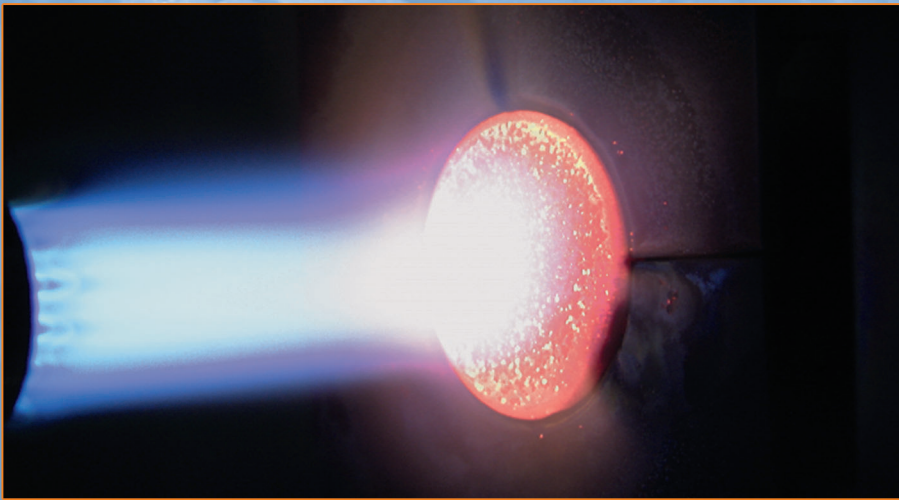




Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen

Robert Vaßen



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Institut 1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren

Entwicklung neuer oxidischer Wärme- dämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen

Robert Vaßen

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band / Volume 33

ISSN 1433-5522 ISBN 3-89336-367-X

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet
über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Betriebe, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Betriebe, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2004

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology Band / Volume 33

D 294 (Habil.-Schr., Bochum, Univ., 2004)

ISSN 1433-5522
ISBN 3-89336-367-X

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:

Der Wirkungsgrad moderner Gasturbinen lässt sich durch den Einsatz von Wärmedämmschicht (WDS)-Systemen beachtlich steigern. Die konventionellen WDS-Systeme auf Basis von Yttrium teilstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) sind jedoch aufgrund ihrer eingeschränkten Temperaturstabilität nicht für höchste Anwendungstemperaturen oberhalb etwa 1200°C geeignet. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit neue, oxidische Wärmedämmschichtmaterialien auf ihre Eignung getestet und bewertet.

Zu Beginn der Arbeit wurde ein Anforderungsprofil für die neuen Wärmedämmschichtmaterialien erarbeitet und mit einem Ranking versehen. Wichtige Anforderungen sind:

gute Oxidationsbeständigkeit, gute Phasenstabilität, hoher Schmelzpunkt, niedrige Wärmeleitfähigkeit, geringe Sinterneigung, hoher thermischer Ausdehnungskoeffizient, niedriges Elastizitätsmodul, hohe Bruchzähigkeit, gutes Thermozyklieverhalten, chemische Beständigkeit, Korrosionsbeständigkeit, gutes Erosionsverhalten, günstiges thermomechanisches Verhalten, niedrige Materialkosten sowie gute Herstellbarkeit.

Eine ausführliche Literaturstudie zeigte, dass besonders hoch-schmelzende Perowskite und Pyrochlore als Wärmedämmschichtmaterialien geeignet erscheinen. Da jedoch thermophysikalische Daten dieser Materialien nur begrenzt verfügbar waren, wurde eine Vielzahl neuer Materialien synthetisiert und thermophysikalische Eigenschaften gemessen. Bei den Perowskiten waren das SrZrO_3 , BaZrO_3 und LaYbO_3 . Dabei zeigte SrZrO_3 im Hinblick auf die Wärmedämmschichtanwendung die besten Eigenschaften. Besonders der thermische Ausdehnungskoeffizient ist mit fast $11 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ sehr hoch. Bei den Pyrochloren diente $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ als Basis für die Entwicklung. Durch Dotierung dieses Materials mit Seltenerdelementen konnten z. T. erhebliche Verbesserungen der thermophysikalischen Eigenschaften erreicht werden. So zeigt Gadolinium dotiertes $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thermische Leitfähigkeiten unter 1 W/m/K. Reines $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ besitzt einen hervorragenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $10.5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$.

Aus den Erfolg versprechenden Materialien wurden über das Plasmaspritzen Wärmedämmschichtsysteme hergestellt und diese umfangreichen Tests unterzogen. In thermischen Zyklertests zeigte sich, dass die Proben aus den neuen Materialien frühzeitig versagten. Dieser Befund führte zur Entwicklung des Doppellagen-Konzepts. Bei diesem wird eine YSZ-Schicht direkt auf die Haftvermittlerschicht aufgebracht und dann mit einer zweiten Lage aus dem neuen Wärmedämmschichtmaterial versehen.

Diese Systeme zeigten in thermischen Zyklertests bei Temperaturen oberhalb 1300°C eine dem Standard-System aus YSZ weit überlegene Temperaturbeständigkeit. Die Schädigung wurde dabei durch die Oxidation der Haftvermittlerschicht ausgelöst und nicht durch eine Schädigung der Keramik. Dementsprechend ist bei den untersuchten Doppellagensystemen aus YSZ und Pyrochloren eine noch höhere Oberflächentemperatur bzw. eine weitere Verbesserung der Lebensdauer durch die Verwendung verbesserter Bondcoats möglich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass besonders das $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -basierte Doppellagen-System sehr viel versprechend ist. In vielen Belangen ist dieses System dem YSZ überlegen.

Inhaltsverzeichnis :

1. Einleitung und Problemstellung.....	1
2. Theoretische Beschreibung von thermischer Leitfähigkeit und thermischem Ausdehnungskoeffizient.....	4
2.1 Thermische Leitfähigkeit.....	4
2.2 Thermische Ausdehnung.....	5
3. Experimentelles.....	7
3.1 Pulversynthese und -charakterisierung.....	7
3.2 Pulververdichtung	8
3.3 Pulverkonditionierung und Suspensionsentwicklung.....	8
3.4 Mikrostruktur und Phasenanalyse	10
3.5 Messung physikalischer Eigenschaften	11
3.5.1 Thermischer Ausdehnungskoeffizient	11
3.5.2 Temperaturleitfähigkeit und thermische Leitfähigkeit.....	11
3.5.3 Dichte und spezifische Wärmekapazität	11
3.5.4 Optische Eigenschaften.....	11
3.5.5 Mechanische Eigenschaften	12
3.6 Plasmaspritzen.....	12
3.6.1 Allgemeines	12
3.6.2 Herstellung vakuum-plasmagespritzter Haftvermittlerschichten	12
3.6.3 Herstellung von YSZ und neuen Wärmedämmschichten über atmosphärisches Plasmaspritzen (APS).....	15
3.7 Charakterisierung plasmagespritzter WDS-Systeme	17
3.7.1 Porosität und spezifische Oberfläche.....	17
3.7.2 Phasenstabilität	18
3.7.3 Sinterverhalten	18
3.7.4 Chemische Stabilität und Korrosionsverhalten	18
3.7.5 Erosionsverhalten	18
3.7.6 Thermozyklierung	19
4. Konventionelle Wärmedämmschichtsysteme	22
4.1 Substratwerkstoffe	22
4.1.1 Überblick	22
4.1.2 Die verwendeten Substratwerkstoffe	24

4.2	Haftvermittlerschichten	25
4.2.1	Überblick	25
4.2.2	Charakterisierung der verwendeten VPS – NiCoCrAlY-Schichten	26
4.3	Wärmedämmschichten aus Yttriumoxid-teilstabilisiertem Zirkonoxid.....	27
4.3.1	Überblick	27
4.3.2	Eigenschaften.....	28
4.3.3	Einsatzgrenzen	30
4.3.4	Charakterisierung von APS-YSZ-Vergleichs-Schichten.....	32
4.4	Versagen von WDS-Systemen	35
5.	Neue Wärmedämmschichtsysteme	39
5.1	Anforderungsprofil	39
5.2	Auswahl geeigneter Werkstoffklassen.....	42
5.2.1	Überblick	42
5.2.2	Perowskite.....	44
5.2.3	Pyrochlore.....	45
5.3	Neue Wärmedämmschichtkonzepte	47
6.	Herstellung und Charakterisierung neuer Wärmedämmschichtmaterialien.....	49
6.1	Pulversynthese und-charakterisierung	49
6.2	Herstellung dichter Körper und Sinterverhalten	52
6.3	Charakterisierung	53
6.3.1	Thermischer Ausdehnungskoeffizient (TAK)	53
6.3.2	Temperaturleitfähigkeit	55
6.3.3	Spezifische Wärmekapazität	55
6.3.4	Thermische Leitfähigkeit.....	56
6.3.5	Phasenstabilität	58
6.3.6	Optische Eigenschaften.....	60
6.3.7	Weitere Eigenschaften	64
6.4	Diskussion der Eigenschaften.....	65
6.4.1	Diskussion der Wärmeleitfähigkeit.....	65
6.4.2	Diskussion der thermischen Ausdehnung	69
6.4.3	Bewertung der Eigenschaften und Auswahl geeigneter Kandidaten.....	70
7.	Herstellung plasmagespritzter Schichten	72
7.1	Pulversynthese	72
7.2	Pulverkonditionierung	72

7.3	Schichtentwicklung über das Plasmaspritzen.....	77
7.4	Mehrlagenstrukturen und Gradierung.....	87
8.	Charakterisierung von plasmagespritzten, neuen Wärmedämmschichten im Vergleich zu YSZ – Schichten.....	91
8.1	Mikrostruktur	91
8.2	Chemische Stabilität.....	91
8.3	Erosionsverhalten.....	94
8.4	Sinterverhalten von plasmagespritzten Schichten	95
8.5	Zyklrierbarkeit.....	99
8.5.1	Phasenstabilität	99
8.5.2	Zyklenzahlen	108
8.6	Bewertung der Ergebnisse	122
9.	Zusammenfassung und Ausblick	124

1. Einleitung und Problemstellung

Die Triebkraft für die Entwicklung von Wärmedämmschichten (WDS) war der Wunsch nach einer Steigerung der Leistungsfähigkeit von stationären und Flug-Gasturbinen. Wie in Kapitel 4.1 dargelegt wird, ermöglichte in den vergangenen Dekaden vor allem die Weiterentwicklung der Substratwerkstoffe eine solche Steigerung. Jedoch stößt man bei den meist verwendeten Nickelbasis-Superlegierungen an natürliche Grenzen, die man entweder durch neue Materialien, verbesserte Kühltechniken oder durch die Verwendung von wärmedämmenden Schichten zu überwinden sucht. Die Wärmedämmschichten erlauben es bei innengekühlten Komponenten bei gleichen Gaseinlasstemperaturen die Oberflächentemperaturen der metallischen Substrate zu senken und damit deren Lebensdauer zu erhöhen. Andererseits kann bei gleichen Substrattemperaturen die Gaseinlasstemperatur erhöht werden, was eine Erhöhung des Wirkungsgrades zur Folge hat [1]. In der Praxis wird die zweite Möglichkeit jedoch nicht vollständig ausgenutzt, da bis heute eine zuverlässige Lebensdauervorhersage trotz intensiver Arbeiten zu diesem Thema [2, 3, 4, 5, 6, 7] nur bedingt möglich ist und somit ein vorzeitige Schädigung der Wärmedämmschicht in die Auslegung der Anlagen mit einzubeziehen ist [8]. Dementsprechend muss die Turbine auch ohne Schutzschicht bis zur nächsten Inspektion überleben. Zur Zeit gibt es weltweit eine Vielzahl von Aktivitäten, die darauf abzielen, zuverlässigere Lebensdauervorhersagen in Verbindung mit neuen Diagnostikverfahren zur frühzeitigen Erkennung von Schädigungen in WDS-Systemen zu entwickeln. Ein Erfolg dieser Arbeiten wird sicherlich die effektive Nutzung von WDS-Systemen deutlich verbessern. Da ein Verständnis der Schädigungsmechanismen von Wärmedämmschichtsystemen essentiell für ihre gezielte Optimierung ist, wurden auch umfangreiche eigene Arbeiten zu diesem Themenkomplex durchgeführt, die in Kapitel 4.4 kurz skizziert werden.

Die Entwicklung von Wärmedämmschichten begann Mitte der fünfziger Jahre mit der Herstellung erster Emailleschichten auf Komponenten von militärischen Flugturbinen [9]. Anfang der sechziger Jahre wurden dann erste flammgespritzte Keramiksichten mit Ni-Al-Haftvermittlerschichten in kommerziellen Flugtriebwerken eingesetzt [10]. Die Systeme wurden in den darauffolgenden Jahrzehnten kontinuierlich im Hinblick auf die Beschichtungstechnik und die Werkstoffe weiterentwickelt [10, 11]. Nach der Identifizierung des Yttriumoxid teilstabilisierten Zirkonoxid (kurz YSZ) als ein hervorragender Werkstoff für die keramische Deckschicht Anfang der achtziger Jahre [12], hat sich dieses in den vergangenen 15 Jahren als Standard etabliert [13, 14, 15]. Erst in den letzten Jahren hat aus Gründen, die weiter unten dargelegt werden, ein neuer Entwicklungsschub eingesetzt.

In stationären und fliegenden Gasturbinen kommen zur Zeit Wärmedämmschichtsysteme zum Einsatz, die aus einer Duplexstruktur aus Haftvermittlerschicht und der eigentlichen Wärmedämmschicht bestehen. Die Haftvermittlerschicht hat dabei eine doppelte Funktion: Sie vermittelt die Bindung zwischen Substratwerkstoff und keramischer Deckschicht und schützt das Substrat vor Oxidation und Korrosion. Die keramische Deckschicht, die eigentliche wärmedämmende Schicht, besteht in der Regel aus 7-8 Gew.-% Yttriumoxid teilstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ). Ein kurzer historische Abriss der Entwicklung von Wärmedämmschichten bis zum YSZ wird in Kapitel 4.3.1 gegeben.

Für die Beschichtung haben sich zwei Verfahren etabliert. Zum einen ist dies das Plasmaspritzen (s. Kap. 3.6), das auch das in dieser Arbeit primär betrachtete Beschichtungsverfahren ist. Hierbei wird die Haftvermittlerschicht, die meist aus einer MCrAlY-Legierung ($M = \text{Co, Ni}$) besteht, mit dem Vakuumplasmaspritz (VPS)-Verfahren auf das Substrat aufgebracht. Auf diese Schicht wird mit dem atmosphärischen Plasmaspritzen (APS) dann die YSZ-Schicht abgeschieden. Bei den plasmagespritzten Schichten ermöglicht die mechanische Verklammerung der Keramikschicht mit der rauen Oberfläche der Haftvermittlerschicht einen guten Verbund. Gerade diese rauen Oberflächen führen aber im Langzeiteinsatz in Verbindung mit den sich ausbildenden Oxidschichten auf der Haftvermittlerschicht zu lokalen Spannungszuständen, die wesentlich zum Versagen von Wärmedämmschichten beitragen können (s. Kapitel 4.4).

Experimentell findet man häufig, dass die Lebensdauer von Wärmedämmschichten stark schwanken, ein Zeichen dafür, dass die Herstellungsbedingungen nicht hinreichend gut bestimmt und kontrolliert werden. Da reproduzierbare Schichtqualitäten aber von großer Bedeutung für den Einsatz und die Optimierung derartiger Schichtsysteme sind, werden umfangreiche Arbeiten zur Qualitätssicherung durchgeführt. Ein Teil dieser Aktivitäten wird in Kapitel 3.6 dargestellt.

Das zweite häufig eingesetzte Verfahren zur Herstellung von Wärmedämmschichten ist die Abscheidung von YSZ-Schichten über eine Verdampfung mit Elektronenstrahlheizung (Elektron Beam-Physical Vapour Deposition (EB-PVD), Kap. 4.3.1). Diese Schichten weisen aufgrund ihrer stängeligen Struktur eine hohe Dehnungstoleranz auf und kommen primär als Beschichtung für hochbelastete Komponenten, wie die Laufschaufeln im Hochdruckteil der Turbine, zum Einsatz. Die Haftvermittlerschichten dürfen für diesen Prozess nur eine geringe Rauigkeit im Bereich von $R_a \approx 1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen. Als Haftvermittlerschichten werden meist Platinaluminidschichten (s. Kap. 4.2.1) oder auch nachträglich geglättete VPS – MCrAlY-Schichten verwendet.

Die zur Zeit höchsten Wirkungsgrade von gekoppelten Gas- und Dampf-(GuD) Kraftwerken liegen bei etwa 60% [13]. Eine weitere Steigerung des Wirkungsgrades wird durch eine Reihe von Verbesserungen z.B. im Bereich der Herstellungs- und Beschichtungstechnologie sowie der Einführung von effizienteren Kühltechniken angestrebt. Diese Maßnahmen sollen die Erhöhung der Gaseinlasstemperatur ermöglichen. In den USA wurden diese Aktivitäten durch das Advanced Turbine System (ATS) Programm vom Department of Energy (DOE) gefördert, das eine Rotor-Einlasstemperatur von über 1400 °C vorsieht [16]. Damit stößt man jedoch an die Grenzen des als Wärmedämmschicht eingesetzten YSZ. Für den Langzeiteinsatz ist die Einsatztemperatur dieses Materials auf etwa 1200 °C begrenzt, da bei höheren Temperaturen eine deutliche Degradation in Form von Phasenumwandlungen und Versinterung der porösen Wärmedämmschichten einsetzt ([17], s. Kap. 3.7).

Es soll hier erwähnt werden, dass eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur auch mit einer Erhöhung der unerwünschten NO_x -Abgase verbunden ist. Dies setzt sicher eine obere Grenze, jedoch erlauben höhere Oberflächentemperaturen der Beschaukelung der Gasturbine durch neue WDS-Materialien auch bei unveränderter Gaseinlasstemperatur eine Erhöhung des Wirkungsgrades. Dies ist eine Folge des reduzierten Wärmestromes in die Schaufeln, der proportional zur Differenz zwischen Gas- und Oberflächentemperatur ist und der einen verringerten Kühlluftbedarf verbunden mit erhöhtem Wirkungsgrad zur Folge hat.

Weltweit werden intensiv Arbeiten zur Entwicklung neuer Wärmedämmschichten mit einer verbesserten Temperaturbeständigkeit vorangetrieben [18, 19], die in Kapitel 4.3.1 näher beschrieben werden. In den USA wurden diese Arbeiten z.B. auch im Rahmen des ATS-Programms sowie von Nachfolgeprogrammen wie HEET (High Efficiency Engines and Turbines) gefördert. In Deutschland gibt es nationale Programme zur Entwicklung von neuen Wärmedämmschichten und auch im europäischen Rahmen laufen Projekte mit dieser Zielsetzung.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die Entwicklung neuer oxidischer, plasmagespritzter Wärmedämmschichten mit Perowskit- und Pyrochlorstruktur und überlegenen Eigenschaften. Der langwierige Weg von der Identifizierung geeigneter Kandidatmaterialien unter Berücksichtigung des komplexen Anforderungsprofils über deren Charakterisierung, den theoretischen Ansätzen für eine weitere Verbesserung der Eigenschaften und ihre experimentelle Umsetzung bis zur Herstellung von plasmagespritzten Schichten und deren Optimierung wird dargelegt. Am Ende der Entwicklung stehen neue Mehrlagensysteme mit deutlich verbesserter Lebensdauer bei hohen Anwendungstemperaturen. Die gezielte Optimierung der physikalischen Eigenschaften von WDS-Materialien über Änderungen der Zusammensetzung setzt ein Verständnis von deren Einflüssen voraus. Deshalb wird im folgenden zuerst näher darauf eingegangen, wie zwei zentrale Eigenschaften neuer Wärmedämmschichtmaterialien, die thermische Leitfähigkeit und der thermische Ausdehnungskoeffizient, von der Zusammensetzung abhängen. Eine exakte quantitative Beschreibung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Es wird statt dessen versucht, über vereinfachende Annahmen die wesentlichen Einflussgrößen zu identifizieren und deren Wirkung abzuschätzen.

2. Theoretische Beschreibung von thermischer Leitfähigkeit und thermischem Ausdehnungskoeffizienten

2.1 Thermische Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit λ von Festkörpern lässt sich berechnen aus dem Produkt von spezifischer Wärme C , der Phononengeschwindigkeit v und der freien Weglänge l . Da C und l von der Frequenz ω abhängen, muss entsprechend über alle Frequenzen bis zur Debye-Frequenz ω_D summiert werden [20], wobei $C(\omega)$ die spektrale spezifische Wärme ist:

$$\lambda = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} C(\omega) v l(\omega) d\omega \quad (1)$$

In einem realen Festkörper gibt es nun eine Reihe von Streumechanismen, die die freie Weglänge und damit die thermische Leitfähigkeit reduzieren. Nach Klemens [21] kann man die effektive freie Weglänge l_{eff} wie folgt berechnen:

$$\frac{1}{l_{eff}} = \sum_j \frac{1}{l_j} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\lambda} = \sum_j \frac{1}{\lambda_j} \quad (2)$$

wobei die l_j die freien Weglängen für die verschiedenen Streuprozesse sind. In realen Gittern existieren immer anharmonische Schwingungen. Die Streuung an diesen Gitterschwingungen, die sogenannten Umklappprozesse, reduziert die freie Weglänge und damit die sogenannte intrinsische Wärmeleitfähigkeit λ_i oberhalb der Debye-Temperatur linear mit der Temperatur. Dies ist eine Folge der linear mit der Temperatur ansteigenden Phononen-Zustandsdichte. Eine Abschätzung dieses Beitrages liefert die Leibfried-Schlömann Gleichung [22]:

$$\frac{1}{\lambda_i} = \frac{\gamma^2 T}{3.81 (k/h)^3 \bar{M} \bar{V}_0^{1/3} \theta_D^3} = B T \quad (3)$$

wobei γ die Grüneisen Konstante, k die Boltzmann sowie h die Plancksche Konstante, T die absolute Temperatur, M die mittlere Atommasse, V_0 das mittlere Atomvolumen und θ_D die Debye-Temperatur sind. Auch wenn Gleichung 3 die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von den auftretenden Parametern richtig beschreibt, ist der ermittelte Absolutwert 3 bis 4 mal kleiner als der tatsächlich gemessene Wert. Dies wird auch durch die eigenen Messungen bestätigt (s. Kap. 6.4).

Der Effekt von Fremdatomen auf die thermische Leitfähigkeit ist ein wichtiger Effekt im Rahmen dieser Arbeit, da darauf die gezielte Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit beruht. Er wird in einer Reihe von Arbeiten behandelt und z.B. in [23] und [24] diskutiert. Der Beitrag von Fremdatomen lässt sich nach einer Beziehung von Ambegaokar [25] abschätzen:

$$\frac{1}{\lambda_F} = \frac{4\pi^2 \bar{V}_0 \theta_D}{v^2 h} \sum_n \Gamma_n = A \quad (4)$$

wobei v die mittlere Phononengeschwindigkeit und Γ_n der Streuquerschnitt für den n -ten Defekt ist. Die Streuquerschnitte wurden von Abeles [26] unter Zuhilfenahme einer Reihe von Vereinfachungen durch die Massen- und Radiendifferenzen zwischen Defektatom und Wirtsgitter abgeschätzt:

$$\Gamma_n = \frac{\chi}{12} \left[\left(\frac{M_n - M}{M} \right)^2 + \eta \left(\frac{r_n - r}{r} \right)^2 \right] \quad (5)$$

mit $\eta = 32 (1 + 1.6 \gamma)^2$, χ_n Atomanteil des n -ten Defekts, M_n und r_n Masse und Radius des Defektatoms, sowie M und r Masse und Radius des Wirtsgitteratoms. Dabei ist anzumerken, dass der zweite Term, der den Beitrag der elastischen Verspannung auf die Wärmeleitfähigkeit beschreibt, einen geringeren Einfluss haben kann als in Gleichung (5) angegeben [24].

Da die Debye-Temperatur für viele Materialien nicht bekannt ist, wird diese noch mit Hilfe der Lindemann Beziehung durch die Schmelztemperatur T_M ersetzt [27, 23]:

$$\theta_D = B \frac{T_M^{1/2}}{\bar{M}^{1/2} \bar{V}_0^{1/3}} \quad (6)$$

Für die Konstante B kann aus [23] für UO_2 ein Wert von $6.22 \cdot 10^{-22} \text{ K}^{0.5} \text{ kg}^{0.5} \text{ m}$ ermittelt werden. Dieser Wert wird näherungsweise für die hier untersuchten Materialien eingesetzt.

Falls die untersuchten Probendichten deutlich unter der theoretischen Dichte liegen, d.h. unter 99%, müssen die gemessenen Wärmeleitfähigkeitswerte $\lambda(\rho)$ korrigiert werden. Dazu wird eine Gleichung nach Biancheria verwendet:

$$\lambda = \lambda(\rho) \frac{1 + \beta P}{1 - P} \quad (7)$$

wobei P die Porosität und β ein Faktor ist, der mit etwa 0.5 angegeben wird [28]. Eine eigene Abschätzung bestätigt in etwa diesen Faktor (s. 6.3.4).

2.2 Thermische Ausdehnung

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient bzw. der Volumenausdehnungskoeffizient eines Körpers sind definiert über folgende Beziehungen:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_V = 3\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad (8)$$

Berechnet werden kann dieser Koeffizient, wenn man berücksichtigt, dass der Körper zur Messung spannungsfrei sein muss. Thermodynamisch heißt dies, dass die Ableitung der freien Energie nach dem Volumen verschwinden muss [29]:

$$-\left(\frac{dF}{dV} \right)_T = p = 0 \quad (9)$$

Berechnet werden kann die freie Energie des Gitters durch Betrachtung der Energie der Gitterschwingungen (Phononen). Eine thermische Dehnung tritt für reine harmonische Schwingungen nicht auf. Dazu müssen die anharmonischen Schwingungsanteile betrachtet werden, die eine

Abhängigkeit der Schwingungsenergie von der Auslenkung und damit eine thermische Dehnung liefern. Eine Ableitung findet sich z.B. in Lehrbüchern für Festkörperphysik [30]. Es ergibt sich:

$$\alpha_V = -\frac{1}{V\kappa} \sum_{\vec{q},j} \frac{\partial \ln(\omega(\vec{q},j))}{\partial \ln V} \frac{\partial}{\partial T} \varepsilon(\omega(\vec{q},j), T) \quad (10)$$

wobei $\vec{q}$ die Phononenwellenvektoren, j die verschiedenen Zweige, κ das Kompressionsmodul, und $\varepsilon(\vec{q}, j)$ die mittlere Energie der Gitterschwingung mit der Frequenz ω sind. Für viele Substanzen ist die Grüneisen-Zahl

$$\gamma = \frac{\partial \ln(\omega(\vec{q},j))}{\partial \ln V} \quad (11)$$

nicht sehr von der Frequenz abhängig, so dass der Ausdehnungskoeffizient proportional zur spezifischen Wärme wird:

$$\alpha_V = \frac{\gamma c_V}{V\kappa} \quad (12)$$

In diesem Fall ist der Temperaturverlauf der thermischen Dehnung durch den der spezifischen Wärme vorgegeben. Außerdem zeigt sich, dass weiche Materialien mit geringem Kompressionsmodul einen höheren Ausdehnungskoeffizienten aufweisen sollten.

Die Zugabe von Legierungselementen, die die Kristallstruktur nicht ändern, lässt entsprechend der oben skizzierten Theorie erwarten, dass die Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten primär vom Ausdehnungskoeffizienten bei vollständiger Substitution bestimmt wird. D.h. er steigt kontinuierlich bei Zugabe eines Elements mit hohem Ausdehnungskoeffizienten bei vollständiger Substitution und umgekehrt. Für metallische Substitution wird dies in [29] dargelegt. Die Zunahme des thermischen Ausdehnungskoeffizienten für Verbindungen mit Perowskitstruktur durch Sr und Co wird z.B. in [31] beschrieben. Diese Elemente zeigen in der Perowskitstruktur bei vollständiger Substitution auf dem A- bzw. B-Platz einen hohen Ausdehnungskoeffizienten. Ein Extremum des Ausdehnungskoeffizienten bei partieller Substitution wie bei der thermischen Leitfähigkeit ist demnach nicht zu erwarten.

3. Experimentelles

3.1 Pulversynthese und -charakterisierung

Der Großteil der in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurde über die sogenannte Festkörpersynthese hergestellt. Dabei werden die Ausgangsmaterialien, meist Oxide oder Karbonate, über einen Mahlprozess zerkleinert, intensiv gemischt und anschließend thermisch behandelt. Die Karbonate zersetzen sich bereits bei niedrigen Temperaturen in Oxide, wobei Kohlendioxid entweicht. Im höheren Temperaturbereich oberhalb 1000 °C setzen merkliche Diffusionsprozesse ein unter Bildung der thermodynamisch stabilen Phasen. Wichtig bei diesem Prozess ist, dass der Mahlvorgang eine homogene Verteilung der Ausgangsmaterialien mit möglichst geringen Partikelgrößen liefert, so dass die Diffusionswege kurz sind. Partikelgrößen im Submikrometerbereich werden dabei angestrebt. Durch Nass-Mahlen im Taumelmischer mit Keramikugeln (YSZ) über einen längeren Zeitraum (etwa 48 h) konnte dies erreicht werden.

Die Einstellung der gewünschten Phasen wird über die Röntgenanalyse (3.4.) untersucht. Bei ungenügender Phasenreinheit, d.h. wenn Fremdphasen in der Röntgenanalyse sichtbar sind, musste die Wärmebehandlung wiederholt werden oder gegebenenfalls die Pulverauffbereitung verbessert werden. In Tabelle 1 findet sich eine Auswahl der verwendeten Chemikalien für eine Reihe der untersuchten Wärmedämmschichtmaterialien.

Untersuchtes Material	Ausgangsmaterial	Ausgangsmaterial
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	La_2O_3	ZrO_2 ,
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Nd_2O_3	ZrO_2 ,
$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	La_2O_3	HfO_2 ,
BaZrO_3	BaCO_3 ,	ZrO_2 ,
SrZrO_3	SrCO_3 ,	ZrO_2 ,
LaYbO_3	La_2O_3 ,	Yb_2O_3 ,

Tabelle 1 Auswahl der für die Festkörpersynthese eingesetzten Materialien.

Die Messung der Partikelgrößen erfolgte in einem Gerät der Fa. Fritsch (Analysette), das Partikelgrößen zwischen etwa 200 nm und 1250 µm messen kann. Für die Messung wurde das Pulver in Ethanol dispergiert und dann in einen Laserstrahl (Wellenlänge 632 nm) geleitet. Das Laserlicht wird an den Partikeln gebeugt, die resultierenden Beugungslinien werden in einem ortsempfindlichen Detektor nachgewiesen. Aus der Lage der Linien kann auf die Partikelgröße geschlossen werden. Zusätzlich wurde in einigen Fällen die Partikelgröße auch mit der sogenannten Photokorrelationstechnik mit dem Gerät UPA200 der Fa. Grimm gemessen. Dabei wird die durch die Brownsche Bewegung der Partikel in Suspensionen hervorgerufene Frequenzverschiebung des Streulichtes analysiert und daraus die Partikelgröße berechnet. Diese Technik ist mit einem messbaren

Partikeldurchmesser-Bereich zwischen einigen Nanometern bis etwa 7 µm besonders für Submikron-Pulver geeignet.

