN		YSZ	Amdry	IN		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
27	1,4	10,7	11,8	927	1,1	34,5	28,1	20	33,0
127	1,3	14,4	13,5	1127	1,1	44,5	32,4	500	11,4
327	1,2	19,7	16,9	1327	1,2			1000	7,2
527	1,2	23,7	20,4	1527	1,2			1200	6,7
727	1,1	28,1	24,1						

Tabelle 2.5: Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit λ der WDS-System-Materialien [30, 71]. YSZ: Topcoat aus 7 Gew.% YSZ, Amdry: BC aus Amdry 386, IN: Substrat aus Inconell 738

$T[^\circ\text{C}]$	α	$T[^\circ\text{C}]$	α	$T[^\circ\text{C}]$	α	$T[^\circ\text{C}]$	α	$T[^\circ\text{C}]$	α
	YSZ		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		Amdry		Amdry		IN
70	10,6	20	4,6	190	13,2	600	14,4	200	12,8
200	10,0	500	7,1	240	13,2	700	15,3	400	13,4
400	10,1	1000	8,1	300	13,3	800	16,4	500	13,7
600	10,3	1200	8,3	360	13,5	900	16,9	600	14,0
800	10,6			430	13,9	1000	17,5	700	14,4
1000	10,7			500	14,2	1100	18,0	750	14,8
1200	10,2							800	15,1
								850	15,5
								900	15,8

Tabelle 2.6: Temperaturabhängiger thermischer Ausdehnungskoeffizient α [10^{-6}K^{-1}] der WDS-System-Materialien [30, 71]. YSZ: Topcoat aus 7 Gew.% YSZ, Amdry: BC aus Amdry 386, IN: Substrat aus Inconell 738

2.4.2 Mechanische Materialeigenschaften

Der Elastizitätsmodul E ist für ein linear-elastisches Material unabhängig von der Dehnung. Der Elastizitätsmodul von YSZ wurde mit $E_{YSZ} = 20 \text{ GPa}$ temperaturunabhängig angenommen. Im Lebensdauermodell kommen nur die Raumtemperaturwerte des E-Moduls zum Tragen, da die versagensrelevante Spannung bei Raumtemperatur am größten ist. Bei den transienten Rechnungen zur Überprüfung der Spannungsfreiheit bei hohen Temperaturen durch Kriechen werden die temperaturabhängigen Daten benötigt. Tabelle 2.7 listet die temperaturabhängigen Werte der weiteren WDS-System-Materialien auf. Die Poisson-Zahlen zur Bestimmung der Querkontraktion von YSZ, Amdry 386 und IN 738 sind ebenfalls unabhängig von der Temperatur und

$T[^\circ\text{C}]$	E [GPa]		$T[^\circ\text{C}]$	E [GPa]		$T[^\circ\text{C}]$	E [GPa]
	Amdry	IN		Amdry	IN		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
200	220	191	750	180	158	20	416
400	208	184	800	174	153	500	390
500	200	180	850	168	147	1000	364
600	193	174	900	160	140	1200	354
700	184	163					

Tabelle 2.7: Temperaturabhängiger Elastizitätsmodul E der WDS-System-Materialien [30, 70, 71]. Amdry: BC aus Amdry 386, IN: Substrat aus Inconell 738

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$T[^\circ\text{C}]$	20	500	1000	1200
	ν		0,23	0,24	0,24
YSZ		Amdry		IN	
		0,22		0,3	

Tabelle 2.8: Poisson-Zahlen ν der WDS-System-Materialien [30, 71]. YSZ: Topcoat aus 7 Gew.% YSZ, Amdry: BC aus Amdry 386, IN: Substrat aus Inconell 738

in Tabelle 2.8 neben der temperaturabhängigen Poisson-Zahl von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ enthalten. Die Relaxation des Topcoats wurde durch einen Norton Ansatz [63]

$$\dot{\epsilon}(T, \sigma) = k_1 \exp\left(-\frac{k_2}{k_B T}\right) \sigma^{k_3} \quad (2.38)$$

zur Beschreibung des sekundären Kriechens, bei dem die Kriechrate $\dot{\epsilon}$ unter festgehaltener Spannung σ zeitlich konstant ist [49], erfasst. In diese Gleichung geht die Temperaturabhängigkeit über einen Arrhenius-Ansatz ein, da die Geschwindigkeit der Molekularbewegungen bei viskoelastischen Prozessen über molekulare Neuordnung und Diffusionsprozesse meist thermisch aktiviert ist [64]. Die Kriechparameter für den Topcoat [39] sind in Tabelle 2.9 gegeben. Die anderen Materialien zeigen deutlich höhere Kriechraten [19, 21, 22].

Parameter	Wert
k_1	$1,05 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-k_3}$
k_2	1,62 eV
k_3	1,3

Tabelle 2.9: Parameter zur Modellierung des Topcoat-Kriechens nach Gleichung 2.38 [39]

3. Experimentelle Methoden

Zur Bestimmung zentraler modellrelevanter Kenngrößen wurden freistehende Schichten und komplette Schichtsysteme zu Testzwecken hergestellt und unter Zyklisierung thermischen Lasten ausgesetzt.

Freistehende BC-Proben wurden in homogenen Temperaturfeldern zyklisiert. Im Anschluss an die thermische Zyklisierung wurden die mittleren Eigenspannungen in den entstandenen Oxidschichten bei Raumtemperatur über photoinduzierte Lumineszenzspektroskopie und die Dicken der Oxidschichten über Bildanalyse ermittelt. Die Elastizitätsmoduli freistehender YSZ-Proben wurden vor und nach thermischer Auslagerung über Dreipunktbiegeversuche bestimmt. Zudem wurden komplette WDS-Systeme unter Temperaturgradient zyklisiert, um experimentelle Referenzwerte für die Lebensdauer zu ermitteln.

3.1 Herstellung der Proben

Die Probenherstellung erfolgte unter Verwendung thermischer Spritzverfahren. Das thermische Spritzen stellt ein Verfahren zur Herstellung wenige μm bis einige mm dicker keramischer und metallischer Funktionsschichten auf Substraten dar. Das Ausgangsmaterial liegt häufig in Form eines Pulvers vor, dessen Partikel in einem Plasmastrahl oder einer Hochgeschwindigkeitsflamme aufgeschmolzen werden und auf dem Substrat bei deutlich niedrigerer Temperatur nach dem Erstarren Schichten mit charakteristischen, von den Prozessparametern abhängigen Mikrostrukturen bilden.

Ein kurzer Überblick über dieses Verfahren wird in dem ersten Unterkapitel gegeben. Im Anschluss werden die Herstellung freistehender BC- und Topcoat-Schichten und die Herstellung kompletter WDS-Systeme beschrieben.

3.1.1 Thermisches Spritzen

Die wesentlichen Kenngrößen des Plasmaspritzverfahrens sind in Abbildung 3.1 in Anlehnung an [72] schematisch dargestellt.

Die Substratoberfläche wird durch Sandstrahlen so präpariert, dass eine hinreichend hohe Rauheit für eine mechanische Verklammerung mit der im Folgenden aufgetragenen Schicht

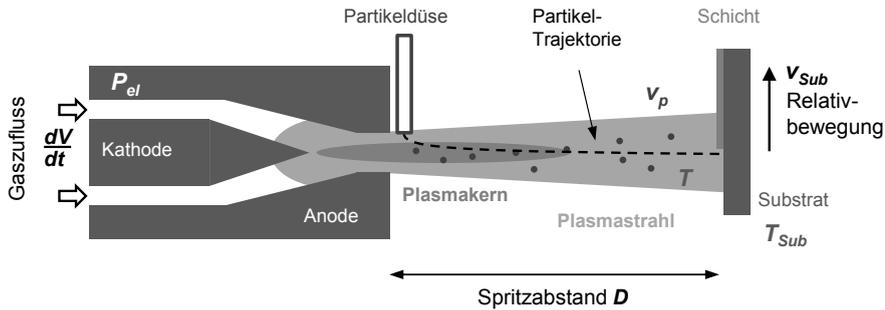


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der wesentlichen Kenngrößen des Plasmaspritzverfahrens. (vgl. [72])

gewährleistet werden kann. Der Plasmastrahl wird in einem Brenner durch Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Anode und Kathode erzeugt. Dem Plasmagas, dessen prozessspezifische Zusammensetzung über einzelne Volumenströme dV/dt eingestellt wird, wird hierbei die elektrische Leistung P_{el} zugeführt. Die geometrischen Spezifikationen des Brenners und der Plasmadüse wirken sich auf die Struktur des Plasmastrahls und des Bereichs mit höchster Temperatur (Plasmakern) aus. Das Ausgangsmaterial wird in Form eines Pulvers oder als Suspension mit gegebener Partikelgrößenverteilung über eine an der Öffnung der Plasmadüse positionierte Partikeldüse in den Plasmastrahl injiziert. Unmittelbar nach Eintritt werden die Partikel aufgeschmolzen und durch den übertragenen Impuls auf das im Spritzabstand D befindliche Substrat beschleunigt. Die Flugzeit ist abhängig von der Masse der Teilchen und dem Spritzabstand und liegt in der Größenordnung $100 \mu\text{s}$.

Eine Klassifizierung der verschiedenen, unter dem Sammelbegriff des thermischen Spritzens zusammengefassten Prozesse ist im Hinblick auf die unterschiedliche Gewichtung der Energietransferprozesse zwischen Plasma und Partikeln möglich. Die Energie wird sowohl in gerichteter Form durch Impulsübertrag mit resultierender, mittlerer Partikelgeschwindigkeit v_p als auch ungerichtet als thermische Energie charakterisiert durch die Plasmatemperatur T , die bei hinreichend langer Präsenz im Plasma im Wesentlichen der Partikeltemperatur entspricht, übertragen. Beim HVOF-Verfahren (*High-Velocity Oxygen-Fuel*) wird durch eine veränderte Gaszusammensetzung ein höherer Impulsübertrag erreicht. Hierbei entsteht kein Plasma. Das Gasgemisch wird verbrannt. VPS- und HVOF-Prozesse bieten sich insbesondere zur Herstellung metallischer Schichten an, da der reduzierte Sauerstoffgehalt in der Umgebung eine Oxidation der Partikel verzögert. In Abhängigkeit von der statistisch verteilten Injektionsposition im Strahl und der Partikelmasse sind eine Vielzahl von Partikeltrajektorien möglich, die eine unterschiedlich lange Flugdauer in den verschiedenen Temperatur- und Impulsbereichen der Fackel aufzeigen. Die Wechselwirkung zwischen Partikeln und Fackel unterliegt somit stochastischen Schwankungen. Der Grad der

Parameter	Co-basierte Proben	Ni-basierte Proben
Sauerstoff/Wasserstoff Verhältnis [slpm]	165/630	155/630
Stickstoff Mantelgas [slpm]	460	430
Spritzabstand [mm]	200	200
Robotergeschwindigkeit [mm/s]	500	500

Tabelle 3.1: Zur Herstellung freistehender BC-Proben verwendete HVOF-Parameter unterteilt nach Zusammensetzung der verwendeten Pulver

Aufschmelzung und die Einschlagposition der Partikel auf dem Substrat variieren.

Das Substrat wird während des gesamten Prozesses auf einer Mindesttemperatur T_{Sub} gehalten, die aufgrund des auftreffenden meandrierenden Fackelstrahls Schwankungen unterliegt. Der Schichtbildungsprozess kann durch Einstellen der Temperaturdifferenz zwischen Partikel und Substrat beeinflusst werden. Das Zentrum der Partikelauftreffzone wird mit der Relativgeschwindigkeit v_{Sub} verschoben.

Beim Auftreffen verflachen die Partikel und bilden Splatlagen mit abhängig von Temperatur, Grad der Aufschmelzung und Partikelgeschwindigkeit charakteristischer Mikrostruktur, die einen unmittelbaren Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Schicht ausübt. Die erforderliche Schichtdicke wird durch Überlagerung mehrerer Splatlagen erreicht.

3.1.2 Herstellung freistehender Schichten

Zur experimentellen Charakterisierung zentraler Eigenschaften von WDS-Systemkomponenten wurden diese freistehend, das heißt aus dem Systemverbund losgelöst in den für die Experimente erforderlichen, geometrischen Spezifikationen hergestellt. Die Herstellungsverfahren freistehender BC-Proben für Thermozyklrierexperimente und freistehender Topcoat-Proben sind in den beiden folgenden Unterkapiteln dargestellt.

3.1.2.1 Herstellung freistehender BC-Schichten

Großflächige (100 mm × 50 mm) und relativ dicke (> 2,8 mm) BC-Schichten wurden auf Stahlsubstraten über das HVOF-Verfahren [73] mit den Parametern in Tabelle 3.1 unter Verwendung eines DJ 2600 Brenners (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) hergestellt.

Die nominelle Zusammensetzung der Ausgangspulver ist in Tabelle 3.2 gegeben. Es handelte sich um ein Co-basiertes (Amdry 9954) und ein Ni-basiertes (Amdry 386) Material (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz).

Die erzeugten Schichten wurden von den Substraten unter Verwendung von Funkenerosion (*Electrical Discharge Machining*, EDM) mit einer resultierenden Schichtdicke von 2 mm abgetrennt. Aus der erhaltenen BC-Schicht wurden freistehende Proben mit einer Grundfläche von 10 mm

3 Experimentelle Methoden

	Co	Ni	Cr	Al	Y	Hf	Si
Co-basiert	Rest	32	21	8	0,5		
Ni-basiert	22	Rest	17	12	0,5	0,5	0,4

Tabelle 3.2: Nominelle Zusammensetzung der Ausgangspulver zur Herstellung Co-basierter und Ni-basierter BC-Schichten in Gew.%

× 10 mm ebenfalls durch Funkenerodieren gefertigt. Die weitere Probenpräparation umfasste die Fertigung von Löchern mit Durchmessern von 1 mm in 2 mm Entfernung zu einem der Probenränder. Die Löcher dienten der Anbringung der Proben am experimentellen Aufbau (Kapitel 3.2.1). Für die Hälfte des Probensatzes wurden die Löcher spanend erzeugt. Die Löcher der restlichen Proben wurden aufgrund der effizienteren Fertigung durch Funkenerosion eingebracht. Letztere Proben werden im Folgenden als EDM-Proben bezeichnet. Ablagerungen nach den Funkenerosion umfassenden Verarbeitungsschritten wurden abgeschliffen. Im Fall der EDM-Proben war dies an den unzugänglichen Innenseiten der erzeugten Löcher nicht möglich.

Zur Herstellung unterschiedlicher Oberflächenrauheiten auf den gegenüberliegenden, großflächigen Probenseiten wurde eine Seite jeder Probe mit 120 grit SiC-Papier, die andere mit 600 grit SiC-Papier präpariert. Vor der thermischen Auslagerung wurden die Proben zunächst eine halbe Minute mit Aceton und daran anschließend eine halbe Minute mit Ethanol in einem Gefäß im Ultraschallbad gereinigt.

3.1.2.2 Herstellung freistehender Topcoat-Schichten

Über atmosphärisches Plasmaspritzen wurde 7 Gew.% YSZ-Pulver (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) auf einem salzbeschichteten Stahlsubstrat mit einem Triplex Pro 210 Brenner abgeschieden [74]. Als APS-Parameter wurden 420 A (alternativ 470 A) Stromstärke, 200 mm Spritzabstand und 20% Förderungsrate verwendet. Die YSZ-Schicht wurde anschließend durch Auflösen der Salzsicht in Wasser abgetrennt. Die Dimensionen der Proben nach Schneiden waren 12 mm × 4 mm × 0,5 mm. Die Porosität der Proben wurde über Bildanalyse zu 14% (respektive 19%) bestimmt.

3.1.3 Herstellung kompletter Wärmedämmschichtsysteme

Die Dimensionierung der zu Zyklrierexperimenten hergestellten, kompletten WDS-Systeme richtet sich nach den Maßen der Teststände. Es wurden zylinderförmige Substrate mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Höhe von 3 mm verwendet, die eine zur Fixierung der Probe in einem Halter erforderliche, auf der Zylindermantelfläche umlaufende Nut und eine Bohrung zur Anbringung eines Thermoelements am Substratzentrum aufwies [75, 76]. Eine der ebenen Substratoberflächen war an den Rändern abgerundet und wurde über VPS mit einem BC aus

Experiment	Temperatur [°C]	Umgebung	EDM-Loch
1	1100	Luft	Nein
2	1050	Luft	Nein
3	1050	Luft + 10 Vol.% H ₂ O	Nein
4	1000	Luft	Ja
5	1000	Luft + 10 Vol.% H ₂ O	Ja
6	950	Luft	Ja

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der experimentellen Parameter der Zyklierung freistehender BC-Proben

Amdry 386-Pulver (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) mit einer Partikelgröße von $d_{50} = 24 \mu\text{m}$ ($d_{10} = 15 \mu\text{m}$, $d_{90} = 36 \mu\text{m}$) beschichtet. Die BC-Schichtdicke betrug $150 \mu\text{m}$. Die Substrat-BC-Systeme wurden thermisch unter Vakuum ausgelagert, um die Anbindung durch Ausbildung einer Interdiffusionszone zu erhöhen. Die mittlere Rauheit der BC-Schichtoberfläche liegt typischerweise im Intervall $R_a = [5 \mu\text{m}, 8 \mu\text{m}]$. Es wurden $400 \mu\text{m}$ dicke Topcoat-Schichten aus 7 Gew.% YSZ-Pulver über APS aufgebracht.

3.2 Thermozyklierung

Die zyklische, thermische Belastung der Proben simuliert den Einsatz von Systemkomponenten oder kompletten Schichtsystemen unter realen Bedingungen. Die Zyklierung unter einem Gradienten hat den grundsätzlichen Vorteil, dass die Oberflächentemperatur wesentlich höher als die Substrattemperatur gesetzt werden kann, ohne dass der Schmelzpunkt des Substrates überschritten wird.

3.2.1 Zyklierung freistehender BC-Proben unter isothermen Bedingungen

Die entsprechend der in Kapitel 3.1.2.1 dargestellten Vorgehensweise hergestellten, freistehenden HVOF-BC-Proben wurden in einem homogenen Temperaturfeld thermisch zyklert. Vor der Thermozyklierung erfolgte keine Auslagerung der Proben. Die Proben wurden mit an den Löchern befestigten Platindrähten an die Halterung des experimentellen Aufbaus angebracht. Die Halterung wurde in den darunter liegenden automatisierten Zyklierofen [77] herabgesenkt und zur passiven Kühlung aus dem Ofen gehoben. Die Parameter zur thermischen Zyklierung der Proben sind in Tabelle 3.3 angegeben.

In jedem der sechs Experimente wurden jeweils vier Co-basierte und vier Ni-basierte freistehende BC-Proben zyklert. Ein Zyklus umfasste eine Stunde bei Hochtemperatur und zehn Minuten Kühlung an Luft. Nach 5, 20, 40 und 100 Zyklen wurde je eine Probe von beiden Materialien aus der Zyklierung genommen. Zu jeder im Parameterraum liegenden Kombination der fünf

Parameter Material, Oberflächenrauheit, Zyklertemperatur, Zyklierungsumgebung und Zyklerdauer existierte somit jeweils eine Probenoberfläche zur anschließenden Charakterisierung.

Um Proben mit abweichendem Oxidationsverhalten identifizieren zu können, wurden die Massen der Proben vor der Zyklierung bestimmt und die Massenänderungen zu den Zeitpunkten, an denen die Experimente zur Probenentnahme unterbrochen wurden, verfolgt. Die Zyklierungen wurden teilweise unter Zugabe von Wasserdampf durchgeführt, weil nachteilige Effekte auf WDS-Lebensdauern bekannt sind, die in einem veränderten Oxidationsverhalten des BCs begründet sein könnten [77–80].

Zwei weitere EDM-Proben wurden vor einer zusätzlichen, nicht unter die sechs Experimente aus Tabelle 3.3 fallenden Zyklierung bei 1000°C bei der gleichen Temperatur für zehn Stunden unter Vakuum ausgelagert, um einen möglichen Effekt auf die Massenzunahme während der Zyklierung nachzuweisen.

3.2.2 Zyklierung kompletter WDS-Systeme unter Temperaturgradienten

Komplette WDS-Systeme, deren Herstellungsverfahren in Kapitel 3.1.3 erläutert ist, wurden unter einem Temperaturgradienten in einer Simulation einer realitätsnahen thermischen Belastungssituation zyklert [75, 81]. Die Vorderseiten der Proben wurden abwechselnd mit einem beweglichen Brenner erhitzt und mit Druckluft gekühlt, während die Rückseiten einer permanenten Kühlung unterlagen. Hierdurch wurde innerhalb der Proben ein Temperaturgradient mit deutlich höherer Oberflächentemperatur erzeugt als aufgrund des Schmelzpunktes des Substrats bei homogenen Temperaturfeldern möglich wäre. Die erhöhten Topcoat-Temperaturen sind insbesondere für thermisch induzierte Prozesse relevant. Wie in der schematischen Darstellung in Abbildung 3.2 gekennzeichnet, wurde die Temperatur am Substratzentrum über ein Thermoelement und an der Oberfläche unter Verwendung eines Pyrometers gemessen.

Die typischen Messdaten in Abbildung 3.2 (a) zeigen eine charakteristische, nahezu stationäre Temperaturverteilung in der zweiten Hälfte der Hochtemperaturphasen. Die Oberflächentemperatur betrug 1400°C. Am Zentrum des Substrats wurden 1050°C gemessen und an der Grenzfläche zwischen BC und Topcoat basierend auf diesen Daten etwa 1096°C berechnet. In den Niedrigtemperaturphasen lag die Zieltemperatur bei 60°C. Aufgrund der beidseitigen Abkühlung stellt sich die homogene Niedrigtemperatur innerhalb etwa einer halben Minute ein. Die Dauer der Heiz- und Kühlphasen waren fünf und zwei Minuten. Der sich in der Hochtemperaturphase ausbildende Temperaturgradient ist in Abbildung 3.2 (b) über die Höhe zwischen den Messpositionen dargestellt.

Der bei der Thermozyklierung vorherrschende Versagenstyp war Topcoat-Abplatzung infolge von spannungsinduziertem Rissfortschritt im Topcoat in der Nähe zum BC-Interface [27]. Als Kriterium für Versagen der Schichtsysteme wurde das Abplatzen der Topcoat-Schicht über mehr als 30% der BC-Oberfläche verwendet [75]. Aus Schallemissionsmessungen einer an der gleichen Apparatur durchgeführten Studie [76] war bekannt, dass Rissfortschritt in erster Linie während

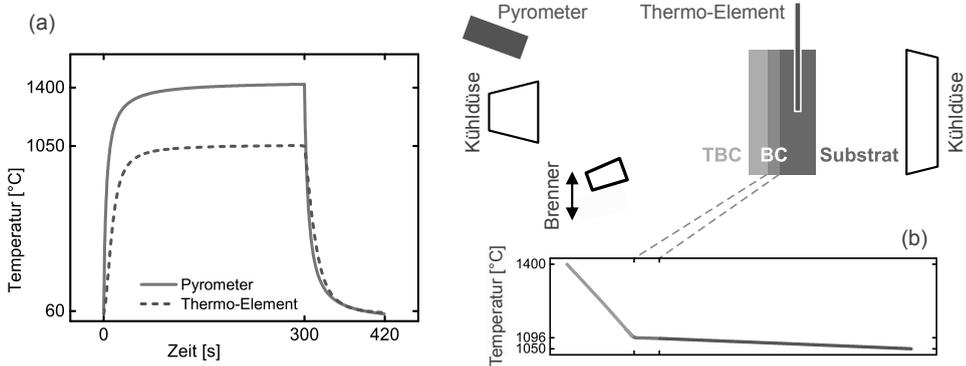


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus eines Zyklierstandes (vgl. [81]). Der Brenner ist beweglich und wird während der Heizphase auf die Probenoberfläche gerichtet. Eine Messung der Temperaturen erfolgte an der Oberfläche unter Verwendung eines Pyrometers und am Substratzentrum über ein Thermoelement. (a) Typischer Temperaturverlauf an den beiden Messpositionen in einem (5 min/2 min)-Zyklus. Die Kühlrate an der Probenoberfläche liegt unmittelbar zu Beginn der Kühlphase in der Größenordnung von 100 K/s. (b) Durch die beiden unterschiedlichen Temperaturen an den beiden Messpositionen erzeugter, stationärer Temperaturgradient in der Hochtemperaturphase als Funktion der Höhenposition zwischen den beiden Messpositionen.

der Niedrigtemperaturphasen während des raschen Abkühlvorgangs stattfand.

3.3 Weitergehende Charakterisierung der Proben

Die Lebensdauern kompletter WDS-Systeme wurden in den in Kapitel 3.2.2 dargestellten Thermozyklirexperimenten ermittelt. Die weitergehende experimentelle Charakterisierung der kompletten WDS-Systeme und verschiedener Teilsysteme erfolgte mit dem Ziel, Modellierungsparameter zu bestimmen und Modellierungsergebnisse auf Grundlage eines Vergleichs zu validieren. Die experimentellen Methoden zur Charakterisierung der freistehenden Topcoat- und BC-Proben sind in den folgenden Unterkapiteln dargestellt.

3.3.1 Messung des Topcoat-Elastizitätsmoduls

Die den Messungen der Elastizitätsmoduli der freistehenden YSZ-Proben (Kapitel 3.1.2.2) zu Grunde liegende Methode der Dreipunktbiegeversuche wird im Folgenden kurz dargestellt.

Die Topcoat-Proben wurden in einem Dilatometer (Setsys 16/18, Setaram Instrumentation, Caluire, Frankreich) bei unterschiedlichen Temperaturen über verschiedene Dauern ausgelagert. Die verwendete Heizrate betrug 20 K/min, so dass der Hauptbeitrag zum Sinterverhalten der stationären Hochtemperaturphase zugeordnet werden konnte. Die Messung der E-Moduli vor

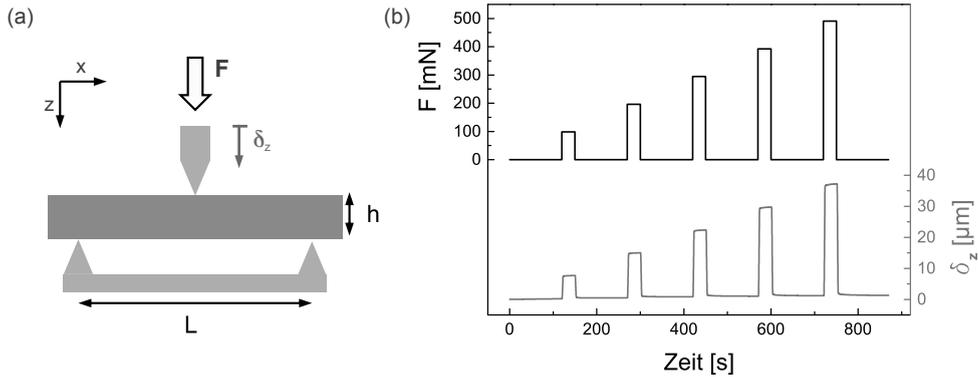


Abbildung 3.3: (a) Schematische Darstellung des Dreipunktbiegeversuchs. (b) Typische Messkurven der zentral liegenden vertikalen Verschiebung δ_z in Korrelation zur aufgebracht Kraft F . Anhand des Diagramms wurden die Wertepaare (F, δ_z) zur Berechnung des E-Moduls bestimmt.

und nach thermischer Auslagerung erfolgte bei Raumtemperatur. Abbildung 3.3 (a) gibt hierzu eine schematische Darstellung.

Direkte Messgröße war die Durchbiegung δ_z der Probe entlang der Kraftrichtung durch Positionsbestimmung der Kante, die der Kraftübermittlung diente. Eine typische Messkurve ist in Abbildung 3.3 (b) dargestellt. Die nach den jeweiligen Unterbrechungen der thermischen Auslagerung ausgeführten Messprogramme wurden im Hinblick auf die Definition der Lasten und Belastungsdauern individuell gewählt. Zwischen den einzelnen Lastschritten lagen belastungsfreie Zeitintervalle.

Die repräsentativen Werte der Probendurchbiegung wurden aus den Schnittpunkten der Verlängerungen der Lastplateaus und der ansteigenden Flanken ermittelt (Abbildung 3.3 (b)). Es ergaben sich Wertepaare aus der extern vorgegebenen Kraft F und der Durchbiegung der Probe δ_z . Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls einer Probe wurden diese Wertepaare (F, δ_z) durch lineare Regression zur Bestimmung der mittleren Steigung $\partial F / \partial \delta_z$ genähert. Diese wurde in der im Folgenden hergeleiteten Formel zur Berechnung des E-Moduls benötigt.

Betrachtet wird eine quaderförmige Probe der Höhe h und Breite b . Entsprechend Abbildung 3.3 (a) sei L der Abstand der beiden Auflagepunkte. Das zur mathematischen Beschreibung verwendete Koordinatensystem befindet sich im Schwerpunkt des geometrischen Körpers. Die z -Achse zeigt in Richtung der Schwerkraft. Die unter Belastung auftretenden Spannungen sind gegeben durch

$$\sigma_{xx} = \frac{M_y}{I_{yy}} z \quad (3.1)$$

mit

$$M_y(x) = \left(\frac{L}{2} - |x| \right) \frac{F}{2} \quad (3.2)$$

als Drehmoment einer Rotation um die y -Achse und

$$I_{yy} = \int_A z^2 dA = \int_{-h/2}^{h/2} \int_{-b/2}^{b/2} z^2 dy dz = \frac{bh^3}{12} \quad (3.3)$$

als entsprechendem Trägheitsmoment. Mit der Dehnung ϵ_{xx} des Körpers in x -Richtung, die sich aus dem Produkt der zweiten Ableitung der Biegelinie und der z -Koordinate ergibt [82], folgt

$$E = \frac{\sigma_{xx}}{\epsilon_{xx}} = \frac{\left(\frac{L}{2} - |x| \right) \frac{6Fz}{bh^3}}{\left(\frac{L}{2} - |x| \right) \frac{24\delta_z z}{L^3}} \quad (3.4)$$

so dass die Berechnung des E-Moduls über

$$E = \frac{L^3}{4bh^3} \frac{F}{\delta_z} \quad (3.5)$$

gegeben ist, sofern die Bedingung kleiner Deformationen erfüllt ist.

Die Sinterfaktoren ergaben sich entsprechend Gleichung 2.23 aus dem Quotienten der E-Moduli nach Auslagerung und des E-Moduls der nicht ausgelagerten Proben.

3.3.2 Bestimmung der BC-Topographie

Die VPS-BC-Oberflächen (Kapitel 3.1.3) wurden mit einem konfokalen Lasermikroskop (VK-9700K, Keyence, Neu-Isenburg) vermessen. Die Oberflächentopographien und abgeleiteten Rauheitsparameter wurden mit einer lateralen Auflösung von 0,28 μm und einer vertikalen Auflösung von 50 nm ermittelt. Großflächige Oberflächenscans wurden mit einer Unterteilung der Oberfläche in 282 $\mu\text{m} \times 211 \mu\text{m}$ große Teilbereiche durchgeführt.

Die unterschiedlich präparierten Oberflächen der freistehenden HVOF-BC-Proben (Kapitel 3.1.2.1) wurden unter Verwendung eines Weißlichttopographen (CT350T, cyberTechnologies GmbH, Ingolstadt) über die Oberflächenrauheitsparameter charakterisiert.

3.3.3 TGO-Schichtdickenmessung

Die Dicken der TGO-Schichten auf den freistehenden HVOF-BC-Proben (Kapitel 3.1.2.1) wurden nach Thermozyklierung (Kapitel 3.2.1) über Bildanalyse basierend auf REM-Aufnahmen von Probenquerschnitten unter Verwendung der Software ImageJ (National Institutes of Health, Bethesda, USA) bestimmt. Die REM-Aufnahmen wurden sowohl am Oak Ridge National Laboratory mit einem Hitachi S4800 (Hitachi Europe GmbH, Düsseldorf) als auch in Jülich mit einem Zeiss Gemini Ultra 55 (Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen) erstellt. Die Vergleichbarkeit der Aufnahmen von beiden Geräten wurde an vier Probenquerschnitten verifiziert. Es wurden keine signifikanten Abweichungen festgestellt.

Je Oberflächenquerschnitt wurden über die gesamte Länge verteilt acht Aufnahmen herangezogen, auf denen die TGO-Dicken senkrecht zur BC-Oberfläche an acht festgelegten, äquidistanten Positionen unabhängig von Mikrostruktureigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Schicht gemessen wurden. Die Vergrößerung der REM-Aufnahmen wurde so gewählt, dass der systematische Fehler bei der Bildanalyse klein war und gleichzeitig ein Bildausschnitt vorlag, in dem die äquidistant definierten Messpositionen hinreichend weit für die Bestimmung eines statistisch repräsentativen Mittelwerts auseinander lagen.

3.3.4 TGO-Spannungsmessung

Die photoinduzierte Lumineszenzspektroskopie (*Photo-Stimulated Luminescence-Spectroscopy*, PSLS) stellt ein Verfahren zur zerstörungsfreien Messung der Spannungszustände durch Anregung spannungsabhängiger, elektromagnetischer Übergänge in Chrom-Substitutionsionen in einer Aluminiumoxidmatrix dar [83].

Die mittleren Eigenspannungen der auf den zyklerten HVOF-BC-Proben (Kapitel 3.2.1) entstandenen Oxidschichten, deren Dicken nach Kapitel 3.3.3 bestimmt wurden, wurden bei Raumtemperatur über PSLS ermittelt. Der hohe α -Al₂O₃-Gehalt der TGO-Schichten ermöglichte eine Untersuchung der Eigenspannungen durch Spektrometrie unter Nutzung des piezospektroskopischen Effektes, aufgrund dessen das Lumineszenzspektrum spannungsinduzierten Verschiebungen unterliegt. Das Lumineszenzsignal der Cr³⁺-Substitutionsionen in der Aluminiumoxidschicht hängt von dem Spannungszustand in der Schicht ab. Die PSLS wurde mit dem experimentellen Aufbau [84] am Oak Ridge National Laboratory durchgeführt. Abbildung 3.4 zeigt in Anlehnung an [85] den schematischen Aufbau zur gleichzeitigen Anregung der Ionen und Messung der Lumineszenzspektren.

Die wesentlichen Spezifikationen dieses Aufbaus werden im Folgenden kurz dargestellt. Ein Argon-Ionen-Laser (Innova 308c, Coherent, Inc., Santa Clara, USA) mit einer Wellenzahl von gerundet 19436.4 cm⁻¹ (514.5 nm Wellenlänge) wurde zur Anregung der Chrom-Ionen verwendet. Die Aufnahme der Lumineszenzspektren erfolgte in dem Wellenzahlintervall [14220 cm⁻¹, 14560 cm⁻¹] mit einer Raman-Microprobe (Dilor XY800, JY, Inc., Edison, USA) bei Raumtemperatur. Es wurden jeweils elf Messungen mit 5 s Erfassungszeit entlang eines Linienscans mit 5 mm Länge auf den einzelnen BC-Oberflächen durchgeführt. Der Anregungslaserstrahl wurde zur Messung der mittleren Spannung defokussiert. Sein Durchmesser betrug auf den Probenoberflächen näherungsweise 500 μ m, so dass eine Vielzahl von Körnern angeregt wurde. Die angeregten Ionen re-emittieren in mehreren Schritten Photonen bis sie in den Grundzustand zurückkehren.

Die Lumineszenzspektren stammten von den über die komplette Schichtdicke verteilten Cr³⁺-Ionen, da keine weiteren Ionen auf die Anregung reagierten [86] und die Intensität des Lasers nicht vermindert wurde. Die Experimente wurden bei niedrigen Laserleistungen durchgeführt, um ein Aufheizen der Proben und eine Beeinflussung der Messung aufgrund der hohen Tempe-

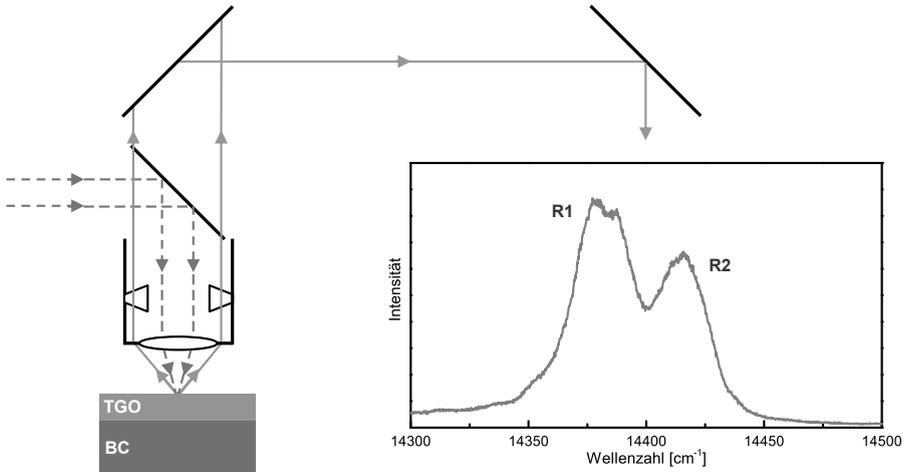


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Aufbaus der optischen Elemente zur Messung der Spannung über Lumineszenzspektroskopie (vgl. [85]) und typisches Doppel-Peak-Spektrum (R₁,R₂) in dem für Cr³⁺-Ionen in einer α-Al₂O₃-Matrix charakteristischen Wellenzahlbereich

ratur sensitivität [87] zu verhindern.

Die Peak-Position ν_p des R2-Peaks (Abbildung 3.4) korreliert im Gegensatz zum in der Intensität höher liegenden R1-Peak linear mit dem Spannungszustand des emittierenden Kristallsystems [87]. Diese Peak-Position ν_p wurde aus dem Lumineszenzspektrum durch die Kurvenanpassung eines Pseudo-Voigt Doppel-Peak-Profiles über

$$I(\nu) = I_0 \left(r \exp \left(-\frac{4 \ln 2}{\sqrt{2}} \left(\frac{\nu - \nu_p}{b} \right)^2 \right) + (1 - r) \frac{1}{\left(1 + 4 \frac{\nu - \nu_p}{b} \right)^2} \right) \quad (3.6)$$

extrahiert. Die Parameter der Kurvenanpassung repräsentieren die Intensität I_0 , Peak-Breite b und den relativen Anteil r des in dem Pseudo-Voigt-Profil enthaltenen Gauß-Profiles im Vergleich zum über den Faktor $(1 - r)$ komplementär gewichteten Lorentz-Profiles. Darüber hinaus wurde der Beitrag des θ -Al₂O₃-Spektrums [88] über eine lineare Funktion mit Steigung und Achsenabschnitt als zusätzlichen Parametern berücksichtigt. Die Anpassung eines Profils an Messwerte ist beispielhaft in Abbildung 3.5 dargestellt.

Die für die Bestimmung des Spannungszustandes relevante R2-Peak-Verschiebung wurde über einen Vergleich der extrahierten Peak-Position ν_p mit einer Referenzposition erhalten. Diese Referenz-Peak-Position ν_0 wurde mit demselben Setup an als spannungsfrei angenommenem Aluminiumoxid-Pulver (NIST SRM 676a) [89], in dem die Substitutions-Chrom-Ionen in ausreichend hoher Konzentration vorkommen, ermittelt. Abbildung 3.5 verdeutlicht diesen Zusam-

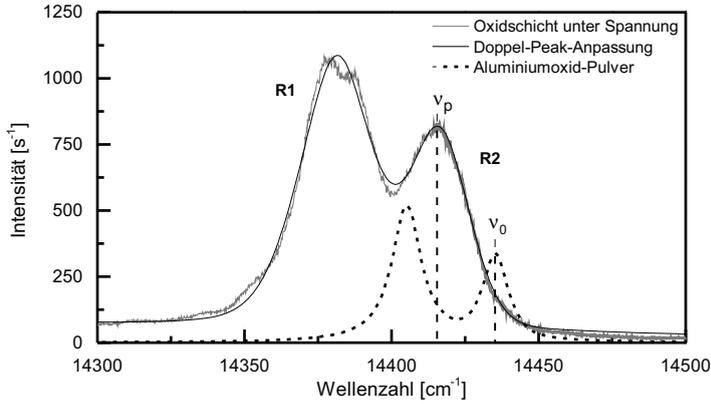


Abbildung 3.5: Prinzipielle Vorgehensweise zur Bestimmung der Peak-Verschiebung des R2-Peaks in einer Oxidschicht unter Spannung über einen Vergleich mit dem Spektrum einer Messung an spannungsfreiem Aluminiumoxid-Pulver. An die Messdaten wurden Doppel-Peak-Profile angepasst, um die Peak-Positionen ν_p bzw. ν_0 zu erhalten.

menhang. Ferner zeigt sich in dem Diagramm deutlich der Einfluss des θ - Al_2O_3 -Beitrags zu dem Gesamtspektrum, der im Spektrum des α - Al_2O_3 -Pulvers nicht auftritt. Die spannungsinduzierte Peak-Verschiebung $\Delta\nu = \nu_p - \nu_0$ des R2-Peaks folgt nach [83] aus

$$\Delta\nu = \Pi_{ij}\sigma_{ij} \quad (3.7)$$

wobei Π_{ij} den piezospektroskopischen Tensor der R2-Linie [87] darstellt. Falls die c-Achse der Aluminiumoxid-Kristalle senkrecht zur BC-Grenzfläche ausgerichtet ist, ist die mittlere bi-axiale Spannung in der TGO-Schicht folglich gegeben durch

$$\sigma = \frac{\Delta\nu}{\Pi_{11} + \Pi_{22}} \quad (3.8)$$

Liegt hingegen eine polykristalline TGO-Schicht ohne Vorzugsrichtung der Kristallorientierung vor, wird zur Berechnung der mittleren Peak-Verschiebung über die zufällig orientierten Körner integriert und es ergibt sich nach [83]

$$\overline{\Delta\nu} = \frac{1}{3}\Pi_{ii}\sigma_{jj} \quad (3.9)$$

Aufgrund der niedrigen Rauheitswerte ist die Normalspannung senkrecht zu den Grenzflächen σ_{33} entscheidend kleiner als die Komponenten in dieser Bezugsebene σ_{11} und σ_{22} . In diesem Fall ist die mittlere bi-axiale Spannung $\bar{\sigma}$ unter der Annahme identischer Spannungskomponenten in der Ebene $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ folglich durch

$$\bar{\sigma} = \frac{3 \overline{\Delta\nu}}{2 \overline{\Pi_{ii}}} \quad (3.10)$$

gegeben. Neben der experimentell durch das Defokussieren des Anregungsstrahls realisierten Mittelung wurde bei der Auswertung zudem auf Grundlage der elf Einzelmessungen und Kurvenanpassungen die mittlere Verschiebung des R2-Peaks zur Berechnung eines experimentellen Spannungsmittelwertes verwendet. Die gemessene Spannung ist somit der auf das komplette über den Linienscan erfasste TGO-Volumen bezogene Mittelwert.

4. Experimentelle Ergebnisse

Die experimentellen Ergebnisse dienen primär einer Überprüfung modellrelevanter Annahmen und der Zusammenstellung von Materialparametern und Referenzwerten, die zu einer Validierung der Ergebnisse auf theoretischer Ebene herangezogen werden.

Die parametrisierte Beschreibung des Sinterfaktors und die Bestimmung der Rauheitsparameter sowie die Aufnahme der BC-Topographien werden in den ersten beiden Unterkapiteln behandelt. Die Resultate der PSLS-Messung als Funktion der TGO-Dicke sind Gegenstand des anschließenden Kapitels. Abschließend werden die experimentell erfassten Lebensdauern von kompletten WDS-Systemen präsentiert.

4.1 Effekt der thermischen Behandlung auf den Elastizitätsmodul des Topcoats

Die Elastizitätsmoduli von freistehenden YSZ-Proben (Kapitel 3.1.2.2) wurden im Rahmen einer anderen Dissertation [74] vor und nach thermischer Auslagerung in Dreipunktbiegeversuchen (Kapitel 3.3.1) gemessen, um die Sinterfaktoren $E(T, t)/E_0$ entsprechend Gleichung 2.23 zu bestimmen. Die Werte sind als Funktion der Temperatur und der Zeit in Abbildung 4.1 zusammen mit der angepassten Kurve dargestellt.

Zur empirischen Beschreibung der Zunahme des E-Moduls durch Sintern wurde $E_0 = 20$ GPa als

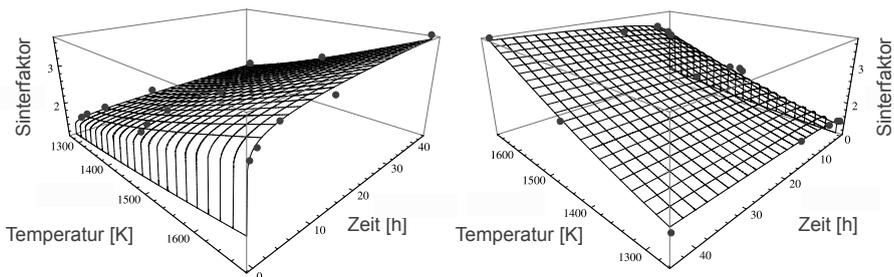


Abbildung 4.1: Experimentell bestimmte Sinterfaktoren als Funktion der Zeit und Temperatur (Datenpunkte [74]) und entsprechend Gleichung 2.23 angepasste Flächen aus zwei Perspektiven

Parameter	Formelzeichen	Ermittelter Wert
Vorfaktor	D_{SF}	236 $s^{-p_{SF}}$
Aktivierungsenergie	F_{SF}	0,74 eV
Exponent	p_{SF}	0,097

Tabelle 4.1: Durch Anpassung von Gleichung 2.23 an die Messwerte zum Sinterfaktor ermittelte Parameter

Mittelwert der gemessenen E-Moduli vor Auslagerung verwendet und ein Bulk-Modul von $E_\infty = 200$ GPa angenommen [35, 58]. Für die verbleibenden Parameter ergaben sich die in Tabelle 4.1 dargestellten Werte für die theoretische Beschreibung des Sinterverhaltens.

In Bezug auf die Zeitabhängigkeit des Sinterns ist festzuhalten, dass eine deutliche Abweichung von in anderen Modellen [24, 27, 35] verwendeten Parametern $0,2 \leq p \leq 0,5$ vorliegt. Die vorliegenden YSZ-Schichten zeigen demgegenüber ein verzögertes Sinterverhalten. Im Vergleich zu den in der Ausgangsversion des Modells [27] verwendeten Parametern ist die Temperaturabhängigkeit aufgrund der niedrigeren Aktivierungsenergie F_{SF} kleiner. Der Vorfaktor D_{SF} weicht aufgrund unterschiedlicher F_{SF} - und p_{SF} -Werte ebenfalls signifikant ab.

Die Daten zur E-Modul-Zunahme, die bei der Ausgangsversion des Modells [27] als Grundlage der empirischen Beschreibung verwendet wurden, deuten ein schnelleres Sinterverhalten an. Die Bestimmung dieser Daten erfolgte über Vierpunktbiegeversuche an YSZ-Proben, die mit einem Triplex I Brenner (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) hergestellt wurden [90]. Da in der zitierten Messreihe ein Triplex Pro 210 Brenner verwendet wurde [74], liegt möglicherweise eine andere und hier verwendete Mikrostruktur und aufgrund dessen ein anderer E-Modul der freistehenden YSZ-Schicht vor. Daneben besteht die Möglichkeit, dass die Abweichungen bei den Ergebnissen der E-Modul-Messungen durch die Verwendung einer anderen experimentellen Methode begründet sind.

4.2 Charakterisierung der BC-Probenoberflächen

Die mittleren Rauheitsparameter, die nach Kapitel 3.3.2 für die unterschiedlich präparierten Oberflächen freistehender HVOF-BC-Proben (Kapitel 3.1.2.1) über Weißlichtprofilometrie und für die VPS-BC-Proben als Komponenten kompletter WDS-Systeme (Kapitel 3.1.3) über Lasermikroskopie bestimmt wurden, sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Die Tabelle stellt die Mittelwerte der mittleren Rauheit S_a (Gleichung 2.29) als reinem Amplitudenparameter und des *root-mean-square*-Gradienten S_{dq} (Gleichung 2.30) als Hybridparameter zur Charakterisierung des Zusammenhangs der Amplituden- und Wellenlängeninformationen der Oberflächentopographie zusammen.

Unabhängig von der Bestimmung der Rauheitsparameter wurden zur detailgetreuen Reproduk-

	Freistehende BC-Proben		BC-Proben (WDS)
	120 grit	600 grit	
S_a [μm]	0,67	0,19	5,8
S_{dq}	0,131	0,057	2,38

Tabelle 4.2: Mittlere gemessene Oberflächenparameter der freistehenden BC-Proben und der VPS-BC-Proben als Komponenten kompletter WDS-Systeme

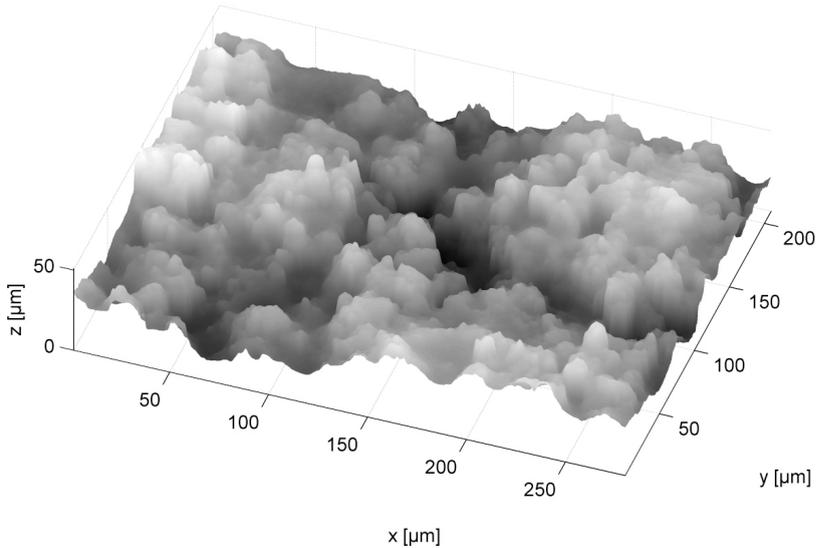


Abbildung 4.2: Messdaten zu einem der Teilbereiche eines Oberflächenscans. Die Dimensionen der Grundfläche in der xy -Ebene sind $282 \mu\text{m} \times 211 \mu\text{m}$. Auf der Grundlage dieser Daten wurde das FE-Modell in Abbildung 2.12 erstellt.

tion der BC-Topographie (Kapitel 2.3.2.2) Teilbereiche einer großflächigen Messung an den VPS-BC-Proben verwendet. Abbildung 4.2 stellt beispielhaft einen Teilbereich dar, dessen Grundfläche in der xy -Ebene die Dimensionen $282 \mu\text{m} \times 211 \mu\text{m}$ aufweist. Auf der Grundlage dieser Daten wurde das FE-Modell in Abbildung 2.12 erstellt.

4.3 Thermische Zyklierung freistehender BC-Proben

Die Massenzunahme der freistehenden BC-Proben (Kapitel 3.1.2.1) aufgrund der Oxidation an den Oberflächen ist in der aktuellen Studie nicht entscheidend. Die entsprechenden Daten werden nicht näher analysiert, weil sie in erster Linie erfasst wurden, um abweichendes Oxi-

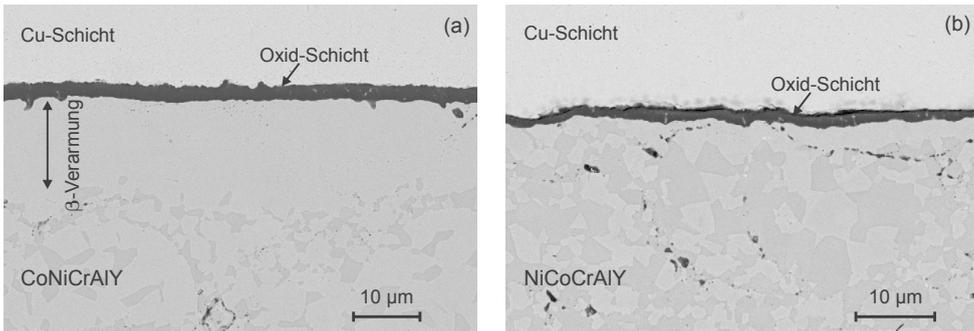


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen der polierten Querschnitte (a) der 600-grit-Oberfläche einer CoNiCrAlY- und (b) der 120-grit-Oberfläche einer NiCoCrAlY-Probe, die bei 1100°C für 20 Stunden an Luft zyklert wurden. Die Kupferschicht wurde aufgrund des deutlicheren Kontrastes zur einfacheren Identifizierung der Oxidschichten aufgebracht. Die Co-basierte Probe weist aufgrund des niedrigeren Aluminiumgehalts eine ausgeprägtere β -Verarmungszone auf.

dationsverhalten identifizieren zu können und die assoziierten Proben zu früheren Zeitpunkten aus der Zyklierung zu nehmen (Kapitel 3.2.1). Innerhalb der einzelnen Messreihen wurden keine signifikanten Abweichungen bei der Überwachung der Massenänderungen festgestellt.

Eine Ausnahme stellt die in Kapitel 4.3.1 diskutierte Betrachtung der EDM-Proben dar. Die erste Zyklierung mit diesen Proben (Tabelle 3.3) wurde aufgrund des ersten Auftretens der gesteigerten Massenzunahme nach 60 statt nach 100 Stunden beendet. Der nicht erwartete Einfluss der EDM-Bohrungen auf das Oxidationsverhalten in Form einer erhöhten Oxidationsrate spiegelt sich auch in den Daten zu den Oxidschichtdicken wieder, die Gegenstand des ersten Unterkapitels sind.

Ein Einfluss der Proben-Verunreinigung durch den im Rahmen der Präparation ausgeführten EDM-Prozess auf die Ergebnisse der PSLM-Messungen ist nicht zu erwarten, da ausschließlich die Lumineszenzspektren der Cr^{3+} -Ionen in den entstandenen Aluminiumoxidschichten erfasst werden. Die Effekte der Parameter der thermischen Zyklierung auf die Eigenspannungen in den Aluminiumoxidschichten der CoNiCrAlY- und NiCoCrAlY-BC-Proben werden im zweiten Unterkapitel diskutiert.

4.3.1 Oxidschichtwachstum

Das Oxidschichtwachstum wird im Folgenden anhand der Schichtdicken der während der Zyklierung entstandenen Oxidschichten quantifiziert. Beispielhafte REM-Aufnahmen der polierten Querschnitte sind in Abbildung 4.3 in der Vergrößerung, die auch zur Bildanalyse nach Kapitel 3.3.3 verwendet wurde, dargestellt.

Die gemessenen Dicken der TGO-Schichten sind in Abbildung 4.4 über die Mittelwerte der

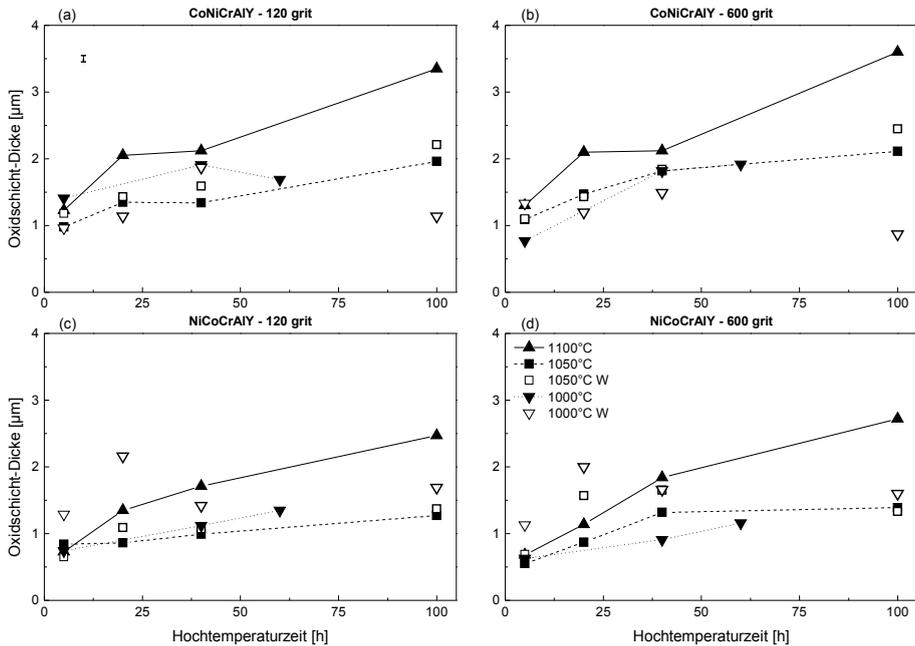


Abbildung 4.4: Ergebnisse der Messung der TGO-Dicken unter Angabe des Messreihen übergreifend größten mittleren Fehlers des Mittelwerts in (a) zur Einordnung der Messgenauigkeit. Die Abkürzung W kennzeichnet die Ergebnisse zu den unter Zugabe von Wasserdampf zyklerten Proben.

64 Einzelmessungen für jede Probenoberfläche als Funktion der Hochtemperaturzeit zusammengestellt. Die entsprechenden mittleren Fehler der Mittelwerte sind grundsätzlich kleiner als die Symbolgröße und durch den Messreihen übergreifend größten Fehlerbalken, der für die rauere Seite der Co-basierten Proben vorliegt, in Abbildung 4.4 (a) charakterisiert. Zur übersichtlichen Datenzusammenstellung werden die Ergebnisse nach Materialzusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit getrennt dargestellt.

Die wesentlichen Merkmale der erhaltenen Daten sind folgende:

- Die Co-basierten Proben zeigen gegenüber den Ni-basierten Proben ein leicht schnelleres TGO-Wachstum.
- Die Verläufe für die 120 grit und 600 grit Oberflächen sind ähnlich. Ein Einfluss der Topographie auf das Oxidschichtwachstum lässt sich in Bezug auf die beiden in den Experimenten erfassten Werte nicht feststellen. Ein möglicher Oberflächeneffekt kann aufgrund des relativ geringen Rauheitsunterschiedes (Tabelle 4.2) nicht aufgelöst werden.

- Die Dicken der Oxidschichten auf den EDM-Proben (Zyklierung bei 1000°C) sind trotz der niedrigeren Temperatur vergleichbar mit den Dicken, die für die nächsthöhere Temperatur festgestellt wurden.
- Ein eindeutiger Atmosphärenereffekt kann nicht festgestellt werden, da die Streuung der Messdaten höher war als die bei einem Vergleich der Messdaten der beiden Zyklierungsumgebungen beobachteten Unterschiede. Für die Ni-basierten Proben wurden dickere Oxidschichten nach Zyklierung unter Zugabe von Wasserdampf gemessen.

Jede Probenoberfläche trug mit einem Datenpunkt zu dieser Abbildung bei. Die zeitliche Entwicklung der TGO-Schichtdicken kann somit nicht einer individuellen Probe zugeordnet werden. Es handelt sich vielmehr um mehrere unabhängig gewachsene Oxidschichten. Dass die einzelnen Kurven nicht durchgängig monotone Steigungen aufweisen, kann auf diese Zusammensetzung der Datensätze zurückgeführt werden.

Für die bei 950°C zyklerten Proben wurden keine Schichtdickenbestimmungen durchgeführt, weil die geringen Intensitäten bei der Spektrometrie bereits angedeutet hatten, dass die TGO-Schichten eine für die Bildanalyse zu geringe Schichtdicke aufweisen.

Der Temperatureffekt auf die TGO-Dicke wird durch abweichendes Oxidationsverhalten der bei 1000°C zyklerten EDM-Proben überlagert. Entgegen der Erwartung erfolgt das Wachstum der TGO-Schichten bei diesen Proben grundsätzlich schneller, obwohl die Temperatur kleiner ist als in den anderen drei Experimenten.

Der Effekt der gesteigerten Oxidationsraten der EDM-Proben kann vermutlich auf eine Verunreinigung der Proben im dielektrischen Fluid zurückgeführt werden, das während der Funkenerosion zum Einsatz kam. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden zusätzlich die zuvor ausgelagerten Proben (Kapitel 3.2.1) zyklert. Nach Auslagerung wurde ein flächenspezifischer Massenverlust nach Tabelle 4.3 festgestellt, der die Annahme dahingehend stützt, dass zuvor vermutlich Fremdmaterial innerhalb der Probe vorhanden war. Das Fremdmaterial wurde während der Auslagerung aufgrund des Unterdrucks aus den Proben entfernt, deren mittlere Porosität über Bildanalyse von mehr als 200 repräsentativen Lasermikroskop-Aufnahmen zu 3,4% bestimmt wurde. Die Massenzunahmen aufgrund von Oxidation waren mit denen für den ersten Satz von Proben ohne EDM-Löcher konsistent und unterschieden sich deutlich von den Massenzunahmen der EDM-Proben, die vor Zyklierung nicht ausgelagert wurden.