3.2 Pulververdichtung

Die Messung der physikalischen Eigenschaften macht in den Fällen, in denen die Porosität die Eigenschaften stark beeinflusst, die Verwendung von dichten Materialien erforderlich. Die Verdichtung der hoch-schmelzenden Keramiken erwies sich im gängigen Temperaturbereich von Sinteröfen mit Luftatmosphäre (bis ca. 1700°C) z. T. als sehr schwierig. Dies galt besonders für die Pyrochlor-materialien. Deshalb wurde zur Verdichtung an Stelle des drucklosen Sinterns primär das Heißpressen (HP), im Falle des SrZrO₃ auch das Heiß-Isostatische Pressen (HIP), eingesetzt. Die verwendeten Anlagen waren eine Heißpresse der Fa. Thermal Technology, Passau, mit einer maximalen Last von 10 t und einer Höchsttemperatur von 2000°C sowie eine HIP-Anlage der Fa. EPSI, Temse, Belgien, mit einer maximalen Temperatur von 2000 °C und maximal 350 MPa Druck. Vor dem Heißpressen wurden aus den Pulvern mittels uniaxialem Pressen scheibenförmige Körper mit 10 mm Durchmesser und 1-3 mm Höhe gepresst. Diese wurden dann in ein Presswerkzeug aus Feinkorngraphit (z.B. EK98) eingesetzt. Beim Heißpressen wurden Druck und Temperatur gleichzeitig auf Werte von ca. 100 MPa beziehungsweise zwischen 1350 °C und 1500 °C gebracht. Die Sinteratmosphäre war Argon unter leichtem Überdruck. Zur Vermeidung von Spannungen wurde nach der Haltezeit von etwa 3h zuerst entlastet und dann die Temperatur reduziert.

Vor dem HIPen wurden kalt-isostatisch gepresste Grünlinge mit einer Graphitzwischenschicht in Quarzkapseln gelegt, evakuiert und abgeschmolzen.

3.3 Pulverkonditionierung und Suspensionsentwicklung

Unter Pulverkonditionierung wird in dieser Arbeit primär die Agglomeration der feinen Ausgangsmaterialien zu fließfähigen Pulvern, wie sie für das Plasmaspritzen erforderlich sind, verstanden. Als zentraler Prozess wird dabei die Sprühtrocknung von Suspensionen (Speisen) auf Ethanolbasis verwendet. Bei der Sprühtrocknung werden Suspensionen als Tröpfchen in eine Kammer gesprüht und dann über einen Heißgasstrom (Gastemperatur am Austritt ca. 170°-210°C) getrocknet. Es bilden sich Agglomerate der feinen Pulver, die durch der Suspension zugesetzte Binderbestandteile eine ausreichende Festigkeit erhalten. Bei dem eingesetzten Sprühtrockner handelt es sich um ein Laborgerät der Fa. Niro, Kopenhagen, das über einen geschlossenen Kreislauf verfügt und damit die Verwendung von Lösungsmitteln erlaubt (s. 7.2). Bei dieser Anlage wird in einem Gefäß unter dem Sprühturm der grobe Pulveranteil gesammelt. In einem in der Abluft befindlichen Zyklon wird zusätzlich der Feinanteil abgeschieden. Wichtig für die Herstellung ausreichend fließfähiger Pulver ist die Verwendung hoch-konzentrierter Schlicker im Bereich von Pulveranteilen von 80 Gew.-% und darüber. Die Aufbereitung solche Schlicker macht die Verwendung von Dispergiermitteln erforderlich. In den meisten Fällen wurde Polyethylenimin (PEI) im Bereich zwischen 1-2 Gew.-% zugesetzt. PEI diente gleichzeitig auch als Binder. Die Dispergierung erfolgte in Taumelmischern in Polyethylenflaschen oder, falls erforderlich, auch durch einen Mahlprozess in

einem Attritor der Fa. Union-Prozess mit einem 0.5 l Zirkonoxid-Mahltopf und einem Zirkonoxidrührer. In beiden Fällen wurden Keramikugeln mit einem Kugel/Pulver-Verhältnis größer 1 eingesetzt. Die eingesetzten Schlicker wurden vor der Sprühtrocknung hinsichtlich Partikelgröße (s.o.) und Viskosität untersucht. Für eine Reihe von Suspensionen erfolgte auch die Bestimmung des Zetapotentials. Das Zetapotential ist ein Maß für die Oberflächenladung der Partikel und damit auch für den Grad der Abstoßung und damit der Dispergierung [32]. Gemessen wurde das Zetapotential in einem Gerät des Typs DT1200 der Fa. Dispersion Technology, Inc.. In diesem Gerät werden die Partikel über Ultraschallimpulse in Schwingungen versetzt. Die das geladene Partikel zur Ladungskompensation umgebende Wolke aus gegenteilig geladenen Ionen können dieser Bewegung nur verzögert folgen und es kommt zu einer Ladungsverschiebung. Durch Messung des daraus resultierenden elektrischen Feldes kann auf das Zetapotential geschlossen werden.

Die Viskosität η wurde in einem Viskosimeter Rotovisco RV20, Haake, Karlsruhe, mit Schergeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}$ zwischen 1 und 140 s^{-1} bestimmt, wobei im Weiteren der Wert bei 100 s^{-1} angegeben wird. Bei der Messung wird das Drehmoment bestimmt, das zur Drehung eines Zylinders in der Suspension erforderlich ist. Aus dem Drehmoment kann die Scherspannung τ bestimmt werden, aus der Drehgeschwindigkeit die Schergeschwindigkeit. Die Proportionalitätskonstante ergibt gemäß $\tau = \eta \dot{\epsilon}$ die Viskosität η . Die Viskosität sollte dabei einen Wert von ca. 100 mPas nicht überschreiten, da sonst ein kontinuierlicher Prozess aufgrund von Verstopfungen im Bereich der Düse erschwert wird. Der Grund hierfür sind die extrem hohen Feststoffgehalte in den verwendeten Schlickern, die ab einem gewissen Schwellenwert bereits bei geringem Lösungsmittelverlust durch Verdunstung zu einem schlagartigen Anstieg der Viskosität führen.

Charakterisiert wurden die sprühgetrockneten Pulver qualitativ durch Bewegung des Pulvergefäßes und Beobachtung des Fließverhaltens. Quantitativ wurde die Schütt- und Klopfdichte der Pulver bestimmt. Diese Größen sind ein Maß für die Rieselfähigkeit der Pulver, die im Hinblick auf die Nutzung der Pulver zum Plasmaspritzen von besonderer Bedeutung ist. Zusätzlich wurde die Partikelgröße über die Laserbeugung ermittelt (s.o.), sowie Untersuchungen der Pulvermorphologie im optischen (Stereo-) Mikroskop oder im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt.

Zur Austreibung des Binders und zur Versinterung der Agglomerate, d.h. zur Erhöhung ihrer Festigkeit und Dichte, wurden die Pulver thermisch nachbehandelt. Dabei wurden Temperaturen zwischen 1000 und 1400°C verwendet. Zu hohe Temperaturen können zur Bildung von Sinterhalsen zwischen den Agglomeraten führen und damit die Fließfähigkeit reduzieren.

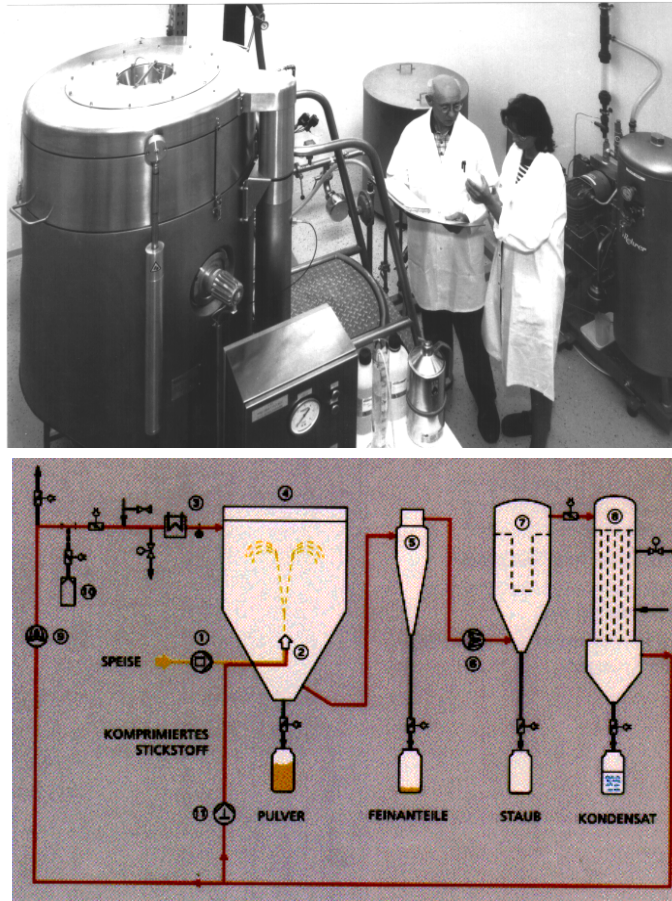


Abbildung 1 Foto (oben) und schematischer Aufbau (unten) und des verwendeten Sprühtrockners.

3.4 Mikrostruktur und Phasenanalyse

Zur Herstellung der metallographischen Schläffe wurden die Proben im Vakuum in Epoxidharz eingebettet. Nach dem Trennen mit niedrigdrehenden Diamanttrennscheiben erfolgte das Schleifen der Proben mit verschiedenen SiC-Körnungen sowie anschließend das Polieren mit Diamant- sowie als Abschluss mit SiO₂-Suspensionen.

Die Untersuchung der Mikrostruktur erfolgte an einem optischen Metallographie-Mikroskop PMG3 der Fa. Olympus, Hamburg. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden primär an einem LEO1530 (Gemini) der Fa. Leo, Obercochem, durchgeführt.

Zur röntgenographische Untersuchung wurde eine Diffraktometer vom Typ D5000 der Fa. Siemens mit Cu K α -Strahlung der Wellenlänge 1.5406 Å verwendet. Bei den Hochtemperaturmessungen wurde eine alkoholische Aufschwemmung des zu untersuchenden Materials auf ein Platinheizband aufgebracht.

3.5 Messung physikalischer Eigenschaften

3.5.1 Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Der thermische Ausdehnungskoeffizient wurde mit einem Hochtemperaturdilatometer Modell 402E der Fa. Netzsch, Selb, gemessen. In den meisten Fällen wurden 25 mm lange Streifen verwendet. Die Heizrate betrug 3 K/min. Die Ausgangsmaterialien wurden zum Großteil durch drucklose Sinterung hergestellt. Die dabei verbleibende Porosität hat auf die thermische Dehnung keinen wesentlichen Einfluss.

3.5.2 Temperaturleitfähigkeit und thermische Leitfähigkeit

Porosität erniedrigt die thermische Leitfähigkeit. Da zur Bewertung von neuen Wärmedämmschichtmaterialien aber die physikalischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials wichtig sind, wurden die Messungen an den neuen Materialien zuerst primär an möglichst dichten, heißgepressten Proben ermittelt. Die Temperaturleitfähigkeit wurde mit der Laser-Flash-Methode, z.T. im DLR Köln mit einem Modell LFA427 der Fa. Netzsch oder, in den meisten Fällen, mit einem Laser-Flash-Gerät der Firma Theta, Port Washington, in den Heißen Zellen des Forschungszentrums Jülich (FZJ) bestimmt. Bei dem Verfahren werden Scheiben von ca. 10 mm Durchmesser und Dicken von ca. 1-2 mm in einem Ofen auf die Messtemperatur gebracht. Dann wird eine Seite durch einen Laserpuls, üblicherweise von einem Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von ca. 1 μm , bestrahlt und auf der Rückseite die Temperaturerhöhung über einen Infrarotdetektor verfolgt. Aus dem zeitlichen Verlauf der Temperatur der Probenrückseite kann die Temperaturleitfähigkeit, d.h. die thermische Diffusionskonstante, bestimmt werden. Da YSZ im Bereich der Laserstrahlung transparent ist, muss die Oberfläche beschichtet werden. Dazu wurde eine Graphitschicht, z.T. auch eine Platinschicht, verwendet. Zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit muss entsprechend dem Zusammenhang:

$$\lambda = D_{\text{th}} \cdot \rho \cdot c_p \quad (13)$$

zusätzlich noch die Dichte ρ sowie die spezifische Wärmekapazität c_p ermittelt werden.

3.5.3 Dichte und spezifische Wärmekapazität

Die Dichte der neuen Wärmedämmschichtmaterialien wurde aus den Gitterkonstanten, die wiederum aus röntgenographischen Messungen (s.o.) ermittelt wurden, bestimmt.

Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität erfolgte entweder in einem thermischen Analysator Modell STA 429, wobei ein DSC (Differential Scanning Calorimetry)-Probenhalter mit einem Pt/Rh-Heizer verwendet wurde, oder in einer DSC 404, beide von der Fa. Netzsch, Selb.

3.5.4 Optische Eigenschaften

Das Reflexionsvermögen R sowie das Transmissionsvermögen T wurden im Wellenlängenbereich zwischen 0.8 und 25 μm bei Raumtemperatur bestimmt. Die Messungen wurden von Jeff Eldridge bei der NASA durchgeführt. Aus den Transmissions- und Reflexionsvermögen wurde der Emissionsfaktor ϵ entsprechend der folgenden Gleichung ermittelt:

$$\varepsilon = 1 - T - R \quad (14)$$

3.5.5 Mechanische Eigenschaften

Die Messung von Härte und Elastizitätsmodul erfolgte mit einem tiefenauflösendes Mikroindenter-System Modell H -100 Fischerscope der Fa. Fischer GmbH, Sindelfingen, im IWW2 in der Gruppe von Rolf Steinbrech. Das mit einer Genauigkeit im Nanometerbereich und einer Last-Auslösung von 0.4 mN arbeitende Gerät ermöglicht die Messung der Entlastungskurve, aus der das Elastizitätsmodul bestimmt werden kann [33, 34].

Die Bruchzähigkeit wurde aus der Messung von Risslängen von Vickers-Eindrücken bestimmt [35].

3.6 Plasmaspritzen

3.6.1 Allgemeines

Im Folgenden soll kurz der Plasmaspritzprozess beschrieben werden. Weitergehende Informationen finden sich in zahlreichen Übersichtsartikeln [36, 37, 38,39, 40].

Beim Plasmaspritzen wird zwischen einer Kathode (meist eine Wolframlegierung) und einer meist ringförmigen, wassergekühlten Kupferanode ein Lichtbogen gezündet. In diesen Lichtbogen werden die Plasmagase (Wasserstoff, Argon, Helium u.a.) eingeleitet. Diese werden ionisiert und es bildet sich eine bis etwa 15000 K heiße Plasmafackel aus. In diese Plasmaflamme werden Pulverpartikel eingeleitet, die durch die expandierenden Plasmagase beschleunigt und aufgeschmolzen werden. Die schmelzflüssigen Partikel werden dann auf einem Substrat abgeschieden, wobei sie stark deformiert werden. Dabei bildet sich typischerweise eine lagige Schichtstruktur aus.

Eine große Bedeutung kommt beim Plasmaspritzen den Pulvercharakteristika zu. So bestimmen neben den physikalischen Eigenschaften die Pulvergröße und auch die Morphologie den erreichbaren Aufschmelzgrad der Partikel. Auch die Dichte der Pulver spielt eine große Rolle, da sie die Flugbahn der Partikel und damit ihre Erwärmung im Plasma mitbestimmt. Metallische Pulver werden häufig über Verdünnungsprozesse mit Wasser oder für oxidationsanfällige Legierungen meist unter Verwendung von Inertgas hergestellt [41]. Diese Pulver besitzen eine hohe Dichte und zumindest die gasverdünsten eine weitgehend sphärische Morphologie. Keramische Pulver können durch Schmelzprozesse und anschließendes Brechen und Mahlen gefertigt werden. Die Kornform ist typischerweise unregelmäßig, die Partikeldichte nahe an der theoretischen Dichte. Bei einer weiteren häufig verwendeten Technik, diese wird auch in dieser Arbeit benutzt, werden die keramischen Spritz-Pulver über Sprühtrocknungsprozesse mit anschließender Sinterung (z.B. im Plasma) hergestellt. Diese Pulver sind häufig hohl und besitzen aufgrund des Aufplatzens beim Trocknen eine typische Form (s. Kap. 7.2). Ihre Eigenschaften unterscheiden sich daher von denen der gebrochen/gemahlene Pulver. Das eingesetzte YSZ-Vergleichspulver (Metco 204 NS) wurde sprühgetrocknet.

3.6.2 Herstellung vakuum-plasmagespritzter Haftvermittlerschichten

Beim Vakuum-Plasmaspritzen erfolgt der Beschichtungsprozess in einer Vakuumkammer. Diese wird vor der eigentlichen Beschichtung auf einen Druck unter 0.1 mbar evakuiert und dann zur

Beschichtung mit Inertgas bis zu einem Arbeitsdruck von etwa 50 mbar geflutet. Die bei diesem Prozess vorliegenden inerten Bedingungen erlauben die Verarbeitung von oxidationsanfälligen Pulvern ohne wesentliche Sauerstoffzunahme (s. u.). Durch die Einstellung geeigneter Prozessparameter (hohe Teilchengeschwindigkeit und -temperatur) ist es - wie im Folgenden für eine NiCoCrAlY-Schicht gezeigt wird - mit dem VPS-Prozess möglich, nahezu dichte Schichten herzustellen.

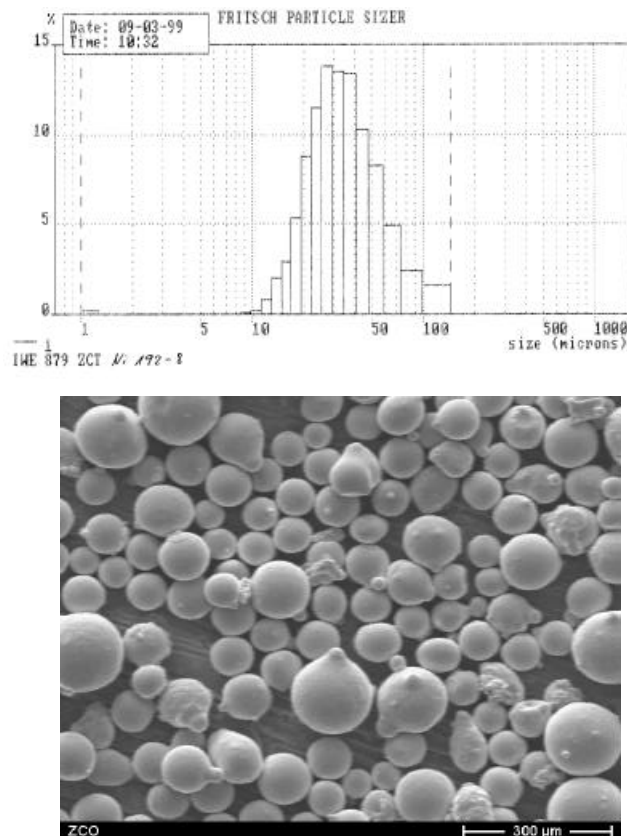


Abbildung 2 Partikelgrößenverteilung sowie rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des verwendeten Haftvermittlerpulvers.

Die Herstellung der NiCoCrAlY-Haftvermittlerschichten erfolgte in einer Anlage der Firma Sulzer Metco. Diese Anlage war mit einem sogenannten F4-Brenner ausgestattet und ermöglichte Vakuum-(VPS), Atmosphärisches (APS), Inertgas (IPS) und Hochdruck-Plasmaspritzen (HPPS). Als Plasmagase kamen 50 slm Argon und 9 slm Wasserstoff zum Einsatz, die Lichtbogenleistung lag bei ca. 50 kW, der Spritzabstand betrug 275 mm. Die Substrattemperatur wurde während des Spritzprozesses mit einem Pyrometer überwacht und betrug ca. 850 °C. Als Pulver wurde das NiCoCrAlY-Pulver Ni192-8 der Firma Praxair benutzt. Die chemische Zusammensetzung der Ausgangspulver findet sich in Tabelle 2, die Partikelgrößenverteilung sowie eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zeigt Abbildung 2.

Pulver	Ni192-8
Ni	48.3 ± 0.5
Co	21.1 ± 0.2
Cr	17.1 ± 0.2
Al	12.6 ± 0.1
Y	0.61 ± 0.06
O	0.040 ± 0.002
Summe	99.75

Tabelle 2 Chemische Zusammensetzung des verwendeten Haftvermittlerpulvers.

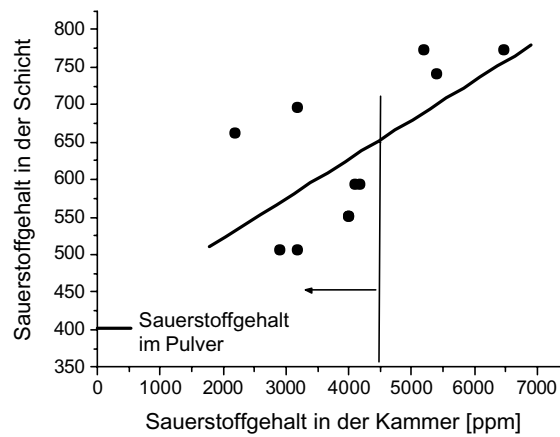


Abbildung 3 Korrelation des Sauerstoffgehaltes in der Haftvermittlerschicht mit dem Sauerstoffgehalt in der Kammer.

Da ein erhöhter Sauerstoffgehalt die Eigenschaften der Haftvermittlerschicht verschlechtern kann, wurde durch regelmäßige Lecktests der Anlage und durch sorgfältiges Evakuieren der Kammer ein niedriger Partialdruck in der Kammer während der Beschichtung gewährleistet. Dies ermöglichte, den mittleren Anstieg des Sauerstoffgehaltes während der Beschichtung auf ca. 200 ppm zu begrenzen. Seit dem Jahr 2002 wird zusätzlich der Sauerstoffpartialdruck während der Beschichtung über einen Sauerstoffsensor gemessen und überwacht. Die Beschichtung wird erst dann gestartet, wenn der Sauerstoffpartialdruck in der Kammer unter einem gewissen Schwellwert gesunken ist. Vorversuche zeigen, dass ein Wert von 4500 ppm in der Kammer einen Sauerstoffgehalt von etwa 600 ppm ergeben sollte (s. Abbildung 3).

Die Schichten wurden nach der Herstellung einer Glühbehandlung unterzogen, die meist der 1. und 2. Ausscheidungsglühung des Substrates entsprach. Als Beispiel sei die Glühbehandlung von Schichten auf IN738 mit 2h bei 1120°C und 10h bei 870°C im Vakuum genannt.

3.6.3 Herstellung von YSZ und neuen Wärmedämmschichten über atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)

Beim APS-Prozess findet die Beschichtung unter atmosphärischen Bedingungen statt. Da damit die Prozesskosten wesentlich reduziert werden, bietet sich dieser Prozess speziell für nicht-oxidationsanfällige Materialien wie Oxide an. Da außerdem bei Wärmedämmschichten eine gewisse Porosität im Bereich von etwa 9 bis über 20 % erwünscht ist [13], sind die im Vergleich zum VPS-Prozess niedrigeren Teilchengeschwindigkeiten und die damit verbundenen höheren Porositäten kein Nachteil. Deshalb werden die meisten plasmagespritzten Wärmedämmschichten über den APS-Prozess gefertigt. Typischerweise entstehen bei der schnellen Abkühlung von abgeschiedenen Keramikpartikeln vom schmelzflüssigen Zustand auf Substrattemperatur Zugspannungen in den Partikeln, die zu Mikrorissen entlang der Lamellengrenzen und zu einer Mikrosegmentierung der Spritzlamellen führen. In den Lamellen selber führt die rasche Erstarrung zu einer stängelkristallinen Mikrostruktur.

Die in dieser Arbeit untersuchten Wärmedämmschichten wurden mit einem sogenannten Triplex-Brenner der Fa. Sulzer Metco hergestellt. Dieser Brenner verfügt über drei Kathoden, die im Betrieb je einen Lichtbogen erzeugen. Alle drei Lichtbögen enden auf einer ringförmigen Anode. Da die Leistung auf drei Lichtbögen aufgeteilt wird, ist die Belastung der Anode am Fußpunkt des Lichtbogens geringer. Zusätzlich ist auch die gesamte Leistungsaufnahme, z.B. im Vergleich zu dem beim VPS-Prozess eingesetzten F4-Brenner, geringer (typischerweise 20 kW im Vergleich zu etwa 50 kW). Dies ermöglicht eine im Gegensatz zu anderen Brennern stabile Lage des Fußpunktes auf der Anode ohne eine thermische Überbelastung. Als Folge ergeben sich sehr stabile Prozessparameter und eine hohe Reproduzierbarkeit der Schichten. Dies wird in Abbildung 4 deutlich, in der die Porositätsverteilungen von mit gleichen Parametern plasmagespritzten YSZ-Schichten an aufeinanderfolgenden Monaten aufgetragen sind. Die gute Übereinstimmung der Porengrößen-Verteilung sowie der Gesamtporosität ist ersichtlich. Die Schichten wurden mit den sogenannten Standardparametern hergestellt, d.h. etwa 20 kW elektrische Leistung, 20 bzw. 13 slpm Ar und He-Gasflüsse, 1.5 slpm Ar-Trärgasstrom und einen Spritzabstand von 90 mm. Als YSZ-Pulver wird das sprühgetrocknete und im Plasma gesinterte 204 NS Pulver der Fa. Metco verwendet. Die chemische Zusammensetzung des Pulvers findet sich in Tabelle 3.

YSZ – Schichten wurden in dieser Arbeit als Vergleichsschichten zu den neuen WDS – Materialien hergestellt.

In Abbildung 5 ist die Plasmafackel ohne (a) und mit (b) Pulverinjektion gezeigt. Die Injektion erfolgt hinter der Anode von oben. Deutlich ist die Flugbahn der Partikel im Plasma zu erkennen. Neben der Enthalpie des Plasmas, die primär durch die Leistung und die Plasmagase bestimmt wird, ermöglicht auch die Variation der Flugbahn eine Beeinflussung des Aufschmelzgrades der Partikel und damit der Schichtmorphologie. Der Grund ist primär in der unterschiedlichen Verweilzeit der Partikel in den heißen Bereichen des Plasmas zu suchen.

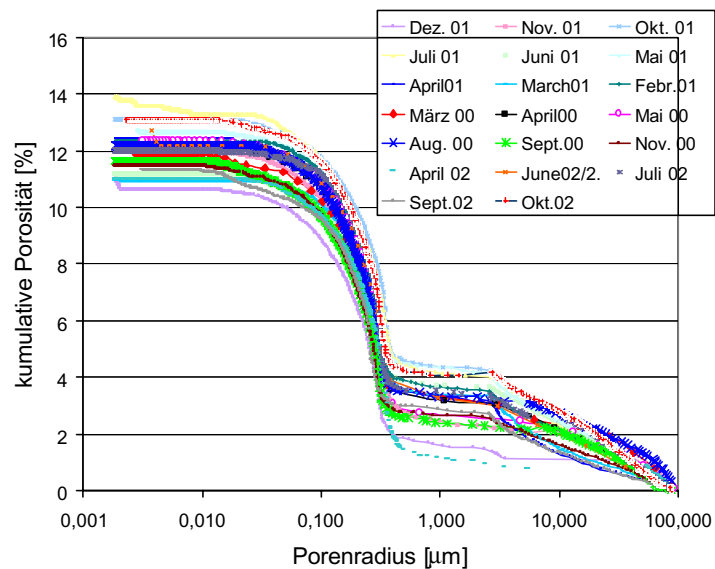


Abbildung 4 Monatlich durchgeführte Quecksilber-Pososimetriemessungen an mit gleichen Spritzparametern hergestellten YSZ-Schichten.

Oxidbestandteil	Metco 204 NS Gew. %
ZrO ₂	91.4 ± 2.3
Y ₂ O ₃	7.78 ± 0.08
HfO ₂	1.62 ± 0.04
Al ₂ O ₃	0.053 ± 0.043
CaO	0.015 ± 0.004
MgO	< 0.002
SiO ₂	0.019 ± 0.007
TiO ₂	0.113 ± 0.045
CeO ₂	0.024 ± 0.027
Fe ₂ O ₃	< 0.003
Summe	101.0

Tabelle 3 Chemische Zusammensetzung des als Vergleichsmaterial eingesetzten YSZ Pulvers.

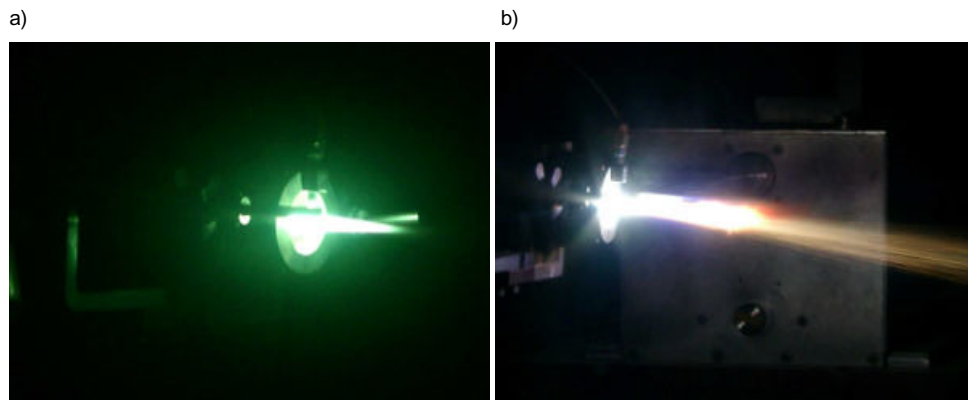


Abbildung 5 Der Triplex-Brenner im Betrieb ohne (a) und mit (b) Pulverinjektion.

3.7 Charakterisierung plasmagespritzter WDS-Systeme

3.7.1 Porosität und spezifische Oberfläche

Die Porenverteilungen wurden mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie mit den Geräten Pascal 140 für den Niederdruck- und Pascal 440 für den Hochdruckbereich der Fa. CE-Instruments (Mailand) ermittelt. Bei dem Verfahren wird Quecksilber durch Druck in die offenen Poren der Proben intrudiert. Der aufzuwendende Druck ist dabei umgekehrt proportional zum Porenradius, d.h. je kleiner die Poren, desto höher sind die aufzuwendenden Drücke [42]. Das intrudierte Quecksilber und damit das Porenvolumen wird durch eine kapazitive Messung der Füllhöhe einer Kapillare bestimmt.