Der statistische Messfehler bei der Bestimmung der Massenänderungen Δm pro Probenoberfläche A betrug $\Delta(\Delta m/A) = 0,03 \text{ mg cm}^{-2}$.

Die Zyklieratmosphäre wies keinen signifikanten Effekt auf die TGO-Dicke der bei 1050°C zyklerten Proben auf, die nicht durch mögliche EDM-bedingte Effekte beeinträchtigt waren. Werden die Proben, deren Zyklieparameter ausschließlich im Hinblick auf die Zyklierungsumgebung variierten, separat miteinander verglichen, stellt sich heraus, dass die TGO-Dicke in der Mehrzahl der Fälle nach Zyklierung unter Zugabe von Wasserdampf größer war.

	Flächenspezifische Massenänderung [mg cm ⁻²]		
	nach Auslagerung	nach Zyklierung	
		ausgelagert	nicht ausgelagert
Co-basierte Probe	-0,88	1,06	1,92
Ni-basierte Probe	-1,18	0,26	1,21

Tabelle 4.3: Massenverlust der EDM-Proben nach zehnstündiger Auslagerung bei 1000°C und Massenzunahme während der anschließenden Zyklierung nach 20 Stunden im Vergleich mit der Massenzunahme der nicht ausgelagerten EDM-Proben

Parameter	Formelzeichen	Standardwert
Vorfaktor	D_{TGO}	$4,45 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-p_{TGO}}$
Aktivierungsenergie	F_{TGO}	0,81 eV
Exponent	p_{TGO}	0,3

Tabelle 4.4: Aus den Daten zu den Oxidschichtdicken der Ni-basierten Proben ermittelte Parameter zur empirischen Beschreibung des TGO-Wachstums nach Gleichung 2.22

Eine Bestimmung der Parameter in Gleichung 2.22 wurde repräsentativ unter Verwendung der Daten zu den Ni-basierten Proben durchgeführt. Hierbei wurden die in Tabelle 4.4 angegebenen Werte ermittelt.

Im Vergleich zu den Modellparametern in Tabelle 2.2 ergeben sich basierend auf der neu bestimmten Parametrisierung niedrigere TGO-Dicken. Dies liegt darin begründet, dass das Wachstum der Oxidschicht auf den Oberflächen freistehender Proben nicht mit dem Wachstum am Interface zu einem keramischen Topcoat vergleichbar ist. Bei einer thermischen Aktivierung des Oxidschichtwachstums mit Topcoat zeigen sich höhere Oxidationsraten [78]. Aus diesem Grund wurden die im Modell verwendeten Parameter nicht durch die neu ermittelten Parameter für das Oxidschichtwachstum ohne Topcoat ersetzt.

4.3.2 Oxidschicht-Eigenspannungen

Die Ergebnisse der PSLS-Messungen (Kapitel 3.3.4) sind umgerechnet auf die mittleren, biaxialen Spannungen nach Gleichung 3.10 in Abbildung 4.5 unter Angabe der mittleren Fehler der Mittelwerte als Funktion der gemessenen TGO-Dicken (Abbildung 4.4) dargestellt.

Analog zu Abbildung 4.4 sind die Daten in vier getrennten Diagrammen wiedergegeben. Die TGO-Schichten befinden sich nach Abkühlen unter Druckspannung. Als grundsätzlicher Trend steigen die Eigenspannungen bei zunehmender TGO-Dicke entweder leicht an oder bleiben konstant. Ausnahmen stellen die Co-basierten Proben mit rauerer Oberfläche (Abbildung 4.5 (a))

4 Experimentelle Ergebnisse

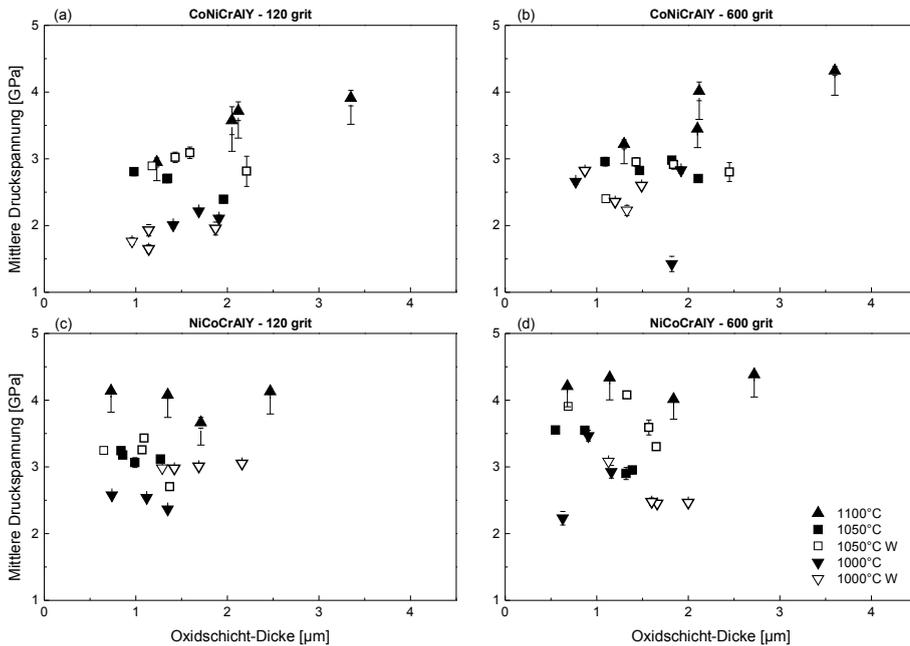


Abbildung 4.5: Gemessene Eigenspannungen innerhalb der Al_2O_3 -Schicht als Funktion der gemessenen mittleren TGO-Dicke aus Abbildung 4.4. Der aus der Umrechnung der unmittelbar gemessenen Frequenzverschiebungen auf die mittleren Spannungen resultierende, systematische Fehler ist repräsentativ für die Messreihe der bei 1100°C zyklerten Proben dargestellt. Die Abkürzung W deklariert die Proben, die unter Wasserdampf zyklert wurden.

und die Ni-basierten Proben mit niedrigerer Oberflächenrauheit (Abbildung 4.5 (d)) dar, die beide bei 1050°C zyklert wurden.

Die Daten zeigen Übereinstimmung mit Ergebnissen zu Spannungsmessungen an vergleichbaren Systemen [86, 91], wobei innerhalb dieser Messreihen ähnlich große Schwankungen auftraten.

Anhand von REM-Aufnahmen wurde die TGO-Mikrostruktur analysiert. Abbildung 4.6 zeigt exemplarisch Aufnahmen zu Proben nach der Zyklertung bei 1100°C und bei 1050°C . Für diese Proben konnte im Rahmen der durchgeführten Experimente nachgewiesen werden, dass die Mikrostruktur der Oxidschicht aus zwei unterschiedlichen Bereichen aufgebaut ist. Unter einer polykristallinen, oberen Schicht liegt eine kolumnare Struktur vor [92, 93], bei der die c-Achse der Aluminiumoxid-Kristallsysteme vorzugsweise parallel zur Wachstumsrichtung orientiert ist [94, 95].

Da die Oxidschicht nur einen geringen polykristallinen Anteil aufweist, motiviert die festgestellte kolumnare Mikrostruktur eine Umrechnung der Frequenzverschiebungen in Spannungen nach

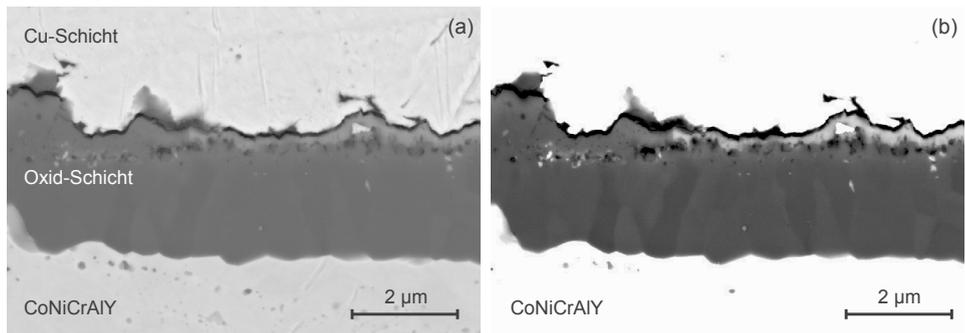


Abbildung 4.6: REM-Aufnahmen zur Mikrostruktur in der Oxidschicht nach Zyklisierung bei 1050°C für 100 Stunden (a) in Standard-Kontrasteinstellungen. (b) Auf der Aufnahme des gleichen Bereichs nach Kontrasterhöhung erkennbare kolumnare Mikrostruktur unter einer polykristallinen Schicht.

Gleichung 3.8. Aufgrund der Bestimmung der Spannungen in den TGO-Schichten über die jeweilige Anpassung eines einzelnen Doppel-Peak-Spektrums gehen Frequenzverschiebungen aus beiden unterschiedlich strukturierten Schichtbereichen in das Resultat ein. Zur Spannungsbeurteilung wären somit zusätzlich eine Quantifizierung des Anteils der Kolumnen an der Gesamtstruktur und eine entsprechende Gewichtung der beiden Spannungsumrechnungen (Gleichungen 3.8 und 3.10) notwendig. Die hierfür erforderlichen Messungen unterliegen der Anforderung, für die komplette, in den Messungen erfasste TGO-Schicht repräsentativ zu sein. Da diese Quantifizierung auf Grundlage der ausgeführten Messungen nicht möglich war, dient die zweite Umrechnung für kolumnare Strukturen gemäß Gleichung 3.8 der Abschätzung eines systematischen Fehlers, der repräsentativ für die Messreihe bei 1100°C in Abbildung 4.5 eingetragen ist. Der systematische Fehler kann der Umrechnung der Peak-Verschiebungen auf Spannungen zugeordnet werden. Es besteht die Möglichkeit, dass die Spannungsbeträge aufgrund ungenauer Kenntnis über die zu Grunde liegende Mikrostruktur überschätzt werden.

Die Effekte der einzelnen Parameter auf die Spannungen stellen sich wie folgt dar:

- Auf den 600-grit-Oberflächen sind die mittleren bi-axialen Spannungen leicht höher. In einem direkten Vergleich der Spannungswerte für die rauere und die glattere Seite der einzelnen Proben trifft diese Feststellung in etwa 75% der Fälle zu.
- Die Druckspannungen sind auf den Ni-basierten Proben im Allgemeinen höher als auf Co-basierten BC-Proben.
- Eine höhere Zykliertemperatur bewirkt höhere Druckspannungen. Die thermisch induzierten Spannungen sind proportional zur Differenz zwischen der unter Messbedingungen vorliegenden Raumtemperatur und der Ofentemperatur, bei der sich aufgrund von Relaxation ein spannungsfreier Hochtemperaturzustand einstellt.

- Der Atmosphäreneffekt ist nicht eindeutig. Die Zugabe von Wasserdampf während der Zyklisierung führt mehrheitlich zu höheren Druckspannungen im Vergleich zur Zyklisierung an Luft. Bei den Daten für die 600-grit-präparierten Oberflächen der Co-basierten Proben (Abbildung 4.5 (b)) lässt sich kein signifikanter Atmosphäreneffekt feststellen. Nach Zyklisierung bei 1000°C mit Wasserdampf sind die Spannungen auf den 120-grit-Oberflächen kleiner für die Co-basierten Proben (Abbildung 4.5 (a)) und höher für die Ni-basierten Proben (Abbildung 4.5 (c)).

Die Entwicklungen der mittleren Eigenspannungen als Funktion der Oxidschichtdicke unterliegen stochastischen Fluktuationen, die vorwiegend durch lokale Abplatzungen der bereits entstandenen Oxidschicht hervorgerufen werden. Lokale Abplatzungen der entstandenen TGO-Schichten führen zu einer Reduktion der bi-axialen Spannungen und beeinflussen auf diese Weise die Messungen der mittleren Peak-Verschiebungen. Die Abplatzungen legen zur gleichen Zeit auch BC-Oberflächenbereiche frei, an denen das TGO-Wachstum erneut einsetzen kann. Das Fehlen von Informationen in Bezug auf das Ausmaß, in dem Abplatzungen und hierdurch initiiertes Neuwachstum stattfinden, bedeutet eine Unsicherheit bei der Bestimmung der mittleren Spannungszustände in den TGO-Schichten. Je länger eine Probe zyklisiert wurde, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit für Abplatzungen. Dieser Zusammenhang zeigt sich an den relativ großen Fehlern, die sich für die TGO-Spannungen auf den Co-basierten Proben ergeben (Abbildung 4.5 (a) und (b)).

Der Wasserdampfeffekt auf die Eigenspannungen ist aufgrund von Unterschieden bei der Oxidwachstumskinetik, die verschiedene Prozesse mit entgegengesetzter Wirkung beeinflusst, nicht eindeutig. Wasserdampfzugabe führt zu einer Zunahme der Oxidationsrate von HVOF NiCoCrAlY-BCs und fördert die Entstehung von Spinell-Phasen [96]. Zudem zeigt sich eine höhere Abplatzungsrate von den BC-Oberflächen [79]. Dieses beschleunigte Wachstum bei gleichzeitig erhöhter Abplatzungswahrscheinlichkeit bedingt zusätzliche Unsicherheitsfaktoren, die zu den zufällig verteilten Ereignissen von Abplatzungen und im Anschluss neu einsetzendem Wachstum mit entgegengesetzten Effekten auf die mittlere Spannung in den Schichten hinzukommen. Unabhängig von der Zyklisierungsumgebung unterliegen die Spannungsentwicklungen als Funktion der TGO-Schichtdicke diesen stochastischen Prozessen, deren Effekte in den Messdaten erkennbar sind.

Grundsätzlich ergaben die PLS-Messungen als Zwischenresultat die mittleren Peak-Verschiebungen, die aus den Lumineszenzspektren über ein Pseudo-Voigt-Profil abgeleitet wurden. Mögliche Unterstrukturen der Spektren, die prinzipiell verschiedenen Peak-Verschiebungen und somit unterschiedlichen Spannungsniveaus zugeordnet werden können, wurden hierbei nicht berücksichtigt. Der tatsächliche Spannungszustand ist folglich komplexer als sich aus der Betrachtung der mittleren Spannungen ergibt und stellt eine Überlagerung einer Vielzahl von leicht variierenden Spannungsniveaus dar. Ein Mapping der Spannungsverteilungen mit höherer räumlicher Auflösung und anschließender statistischer Analyse der Messdaten stellt ei-

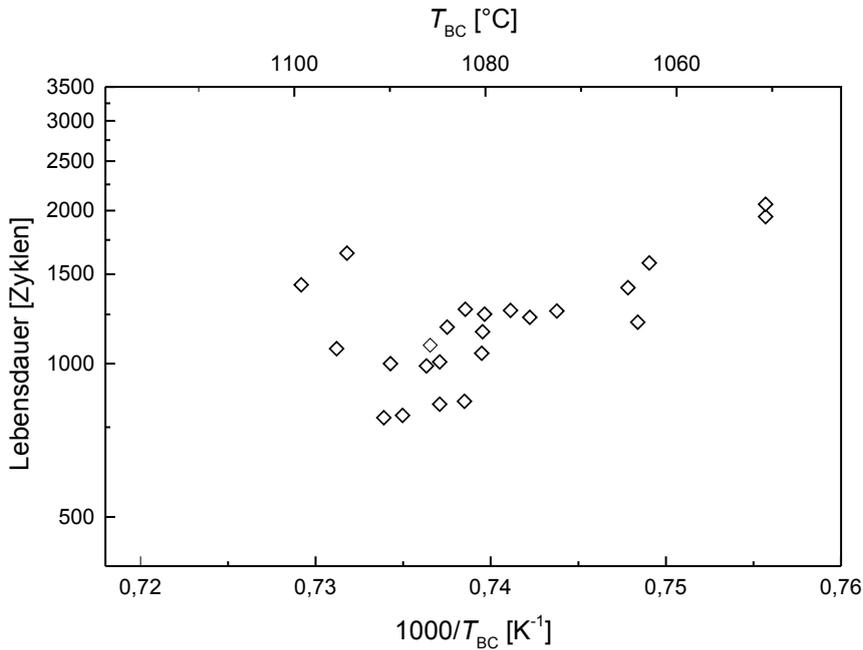


Abbildung 4.7: Lebensdauern der WDS-Systeme [97] in logarithmischer Darstellung als Funktion der inversen BC-Grenzflächentemperatur bei 1400°C Oberflächentemperatur und (5 min/2 min)-Zyklen

ne Möglichkeit zur Identifikation dieser einzelnen Beiträge zu der gemittelten Spannung dar [84]. Für einen Vergleich der Spannungen in den Oxidschichten auf mehreren Proben werden trotz des geringeren Auflösungsvermögens bevorzugt die defokussierten Anregungsstrahlen verwendet, um unabhängig von einer möglicherweise selektiven Wahl der Messpositionen auf den einzelnen Proben repräsentative Ergebnisse zu erzielen.

4.4 Lebensdauern kompletter WDS-Systeme unter thermischer Zyklierung

Abbildung 4.7 stellt die bei der thermischen Zyklierung unter Temperaturgradient (Kapitel 3.2.2) gemessenen Lebensdauern dar, die für einen Vergleich mit den Ergebnissen auf theoretischer Ebene zur Verfügung standen [97].

Die Darstellung der Lebensdauern als Funktion der inversen Interfacetemperatur T_{BC} berücksichtigt einen aufgrund der thermischen Aktivierung der Lebensdauer begrenzenden Prozesse vorliegenden, funktionalen Zusammenhang, der empirisch über einen Arrhenius-Ansatz

mit Boltzmann-Faktor erfasst werden kann.

Die Streuung der experimentellen Daten kann zum einen auf Unterschiede in der Mikrostruktur der Topcoat-Schichten zurückgeführt werden, die aufgrund von statistischen Schwankungen im Herstellungsprozess über das Plasmaspritzen auftreten. Es ergeben sich lokale Unterschiede beim Rissfortschritt wegen lokal unterschiedlicher, unmittelbar mit der Mikrostruktur verknüpfter Bruchzähigkeiten [54]. Zum anderen können Fluktuationen der zur Erzeugung des Temperaturgradienten verwendeten Brennerflamme zu lokalen Abweichungen von der mittleren Oberflächentemperatur führen. Die veränderte Belastungssituation beeinflusst in der Folge das thermisch induzierte Spannungsfeld und somit die zu Systemversagen führenden bruchmechanischen Prozesse.

Als Mittelwert für die Lebensdauer kann basierend auf einer größeren Zahl an zyklerten WDS-Systemen (Kapitel 3.1.3) $\bar{t} = (1000 \pm 300)$ Zyklen für eine Zyklisierung bei einer Interfacetemperatur von 1096°C , die bei einer Oberflächentemperatur von 1400°C und einer Temperatur am Substratzentrum von 1050°C erzielt wird, angegeben werden [97].

5. Ergebnisse der Modellierung

Basierend auf den experimentell ermittelten Spannungsdaten wurden zentrale Annahmen des Lebensdauermodells überprüft. Weitere, das Lebensdauermodell fundierende Studien umfassten den Nachweis des spannungsfreien Hochtemperaturzustandes und eine statistische Analyse zur Einschätzung der Verwendbarkeit der wesentlich berechnungseffizienteren, zweidimensionalen Modelle auf Grundlage eines Vergleichs mit dreidimensionalen FE-Spannungsfeldanalysen. Die Ergebnisse der Lebensdauermodellierung sind in einem Vergleich mit den experimentellen Werten und in Diskussion der Effekte der Eingangsparameter in Kapitel 5.3 dargestellt.

5.1 Überprüfung zentraler Modellierungsannahmen

Im Folgenden wird dargelegt, wie die im Rahmen der Lebensdauermodellierung verwendete Definition der FE-Modelle und die Annahme eines spannungsfreien Hochtemperaturzustandes durch weitere FE-Analysen gestützt wurden. Kapitel 5.1.1 stellt die experimentell über PLSL ermittelten Spannungsdaten den Ergebnissen strukturmechanischer FE-Analysen zur Kontrolle der Randbedingungen und der Materialparameter des BC-TGO-Systems gegenüber. Zur Überprüfung der Spannungsfreiheit des Schichtsystems zu Beginn der Kühlphasen wurde die in Kapitel 5.1.2 dargestellte transiente FE-Analyse ausgeführt.

5.1.1 Umsetzung der strukturmechanischen Randbedingungen

Eine Validierung der Umsetzung der strukturmechanischen Randbedingungen im Hinblick auf die Definition des physikalischen Randwertproblems als auch im Hinblick auf die Vorgabe der Materialparameter erfolgte durch einen Vergleich auf Grundlage der experimentell bestimmten Spannungen (Kapitel 4.3.2). Der Vergleich bot zudem eine Möglichkeit zur Überprüfung der Näherungsfunktion (Kapitel 5.2.2), die zur Beschreibung der beiden unterschiedlichen Oberflächentopographien herangezogen wurde.

Dem Algorithmus in Kapitel 2.3.2.1 folgend wurden unter Auslassung der Topcoat-Knoten für die halbe Höhe der BC-Proben (Kapitel 3.1.2.1) zweidimensionale FE-Modelle erstellt, um die *in-plane*-Spannungen in der Oxidschicht, deren Dicke in den Berechnungen variabel einstellbar war, zu berechnen. Als Annahme wurde verwendet, dass die Oxidschicht in den Modellen ausschließlich aus α -Al₂O₃ bestand.

Präparation	S_a [μm]	S_{dq}	A [μm]	L [μm]
120 grit	0,67	0,131	1,65	56
600 grit	0,19	0,057	0,47	37

Tabelle 5.1: Mittlere gemessene Oberflächenparameter aus Tabelle 4.2 und abgeleitete Interfaceparameter

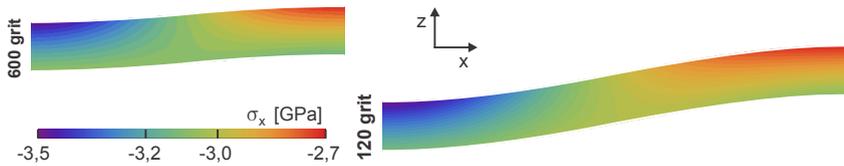


Abbildung 5.1: Berechnete Verteilung der Normalspannung in x -Richtung in den TGO-Schichten für die beiden unterschiedlichen Oberflächenparametrisierungen in Tabelle 5.1

Für die Co-basierten und Ni-basierten Proben wurden unterschiedliche Materialparameter für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten verwendet [98]. Die Daten zu den Ni-basierten Proben entsprechen den BC-Daten im Rahmen der Lebensdauermodellierung. Da vor der Zyklierung keine Auslagerung der BC-Proben erfolgte, besteht die Möglichkeit, dass diese Daten aufgrund einer Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch Phasentransformation [98, 99] von den tatsächlich vorliegenden Werten abweichen.

Es wurde eine homogene Temperaturverteilung vorgegeben. Die untere Modellgrenze wurde in z -Richtung fixiert. An den seitlichen Modellbegrenzungen wurden die zu validierenden, periodischen Randbedingungen (Kapitel 2.3.3.1) definiert. Ferner wurde der generalisierte ebene Verzerrungszustand (Kapitel 2.3.3.2) in den FE-Berechnungen vorgegeben. Auf der Grundlage der gemessenen Oberflächenrauheitsparameter (Tabelle 4.2) wurden nach dem Gleichungssystem unter Kapitel 2.3.2.1 die Parameter der Cosinus-Grenzflächenfunktionen in Tabelle 5.1 berechnet.

Abbildung 5.1 zeigt beispielhaft eine Verteilung der Normalspannungskomponente in x -Richtung nach Abkühlung des Systems vom spannungsfreien Hochtemperaturzustand auf Raumtemperatur für eine bei 1000°C zyklerte Schicht. Für geringere TGO-Dicken zeigt sich eine vergleichbare Verteilungsstruktur, die Spektren der auftretenden Spannungsbeträge nehmen in diesem Fall in ihrer Breite ab.

In Abbildung 5.2 sind neben den aus Abbildung 4.5 entnommenen experimentellen Daten zu den Spannungszuständen die numerischen Ergebnisse durch schraffierte Flächen, deren Mittellinie durch die mittleren Normalspannungen in x -Richtung gegeben ist, dargestellt.

Die als Mittelwert über die FE-Knoten-Positionen berechnete mittlere Normalspannung ist näherungsweise unabhängig von der TGO-Schichtdicke. Für die rauere Seite der Ni-basierten

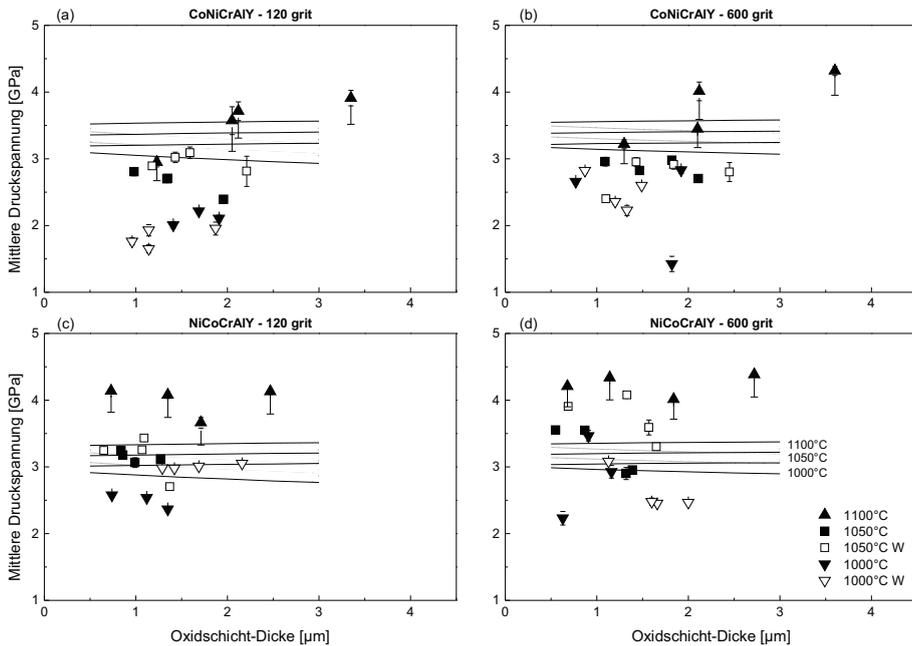


Abbildung 5.2: Vergleich der gemessenen Eigenspannungen aus Abbildung 4.5 mit den berechneten Werten, die innerhalb der schraffierten Bereiche liegen. Die zentralen Linien der Bereiche entsprechen den Mittelwerten der Spannungsfelder. Die zugehörigen Standardabweichungen, die als Maß für die Streuung der Werte herangezogen wurden, sind über die Höhen der Bereiche gegeben.

Proben (Abbildung 5.2 (c)) ergaben sich mittlere Druckspannungen von 3,28 GPa (1100° C), 3,13 GPa (1050° C) und 2,98 GPa (1000° C). Jedoch zeigen die entsprechenden Standardabweichungen, die als Maß für die Heterogenität der berechneten Spannungsfelder herangezogen wurden, eine Zunahme mit steigender TGO-Dicke, weil die Breite des Spannungsspektrums mit höher werdenden Schichten zunimmt. Die auf den glatteren Oberflächen berechneten Druckspannungen sind leicht höher und zeigen eine kleinere Varianz aufgrund der kleineren Rauheitsparameter.

Die berechneten Spannungen stimmen mit den PSL-Resultaten darin überein, dass auf den glatteren Oberflächen leicht höhere Spannungen auftreten. Auch der Temperatureffekt, der sich in der Zuordnung der einzelnen Temperaturen auf die Höhe der Spannungsbeträge zeigt, wird qualitativ korrekt wiedergegeben.

Im Vergleich mit den experimentellen Daten lassen sich die thermischen Spannungen aufgrund der Diskrepanz zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Hauptbeitrag zu den experimentell ermittelten Eigenspannungen identifizieren. Die relative Position der drei

Zykliertemperaturen zugeordneten Spannungsentwicklungen weist Abweichungen auf, die nicht alleine durch die verschiedene Zyklertemperatur über den linearen Zusammenhang zwischen Temperaturdifferenz $\Delta T = T - T_{ref}$ und Spannung $\sigma = E\Delta\alpha\Delta T$ erklärbar sind. Die Verschiebung der theoretischen Ergebnisse für 1000°C gegenüber der nächsthöheren Temperatur gibt die relative Position der experimentellen Daten für die beiden niedrigeren Temperaturen wieder wie entsprechend des Temperatureinflusses auf die thermisch induzierten Spannungen zu erwarten ist. Die Messwerte für die höchste Temperatur liegen exponiert und sind nicht durch den reinen Temperatureffekt auf die thermisch induzierte Spannung erklärbar. Zu erwarten wäre in erster Näherung, dass die Gleichung $\sigma_{1100^\circ C}/\sigma_{1050^\circ C} \approx \sigma_{1050^\circ C}/\sigma_{1000^\circ C}$ in Näherung erfüllt wird und die drei Messreihen in allen Diagrammen aus Abbildung 5.2 ähnlich weit wie die FE-Werte auseinander liegen.

Vor diesem Hintergrund erscheint die Abschätzung des systematischen Fehlers, der den Einfluss der zur Umrechnung der Frequenzverschiebung auf den mittleren Spannungszustand verwendeten Gleichung nach Kapitel 4.3.2 berücksichtigt, sinnvoll. Die exponiert gelegenen Messdaten zur höchsten Zyklertemperatur, bei der die kolumnare Mikrostruktur am weitesten ausgeprägt ist, rücken hierdurch näher an die darunter liegenden Werte heran, wodurch sich ein konsistenteres Gesamtbild zeigt.

Die absolute Lage der Ergebnisse der FE-Analysen zeigt möglicherweise Abweichungen, weil die Spannungsberechnungen ausschließlich den Beitrag der thermisch induzierten Spannungen in den TGO-Schichten umfassten. Effekte von Phasentransformationen und in Folge Veränderungen der Ausdehnungskoeffizienten, die wegen fehlender Auslagerung der BC-Proben vor den Zyklierexperimenten möglich erscheinen, sowie von aus Volumenzunahmen durch Oxidation resultierenden Wachstumsspannungen, die angesichts der wiederholt auftretenden Abplatzungen und anschließendem Neuwachstum entscheidend sein könnten, wurden nicht berücksichtigt. Die zeitliche Entwicklung und die Bedeutung dieser weiteren Beiträge zum Gesamtspannungszustand müssen jedoch unter Berücksichtigung einer Effektabschwächung oder -unterdrückung aufgrund von Hochtemperaturrelaxation gesehen werden.

Die Verwendung der Oberflächennäherungsfunktion lässt zudem lokale Abweichungen der Oberflächenbeschaffenheit außer Acht, die basierend auf den Rauheitsparametern abstrahiert wurde. Die Varianz der berechneten mittleren Spannungen ist demzufolge aufgrund der vereinfachten Geometrie unterschätzt, da Berechnungen an komplexeren Strukturen in anderen Spannungsverteilungen mit höherer Abweichung der Extremwerte resultieren würden.

Die Umsetzung der Randbedingungen und die Definition der Materialparameter führten im Rahmen der FE-Analysen zu Ergebnissen, die in grundsätzlicher Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sind. Aufgrund des maßgeblichen Einflusses der Wahl der Randbedingungen auf die Modellierungsergebnisse zeigten sich für andere Randbedingungen deutlich abweichende Ergebnisse. Eine Fixierung der seitlichen Randknoten führte bei der Berechnung des Abkühlvorgangs zu Zugspannungen innerhalb der TGO, da die gesamte im Modell erfasste

Struktur kontrahiert. Dieses Ergebnis steht im direkten Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen. Die Umsetzung freier Ränder gibt die Integration des modellierten Teilsystems in die Gesamtstruktur nicht korrekt wieder. Die Wahl der periodischen Randbedingungen nach Kapitel 2.3.3.1 stellt folglich einen sinnvollen und experimentell validierten Ansatz zur Einbindung der strukturmechanischen Randbedingungen dar.

5.1.2 Spannungsfreiheit des Systems am Ende der Hochtemperaturphase

Die Annahme der Spannungsfreiheit am Ende der Hochtemperaturphase ist erforderlich, da die Berechnung des Aufheizprozesses wegen eingeschränkter Möglichkeiten bei der Definition einer Referenztemperatur unter Gradient durch die im Rahmen linear-elastischer Berechnungen bis auf das Vorzeichen äquivalente Berechnung des Abkühlvorgangs ersetzt werden musste (Kapitel 2.3.1.2).

In einer transienten, strukturmechanischen Analyse wurde die σ_z -Verteilung im Topcoat während der ersten Hochtemperaturphase einer Zyklierung unter Temperaturgradient (Kapitel 3.2.2) berechnet. Die FE-Modell-Spezifikationen entsprachen den Standardeinstellungen im Rahmen der Lebensdauermodellierung, die in Kapitel 5.3 angegeben sind. Über Gleichung 2.38 wurde der Norton-Ansatz zur Beschreibung des Kriechverhaltens mit den Parametern für YSZ aus Tabelle 2.9 implementiert.

Abbildung 5.3 zeigt die aus der FE-Analyse erhaltene, transiente Verteilung der Normalspannungskomponente σ_z im Topcoat in einer vergrößerten Darstellung des Wertebereichs unterhalb einer relativen Häufigkeit von 10%.

Es zeigt sich eine deutliche Reduktion der Breite der einzelnen Histogramme mit zunehmender Zyklierdauer. Liegen höhere Spannungswerte vor, wie es bei den Spannungskomponenten σ_x der Fall ist, ergeben sich nach dem Norton-Ansatz höhere Kriechraten, so dass der Gesamtspannungszustand ausschließlich durch Spannungsbeträge nahe Null charakterisiert wird. Die Annahme eines spannungsfreien Zustandes am Ende der ersten Hochtemperaturphase wird folglich durch die unabhängig ausgeführten Berechnungen gestützt.

5.2 Simulation realitätsnaher Spannungsfelder

Der in Kapitel 2.3.2.2 dargestellte Algorithmus zur Implementierung einer aus Topographiemessungen (Kapitel 3.3.2) bekannten, realitätsnahen BC-Interfacestruktur in eine FE-Analyse birgt den entscheidenden Nachteil, dass neben der im Vergleich zu zweidimensionalen Analysen längeren Rechendauer auch die vorbereitenden Schritte der Geometrie- und Netzerstellung deutlich längere Zeiten in Anspruch nehmen. Aus diesem Grund sind zweidimensionale FE-Modelle trotz der weniger akkuraten Erfassung der Mikrostruktur zu bevorzugen. Vor diesem Hintergrund wird die grundlegende Frage erörtert, ob eine zweidimensionale Näherung der Mikrostruktur basierend auf Näherungsfunktionen, deren Parameter aus Oberflächenrauheitsparametern

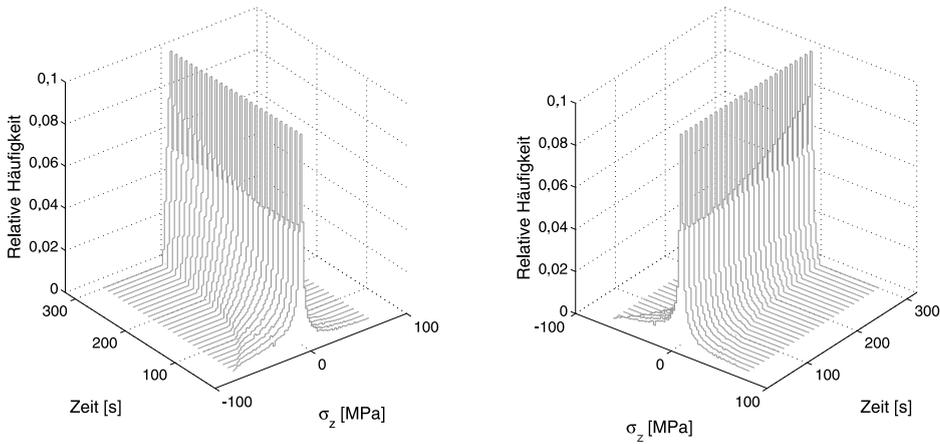


Abbildung 5.3: Entwicklung der Spannungsverteilung im Topcoat während der ersten Hochtemperaturphase der Zyklierung aus zwei Perspektiven in Darstellung des Bereichs der relativen Häufigkeit von unter 10%. Die Breite der Histogramme verringert sich. Die Spannungsbeträge nähern sich schnell der Null an.

abgeleitet werden, ohne Informationsverlust in Bezug auf die darüber liegenden Topcoat-Spannungsfeldverteilungen realisierbar ist.

Die thermisch induzierten Spannungsfelder wurden unter Vorgabe identischer Temperaturfelder in Orientierung an den Zyklierexperimenten (Kapitel 3.2.2) berechnet. Die Referenztemperatur betrug 60°C . Entsprechend der in Kapitel 2.3.3.2 dargestellten Vorgehensweise wurden konsistente, strukturemechanische Randbedingungen umgesetzt. Die Berechnung der Spannungen erfolgte unter Annahme eines spannungsfreien Hochtemperaturzustands (Kapitel 5.1.2).

Die thermisch induzierten Spannungsfelder wurden im Hinblick auf die Verteilung der nach Kapitel 2.2.1.1 für Rissfortschritt nach Rissöffnungsmodus I relevanten *out-of-plane*-Normalspannungskomponente im Topcoat statistisch ausgewertet. Die statistische Auswertung konzentrierte sich hierbei auf diese Komponente, da die Spannungskomponenten in der Bezugsebene durch die strukturemechanischen Randbedingungen determiniert wurden. Ein Vergleich der 2D-Spannungsfeldverteilungen zu der 3D-Referenzverteilung erfolgte für drei verschiedene Näherungsfunktionen und vier verschiedene TGO-Dicken.

Die Ergebnisse der FE-Analysen auf Grundlage von 3D-Modellen mit realitätsnaher Grenzfläche sind im folgenden Kapitel und im daran anschließenden die Ergebnisse der 2D-Analysen mit Näherungsfunktionen im Vergleich zur 3D-Referenz dargestellt.

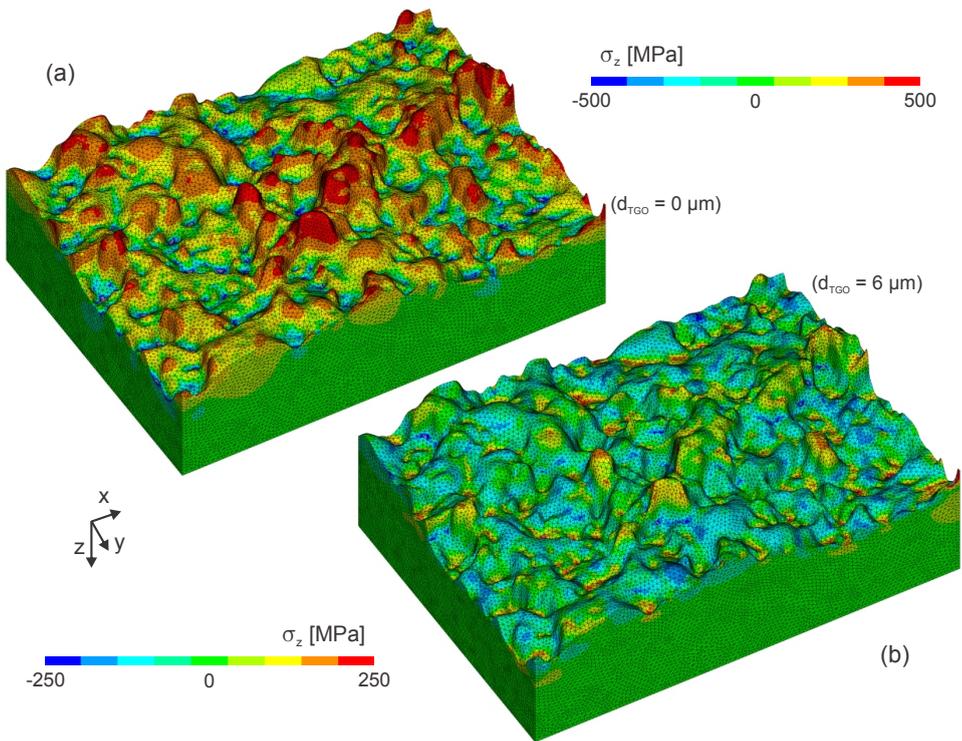


Abbildung 5.4: Verteilung der Normalspannung in z-Richtung in dem zu Abbildung 2.12 komplementären Topcoat an der BC-Grenzfläche bei (a) fehlender und (b) 6 μm dicker TGO-Schicht

5.2.1 Topcoat-Spannungsverteilung in dreidimensionalen Modellen

Entsprechend der ersten Spezifikationen aus Kapitel 2.3.2.2 waren die Dimensionen der 3D-Modelle $250 \mu\text{m} \times 180 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. Für jede in den Berechnungen erfasste, individuelle Oberflächenstruktur wurden jeweils vier Modelle ohne TGO-Schicht und mit 2 μm , 4 μm sowie 6 μm TGO-Schichtdicke erzeugt. Die maximale Kantenlänge der finiten Elemente lag bei 2 μm . Um die Genauigkeit der Vernetzung zu überprüfen, wurde eine zusätzliche vollständige Analyse unter Vorgabe einer maximalen Kantenlänge von 1,5 μm durchgeführt. Es ergab sich keine signifikante Abweichung zu den Ergebnissen unter den zuvor gewählten Einstellungen im Rahmen der statistischen Auswertung der Spannungsverteilung.

Abbildung 5.4 zeigt exemplarisch die Spannungsfelder in dem Topcoat, der das komplementäre Objekt zur 3D-Geometrie in Abbildung 2.12 darstellt, ohne und mit 6 μm dicker TGO-Schicht. Die Randbereiche wurden bei der statistischen Auswertung nicht berücksichtigt, um den Einfluss von im Zuge der Modellerstellung auftretenden Artefakten zu minimieren. Je Modell bilden etwa

37000 Knoten die Datengrundlage zur Auswertung der Spannungsfelder.

Zur 3D-Referenzanalyse wurden zehn unterschiedliche Modelle mit zehn unterschiedlichen Oberflächenprofilen berechnet. Die vier resultierenden, gemittelten Verteilungen sind nach der Dicke der TGO-Schicht unterteilt in Abbildung 5.5 mit den dazugehörigen mittleren Fehlern der Mittelwerte unter Berücksichtigung eines Schwellwertes $\sigma_{th} = 2$ MPa für die Spannungsbeträge dargestellt. Der Schwellwert σ_{th} wurde bei der Darstellung der Histogramme gesetzt, weil die Histogramm-Klassen, die bei Null zentriert sind, wegen der relativ großen Modellteilbereiche in größerer Entfernung zur BC- bzw. TGO-Grenzfläche mit relativ geringen Spannungen unverhältnismäßig stark frequentiert waren. σ_{th} diente primär einer Skalierung der Null-zentrierten Klasse gegenüber den anderen Klassen und hatte keinen Einfluss auf die Struktur der Verteilungen, da die unterdrückten Spannungsbeträge $|\sigma| < \sigma_{th}$ ausschließlich in die jeweilige bei Null liegende Klasse gingen. Die relativ kleinen Fehler deuten an, dass eine Mittelung über zehn unterschiedliche Geometrien hinreichend genau ist.

Die Breiten der Spannungsverteilungen nehmen ab, weil die Diskrepanz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten an der TGO-Topcoat-Grenzfläche kleiner ist als an der BC-Topcoat-Grenzfläche (Tabelle 2.6). Dies führt zu einer deutlichen Reduktion der anfänglich vorliegenden Spannungsbeträge sobald das TGO-Wachstum eingesetzt hat. Die Inversion des Spannungsfeldes infolge des TGO-Wachstums, die an der Verschiebung des gesamten Spektrums in Richtung des Zugspannungsbereichs erkennbar ist, tritt auf, weil der thermische Ausdehnungskoeffizient des Topcoats zwischen den entsprechenden Werten für die TGO und den BC liegt. Der Schwerpunkt der Verteilung verschiebt sich wegen der unterschiedlichen, relativen Anteile der Bereiche mit Druck- und Zugspannung.

5.2.2 Näherung der Spannungsfelder durch zweidimensionale Modelle

Aufgrund der hohen geometrischen Gradienten wurden die 2D-Modelle für verschiedene Interface-Näherungsfunktionen unter Verwendung von Dreieckselementen [65] nach Kapitel 2.3.2.1 erstellt. Die 2D-Modelle wurden basierend auf einer Approximation der Mikrostruktur über eine Cosinus-Funktion mit den Parametern der Ausgangsversion des Modells [27], eine Cosinus-Funktion mit berechneten Parametern und eine modifizierte Näherungsfunktion, deren Eingangsparameter ebenfalls berechnet wurden, erstellt. Die berechneten Parameter der Grenzflächenfunktionen in Tabelle 5.2, in der zusätzlich deren maximalen Gradienten enthalten sind, ergaben sich nach Kapitel 2.3.2.1 aus den mittleren Rauheitsparametern S_a und S_{dq} aus Tabelle 4.2.

Zur Berechnung der thermisch induzierten Spannungsfelder wurden die gleichen Temperaturinformationen wie in Kapitel 5.2.1 vorgegeben. Die strukturmechanischen Randbedingungen wurden konsistent nach Kapitel 2.3.3.2 definiert. Die Modellhöhe betrug 130 μm . Bezogen auf den Nulldurchgang der Grenzflächenapproximation betrug die Dicke des BCs 30 μm . Die Topcoat-Dicke betrug dementsprechend 100 μm . Die Breite der Modelle entsprach einer Wellenlänge

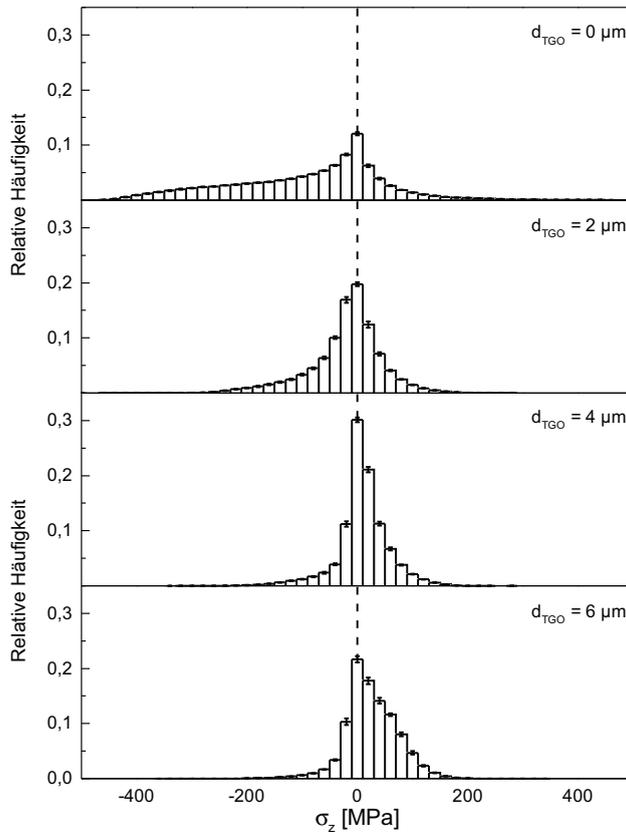


Abbildung 5.5: Histogramme zu den gemittelten Spannungsverteilungen der Normalkomponente in z -Richtung unter Angabe der mittleren Fehler der Mittelwerte. Die Inversion des Spannungsfeldes aufgrund des Anwachsens der TGO-Schicht wird im Vergleich zu dem gestrichelt eingezeichneten spannungsfreien Zustand deutlich.

L bei einer lateralen Netzaufösung von $0,1 \mu\text{m}$. Die Anzahl der für die Auswertung relevanten Knoten war somit abhängig von der Näherungsfunktion und lag zwischen 3300 und 8200 Spannungswerten.

Die thermisch induzierten Spannungsfelder über der Näherungsfunktion

$$z(x) = A \cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right) \quad (5.1)$$

mit den vorgegebenen Parametern [27] sind in Abbildung 5.6 für die vier unterschiedlichen

	Cosinus		Modifizierter Cosinus
	nach [27]	berechnet	berechnet
A [μm]	10	14,4	4,9
L [μm]	50	26	41
maximaler Gradient	1,26	3,48	2,05

Tabelle 5.2: Vorgegebene Parameter der Interfacenaherungsfunktion [27] und berechnete Werte basierend auf den mittleren gemessenen Oberflachenrauheitsparametern aus Tabelle 4.2 für eine Näherung durch eine Cosinus-Funktion (Gleichung 5.1) und durch eine modifizierte Cosinus-Funktion (Gleichung 5.2).

TGO-Dicken dargestellt.

Aus diesen Spannungsfeldern resultieren die in Abbildung 5.7 dargestellten Histogramme zur Spannungsverteilung im Topcoat. Die Histogramme sind unter ergänzender Angabe des Mittelwertes und der Standardabweichung der zugrunde liegenden Datensätze nach Anwendung des

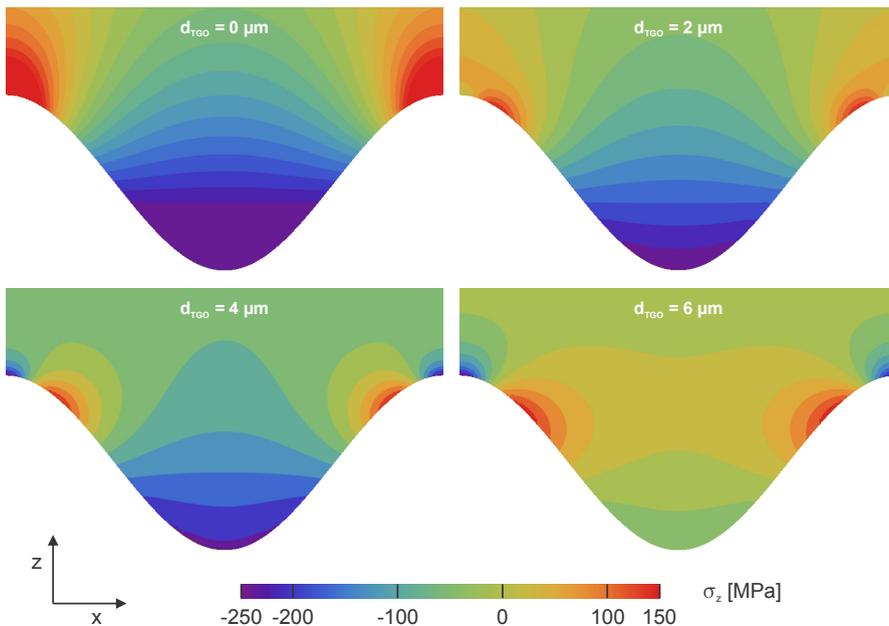


Abbildung 5.6: Spannungen in z -Richtung im Topcoat nach Abkühlen von Betriebstemperatur (1400°C Oberflächentemperatur) auf Niedrigtemperatur für vier unterschiedliche TGO-Dicken. Die Approximation der Mikrostruktur basiert auf Gleichung 5.1.

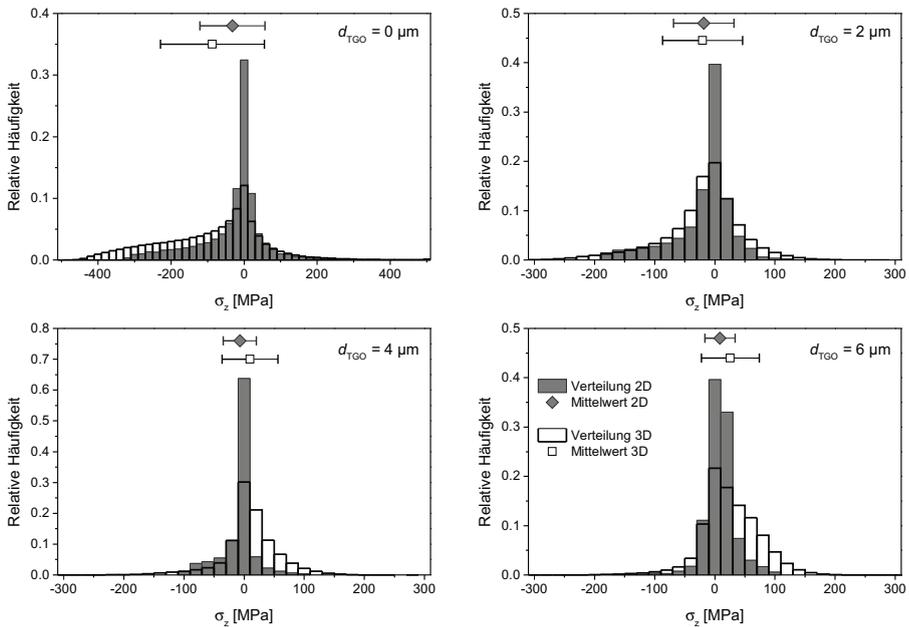


Abbildung 5.7: Verteilungen der Normalspannungskomponente in z -Richtung im 2D-Topcoat über der nach [27] parametrisierten Cosinus-Funktion in Gleichung 5.1 für vier unterschiedliche TGO-Dicken. Grundlage zur Histogrammerstellung waren die 2D-Spannungsfelder aus Abbildung 5.6. Die Angabe der Mittelwerte und Standardabweichungen der Verteilungen dient dem Vergleich mit den Spannungsverteilungen zu der 3D-Referenzoberfläche aus Abbildung 5.5.

Schwellwertes $\sigma_{th} = 2$ MPa (Kapitel 5.2.1) im Vergleich zur 3D-Referenzverteilung aus Abbildung 5.5 dargestellt.

Die Verteilung für das Zweischichtsystem ohne TGO weist analog zum 3D-Modell höhere Spannungsbeträge auf. Aus diesem Grund wurden die Spannungsintervalle in den Histogrammen entsprechend der unterschiedlichen maximalen Spannungsbeträge gewählt, wobei die Klassenbreite beibehalten wurde. Die Inversion des Spannungsfeldes im 2D-Modell verhält sich ähnlich zur Spannungsfeldentwicklung in den 3D-Modellen.

Für das Zweischichtsystem ohne TGO zeigt die Verteilung der Zugspannungen eine hohe Übereinstimmung zum 3D-Referenzhistogramm. Trotz der Unterdrückung der Spannungen, die betragsmäßig kleiner als der Schwellwert σ_{th} sind, existiert ein dominierender Beitrag der kleinen Spannungswerte von etwa einem Drittel zur Verteilung. Die Verteilung der Druckspannungen weist Abweichungen von der Referenzverteilung auf. Die maximalen Druckspannung weicht um etwa 100 MPa ab und über nahezu das gesamte negative Spannungsintervall ist die Verteilung

für das 2D-Modell deutlich unterhalb der 3D-Verteilung lokalisiert.

Die Übereinstimmung im Druckspannungsbereich steigt im Hinblick auf die Modelle mit 2 μm TGO-Schichtdicke. Der Zugspannungsbereich wird hierbei jedoch weniger präzise wiedergegeben. Die Verschiebung des Spannungsmittelwertes bei der Inversion des Spannungsfeldes ist bei den 3D-Strukturen größer. Dieser Trend wird in den zwei Histogrammen für 4 μm und 6 μm TGO-Schichtdicke bestätigt. Die Referenzverteilungen werden in beiden Fällen sowohl in Bezug auf die Breiten der Verteilungen als auch auf die maximalen Zugspannungen nicht hinreichend exakt genähert.

Die charakteristischen Eigenschaften der Spannungsverteilungen zeigen sich auch in den Histogrammen der Abbildungen 5.8 und 5.10 zu den Näherungsfunktionen mit den berechneten Parametern. Die Breite der auf Grundlage der Spannungsfelder erstellten Histogramme ist in den Zweischichtsystemen höher als in den Dreischichtsystemen. Die Inversion findet in modellspezifischer Abhängigkeit von der transienten TGO-Dicke statt.

Abbildung 5.8 zeigt die Verteilungen der Normalspannungskomponente in z -Richtung für die Cosinus-Grenzflächennäherung nach Gleichung 5.1 mit den berechneten Parametern aus Tabelle 5.2.

Für das Zweischichtsystem werden die 3D-Referenzverteilungen im Druckspannungsbereich exakter repräsentiert. Die maximale Druckspannung ist in Übereinstimmung zur Referenzverteilung. Im Druckspannungsbereich liegt näherungsweise eine gleichförmige Verteilung vor, die auch über den jeweiligen Intervallen in den Verteilungen für 2 μm und 4 μm TGO-Schichtdicke erhalten bleibt. Im Gegensatz zu Abbildung 5.7 sind die Strukturen der Referenzverteilung nicht in gleichem Maße korrekt erfasst. Insbesondere die Zugspannungen werden nicht so präzise wiedergegeben. Die Akkumulation der Spannungswerte mit Beträgen nahe Null in der entsprechenden Klasse ist in allen vier Diagrammen nicht so ausgeprägt wie im Fall der Cosinus-Funktion mit den Parametern nach [27].

Die modifizierte Grenzflächennäherungsfunktion ist eine Superposition aus einer ursprünglichen und einer quadrierten Cosinus-Funktion.

$$z(x) = A \left(\cos \left(\frac{2\pi}{L} x \right) + 2 \cos^2 \left(\frac{2\pi}{L} x \right) \right) \quad (5.2)$$

Diese Modifikation wurde gewählt, um die Basisparametrisierung mit nur zwei Parametern über A und L beizubehalten und gleichzeitig mehrere, geometrische Merkmale in die Modellierung der Mikrostruktur zu integrieren. Die geometrischen Besonderheiten waren ein zusätzliches lokales Maximum, ein anderer maximaler Gradient (Tabelle 5.2) und ein nicht achsensymmetrisches Kurvenverhalten in der Umgebung der Minima.

Die thermisch induzierten Spannungsfelder über der modifizierten Näherungsfunktion (Gleichung 5.2) sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

Abbildung 5.10 zeigt die auf Grundlage der Daten aus Abbildung 5.9 erstellten Histogramme zur Spannungsfeldverteilung im Topcoat über dieser modifizierten Grenzflächenfunktion.

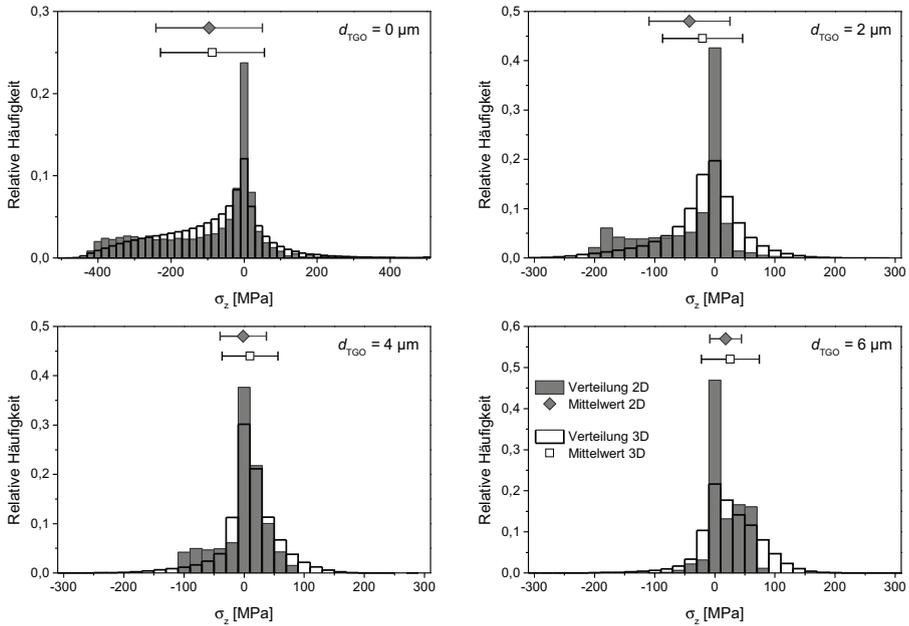


Abbildung 5.8: Verteilungen der Normalspannungskomponente in z -Richtung im 2D-Topcoat über der Cosinus-Funktion in Gleichung 5.1 mit den berechneten Parametern für vier unterschiedliche TGO-Dicken. Die Angabe der Mittelwerte und Standardabweichungen der Verteilungen dient dem Vergleich mit den Spannungsverteilungen zu der 3D-Referenzoberfläche aus Abbildung 5.5.