Die Geräte arbeiten im Druckbereich zwischen 0.008 und 400 MPa; dies entspricht Porendurchmessern von 3.8 nm bis etwa 170 μm . Als Proben wurden freistehende, ca. 500 μm dicke Schichten verwendet. Für ihre Herstellung wurden die Schichten meist auf Stahlsubstrate gespritzt und anschließend mit Salzsäure abgelöst, über Nacht gewässert sowie anschließend getrocknet. Von diesen Schichten wurde jeweils ein Streifen von etwa 10 * 40 mm² gemessen. Z.T. wurden auch Zwischenlagen aus NaCl verwendet, die ein Ablösen ohne Säure in Wasser ermöglichen.

Die spezifische Oberfläche wurde nach den von Brunauer, Emmet, Teller [43] hergeleiteten Gleichungen für die Gasadsorption bestimmt. Dazu wurde in einer 1-Punkt-BET-Anlage der Fa. Struers mit Stickstoff gemessen. 1-Punkt heißt hierbei, dass bei nur einem Druck die adsorbierte Stickstoffmenge bestimmt wurde. Für die Messung wurden ca. 5 g des Probenmaterials in einem Glasgefäß zusammen mit einem Vergleichsgefäß ausgeheizt und mit Stickstoff geflutet. Dann wurden beide auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff gebracht und die sich durch die Adsorption des Stickstoffs auf der Probenoberfläche einstellende Druckdifferenz zwischen beiden Gefäßen gemessen. Aus dieser konnte über Eichfaktoren die adsorbierte Stickstoffmenge ermittelt werden. Mit Hilfe der BET-Gleichungen kann dann die Menge an Stickstoff, die zur Bildung einer Monolage nötig ist, berechnet werden. Aus dieser wiederum ergibt sich zusammen mit der Größe des Stickstoffmoleküls sowie der Probenmasse die spezifische Oberfläche des Probenkörpers.

3.7.2 Phasenstabilität

Die Phasenstabilität wurde durch Auslagerungsexperimente an Luft bei Temperaturen oberhalb 1200 °C und anschließender Phasenanalyse mittels Röntgenbeugung bestimmt. Die Röntgenanalysen wurden in einer Siemens D5000 Anlage mit Cu K α -Strahlung der Wellenlänge 1.5406 Å durchgeführt.

3.7.3 Sinterverhalten

Eine erste Bewertung des Sinterverhaltens konnte aus den Experimenten zur Herstellung dichter Körper aus den Wärmedämmschichtmaterialien erhalten werden (s. Kap. 3.2). Darüber hinaus wurde die Schrumpfung von plasmagespritzten Schichten bei Temperaturen von 1200 °C und darüber gemessen. Dazu wurden etwa 25 mm lange Streifen von abgelösten Wärmedämmschichten in einem Dilatometer vom Typ 402E der Fa. Netzsch mit 3 K/min auf die Messtemperatur aufgeheizt und die Schrumpfung für einen Zeitraum von mindestens 10 Stunden bei der Untersuchungstemperatur gemessen.

3.7.4 Chemische Stabilität und Korrosionsverhalten

Als erster Hinweis zur Bewertung der chemischen Stabilität wurde das Verhalten der neuen WDS-Materialien gegenüber Salzsäure untersucht.

Darüber hinaus wurden am National Research Council Canada Korrosionstests an La₂Zr₂O₇-Schichten mit schwefel- und vanadiumhaltigen Verbindungen durchgeführt. Die Schwefelkorrosionstests fanden bei 900 °C für 200 Stunden unter 2005 ml/min getrockneter Luft mit 0.25% SO₂ statt. Dazu wurden die Proben bei 300°C mit einer Lösung aus 3 Na₂SO₄:2 MgSO₄ bis 4 mg/cm² besprüht. Dies wurde nach leichter Säuberung der Probenoberfläche alle 20 Stunden wiederholt.

Die Vanadiumkorrosion erfolgte in statischer Luft durch Kontakt mit V₂O₅ bei 1000°C für 3 Stunden. Dazu wurden 3.5 mg V₂O₅ auf eine Probenfläche von 5 mm* 5 mm aufgebracht.

3.7.5 Erosionsverhalten

Die Erosionstests wurden von Federico Cernuschi im Centro Elettrotecnico Sperimentale Italiano "Giacinto Motta" (Cesi), Segrate, Italien durchgeführt. Dazu wurden Proben aus La₂Zr₂O₇ und als Vergleich YSZ mit einer Dicke von etwa 300 µm auf 15*25*5 mm³ Stahlsubstrate gespritzt. Es wurden jeweils zwei Schichtvariationen untersucht: eine dichte und eine Schicht, die mit Standardbedingungen hergestellt wurde. Die genauen Bedingungen der Tests finden sich in Tabelle 4. Als Vergleich wurde zusätzlich ein Stahl (AISI410) getestet.

Winkel	30°
Erosionsmenge	5 g/min
Testtemperatur	450°C
Erosionsmaterial	Silikapartikel mit scharfen Kanten und d ₅₀ =100 µm
Abstand Düse-Probe	10 mm
Geschwindigkeit der Partikel	70 m/s

Tabelle 4 Testparameter der Erosionstests

3.7.6 Thermozyklierung

Die Thermozyklierung erfolgte in zwei Zykliereinrichtungen, die jeweils die Probenoberfläche mit einem Erdgasbrenner aufheizten. Die Brennergeometrie wurde so gewählt, dass eine weitgehend homogene Erwärmung der Probenoberfläche möglich war. Als Proben wurden scheibenförmige Substrate (meist IN738) mit 30 mm Durchmesser und 3 mm Dicke eingesetzt. Der äußeren Rand der belasteten Oberfläche war zur Reduzierung von Spannungen abgeschrägt bzw. mündete in einem Viertelkreis-Segment mit einem Radius von 1.5 mm (Abbildung 6). In den Randbereich war eine Nut eingearbeitet, die sowohl bei der Beschichtung als auch bei der Zyklierung die Einspannung der Proben ermöglichte. Durch die Einspannung am Außenrand kam es zu einer Temperaturabsenkung in dem äußeren Randbereich, die ein frühzeitiges Versagen aufgrund der Substratkrümmung verhindert.

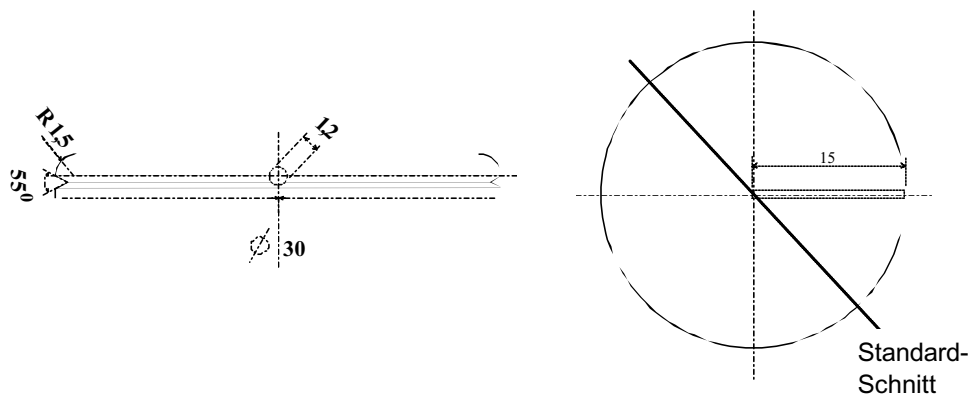


Abbildung 6 Geometrie der zur Thermozyklierung verwendeten Proben. Eingezeichnet ist auch die Lage des Standardschnittes für metallographische Untersuchungen.

Die Proben wurden von einer Seite mit einer 150 μm starken VPS-Haftvermittlerschicht und einer etwa 300 μm dicken APS-Wärmedämmschicht beschichtet. Während der gesamten Zyklierung wurde die Probenrückseite mit Pressluft gekühlt. Während der Heizphase stand der Brenner vor der Probe und heizte diese innerhalb von etwa 15 Sekunden auf über 95% der Maximaltemperatur auf. Die Haltezeit der Heizphase betrug in allen Fällen 5 min. Danach fuhr der Brenner zur Seite und die Probe wurde zusätzlich von vorne mit Pressluft angeblasen. Dadurch ergaben sich zu Beginn schnelle Abkühlraten von über 100 K/s, wodurch die WDS-Oberflächentemperaturen kurzzeitig deutlich unter die Substrattemperaturen sanken. Die Kühlzeit betrug 2 Minuten. Alle eingesetzten Gasströme wurden über Massendurchflussregler gesteuert, was die Stabilität der Zyklierbedingungen auch über längere Zeiträume gewährleistete.

Zwei Temperaturen wurden während der Zyklierung gemessen. Zum einen wurde die Oberflächentemperatur T_{Oberfl} mit Pyrometern der Fa. Land Instruments International, Dronfield, GB, und der Fa. Heitronics, Wiesbaden, gemessen, die in einem Wellenlängenbereich zwischen 8–11,5 μm arbeiteten. Durch diesen Messbereich wurden Probleme mit der Transparenz von YSZ im Bereich unter 6 μm vermieden. Als Emissionsfaktor ϵ wurde der Wert 1 verwendet, der für YSZ durch Vergleich mit Messungen über Thermoelemente ermittelt wurde. Dieser Wert stimmt in etwa mit extrapolierten Literaturwerten für YSZ überein [44]. Sind die tatsächlichen ϵ -Werte kleiner 1, führt dies

zu einer Unterschätzung der Oberflächentemperatur. Berücksichtigt man die spektrale Emissivität (s. Messungen aus Kap. 6.3.6) für $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und YSZ ergeben sich die in Tabelle 5 angegebenen Temperaturen. Die Unterschiede sind recht groß, zwischen 70 und 96 K. Dabei wird jedoch die spektrale Empfindlichkeit des Detektors nicht berücksichtigt. Trotz dieser Abweichungen wurde für YSZ sowie die neuen Wärmedämmschichtmaterialien der Emissionsfaktor 1 verwendet, da die spektrale Empfindlichkeit des Detektors nicht verfügbar war, der Fehler bei der Emissivitätsmessung als recht hoch angenommen wird und für die neuen Materialien zum Großteil gar keine Emissionsdaten verfügbar waren.

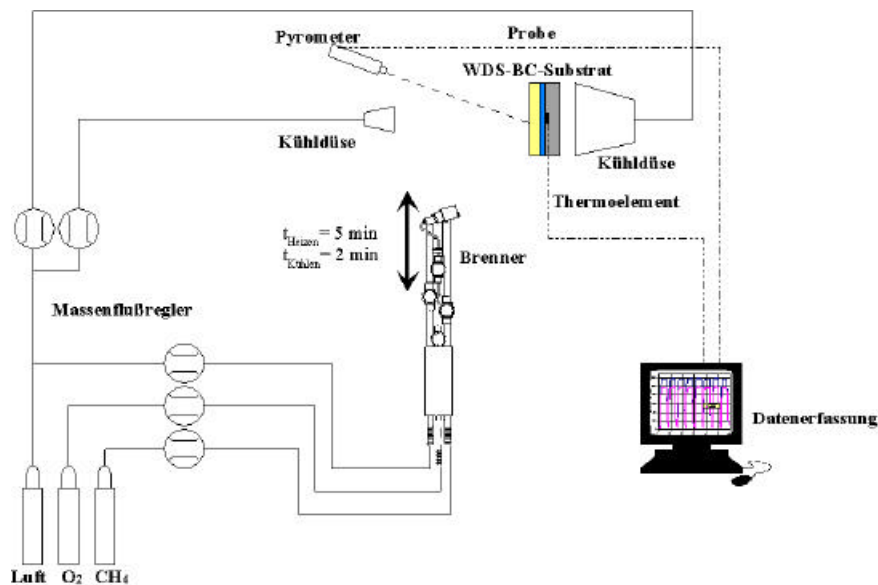
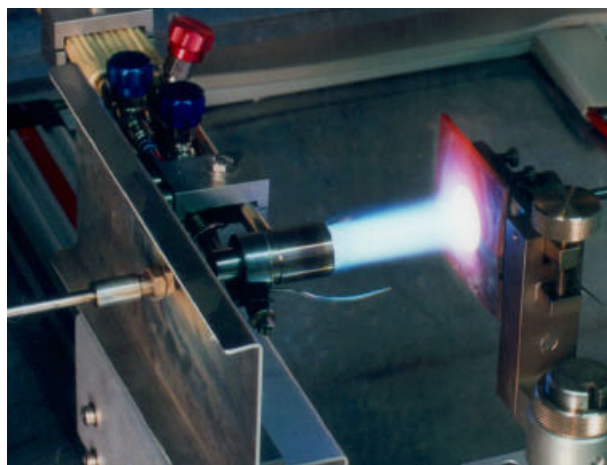


Abbildung 7 Thermozyklisierung eines Wärmedämmschichtsystems im Thermozyklizerstand (oben) sowie dessen schematischer Aufbau (unten).

Temperatur gemessen mit $\varepsilon = 0.1$	Temperatur für Emissivität von YSZ	Temperatur für Emissivität von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
1200	1270	1284
1250	1324	1338
1300	1378	1392
1350	1431	1446

Tabelle 5 Vergleich der Temperaturen bestimmt für den Emissionsfaktor 1 sowie bestimmt unter Berücksichtigung des Verlaufs der Emissivität (s. 6.3.6) von YSZ und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

In das Substrat wurde bis zur Mitte eine Bohrung eingebracht, in die ein 1 mm dickes Thermoelement zur Bestimmung der Substrattemperatur T_{Sub} eingeführt wurde. Mit Hilfe dieser Temperatur und der Oberflächentemperatur kann für den stationären Fall die Temperatur T_{Int} am Interface Haftvermittlerschicht-Wärmedämmschicht abgeschätzt werden. Im stationären Fall sind die Wärmeströme durch die WDS und das Substrat gleich, wobei wir hier nicht zwischen Substrat und Haftvermittlerschicht unterscheiden. Aus dem 1. Fick'schen Gesetz folgt damit:

$$\lambda_{\text{WDS}} \frac{T_{\text{Oberfl}} - T_{\text{Int}}}{d_{\text{WDS}}} = \lambda_{\text{Sub}} \frac{T_{\text{Int}} - T_{\text{Sub}}}{d_{\text{Sub}}/2 + d_{\text{HVS}}} \quad (15)$$

wobei d_{WDS} , d_{HVS} und d_{Sub} die Dicken der Wärmedämmschicht, der Haftvermittlerschicht und des Substrates und λ_{Sub} und λ_{WDS} die thermischen Leitfähigkeiten von Substrat und Wärmedämmschicht sind. Es folgt:

$$T_{\text{Int}} = \frac{\phi T_{\text{Oberfl}} + T_{\text{Sub}}}{1 + \phi} \quad \text{mit} \quad \phi = \frac{\lambda_{\text{WDS}}}{\lambda_{\text{Sub}}} \frac{d_{\text{Sub}}/2 + d_{\text{HVS}}}{d_{\text{WDS}}} \quad (16)$$

Für ein Verhältnis von $\lambda_{\text{Sub}}/\lambda_{\text{WDS}}$ von etwa 30 ergibt sich mit $T_{\text{Oberfl}} = 1250^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Sub}} = 980^\circ\text{C}$ eine Interfacetemperatur T_{Int} von 1022°C , d.h. eine Temperaturdifferenz zwischen Substratmitte und Interface von etwa 40 K.

Eine Fotografie des Brenners und einer Probe sowie ein schematischer Aufbau findet sich in Abbildung 7.

4. Konventionelle Wärmedämmschichtsysteme

4.1 Substratwerkstoffe

4.1.1 Überblick

In modernen Gasturbinen werden primär Ni oder Co-Basislegierungen in den thermo-mechanisch hoch belasteten Komponenten wie den Leit- und Laufschaufeln sowie den Segmenten der Brennkammer eingesetzt [45]. In den Brennkammersegmenten kommt z.B. häufig die Co-Basis Legierung Haynes 188 mit hohem Chromgehalt (22%) zum Einsatz, die über ausgezeichnete Ermüdungsfestigkeit und Heißgas-Korrosionsbeständigkeit verfügt. So wird sie z.B. in Brennkammersegmenten der F100-Flugturbinen eingesetzt [46].

Für die Leit- und Laufschaufeln werden meist Nickelbasislegierungen verwendet. Diese Legierungen müssen eine Reihe von Anforderungen erfüllen wie hohe Festigkeit, hohe Kriechfestigkeit, ausreichende Bruchzähigkeit, genügende Festigkeiten unter Ermüdungsbelastung (low cycle und high cycle fatigue (LCF und HCF)) sowie ausreichende Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit [47]. Gute Korrosionseigenschaften erreicht man über eine Erhöhung des Cr-Gehaltes, jedoch führt dies zu einer Abnahme der Kriechfestigkeit [47]. Hohe Festigkeiten werden in diesen Legierungen durch einen hohen Anteil (bis etwa 70 vol. % [48]) einer intermetallischen kubischen γ' -Phase ($L1_2$ -Symmetrie, hauptsächlich $(\text{Ni, Co})_3(\text{Al, Ta})$) erreicht, die in Form von Würfeln mit Kantenlängen typischerweise um die 0,5 μm in einer kubisch-flächenzentrierten γ -Matrix homogen verteilt sind [49]. Die Versetzungsbewegung ist im wesentlichen auf die engen γ -Matrixkanäle zwischen den γ' -Ausscheidungen beschränkt oder ist mit einem Schneiden der γ' -Ausscheidungen verbunden. Letzteres ist aber aufgrund der Bildung von Antiphasengrenzen sehr erschwert [50].

Ein weitere Steigerung der (Kriech-) Festigkeit konnte über die Entwicklung neuer Gießtechniken erzielt werden. Durch die gerichtete Erstarrung ließ sich ein langgestrecktes Gefüge mit geringen Kriechraten in Richtung der Kornausrichtung einstellen, meist die [001]-Richtung [51]. Eine Weiterentwicklung stellt die Herstellung von Einkristallschaufeln dar, bei denen das gesamte Gussstück aus einem Korn besteht.

Durch die Einführung der gerichtet erstarrten und der einkristallinen Werkstoffe konnte jeweils eine Temperaturerhöhung von ca. 25 K bei gleicher Kriechfestigkeit erzielt werden [47]. Eine weitere Erhöhung der Kriechfestigkeit um etwa 25 K ermöglichte in den Einkristalllegierungen der sogenannten 2. Generation die Zulegierung von 3 Gew. % Re, das durch bevorzugte Segregation in der γ -Matrix dort durch Mischkristallhärtung eine Festigkeitserhöhung ermöglicht (z.B. CMSX 4, [47]). Bei der 3. Generation wurden die Re-Zugaben auf etwa 6 Gew.-% erhöht, was noch einmal eine Erhöhung der Festigkeit zur Folge hatte. Die hohen Re-Gehalte bringen jedoch auch zunehmende Probleme bei der Herstellung mit sich, da sich Rhenium bevorzugt in den dendritischen Bereichen ausscheidet und eine aufwändige Homogenisierungs-Wärmebehandlung zum Konzentrationsausgleich in der Legierung anzuschließen ist.

Abbildung 8 zeigt die Gefüge einer polykristallinen (IN738LC) und einer Einkristalllegierung (CMSX4) nach einer Diffusionsglühung bei 1080°C für 4 Stunden und einer Ausscheidungsglühung bei 870°C

für 20 Stunden. Die Lösungsglühung erfolgte beim CMSX4 bereits beim Hersteller. Auch ohne eine Ätzung des Gefüges ist der hohe Anteil der würfelförmigen γ' -Teilchen in der Einkristalllegierung sichtbar.

In Tabelle 5 sind einige wichtige Daten für polykristalline, gerichtet erstarrte und einkristalline Nickelbasis-Superlegierungen zusammengestellt.

Die Temperaturfestigkeit der Nickelbasislegierungen definiert als die Temperatur, bei der bei einer Last von 140 MPa der Bruch nach 100 h auftritt, konnte von 1940 bis 1980 um fast 10°C pro Jahr gesteigert werden. Dabei war der Anstieg zu Beginn besonders stark [45, 46]. Die Daten in Tabelle 1 zeigen deshalb einen etwas schwächeren Anstieg. Die weitere Entwicklung der Superlegierungen stößt zunehmend an die natürliche Grenze der Schmelztemperatur dieser Legierungen, die bei etwa 1350°C liegt. Deshalb gibt es primär in den USA verstärkt Anstrengungen zur Entwicklung neuer Materialien wie intermetallische Verbindungen, Metallmatrix-Verbundwerkstoffe oder keramische Materialien [45]. Im Rahmen des amerikanischen ATS-Programms [16] wurden sowohl die monolithischen Keramiken als auch faserverstärkte Keramiken untersucht. Diese Materialien könnten den Betrieb ungekühlter Schaufeln ermöglichen, jedoch stellt die Entwicklung solcher Komponenten eine langfristige Aufgabe dar.

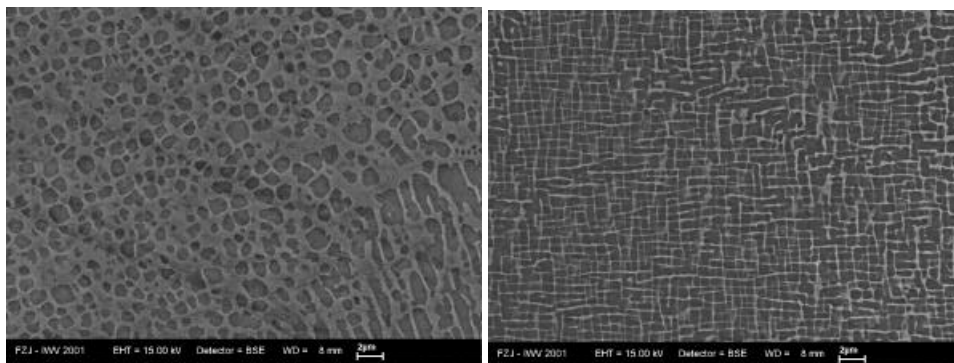


Abbildung 8 Gefüge einer polykristallinen (links, IN738LC) und einer Einkristalllegierung (rechts, CMSX4) nach vollständiger Wärmebehandlung.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung des Wirkungsgrades bietet die Verbesserung der Kühltechniken speziell in den Laufschaufeln. Durch kontinuierliche Verbesserung der Kühlung konnte in den vergangenen 40 Jahren die Gaseinlasstemperatur in Verbindung mit der Legierungsentwicklung um etwa 500 K gegenüber der ersten Turbine mit ungekühlten Schaufeln gesteigert werden [52]. Eine weitere Verbesserung verspricht die Transpirationsschüttung, die für weniger anspruchsvolle Anwendungen seit zwanzig Jahren bekannt ist [45], deren Übertragung auf Turbinenschaufeln aber ein hochgestecktes Ziel ist [53].

Als weitere Möglichkeit zur Steigerung des Wirkungsgrades von Gasturbinen sei hier die Verwendung von Wärmedämmschicht – Systemen genannt, die ja das zentrale Thema dieser Arbeit darstellt. Vor dem Aufbringen der wärmedämmenden Schicht, wird üblicherweise eine Zwischenschicht, die sogenannte Haftvermittlerschicht (engl. Bondcoat) abgeschieden. Auf diese Schicht, der für die

Leistungsfähigkeit eines WDS-Systems sicher eine wesentliche Rolle zukommt, wird im Kapitel 4.2 eingegangen.

Legierung	IN738 LC	IN792 DS	PWA1480	CMSX4	CMSX10
Typ	polykristallin	gerichtet erstarrt	einkristallin 1. Generation	einkristallin 2. Generation	einkristallin 3. Generation
T [°C] *	980	1000	1060	1100	1130
Jahr *	1965	1970	1980	1986	1993
Dichte	8.11	8.25	8.7	8.7	9.05
Ni	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Cr	16.0	22.0	10.0	6.0	2.0
Co	8.5	9.0	5.0	10.0	3.0
Al	3.4	3.4	5.0	5.6	5.7
Ti	3.4	3.8	1.5	1.0	0.2
Mo	1.7	1.9	-	0.6	0.4
W	2.6	4.1	4.0	6.0	5.0
Ta	1.7	4.1	12.0	6.0	8.0
Zr	0.1	0.1	-	-	-
B	0.01	0.009	-	-	-
Re	-	-	-	3.0	6.0
Hf	-	-	-	0.1	0.03
C	0.1	0.08	-	-	-

Tabelle 5 Wichtige Daten einiger Nickelbasis – Superlegierungen, Daten aus [16, 45, 46, 47, 48, 54, 55]

* Temperatur bei der eine 100h-Zeitstandsfestigkeit von 140 MPa vorliegt

+ ungefähres Jahr der Einführung

4.1.2 Die verwendeten Substratwerkstoffe

Zur Optimierung von Beschichtungsparametern für die neuen Wärmedämmschichtmaterialien wurden einfache Stähle verwendet, bei denen vor der Beschichtung durch Sandstrahlen Rauigkeiten mit R_a -Werten von etwa 4-5 μm eingestellt wurden. Die Schichten wurden anschließend im Querschliff analysiert oder mit Hilfe von Salzsäure vom Substrat abgelöst. An den freistehenden Schichten wurden die weiter unten beschriebenen Untersuchungen durchgeführt.

Zur Untersuchung des Thermozyklierverhaltens wurde primär die relativ kostengünstige Nickelbasis-Superlegierung IN738 (s. Tabelle 1) als Substratwerkstoff eingesetzt mit einer in 4.2.2 beschriebenen NiCoCrAlY-Haftvermittlerschicht. Bei einer späteren Anwendung der neuen WDS-Materialien werden sicher bevorzugt höher temperaturbeständigere Substratwerkstoffe eingesetzt. Deshalb wurden auch einige Zyklertests an WDS-Systemen mit der gerichtet erstarrten Nickelbasislegierung CM 186 DS, deren chemische Zusammensetzung in etwa der von CMSX 4 entspricht (Tabelle 5), sowie erste Tests mit CMSX 4 selbst als Substratwerkstoff durchgeführt.

4.2 Haftvermittlerschichten

4.2.1 Überblick

Die in den fünfziger und sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts getesteten Wärmedämmschichtsysteme verwendeten, wenn überhaupt, einfache Legierungen wie NiCr, Mo oder NiAl, die über das Flamspritzen abgeschieden wurden [9, 10]. Diese Legierungen wurden im Hinblick auf ein verbessertes Oxidations- und Korrosionsverhalten weiterentwickelt zu den bis heute verwendeten NiCoCrAlY-Haftvermittlerschichten [12], die meist Aluminiumgehalte von etwa 10 Gew.-% und mehr zur Bildung einer dichten Aluminiumoxid-Schicht (engl.: thermally grown oxide: TGO) enthalten. Ein besonderes Interesse gilt auch den sogenannten reaktiven Elementen wie Yttrium. Gelöstes Yttrium kann die Bildung von Schwefelausscheidungen an der Grenzfläche TGO/Haftvermittlerschicht unterdrücken und damit die Schwächung dieser Grenzfläche verhindern. Außerdem reduziert es eingebaut in die Korngrenzen der TGO die Sauerstoffdiffusion und damit die Oxidationsrate [56]. Zu hohe Y-Gehalte können jedoch zu sogenannter innerer Oxidation innerhalb der Haftvermittlerschicht und damit zu einem Ansteigen der Oxidationsrate führen. Günstige Gehalte liegen zwischen 0.1 und 0.5 Gew.-%. Auch andere weniger reaktive Elemente wie Hf, Si oder auch Re können zu einer Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von Haftvermittlerschichten beitragen [57, 58].

In den Anfängen wurden die MCrAlY-Haftvermittlerschichten über Spritzprozesse wie das Flamspritzen oder das atmosphärische Plasmaspritzen (APS) aufgebracht, die aufgrund der stark oxidierenden Bedingungen zu einer merklichen Oxidation der Partikel während der Beschichtung führen. Die gebildeten Oxide reduzieren die Bindung zwischen den Spritzlamellen und können Spannungen in den Schichten induzieren, was zu einem Versagen in der Schicht führen kann (black failure, [10]). Außerdem kann die Oxidation der reaktiven Elemente im Bondcoat eine Verschlechterung der Oxidationsraten im Vergleich zu den gegossenen Legierungen bewirken. Dementsprechend werden die meisten Haftvermittlerschichten heute mit Verfahren abgeschieden, die eine Oxidation weitgehend vermeiden. Dies sind zum einen das "shrouded" Plasmaspritzen, bei dem ein Schutzmantel aus Argon verwendet wird, und zum anderen das verbreitetere Vakuum-Plasmaspritzen. In den letzten Jahren wird auch verstärkt über die Verwendung des kostengünstigeren Hochgeschwindigkeitsflamspritzens (z.B. High Velocity Oxygen Fuel (HVOF)-Spritzen) nachgedacht, bei dem die Schichten einen höheren Sauerstoffgehalt aufweisen, aber dennoch ein günstigeres Oxidationsverhalten aufgrund von homogen verteilten Al_2O_3 -Partikeln in der Haftvermittlerschicht zu haben scheinen [59].

In den Haftvermittlerschichten findet man als Hauptphasenbestandteile β -Phase (entsprechend NiAl) sowie γ - (entsprechend Ni) und γ' (entsprechend Ni_3Al)-Phasen. Zusätzlich treten je nach Zusammensetzung und Wärmebehandlung zusätzliche Phasen wie α -Cr und σ -Phasen auf [60, 61].

Die über das Plasmaspritzen hergestellten Haftvermittlerschichten besitzen eine von den Beschichtungsparametern und der Partikelgröße des verwendeten Pulvers abhängige Rauigkeit. Eine gute Haftung der darauf abgeschiedenen APS-Wärmedämmschicht bedarf einer ausreichenden Rauigkeit der Haftvermittlerschicht, da die Haftung plasmagespritzter Schichten primär über eine mechanische Verklammerung ermöglicht wird. Typische Rauigkeitswerte liegen im Bereich von $R_a \approx 5\text{-}15\text{ }\mu\text{m}$. Vor einer Wärmedämmschicht Beschichtung mit dem EB-PVD –Verfahren muss die VPS–

MCrAlY-Schicht zuerst geglättet werden auf R_a -Werte von etwa 1-2 μm . In diesem Fall erfolgt eine Anbindung der YSZ-Schicht an die Haftvermittlerschicht entweder durch die nach der Herstellung vorhandene oder gezielt durch Voroxidation aufgebrachte Al_2O_3 -Schicht. Zur Verbesserung des Oxidationsverhaltens wird die Haftvermittlerschicht teilweise auch mit einer galvanisch abgeschiedenen Platinschicht versehen [62].