Es zeigt sich eine am wenigsten präzise Näherung des Referenzhistogramms für das Zweischichtsystem ohne TGO. Hingegen erfolgt die Inversion des Spannungsfeldes über ein vergleichbares TGO-Dicken-Intervall wie bei der Referenzverteilung. Zudem sind die maximalen Zugspannungen verglichen mit den für die Cosinus-Funktionen erhaltenen Verteilungen am höchsten. Die entsprechenden Referenzwerte werden jedoch auch hier nicht reproduziert. Der Anteil der Verteilung in den Klassen um Null ist wie bei den Cosinus-Funktionen höher als bei der Verteilung für die Mittelung der 3D-Modelle. Dies führt aufgrund der reduzierten relativen Anteile zu einer ungenaueren Wiedergabe beider Kurvenverläufe im Zug- und Druckspannungsbereich.

Die Zug- und Druckspannungsbereiche in den nach Abkühlen betrachteten Eigenspannungsfeldern befinden sich an den Maxima- und Minima-Positionen der BC-Oberfläche, sofern es sich um das Zweischichtsystem handelt. Mit zunehmender TGO-Dicke ändern sich diese Zuordnungen. In Abhängigkeit von der Modellgeometrie und den maximalen Gradienten (Tabelle 5.2) unterliegen die Entwicklungen der Spannungsfelder einer Inversion mit bestimmten Zwischenstadien, die sich durch charakteristische Verteilungen der Spannungsniveaus auszeichnen.

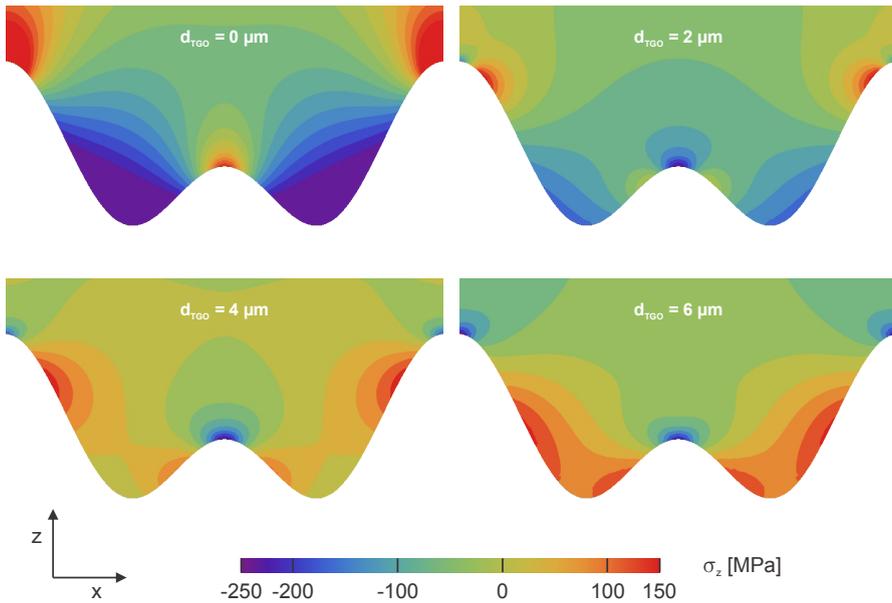


Abbildung 5.9: Spannungen in z -Richtung im Topcoat nach Abkühlen von Betriebstemperatur (1400°C Oberflächentemperatur) auf Niedrigtemperatur für vier unterschiedliche TGO-Dicken. Die Approximation der Mikrostruktur basiert auf Gleichung 5.2.

Ein höherer maximaler Gradient der 2D-Näherungsfunktion resultiert in höheren Druckspannungen im Zweischichtsystem. Gleichzeitig hat er aufgrund der geometrieabhängigen Entwicklung der Spannungsfelder auch eine Reduktion der Breite der Verteilungen für die Dreischichtsysteme zur Folge.

Die Einbindung eines zusätzlichen Peaks durch Modifikation der Grenzflächennäherungsfunktion führt zu einer veränderten Entwicklung der Histogramme mit einem charakteristisch erhöhten relativen Anteil in der bei 100 MPa zentrierten Klasse für die höchste betrachtete TGO-Dicke. Diese Klasse korreliert mit dem Spannungsfeldteilbereich in der Nähe der beiden Minima in Abbildung 5.9.

Eine vollständige Reproduktion der 3D-Referenzverteilung wird durch keinen der 2D-Ansätze erreicht. In Abhängigkeit der TGO-Schichtdicke ist die höchste Übereinstimmung für die beiden kleineren Werte ($0\text{ }\mu\text{m}$ und $2\text{ }\mu\text{m}$) durch die Spannungsverteilungen in den durch eine Cosinus-Funktion umgrenzten Topcoats gegeben, während für die beiden dickeren TGO-Schichten ($4\text{ }\mu\text{m}$ und $6\text{ }\mu\text{m}$) der Ansatz über die modifizierte Grenzflächenfunktion die präzisere Näherung ergibt. Eine gezielte Modifikation der 2D-Grenzfunktion ist nur eingeschränkt möglich, da umsetzbare Parametrisierung grundsätzlich mit der Simulation komplexer Geometrien, die bereits in gewis-

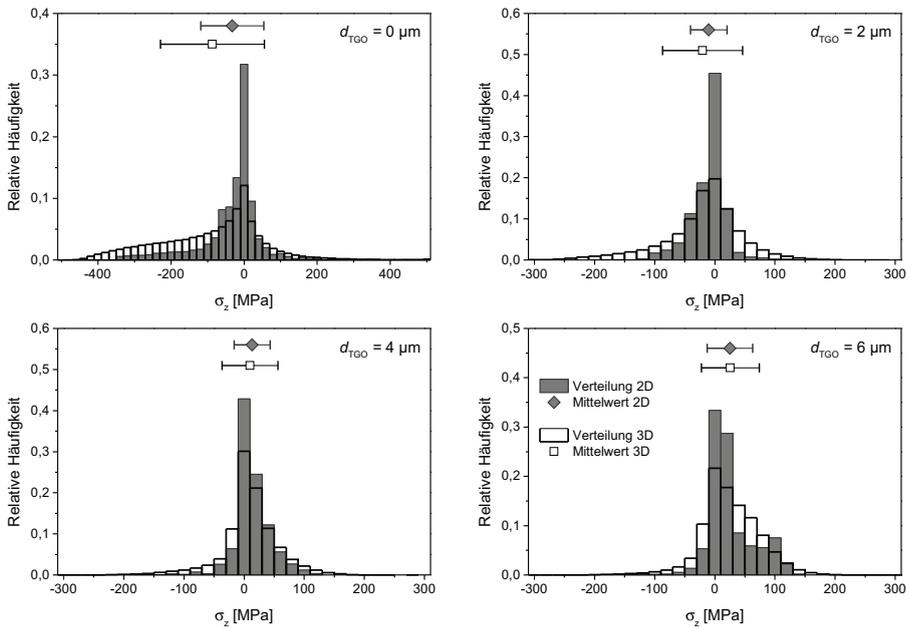


Abbildung 5.10: Verteilungen der Normalspannungskomponente in z -Richtung im 2D-Topcoat über der modifizierten Cosinus-Funktion in Gleichung 5.2 für vier unterschiedliche TGO-Dicken. Grundlage zur Histogrammerstellung waren die 2D-Spannungsfelder aus Abbildung 5.9. Die Angabe der Mittelwerte und Standardabweichungen der Verteilungen dient dem Vergleich mit den Spannungsverteilungen zu der 3D-Referenzoberfläche aus Abbildung 5.5.

sem Maße durch die Reduktion der Modelldimension unterbunden wird, in Widerspruch steht. Vor diesem Hintergrund erscheint die vereinfachte Bestimmung der Spannungsverteilungen im Rahmen umfassenderer Modelle anwendbar, falls die Entwicklung der Verteilungen in Bezug auf die für das Zweischichtsystem erhaltene Verteilung und nicht die Information über die absoluten Spannungswerte den relevanten Aspekt darstellen.

Darüber hinaus müssen die Berechnungsdauern der unterschiedlichen Modelle in Betracht gezogen werden, die für die 3D-Modelle mit realitätsnahen Oberflächen auch im Hinblick auf die Modellerstellung, Vernetzung und Umsetzung des TGO-Wachstums in der Simulation (nur ein 2D-Modell und je ein 3D-Modell) deutlich höher sind.

Die statistischen Analysen der entsprechenden Normalspannungskomponente deuten an, dass die gemittelte 3D-Referenzverteilung auf der Grundlage der 2D-Modelle nur teilweise reproduzierbar ist. Eine Realisierung einer ganzheitlichen Übereinstimmung der Verteilungen ist vermutlich nur schwer erreichbar, da die Entwicklung der Topcoat-Spannungsverteilungen als

Funktion zunehmender TGO-Dicke mit der Geometrie der Grenzfläche korreliert. Der entscheidende Faktor ist, dass die Reproduktion der komplexen 3D-Modellgrenzfläche nicht mit einer überschaubaren Parametrisierung der 2D-Grenzfunktion vereinbar ist. Jedoch erscheint es im Allgemeinen durchführbar, eine Näherungsfunktion zu finden, die eine Simulation eines realitätsnahen Spannungsfeldes zu vorgegebener TGO-Dicke über einem definierten Spannungsbereich ergibt. In Abhängigkeit von den Zielen der Modellierung bestimmen die jeweiligen Erfordernisse an die Spannungsberechnung, ob die beträchtliche Reduktion der Rechenzeit die weniger genaue Information über die Spannungsfeldverteilung und deren zeitliche Entwicklung kompensiert oder ob ausführlichere und präzisere Berechnungen erforderlich sind.

Im Rahmen der Lebensdauermodellierung ist die korrekte Darstellung der 3D- σ_z -Verteilung durch die 2D-Näherung in Bezug auf das Zugspannungsintervall nach der Spannungsfeldinversion für höhere TGO-Dicken relevant, da diese Werte für Modus-I-Rissfortschritt entscheidend sind. Die Rate der Spannungsfeldinversion $\partial\bar{\sigma}/\partial d_{TGO}$ konnte durch die Verwendung der modifizierten Näherungsfunktion nach Gleichung 5.2 dahingehend optimiert werden, dass die entsprechenden Mittelwerte $\bar{\sigma}$ mit denen der Referenzverteilung im relevanten TGO-Dickenbereich nahezu übereinstimmen.

5.3 Lebensdauermodellierung

Die Lebensdauermodellierung erfolgte wegen der enormen Reduktion der Rechenzeit auf der Grundlage von zweidimensionalen FE-Analysen. Die Berechnungsdauer ist abhängig von der Anzahl der erforderlichen, strukturmechanischen Analysen, die nach der Berechnung der TGO-Dickenentwicklung feststeht, und beträgt unter Verwendung von sechs Prozessoren bei den FEAs in etwa eine halbe Stunde.

In Kapitel 5.2.2 wurde gezeigt, dass die dreidimensionalen Spannungsfelder komplexer sind und deren Spannungsverteilung durch die zweidimensionale Näherung nicht detailgetreu wiedergegeben werden. Entscheidend ist in erster Linie jedoch die Entwicklung der Spannungsverteilung relativ zur Ausgangsverteilung in dem für Risswachstum relevanten Bereich als Funktion der anwachsenden TGO-Schicht der Dicke d_{TGO} in Abhängigkeit der Inversionsrate $\partial\sigma/\partial d_{TGO}$. Die Absolutwerte sind aufgrund der Kalibrierung des Modells nicht ausschlaggebend, weil nach Gleichung 2.18 zur Berechnung der Risslängen und somit der kritischen Energiefreisetzungsrate grundsätzlich der Quotient aus zwei Spannungsfeldentwicklungen mit im Allgemeinen zwei unterschiedlichen Integralwerten in die Modellanalyse eingeht. Diese relative Entwicklung der Spannungsfelder wird nach Kapitel 5.2.2 von beiden getesteten Näherungsfunktionen korrekt wiedergegeben. Die folgenden Ergebnisse basieren auf Berechnungen, die an beiden Interfacenfunktionen ausgeführt wurden. Das Lebensdauermodell ist unabhängig von der gewählten Interfacenäherung anwendbar. Es wurden grundsätzlich die Daten zu den σ_z -Verteilungen verwendet, da im Rahmen des bruchmechanischen Ansatzes (Kapitel 2.2.1.1) ausschließlich der

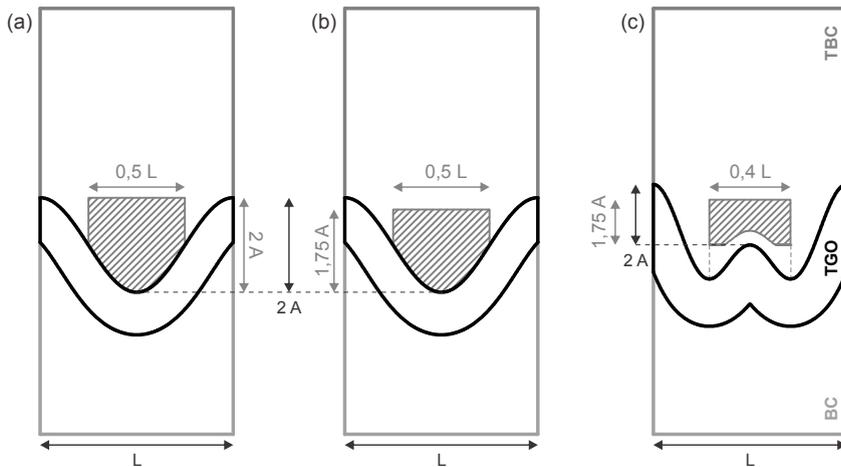


Abbildung 5.11: Für die statistische Analyse definierte Bereiche, in denen nach Spannungsfeldinversion für Rissausbreitung relevante Zugspannungen vorliegen. Der Bereich im modifizierten Modell steht nicht in Kontakt zum Interface, weil über dem lokalen Maximum nach Inversion Druckspannungen vorliegen (vgl. Abbildung 5.9).

Rissöffnungsmodus I betrachtet wurde.

Die Ausführung des Modells mit dreidimensionalen Modellen ist prinzipiell möglich, stellt aus Zeitgründen jedoch keine praktikable Alternative dar. Die Modellerstellung und die Berechnungsdauer sind nach Kapitel 2.3.2 wesentlich zeitaufwändiger. Zudem sind mehrere Modelle erforderlich, da für jede in den Berechnungen zu berücksichtigende TGO-Dicke ein weiteres Modell erforderlich ist (Kapitel 2.3.2.2). Der Lebensdauermodell-Algorithmus lässt sich effizienter und eleganter mit 2D-Modellen realisieren.

Die in den folgenden Unterkapiteln nach Variation der Eingangsparameter unterschiedenen Ergebnisse zur Lebensdauermodellierung wurden mit Modellen erzielt, die dem Algorithmus in Kapitel 2.3.2.1 folgend erstellt wurden. Die Modellhöhe betrug $90\ \mu\text{m}$. Die laterale Netzauflösung war $0,1\ \mu\text{m}$. Die Festlegung des relevanten Bereichs wurde modellabhängig entsprechend Abbildung 5.11 auf Grundlage der Kriterien in Kapitel 2.2.2.2 vorgenommen.

Das Spannungsspektrum innerhalb der Bereiche unterliegt unabhängig von der TGO-Dicke der Bedingung, eine breite σ_z -Verteilung aufzuweisen, auf deren Grundlage eine eindeutige Kalibrierung vorgenommen werden kann. Aufgrund der Einschränkung, dass zu schmale Spannungsverteilungen im Rahmen der numerischen Analyse nur bedingt aufzulösen sind, wurden die Berechnungen des Cosinus-Modells mit den Standardparametern und nicht mit den berechneten Werten für A und L ausgeführt (Tabelle 5.2).

Zur Erläuterung des Einflusses der Bereichswahl auf die Lebensdauerberechnung in Kapitel 5.3.2

wurden für die Cosinus-Struktur die zwei Bereiche aus Abbildung 5.11 (a) und (b) verwendet. Um den Bereich mit den relevanten Zugspannungen einzubinden, wurde die Mindesthöhe ausgehend vom Minimum des Interfaces auf das 1,75-fache der Amplitude A gesetzt. Eine Variation der lateralen Begrenzung wurde nicht in Betracht gezogen, da über dem weiteren Verlauf der Cosinus-Struktur entgegengesetzt invertierende Bereiche des Spannungsfeldes auftreten, die im Rahmen der statistischen Auswertung zu Widersprüchen führen können (Kapitel 2.2.2.2). Aus dem gleichen Grund wurden bei der Definition des Bereiches für die nach Kapitel 5.2.2 modifizierte Cosinus-Struktur in Abbildung 5.11 (c) die sich in Abbildung 5.9 nach Spannungsfeldinversion zeigenden Druckspannungszonen von den bruchmechanischen Analysen ausgeklammert. Die Zahl der berechneten Risspositionen betrug 7360 für die erste Bereichsfestlegung in Abbildung 5.11 (a), 6244 für die verkleinerte Version (b) und 1853 für die modifizierte Interfacenäherung (c), so dass hinreichend viele Datenpunkte (FE-Knoten) für eine aussagekräftige Datenbasis im Rahmen der statistischen Auswertung vorlagen. Berechnungen an den über die Bereichsfestlegungen definierten Modellansätzen erfolgten mit den jeweils an diesen Modellen ermittelten Kalibrierungsparametern.

Die thermische Last wurde in Orientierung an den Zykliererperimenten (Kapitel 3.2.2) definiert. Dementsprechend wurde die Referenztemperatur konstant auf 60°C gesetzt. Periodische Randbedingungen (Kapitel 2.3.3.1) wurden nach dem in Kapitel 2.2.2 dargestellten Algorithmus in der vorbereitenden Analyse eingesetzt, um die strukturmechanischen Randbedingungen der FE-Analysen des zentralen Teils der numerischen Berechnungen zu ermitteln. Unstetigkeiten in den Ergebnissen sind auf die den FEM-bedingte Diskretisierung des TGO-Wachstums in Schritten von $\Delta d_{TGO} = 0,1 \mu\text{m}$ zurückzuführen.

Nach einer Betrachtung der Aussagekraft und Interpretierbarkeit des abstrakten Kalibrierungsparameters in Kapitel 5.3.1 werden die Ergebnisse der Modellierung in Abhängigkeit der Wahl des relevanten Bereichs und der Interfacenäherung in Kapitel 5.3.2 vorgestellt. Dem folgen in den weiteren Unterkapiteln Diskussionen zu Ergebnissen, die in einer Sensitivitätsanalyse zentraler Eingangsparameter erzielt wurden. Um die Auswirkungen der Parametervariation auf das Modellierungsergebnis eindeutig zuordnen zu können, wurde im Allgemeinen ausschließlich ein Parameter geändert und das erhaltene Resultat mit dem Ergebnis zum Referenz-Parametersatz verglichen.

5.3.1 Interpretation des Kalibrierungsparameters

Entsprechend Kapitel 2.2.2 wurde zur Kalibrierung des Modells eine experimentell ermittelte Lebensdauerverteilung vorgegeben. Der Kalibrierungsparameter wurde in den Berechnungen aller nachfolgend präsentierten Ergebnisse in Bezug auf die spezifischen Bereichsdefinitionen in Abbildung 5.11 unverändert gelassen. Seine Bestimmung erfolgte nach Vorgabe der entsprechend Kapitel 4.4 experimentell bekannten Lebensdauerverteilung über eine Gauß-Verteilung $t_f(x) = F(\mu, \sigma; x)$ mit dem Mittelwert $\mu = 1000$ Zyklen und der Standardabweichung $\sigma = 300$ Zyklen für

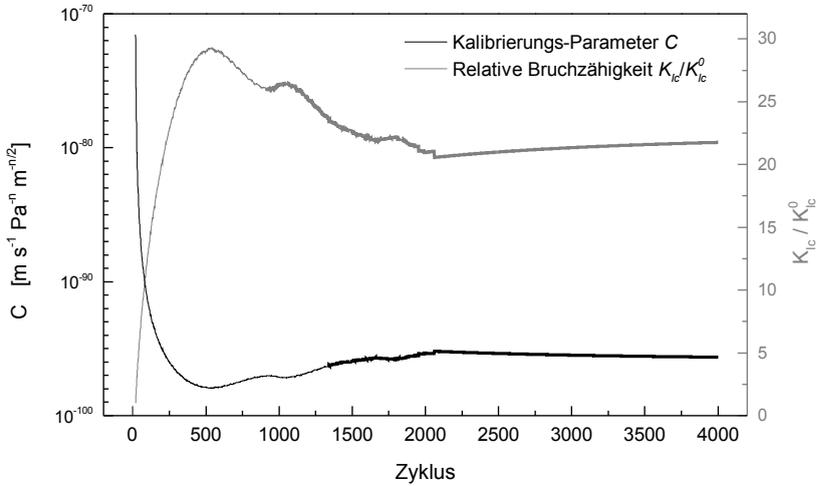


Abbildung 5.12: Auf der Grundlage der Lebensdauervorgabe $\bar{t} = (1000 \pm 300)$ Zyklen berechneter Kalibrierungsparameter C und nach Gleichung 5.3 resultierender, relativer Verlauf der Bruchzähigkeit K_{Ic}/K_{Ic}^0 . Der Exponent $n = 18$ bezieht sich auf den in Tabelle 2.1 angegebenen Wert.

eine Interfacetemperatur von 1096°C , die bei den typischen Temperaturen von 1400°C an der Probenoberfläche und 1050°C am Substratzentrum vorliegt. Die Vorgabe der experimentellen Werte über diese Verteilung beeinflusst die daraus abgeleitete Form des Kalibrierungsparameters aufgrund des in Kapitel 2.2.2.2 dargestellten Algorithmus.

Abbildung 5.12 zeigt den nach Vorgabe der Gauß-Verteilung resultierenden Kalibrierungsparameter C als Funktion der Zykluszahl berechnet nach Gleichung 2.16 am Beispiel des größten Bereiches (Abbildung 5.11 (a)). Die Kalibrierung erfolgte für jeden der Bereiche separat, ergibt jedoch unabhängig von der Festlegung des Bereiches den dargestellten, charakteristischen Verlauf.

Wird Gleichung 2.15 unter der Annahme, dass der Geometrie-Faktor Y (Gleichung 2.11) und der Proportionalitätsfaktor B (Gleichung 2.12) als Funktion der Zykluszahl konstant sind, nach dem Verhältnis der Modus-I-Bruchzähigkeit K_{Ic} zu deren Anfangswert K_{Ic}^0 umgeformt,

$$\frac{K_{Ic}}{K_{Ic}^0} = \left(\frac{C_0}{C} \right)^{1/n} \quad (5.3)$$

kann die zyklusabhängige Entwicklung von C als Implementierung der lokalen, relativen Risswiderstandszunahme identifiziert werden, die sich experimentell im R-Kurven-Verhalten durch Risse beeinträchtigter Materialien zeigt (Abbildung 2.2). Die mit $n = 18$ aus Tabelle 2.1 entsprechend umgerechnete Kurve ist in Abbildung 5.12 bezogen auf die numerisch verwendbaren

C -Werte als Funktion der Zyklenzahl dargestellt. In einem Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zur Zunahme des Risswiderstands von YSZ, die entsprechend des Zusammenhangs in Gleichung 2.2 als Funktion der Risslängenzunahme vorliegen, zeigen sich Parallelen im Hinblick auf den qualitativen Verlauf [53–55].

Der relative Verlauf des Kalibrierungsparameters besitzt im Rahmen der bruchmechanischen Auswertung einen physikalischen Hintergrund. Über ihn wird der Effekt der lokalen Risswiderstandszunahme bei zunehmender Risslänge berücksichtigt, sofern die Annahme, dass der Proportionalitätsfaktor aus dem Paris-Gesetz (Gleichung 2.12) konstant ist, gerechtfertigt ist. In erweiterten Formulierungen des Zusammenhangs zwischen der Rate des Rissfortschrittes und dem Verhältnis der Spannungsintensitätsfaktoren ist B häufig temperatur- und zeitabhängig [100]. In diesem Fall kann der zyklenabhängige Kalibrierungsparameter nicht zu dem risslängenabhängigen R-Kurven-Verlauf in Bezug gesetzt werden.

5.3.2 Temperatureffekte

Zur Analyse des Temperatureffektes auf die Lebensdauer wurden unterschiedliche Temperaturfelder vorgegeben. Im Rahmen der allgemeinen, vorbereitenden Herleitung der zentralen Ergebnisse des Lebensdauermodells wird im Folgenden nicht zwischen den einzelnen Bereichen aus Abbildung 5.11 differenziert. Betrachtet wird zunächst der in Abbildung 5.11 (a) definierte Bereich. Die alternativen Bereichsfestlegungen (Abbildung 5.11 (b) und (c)) führen zu vergleichbaren Ergebnissen, die insbesondere keine signifikanten Abweichungen zeigen. Die Unterscheidung der Bereiche wird wieder aufgenommen, sobald Relevanz im Hinblick auf die Modellierungsergebnisse vorliegt.

Das Zwischenergebnis des Vergleichs von aktueller und kritischer Energiefreisetzungsrate als Funktion der Zyklen ist exemplarisch für die Berechnung mit einer Interfacetemperatur von 1065°C in Abbildung 5.13 gegeben.

Für jeden Zyklus ist ein Histogramm dargestellt, das die relative Häufigkeit der Risspositionen angibt, die nach der Definition in Kapitel 2.2.2.1 kritisch in dem jeweiligen Zyklus sind. Die aktuelle Energiefreisetzungsrate G wird als Kurve und nicht als Verteilung über die möglichen Risspositionen angegeben, weil sich nur etwa 3% maximale Abweichung bei der Berechnung der Pfadintegrale (Gleichung 2.10) ergaben, deren Startposition jeweils mit einem der FE-Knoten im relevanten Bereich identifiziert wurde. Der in Abbildung 2.3 schematisch dargestellte, charakteristische Anstieg der aktuellen Energiefreisetzungsrate G aufgrund des durch Sintern ansteigenden Elastizitätsmoduls und die mit Rissfortschritt zusammenhängende Abnahme der kritischen Energiefreisetzungsrate werden positionsabhängig wiedergegeben. Der auf die individuellen Positionen bezogene Verlauf der beiden Kenngrößen entspricht der schematischen Darstellung in Abbildung 2.3.

Basierend auf diesem Zwischenresultat erfolgt die Auswertung in Orientierung an dem in Kapitel 2.2.2.1 behandelten probabilistischen Konzept unter Verwendung des Kriteriums für Systemver-

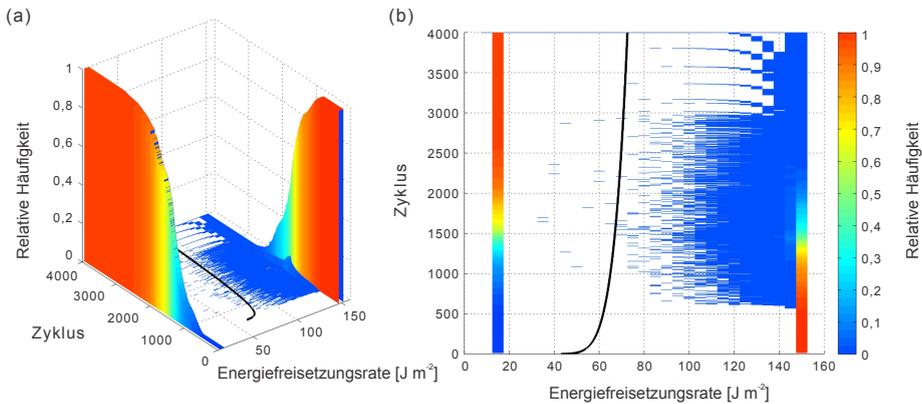


Abbildung 5.13: Statistische Verteilung der kritischen Energiefreisetzungsraten G_c in den Histogrammen im Vergleich zur Entwicklung der aktuellen Energiefreisetzungsrate G (schwarze Kurve) als Funktion der Zyklen für eine Interfacetemperatur von 1065 °C in (a) dreidimensionaler Darstellung und (b) als Aufsicht

sagen in Gleichung 2.5. Für die Lebensdaueranalyse werden diejenigen Positionen als kritisch betrachtet, für die G_c kleiner als G ist.

Die zyklenabhängige, relative Häufigkeit für die diese Ungleichung erfüllt ist, kann in Abbildung 5.13 aufgrund des diskreten Verlaufs von G eindeutig bestimmt werden. In der statistischen Analyse entspricht diese monoton mit der Zyklenzahl steigende relative Häufigkeit einer kumulativen Verteilungsfunktion für Systemversagen. Die Differenzen der kumulativen Wahrscheinlichkeiten aus aufeinander folgenden Zyklen ergeben in Analogie zu kontinuierlichen Wahrscheinlichkeitsverteilungen, bei denen die Ableitung der kumulativen Verteilungsfunktion der Wahrscheinlichkeitsdichte entspricht, die Wahrscheinlichkeiten in den jeweiligen Zyklen. Die aus Abbildung 5.13 resultierende, kumulative Verteilungsfunktion und die assoziierte Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung sind in Abbildung 5.14 für die Berechnung mit der Interfacetemperatur von 1065 °C dargestellt.

Die Daten zu der Wahrscheinlichkeitsdichte wurden zur übersichtlicheren Darstellung sequenzweise durch polynomiale Regression mit einem Savitzky-Golay-Filter [101] geglättet. Dargestellt sind somit generalisierte, gleitende Mittelwerte.

Im Vergleich zu der für 1096 °C Interfacetemperatur vorgegebenen Gauß-Verteilung zeigt sich ein deutlicher Unterschied sowohl im Hinblick auf die Struktur als auch in Bezug auf den Schwerpunkt der Verteilung. Die ausgehend von dieser Verteilung berechnete Lebensdauer beträgt (1533 ± 436) Zyklen, wobei auf ganzzahlige Zyklen gerundet wurde. Für weitere Interfacetemperaturen ergaben sich die Diagramme in Abbildung 5.15.

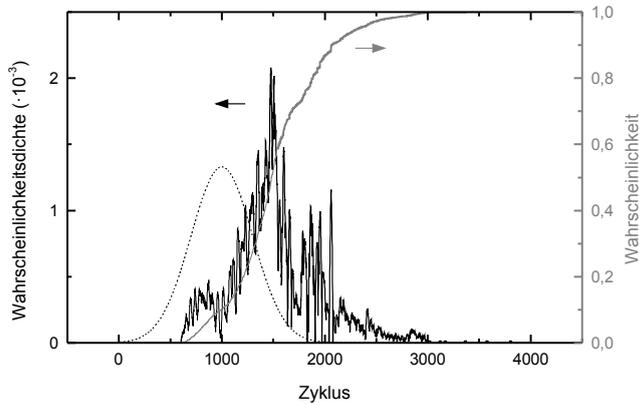


Abbildung 5.14: Aus Abbildung 5.13 nach Gleichung 2.5 resultierende, kumulative Wahrscheinlichkeitsverteilung der Lebensdauer für eine Interfacetemperatur von 1065°C. Nach Bildung der Differenzen aus den Wahrscheinlichkeiten aufeinander folgender Zyklen ergab sich die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung, auf deren Grundlage der Erwartungswert und die Standardabweichung berechnet wurden. Zum Vergleich ist die zur Kalibrierung verwendete Gauß-Verteilung mit einer Lebensdauer von (1000 ± 300) Zyklen bei 1096 °C gestrichelt eingezeichnet.

Die Verteilung zur Interfacetemperatur von 1096°C stellt die Reproduktion der experimentellen Vorgabe über die Gauß-Verteilung nach Kapitel 5.3.1 dar und unterscheidet sich aus diesem Grund deutlich von den anderen Berechnungsergebnissen. Die auf Grundlage der Wahrscheinlichkeitsverteilungen berechneten Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Abbildung 5.16 den experimentellen Werten zur Lebensdauer aus Abbildung 4.7 gegenübergestellt.

Die Ergebnisse beider Bereichsdefinitionen für die Interfacenäherung durch die Cosinus-Funktion nach Abbildung 5.11 (a) und (b) sind in logarithmischer Darstellung als Funktion der inversen BC-Temperatur angegeben (Arrhenius-Darstellung, Kapitel 4.4). Der zur Kalibrierung vorgegebene Wert bei 1096°C wird von beiden Modellansätzen identisch reproduziert. Beide Ergebnisse auf theoretischer Ebene geben den Zusammenhang steigender Lebensdauern bei sinkenden Interfacetemperaturen korrekt wieder. Dieser Zusammenhang ist unmittelbar mit der Inversionsgeschwindigkeit des Spannungsfeldes verknüpft, die durch das Interfacetemperatur determinierte Oxidschichtwachstum vorgegeben wird. Bei geringerer Temperatur erfolgt das Wachstum verzögert, so dass erst zu einem späteren Zeitpunkt der Zyklisierung Zugspannungen auftreten, die zu Rissfortschritt führen. Das Modell bildet die in den Thermozyklierungsexperimenten in Abhängigkeit der Interfacetemperatur festgestellten Lebensdauern richtig ab. Die Streuung der experimentellen Werte ist ebenfalls in Übereinstimmung mit den berechneten Standardabweichungen.

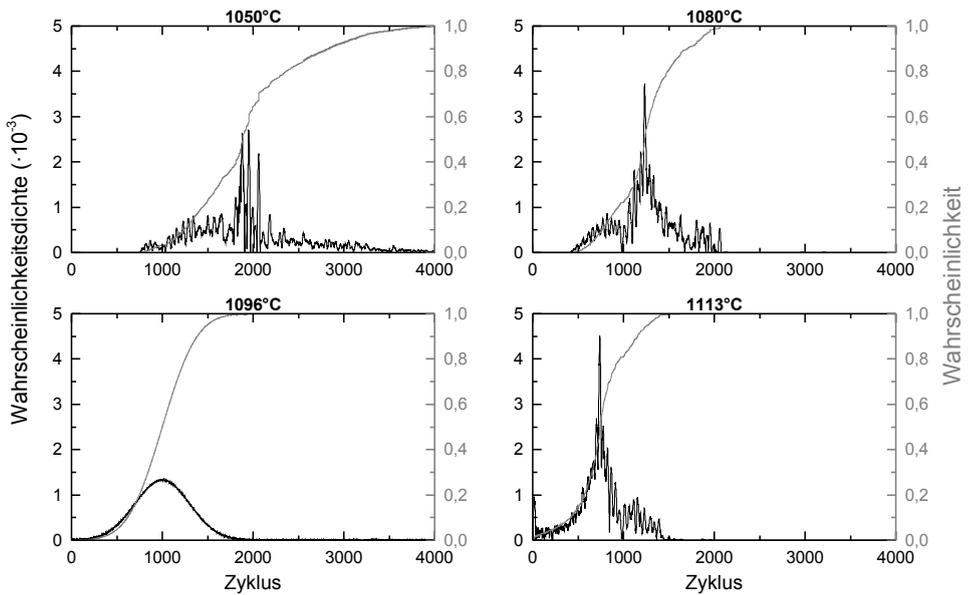


Abbildung 5.15: Für weitere Grenzflächentemperaturen erhaltene Verteilungsfunktionen der kumulativen Wahrscheinlichkeiten für Systemversagen und der entsprechenden Wahrscheinlichkeitsdichten

Bei einem direkten Vergleich der Modellergebnisse zeigen sich Unterschiede in Bezug auf die Steigung der Werte und deren Standardabweichungen. Die Aussage des Modells ist sensitiv auf eine Änderung des relevanten Bereichs entsprechend der Vorgaben in den Abbildungen 5.11 (a) und (b), ohne dass signifikant abweichende Resultate auftreten.

Wird bei unveränderter Struktur des Spannungsfeldes über der Cosinus-Funktion und identischer an die Interfacetemperatur gekoppelter Inversionsrate der größere, nach oben erweiterte Bereich aus Abbildung 5.11 (a) zur probabilistischen Interpretation herangezogen, werden bei der Kalibrierung zusätzlich Positionen mit aufgrund der relativ großen Entfernung zum Interface ähnlicher Spannungsfeldentwicklung und vergleichsweise kleinen Spannungsgesamtintegralen berücksichtigt. Entsprechend werden im Vergleich mit der Kalibrierung zum Bereich in Abbildung 5.11 (b) die in Abbildung 2.7 (b) sortierten $(-\log C)$ -Werte blockweise im kleinen Wertebereich ergänzt, da sich aus den relativ kleinen Spannungsgesamtintegralwerten nach Gleichung 2.16 relativ große C -Werte ergeben. Bei der auf den relativen Anteil der Positionen bezogenen Selektion des positionsunabhängigen Kalibrierungsparameters nach der t_f -Verteilung der experimentellen Lebensdauervorgabe verschieben sich die einzelnen C -Komponenten somit hin zu kleineren $(-\log C)$ -Werten und daher größeren C -Werten. Dies hat auf theoretischer Ebene ein früheres Versagen bei gleichen Spannungsgesamtintegralwerten zur Folge.

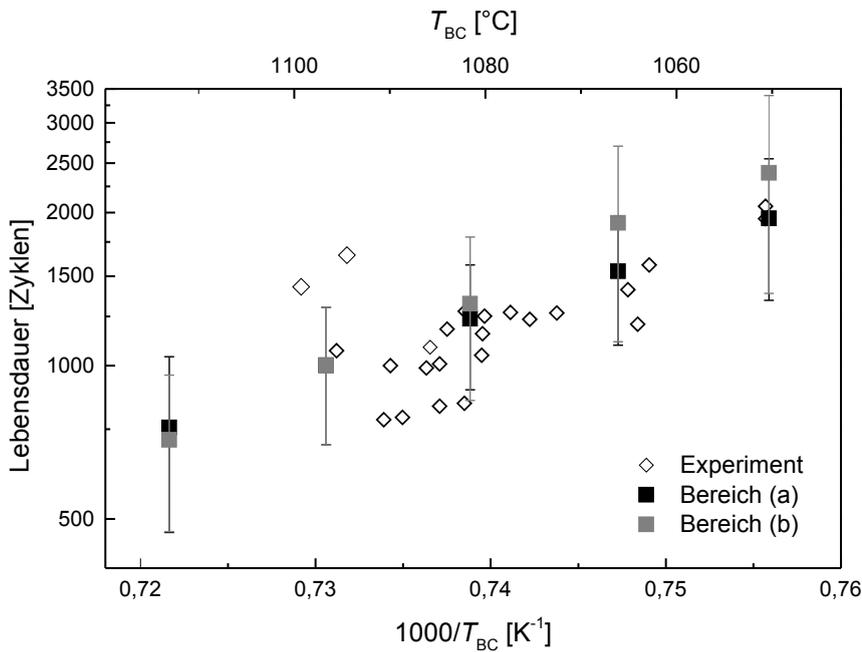


Abbildung 5.16: Vergleich der berechneten Lebensdauern mit den experimentellen Referenzwerten aus Abbildung 4.7 für beide Bereichsdefinitionen zum Cosinus-Interface nach Abbildung 5.11 (a) und (b). Die Modellierungsergebnisse bei 1096°C sind identisch und entsprechen dem zur Kalibrierung vorgegebenen Wert. Die beiden vom experimentellen Trend abweichenden Messwerte sind mit dünneren Konturen dargestellt.

Aufgrund dieser unterschiedlichen, bereichsabhängigen Kalibrierung liegen auch andere berechnete Standardabweichungen vor. Die entsprechenden Werte sind für den kleineren Bereich insbesondere in Bezug auf die niedrigeren Interfacetemperaturen deutlich größer. Die Abweichung der beiden Modellaussagen ist nicht signifikant.

Für den dritten Bereich in Abbildung 5.11 (c) über der modifizierten Grenzflächenfunktion zeigen sich in analoger Vorgehensweise die berechneten Lebensdauern in Abbildung 5.17.

Das Lebensdauermodell zeigt unabhängig von der Grenzflächennäherung aufgrund der individuellen Kalibrierung konsistente Ergebnisse. Die zwischen den einzelnen Modellergebnissen auftretenden Abweichungen sind durch die zuvor diskutierte Vorgehensweise bei der Kalibrierung nachvollziehbar. Die unter Kapitel 5.3 formulierte Hypothese, dass der Entwicklung der Spannungsfeldverteilungen relativ zur Verteilung der Spannungslevel zu Beginn der Zyklisierung eine höhere Bedeutung zukommt als der detailgetreuen Reproduktion der 3D-Referenzverteilung, wird hierdurch gestützt.

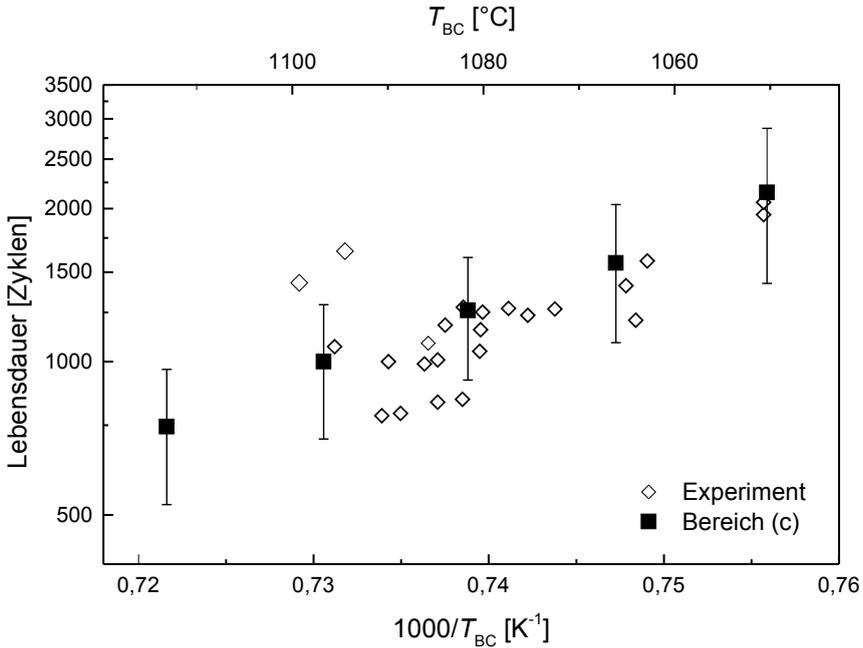


Abbildung 5.17: Vergleich der unter Verwendung der modifizierten Näherungsfunktion (Abbildung 5.11 (c)) berechneten Lebensdauern mit den experimentellen Referenzwerten aus Abbildung 4.7. Die beiden vom experimentellen Trend abweichenden Messwerte sind mit dünneren Konturen dargestellt.

Der in der Arrhenius-Darstellung der Ergebnisse (Kapitel 4.4) vorliegende lineare Trend wird durch die in Tabelle 5.3 enthaltenen Werte zur Steigung einer angepassten Funktion der Grundform $g(T) = a \exp(b/k_B T)$ mit b als konstanter Steigung erfasst.

Die entsprechende Ausgleichskurve aller experimentellen Werte hat die Steigung $b = 1,94$ eV. Werden die zwei bei hohen Interfacetemperaturen auftretenden experimentellen Datenpunkte

Bereich	Steigung der angepassten Kurve [eV]
Abbildung 5.11 (a)	$2,31 \pm 0,05$
Abbildung 5.11 (b)	$3,09 \pm 0,11$
Abbildung 5.11 (c)	$2,74 \pm 0,15$
Experiment	$2,83 \pm 0,38$

Tabelle 5.3: Steigungen der angepassten Ausgleichskurven zu den Datenpunkten aus den Abbildungen 5.16 und 5.17

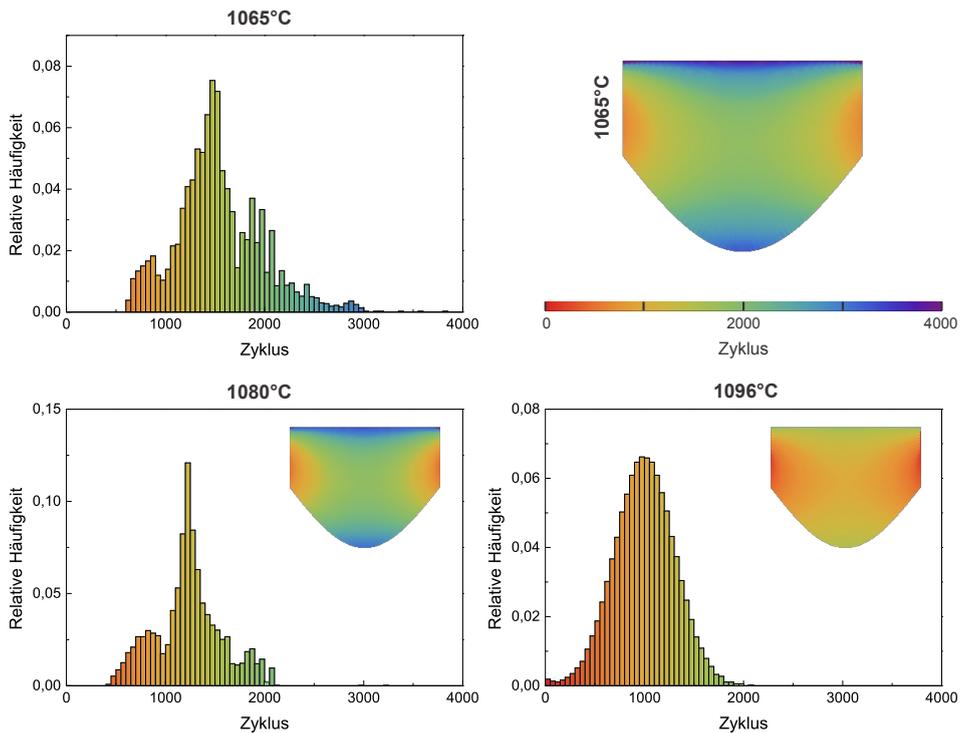


Abbildung 5.18: In Zyklen angegebene Zeitpunkte, ab denen die jeweiligen Positionen innerhalb des Bereichs (a) aus Abbildung 5.11 aufgrund der Risswachstum initiiierenden mechanischen Belastung als kritisch betrachtet werden mit entsprechenden statistischen Verteilungen für drei unterschiedliche Interfacetemperaturen. Die Verteilungen sind identisch zu den korrespondierenden Verteilungen in den Abbildungen 5.14 und 5.15.

(dünnere Konturen) mit Lebensdauern um 1500 Zyklen wegen des abweichenden Zyklieverhaltens aus der Betrachtung ausgeklammert, ist $b = 2,83$ eV.

Der Algorithmus des Lebensdauermodells ergibt vergleichbare Resultate für die beiden Näherungsfunktionen, so dass die Bereichsfestlegungen nach Abbildung 5.11 im Folgenden zur Identifikation und Analyse weiterer Effekte äquivalent verwendet werden können. Für die Cosinus-Näherungsfunktion werden aufgrund der kleineren Standardabweichungen die Ergebnisse der Berechnungen für das Modell mit dem größeren Bereich vorgestellt.

Abbildung 5.18 zeigt eine nach den Zeitpunkten, zu denen die einzelnen Positionen als kritisch betrachtet werden, differenzierte Betrachtung dieses Bereiches für unterschiedliche Interfacetemperaturen.

Die Reihenfolge, in der die einzelnen Positionen bei den verschiedenen Temperaturen kritisch

	Homogenes Temperaturfeld	Niedrigere Belastungsfrequenz	Ofenzyklierung
T_{Top} [°C]	1096	1250	1100
T_{Sub} [°C]	1096	1020	1100
$\Delta t_{T\uparrow}$ [s]	300	1500	7200
$\Delta t_{T\downarrow}$ [s]	120	600	900
t_{LD} [h]	77 ± 25	188 ± 79	96 ± 170
$\frac{t_{LD} - t_{Ref}}{t_{Ref}}$ [%]	-7,6	15,8	

Tabelle 5.4: Für die definierten Parametersätze bestehend aus Oberflächentemperatur T_{Top} , Temperatur am Substratzentrum T_{Sub} , Hoch- und Niedrigtemperaturdauer $\Delta t_{T\uparrow}$ und $\Delta t_{T\downarrow}$ berechnete Lebensdauern t_{LD} und deren relative Abweichung von den jeweiligen Referenzwerten

werden, bleibt aufgrund der bei allen Berechnungen identischen, transienten Spannungsfeldstruktur unverändert. Die unterschiedlichen Lebensdauern resultieren aus Verzögerungen und Beschleunigungen des Systemversagens gegenüber der Situation bei der Kalibrierung. Die zeitliche Verschiebung der Versagenszeitpunkte erfolgt nichtlinear, da das TGO-Wachstum als Hauptversagensmechanismus über einen Boltzmann-Faktor (Gleichung 2.22) von der Temperatur abhängt. Die Inversionsrate $\partial\sigma/\partial d_{TGO}(T)$ bestimmt maßgeblich die Lebensdauer.

Die Histogramme in Abbildung 5.18 geben in Ergänzung die relative Häufigkeit der einzelnen Versagenszyklen an und sind identisch zu den den Temperaturen zugeordneten Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen in den Abbildungen 5.14 und 5.15.

Ein weiterer Temperatureffekt zeigt sich unter Zyklierung mit homogener Temperaturverteilung und der gleichen Interfacetemperatur, die ein identisches Oxidschichtwachstum wie bei der Zyklierung unter Temperaturgradient bewirkt. Tabelle 5.4 beinhaltet in der ersten Spalte die entsprechenden Modellparameter.

Die relative Abweichung in der letzten Zeile versteht sich unter ausschließlicher Änderung der angegebenen Parameter und bezieht sich auf die vorgegebene Lebensdauer des Systems von $t_{Ref} = (83 \pm 25)$ h bei den typischen Zyklieparametern (1400°C Oberflächentemperatur T_{Top} , 1050°C Substrattemperatur T_{Sub} , 300 s Hochtemperaturzeit $\Delta t_{T\uparrow}$ und 120 s Niedrigtemperaturzeit $\Delta t_{T\downarrow}$), die zu der gleichen Interfacetemperatur von 1096°C führen. Die Lebensdauer bei Zyklierung mit homogenem Temperaturfeld unterliegt in den Berechnungen einer relativen Abweichung von -7,6%. Im Vergleich zu der Berechnung der Lebensdauer bei thermischer Belastung des Systems über einen Temperaturgradienten zeigt sich, dass der die Haltbarkeit begünstigende Effekt niedrigerer Sinterfaktoren (geringere Topcoat-Temperaturen) nicht in dem Maße ausschlaggebend ist wie die Substratdehnung. Deren Betrag ist wegen der höheren Temperatur im Substrat bei dem homogenen Temperaturfeld höher, worin die Reduktion der Lebensdauer

gegenüber der Zyklisierung mit Temperaturgradient begründet liegt.

Die weiteren in Tabelle 5.4 spezifizierten Parametervariationen werden in den folgenden Kapitel diskutiert.

5.3.3 Zyklendauereffekt

Zur Analyse des Effektes einer Änderung der Zyklendauer und damit der Belastungsfrequenz auf die Lebensdauer wurde der Kalibrierungsparameter als Funktion der Zeit aufgefasst. Diese Interpretation beruht auf den funktionalen Zusammenhängen zwischen der Risslängenzunahme $\Delta a(t) = a_f(t) - a_0$ und dem Integral der Spannungen über die Zeit nach Gleichung 2.17. Die Zunahme des kritischen Spannungsintensitätsfaktors ist entsprechend Gleichung 2.2 somit ebenfalls zeitabhängig. Mit $K_{Ic}(t)$ folgt nach Gleichung 2.15, dass auch $C(t)$ eine Funktion der Zeit ist.

Die Parameter zur Berechnung einer thermischen Zyklisierung mit niedrigerer Belastungsfrequenz sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Das relative Verhältnis der Heiz- und Kühldauer $\Delta t_{T\uparrow}/\Delta t_{T\downarrow}$ wurde konstant gehalten. Zur Berechnung der relativen Abweichung erfolgte der Vergleich mit der Lebensdauer zu dem Referenzparametersatz (1250°C, 1020°C, 300 s, 120 s) für die niedrigste, in den Berechnungen erfasste Interfacetemperatur von 1050°C mit $t_{Ref} = (162 \pm 50)$ h Lebensdauer, weil im vorliegenden Fall verlängerte Hochtemperaturintervalle betrachtet werden. Eine längere Hochtemperaturzeit bedeutet gesteigertes Oxidschichtwachstum, das innerhalb des FE-Modells nur bis zu einer bestimmten, in dem Algorithmus der Netzerstellung in Kapitel 2.3.2.1 vorgegebenen Höhe korrekt abgebildet werden kann. Eine weitere Oxidschichtdickenzunahme würde eine Neudefinition des Netzes erfordern. Um diese mit längeren Rechendauern verbundene Neudefinition zu umgehen, wird im Gegenzug die Interfacetemperatur niedrig gewählt, um die Wachstumsrate der Oxidschicht zu senken und so den Effekt möglichst realitätsnah zu erfassen.

Für um den Faktor 5 verlängerte Heiz- und Kühlphasen ergibt sich nach Tabelle 5.4 eine um 15,8% höhere Lebensdauer. Die niedrigere Belastungsfrequenz des Systems bei längeren Zyklendauern führt zusammen mit der Niedrigtemperaturrelaxation nach Gleichung 2.19 zu einer Reduktion der in der Summe wirkenden mechanischen Last und in der Folge aufgrund des verlangsamten Risswachstums zu einem späteren Versagen. Die Modellierungsergebnisse werden durch experimentelle Erkenntnisse zu Zyklisierungen mit längeren Hochtemperaturphasen auf qualitativer Ebene bestätigt. Bei der experimentellen Überprüfung des Zyklendauereffekts zeigen sich um einen Faktor 3 bis 4 längere Lebensdauern. Aufgrund der Kalibrierung des Lebensdauermodells ist eine Anpassung der Modellierungsergebnisse an die experimentellen Daten zur indirekten Bestimmung von η nicht möglich. Neben der Viskosität des Topcoats und deren Einfluss auf die Niedrigtemperaturrelaxation sind somit noch andere Prozesse und Effekte für die deutlich höhere Haltbarkeit bei niedrigerer Belastungsfrequenz ausschlaggebend.

Eine Variation beider in dem aktuellen und dem vorigen Kapitel diskutierten Einflussfakto-

ren findet bei Zyklierungen in Hochtemperaturöfen statt. Es werden nach Tabelle 5.4 wesentlich längere Zyklendauern mit einem anderen Verhältnis von Heiz- zu Kühldauer als in den Gradiententests verwendet. Das Temperaturfeld ist homogen bei 1100°C. Ein experimenteller Referenzwert liegt bei 150 Zyklen und somit einer Lebensdauer von 300 Stunden. Der Versagensmechanismus der WDS-Systeme in diesen Experimenten ist in erster Linie die Rissbildung innerhalb der gewachsenen Oxidschicht, die in dem Lebensdauermodell keine Berücksichtigung findet. Die Aussage des Modells liegt in vergleichbarer Größenordnung. Die sehr hohe Standardabweichung deutet jedoch an, dass diese Zykliererexperimente nicht in den Anwendungsbereich des Lebensdauermodells fallen.

5.3.4 Rauheitseffekt

Auf der Grundlage von Gleichung 2.29 ergab sich ein direkter Zusammenhang zwischen dem Amplitudenparameter A und der mittleren Rauheit S_a . Für die modifizierte Grenzflächenfunktion nach Gleichung 5.2 folgt in Näherung, dass $S_a \approx 1,19 \cdot A$, wobei der Faktor aus der Summenbildung über ein Raster aus Punkten auf der zugeordneten, idealisierten Oberfläche analog zu Abbildung 2.9 (a) für die Cosinus-Funktion resultiert. Den Referenzwert bei der Berechnung der relativen Abweichung stellt das Modellierungsergebnis dar, das bei 6 μm mittlerer Rauheit erhalten wurde. Dieser Rauheitsparameter ergab sich für die Parametrisierung der Mikrostrukturnäherung, die entsprechend Tabelle 5.2 standardmäßig verwendet wurde. Der Quotient aus Amplitude und Wellenlänge war bei der Betrachtung konstant.

Unter Änderung des Amplitudenparameters der modifizierten Grenzflächenfunktion wurden die in Abbildung 5.19 dargestellten Lebensdauern erhalten. Die Angabe der relativen Abweichungen bezieht sich auf den vorgegebenen experimentellen Referenzwert $\bar{t} = (1000 \pm 300)$ Zyklen.

Die Lebensdauer nimmt näherungsweise linear mit steigender mittlerer Rauheit zu. Ein vergleichbares Resultat zeigt sich bei ausschließlicher Änderung des Amplitudenparameters ohne Anpassung der Wellenlänge. Zurückzuführen ist dieser Trend darauf, dass bei Anpassung des Amplitudenparameters auch der relevante Bereich in Abbildung 5.11 (c) entsprechend neu positioniert wird. Diese Neupositionierung ist erforderlich, da bei veränderter Interfacegeometrie auch die Druck- und Zugspannungsbereiche eine veränderte Struktur zeigen. Zudem erfordert der grundlegende Algorithmus des Lebensdauermodells, dass der Referenzbereich in seiner Struktur erhalten bleibt. Für eine höhere Amplitude vergrößert sich der relevante Bereich. Diese Bereichsausdehnung führt zu einem Anstieg der relativen Häufigkeit von FE-Knoten, an denen vergleichsweise niedrige Spannungsbeträge vorliegen. In der probabilistischen Auswertung führt die Bereichserweiterung somit zu einer längeren Lebensdauer.

Der berechnete Effekt ist folglich nicht auf den experimentell erwarteten Zusammenhang einer stärkeren mechanischen Verklammerung zwischen BC und Topcoat bei höheren Rauheitswerten zurückzuführen, sondern stellt ein an das probabilistische Konzept gebundenes Merkmal des Lebensdauermodells dar.

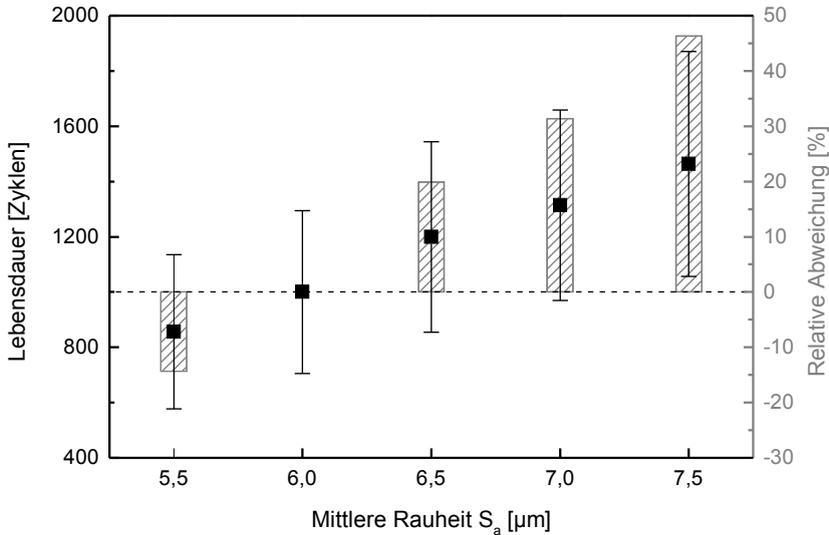


Abbildung 5.19: Unter Variation der mittleren Rauheit bei konstant gehaltenem Quotienten aus Amplitude und Wellenlänge der Cosinus-Grenzfläche berechnete Lebensdauern (Quadrate mit Fehlerbalken) und relative Abweichungen $(t_{LD} - t_{Ref})/t_{Ref}$ (schraffierte Säulen)

5.3.5 Effekte der transienten Prozesse

Zur Ermittlung der Effekte der in das Lebensdauermodell implementierten, transienten Prozesse auf rein theoretischer Ebene wurde eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Die Berechnungen hierzu verwendeten den gleichen Kalibrierungsparameter und bezogen sich auf den Bereich in Abbildung 5.11 (a). Die entsprechenden Parameter wurden mit Faktoren über dem Intervall $[0,9, 1,1]$ variiert.

5.3.5.1 Effekt des Oxidschichtwachstums

Der Einfluss des über Gleichung 2.22 erfassten Oxidschichtwachstums mit der Standardparametrisierung entsprechend den Werten in Tabelle 2.2 auf die berechnete Lebensdauer ist in Abbildung 5.20 gegeben. Der Vorfaktor D_{TGO} wurde variiert, um unmittelbar höhere und niedrigere Wachstumsraten vorzugeben. Bei konstanter Interfacetemperatur hätte eine entsprechend angepasste Änderung der Aktivierungsenergie den gleichen Effekt.