Als Alternative zu den MCrAlY-Schichten werden bei EB-PVD-Wärmedämmschichten auch häufig Aliterschichten verwendet, die meist aufgrund der verbesserten Oxidationsbeständigkeit zusätzlich Platin enthalten [63]. Dazu wird erst eine etwa 5 bis 10 μm dicke Platinschicht über einen galvanischen Prozess abgeschieden. Anschließend erfolgt die Alitierung mit Hilfe eines CVD-Prozesses. Ein häufig eingesetzter Prozess ist die sogenannte Packzementierung. Dabei wird das zu beschichtende Bauteil in eine granulare Mischung aus einer Aluminiumlegierung (reines Aluminium würde bei der Beschichtungstemperatur von 1000-1100°C schmelzen), einem Aktivator (meist AlF_3) und einem Füllstoff (Al_2O_3) gegeben. Bei der Beschichtung zersetzt sich gasförmiges AlF_3 an der Substratoberfläche, wobei Al mit Ni aus dem Substrat eine NiAl-Phase bildet. Das frei werdende Fluor reagiert wieder mit dem Granulatomaterial zu AlF_3 , so dass der Beschichtungsprozess bis zur Erschöpfung des Aluminiums im Granulat weiterlaufen kann. An die Beschichtungsprozesse schließt sich eine Diffusionsglühbehandlung an, in deren Verlauf sich Platin in der NiAl-Schicht löst oder im äußeren Bereich eine PtAl_2 -Schicht bildet [64, 51, 65].

4.2.2 Charakterisierung der verwendeten VPS – NiCoCrAlY-Schichten

Die in dieser Arbeit primär eingesetzte Haftvermittlerschicht hat die in Tabelle 2 angegebene Zusammensetzung.

Da die Lebensdauer von Wärmedämmschichtsystemen auch von der Rauigkeit des Interfaces Haftvermittlerschicht / Wärmedämmschicht beeinflusst wird [66, 67], ist zur Bewertung von neuen Schichten hinsichtlich ihrer Lebensdauer die Einstellung einer definierten Haftvermittlerschicht-Rauigkeit zwingend erforderlich. Durch die Verwendung gleicher Pulverfraktionen und gleicher Prozessparameter konnten eng definierte Rauigkeitswerte von $R_a = 5.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$ und $R_z = 34.7 \pm 2.9 \mu\text{m}$ eingehalten werden. Zusätzlich gewährleisteten monatlich durchgeführte Untersuchungen der Mikrostruktur und des Sauerstoffgehaltes von Standard-Haftvermittlerschichten das frühzeitige Erkennen und Beheben von Prozessabweichungen und damit gleichbleibende Qualität der Schichten. In Abbildung 3 ist eine typische Mikrostrukturaufnahme der verwendeten Haftvermittlerschicht nach einer Wärmebehandlung mit einer homogenen Phasenverteilung von β -NiAl (dunkel) und γ -Matrix (hell) zu sehen. Genaue Phasenanalysen zeigen auch Anteile der γ' -Phase in der Haftvermittlerschicht [61]. Die Wärmebehandlung erhöht die Haftung der Beschichtung auf dem Substrat und bewirkt gleichzeitig eine Homogenisierung der Mikrostruktur, so dass die lagige Schichtstruktur nicht mehr zu erkennen ist. Meist erfolgt diese Wärmebehandlung gleichzeitig mit der 1. und 2. Ausscheidungsglühung des Substratwerkstoffs (s. Abbildung 9).

Der Ausdehnungskoeffizient einer plasmagespritzten Haftvermittlerschicht liegt bei 1000°C bei etwa $17.5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (s. Abbildung 13) und steigt auch aufgrund von Phasenumwandlungen mit der Temperatur stark an.

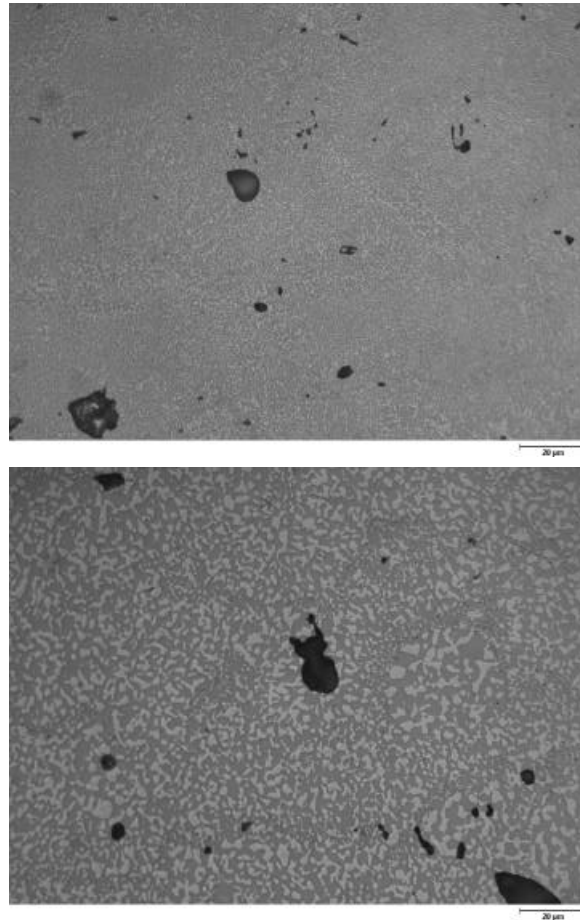


Abbildung 9 Mikrostrukturaufnahme der verwendeten Haftvermittlerschichten vor (oben) und nach einer Glühbehandlung (unten, Ausscheidungsglühung für IN738: 2h 1120°C, 10h 845°C).

4.3 Wärmedämmschichten aus Yttriumoxid-teilstabilisiertem Zirkonoxid

4.3.1 Überblick

Die Untersuchung keramischer Wärmedämmschichten für Komponenten von Flugturbinen begann bereits in den vierziger und fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts [68]. Dabei hat sich bereits in den sechziger Jahren Zirkonoxid als ein interessantes Material für diese Wärmedämmschicht-Anwendung herauskristallisiert. Reines ZrO_2 ist jedoch nicht geeignet, da es eine Reihe von Phasenumwandlungen durchläuft [69]. Die martensitische monoklin-tetragonal Umwandlung bei etwa 1000°C (s. Kap. 4.3.3) ist dabei mit einer erheblichen Volumenänderung (3-9 %, [11]) und damit der Gefahr der Rissbildung verbunden. Deshalb wurden Dotierungen zugesetzt, die die tetragonale oder auch kubische Kristallstruktur stabilisieren. Als Stabilisierungszusätze wurden z.B. CaO und MgO

untersucht [70]. Die ersten in Triebwerken eingeführten Wärmedämmschichten bestanden aus MgO stabilisiertem Zirkonoxid, die über das weiter oben beschriebene atmosphärisches Plasmaspritzen aufgebracht wurden [10]. Ende der siebziger Jahre hat sich dann das 6-8 Gew.-% Y_2O_3 teilstabilisierte Zirkonoxid als nahezu idealer Werkstoff für die Wärmedämmschichtanwendung [12] etabliert. Sowohl in Flug- als auch in stationären Gasturbinen wurde dieser Werkstoff Anfang der achtziger Jahre eingeführt [10, 71]. In den folgenden Jahren wurden eine Reihe von weiteren primär Seltenerdoxiden (Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Dy_2O_3) zur Stabilisierung von Zirkonoxid untersucht, die sich in Ofentests gut verhielten, jedoch dem Standard YSZ nicht überlegen waren [9].

Die weitere Entwicklung war Ende der achtziger Jahre durch die Einführung einer neuen Beschichtungstechnik, des EB-PVD Verfahrens, geprägt. Diese Schichten wurden auf die thermisch und mechanisch hoch belasteten Laufschaufeln von Flugturbinen aufgebracht [10]. In den neunziger Jahren wurde die Technik weiterentwickelt, so dass auch die Beschichtung der im Vergleich zu den Flugturbinen deutlich größeren Schaufeln stationärer Gasturbinen möglich wurde [13]. Der EB-PVD-Prozess wurde in dieser Arbeit nicht zur Beschichtung verwendet, die neuen entwickelten Werkstoffe können jedoch auch über diese Route abgeschieden werden. Deshalb soll hier nun kurz dieses Beschichtungsverfahren beschrieben werden.

Bei der EB-PVD-Beschichtung wird das Ausgangsmaterial YSZ in einer Vakuumkammer durch einen Elektronenstrahl auf Temperaturen oberhalb der Siedetemperatur ($>3500^\circ C$) erhitzt [72]. Die Ausgangsmaterialien liegen in Form sogenannter Ingots vor, die üblicherweise porös sind, um die hohen thermischen Spannungen während des Verdampfungsprozesses ohne Schädigung ertragen zu können. Das verdampfte Material kondensiert auf den in der Regel auf Temperaturen von etwa $1000^\circ C$ erhitzten Substraten. Zuerst bildet sich auf dem Substrat ein globulares Gefüge aus, das aber innerhalb weniger Mikrometer in ein gerichtetes, stängelkristallines Gefüge übergeht [73]. Häufig stellt sich dabei in den Schichten eine $\langle 100 \rangle$ Textur ein. Die Stängel weisen eine federartige Struktur auf und besitzen Durchmesser von einigen Mikrometern. Die Mikrostruktur lässt sich über die Prozessparameter, wie z.B. Substrattemperatur, Verdampfungsrate und geometrische Bedingungen (Substratrotation) während der Beschichtung, beeinflussen.

4.3.2 Eigenschaften

Wie bereits für die EB-PVD-Schichten erwähnt, werden die Mikrostruktur und damit die Eigenschaften von YSZ-Wärmedämmschichten von den Herstellungsverfahren (primär EB-PVD und APS-Routen) und den dabei gewählten Prozessparametern bestimmt. Die in dieser Arbeit untersuchten Wärmedämmschichten wurden über das APS-Verfahren hergestellt, so dass hier primär die Eigenschaften von APS-YSZ-Wärmedämmschichten beschrieben werden.

Wärmeleitfähigkeit:

Eine zentrale Eigenschaft von YSZ für die hier beschriebene Anwendung ist die geringe Wärmeleitfähigkeit. Reines ZrO_2 besitzt bei Raumtemperatur eine relativ geringe Wärmeleitfähigkeit λ von etwa 6.5 W/m/K [74], die wie bei vielen keramischen Materialien üblich eine mit zunehmender Temperatur abfallende Tendenz hat ($\lambda_{800^\circ C} \sim 3.5 \text{ W/m/K}$). In keramischen Materialien erfolgt die Wärmeleitung meist über Phononen [s. auch Kap. 2.1]. Da mit höheren Temperaturen die Phononen-

dichte steigt, nimmt auch die Wahrscheinlichkeit von Phonon-Phonon-Streu-Prozessen zu, die thermische Leitfähigkeit sinkt [75]. Im YSZ liegen nun aufgrund der Dotierung mit 3-wertigen Kationen eine große Anzahl von Sauerstoff-Leerstellen vor, die zusätzlich als Streuzentren dienen. Diese Streu-Prozesse dominieren die Wärmeleitfähigkeit im YSZ, weshalb in diesem Material eine weitgehend temperaturunabhängige Wärmeleitfähigkeit von etwa 2.7 W/m/K bzw. 2.2 W/m/K für 3.3YSZ (teilstabilisiert, tetragonal) bzw. 8.8YSZ (vollstabilisiert, kubisch) beobachtet wird [74]. In plasmagespritzten Schichten wird die Wärmeleitfähigkeit zusätzlich durch eine Vielzahl von Mikrorissen und Poren reduziert [76]. Typische Werte bei 1000°C liegen je nach Dichte zwischen etwa 0.8 und 1.2 W/m/K [77].

Die Wärmeleitfähigkeit von EB-PVD Schichten liegt mit $\lambda_{1000^\circ\text{C}} \sim 1.5$ W/m/K im allgemeinen deutlich über der von APS-Schichten. Jedoch reduziert sich dieser Unterschied bei thermischer Behandlung rasch (s. 4.3.3) [77].

Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Der thermische Ausdehnungskoeffizient α bestimmt zusammen mit dem Elastizitätsmodul E die im Schichtverbund mit Substrat und Haftvermittlerschicht auftretende thermische Spannung σ . Für eine dünne Schicht ist diese durch

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \Delta\alpha \Delta T \quad (17)$$

gegeben, wobei $\Delta\alpha$ die Differenz im Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Schicht und ΔT die Temperaturdifferenz ist. Im Vergleich zu anderen keramischen Materialien liegt der Ausdehnungskoeffizient von YSZ mit etwa $10.5 \cdot 10^{-6}$ /K sehr hoch [78] und damit günstig, da die metallischen Substrate noch höhere Ausdehnungskoeffizienten besitzen (s. 4.3.4). Da der Ausdehnungskoeffizient wenig von der Mikrostruktur beeinflusst wird, weisen APS und PVD-Schichten ähnliche Werte auf [79].

Mechanische Eigenschaften

Der Wert des Elastizitätsmoduls E einer Wärmedämmschicht hängt sowohl von der Mikrostruktur der Schicht, besonders der Porosität, aber auch vom verwendeten Messverfahren ab. Dementsprechend ergeben sich für APS-Schichten je nach Messverfahren und Schichtmikrostruktur große Unterschiede, die von etwa 15 bis 100 GPa reichen können [80, 34, 81]. Diese großen Unterschiede werden zusätzlich noch verstärkt durch den Umstand, dass Wärmedämmschichten kein rein elastisches Materialverhalten zeigen. Neuere Arbeiten belegen, dass auch bei Raumtemperatur Kriechprozesse ablaufen [82, 83, 84], die eine Materialbeschreibung über ein viskos-elastisches Werkstoffgesetz anstatt eines rein elastischen nahe legen. Ähnliche Streuungen der Eigenschaften werden auch bei PVD-Schichten beobachtet, wobei dabei noch als zusätzliches Problem die schwierige Präparation von freistehenden Schichten hinzukommt [80].

Eine weitere wichtige mechanische Eigenschaft ist die Bruchzähigkeit. Sie ist in APS-YSZ-Schichten im Vergleich zu gesintertem, teilstabilisiertem ZrO_2 niedrig. Trotz der eher niedrigen Werte von $1 - 2 \text{ MPam}^{1/2}$ [85, 86] gibt es vor allem im 4 – 5 Mol.-% YSZ z.T. Umwandlungsverstärkung [87], die der

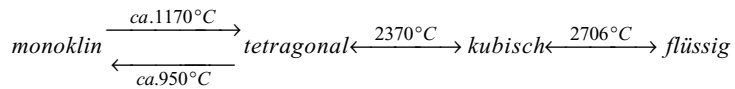
Rissbildung und damit dem Versagen des Schichtsystems entgegenwirken. Dies liefert eine Erklärung für die guten Zyklieigenschaften der teilstabilisierten YSZ Schichten [12].

Die Festigkeit von plasmagespritzten WDS ist aufgrund der vielen Defekte gering. Typische Werte für die Biegebruchspannung liegen bei etwa 50 MPa (z. B. 30 MPa in [83] oder 60 MPa in [88]), im Druck sind deutlich höhere Werte über 200 MPa möglich [83].

Als ein weiterer wichtiger Aspekt bei Wärmedämmschichten muss ihre starke Anisotropie berücksichtigt werden, die zu starken Richtungsabhängigkeiten der physikalischen Eigenschaften führt. Für plasmagespritzte Schichten führt dies z.B. bei der E-Modul-Bestimmung über Härteeindruckverfahren zu deutlich geringeren Werten senkrecht zur Spritzebene im Vergleich zu Werten in der Spritzebene [89, 90]. Zusätzlich ist auch der Wert des Elastizitätsmoduls abhängig vom Spannungszustand der Wärmedämmschicht. Unter Druck nimmt das E-Modul typischerweise zu, in [82] z.B. von etwa 30 GPa ohne Druck auf ca. 50 GPa bei 30 MPa Druckspannung. Dies hat zur Folge, dass Messungen an freistehenden Schichten nur näherungsweise Informationen über das elastische Verhalten in Wärmedämmschichtsystemen liefern.

4.3.3 Einsatzgrenzen

Wie bereits oben erwähnt, durchläuft reines ZrO_2 eine Reihe von Phasenumwandlungen (Abb. 10, [91]):



Da die erste Umwandlung monoklin-tetragonal mit Volumenänderungen verbunden ist und diese zusätzlich im Bereich der Einsatztemperaturen liegt, kommt reines ZrO_2 als Wärmedämmschicht nicht in Frage.

Durch den Zusatz von stabilisierenden Zusätzen wie Y_2O_3 kann die tetragonale Phase stabilisiert werden, d.h. im relevanten Temperaturbereich bis etwa 1200°C tritt keine Phasenumwandlung auf. Bei den für die Wärmedämmschichtanwendungen optimalen Anteilen von 6 -8 Gew.-% Y_2O_3 bildet sich eine spezielle metastabile tetragonale Phase, die sogenannte t' -Phase, aus. Sie entsteht durch die beim Plasmaspritzen auftretenden hohen Abkühlgeschwindigkeiten. Diese führen dazu, dass mehr Y_2O_3 im tetragonalen Gitter gelöst bleibt, als nach dem Phasendiagramm zu erwarten wäre. Lagert man YSZ-Schichten jedoch bei Temperaturen oberhalb etwa 1200°C für längere Zeiten aus, so setzt eine merkliche Diffusion von Y_2O_3 unter Bildung der Gleichgewichtsphasen tetragonal und kubisch ein. Die tetragonale Phase wandelt sich beim Abkühlen unter Volumenexpansion in die monokline um, was zu Schädigung der Schicht führt. Diese Zusammenhänge wurden für plasmagespritzte Schichten in einer Reihe von Arbeiten untersucht [17, 92, 93 u.a.]. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei PVD-Schichten beobachtet [94]. Einige eigene Ergebnisse finden sich in Kap. 8.5.1.

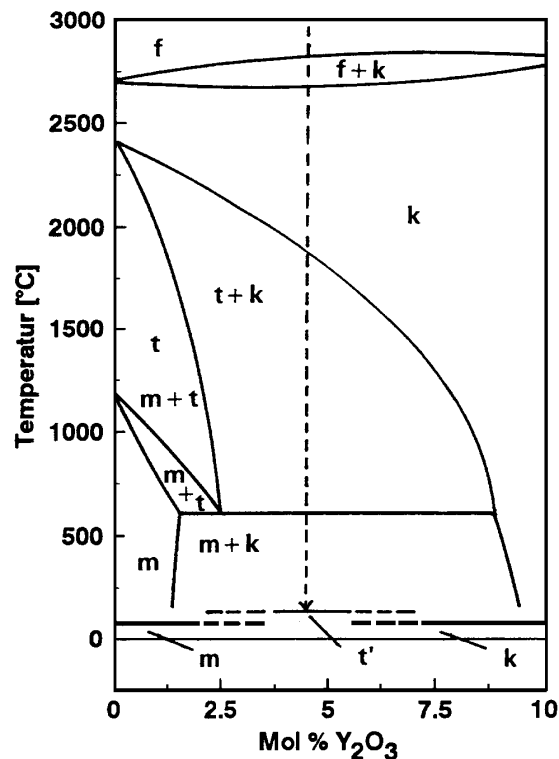


Abbildung 10 Phasendiagramm von YSZ [95].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass YSZ-Wärmedämmschichten bei einer Langzeitanwendung oberhalb 1200 °C Phasenumwandlungen durchlaufen, die eine deutliche Verschlechterung der Zyklieigenschaften erwarten lassen.

Ein weiterer bei hohen Temperaturen einsetzender Degradationsprozess in YSZ-Wärmedämmschichten ist das sogenannte Sintern. Obwohl bei diesem Prozess im Vergleich zu Sintervorgängen wie sie bei pulvermetallurgischen Bauteilen auftreten nur geringfügige Volumenänderungen im Prozentbereich beobachtet werden [79], können die damit einhergehenden Eigenschaftsänderungen, wie z.B. der Anstieg des Elastizitätsmoduls [96, 97] bzw. die Abnahme der Dehnungstoleranz [98], sehr ausgeprägt sein. Mikroskopisch kann dieses Verhalten durch ein teilweises Versintern der interlamellaren Risse in der WDS erklärt werden [99, 96]. Diskutiert wird auch ein Versintern von kleinen, intralamellaren Rissen [90, 96]. Die damit verbundene Zunahme der Steifigkeit der Spritzlamellen könnte die bereits bei niedrigen Temperaturen (etwa 1000°C) beobachteten E-Modulerhöhungen erklären.

Einen deutlichen Einfluss auf das Sinterverhalten von APS-YSZ-Schichten hat der Verunreinigungsgehalt und dabei besonders SiO₂ und Al₂O₃ [79]. Schichten mit etwa 1700 ppm Verunreinigungen zeigen in etwa doppelt so hohe Sinterraten wie Schichten mit nur 600 ppm. Als YSZ-Pulver wurde deshalb ein Material mit geringen SiO₂-(200 ppm) und Al₂O₃-(500 ppm) Gehalten ausgewählt.

4.3.4 Charakterisierung von APS-YSZ-Vergleichs-Schichten

Mikrostrukturaufnahmen eines Schliffes und einer Bruchfläche von mit den Standardparametern (s. Kapitel 3.6.3) hergestellten YSZ-Wärmedämmschichten finden sich in Abbildung 11 a bis d. In der optischen Mikroskopaufnahme (Abbildung 11a) sind deutlich die Poren sowie die Mikrorisse zwischen den Spritzlamellen zu erkennen. Diese beiden Charakteristika einer plasmagespritzten Wärmedämmschicht zeigen sich auch in der Porositätsverteilung (s. Abbildung 4).

Die Gesamtporosität der Schichten liegt bei etwa 12 %. In einer höheren Vergrößerung erkennt man außerdem den stängelkristallinen Aufbau in den einzelnen Spritzlamellen (Abbildung 11b und c), der durch die rasche Erstarrung der schmelzflüssigen Partikel bei der Schichtabscheidung verursacht wird (s. Kapitel 3.6). Die in Abbildung 11d gewählte niedrige Vergrößerung lassen auf der Schichtoberfläche z.T. die einzelnen Partikel des Ausgangspulvers erkennen.

Die spezifische BET-Oberfläche der plasmagespritzten Schicht liegt bei etwa $0.65 \text{ m}^2/\text{g}$. Benutzt man ein einfaches Zylindermodell für die Porengeometrie kann man aus der Dichte ρ , der spezifischen Oberfläche BET und dem Anteil der Porosität aufgrund der Mikrorisse $V_p^{Ri\beta}$ (etwa 9%, s. Abbildung 4) den Poren (bzw. Riss) – Durchmesser d abschätzen:

$$d = \frac{4 \left(\frac{1}{V_p^{Ri\beta}} - 1 \right)^{-1}}{BET \cdot \rho} \quad (18)$$

Man erhält für d etwa 100 nm. Dieser Wert ist etwa 2 bis 3 mal kleiner als der Wert aus der Porositätsmessung (etwa 300 nm), was mit der rauen Oberfläche der Rissflanken erklärt werden kann.

In Abbildung 12 sind die Wärmeleitfähigkeiten von 3 plasmagespritzten YSZ Wärmedämmschichten über der Temperatur aufgetragen. Die Leitfähigkeiten liegen mit etwa 0.8 W/m/K deutlich unter dem Wert des dichten YSZ. Die Daten in Abbildung 12 wurden entsprechend Gleichung 1 aus den gemessenen Temperaturleitfähigkeiten, den spezifischen Wärmekapazitäten (von etwa 0.5 auf 0.67 J/g/K ansteigend zwischen Raumtemperatur und 1200°C , siehe auch [18, 74]) und der Dichte (6.0 g/ccm) unter Berücksichtigung der thermischen Dehnung ($10.5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) berechnet. Der leichte Anstieg mit zunehmender Temperatur deutet auf den Beginn von Sinterprozessen hin.

Da beim thermischen Ausdehnungskoeffizienten die Dichte nur eine geringe Rolle spielt, kann diese Eigenschaft auch an porösen Wärmedämmschichten gemessen werden.

In Abbildung 13 sind die Ergebnisse zusammen mit der thermischen Dehnung für die verwendete Haftvermittlerschicht und das überwiegend verwendete Substrat IN738 aufgetragen. Der leichte Abfall im Ausdehnungskoeffizienten der Wärmedämmschicht bei hohen Temperaturen beruht auf Sintereffekten und wird weiter unten diskutiert.

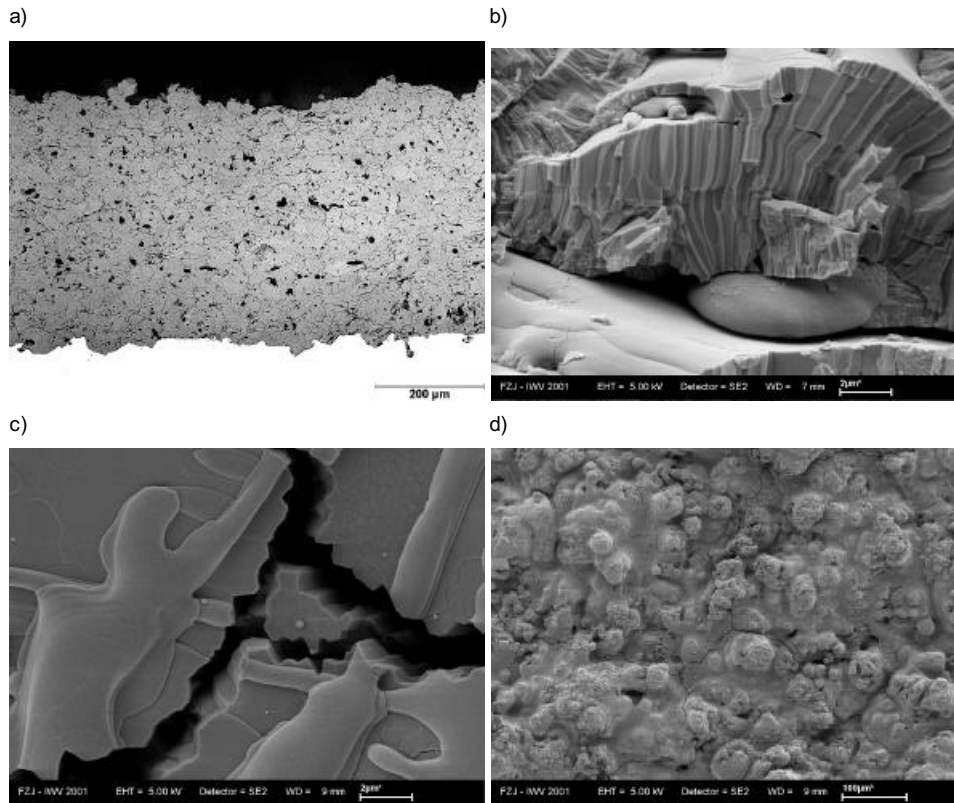


Abbildung 11 Mikrostrukturaufnahmen einer Standard YSZ-Wärmedämmschicht, a) optische Aufnahme eines Schiffs, sowie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Bruchfläche (b) und der Schicht aufgenommen in Spritzrichtung (c) und d)).

Besonders wichtig für eine Anwendung eines Materials als Wärmedämmschicht bei hohen Temperaturen ist seine Temperaturbeständigkeit. Dabei ist sowohl die Phasenstabilität als auch die Gefügestabilität der Wärmedämmschicht von Bedeutung. Da die Phasenstabilität primär von dem Werkstoff, d.h. hier 8 Gew.-% Y_2O_3 stabilisiertes Zirkonoxid, abhängt und dieser schon in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben wurde, wird dieser Aspekt in dieser Arbeit nur kurz (s. Kap. 8.5.1) behandelt. Es wird auf die zahlreichen Literaturarbeiten verwiesen (s. Kap. 4.3.3). Die Gefügestabilität hängt jedoch stark von der Mikrostruktur ab, so dass hier eigene Untersuchungen durchgeführt wurden. Zum einen wurden BET-Messungen durchgeführt, die eine deutliche Reduzierung der spezifischen Oberfläche nach 100 Stunden bei 1000 °C von etwa 0.65 auf 0.25 m^2/g ergaben.

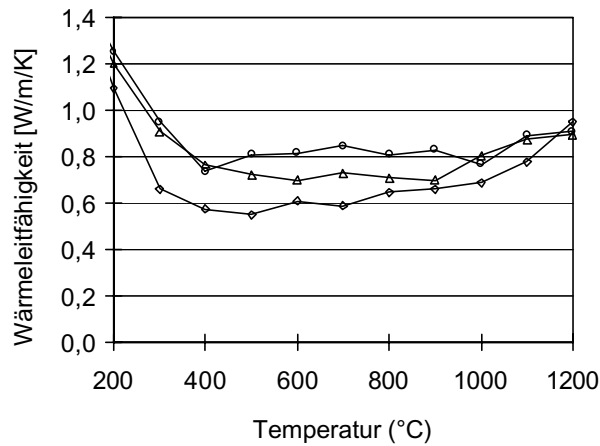


Abbildung 12 Wärmeleitfähigkeiten von verschiedenen plasmagespritzten YSZ-Schichten.

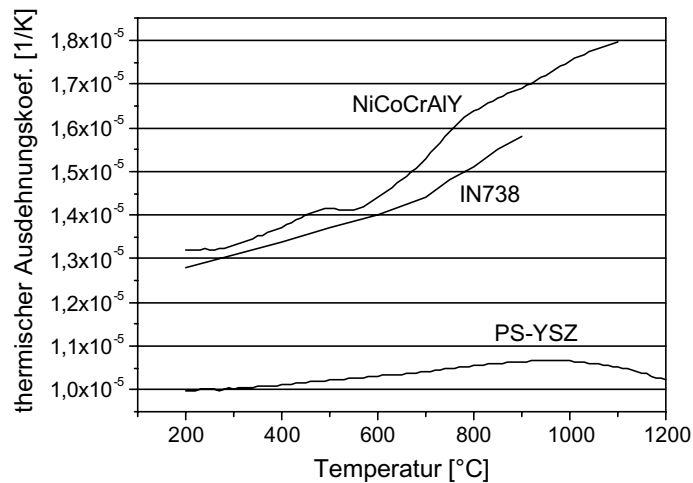


Abbildung 13 Thermische Ausdehnungskoeffizienten für plasmagespritzte YSZ Wärmedämmschichten sowie die verwendete Haftvermittlerschicht und den Substratwerkstoff IN738.

Zum anderen wurden Langzeitversuche im Dilatometer bei 1200°C durchgeführt, die eine deutliche Schrumpfung der Wärmedämmschicht zeigten. Eine Zusammenstellung von Messungen bei etwa 1200°C finden sich in Abbildung 14. Die Schrumpfungsraten in den ersten 60 Stunden liegen etwa zwischen 2 und 7 10^{-5} /h. Die Unterschiede resultieren zum einen aus den unterschiedlichen Verunreinigungsgehalten, zum anderen aus den unterschiedlichen Porositäten. Beide erhöhen die Schrumpfungsraten [79]. Die Daten mit der Kennzeichnung C charakterisieren das Verhalten der Standardschichten.

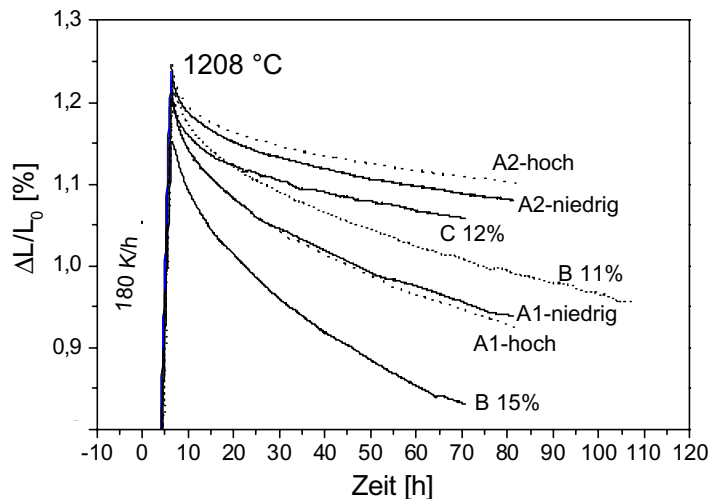


Abbildung 14 Schrumpfung verschiedener plasmagespritzter YSZ Wärmedämmschichten bei 1208 °C. Die Prozentzahlen kennzeichnen ebenso wie die Angaben „hoch“ und „niedrig“ die Porosität der Schichten.