Der bereits in Kapitel 5.3.2 als Hauptversagensmechanismus identifizierte Effekt des Oxidschichtwachstums auf die Inversionsrate des Spannungsfeldes und der Lebensdauer wird hierbei in gleichem Maße wiedergegeben. Eine höhere Wachstumsrate führt schneller zum Auftreten von Zugspannungen und bewirkt in der Folge eine frühere Initiierung von Rissfortschritt und kürzere

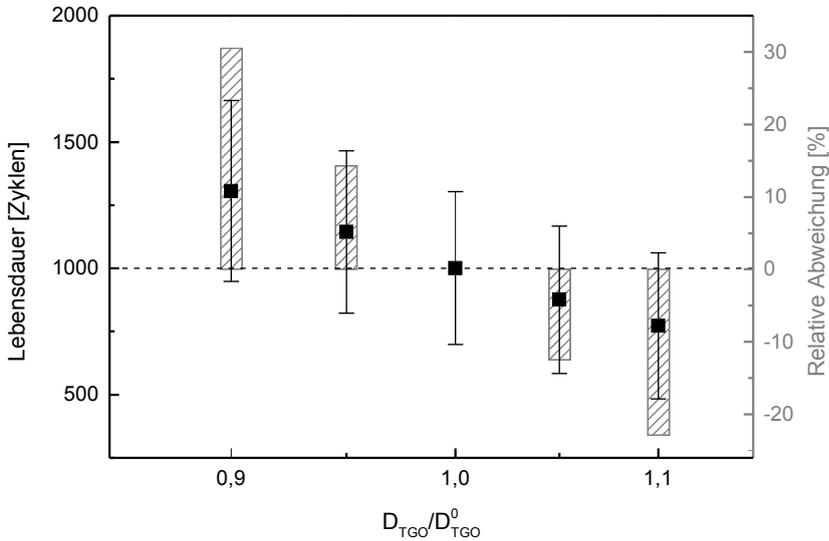


Abbildung 5.20: Unter Variation der TGO-Wachstumsrate berechnete Lebensdauern (Quadrate mit Fehlerbalken) und relative Abweichungen $(t_{LD} - t_{Ref})/t_{Ref}$ (schraffierte Säulen)

Lebensdauern.

5.3.5.2 Effekt der Zunahme des Elastizitätsmoduls

Die Zunahme des Elastizitätsmoduls des Topcoats ist mit Gleichung 2.23 und den Parametern in Tabelle 4.1 implementiert. Zwischen der relativen Änderung des Sintervorfaktors D_{SF} und des Sinterfaktors SF besteht die nach partiellem Differenzieren erhaltene Beziehung

$$\frac{\Delta SF}{SF} = \frac{\left(1 - \frac{E_0}{E_\infty}\right) \exp\left(-\frac{F_{SF}}{k_B T}\right) t_{SF}^p D_{SF}}{\left(1 + D_{SF} \exp\left(-\frac{F_{SF}}{k_B T}\right) t_{SF}^p\right) \left(1 + \frac{E_0}{E_\infty} D_{SF} \exp\left(-\frac{F_{SF}}{k_B T}\right) t_{SF}^p\right)} \frac{\Delta D_{SF}}{D_{SF}} \quad (5.4)$$

nach der D_{SF} so angepasst wurde, dass der Effekt von SF in einer Parametervariation entsprechend der Werte in Abbildung 5.21 analysiert werden konnte.

Da der Sinterfaktor eine Funktion der Temperatur und der Zeit darstellt, sind in der Abbildung die über den Parameterraum $[1096^\circ\text{C}, 1400^\circ\text{C}] \times [0 \text{ s}, 12 \cdot 10^5 \text{ s}]$ gemittelten Werte angegeben, wobei die obere Grenze des Zeitintervalls der in dem Modell zur Berechnung vorgegebenen Maximalzahl von 4000 Zyklen mit fünf Minuten Hochtemperaturzeit entspricht.

Aufgrund des unmittelbaren Zusammenhangs zwischen der mechanischen Last und dem Elastizitätsmodul nach Gleichung 2.27 sind die Lebensdauern bei höheren Sinterfaktoren und höheren

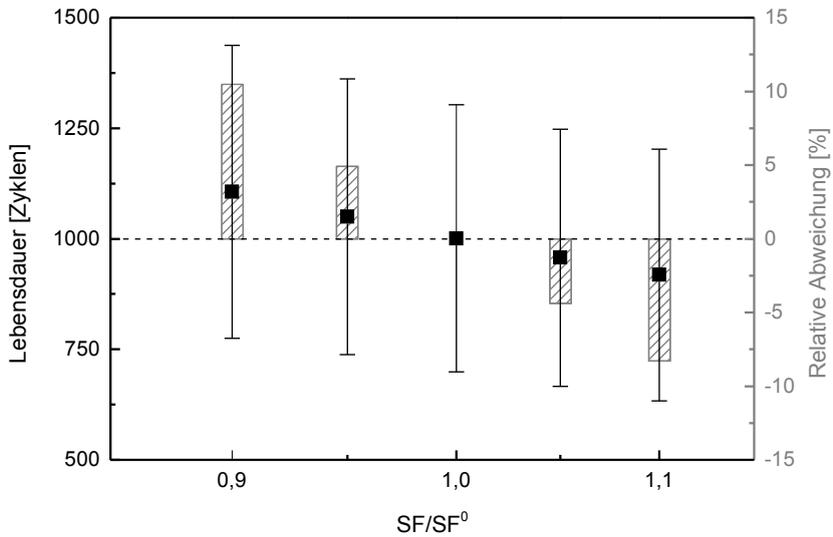


Abbildung 5.21: Unter Variation des Sinterfaktors berechnete Lebensdauern (Quadrate mit Fehlerbalken) und relative Abweichungen $(t_{LD} - t_{Ref})/t_{Ref}$ (schraffierte Säulen)

mechanischen Lasten kleiner. Der Effekt des Sinterfaktors auf die Lebensdauer ist verglichen mit dem Effekt der TGO-Wachstumsrate in Abbildung 5.20 geringer.

6. Konzeptioneller Entwurf eines MCF-Lebensdauermodells

Die in SOFC-Stacks als Chromverdampfungsschutzschicht eingesetzte MCF-Schicht (Kapitel 2.1.1) zeigt aufgrund der hohen thermischen Belastung des Interkonnektor-Teilsystems mechanisches Versagen in Form von Rissbildung. Infolge dieses spannungsinduzierten Versagens entfällt die Schutzfunktion, der Polarisationswiderstand der Kathode wird erhöht und das Leistungsvermögen des Stacks sinkt erheblich. Die Problemstellung wird in Kapitel 6.1 durch Definition eines FE-Modells zum Versagen eines Testsystems konkretisiert und in SOFC-Modellierungsprojekte eingeordnet.

Zur Einschätzung der Verlässlichkeit der MCF-Schicht kann die prinzipielle Vorgehensweise des Algorithmus zur WDS-Lebensdauermodellierung abstrahiert und auf das Hochtemperaturschichtsystem bestehend aus Interkonnektor, Chromverdampfungsschutzschicht und Kathodenkontaktschicht übertragen werden. Der Ansatz zu einem MCF-Lebensdauermodell wird in Orientierung an experimentellen Erkenntnissen unter Angabe erster Zwischenergebnisse in Kapitel 6.2 verfolgt. Die konzeptionelle Vorgehensweise zur Umsetzung des gesamten Algorithmus wird in Kapitel 6.3 gegeben.

6.1 Problemstellung und Einordnung

Zur Einordnung der MCF-Lebensdauerproblematik in allgemein gesetzte Schwerpunkte bei der Modellierung von SOFCs werden die vorwiegend verfolgten Projekte im Folgenden kurz skizziert. Die in numerischen Berechnungen der thermisch induzierten Spannungen verwendeten Modelle reichen von einer zweidimensionalen Elektrolytgeometrie [102] über dreidimensionale Systeme einer einzelnen Zelle [103, 104] oder eines mehrere Zellen umfassenden Stacks [105–107] bis hin zu in einen Teststand integrierten Zellen [108]. Die Temperaturfelder werden durch Simulation der Fluidynamiken und hieran gekoppelte elektrochemische Modelle berechnet [109, 110]. Ausgehend von diesen Informationen werden die mechanischen Spannungen ermittelt, die sich grundsätzlich in vier Kategorien einteilen lassen [103]:

- Thermisch induzierte Eigenspannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten innerhalb der Zellen und in den Stacks bedingt durch den Herstellungs-

prozess bestehend aus mehreren thermischen Auslagerungen und sukzessiver Schichtaufbringung [111]

- Thermisch induzierte Spannungen aufgrund örtlicher Temperaturgradienten, die während des Betriebs der SOFC-Systeme auftreten
- Physikalisch oder chemisch induzierte Spannungen aufgrund einer Veränderung der Gitterstrukturen
- Spannungen aufgrund der mechanischen Lasten auf den Zellkomponenten, die sich aus der Stackbauweise ergeben

Die in der Fachliteratur vorherrschenden Spannungsfeldanalysen legen den Fokus auf die Hauptkomponenten der SOFC-Stacks mit dem Ziel, ein grundlegendes Verständnis über die Degradationsmechanismen zu erhalten [112]. Sekundäre Elemente des Schichtsystems, deren spannungsinduziertes Versagen in gleichem Maße kritisch für den Wirkungsgrad der Energieumwandlung ist, werden zur Reduktion der Modellkomplexität vernachlässigt.

Unter gleicher Zielsetzung wird im Folgenden das Systemversagen im Kontaktbereich zwischen den einzelnen Zellen und den Interkonnektoren betrachtet. In Bezug auf diesen Bereich werden auf experimenteller Ebene mehrere Ansätze zur Optimierung der System-Lebensdauer verfolgt. Es wird versucht, die Korrosionsbeständigkeit des Interkonnektors zu erhöhen [10], die Chromverdampfung unter Betriebsbedingungen zu verringern [8, 11, 113] und die Chromkontamination durch Schutzschichten [114, 115] zu unterbinden.

Betrachtet wird ein aus drei Schichten bestehendes Testsystem, das in einer experimentellen Studie [116] bei 800°C für 1000 Stunden ausgelagert wurde. Die MCF-Chromverdampfungsschutzschicht wurde über atmosphärisches Plasmaspritzen mit einem Triplex Pro 210 Brenner (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) und den Einstellungen von 500 A Stromstärke, 50 slpm Ar und 4 slpm He Gaszusammensetzung und 150 mm Spritzabstand auf einem Interkonnektor aus Crofer 22 APU (ThyssenKrupp VDM GmbH, Werdohl) [117] abgeschieden. Das Ausgangspulver (H.C. Starck GmbH, Goslar) hatte eine Partikelgröße von $d_{50} = 27 \mu\text{m}$. Die dritte Schicht bildete die Kathodenkontaktschicht aus LCC10, die über Nasspulverspritzen aufgetragen wurde [10]. Nach Auslagerung wurde die deutliche Krümmung des Systems über Weißlichttopographie bestimmt. REM-Querschnittsaufnahmen zeigten ausgeprägte horizontale und im Grenzbereich zu der Kathodenkontaktschicht vertikale Risse, die sowohl am Ende der horizontalen Risse als auch isoliert auftraten. Darüber hinaus wurde Interdiffusion zwischen MCF und LCC10 experimentell festgestellt [116].

Die Durchführung grundlegender FE-Analysen und die vollständige Umsetzung des abstrahierten und angepassten Lebensdauermodell-Algorithmus werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

	Crofer 22 APU	MCF	LCC10
E [GPa]	183	20	45
ν	0,3	0,3	0,3

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der mechanischen Materialeigenschaften des Substrats [117] und der keramischen Schichten [103]

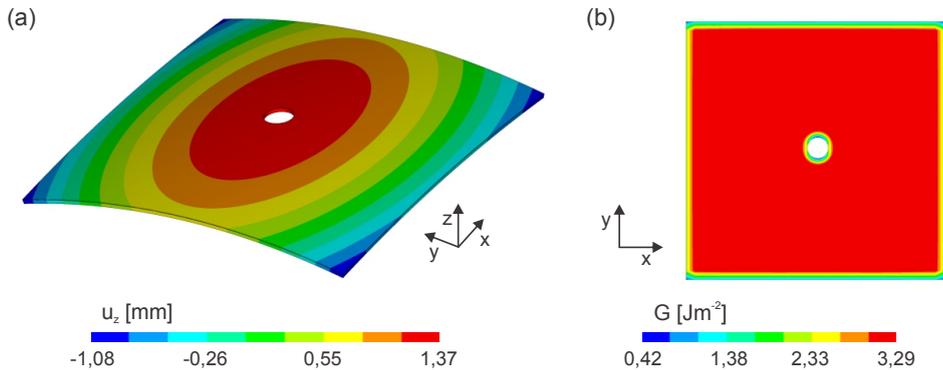


Abbildung 6.1: (a) Krümmung des Schichtsystems nach experimentellen Vorgaben unter Angabe der Normalverschiebungskomponente in z -Richtung. Die funktionalen, keramischen Schichten liegen oben. (b) Aufsicht auf die MCF-Schicht unter Angabe der nach Gleichung 2.9 berechneten Energiefreisetzungsrate.

6.2 Berechnung der Energiefreisetzungsrate

Die Dimensionen der Grundfläche des zu Auslagerungen hergestellten Schichtsystems waren $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$. Die Schichthöhen waren $500 \text{ }\mu\text{m}$ (Crofer-Substrat), $60 \text{ }\mu\text{m}$ (APS-MCF-Schicht) und $60 \text{ }\mu\text{m}$ (LCC10-Schicht). In der Mitte der Proben befand sich ein Loch mit 2 mm Radius. Tabelle 6.1 stellt die mechanischen Eigenschaften des Crofer-Substrats [117] und der abgeschätzten Werte zum Elastizitätsmodul und der Poisson-Zahl der MCF-Schicht und der LCC10-Schicht zusammen [103]. Grundsätzlich fanden sich aufgrund der abweichenden Schwerpunktsetzung bei der SOFC-Modellierungsprojekten (Kapitel 6.1) wenig Daten zu den drei Werkstoffen.

Zur FE-Analyse wurde die nach Auslagerung experimentell festgestellte Krümmung, die aufgrund der abweichenden, thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Werkstoffe auftritt [116], als strukturmechanische Randbedingung definiert. Abbildung 6.1 (a) zeigt das FE-Modell unter Angabe der resultierenden Verschiebungskomponente in z -Richtung. Die funktionalen Schichten liegen oben. Der kleinere Krümmungsradius in y -Richtung deutet ein anisotropisches mechanisches Verhalten an, das vermutlich durch den Herstellungsprozess begründet ist.

Unter Annahme linear-elastischen Materialverhaltens stellen die Krümmung des ebenen Schichtsystems und das Glätten des gekrümmten Systems zueinander inverse Prozesse dar. Ausgehend von der Definition spannungsfreier Ausgangszustände sind die Spannungsfelder in den jeweiligen Endzuständen dieser beiden Vorgänge betragsmäßig identisch. Die Spannungen, die beim Einbau des gekrümmten Systems in einen Stack entstehen würden, können folglich ausgehend von der ebenen Geometrie über die Vorgabe der Krümmung berechnet werden.

Abbildung 6.1 (b) stellt in Aufsicht auf die MCF-Schicht die nach Gleichung 2.9 über die komplette Schichtdicke berechnete Energiefreisetzungsrate G dar. Es zeigt sich eine homogene Verteilung mit einem Mittelwert von $\bar{G}_{MCF} = 3,26 \pm 0,01 \text{ Jm}^{-2}$ im relevanten Bereich hoher Energiefreisetzungsrate. An den Rändern der Geometrie und in der Nähe des Loches treten kleinere Werte auf. Im Vergleich zu den Energiefreisetzungsrate, die in den YSZ-Topcoats der WDS-Systeme festgestellt wurden, ist die MCF-Energiefreisetzungsrate aufgrund der geringeren Schichtdicke und der geringeren thermischen Belastung kleiner.

Unter Kenntnis des experimentell durch Nachweis von Rissen festgestellten, mechanischen Versagens des Schichtsystems kann die kritische Energiefreisetzungsrate der MCF-Schicht nach dem Kriterium in Gleichung 2.5 zu $G_c^{MCF} \leq 3,3 \text{ Jm}^{-2}$ abgeschätzt werden. Diese Abschätzung basiert auf der Annahme, dass die Rissbildung in der keramischen Schicht zu keiner signifikanten Relaxation geführt hat.

6.3 Anwendung des Lebensdauermodell-Konzeptes

Die Vorgehensweise zur übertragenden Anwendung des abstrahierten Lebensdauermodell-Algorithmus auf eine MCF-Schicht orientiert sich an dem in Kapitel 2.2.2 dargestellten Konzept. Die im Folgenden diskutierten Aspekte dienen als Anhaltspunkte zur Implementierung der systemspezifischen Randbedingungen.

Ausgangspunkt bei der Erfassung des spannungsinduzierten Schichtversagens ist die FE-Modellierung der thermisch induzierten Spannungsfelder. Die in Kapitel 6.2 dargestellte, stationäre FE-Analyse zur Bestimmung der Energiefreisetzungsrate wurde exemplarisch für ein Testsystem nach Schichtversagen ausgeführt. Im Rahmen eines MCF-Lebensdauermodells ist eine Erweiterung auf transiente FE-Analysen erforderlich, über die die zeitliche Entwicklung der Energiefreisetzungsrate abgebildet wird. Parallel hierzu setzt die Feststellung des Schichtversagens die Berechnung des Risswachstums als Funktion der Zeit voraus, auf dessen Grundlage die risslängenabhängige kritische Energiefreisetzungsrate ermittelt werden kann. Die Verwendung der thermisch induzierten Spannungen zur Bestimmung der Risslängenentwicklung erfordert eine Kalibrierung des Modells über Vorgabe eines experimentellen Referenzwertes zur Lebensdauer. Aus der Kalibrierung resultiert ein zeitabhängiger Proportionalitätsfaktor, der den unterkritischen Rissfortschritt mit der kumulativen Spannungsentwicklung korreliert. Die Lebensdauer der MCF-Schicht ergibt sich in Analogie zum WDS-Lebensdauermodell über einen Vergleich

der Energiefreisetzungsraten nach Gleichung 2.5.

Ein wesentlicher Unterschied zu den WDS-Systemen besteht in der deutlich reduzierten Betriebstemperatur, die sich unmittelbar auf die Effekte der thermisch induzierten Prozesse auswirkt. Das Sintern der keramischen Schichten des Interkonnektor-Teilsystems wird für die Spannungsfeldentwicklung weniger ausschlaggebend sein. Das thermisch induzierte Wachstum von Oxidschichten (Cr_2O_3 und Mn_2O_3) ist hingegen aufgrund der Effekte auf die transienten Spannungsfelder von vergleichbar höherer Relevanz. Die Implementierung des Oxidschichtwachstums erfolgt über eine empirische Beschreibung nach Gleichung 2.22. Wegen der niedrigeren, dem System zugeführten thermischen Energie werden die Oxidschichtdicken vermutlich kleiner als bei den Al_2O_3 -Schichten in den WDS-Systemen ausfallen.

Aufgrund der geringeren, temperaturabhängigen Kriechraten werden die Eigenspannungen, die nach Einbau des Interkonnektor-Teilsystems in einen Stack auf die MCF-Schicht wirken, über einen verhältnismäßig langen Zeitraum vorliegen. Tritt bereits zu Beginn des Stack-Betriebes aufgrund dieser hohen Spannungen Rissfortschritt ein, besteht die Möglichkeit, den resultierenden Effekt auf die Interdiffusion zwischen den Systemkomponenten über effektive Diffusionskonstanten in das Modell zu integrieren. Die potentielle, frühzeitige Schädigung der Schicht kann aus einer MCF-Lebensdauermodellierung ausgeklammert werden, sofern sie für das spannungsinduzierte Versagen nachweislich nicht relevant ist.

Zudem wird die aufgrund der Interdiffusionsprozesse in dem Interkonnektorsystem zeitlich variable, chemische Zusammensetzung der MCF-Schicht im Rahmen des Lebensdauermodell-Konzeptes ausschlaggebend sein, weil der thermische Ausdehnungskoeffizient eine Funktion der Zusammensetzung des ternären Systems $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ darstellt [118]. Es treten bedingt durch ein zeitlich und lokal variables $\alpha_{MCF}(\vec{x}, t)$ Unterschiede in den thermisch induzierten, transienten Spannungsfeldern auf. Zur Abbildung der Interdiffusion ist die Implementierung einer Finite-Differenz-Methode denkbar. Die thermisch induzierten Spannungen resultieren folglich weniger aus einer Temperaturdifferenz, da eine Zyklisierung des SOFC-Stacks mit klar definierten Hoch- und Niedrigtemperaturphasen entfällt, sondern aus der transienten Verteilung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Aufgrund des homogenen Bereichs nahezu konstanter G -Werte, der aus der FEA in Kapitel 6.2 folgt, erscheint der probabilistische Ansatz des Lebensdauermodell-Konzeptes nur dann sinnvoll, wenn die realen geometrischen Randbedingungen der MCF-Schicht in Anwendung auf Interkonnektoren modelliert werden und somit eine positionsabhängige Verteilung der Energiefreisetzungsraten eingebunden werden kann.

Das zur Berechnung der WDS-Lebensdauer entwickelte Modell ist prinzipiell auf Systeme mit dem gleichen charakteristischen Versagensmechanismus anwendbar, sofern die einzelnen Sequenzen des Algorithmus an die modifizierte und empirisch erfasste Problemstellung angepasst werden. Die Belastbarkeit der in der Folge erzielten Aussagen des MCF-Lebensdauermodells kann über einen Vergleich mit experimentellen Daten zur Lebensdauer der Schichten validiert werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von einem bruchmechanischen Ansatz zur Erfassung unterkritischen Rissfortschrittes wurde ein probabilistisches Lebensdauermodell für atmosphärisch plasmagespritzte Wärmedämmschichtsysteme entwickelt. Das Modell umfasst in den Programmablauf integrierte FE-Analysen der thermisch induzierten Spannungsfelder unter Berücksichtigung der Mikrostruktur und thermisch induzierter, die Degradation beschleunigender Prozesse. Das spannungsinduzierte Systemversagen wird nach numerischer Berechnung der Energiefreisetzungsraten festgestellt. Als Hauptversagensmechanismus wurde die Inversionsrate des Spannungsfeldes als Funktion der transienten TGO-Dicke identifiziert. Die statistische Analyse der Spannungsfeld-Daten ist sensitiv in Bezug auf diese Inversionsrate.

Die berechneten Lebensdauern geben die in Thermozyklrierexperimenten in Abhängigkeit der BC-Grenzflächentemperatur festgestellten Daten sowohl im Hinblick auf die Erwartungswerte als auch in Bezug auf die Standardabweichungen korrekt wieder. Die Effekte der Zyklendauer und der in einer Sensitivitätsanalyse betrachteten Vorfaktoren der empirischen Beschreibung der transienten Prozesse sind auf qualitativer Ebene in Übereinstimmung mit experimentellen Erkenntnissen. Zu einer quantitativen Verifizierung der Übereinstimmung sind weitere experimentelle Daten erforderlich. In Bezug auf die Approximation der Mikrostruktur, die eine modellspezifische Festlegung eines für Rissfortschritt relevanten Spannungsfeldbereichs voraussetzt, zeigen sich aufgrund der physikalisch interpretierbaren Modellkalibrierung keine signifikanten Abweichungen der mit unterschiedlichen Modellansätzen erzielten Ergebnisse.

Zur Reduktion der Modellkomplexität und Kontrolle der Berechnungsdauer wurde das Lebensdauermodell mit zweidimensionalen FE-Analysen umgesetzt. Die statistische Verteilung der Spannungen in den zweidimensionalen Modellen wurde mit Referenzverteilungen abgeglichen, die aus der Modellierung dreidimensionaler Topcoat-Spannungsfelder mit Grenzflächen zu experimentell erfassten und detailgetreu importierten BC-Oberflächenstrukturen resultierten. Anhand dieser Gegenüberstellung wurde die Rate der Spannungsfeldinversion in den zweidimensionalen Modellen durch Anpassung der Grenzflächen-Näherungsfunktion optimiert. Eine Integration der dreidimensionalen Modelle mit realitätsnaher Grenzfläche in den Lebensdauermodell-Algorithmus wurde aufgrund der komplexeren Erstellung und deutlich weniger effizienten Berechnung ausgeschlossen.

Die Umsetzung der zweidimensionalen FE-Analysen wurde zudem auf experimenteller Ebene

ne gestützt. Die Modellierungsergebnisse zu einem WDS-Teilsystem bestehend aus BC und TGO wurden mit Spannungsdaten aus PSL-Experimenten verglichen, um die Definition der strukturmechanischen Randbedingungen, die Materialparameter und die Methodik der Mikrostruktur-Approximation über parametrisierte Grenzflächenfunktionen zu validieren. Die grundsätzliche Übereinstimmung, die aufgrund der auf experimenteller Ebene auftretenden statistischen Schwankungen nicht im Detail verifiziert werden konnte, fundiert eine Verwendung der FE-Modelle.

Die konsistente Implementierung des Lebensdauermodells motiviert eine Modellerweiterung unter Einbindung weiterer relevanter Effekte.

Die stationären Spannungsberechnungen können zu transienten FE-Analysen erweitert werden, um unterschiedliche Kühlraten, bei denen deutlich reduzierte Spannungsbelastungen auftreten können, zu berücksichtigen. Die Signifikanz einer transienten Berechnung unter Implementierung des Kühlraten-Effektes kann analog zur Bewertung des Effektes der thermisch induzierten Relaxation in einer separaten Analyse eingeordnet werden.

Eine umfassendere Einbindung der Auswirkungen des Topcoat-Sinterns ist im Hinblick auf eine empirische Beschreibung der Zunahme der Wärmeleitfähigkeit realisierbar. Zeitgleich führt Rissfortschritt aufgrund der Kontaktflächenreduzierung zu einer Senkung der Wärmeleitfähigkeit des Topcoats, wobei die Größenordnungen der Effekte beider Prozesse gegeneinander abzuwägen sind. Der Gesamteffekt einer zusätzlich zu der Temperaturabhängigkeit zeitlich variablen Wärmeleitfähigkeit auf die BC-Grenzflächentemperatur resultiert in einer Änderung der Oxidschichtwachstumsrate. Folglich sind aufbauend auf den Erkenntnissen der vorliegenden Arbeit eine abweichende Inversionsrate des Spannungsfeldes und eine zeitliche Verschiebung des Systemversagens zu erwarten.

Elastische Relaxation des Topcoats aufgrund von Rissfortschritt und die Wechselwirkung einzelner Risse, die abhängig von Abstand und geometrischer Konfiguration Rissfortschritt verstärkende oder abschwächende Wirkung zeigt, stellen weitere Aspekte einer möglichen Modellerweiterung dar. Die Simulation der Risswechselwirkung kann hierbei über effektive Zustandsgrößen erfolgen, da innerhalb des Modells ausschließlich ein zu Versagen führender Riss betrachtet wird.

Das Lebensdauermodell basiert zudem auf der Annahme, dass die Rissspitzen an den im Zuge der FE-Modellerstellung zugeordneten Positionen lokalisiert bleiben. Um Rissfortschritt realitätsnäher abzubilden, besteht die Möglichkeit, das probabilistische Konzept des Lebensdauermodells aufzugreifen und umfassender in einer zufallsbedingten Simulation fortzuführen. In einem konzeptionellen Entwurf dieser Monte-Carlo-Simulation werden die Startpositionen der Risse und die Ausbreitungsrichtungen des sukzessiv in den Kühlphasen erfolgenden Rissfortschrittes als Zufallsveränderliche aufgefasst. Die Startpositionen unterliegen in Orientierung an der aktuellen Version einer Gleichverteilung. Die Verteilungsfunktion der Richtung des Rissfortschrittes ergibt sich unter Berücksichtigung der lokalen Spannungsfeldstruktur an der variablen

Position der Rissspitze. Die Simulation kann basierend auf dem in der Arbeit entwickelten Konzept unabhängig von der Vorgabe von Risskonfigurationen gestaltet werden, indem ein effektives Spannungsfeld angenommen wird, dessen Struktur von Rissfortschritt ungestört bleibt. Voraussetzung für die Erweiterung des Modells zu einer Monte-Carlo-Simulation ist, dass die aus den FE-Analysen resultierenden, diskreten Spannungsverteilungen zu einer kontinuierlichen Verteilung interpoliert werden, um der statistischen Analyse an jeder physikalisch realisierbaren Rissspitzenposition Informationen über das lokale Spannungsfeld zur Verfügung stellen zu können. Denkbar ist die Modellierung einer dreidimensionalen Grundstruktur mit idealisierter Oberfläche wie sie zur Herleitung der Parameter für die Grenzflächen-Näherungsfunktionen über experimentell erfasste Oberflächenrauheitsparameter definiert wurde. Die Berechnung des Spannungsfeldes einer an den Seiten des Modells achsensymmetrisch fortgesetzten Struktur als Funktion der TGO-Schichtdickenzunahme ist dann über periodisch formulierte Spannungsdatenzuweisungen realisierbar.

Der für Wärmedämmschichtsysteme entwickelte Lebensdauermodell-Algorithmus kann nach Abstraktion der einzelnen Algorithmus-Sequenzen auf eine Chromverdampfungsschutzschicht angewendet werden. Hierzu wurde ein Entwurf eines MCF-Lebensdauermodells dargestellt. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, das spannungsinduzierte Versagen von Schichtsystemen unter Hochtemperaturbelastung in Orientierung an dem abstrahierten Algorithmus zu erfassen. Nach Anpassung des FE-Modells an die systemspezifische Geometrie und empirischer Beschreibung der transienten Prozesse unter Rückgriff auf experimentelle Daten werden die thermisch induzierten Spannungsfelder simuliert. An den Spannungsfeld-Daten setzt das probabilistische Konzept des Lebensdauermodells an.