4.4 Versagen von WDS-Systemen

Aufgrund der unterschiedlichen Mikrostruktur zeigen APS und EB-PVD Schichten meist deutlich unterschiedliche Schädigungen. Auch hier soll der Schwerpunkt auf dem Verhalten von APS-Schichten liegen. Gemeinsam ist beiden Systemen, dass die Bildung des thermisch gewachsenen Oxids (TGO) eine zentrale Rolle spielt. Bei den PVD Schichten, die relativ glatte Haftvermittlerschicht/WDS Grenzflächen aufweisen, beobachtet man ein Versagen von thermisch zyklerten Systemen meist in der TGO oder an den Grenzflächen TGO/Haftvermittlerschicht bzw. TGO/WDS. Von besonderer Bedeutung für die Schädigung sind sicher die hohen Spannungen in der TGO, die durch das Wachstum der Schicht, aber stärker noch durch den geringen Ausdehnungskoeffizienten der TGO nach der Abkühlung entstehen.

In APS-Wärmedämmschichten findet man häufig ein Versagen innerhalb der Wärmedämmschicht in der Nähe der Haftvermittlerschicht oder in der TGO selbst. Ein typisches Beispiel eines solchen langen Risses in der WDS in der Nähe der Haftvermittlerschicht, z.T. auch in der TGO, findet sich in Abbildung 15. Zusätzlich ist auch ein Bild der Probe nach der Zyklisierung zu sehen. Weitere experimentelle Befunde dieser Art der Schädigung finden sich in Kap. 8.5.

Für das Versagen spielt die Rauigkeit sowie das Oxidwachstum der Haftvermittlerschicht eine wichtige Rolle, da diese Faktoren die Spannungen in der Wärmedämmschicht stark beeinflussen [100]. In dieser Untersuchung soll nicht der Einfluss der Haftvermittlerschicht untersucht werden, so dass die meisten Wärmedämmschichtsysteme mit der gleichen Haftvermittlerschicht und mit konstanter Rauigkeit hergestellt wurden.

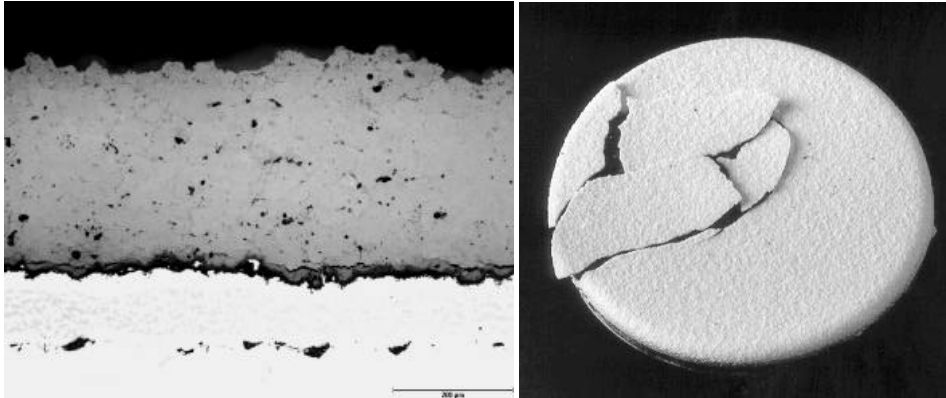


Abbildung 15 WDS-System nach 3468 Standardzyklen (5 Minuten Heizen, 2 Minuten Kühlen) mit einer mittleren Oberflächentemperatur von 1243 °C und einer Bondcoattemperatur von 1006°C. Links optische Mikroskopieaufnahme eines Schliffes, rechts Foto der Probe.

Eine zusätzliche Einflussgröße auf den Spannungszustand der Wärmedämmschicht hat auch die Substratkrümmung. Bei hohen Temperaturen relaxieren die Zugspannungen in der Wärmedämmschicht, die sich aufgrund des Unterschiedes im Ausdehnungskoeffizienten aufgebaut haben. Entsprechend bauen sich beim Abkühlen in der Wärmedämmschicht in der Ebene Druckspannungen auf. Bei gekrümmten Substraten ergeben sich nun zusätzlich noch Zugspannungen in der WDS in radialer Richtung. Diese Spannungen können Risse entlang der Grenzfläche in der WDS vorantreiben. Sie sind ein wesentlicher Grund, weshalb bei einigen Zyklierproben ein frühzeitiges Versagen der Schichten im gekrümmten Randbereich auftritt. Bei YSZ-Schichten sind diese Spannungen jedoch in der Regel allein nicht ausreichend, um ein Versagen auszulösen. Erst das Wachstum der TGO-Schicht und die damit verbundenen Spannungen führen zum Versagen. Die vorab genannten Phänomene dienen als Grundlage für die Entwicklung eines Lebensdauermodells. Im folgenden soll dieses kurz skizziert werden.

Wie oben bereits erwähnt führt das raue Interface zwischen Wärmedämmschicht und Bondcoat zu Spannungen senkrecht zur Grenzfläche (Abb. 16). Erklären lässt sich dieser Spannungsaufbau durch die vereinfachte Beschreibung der Krümmung durch einen beschichteten Zylinder. Wenn dieser bei hohen Temperaturen spannungsfrei ist und dann auf Raumtemperatur abgekühlt wird, zieht sich das metallische Substrat stärker zusammen als die keramische Deckschicht. Nahe der Grenzfläche entstehen Zugspannungen. Diese Zugspannungen können in der WDS Risse weiter öffnen und vorantreiben. Jedoch können die Risse nicht bis in die Talregionen der Interface-Rauigkeit laufen, weil dort Druckspannungen vorliegen (Abb. 16). Auch diese Spannungsniveaus lassen sich über das Zylindermodell erklären, nur ist die Beschichtung nun innen.

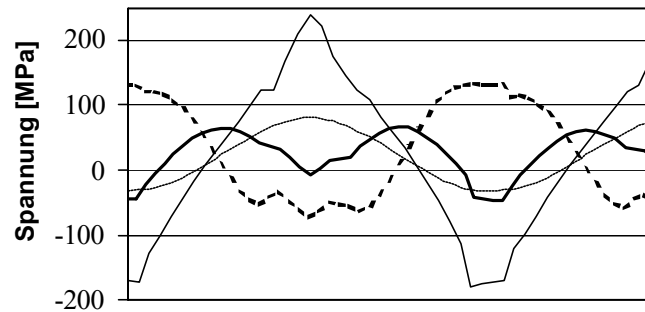


Abbildung 16 Verteilung der Spannungscomponenten senkrecht zur Grenzfläche BC/WDS in der Wärmedämmschicht in einem Abstand von $5\text{ }\mu\text{m}$ von der Grenzfläche nach dem Abkühlen von 1000°C auf Raumtemperatur. Bei 1000°C wurde vereinfachend Spannungsfreiheit des Systems angenommen, — ohne TGO, — mit $3\text{ }\mu\text{m}$ TGO, - - - $9\text{ }\mu\text{m}$ TGO, ... Rauigkeitsprofil.

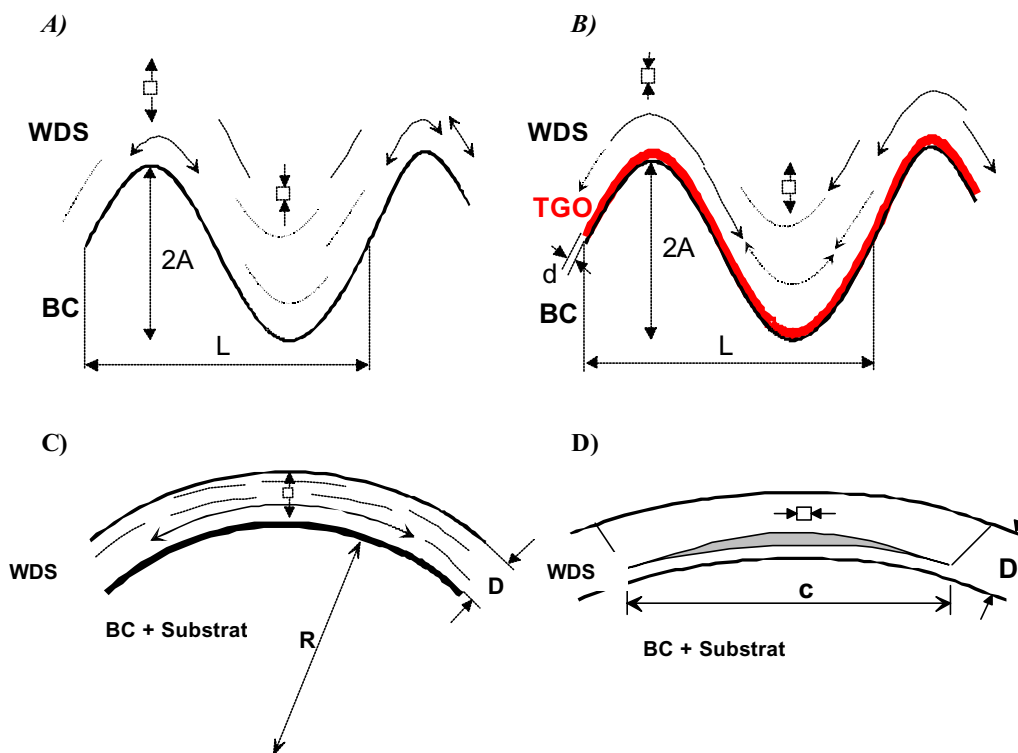


Abbildung 17 Schematische Darstellungen der verschiedenen Stadien beim Versagen von plasmagespritzten Wärmedämmschichten.

Wenn nun eine Aluminiumoxidschicht aufwächst, reduziert diese Schicht aufgrund ihres kleinen Ausdehnungskoeffizienten, der kleiner als der von YSZ ist, die starke Kontraktion der Haftvermittlerschicht. Gleichzeitig zieht sich die YSZ-Schicht stärker zusammen. Es entstehen also wieder Zugspannungen (s. Abb. 16), der Riss kann weiterlaufen und sich im Tal mit anderen Rissen vereinigen. Sind einmal solche langen Risse entstanden, können geringe Spannungen, die aufgrund der Substratkrümmung in der WDS vorliegen, diese Risse weiter vorantreiben. Es kommt zum Versagen der Schicht. Diese Zusammenhänge sind schematisch in Abb. 17 skizziert.

Die dargelegten Zusammenhänge wurden verwendet, um auch quantitativ das Versagen von WDS-Systemen zu beschreiben [101]. Dazu wurde angenommen, dass das Risswachstum ins Tal aufgrund der Spannungsumkehr die Lebensdauer bestimmt. Die Rissgeschwindigkeit wurde entsprechend einem in der Keramik verbreiteten Risswachstumsgesetz angesetzt:

$$\frac{dc}{dN} = A \left(\frac{\Delta K_I}{K_{I,c}} \right)^n \quad (19)$$

wobei c die Risslänge, N die Zahl der Zyklen, A eine Konstante, ΔK_I der Unterschied in der Spannungsintensität während eines Zyklus und $K_{I,c}$ die Bruchzähigkeit der Keramik für Mode I Belastung darstellen [102]. Die in dieser Gleichung benötigten Spannungsintensitäten wurden aus den Spannungen, die sich aus den FE-Rechnungen ergeben haben [103], näherungsweise berechnet. Erreicht die Risspitze das Tal, wird angenommen, dass das Ende der Lebensdauer erreicht ist. Die Resultate zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Zykliertests, d.h. es ist möglich, die Zusammenhänge zwischen Bondcoat-Temperatur und Zyklenzahl bis zum Versagen zumindest halb-quantitativ zu beschreiben. Für eine weitergehende Diskussion sei auf [104] verwiesen.

Zusätzlich zu den geschilderten Schädigungen in der Nähe der Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht treten vor allem bei höheren Temperaturen auch andere Schädigungsarten auf.

Die genaue Lage der die Schädigung auslösenden Defekte wird im allgemeinen durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst. Von Bedeutung ist die Art der thermischen Behandlung (isotherme Auslagerung, zyklische Belastung, Zyklierung im Temperaturgradienten, Temperaturniveau), die zum Versagen führt. Von besonderem Interesse für die hier durchgeführten Untersuchungen ist der Fall hoher Oberflächentemperaturen der WDS. Diese Bedingungen erfordern zwangsläufig Testbedingungen mit Temperatur- Gradienten, da ansonsten die zulässigen Temperaturen für die Haftvermittlerschicht deutlich überschritten werden und ein Versagen in diesem Bereich vorprogrammiert ist. In den Ergebnissen der Zykliertests wird gezeigt, dass diese Testbedingungen eine Schädigung im Bereich der WDS-Oberfläche hervorrufen. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu der oben erwähnten Form des Versagen unter isothermen Bedingungen oder relativ geringen Oberflächentemperaturen in der WDS nahe bei der HVS. Als Ursache für das lagenweise „Abschuppen“ der Keramikschicht wird primär das Sintern im Temperaturgradienten und die sich dadurch einstellenden Spannungsgradienten in der Schicht gesehen [105]. Eigene Arbeiten belegen außerdem, dass diese Art der Schädigung durch Erhöhung der Mikrorissdichte in der WDS verringert werden kann. Für eine ausführliche Diskussion wird auf [105] verwiesen.

5. Neue Wärmedämmschichtsysteme

5.1 Anforderungsprofil

Ein ideales, neues Wärmedämmschichtmaterial sollte die hervorragenden Eigenschaften des mit Yttriumoxid teilstabilisierten Zirkonoxides aufweisen und diesem in Bezug auf die Temperaturbeständigkeit überlegen sein. Zusätzlich wäre auch eine verringerte Wärmeleitfähigkeit sehr vorteilhaft, wie weiter unten diskutiert wird. Temperaturbeständigkeit heißt primär geringe Sinterneigung und keine Phasenumwandlungen bei Betriebsbedingungen. YSZ zeigt diese Temperaturbeständigkeit nur bis etwa 1200 °C, so dass ein neues Material auch oberhalb von 1200 °C beständig sein sollte. Zusammen mit den Anforderungen, die bereits vom YSZ erfüllt werden, ergibt sich ein in Tabelle 6 aufgeführtes Anwendungsprofil. Die dort aufgenommenen Kriterien beinhalten bereits die Anforderungen, die an eine Wärmedämmschicht zu stellen sind. In Spalte 4 wird auch eine Beurteilung der Bedeutung der angegebenen Eigenschaften versucht. Dieses Ranking besitzt sicher keine Allgemeingültigkeit, da diese Bewertung von dem Einsatzort der WDS beeinflusst wird. Es lassen sich jedoch die Eigenschaften ablesen, die von entscheidender Bedeutung für die Materialauswahl sind.

Das erste Kriterium, die Oxidationsbeständigkeit, wird aufgrund des hohen Sauerstoffpartialdruckes in der Brennkammer und im Abgas von Gasturbinen gefordert. Dies ist eine Folge des hohen Luftüberschusses, der in Gasturbinen verwendet wird, z.B. ein Faktor 3.5-4.5 für Flugturbinen [106].

Die geforderte Phasenstabilität (Kriterium 2) ergibt sich aus der Tatsache, dass Phasenumwandlungen meist mit zumindest lokalen mikrostrukturellen Veränderungen verbunden sind, die bei zyklischer Belastung das Gefüge schwächen und zum Versagen führen können.

Da die Aktivierungsenergie für viele Diffusionsprozesse mit der Schmelztemperatur skaliert, lässt ein hoher Schmelzpunkt (Kriterium 3) häufig auch auf eine gute Temperaturstabilität des Gefüges schließen. Neben diesem eher qualitativen Kriterium liefert Kriterium 4, die Sinterneigung, ein direktes Maß für die Gefügestabilität.

Eine angestrebte geringe Wärmeleitfähigkeit (Kriterium 5) ergibt sich unmittelbar aus der Forderung der Wärmedämmung. Eine gewisse Kompensation höherer Werte im Bereich 23 W/m/K lässt sich durch Erhöhung der Schichtdicke erzielen. Jedoch führen dickere Schichten zumindest für die Laufschaufeln zu nicht gewünschten Gewichtszunahmen und einer Verschlechterung der thermomechanischen Eigenschaften.

Wie bereits in Kap. 4.3.2 näher erläutert wurde, bestimmt die Differenz im thermischen Ausdehnungskoeffizienten von WDS ($10.8 \cdot 10^{-6}/K$) und Substrat (etwa $16 \cdot 10^{-6} / K$) die thermischen Spannungen. Entsprechend sollte der Ausdehnungskoeffizient der WDS relativ groß sein (Kriterium 6). Die bis jetzt genannten Eigenschaften sind von besonderer Bedeutung für die Materialauswahl und schränken die möglichen Kandidaten stark ein.

Das Elastizitätsmodul eines WDS-Materials (Kriterium 7) sollte möglichst gering sein, da dieser auch die Spannungen in der Schicht bestimmt (Gleichung (4)). Da jedoch die Änderung des EModuls aufgrund von Sintereffekten das WDS-System stärker beeinflusst als der durch das EModul des Materials vorgegebene Ausgangswert, wird diesem Kriterium keine sehr hohe Bedeutung beigemessen.

Eine hohe Bruchzähigkeit (Kriterium 8) wäre sicher sehr wünschenswert zur Unterdrückung des Risswachstums in der WDS, das zum Versagen der Schicht führen kann. Da jedoch eine wesentliche Eigenschaft von WDS-Materialien die Phasenstabilität ist, sind zähigkeitssteigernde Umwandlungsprozesse wie im teil-stabilisierten Zirkonoxid [87] kaum möglich. Ein hoch-zähes, stabiles Material wird deshalb kaum zu finden sein. Es besteht jedoch die Möglichkeit, in einem späteren Stadium der WDS-Entwicklung durch Optimierung der Schichtmikrostruktur oder durch Einbau von Fremdphasen Zähigkeitssteigerungen zu erreichen. Darüber hinaus wird weiter unten gezeigt, dass die Verwendung von Zweilageng- oder gradierten Systemen die Möglichkeit bietet, Verbesserungen zu erreichen.

Die Zyklierfähigkeit wird sicher in hohem Maße von der Schichtmikrostruktur bestimmt (Kriterium 9). Deshalb ist bei den ersten Schichten nur eine mäßige Zyklierfähigkeit zu erwarten, die jedoch durch Optimierung der Mikrostruktur gesteigert werden muss. Auch hier kann das Konzept der Zweilageng- oder gradierten Systeme eine deutliche Verbesserung bewirken (s.u.).

Sowohl bei der chemischen Beständigkeit (Kriterium 10) als auch beim Erosionsverhalten (Kriterium 11) sind in Spalte 4 Bereiche angegeben, was andeuten soll, dass eine Bewertung von der Anwendung abhängt. Die Anforderungen bezüglich der genannten Eigenschaften hängen stark von der Art und Reinheit der eingesetzten Medien beim Betrieb der Gasturbine ab. Gefordert werden muss aber zumindest eine hohe Beständigkeit gegenüber Heißgasen mit hohem Sauerstoffpartialdruck (Kriterium 1) und in Wasserdampfatmosphäre.

Zusätzlich beinhaltet das Kriterium der chemischen Beständigkeit auch die Beständigkeit gegenüber anderen Materialien im WDS-System, soweit es z.B. über Diffusionsprozesse zu einer Reaktion kommen kann (z.B. Reaktion des Al_2O_3 aus der TGO mit der WDS).

Die Anforderung hinsichtlich des thermomechanischen Verhaltens (Kriterium 12) hängt stark vom Einsatzort der WDS ab. Für eine WDS auf einer Laufschaufel wird sicher ein besseres Verhalten gefordert als für Beschichtungen für Brennkammern.

Die Kostenfrage (Kriterium 13) spielt sicher für die industrielle Anwendung eine wichtige Rolle und muss immer im Zusammenhang mit dem Nutzen durch die Performanceverbesserung durch ein neues Schichtsystem gesehen werden. Ein grobe Abschätzung mag einen Anhaltspunkt für die zulässigen Materialkosten liefern. Für eine stationäre Gasturbine im 100 MW Bereich müssen etwa 20 m² mit etwa 1 mm starker WDS beschichtet werden. Dies entspricht 20 l WDS-Material, d.h. bei einer Dichte von 5 kg/l 100 kg. Bei einem Pulverpreis von 25 Euro/kg und einem Auftragswirkungsgrad von 50 % entspricht das 5000,-Euro. Bei einem Investitionsvolumen im Millionenbereich spielt dieser Faktor eine eher untergeordnete Rolle. Umgerechnet auf eine 2-jährige Laufzeit erhält man einen Anteil von knapp 0.0003 Cent / kWh. Bei Gaskosten von einigen Cent pro kWh ließen sich demnach ein zehnfach höherer Preis für die Materialien bereits bei einer Wirkungsgradsteigerung im Promillebereich rechtfertigen. Dementsprechend sind die reinen Kosten für neue Materialien nicht von ausschlaggebender Bedeutung. Es soll hier darauf hingewiesen werden, dass die Materialkosten natürlich ein Teil der gesamten Herstellungskosten sind. Wie groß dieser Anteil ist, hängt von der Beschichtungsart sowie den Bauteilen ab. Er liegt etwa zwischen 5 und 35 % [107].

Das letzte in Tabelle 6 genannte Kriterium 14 der Herstellbarkeit ist auch eng mit den Kosten verknüpft. EB-PVD-Schichten im Vergleich zu APS-Schichten oder auch zusätzliche Bearbeitungsschritte, wie Temperaturbehandlungen zur Kristallisation amorpher Phasen oder zur Einstellung von

Phasengleichgewichten nach der Beschichtung, stellen aufwändige und damit teure Beschichtungstechniken dar. Sie sind nur zu rechtfertigen, wenn die einfache, kostengünstigere Lösung nicht zum Ziel führt oder die teurere Lösung eine deutliche Verbesserung der Performance verbunden mit höheren Wirkungsgraden und/oder einer längeren Lebensdauer, d.h. niedrigeren Kosten, verspricht. Zusätzlich ist bei neuen, aufwändigen Beschichtungstechniken zu berücksichtigen, dass die Möglichkeit der Prozesskontrolle erschwert sein kann. Da jedoch ein hoher Grad an Reproduzierbarkeit unerlässlich ist, können erhöhte Kosten durch größere Aufwendungen zur Qualitätssicherung anfallen. Sicher wäre es dementsprechend günstig, wenn die neuen WDS-Materialien mit etablierten Techniken wie dem EB-PVD oder dem APS-Verfahren herstellbar wären.

Nr.	Kriterium	Entwicklungsziel (in Klammern Richtwerte)	Ranking (1 -5)
1	Oxidationsbeständigkeit	gut	5
2	Phasenstabilität	gut	4
3	Schmelzpunkt	hoch ($T_m > 2000^\circ\text{C}$)	4
4	Sinterneigung	niedrig ($\dot{\epsilon} \leq 0.2\%/100h$ bei 1200°C)	5
5	Wärmeleitfähigkeit	niedrig ($< 2 \text{ W/K/m}$)	4
6	thermischer Ausdehnungskoeffizient	hoch ($> 9 \cdot 10^{-6} / \text{K}$)	3
7	Elastizitätsmodul	niedrig ($< 200 \text{ GPa}$)	1-2
8	Bruchzähigkeit	mittel – hoch ($> 1 - 2 \text{ MPam}^{1/2}$)	3
9	Thermozyklierverhalten erste und optimierte Schichten	gut hervorragend	2 4
10	chemische Beständigkeit, Korrosionsverhalten	gut	2 -4
11	Erosionsverhalten	gut	2 -3
12	thermomechanisches Verhalten	gut	3 -4
13	Materialkosten	niedrig	3
14	Herstellbarkeit	einfach	3

Tabelle 6 Anforderungsprofil an neue Wärmedämmschichtmaterialien

5.2 Auswahl geeigneter Werkstoffklassen

5.2.1 Überblick

Neben der Entwicklung neuer Wärmedämmschichtmaterialien wurde auch intensiv versucht, das Standardmaterial YSZ im Hinblick auf die Hochtemperaturbeständigkeit zu verbessern. Ein Ansatz ist dabei die Reduzierung des Sinterns im YSZ durch Verwendung von YSZ-Qualitäten mit geringen Verunreinigungsgehalten ([108], [79], s. Kap. 4.3.4). Jedoch stößt dieses Vorgehen auf natürliche Grenzen. Auch Versuche in YSZ oder CeO_2 Oxide mit geringer Löslichkeit zu zusetzen, war mit den verwendeten Zusätzen wenig erfolgreich [109]. Der Zusatz von Al_2O_3 ergab in gesinterten Proben keinen nennenswerten Effekt auf die Dichte, es trat jedoch eine Kornverfeinerung ein. 10 Gew.-% TiO_2 in YSZ ergab sogar eine Erhöhung der Sinterraten in plasmagespritzten Schichten. Mit Al_2O_3 dotierte CeO_2 -Schichten sinterten deutlich schneller als YSZ-Schichten. Entscheidend für dieses Konzept ist die richtige Auswahl der Zusätze. Neuere eigene Arbeiten zeigen dabei vielversprechende Ergebnisse, die jedoch nicht im Rahmen dieser Arbeit präsentiert werden [110].

Die geringe Phasenstabilität von plasmagespritzten YSZ-Schichten oberhalb 1200 °C wird durch die Verwendung neuer Dotierungen zu verbessern versucht. Besonders interessant erscheint dabei die Dotierung mit Sc_2O_3 , durch die eine deutliche Verbesserung der Phasenstabilität und auch des Korrosionsverhaltens gegenüber Vanadiumverbindungen erreicht wird ([111], [112]). Auch diverse andere Seltenerdoxide wurden getestet, es konnte aber wie bereits in Kap. 4.3.1 erwähnt, in Ofentests keine Verbesserung gegenüber YSZ gefunden werden [9]. Vielfach untersucht wurde auch das CeO_2 - ZrO_2 System ([113], [114], [115]). Nachteile dieser Systeme liegen in der Instabilität des CeO_2 unter reduzierenden Bedingungen bei Temperaturen oberhalb 1100°C und den hohen Sinterraten.

Ein attraktiv erscheinendes System ist YSZ dotiert mit Oxiden mit fünfwertigen Kationen, speziell Ta_2O_5 und Nb_2O_5 [116]. Ausgewählte Zusammensetzungen zeigen eine ausgezeichnete Temperaturstabilität bei 1400 °C [117]. Eine ursprünglich erwartete Reduzierung der thermischen Leitfähigkeiten gegenüber der von YSZ konnte jedoch nicht erreicht werden [118]. Die ersten Zyklierergebnisse von plasma-gespritzten Schichten sind vielversprechend, jedoch erscheinen hohe Sinterraten eher kritisch.

Eine deutliche Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit wurde in PVD-YSZ-WDS durch den Zusatz von Seltenerdoxiden erreicht [119]. Zusätze von 4 Mol % Nd_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 oder Gd_2O_3 ergaben Raumtemperatur-Wärmeleitfähigkeiten zwischen etwa 0.85 und 1.05 W/m/K gegenüber dem Wert der Referenzschicht von etwa 1.65 W/m/K. Zhu und Coautoren berichten über die Bildung sogenannter Nanocluster bei der Dotierung von YSZ mit Seltenerdoxiden, die dann zu deutlich reduzierten thermischen Leitfähigkeiten führen [120]. Die thermische Stabilität dieser Materialien erscheint besser als die von YSZ. Jedoch müssen weitere Untersuchungen, z.B. zum Zyklieverhalten, das Potential dieser Werkstoffe unter Beweis stellen.

Verlässt man die Zirkonoxid basierten Materialien, ergibt sich ein breites Spektrum von Kandidaten, das im folgenden aber durch die in Tabelle 6 gegebenen Kriterien eingeschränkt werden kann.

Bei der Materialauswahl wurden metallische sowie nicht-oxidische keramische Materialien aus Gründen des bei den hohen Temperaturen und bei dem vorliegenden Sauerstoffpotential zu erwartenden Oxidationsangriffs in einem frühen Stadium als untauglich eingestuft (Kriterium 1, Tabelle

6). Zudem weisen viele nicht-oxidische Keramiken (z.B. SiC, Si₃N₄, B₄C, TiC) zu hohe thermische Leitfähigkeiten (Kriterium 5) und zu geringe thermische Ausdehnungskoeffizienten (Kriterium 6) auf.

Als Folge wurde das Hauptaugenmerk auf Oxide mit hohem Schmelzpunkt gelegt (Kriterium 3). Gleichzeitig musste jedoch auch die Phasenstabilität gewährleistet sein (Kriterium 2). Komplexe Oxide haben eher die Tendenz, Phasenumwandlungen zu durchlaufen oder nicht einphasig vorzuliegen. Phasenumwandlungen oder auch die Bildung von Fremdphasen bei einer Hochtemperaturbeanspruchung beeinträchtigen die Gefügestabilität und können zu erhöhten thermomechanischen Belastungen (z.B. durch Volumenänderungen) mit frühzeitigem Versagen oder zu ungünstigen Eigenschaftsänderungen führen. Probleme dieser Art wurden vermieden, weil primär einfache oxidische Materialien mit hohem Schmelzpunkt untersucht wurden ($T_m > 2000\text{ °C}$).

Es soll jedoch daraufhin gewiesen werden, dass auch recht komplexe Oxide wie die Aluminate mit Magnetoplumbitstruktur, z.B. LaMgAl₁₁O₁₉, existieren, die ein Potential für eine Wärmedämmschichtanwendung haben. Es sei dabei auf die Arbeiten von Gadow und Schäfer u.a. verwiesen [121, 122]

Im Rahmen der weiteren Untersuchungen wurden eine Vielzahl von Oxiden betrachtet und versucht, thermo-physikalische Daten von diesen Materialien in der Literatur zu finden. Besonders für die thermische Leitfähigkeit war dies z.T. schwierig oder nicht möglich, so dass letztendlich für die interessantesten Kandidaten viele Materialdaten bestimmt werden mussten.

Für eine Reihe von Oxiden reichten jedoch die zugänglichen Daten, um diese für eine Anwendung als Wärmedämmschicht ungeeignet erscheinen zu lassen. Beispiele sind Al₂O₃, Y₂O₃, Granate [123] mit zu hoher thermischer Leitfähigkeit (Kriterium 5), und CaO aufgrund der Reaktion mit Wasser (Kriterium 10).