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Energie in Deutschland*, Berlin, 2013.
- [2] United Nations Framework Convention on Climate Change, *Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change*, Kyoto, 1997.
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Zweiter Monitoring-Bericht - Energie der Zukunft*, Berlin, 2014.
- [4] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung*, Berlin, 2011.
- [5] N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan, *Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications*, *Science* **296** (2002), 280–284.
- [6] H.G. Scott, *Phase relationships in the zirconia-yttria system*, *Journal of Materials Science* **10** (1975), 1527–1535.
- [7] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle, *Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics*, *Journal of the American Ceramic Society* **83**[3] (2000), 461–487.
- [8] L. Blum, L.G.J. de Haart, J. Malzbender, N.H. Menzler, J. Rimmel, R. Steinberger-Wilckens, *Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development*, *Journal of Power Sources* **241** (2013), 477–485.
- [9] N.Q. Minh, *Ceramic Fuel Cells*, *Journal of the American Ceramic Society* **76**[3] (1993), 563–588.
- [10] N.H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H.P. Buchkremer, D. Stöver, *Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells*, *Journal of Materials Science* **45** (2010), 3109–3135.
- [11] M. Kornely, A. Neumann, N.H. Menzler, A. Leonide, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Degradation of anode supported cell (ASC) performance by Cr-poisoning*, *Journal of Power Sources* **196** (2011), 7203–7208.

- [12] C. Bargraser, P. Mohan, K. Lee, B. Yang, J. Suk, S. Choe, Y.H. Sohn, *Life approximation of thermal barrier coatings via quantitative microstructural analysis*, Materials Science and Engineering A **549** (2012), 76–81.
- [13] D.R. Clarke, R.J. Christensen, V. Tolpygo, *The evolution of oxidation stresses in zirconia thermal barrier coated superalloy leading to spalling failure*, Surface and Coatings Technology **94-95** (1997), 89–93.
- [14] J.A. Nychka, D.R. Clarke, *Damage quantification in TBCs by photo-stimulated luminescence spectroscopy*, Surface and Coatings Technology **146-147** (2001), 110–116.
- [15] X. Peng, D.R. Clarke, *Piezospectroscopic Analysis of Interface Debonding in Thermal Barrier Coatings*, Journal of the American Ceramic Society **83**[5] (2000), 1165–1170.
- [16] M.S. Majewski, C. Kelley J. Lake, M.W. Renfro, W. Hassan, W. Brindley, E.H. Jordan, *Stress measurements via photoluminescence piezospectroscopy on engine run thermal barrier coatings*, Surface and Coatings Technology **206** (2012), 2751–2758.
- [17] X. Wang, G. Lee, A. Atkinson, *Investigation of TBCs on turbine blades by photoluminescence piezospectroscopy*, Acta Materialia **57** (2009), 182–195.
- [18] M. Ahrens, R. Vaßen, D. Stöver, *Stress distributions in plasma-sprayed thermal barrier coatings as a function of interface roughness and oxide scale thickness*, Surface and Coatings Technology **161** (2002), 26–35.
- [19] M. Bäker, J. Rösler, G. Heinze, *A parametric study of the stress state of thermal barrier coatings. Part II: cooling stresses*, Acta Materialia **53** (2005), 469–476.
- [20] M. Martena, D. Botto, P. Fino, S. Sabbadini, M.M. Gola, C. Badini, *Modelling of TBC system failure: Stress distribution as a function of TGO thickness and thermal expansion mismatch*, Engineering Failure Analysis **13** (2006), 409–426.
- [21] J. Rösler, M. Bäker, M. Volgmann, *Stress state and failure mechanisms of thermal barrier coatings: Role of creep in thermally grown oxide*, Acta Materialia **49** (2001), 3659–3670.
- [22] J. Rösler, M. Bäker, K. Aufzug, *A parametric study of the stress state of thermal barrier coatings. Part I: creep relaxation*, Acta Materialia **52** (2004), 4809–4817.
- [23] P. Seiler, M. Bäker, T. Beck, M. Schweda, J. Rösler, *FEM simulation of TBC failure in a model system*, Journal of Physics: Conference Series **240** (2010), 012069.
- [24] F. Traeger, M. Ahrens, R. Vaßen, D. Stöver, *A life time model for ceramic thermal barrier coatings*, Materials Science and Engineering A **358** (2003), 255–265.

-
- [25] E.P. Busso, J. Lin, S. Sakurai, M. Nakayama, *A mechanistic study of oxidation-induced degradation in a plasma-sprayed thermal barrier coating system. Part I: Model formulation*, Acta Materialia **49** (2001), 1515–1528.
- [26] E.P. Busso, J. Lin, S. Sakurai, *A mechanistic study of oxidation-induced degradation in a plasma-sprayed thermal barrier coating system. Part II: Life prediction model*, Acta Materialia **49** (2001), 1529–1536.
- [27] R. Vaßen, S. Giesen, D. Stöver, *Lifetime of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Comparison of Numerical and Experimental Results*, Journal of Thermal Spray Technology **18**(5-6) (2009), 835–845.
- [28] S. Kyaw, A. Jones, T. Hyde, *Predicting failure within TBC system: Finite element simulation of stress within TBC system as affected by sintering of APS TBC, geometry of substrate and creep of TGO*, Engineering Failure Analysis **27** (2013), 150–164.
- [29] J. Schwarzer, D. Löhe, O. Vöhringer, *Influence of the TGO creep behavior on delamination stress development in thermal barrier coating systems*, Materials Science and Engineering A **387-389** (2004), 692–695.
- [30] G. Kerkhoff, *Vergleich zwischen experimentell beobachteten Versagensmustern und berechneten Spannungsverteilungen in thermisch belasteten ebenen und gekrümmten 8YSZ Wärmedämmschichten*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2000.
- [31] M. Oechsner, *Ein Beitrag zur Lebensdauervorhersage von keramischen Wärmedämmschichten*, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 18, Nr. 263, VDI-Verlag, 2001.
- [32] R. Vaßen, G. Kerkhoff, D. Stöver, *Development of a micromechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings*, Materials Science and Engineering A **303** (2001), 100–109.
- [33] M. Bäker, *Finite element simulation of interface cracks in thermal barrier coatings*, Computational Materials Science **64** (2012), 79–83.
- [34] M.Y. He, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, *Simulations of stresses and delamination in a plasma-sprayed thermal barrier system upon thermal cycling*, Materials Science and Engineering A **345** (2003), 172–178.
- [35] M. Shinozaki, T.W. Clyne, *A methodology, based on sintering-induced stiffening, for prediction of the spallation lifetime of plasma-sprayed coatings*, Acta Materialia **61** (2013), 579–588.

- [36] T. Beck, R. Herzog, O. Trunova, M. Offermann, R.W. Steinbrech, L. Singheiser, *Damage mechanisms and lifetime behavior of plasma-sprayed thermal barrier coating systems for gas turbines. Part II: Modeling*, Surface and Coatings Technology **202** (2008), 5901–5908.
- [37] K. Sfar, J. Aktaa, D. Munz, *Numerical investigation of residual stress fields and crack behavior in TBC systems*, Materials Science and Engineering A **333** (2002), 351–360.
- [38] H.X. Zhu, N.A. Fleck, A.C.F. Cocks, A.G. Evans, *Numerical simulations of crack formation from pegs in thermal barrier systems with NiCoCrAlY bond coats*, Materials Science and Engineering A **404** (2005), 26–32.
- [39] A. Casu, *Neue Ansätze zur Vorhersage der Lebensdauer von plasmagespritzten Wärmedämmschichten durch Simulation von Risswachstum unter Einbindung der Schichtmikrostruktur*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2009.
- [40] E.P. Busso, L. Wright, H.E. Evans, L.N. McCartney, S.R.J. Saunders, S. Osgerby, J. Nunn, *A physics-based life prediction methodology for thermal barrier coating systems*, Acta Materialia **55** (2007), 1491–1503.
- [41] E.P. Busso, Z.Q. Qian, M.P. Taylor, H.E. Evans, *The influence of bondcoat and topcoat mechanical properties on stress development in thermal barrier coating systems*, Acta Materialia **57** (2009), 2349–2361.
- [42] J. Cheng, E.H. Jordan, B. Barber, M. Gell, *Thermal/residual stress in an electron beam physical vapor deposited thermal barrier coating system*, Acta Metallurgica **46(16)** (1998), 5839–5850.
- [43] A.G. Evans, M.Y. He, J.W. Hutchinson, *Mechanics-based scaling laws for the durability of thermal barrier coatings*, Progress in Materials Science **46** (2001), 249–271.
- [44] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings*, Progress in Materials Science **46** (2001), 505–553.
- [45] M.Y. He, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, *Large deformation simulations of cyclic displacement instabilities in thermal barrier systems*, Acta Materialia **50** (2002), 1063–1073.
- [46] A.M. Karlsson, A.G. Evans, *A numerical model for the cyclic instability of thermally grown oxides in thermal barrier systems*, Acta Materialia **49** (2001), 1793–1804.
- [47] D.R. Mumm, A.G. Evans, I.T. Spitsberg, *Characterization of a cyclic displacement instability for a thermally grown oxide in a thermal barrier system*, Acta Materialia **49** (2001), 2329–2340.

-
- [48] D.R. Mumm, M. Watanabe, A.G. Evans, J.A. Pfaendtner, *The influence of test method on failure mechanisms and durability of a thermal barrier system*, *Acta Materialia* **52** (2004), 1123–1131.
- [49] D. Gross, T. Seelig, *Bruchmechanik*, Springer-Verlag, Berlin, 2011.
- [50] D. Munz, T. Fett, *Ceramics - Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection*, Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [51] A.G. Evans, *Toughening mechanisms in zirconia alloys*, *Advances in Ceramics* (Volume 12) *Science and Technology of Zirconia II* (Hrsg.: N. Claussen, M. Rühle, A. Heuer), Proceedings of the Second International Conference on the Science and Technology of Zirconia, 1984, pp. 193–212.
- [52] R.M. McMeeking, A.G. Evans, *Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials*, *Journal of the American Ceramic Society* **65**[5] (1982), 242–246.
- [53] G. Thurn, G.A. Schneider, H.-A. Bahr, F. Aldinger, *Toughness anisotropy and damage behavior of plasma sprayed ZrO₂ thermal barrier coatings*, *Surface and Coatings Technology* **123** (2000), 147–158.
- [54] E.M. Donohue, N.R. Philips, M.R. Begley, C.G. Levi, *Thermal barrier coating toughness: Measurement and identification of a bridging mechanism enabled by segmented microstructure*, *Materials Science and Engineering A* **564** (2013), 324–330.
- [55] J. Malzbender, R.W. Steinbrech, *Fracture resistance of atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings*, *Surface and Coatings Technology* **209** (2012), 97–102.
- [56] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik*, Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [57] I.O. Golosnoy, A. Cipitria, T.W. Clyne, *Heat Transfer Through Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings in Gas Turbines: A Review of Recent Work*, *Journal of Thermal Spray Technology* **18**(5-6) (2009), 809–821.
- [58] D. Zhu, R.A. Miller, *Thermal Conductivity and Elastic Modulus Evolution of Thermal Barrier Coatings under High Heat Flux Conditions*, *Journal of Thermal Spray Technology* **9**(2) (2000), 175–180.
- [59] Y. Tan, J.P. Longtin, S. Sampath, D. Zhu, *Temperature-Gradient Effects in Thermal Barrier Coatings: An Investigation Through Modeling, High Heat Flux Test, and Embedded Sensor*, *Journal of the American Ceramic Society* **93**[10] (2010), 3418–3426.
- [60] I. Bronstein, K. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 2005.

- [61] R. W. Lewis, K. Morgan, H. R. Thomas, K. Seetharamu, *The Finite Element Method in Heat Transfer Analysis*, Wiley, Chichester, 1996.
- [62] D. Kuhl, G. Meschke, *Finite Elemente Methoden I und II*, Vorlesungsmanuskript, Ruhr-Universität Bochum, 2002.
- [63] ANSYS, Inc., *ANSYS Mechanical APDL Material Reference*, Canonsburg, 2012.
- [64] R.S. Lakes, *Viscoelastic Materials*, Cambridge University Press, New York, 2009.
- [65] ANSYS, Inc., *ANSYS Mechanical APDL Element Reference*, Canonsburg, 2012.
- [66] ANSYS, Inc., *ANSYS Mechanical APDL Theory Reference*, Canonsburg, 2012.
- [67] ANSYS, Inc., *ANSYS Mechanical APDL Modeling and Meshing Guide*, Canonsburg, 2012.
- [68] P. Steinke, *Finite-Elemente-Methode (S. 49)*, Springer-Verlag, Berlin, 2012.
- [69] M. Moosrainer, *Abbildung periodischer Randbedingungen in ANSYS*, Service Newsletter CADFEM **4** (2004), 7–10.
- [70] K.H. Kloos, J. Granacher, H. Kirchner, *Mechanisches Verhalten des Schutzschicht-Grundwerkstoff-Verbundes von Gasturbinenschaufeln unter betriebsähnlicher zyklischer Beanspruchung*, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik **25** (1994), 209–217.
- [71] G. Munro, *Evaluated Material Properties for a Sintered α -Alumina*, Journal of the American Ceramic Society **80**[8] (1997), 1919–1928.
- [72] P.L. Fauchais, J.V.R. Heberlein, M.I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*, Springer-Verlag, New York, 2014.
- [73] B. Rajasekaran, G. Mauer, R. Vaßen, *Enhanced Characteristics of HVOF-sprayed MCrAlY Bond Coats for TBC Applications*, Journal of Thermal Spray Technology **20**(6) (2011), 1209–1216.
- [74] E. Bakan, *Yttria Stabilized Zirconia/Gadolinium Zirconate Double Layer Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating Systems*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, noch nicht erschienen.
- [75] T. Steinke, D. Sebold, D.E. Mack, R. Vaßen, D. Stöver, *A novel test approach for plasma-sprayed coatings tested simultaneously under CMAS and thermal gradient cycling conditions*, Surface and Coatings Technology **205** (2010), 2287–2295.
- [76] S. Ebert, R. Mücke, D. Mack, R. Vaßen, D. Stöver, T. Wobst, S. Gebhard, *Failure mechanisms of magnesia alumina spinel abradable coatings under thermal cyclic loading*, Journal of the European Ceramic Society **33** (2013), 3335–3343.

-
- [77] B.A. Pint, G.W. Garner, T.W. Lowe, J.A. Haynes, Y. Zhang, *Effect of increased water vapor levels on TBC lifetime with Pt-containing bond coatings*, Surface and Coatings Technology **206** (2011), 1566–1570.
- [78] K.A. Unocic, B.A. Pint, *Effect of water vapor on thermally grown alumina scales on bond coatings*, Surface and Coatings Technology **215** (2013), 30–38.
- [79] J.A. Haynes, K.A. Unocic, B.A. Pint, *Effect of water vapor on the 1100° C oxidation behavior of plasma-sprayed TBCs with HVOF NiCoCrAlX bond coatings*, Surface and Coatings Technology **215** (2013), 39–45.
- [80] V. Deneux, Y. Cadoret, S. Hervier, D. Monceau, *Effect of Water Vapor on the Spallation of Thermal Barrier Coating Systems During Laboratory Cyclic Oxidation Testing*, Oxidation of Metals **73** (2010), 83–93.
- [81] F. Träger, R. Vaßen, K.-H. Rauwald, D. Stöver, *Thermal Cycling Setup for Testing Thermal Barrier Coatings*, Advanced Engineering Materials **5(6)** (2003), 429–432.
- [82] R. Mücke, *Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2007.
- [83] Q. Ma, D.R. Clarke, *Stress Measurement in Single-Crystal and Polycrystalline Ceramics Using Their Optical Fluorescence*, Journal of the American Ceramic Society **76[6]** (1993), 1433–1440.
- [84] M.J. Lance, K.A. Unocic, J.A. Haynes, B.A. Pint, *Effect of water vapor on thermally-grown alumina scales on Pt-modified and simple aluminide bond coatings*, Surface and Coatings Technology **237** (2013), 2–7.
- [85] D.M. Lipkin, D.R. Clarke, *Measurement of the Stress in Oxide Scales Formed by Oxidation of Alumina-Forming Alloys*, Oxidation of Metals **45** (1996), 267–280.
- [86] D.M. Lipkin, D.R. Clarke, M. Hollatz, M. Bobeth, W. Pompe, *Stress development in alumina scales formed upon oxidation of (111) NiAl single crystals*, Corrosion Science **39** (1997), 231–242.
- [87] J. He, D.R. Clarke, *Determination of the Piezospectroscopic Coefficients for Chromium-Doped Sapphire*, Journal of the American Ceramic Society **78[5]** (1995), 1347–1353.
- [88] Q. Wen, D.M. Lipkin, D.R. Clarke, *Luminescence Characterization of Chromium Containing θ -Alumina*, Journal of the American Ceramic Society **81[12]** (1998), 3345–3348.
- [89] National Institute of Standards and Technology, *Certificate of Analysis, Standard Reference Material 676a, Alumina Powder for Quantitative Analysis by X-ray Diffraction*, 2012.

- [90] T. Wakui, J. Malzbender, R.W. Steinbrech, *Stress Analysis of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings Under Mechanical Stress*, Journal of Thermal Spray Technology **13**(3) (2004), 390–395.
- [91] C. Mercer, D. Hovis, A.H. Heuer, T. Tomimatsu, Y. Kagawa, A.G. Evans, *Influence of thermal cycle on surface evolution and oxide formation in a superalloy system with a NiCoCrAlY bond coat*, Surface and Coatings Technology **202** (2008), 4915–4921.
- [92] C.G. Levi, E. Sommer, S.G. Terry, A. Catanoiu, M. Rühle, *Alumina Grown during Deposition of Thermal Barrier Coatings on NiCrAlY*, Journal of the American Ceramic Society **86**[4] (2003), 676–685.
- [93] K.A. Unocic, B.A. Pint, *Oxidation behavior of co-doped NiCrAl alloys in dry and wet air*, Surface and Coatings Technology **237** (2013), 8–15.
- [94] X. Wang, A. Atkinson, *Piezo-spectroscopic mapping of the thermally grown oxide in thermal barrier coatings*, Materials Science and Engineering A **465** (2007), 49–58.
- [95] J. Ramirez-Rico, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, J.I. Pena, A. Larrea, *Crystallographic texture in Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) directionally solidified eutectics*, Journal of the European Ceramic Society **28** (2008), 2681–2686.
- [96] C. Kaplin, M. Brochu, *Effects of water vapor on high temperature oxidation of cryomilled NiCoCrAlY coatings in air and low- SO_2 environments*, Surface and Coatings Technology **205** (2011), 4221–4227.
- [97] Experimentelle Daten zu WDS-Lebensdauern, D.E. Mack, FZ Jülich, 2013.
- [98] T.A. Taylor, P.N. Walsh, *Thermal expansion of MCrAlY alloys*, Surface and Coatings Technology **177-178** (2004), 24–31.
- [99] J. Toscano, A. Gil, T. Hüttel, E. Wessel, D. Naumenko, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *Temperature dependence of phase relationships in different types of MCrAlY-coatings*, Surface and Coatings Technology **202** (2007), 603–607.
- [100] N. Pugno, M. Ciavarella, P. Cornetti, A. Carpinetri, *A generalized Paris' law for fatigue crack growth*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids **54** (2006), 1333–1349.
- [101] A. Savitzky, M.J.E. Golay, *Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures*, Analytical Chemistry **36**(8) (1964), 1627–1639.
- [102] A. Selimovic, M. Kemm, T. Torisson, M. Assadi, *Steady state and transient thermal stress analysis in planar solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources **145** (2005), 463–469.

-
- [103] H. Yakabe, *Integrated Numerical Modeling of SOFCs*, Modeling Solid Oxide Fuel Cells (Hrsg.: R. Bove, S. Ubertini), Springer-Verlag, 2008, p. 323.
- [104] A. Nakajo, Z. Wuillemin, J. Van herle, D. Favrat, *Simulation of thermal stresses in anode-supported solid oxide fuel cell stacks. Part I: Probability of failure of the cells*, Journal of Power Sources **193** (2009), 203–215.
- [105] C.-K. Lin, T.-T. Chen, Y.-P. Chyou, L.-K. Chiang, *Thermal stress analysis of a planar SOFC stack*, Journal of Power Sources **164** (2007), 238–251.
- [106] C.-K. Lin, L.-H. Huang, L.-K. Chiang, Y.-P. Chyou, *Thermal stress analysis of planar solid oxide fuel cell stacks: Effects of sealing design*, Journal of Power Sources **192** (2009), 515–524.
- [107] A. Nakajo, F. Mueller, J. Brouwer, J. Van herle, D. Favrat, *Mechanical reliability and durability of SOFC stacks. Part II: Modelling of mechanical failures during ageing and cycling*, International Journal of Hydrogen Energy **37** (2012), 9269–9286.
- [108] L.-K. Chiang, H.-C. Liu, Y.-H. Shiu, C.-H. Lee, R.-Y. Lee, *Thermal stress and thermo-electrochemical analysis of a planar anode-supported solid oxide fuel cell: Effect of anode porosity*, Journal of Power Sources **195** (2010), 1895–1904.
- [109] M. Peksen, R. Peters, L. Blum, D. Stolten, *3D coupled CFD/FEM modelling and experimental validation of a planar type air pre-heater used in SOFC technology*, International Journal of Hydrogen Energy **36** (2011), 6851–6861.
- [110] M. Peksen, *A coupled 3D thermo-fluid-thermomechanical analysis of a planar type production scale SOFC stack*, International Journal of Hydrogen Energy **36** (2011), 11914–11928.
- [111] W. Fischer, J. Malzbender, G. Blass, R.W. Steinbrech, *Residual stresses in planar solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources **150** (2005), 73–77.
- [112] A. Nakajo, F. Mueller, D. McLarty, J. Brouwer, J. Van herle, D. Favrat, *The Effects of Dynamic Dispatch on the Degradation and Lifetime of Solid Oxide Fuel Cell Systems*, Journal of The Electrochemical Society **158(11)** (2011), 1329–1340.
- [113] N.H. Menzler, I. Vinke, H. Lippert, *Chromium Poisoning of LSM cathodes - Results from Stack Testing*, ECS Transactions **25(2)** (2009), 2899–2908.
- [114] J. Puranen, J. Laasko, M. Kylmälahti, P. Vuoristo, *Characterization of High-Velocity Solution Precursor Flame-Sprayed Manganese Cobalt Oxide Spinel for Metallic SOFC Interconnectors*, Journal of Thermal Spray Technology **22(5)** (2013), 622–630.
- [115] O. Thomann, M. Pihlatie, M. Rautanen, O. Himanen, J. Lagerbom, M. Häkinen, T. Varis, T. Suhonen, J. Kiviahho, *Development and Application of HVOF Sprayed Spinel Protective*

- Coating for SOFC Interconnects*, Journal of Thermal Spray Technology **22(5)** (2013), 631–639.
- [116] R. Vaßen, N. Menzler, G. Mauer, R. Mücke, D. Sebold, F. Tietz, *Aging of atmospherically plasma sprayed (APS) chrome evaporation barriers*, International Thermal Spray Conference, Süd-Korea, 2013.
- [117] Thyssen Krupp VDM, *Crofer 22 APU*, Werkstoffdatenblatt **4146** (2010), 3.
- [118] T. Kiefer, *Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2007.

Danksagung

Meine Dissertation ist im Rahmen einer Beschäftigung am Institut für Energie- und Klimaforschung IEK-1 des Forschungszentrums Jülich entstanden. Für die Unterstützung, die ich bei der Durchführung meiner Forschungsarbeiten erfahren habe, möchte ich mich ausdrücklich bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Robert Vaßen für die ausgezeichnete Betreuung meiner Arbeit. Seine zahlreichen Denkanstöße und die gemeinsamen kritischen Diskussionen haben die intensive Auseinandersetzung mit dem Thema in hohem Maße gefördert. Insbesondere möchte ich mich auch für die Möglichkeit zu dem Forschungsaufenthalt in den USA bedanken!

Prof. Dr. Olivier Guillon möchte ich für die Übernahme des Zweitreferates und Prof. Dr. Klaus Hackl für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission danken.

Mein besonderer Dank gilt meinem fachlichen Betreuer Dr. Robert Mücke für sein unentwegtes Engagement. Vielen Dank für die kompetente Betreuung und große Anerkennung für die beeindruckenden Fähigkeiten auf dem Gebiet der Modellierung!

Dem Leiter der Arbeitsgruppe Corrosion Science and Technology am Oak Ridge National Laboratory Dr. Bruce A. Pint und meiner dortigen fachlichen Betreuerin Dr. Kinga A. Unocic danke ich vielmals für die freundliche Aufnahme in ihr Team und die hervorragende Unterstützung.

Danke sagen möchte ich auch den stets hilfsbereiten Experten Dr. Daniel Mack und Nicole Adels für die Durchführung der Thermozyklirexperimente, Dr. Doris Sebold für die Untersuchung der Proben über Rasterelektronenmikroskopie, Karl-Heinz Rauwald für die Probenherstellung sowie Mark Kappertz und Sigrid Schwartz-Lückge für die Probenpräparation. Ein großes Dankeschön für die erstklassige Unterstützung am ORNL an Dr. Michael J. Lance für die Hilfe bei der Durchführung der Spannungsmessungen, George W. Garner für die Betreuung der Thermozyklirstände sowie Tyson Jordan und Tracie M. Lowe für die Probenpräparation!

Meinen Bürokollegen Rainer Kriescher, Markus Mutter und Unoaku Viktoria Unije danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre im Büro. Bei meinen Doktorandenkollegen und dem gesamten Team des IEK-1 möchte ich mich für das freundschaftliche Miteinander bedanken.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Freundin Katrin. Vielen Dank für Eure Energie spendende Zuversicht, Eure ausdauernde Geduld und den großen Rückhalt, den Ihr mir schenkt!

Band / Volume 227

Einfluss der Probengröße und der Kornorientierung auf die Lebensdauer einer polykristallinen Ni-Basislegierung bei LCF- Beanspruchung

T. Seibel (2014), II, 131 pp

ISBN: 978-3-89336-986-7

Band / Volume 228

Implementation of capillary electromigrative separation techniques coupled to mass spectrometry in forensic and biological science

T. N. Posch (2014), 264 pp

ISBN: 978-3-89336-987-4

Band / Volume 229

Mobile Messungen - Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen

C. Ehlers (2014), VII, 136 pp

ISBN: 978-3-89336-989-8

Band / Volume 230

Data Processing and Trace Gas Retrievals for the GLORIA Limb Sounder

T. Guggenmoser (2014), xi, 111, XXVI

ISBN: 978-3-89336-993-5

Band / Volume 231

Assessment of Laser Induced Ablation Spectroscopy (LIAS) as a method for quantitative in situ surface diagnostic in plasma environments

N. Gierse (2014), 199 pp

ISBN: 978-3-89336-994-2

Band / Volume 232

Lattice-Boltzmann-Simulation in faserbasierten Mikrostrukturen

J. P. Brinkmann (2014), viii, 129 pp

ISBN: 978-3-89336-995-9

Band / Volume 233

Numerische Simulationen von Abfallgebinden aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen

S. Schneider (2014), 201 pp

ISBN: 978-3-89336-998-0

Band / Volume 234

Materials for Advanced Power Engineering 2014

J. Lecomte-Beckers, O. Dedry, J. Oakey, B. Kuhn (Ed.) (2014), xxi, 930, viii pp

ISBN: 978-3-95806-000-5

Band / Volume 235

Untersuchungen zur Abtrennung, Konversion und Transmutation von langlebigen Radionukliden

Ein Beitrag zur fortschrittlichen Entsorgung von hochradioaktiven Abfällen

G. Modolo (2014), 291 pp

ISBN: 978-3-95806-005-0

Band / Volume 236

Keramische Membranen für die H₂-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren

D. van Holt (2014), IV, 169 pp

ISBN: 978-3-95806-007-4

Band / Volume 237

Entwicklung von porösen Silica-Membranen zur CO₂-Abtrennung aus dem Rauchgas fossil befeuerter Kraftwerke

J. S. Eiberger (2014), II, 163 pp

ISBN: 978-3-95806-008-1

Band / Volume 238

Development of a highly sensitive and versatile mass spectrometer system for laboratory and atmospheric measurements

S. Albrecht (2014), iv, 171 pp

ISBN: 978-3-95806-009-8

Band / Volume 239

High Temperature Corrosion of Alloys and Coatings in Gas-Turbines Fired with Hydrogen-Rich Syngas Fuels

W. Nowak (2014), 201 pp

ISBN: 978-3-95806-012-8

Band / Volume 240

Einfluss neuer Membranmaterialien auf Herstellung und Betrieb von Direktmethanol-Brennstoffzellen

S. Hürter (2014), V, 164 pp

ISBN: 978-3-95806-013-5

Band / Volume 241

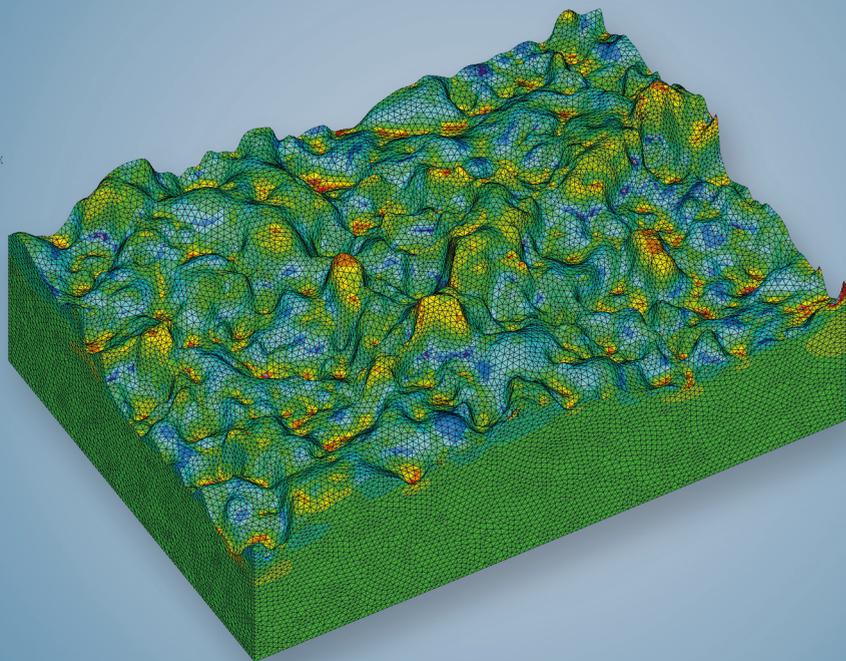
Spannungsinduziertes Versagen in Hochtemperaturschichtsystemen

C. Nordhorn (2014), v, 118 pp

ISBN: 978-3-95806-016-6

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter

<http://www.zwb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 24 1
ISBN 978-3-95806-016-6

 **JÜLICH**
FORSCHUNGSZENTRUM