Ein häufiger auf seine Anwendung als Wärmedämmschicht untersuchtes Oxid ist das Mullit (2SiO₂*3Al₂O₃). Meist wird dieses Material als mögliche Alternative zu YSZ bei Wärmedämmschichten in Dieselmotoren eingesetzt. Bei dieser Anwendung mit eher niedrigen Belastungstemperaturen scheint Mullit Vorteile gegenüber YSZ zu haben [124], jedoch ist das Thermoschockverhalten bei höheren Temperaturen von 1200°C schlecht [125].

Weitere oxidische Verbindungen wurden von anderen Gruppen, bisher ohne einen publizierten, durchschlagenden Erfolg, auf ihre Eignung untersucht (HfO₂ [126], Spinelle [127], CaO-SiO₂-ZrO₂ [128]).

Erwähnt werden sollten hier auch die Arbeiten, die sich mit dem Einsatz von nanokristallinen Materialien als WDS beschäftigen [129]. Ein Ansatzpunkt ist dabei, dass die Wärmeleitfähigkeit in nanophasigen Werkstoffen auf Grund der Streuung an Korngrenzen reduziert werden sollte. Tatsächlich findet man in YSZ erst ab Korngrößen unterhalb von 50 nm einen deutlichen Effekt [74, 130]. Als zentrales Problem ergibt sich bei diesen Materialien die Stabilisierung eines solchen feinkörnigen Gefüges bei den hohen Anwendungstemperaturen von Wärmedämmschichten. Eine Möglichkeit stellt die Herstellung von Multilayerstrukturen z.B. mit Al₂O₃ – Zwischenschichten dar. Da man bis hinab zu Schichtdicken von 100 – 200 nm noch keine Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit beobachtet [131], sind auch hierbei extrem feine Strukturen mit Schichtdicken unter 100 nm erforderlich, um die gewünschte Verbesserung der Leitfähigkeit zu erzielen. Dies erfordert eine aufwändige Prozesstechnik. Da zudem die Problematik der Langzeitstabilität nanokristalliner

Materialien ein Problem darstellt, ist eine mögliche Anwendung dieser Materialien eher unwahrscheinlich.

Bei der Sichtung der gesammelten Materialdaten kristallisierten sich Oxide mit einem hohem Schmelzpunkt und Pyrochlor- bzw. Perowskitstruktur als besonders erfolgversprechend heraus. Diese Materialien stehen im Mittelpunkt der hier beschriebenen Untersuchungen. Auf sie wird im Folgenden näher eingegangen.

5.2.2 Perowskite

Der Name Perowskit leitet sich von dem gleichnamigen Mineral CaTiO_3 ab. Diese Materialklasse umfasst Verbindungen mit der chemischen Summenformel ABO_3 , wobei die Struktur in Abhängigkeit von den jeweiligen Kationenradien unterschiedlich sein kann. Die sogenannte ideale kubische Perowskitstruktur ist in Abbildung 18 wiedergegeben. Sie entspricht der SrTiO_3 Struktur und kann als kubisch flächenzentrierte Struktur aufgefasst werden, bei der die Flächenmitten durch Sauerstoffionen, die Kanten durch die größeren Kationen (Sr^{2+}) und das Zentrum durch die kleineren Kationen (Ti^{4+}) besetzt sind. Ein Großteil der Perowskite kristallisiert jedoch in einer nicht rein kubischen Struktur, sondern wie z.B. auch CaTiO_3 in einer orthorhombischen (gekennzeichnet durch die Verbindung GdFeO_3) oder BaTiO_3 mit tetragonaler Struktur.

Da Perowskite eine große Bedeutung als Funktionswerkstoffe z.B. für die Elektrotechnik besitzen, wurde eine Vielzahl von Verbindungen untersucht und die Struktur ermittelt. Schon früh wurde von Goldschmidt gefunden [132], dass Perowskitstrukturen sich nur bei bestimmten kovalenten Radien R_A und R_B für die A und B – Platz – Kationen einstellen. Nach Goldschmidt liegt der über

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} (R_B + R_O)} \quad 20$$

definierte Toleranzfaktor zwischen 0.8 und 1. Der kovalente Sauerstoffradius R_O für die Koordination ist 0.86 Å.

Die experimentellen Resultate ermöglichen die Aufstellung von sogenannten Strukturfeld-Diagrammen, bei denen die Existenzbereiche von Perowskiten sowie ihre Struktur in Abhängigkeit von den jeweiligen Kationenradien aufgetragen sind [133]. Damit lässt sich ermitteln, ob Kombinationen bestimmter Elemente als Perowskite existieren.

Zur Identifizierung geeigneter Perowskite zum Einsatz als Wärmedämmschicht wurde zuerst Kriterium 3 aus Tabelle 6, ein hoher Schmelzpunkt, zu Rate gezogen. Unter den $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ Perowskiten erfüllen SrZrO_3 und BaZrO_3 diese Voraussetzung. Bei den $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ Perowskiten wurde LaYbO_3 untersucht, eines der wenigen Perowskite, das aus zwei Seltenerdelementen besteht und deshalb einen hohen Schmelzpunkt erhoffen lässt. In Tabelle 7 sind die kovalenten Radien und die Toleranzfaktoren dieser Perowskite aufgeführt. Im Gegensatz zu den im nächsten Kapitel beschriebenen Pyrochlormaterialien wurde bei den Perowskiten eine Dotierung mit weiteren Elementen nicht durchgeführt, da bei diesen Materialien eine Optimierung nicht sinnvoll erschien (s.u.).

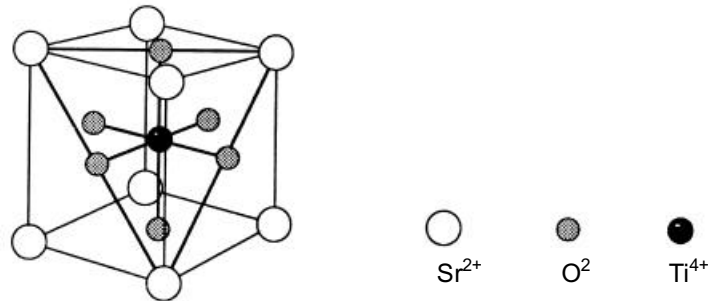


Abbildung 18 Schematische Darstellung der idealen Perowskit-Struktur.

Perowskit	$r_A^{\text{Koord. 12}}$ [Å]	$r_B^{\text{Koord. 6}}$ [Å]	Toleranz- faktor t
BaZrO ₃	1.75	0.86	1.00
SrZrO ₃	1.58	0.86	0.95
LaYbO ₃	1.50	0.88	0.91

Tabelle 7 Kovalente Radien (aus [134]) sowie Toleranzfaktor t der untersuchten Perowskite.

5.2.3 Pyrochlore

Die ternären Oxide mit der allgemeinen Formel $A_2B_2O_7$ (A und B sind Metalle) repräsentieren eine Familie, die die gleiche Struktur wie das Mineral Pyrochlore ((NaCa)(NbTa)O₆F/(OH)) besitzen [135]. Ladungsneutralität kann erreicht werden durch dreiwertige Ionen auf den A- und fünfwertige auf den B-Plätzen, in einigen Fällen kristallisieren auch einwertige A-Ionen und fünfwertige B-Ionen zu einer abgeleiteten $A_2B_2O_6$ -Struktur. Bei den meisten bekannten Pyrochloren ist das A-Ion jedoch dreiwertig (häufig Seltenerdelemente) und das B-Ion vierwertig (häufig 3d-Übergangselemente). Diese Materialien weisen eine große Bandbreite in ihren physikalischen Eigenschaften auf, die durch die verwendeten Kationen stark beeinflusst werden können [136]. Die Struktur kann als Überstruktur beschrieben werden, die auf dem Fluoritgitter basiert (Abbildung 19). Es existieren zwei strukturell unterschiedliche Plätze im Anionengitter. In Abbildung 19 symbolisieren die großen offenen Kreise Sauerstoffionen mit je zwei B^{4+} bzw. A^{3+} Ionen, die gestrichelten Kreise Sauerstoffionen, die von vier A^{3+} -Ionen umgeben sind. Gefüllte und schattierte Kreise symbolisieren B^{4+} bzw. A^{3+} Ionen. Vom ersten Typ Sauerstoffionen gibt es 48, vom zweiten 8 pro Einheitszelle. Zusätzlich gibt es im Anionengitter zur Erhaltung der Ladungsneutralität Sauerstoffleerstellen, je acht pro Elementarzelle. Die Sauerstoffleerstellen führen zu einer Verzerrung des Gitters (s. Abbildung 19). Jedes A^{3+} -Kation ist von acht Sauerstoffionen umgeben, während das B^{4+} -Kation von sechs Sauerstoffionen und zwei Sauerstoffleerstellen umgeben ist. Es wird angenommen, dass die Pyrochlorstruktur durch die Ionenradienunterschiede zwischen A- und B-Platz-Kationen stabilisiert wird [135, 136]. Bei Normaldruck lassen sich Pyrochlore mit Radienverhältnissen $R_{A^{3+}}/R_{B^{4+}}$ zwischen 1.46 und 1.78 synthetisieren. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf Pyrochloren mit Zr auf dem B-Platz, da

diese Verbindungen hohe Schmelzpunkte und andere günstige Eigenschaften erwarten lassen. Für diese Verbindungen bedeuten die obigen Radienverhältnisse, dass nur die reinen Verbindungen $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ mit Ln Seltenerdelementen von La bis Gd bei Raumtemperatur in der Pyrochlorstruktur kristallisieren (s. Tabelle 8). Die anderen Seltenerd-Pyrochlore liegen in der Defektfleuritstruktur vor. Substituiert man jedoch nicht La komplett durch eines dieser schweren Seltenerdelemente (z.B. Dy), kann man eine Verbindung mit Pyrochlorstruktur synthetisieren. Bis auf $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ tritt bei allen Pyrochloren mit Zirkon auf dem B-Platz eine Phasenumwandlung in die Defektfleuritstruktur bei hohen Temperaturen auf. Einige Umwandlungstemperaturen finden sich auch in Tabelle 8.

Ein ähnliches Verhalten weisen auch die Pyrochlore mit Hafnium (Ionenradius $0.71 \text{ \AA}$ für vierwertiges Ion in Koordination 6) auf dem B-Platz auf [135].

Es wurden auch umfangreiche Untersuchungen zur Substitution des Zr durch Ce durchgeführt. Bei vollständiger Substitution bildet sich anstelle der Pyrochlor- die Fluoritphase aus. Einige Ergebnisse zu diesem Material werden vorgestellt.

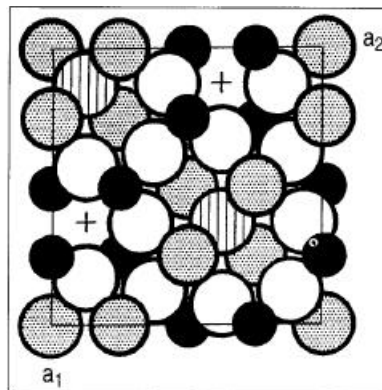


Abbildung 19 Projektion des Zellinhalts der Pyrochlorstruktur für Atome im Bereich $0 \leq z \leq \frac{1}{4}$. Gefüllte und schattierte Kreise symbolisieren B^{4+} - bzw. A^{3+} -Ionen. Die großen offenen Kreise sind Sauerstoffionen mit je zwei B^{4+} - bzw. A^{3+} -Ionen, die gestrichelten Kreise sind Sauerstoffionen umgeben von vier A^{3+} -Ionen [136].

Wie bereits erwähnt, weisen eine Reihe von Materialien mit Pyrochlorstruktur einige bemerkenswerte Eigenschaften auf, die sie als Wärmedämmschichtmaterialien interessant erscheinen lassen. Zum einen ist dies ihre chemische Stabilität, die bereits durch Arbeiten im Bereich der Hochtemperatur-Brennstoffzelle bekannt war [137]. Erste Untersuchungen an $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ zeigten, dass auch die Wärmeleitfähigkeit niedrig (unter 2 W / (mK)) und der thermische Ausdehnungskoeffizient ($9 \cdot 10^{-6} / \text{K}$) relativ hoch war (s.u.). Wie in den Kapiteln 2.1 und 2.2 dargelegt wurde, lässt die gezielte Dotierung bzw. die Auswahl neuer Verbindungen mit Pyrochlorstruktur weitere Verbesserungen der physikalischen Eigenschaften erwarten. Wichtige Parameter sind dabei die Massenverhältnisse sowie die Bindungsstärken (s. Tabelle 8). Nach dem unter 2.1 Gesagten sollten hohe Massendifferenzen eine Absenkung der thermischen Leitfähigkeit ermöglichen, geringe Bindungsenergien sollten hohe thermische Ausdehnungskoeffizienten ergeben. Zusammen mit den Stabilitätskriterien sowie den in

Tabelle 8 unter Bemerkungen aufgeführten Kommentaren erscheinen neben La die folgenden Dotierungselemente in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ als besonders aussichtsreich: Nd, Eu, Gd und Dy.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass es auch an anderen Stellen Entwicklungen in dieser Richtung gibt. Informationen über diese Arbeiten erhält man primär über Patentschriften, Veröffentlichungen zu dieser Materialklasse für WDS-Anwendungen sind mir bis auf wenige Ausnahmen [142] nur aus unserem Hause bekannt. Besonders hervorgetreten ist dabei Michael Malloney von der United Technology Cooperation, zu der auch Pratt & Whitney gehört [138, 139].

Element	$r_{\text{Ion } 3+}$ Koord. 8 [Å]	$R_{\text{A}3+}/R_{\text{Zr}4+}$ ($R_{\text{Zr}4+}:0.72\text{Å}$)	$T_{\text{Umwandl.}}$ [°C]	Ln – O Bindungsstärke [kJ/Mol]	$M_{\text{Ln}}/M_{\text{Zr}}$	Bemerkung
La	1.16	1.61	Keine	799	1.52	nur 3-wertig
Ce	1.143	1.59		795	1.54	primär 4-wertig
Pr	1.126	1.56		753	1.54	
Nd	1.109	1.54	2300	703	1.58	primär 3-wertig
Pm	1.093	1.52		674	1.59	radioaktiv
Sm	1.079	1.50	2000	565	1.65	
Eu	1.066	1.48		479	1.67	
Gd	1.053	1.46	1530	719	1.72	nur 3-wertig
Tb	1.040	1.44	Defekt- fluorit	711	1.74	
Dy	1.027	1.43	Defekt- fluorit	607	1.78	primär 3-wertig

Tabelle 8 Ionenradien und Ionenradienverhältnisse im Bezug zum Zr^{4+} für einige Seltenerd-elemente sowie Umwandlungstemperaturen der Pyrochlor- in die Defektfluoritstruktur [134, 135]. Zusätzlich sind noch Bindungsenergien für die Ln-O Bindung [140] sowie die Massenverhältnisse zum Zirkon angegeben.

5.3 Neue Wärmedämmschichtkonzepte

Thermozykliertests von neuen Wärmedämmschichtsystemen ergaben vielfach Zyklenzahlen bis zum Versagen, die deutlich unter denen von YSZ-basierten Systemen lagen (s. weiter unten). Für dieses Verhalten kann es eine Reihe von Gründen geben. Zum einen war die Mikrostruktur der neuen Wärmedämmschichten sicher noch nicht optimiert. Wie stark die Verbesserung der Mikrostruktur die Performance der neuen Systeme beeinflussen kann, wird in [141] dokumentiert. Zusätzlich haben viele neue WDS-Materialien zwei Eigenschaften, die auch bei optimierter Mikrostruktur ein verschlechtertes Verhalten gegenüber YSZ erwarten lassen. Zum einen ist dies der im Vergleich zum YSZ etwas niedrigere Ausdehnungskoeffizient. Dieser hat höhere thermische Spannungen zur Folge

(s. Gl. 17), die wiederum die Lebensdauer negativ beeinflussen. Zum anderen ist dies die geringere Bruchzähigkeit. Dies wird durch Arbeiten von Bast und Schumann bestätigt [142]. Die geringere Bruchzähigkeit ist verknüpft mit der hohen Phasenstabilität der neuen Materialien, die eine Verbesserung der Bruchzähigkeit durch Umwandlungsverstärkung unwahrscheinlich erscheinen lässt. Wie in 4.4 erläutert, tritt bei thermisch gespritzten Systemen bei nicht zu hohen Oberflächentemperaturen häufig Versagen durch Risswachstum innerhalb der WDS in der Nähe der Grenzfläche auf. Geringere Zähigkeit hat dann ein früheres Versagen der Schicht zur Folge. Eine Lösung dieses Problems ist, in dem Bereich nahe der Grenzfläche das zähere Material mit dem höheren Ausdehnungskoeffizienten (d.h. 7-8 Gew.-% YSZ) einzusetzen und nur in dem thermisch hoch belasteten oberen Bereich neue WDS-Materialien zu verwenden.

Ein typischer Aufbau eines solchen Mehrlagensystems ist in Abbildung 20 schematisch dargestellt. Der einfachste Aufbau ist eine zweilagige Wärmedämmschicht. Zur Reduzierung von Spannungen in der WDS können eventuell auch gradierte Zwischenschichten verwendet werden. Wie in Abbildung 20 durch den höheren Temperaturgradienten in der äußeren Schicht angedeutet, sind neue WDS-Materialien mit geringerer Wärmeleitfähigkeit besonders interessant. Diese ermöglichen eine höhere Oberflächentemperatur ohne Erhöhung der Haftvermittlerschichttemperatur und ohne Erhöhung der WDS-Dicke.

In Kap. 8 wird gezeigt, dass dieses Konzept tatsächlich eine deutliche Verbesserung der Zyklieigenschaften der neuen WDS-Systeme ermöglichte.

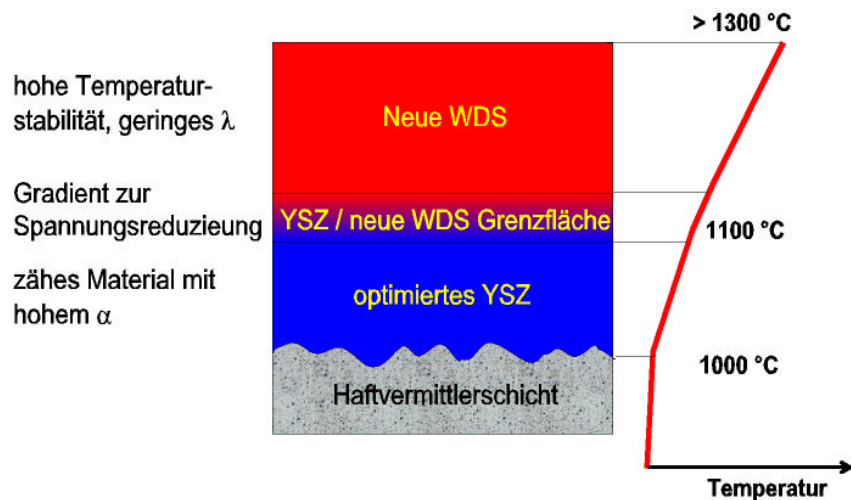


Abbildung 20 Schematische Darstellung eines neuen Wärmedämmschichtsystems mit einem zweilagigen oder gradierten Aufbau.

6. Herstellung und Charakterisierung neuer Wärmedämmschichtmaterialien

6.1 Pulversynthese und -charakterisierung

Ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Pulversynthese neuer Wärmedämmschichtmaterialien ist die Phasenreinheit der hergestellten Pulver. Diese ließ sich über die im experimentellen Teil beschriebenen intensiven Misch- und Mahlprozesse sowie hohe Kalzinierungstemperaturen von 1300 °C und darüber erreichen.

Material	Struktur	System	Schmelzpunkt [°C]	Gitterkonstante [Å] / JCPDS-Datei	Dichte [g/cm³]
YSZ (8 Gew.-% Y ₂ O ₃)		tetragonal	2680		6.0
SrZrO ₃	GdFeO ₃	ortho-rhombisch	2800	4.182 / 23 -0561	5.45
BaZrO ₃	Perowskit	kubisch	2690	4.193 / 06 -0399	6.23
LaYbO ₃	GdFeO ₃	ortho-rhombisch		A=6.01 B=5.81 C=8.39 / 75 -1028	8.16
La ₂ Zr ₂ O ₇	Pyrochlor	kubisch	2310* ? 2300	10.793* 10.808 / 73 -0444	6.05* 6.02
Nd ₂ Zr ₂ O ₇	Pyrochlor	kubisch	2290*?	10.648* 10.648 / 17 -0458	6.41* 6.41
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	Pyrochlor	kubisch	>2300*	10.518*	6.95*
(0.85La 0.15Dy) ₂ Zr ₂ O ₇	Pyrochlor	kubisch	2260*	10.760*	6.22*
La ₂ Hf ₂ O ₇	Pyrochlor	kubisch		10.773 / 37 -1040	7.94
La ₂ Ce ₂ O ₇	Fluorit	kubisch		5.465*	6.82*

Tabelle 9 Schmelzpunkte, Gitterkonstanten und Dichten einiger interessanter Wärmedämmschicht-Werkstoffe. * kennzeichnet eigene Ergebnisse, ? zeigt unsichere Werte an.

Abbildung 21 zeigt Röntgendiffraktogramme einer Reihe von so hergestellten Pulvern. In den Diffraktogrammen finden sich im wesentlichen nur Peaks, die den gewünschten Strukturen zuzuordnen sind. Fremdphasen sind - wenn überhaupt - nur in geringem Umfang vorhanden (im Bereich von wenigen Prozent und darunter). Die Pyrochlorstruktur unterscheidet sich wie oben ausgeführt kaum von der Fluoritstruktur. Jedoch ist eine Unterscheidung zwischen Defektfluorit und Pyrochlorstruktur eindeutig möglich, da bei letzterer zusätzliche Peaks aufgrund der Überstruktur auftreten. Für das La₂Zr₂O₇-Diffraktogramm sind die Peaks in Abbildung 21 mit „+“ gekennzeichnet. Mit Hilfe der aus den Röntgendiffraktogrammen ermittelten Gitterkonstanten können

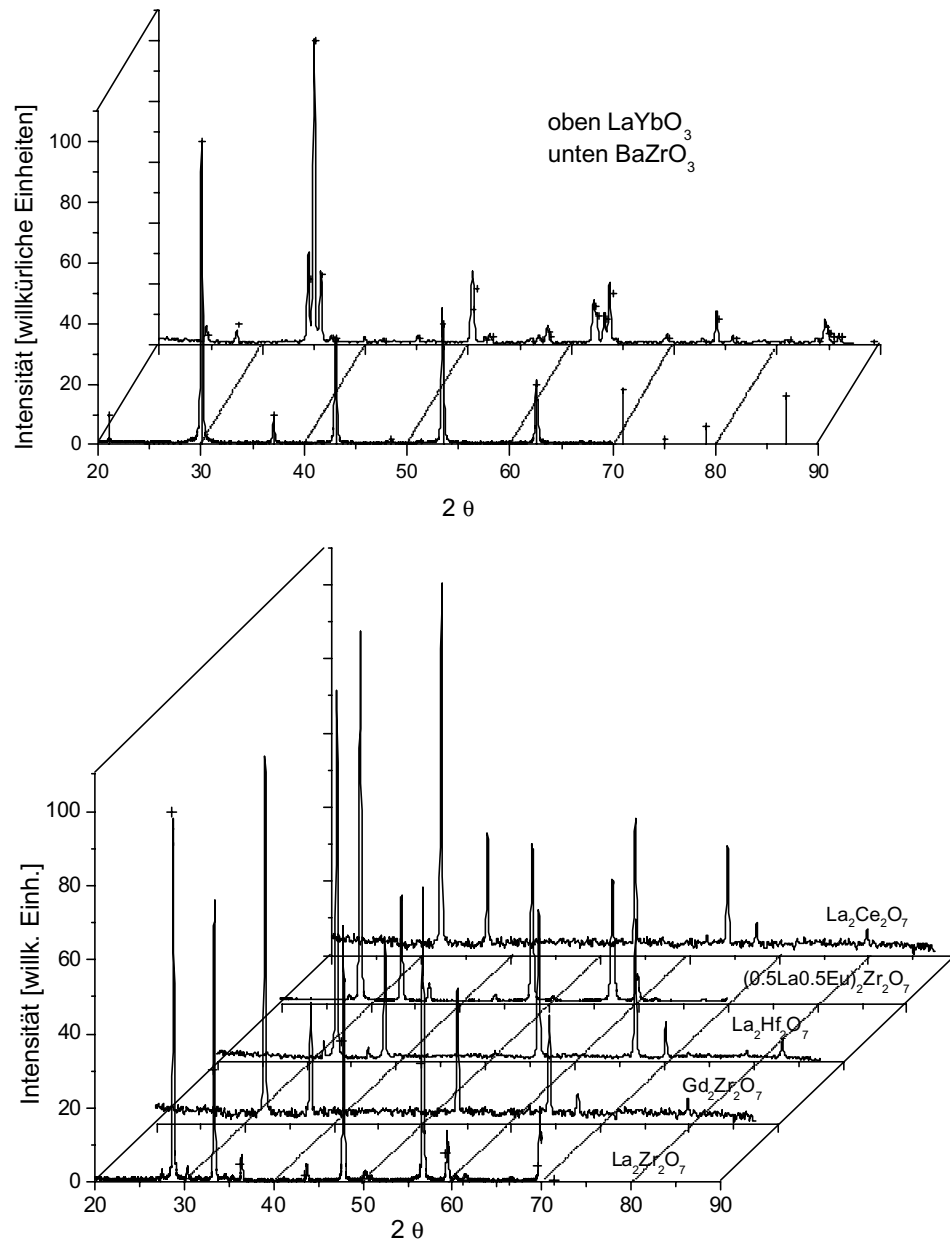


Abbildung 21 Röntgendiffraktogramme einiger synthetisierter Pulver aus neuen Wärmedämmschichtmaterialien, oben: Perowskite: + kennzeichnet die BaZrO_3 -Phase (JCPDS 06-0399) sowie die LaYbO_3 -Phase (JCPDS 75-1028), unten: Pyrochlore, beim $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sind mit + die Peaks der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phase angezeigt gemäß der JCPDS-Datei 73-0444.

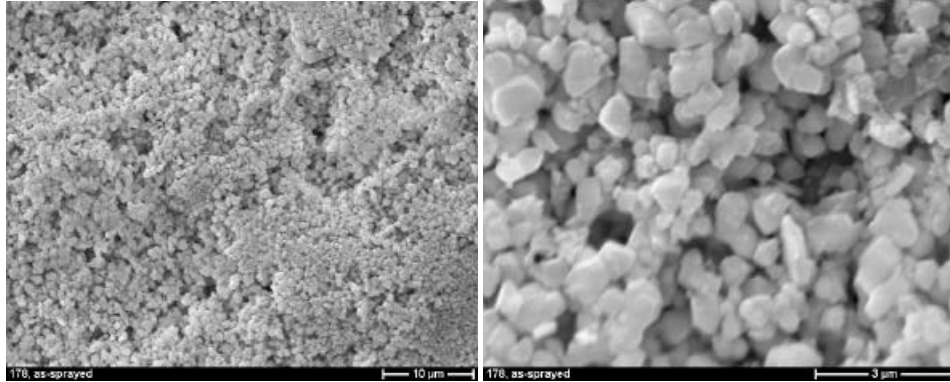


Abbildung 22 Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Pulvers nach der Kalzinierung bei 1400°C für 12h.

auch die theoretischen Dichten berechnet werden. In Tabelle 9 sind diese Daten zusammen mit den Schmelzpunkten für einige interessante Perowskite und Pyrochlore zusammengestellt. Eigene Messungen sind mit * gekennzeichnet, die anderen Gitterkonstanten wurden den angegebenen JCPDS-Dateien entnommen. Die Schmelzpunkte sind auch z.T. der Literatur entnommen oder wurden mit einer Hochtemperatur-DSC bei der Firma Setaram bestimmt (ebenfalls mit * gekennzeichnet).

Die über die Festkörperroute hergestellten Pulver weisen aufgrund des intensiven Mahlprozesses eine homogene Struktur mit Korngrößen im Bereich von $1\text{ }\mu\text{m}$ und darunter auf. Eine rasterelektronenmikroskopische Abbildung eines $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Pulvers, das für 12 Stunden bei 1400°C kalziniert wurde, findet sich in Abbildung 22. Vor der Charakterisierung wurden die Pulver mit YSZ-Mahlkugeln in Ethanol für 24 Stunden im Taumelmischer behandelt, um die lockeren Agglomerate, die sich beim Kalzinierungsschritt bilden, zu zerstören. Die Korngrößenverteilung für dieses Pulver ist in Abbildung 23 aufgetragen. Die mittleren Partikelgrößen liegen mit 310 nm deutlich unter einem Mikrometer. Diese Submikron-Pulver eignen sich sehr gut zur Herstellung hoch-konzentrierter Suspensionen für die anschließende Sprühtrocknung (s. Kap.7.2).

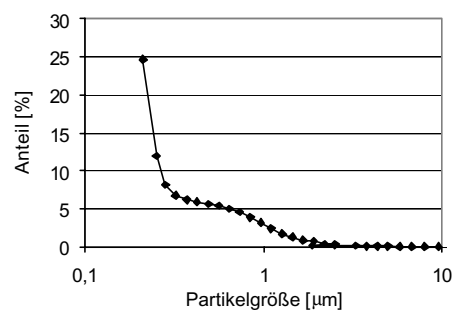


Abbildung 23 Partikelgrößenverteilung eines über Festkörpersynthese hergestellten $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Pulvers.

6.2 Herstellung dichter Körper und Sinterverhalten

Druckloses Sintern von gepressten Grünkörpern wurde für BaZrO_3 sowie einige Zirkonate wie $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ untersucht. An gesinterten Proben der letzten beiden Materialien wurde auch der thermische Ausdehnungskoeffizient bestimmt. Daneben wurden druckunterstützte Sinterprozesse, meistens Heißpressen (HP), im Falle des SrZrO_3 auch Heiß-Isostatisches Pressen (HIP), eingesetzt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 10.

Es zeigte sich, dass auch hohe Sintertemperaturen von 1500 °C und darüber verbunden mit langen Haltezeiten nicht zur vollständigen Verdichtung der Pyrochlormaterialien führte. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ mit Fluoritstruktur festgestellt.

Da Poren im Gefüge die Temperaturleitfähigkeit beeinflussen, wurden die für die entsprechenden Messungen benötigten, möglichst dichten Proben über das Heißpressen hergestellt.

Eine quantitative Bewertung des Sinterverhaltens ist schwierig, da neben dem Werkstoff selbst auch die Pulvereigenschaften wie Korngröße und spezifische Oberfläche eine wichtige Rolle spielen. Trotzdem deuten die Ergebnisse auf ein relativ schlechtes Sinterverhalten der untersuchten Materialien hin, was im Hinblick auf die Anwendung als Wärmedämmschichtmaterial erwünscht ist. Weitere Untersuchungen zum Sinterverhalten neuer Wärmedämmschichtmaterialien wurden an plasmagespritzten Schichten durchgeführt (s. weiter unten).

Material	relative Dichte	Temperatur [°C]	Haltezeit [h]	Druck [MPa]
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,57	1600	10	-
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,66	1650	10	-
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,96	1350	3	100 HP
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,98	1400	3	100 HP
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,67	1500	8	-
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,92 - 0,95	1450	4	87 HP
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,78	1500	8	-
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,92	1450	4	87 HP
$(0,7\text{La}0,3\text{Eu})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,68	1500	8	-
$(0,7\text{La}0,3\text{Eu})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,92	1450	4	87 HP
$(0,85\text{La}0,15\text{Dy})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,77	1500	8	-
$(0,85\text{La}0,15\text{Dy})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,97	1450	4	87 HP
BaZrO_3	0,8	1600	10	-
BaZrO_3	0,97	1650	10	-
BaZrO_3	0,98	1350	3	100 HP
BaZrO_3	0,99	1400	3	100 HP
SrZrO_3	0,84	1250	3	200 HIP
SrZrO_3	0,99	1600	2	350 HIP

Tabelle 10 Dichten einiger untersuchter Materialien mit Perowskit- und Pyrochlor-Struktur nach drucklosem und druckunterstützten Sintern (HP = Heißpressen, HIP = Heiß-Isostatisches Pressen).

6.3 Charakterisierung

6.3.1 Thermischer Ausdehnungskoeffizient (TAK)

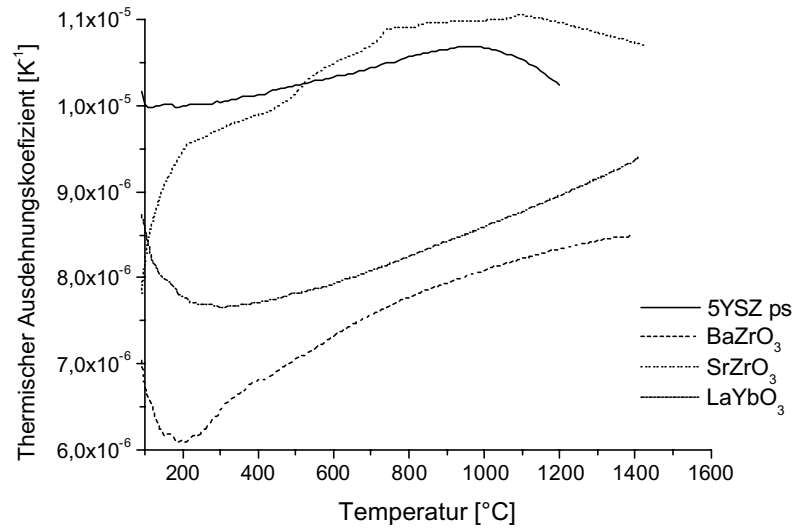
In Abbildung 24 a) und b) sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten für verschiedene untersuchte Oxide mit Perowskit- und Pyrochlorstruktur aufgetragen. In Abbildung 24 a) ist zusätzlich noch der Verlauf des thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer plasmagespritzten Probe aus 5-YSZ aufgetragen. Der deutliche Abfall oberhalb von 1000 °C ist dabei auf ein Versintern der porösen Schicht zurückzuführen. Die starken Schwankungen im Anfangsbereich erklären sich durch den erhöhten relativen Fehler sowie durch den experimentell nur unzureichend realisierten konstanten Temperaturanstieg in diesem niedrigen Temperaturbereich. Da für die Wärmedämmschichten bzw. für die in ihnen auftretenden Spannungen jedoch primär Temperaturen von 1000 °C und darüber von Relevanz sind, spielt diese Unsicherheit bei niedrigen Temperaturen keine Rolle für die Materialauswahl.

Die drei untersuchten hochschmelzenden Perowskite weisen große Unterschiede in der thermischen Dehnung auf. Während BaZrO_3 und LaYbO_3 bei 1000 °C TAKs zwischen 8 und $9 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ besitzen, zeigt SrZrO_3 mit etwa $11 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ einen Wert, der sogar über dem von YSZ liegt.

Bei den untersuchten Pyrochloren liegen die meisten TAKs in einem Band zwischen $8,5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ bis $9,5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$. Zwei Materialien fallen aus dieser Klassifizierung heraus: $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ mit einem deutlich höheren Wert ($10,6 \cdot 10^{-6} / \text{K}$) sowie $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, die einzige aufgeführte Verbindung ohne Zr auf dem B-Platz, mit einem niedrigeren Wert ($8,3 \cdot 10^{-6} / \text{K}$).

Die $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ -Proben zeigten einen sehr hohen Ausdehnungskoeffizienten mit Werten, die über denen von YSZ liegen.

a)



b)

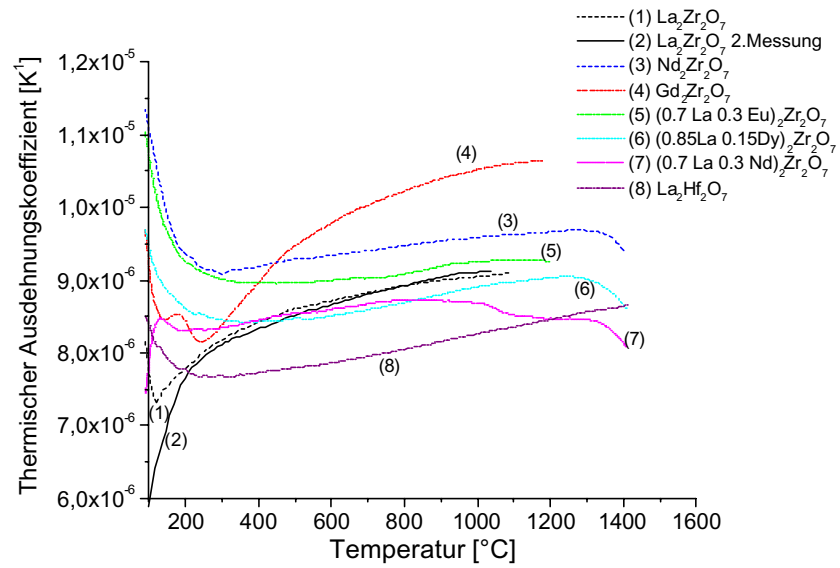


Abbildung 24 Thermischer Ausdehnungskoeffizient verschiedener Oxide mit Perowskit- (a) und Pyrochlorstruktur (b).

6.3.2 Temperaturleitfähigkeit

Die mit der Laserflash-Methode gemessenen Temperaturleitfähigkeiten für die untersuchten Materialien mit Perowskit- und Pyrochlorstruktur sind in Abbildung 25 abgebildet. Auffallend ist die hohe Temperaturleitfähigkeit des BaZrO_3 sowie die niedrigen Werte für das $(\text{La}_{0.7}\text{Gd}_{0.3})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Die anderen untersuchten Materialien besitzen bei 1000 °C einen Wert von etwa 0.005 cm²/s. Der Anstieg bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C bei einigen Messungen ist wahrscheinlich auf eine Schädigung der verwendeten Graphitbeschichtung zurückzuführen. Neuere Messungen mit gesputterten Pt-Schichten weisen diesen Anstieg nicht mehr auf. Zur Beurteilung des Einflusses der Dotierung auf die Wärmeleitfähigkeit werden deshalb nur die Werte bis 1000 °C verwendet. Beim SrZrO_3 wurde die Messung oberhalb 600°C abgebrochen, da es aufgrund einer Phasenumwandlung bei etwa 722°C von orthorhombisch mit der Raumgruppe *Pbnm* zu orthorhombisch mit der Raumgruppe *Cmcm* [143] zu einem Abplatzen eines Teiles der Probe kam.

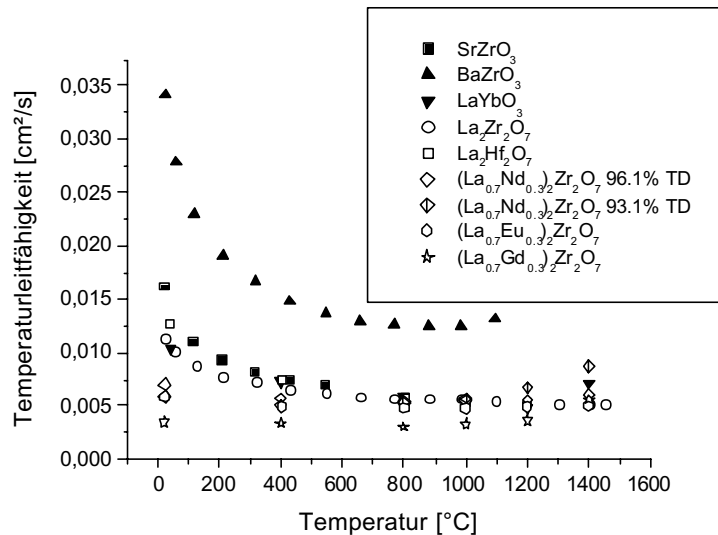


Abbildung 25 Temperaturleitfähigkeiten für einige der untersuchten Materialien mit Perowskit- und Pyrochlorstruktur als Funktion der Temperatur.

6.3.3 Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität einiger untersuchter Materialien ist in Abbildung 26 aufgetragen. Oberhalb etwa 200°C und unterhalb von 1000°C weisen die Messungen mit Ausnahme der für $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ nur geringe Änderungen mit der Temperatur auf. Die Ursache für die stärkeren Änderungen unterhalb 200°C sind zum Großteil auf die noch nicht konstanten Aufheizbedingungen zurückzuführen.

Für die neuen Wärmedämmschichtmaterialien liegen die c_p -Werte in einem recht engen Intervall zwischen 0.3 und 0.5 J/K/g. YSZ weist deutlich höhere Werte zwischen 0.5 und 0.65 J/K/g auf. Für

SrZrO₃ wurden Literaturwerte verwendet [143], die im betrachteten Temperaturintervall zwischen 0,45 und 0,55 J/K/g liegen.

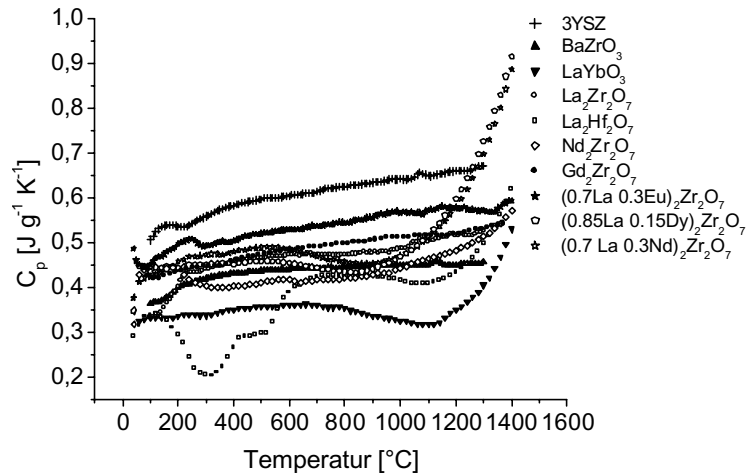


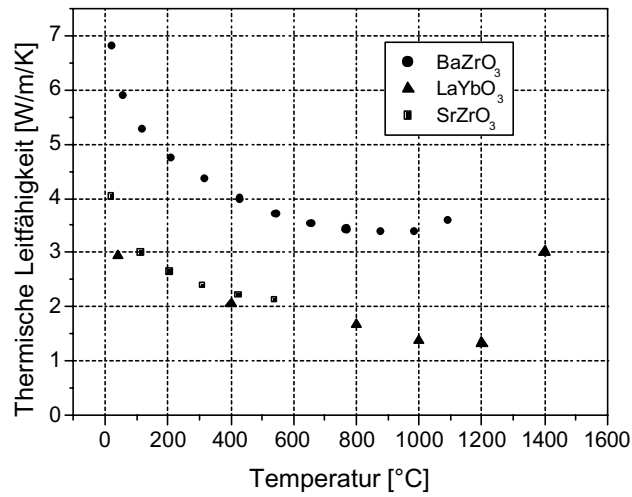
Abbildung 26 Spezifische Wärmekapazität einiger Materialien mit Perowskit- und Pyrochlorstruktur als Funktion der Temperatur.

6.3.4 Thermische Leitfähigkeit

Eine zentrale Werkstoffeigenschaft für eine Anwendung eines Materials als Wärmedämmstoff ist die thermische Leitfähigkeit, die sich gemäß Gleichung 13 aus der Temperaturleitfähigkeit, der Dichte und der spezifischen Wärmekapazität berechnet. Die berechneten Werte sind für die untersuchten Materialien mit Perowskit- und Pyrochlorstruktur in Abbildung 27 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Da die Ergebnisse aus den Werten für die Temperaturleitfähigkeit berechnet wurden, ergibt sich auch hier bei einigen Proben der bereits diskutierte Effekt der ansteigenden Werte ab Temperaturen von 1000°C (s. 6.3.2). Zum Vergleich werden deshalb nur die Werte bis etwa 1000°C betrachtet.

In Tabelle 11 sind die thermischen Leitfähigkeiten bei 800°C sowie die Dichten der verwendeten Materialien angegeben. Mit Hilfe von Gleichung 7 wurden die Leitfähigkeiten der dichten Materialien errechnet. Dabei liefert diese Formel mit dem verwendeten Faktor $\beta=0.5$ für die beiden Nd dotierten La₂Zr₂O₇ Proben plausible, d.h. in etwa gleiche Werte.

a)



b)

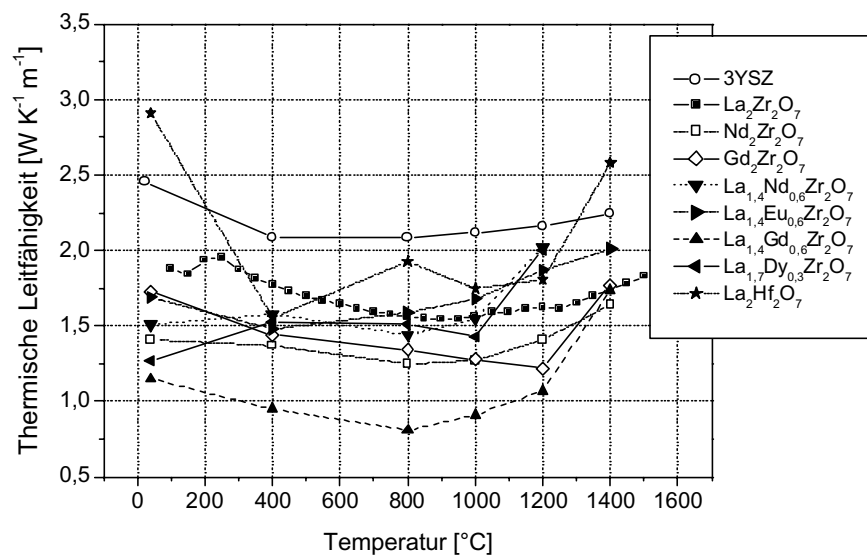


Abbildung 27 Thermische Leitfähigkeiten für einige untersuchte Materialien mit Perowskit- (a) und Pyrochlorstruktur (b). Zum Vergleich ist in b) auch die Wärmeleitfähigkeit von gesintertem 3YSZ eingetragen.

Werkstoff	λ [W/m/K]	rel. Dichte	Korrektur $\beta=0,5$	Bemerkung
3YSZ	2,09	0,99	2,12	
BaZrO ₃	3,41	0,99	3,46	
SrZrO ₃	2,0	0,99	2,0	λ bei 800°C abgeschätzt
LaYbO ₃	1,67	1	1,67	
La ₂ Zr ₂ O ₇	1,56	0,98	1,61	
Nd ₂ Zr ₂ O ₇	1,25	0,947	1,35	
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	1,34	0,923	1,51	
La ₂ Hf ₂ O ₇	1,93	1	1,93	
(0.7La0.3Nd) ₂ Zr ₂ O ₇	1,44	0,961	1,53	
(0.7La0.3Nd) ₂ Zr ₂ O ₇	1,36	0,931	1,51	
(0.85La0.15Dy) ₂ Zr ₂ O ₇	1,51	0,973	1,57	
(0.7La0.3Eu) ₂ Zr ₂ O ₇	1,59	0,919	1,80	
(0.7La0.3Gd) ₂ Zr ₂ O ₇	0,81	0,95	0,87	
La ₂ Ce ₂ O ₇	0.6	0.67	1,04	Dichtekorrektur problematisch

Tabelle 11 Thermische Leitfähigkeiten und relative Dichten der untersuchten Materialien bei 800 °C (La₂Ce₂O₇ bei 1000°C). Zusätzlich ist eine Korrektur der Leitfähigkeiten entsprechend Gleichung 7 angegeben.

6.3.5 Phasenstabilität

An einer Reihe von pulverförmigen Verbindungen wurden Langzeitauslagerungen bei 1400°C mit anschließender Röntgenanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse für La₂Zr₂O₇ sind in Abbildung 28 wiedergegeben. Auch nach 37 Wochen beobachtet man nur die Pyrochlorphase des La₂Zr₂O₇, d.h. die Verbindung ist thermisch bis zu hohen Anwendungstemperaturen sehr stabil. Ähnliches findet man auch für die anderen untersuchten Pyrochlorverbindungen.

Eine Bildung von LaAlO₃ wurde bei Auslagerung bei 1400°C beobachtet, wenn an Stelle von Zirkonoxid-Tiegeln Al₂O₃-Tiegel verwendet wurden [144]. Diese Befunde zeigen eine gewisse Instabilität der Pyrochlorphase bei Anwesenheit von Al₂O₃ bei erhöhten Temperaturen.

Da die sich auf der Haftvermittlerschicht bildende Oxidhaut auch aus Al₂O₃ besteht, mag dies zu Problemen in Wärmedämmschichtsystemen führen. Jedoch wurde die Aluminat-Bildung nur bei hohen Temperaturen und nicht bei typischen Haftvermittlerschichttemperaturen von etwa 1000°C beobachtet. Zudem wird dieses Problem bei den besonders interessanten Mehrlagensystemen nicht auftreten (s. weiter unten).

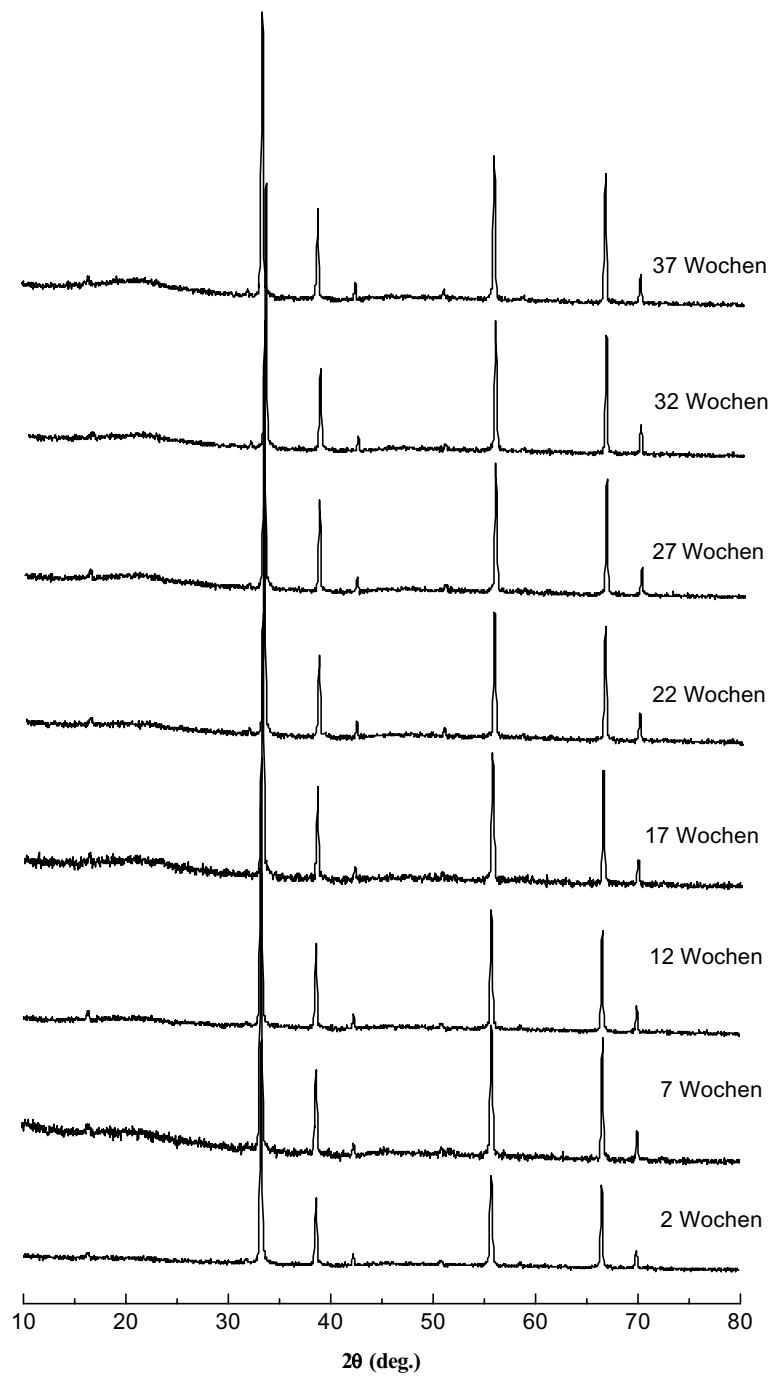


Abbildung 28 Röntgendiffraktogramme von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nach Langzeitauslagerungen für die angegebenen Wochen bei 1400°C .

6.3.6 Optische Eigenschaften

Abweichend von den bisher dargestellten Ergebnissen wurden die im Folgenden präsentierten Resultate zu den optischen Eigenschaften nicht an gesinterten Proben sondern an plasmagespritzten Schichten gemessen. In Abbildung 29 sind die Ergebnisse der Bestimmung des Transmissionsfaktors sowie der Emissivität (berechnet aus Transmission- und Reflexionsfaktor) für eine 300 μm Schicht auf einer IN738-Thermozyklrierprobe aufgetragen. Zusätzlich sind die Messergebnisse für eine 8YSZ-Schicht auf Rene5 sowie eine freistehende YSZ-Schicht eingezeichnet. Die Absorptionspeaks bei etwa 3 μm können OH-Bindungen zugeschrieben werden [145].

Die Ergebnisse $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und die YSZ-Schichten auf Substrat sind speziell im Wellenlängenbereich zwischen etwa 8 und 11.5 μm weitgehend identisch. Die Werte für die Emissivität liegen für YSZ zwischen 0.868 und 0.982 sowie für $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ zwischen 0.884 und 0.970. Für die Temperaturbestimmung bei der Thermozyklrierung über die Pyrometrie wurde wie bereits diskutiert (s. Kap. 3.7.6) der Wert von 1 verwendet. Die Temperatur wird damit unterschätzt. Auf Grund des ähnlichen Verlaufs der Emissivitäten ist der Fehler bei YSZ und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ in etwa gleich. In den anderen Wellenlängenbereichen bis auf den Bereich unter ca. 3 μm liegt die Emissivität von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ etwas höher als die von YSZ. Für den Reflexionsfaktor ergibt sich ein gerade umgekehrtes Bild.

In Abbildung 30 sind die Transmissions- sowie Emissionsfaktoren für freistehende $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten aufgetragen. Während das Emissionsverhalten keine stark ausgeprägte Dickenabhängigkeit zeigt, ist dies beim Transmissionsvermögen der Fall. Eine zunehmende Schichtdicke führt zu stärkerer Streuung des Lichtes und damit zu reduzierter Transmission [145]. Für eine Anwendung als Wärmedämmschicht ist ein möglichst kleiner Transmissionsfaktor von Vorteil, da man auch die Wärmeleitung in die Strukturbauteile über Strahlung möglichst vermeiden möchte. In Abbildung 31 werden deshalb Literaturwerte für YSZ [145] den Werten von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ beim Maximum der Transmission bei 5 – 6 μm gegenübergestellt. Auch wenn der für beide Materialien verfügbare Schichtdickenbereich nicht stark überlappt, zeichnet sich ab, dass das Transmissionsverhalten ähnlich ist. Legt man für eine 300 μm Schicht einen Transmissionskoeffizienten von 25% für Wellenlängen unter 6 μm sowie keine Transmission für größere Wellenlängen zugrunde, ergibt sich als Strahlungsleistung bei einer Flammtemperatur von 1500 °C bzw. 1700°C 0.13 bzw. 0.20 MW/m². Der Einfachheit halber wurde dabei die Flamme als schwarzer Strahler betrachtet. Der Strahlungsanteil ist etwa einen Faktor 5 -10 kleiner als der Anteil durch Wärmeleitung in den Schaufeln (etwa 1 MW/m²).

Diese Ergebnisse stimmen in etwa überein mit den Befunden genauerer Rechnungen von R. Siegel [146]. Er findet für Schaufeln, die mit einer 250 μm dicken WDS versehen sind und einer Schwarzkörperstrahlung von 2000 K heißen Brennkammern ausgesetzt sind, eine Verringerung des Temperaturgradienten von etwa 1/8 im Vergleich zur den Rechnungen ohne Strahlung. Der konvektive Wärmefluss liegt hier bei etwa 1.25 MW/m².

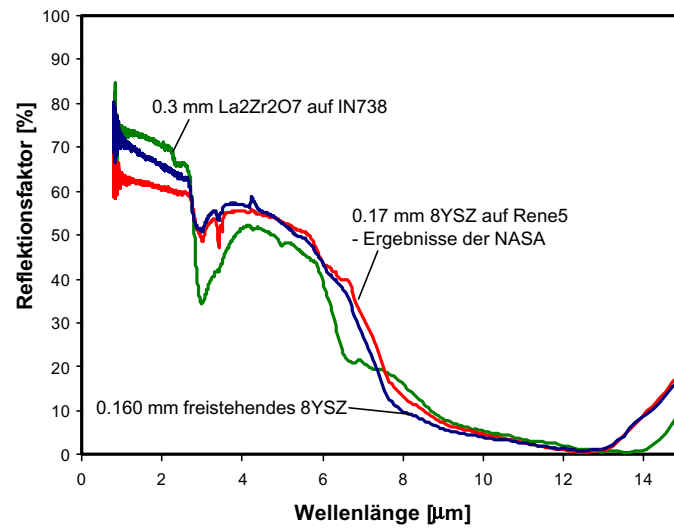
Zusätzlich fällt aber besonders bei hohen Temperaturen noch eine andere Art der Strahlungsleitung ins Gewicht. Dieser Beitrag wird durch die merkliche Strahlung der Wärmedämmschicht selber verursacht. Aufgrund des Temperaturgradienten strahlt eine Ebene der Schicht im heißen Bereich mehr in den kühleren Bereich als umgekehrt. Für diesen Prozess kann man näherungsweise eine thermische Leitfähigkeit berechnen, die aber in diesem Fall temperaturabhängig ist [147,148]:

$$k_{rad} = \frac{16}{3(a + \sigma_s)} \sigma_{Strahl} n^2 T^3 \quad 21$$

wobei a und σ_s der Absorption- bzw. Streukoeffizient, $\sigma_{Strahl} = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2/\text{K}^4$ die Stefan-Boltzmann-Konstante, n der Brechungsindex und T die Temperatur sind. Wählt man $a = 30/\text{m}$, $\sigma_s = 10000/\text{m}$ und $n = 1.58$ [146], ergibt sich bei 1400°C ein Wert von $k_{rad} = 0.35 \text{ W/m/K}$. Dieser Wert liegt nahe bei dem Wert für plasmagespritzte YSZ-Schichten (etwa 1 W/m/K) und man erwartet dem gemäß einen starken Einfluss der Strahlung bei hohen Temperaturen. Detaillierte Rechnungen von Siegel ergeben für eine WDS mit einem Temperaturgefälle von etwa 1380°C an der Oberfläche auf 1050°C an der Substratgrenzfläche eine Erhöhung der Substrattemperatur von etwa 20K bei etwa gleichbleibender Oberflächentemperatur bei Berücksichtigung der Strahlung. Tendenziell liegen die Ergebnisse damit eher etwas niedriger als die Abschätzungen nach Gleichung 21. Dies kann sicher auch daran liegen, dass die Voraussetzung zur Beschreibung der Strahlungswärmeleitung über einen Koeffizienten gemäß Gl. 21, nämlich kleine Temperaturänderungen über die freie Weglänge der Strahlung, nicht mehr ideal erfüllt ist. Außerdem soll auf die Unsicherheiten bei den Materialparametern hingewiesen werden, die sicher auch bei den genaueren Rechnungen zu einem erheblichen Fehler führen. Trotzdem zeigen die Ausführungen, dass für höchste Anwendungstemperaturen der Einfluss der Strahlung nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Neue Wärmedämmschichten aus Materialien mit reduzierter Wärmeleitfähigkeit bieten natürlich auch bei hohen Temperaturen noch Vorteile in Bezug auf die thermische Isolierung gegenüber YSZ. Es ist jedoch nach dem vorab Gesagten zu beachten, dass dieser Vorteil mit zunehmendem Strahlungsanteil kleiner wird. Mögliche Ansätze zur Verbesserung der Materialien sind die Verwendung dickerer Schichten, die Dotierung von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ durch Streu- oder Absorptionszentren oder die Verwendung von Materialien mit besseren optischen Eigenschaften.

a)



b)

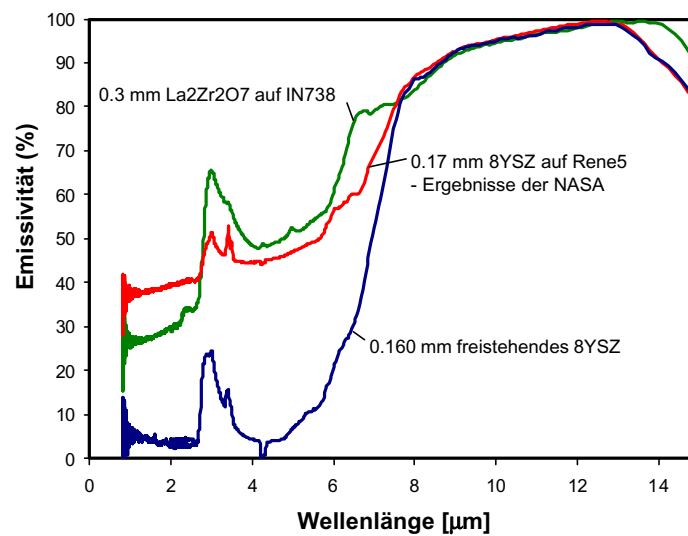
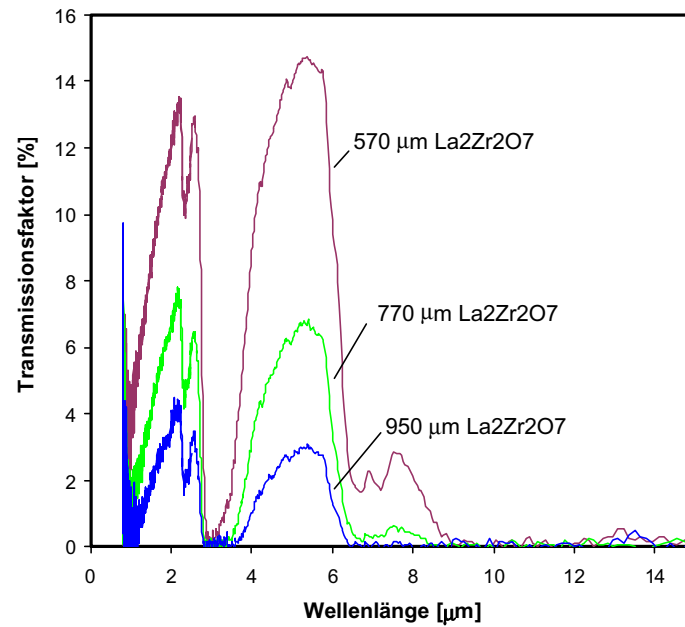


Abbildung 29 Transmissionsfaktor (a) und Emissivität (b) für eine freistehende, plasma-gespritzte 8YSZ-Schicht sowie eine $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – Schicht auf IN738. Zusätzlich sind noch NASA-Resultate zu 8YSZ– Schichten auf Rene 5 angegeben.

a)



b)

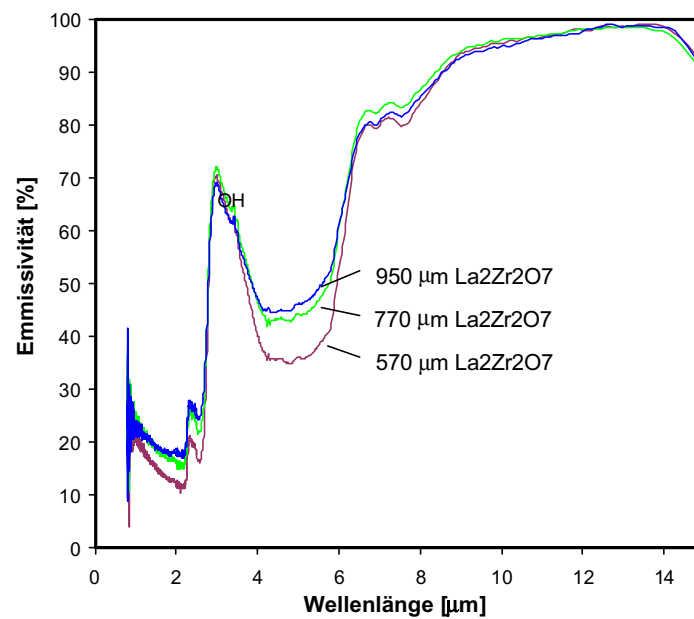


Abbildung 30 Transmissionsfaktor (a) und Emmissivität (b) für freistehende, plasma-gespritzte $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten mit verschiedenen Dicken.

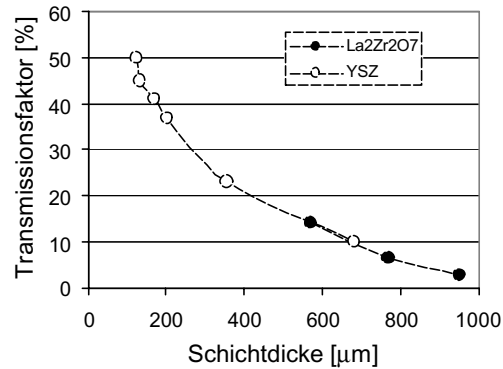


Abbildung 31 Transmissionsfaktoren für freistehende YSZ- und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten beim Maximum der Transmission bei 5 – 6 μm .

6.3.7 Weitere Eigenschaften

Bei einigen neuen Wärmedämmschichtmaterialien wurden an verdichteten Proben mechanische Eigenschaften über Vickers-Eindruckverfahren ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Zusätzlich sind noch Energiefreisetzungsdaten aus der Literatur für plasma-gespritzte WDS-Systeme aus Perowskiten, Pyrochloren und Spinellen aufgeführt. Die Energiefreisetzungsrate G lässt sich für den ebenen Spannungszustand einfach in die Bruchzähigkeit K_{Ic} umrechnen [149]:

$$K_{Ic}^2 = G_{Ic} E \quad (22)$$

Trotz der möglichen Umrechnung ist ein direkter Vergleich zwischen den Literaturwerten und den hier primär für $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ gefundenen Zähigkeitswerten nur begrenzt möglich, da in dieser Arbeit dichte Körper gemessen wurden und in der Literaturarbeit poröse Schichten. Als wesentliche Feststellung kann, wie bereits in Kap. 5.3 dargelegt, zusammengefasst werden, dass die neuen Materialien in ihrer Zähigkeit eher schlechter als das Standardmaterial YSZ sind. Damit einher sollte auch ein schnelleres Versagen durch das häufig in Wärmedämmschichtsystemen beobachtete Risswachstum nahe der Grenzfläche gehen. Entsprechend ist es demnach günstig, Zweilagensysteme zu verwenden mit dem zäheren YSZ am Interface und dem temperaturstabilen neuen Material als zweite Lage (s. Kap. 5.3).

Material	Elastizitätsmodul E [GPa]	Vickers-härte [GPa]	Bruchzähigkeit K_{Ic} [MPa m ^{1/2}]	K_{Ic}^2/E [J/m ²]	Energiefreisetzungsrate G_{Ic} bezogen auf YSZ ([142])
YSZ (7-8 Gew.-% Y_2O_3)	210 +/- 10	13 +/- 1	1-2 (t` Phase)	4.8 -19	1
BaZrO ₃	181 +/- 11	11.1 +/- 1.9	-*	-	
La ₂ Zr ₂ O ₇	175 +/- 11	9.9 +/- 0.4	1.1 +/- 0.2	6.9	
Nd ₂ Zr ₂ O ₇	162 +/- 11	13.2	0.68 +/- 0.05	6.9	
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	169 +/- 11	10.9	0.56 +/- 0.18	6.9	
Perowskite					0.6 – 0.8
Pyrochlore					0.05 – 0.25
Spinelle					0.35 – 0.6

Tabelle 12 Mechanische Kennwerte einiger neuer Wärmedämmschichtmaterialien sowie von YSZ.

*Messung nicht möglich aufgrund von Rissbildung in Umfangsrichtung.

6.4 Diskussion der Eigenschaften

6.4.1 Diskussion der Wärmeleitfähigkeit

Perowskite

Die Daten der thermischen Leitfähigkeit der 3 untersuchten Perowskite liegen für SrZrO₃ und LaYbO₃ dicht bei einander, während die Werte für BaZrO₃ etwa doppelt so hoch liegen. Das Verhältnis der kovalenten Radien und damit der Toleranzfaktoren ist für alle drei Verbindungen unterschiedlich (s. Tabelle 7), so dass diese Größe nicht primär die Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Das relativ niedrige Verhältnis für die beiden ersten beiden Verbindungen führt jedoch dazu, dass diese nicht in der kubischen, sondern in einer orthorhombischen Struktur kristallisieren (s. Tabelle 9). Als wahrscheinliche Erklärung für die niedrige thermische Leitfähigkeit von SrZrO₃ und LaYbO₃ im Vergleich zum BaZrO₃ ist daher die orthorhombische Struktur mit im Vergleich zur kubischen Struktur geringerer Symmetrie anzusehen.

Dotierte Pyrochlore

Im Weiteren soll untersucht werden, inwieweit die Modellvorstellungen zur Wärmeleitfähigkeit von dotierten Pyrochloren das tatsächliche Materialverhalten beschreiben können. Eine genaue Kenntnis des Einflusses der Dotierung auf thermische Leitfähigkeit und Ausdehnung bei den Materialien mit Pyrochlorstruktur sollte eine gezielte weitere Optimierung der Materialien ermöglichen.

Für die Vorhersage des Einflusses der Dotierung wurden die Modellvorhersagen zuerst an die experimentellen Ergebnisse des reinen La₂Zr₂O₇ angepasst. Eine sehr gute Beschreibung der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit von reinem La₂Zr₂O₇ ergab sich dabei bei einer Erhöhung

des Faktors B aus Gleichung (3) um einen Faktor 3. Eine Abweichung zwischen Experiment und Theorie um den Faktor 3-4 wurde auch in anderen Materialien gefunden [23]. Der Einfluss anderer Verunreinigungen und Defekte im $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ wurde durch einen additiven Term in Gleichung (4) berücksichtigt. Der Wert war 0.386 (K m) / W . Der zur Abschätzung der Debye-Temperatur benötigte Schmelzpunkt lag für die Materialien, für die er bestimmt wurde, nahe bei 2300°C (s. Tabelle 9). Dieser Wert wurde bei allen Berechnungen verwendet.

Ein Vergleich der experimentell und rechnerisch bestimmten Wärmeleitfähigkeiten der dotierten Materialien erfolgte bei 800°C . Dies war die höchste Messtemperatur, bei der noch keine messtechnischen Einflüsse zu erwarten waren. Der Vergleich zeigte, dass der Einfluss der Masse- bzw. Radiendifferenzen in Gleichung (4) und (5) überschätzt wurde. Nach Abeles [26] wird der Faktor η in Gleichung 5 auch eher als anzupassender phänomenologischer Faktor angesehen. Eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ergab sich in der vorliegenden Arbeit mit einem zusätzlichen Faktor von 0.13. Dabei ist zu erwähnen, dass die Massendifferenz einen untergeordneten Einfluss hat, d.h. die Radiendifferenz bestimmt die Wärmeleitfähigkeit. Setzt man den Faktor η auf Null und erhöht den Vorfaktor in Gleichung 5 für die Massendifferenz, so dass der bestmögliche Fit an die experimentellen Daten erfolgt, muss ein recht hoher Faktor von 39 verwendet werden. Der Fit berücksichtigt nicht die Daten für die Dy-dotierte Probe (s. Diskussion weiter unten). In diesem Fall ist die Summe der quadratischen Abweichung um etwa einen Faktor 2.5 kleiner als im ersten Fall. Es lässt sich mit den vorliegenden Daten nicht entscheiden, welche Beschreibung tatsächlich die adäquate ist. Es wird im Folgenden zur Beschreibung der letztgenannte Zusammenhang unter Vernachlässigung der Radiendifferenzen verwendet.

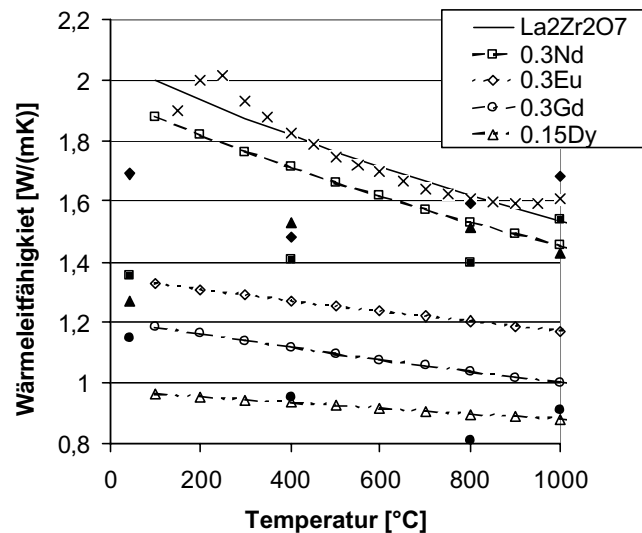


Abbildung 32 Vergleich zwischen Experiment und Modellvorhersage. Geschlossene Symbole bzw. x für $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ zeigen experimentelle Befunde.

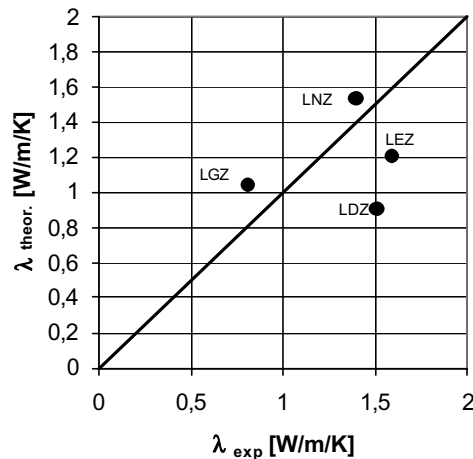


Abbildung 33 Vergleich der experimentellen Wärmeleitfähigkeiten mit den Modellvorhersagen bei 800°C.

In Abbildung 32 sind experimentelle Befunde und Modellvorhersagen gegenübergestellt. Die Abweichungen bei niedrigen Temperaturen weisen darauf hin, dass die Temperaturabhängigkeit der dotierten Materialien schwächer zu sein scheint als die des reinen $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Jedoch können die Abweichungen bei niedrigen Temperaturen auch durch die zu geringen Werte bei der Messung der spezifischen Wärme in der Nähe der Raumtemperatur verursacht werden (Kap. 6.3.3).

In Abb. 67 sind die Theorie-Werte bei 800°C, für die der Fit ermittelt wurde, den experimentellen Befunden gegenübergestellt. Die größten Abweichungen ergeben sich für $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ mit 15% Dy – Zusatz. Hier liegt der 800°C Wert bei 1.56 W/(mK), wohingegen die Theorie Werte unter 1 W/(mK) vorhersagt. Die Erklärung ist wohl in einer Phasenumwandlung der Pyrochlor- in eine Defektfluoritstruktur bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 400 °C zu suchen. Bei dieser Verbindung musste der Dy-Anteil bereits gesenkt werden, da sich sonst auch bei Raumtemperatur eine Defektfluoritstruktur einstellt. D.h. die Dy-Dotierung destabilisiert die Pyrochlorstruktur (s. auch Tabelle 8), so dass ein Übergang in die Defektfluoritstruktur bei niedrigen Temperaturen als Erklärung für die ungewöhnlich hohe Wärmeleitfähigkeit plausibel erscheint. Dies würde auch den starken Anstieg der Wärmeleitfähigkeit von etwa 1.3 bei Raumtemperatur auf über 1.5 W/(mK) bei 400°C erklären. Vorausgesetzt wird dabei natürlich, dass die Defektfluorit- gegenüber der Pyrochlorstruktur eine höhere Wärmeleitfähigkeit besitzt. Der Vergleich der Wärmeleitfähigkeit von YSZ (auch Fluoritstruktur) im Vergleich zum $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ legt diesen Schluß nahe.

Betrachtet man das Temperaturverhalten der Eu-dotierten Probe (Abb.32), erkennt man bereits bei 800 °C einen Anstieg der Werte. Dies deutet auch für diese Verbindung auf einen zu hohen experimentellen Wert (s. Diskussion in Kap.6.3.2), was ebenfalls den Fit in Abb. 33 verbessern würde.

Die ermittelten Fitfunktionen ermöglichen nun auch, die thermische Leitfähigkeit von anderen dotierten Pyrochloren abzuschätzen und so in Zukunft die Optimierung der Materialien zu vereinfachen.

Nicht dotierte, reine $A_2B_2O_7$ -Verbindungen

Geht man davon aus, dass - ähnlich wie bei den oben diskutierten Dotierungen - auch bei den reinen Verbindungen Massendifferenzen (bzw. Ionenradiendifferenzen) die Wärmeleitfähigkeit beeinflussen, sollten die Verbindungen mit Pyrochlorstruktur und Zr auf dem B-Platz, d.h. $La_2Zr_2O_7$, $Nd_2Zr_2O_7$ und $Gd_2Zr_2O_7$, eine abfallende Wärmeleitfähigkeit in dieser Reihenfolge erwarten lassen. Die niedrige Wärmeleitfähigkeit von $Nd_2Zr_2O_7$ passt jedoch nicht ganz in dieses Schema. Die erhöhte Wärmeleitfähigkeit von $La_2Hf_2O_7$ im Vergleich zum $La_2Zr_2O_7$ passt wieder ins Bild, da die Massendifferenzen im $La_2Hf_2O_7$ kleiner sind. Die Wärmeleitfähigkeiten als Funktion der reziproken Massendifferenzen zum Quadrat, dies entspricht der in Gleichung (5) angegebenen Abhängigkeit, sind in Abbildung 34 aufgetragen. Es ist im Rahmen der Messfehler eine Übereinstimmung zwischen den Datenpunkten und der eingezeichneten Gerade zu erkennen.

Abschließend soll hier noch die niedrige Wärmeleitfähigkeit von $La_2Ce_2O_7$ (Tabelle 11) erwähnt werden. Diese ist ungewöhnlich, da $La_2Ce_2O_7$ zum einen in der Defektfluoritstruktur kristallisiert, die eine höhere Wärmeleitfähigkeit aufweisen sollte. Zum anderen ist die Massendifferenz im Kationengitter sehr klein, was auch eher für eine hohe Wärmeleitfähigkeit spricht. Die auf dichte Proben zurückgerechneten Werte in Tabelle 11 sind jedoch mit einem erheblichen Fehler behaftet, da die Proben eine hohe Porosität aufwiesen. Weitere Untersuchungen an dichteren Proben sind notwendig.

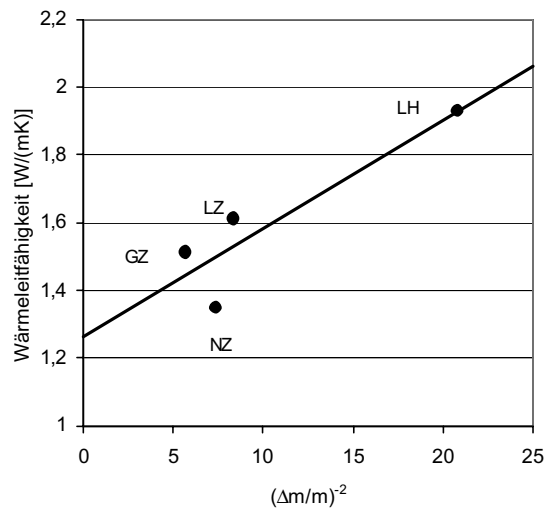


Abbildung 34 Wärmeleitfähigkeiten aus Tabelle 11 für einige reine $A_2B_2O_7$ -Verbindungen mit Pyrochlorstruktur als Funktion der reziproken Massendifferenz zum Quadrat.

6.4.2 Diskussion der thermischen Ausdehnung

Wie in Kapitel 2.2 ausgeführt, sollte in einer ersten Näherung der Ausdehnungskoeffizient proportional zur spezifischen Wärme sein. Zur Überprüfung dieser Annahme sind in Abbildung 35 deshalb die thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der spezifischen Wärme aufgetragen. Eine gewisse Abhängigkeit lässt sich erkennen, jedoch ist die Streuung sehr stark. Besonders für die dotierten Materialien mit Pyrochlorstruktur ist kein Anstieg des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit der spezifischen Wärme zu erkennen, sondern eher eine Abnahme. Versucht man zusätzlich die in Gleichung 12 aufgeführte Kompressibilität über die Bindungsenergie zu berücksichtigen (Tabelle 8), erhält man jedoch keine verbesserte Beschreibung. Dies lässt sich aus der Tatsache erklären, dass die in Tabelle 8 angegebenen Bindungsenergien für Ln-O-Bindungen nicht die Struktur berücksichtigen und deshalb die Kompressibilität des Gitters mit dieser Größe nur unzureichend beschrieben wird.

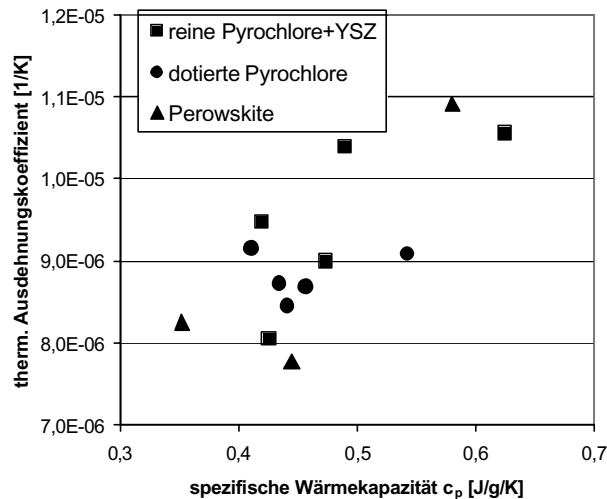


Abbildung 35 Thermischer Ausdehnungskoeffizient aufgetragen als Funktion der spezifischen Wärmekapazität (jeweils bei 800°C).

Ein anderer Ansatz ist, die Kompressibilität über die Stabilität des Gitters abzuschätzen. Dazu bieten sich die in Tabelle 8 aufgetragenen Ionenradien an. Wie oben diskutiert wurde, dürfen die Ionen auf den A-Plätzen der Pyrochlorstruktur eine gewisse Größe nicht unterschreiten, um einen Übergang in die Defektfluoritstruktur zu vermeiden. Aus Tabelle 8 liegt dieser kritische Radius bei etwa 1,03 Å. In einer ersten Näherung sollte die Kompressibilität proportional zur Abweichung von diesem Radius sein. Entsprechend wurde in Abbildung 36 die thermische Dehnung für die untersuchten Pyrochlormaterialien als Funktion des Quotienten von spezifischer Wärme c_p und Radiendifferenz $\Delta r = r_{\text{ION}} - 1,03 \text{ Å}$ aufgetragen. Die Materialien mit Ausdehnungskoeffizienten von $9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und darüber zeigen nun alle einen Anstieg mit zunehmenden Quotienten. Auch der hohe Ausdehnungskoeffizient des $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ lässt sich mit diesem Ansatz erklären. Die beiden Datenpunkte mit niedrigen Werten sollen nun genauer diskutiert werden. Der niedrigste Wert gehört zum $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dotiert mit 15% Dy. In der Diskussion wurde bereits darauf hingewiesen, dass bei diesem Material wahrscheinlich bei

Temperaturen oberhalb 200°C eine Phasenumwandlung in die Defektfluoritstruktur eintritt. Ein direkter Vergleich mit den Pyrochlormaterialien ist deshalb fragwürdig. Der zweite abweichende Wert gehört zum $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Diese Abweichung ist aber nicht wesentlich größer als der Fehler sowohl der Dilatometermessung von ca. $1\text{--}2 \cdot 10^{-7} \text{ /K}$ (s. die Abweichung zwischen zwei $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Messungen in Abbildung 24) als auch der c_p Messung (ca. 5 % bei Berücksichtigung der Schwankungen der Messungen in Abbildung 26).

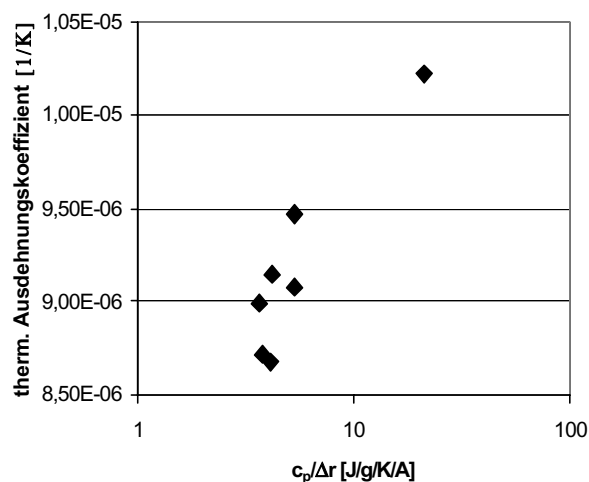


Abbildung 36 Thermischer Ausdehnungskoeffizient von Pyrochlormaterialien als Funktion der spezifischen Wärme geteilt durch die im Text erklärte Radiendifferenz bei 800°C.

6.4.3 Bewertung der Eigenschaften und Auswahl geeigneter Kandidaten

Perowskite

Betrachtet man als wichtige Eigenschaften die Wärmeleitfähigkeit und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, zeigt BaZrO_3 bei beiden Eigenschaften eher ungünstige Werte. LaYbO_3 weist eine günstige Wärmeleitfähigkeit, jedoch auch eine relativ niedrige thermische Dehnung auf. SrZrO_3 zeigt sowohl einen hohen Ausdehnungskoeffizienten im Bereich des Wertes von YSZ als auch eine niedrige Wärmeleitfähigkeit. Jedoch treten in diesem Material Phasenumwandlungen auf, die mit Volumenänderungen und Schädigungen von dichten Proben einhergingen (s. Kap. 6.3.2). Deshalb wurde dieses Material zuerst nicht intensiv weiter betrachtet, sondern stattdessen wurde das Potential der beiden anderen Perowskite weiter untersucht.

Neuere Arbeiten (s. Kap. 7 und 8) zeigten jedoch, dass die Dehnungstoleranz von plasmagespritzten Schichten die Phasenumwandlungen im SrZrO_3 zumindest zum Teil kompensieren können, so dass eine intensivere Untersuchung sinnvoll erschien (s.u.).

Im Bereich der Perowskite erscheinen für zukünftige Arbeiten auch Untersuchungen hinsichtlich einer Dotierung zur Stabilisierung des Gefüges, wie bereits bei den Kathodenmaterialien der Hochtemperaturbrennstoffzelle angewandt, sinnvoll.

Pyrochlore

Alle untersuchten Materialien mit Pyrochlorstruktur zeigen Wärmeleitfähigkeiten, die unter denen von YSZ liegen und damit für eine Anwendung als Wärmedämmschicht günstig sind. Besonders günstig erscheinen $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und die dotierten Pyrochlore. Die thermische Ausdehnung ist ebenfalls besonders günstig bei $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Die anderen Pyrochlore zeigen bis auf $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ akzeptable Werte von etwa $9 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ und besser. $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ besitzt einen deutlich niedrigen Ausdehnungskoeffizienten von etwa $8 \cdot 10^{-6} / \text{K}$.

Der Schwerpunkt der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen liegt auf $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Dieses Material zeigt bereits gute thermo-physikalische Eigenschaften. Zusätzlich wurde auch das Potential von $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ betrachtet. Dotierte Varianten mit den z.T. verbesserten thermo-physikalischen Eigenschaften werden in Zukunft untersucht.

7. Herstellung plasmagespritzter Schichten

7.1 Pulversynthese

Die Pulversynthese zur Herstellung von rieselförmigen Pulvern zum Plasmaspritzen unterscheidet sich nicht von der in Kapitel 6.1 beschriebenen Herstellung. Nur die Menge der hergestellten Pulver liegt mit etwa 500 g bis einige Kilogramm höher, da die Optimierung des Plasmaspritzprozesses größere Mengen erforderlich macht. Dementsprechend sei hier auf Kapitel 6.1 verwiesen.

7.2 Pulverkonditionierung

Zur Untersuchung der verschiedenen Einflussgrößen bei der Pulverkonditionierung über die Sprühtrocknung wurden kommerzielle 8YSZ-Pulver der Firma Tosoh in Ethanol verwendet. Die Pulverkonditionierung über den Sprühtrocknungsprozess erfordert den Einsatz optimierter Suspensionen, d.h. Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt bei gleichzeitig möglichst niedriger Viskosität. Eine Möglichkeit, die Suspensionseigenschaften zu verbessern, ist die Verwendung von Dispergiermitteln, wobei deren Konzentration optimiert werden muss. Dazu wurde zum einen ein wichtiges Charakteristikum einer Suspension, das Zetapotential, untersucht. In Abbildung 37 ist das Zetapotential von Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 65 Gew.-% YSZ in Abhängigkeit vom PEI-Gehalt aufgetragen.

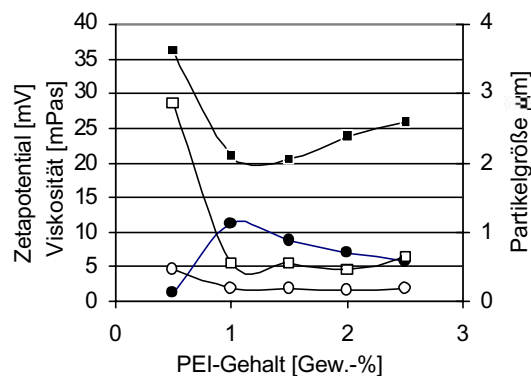


Abbildung 37 Einfluss des PEI-Gehalts auf Zetapotential (●), Viskosität (■) und Partikelgröße (gemessen mit Fritsch analysette (○) bzw. UPA200 ()).

Zusätzlich ist noch die Viskosität sowie die Partikelgröße aufgetragen. Die Partikelgröße wurde sowohl über die Laserbeugung als auch über die Photokorrelationstechnik gemessen. In beiden Fällen mussten die Suspensionen zur Messung verdünnt werden. Die Absolutwerte der Partikelmessungen zeigen deutliche Abweichungen, ein Phänomen, das auch bei anderen Systemen beobachtet wurde. Jedoch ist der prinzipielle Verlauf ähnlich. Es zeigt sich eine starke Abnahme des Partikeldurchmessers bei Erhöhung des Dispergiermittelgehaltes von 0,5 Gew.-% auf 1 Gew.-%, was auf eine bessere Dispergierung schließen lässt. Gleichzeitig findet man einen deutlichen Anstieg des Zetapotentials, d.h. die interpartikulären, abstoßenden Kräfte steigen an, was die bessere Dispergierung erklärt. Auch die Abnahme der Viskosität lässt sich damit erklären. Bei höheren

Konzentrationen über 1.5 Gew.-% nimmt die Viskosität wieder zu und das Zetapotential sinkt entsprechend. Ein Optimum liegt bei 1 bis 1.5 Gew.-% PEI. Gewählt wurde für die weitere Optimierung 1.5 Gew. % PEI.

Zur Optimierung des Sprühtrocknungsprozesses wurden Schlicker mit 80 Gew.-% YSZ eingesetzt. Die Schlickereigenschaften sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Erwartungsgemäß steigt die Viskosität im Vergleich zu den Suspensionen mit 65 Gew.-% YSZ. Zetapotential und Partikelgrößen sind vergleichbar mit den in Abbildung 37 angegebenen Werten.

Pulver	Feststoff- gehalt [Gew.-%]	PEI- Gehalt [%]	Viskosität [mPas]	d50 Analysette [µm]	d50 UPA [µm]	Zeta- Potential [mV]	Leitfähig- keit [S/m]	pH- Wert
8YSZ	80	1,5	60,1	0,17	0,508	9,72	0,00655	10,8

Tabelle 13 Eigenschaften eines 8YSZ Schlickers auf Ethanol-Basis.

Beim Sprühtrocknungsprozess wurden nun eine Reihe von Verfahrensparametern variiert und deren Einfluss auf die Größe der Granulate sowie deren Klop- und Schüttdichte untersucht. Für das Plasmaspritzen wird bei dem von uns verwendeten Sprühtrockner die sogenannte Turmfraction, die im Sprühturm selbst gesammelt wird, genutzt. Zusätzlich werden aus dem Gasstrom, der aus dem Sprühturm strömt, Pulver in einem Zyklon abgeschieden. Diese sind aber naturgemäß feiner, da primär solche Partikel über den Gasstrom transportiert werden. Sie sind meist für das Plasmaspritzen ungeeignet. Dementsprechend wurde auch der Anteil der Turmfraction, der ein Maß für die Effektivität des Sprühtrocknungsprozesses ist, bestimmt.

Die Größe der Granalien, die sich beim Sprühtrocknungsprozess bilden, wird wesentlich durch die in der Zweistromdüse gebildeten Tröpfchen bestimmt. Deren Größe lässt sich über die Kim – Marshall-Gleichung abschätzen [150]:

$$d_{50} = 5356 \frac{\sigma^{0.4} \eta_L^{0.32}}{(v_{rel}^2 \rho_G)^{0.57} A_G^{0.36} \rho_L^{0.16}} + 3436 \left(\frac{\eta_L^2}{\rho_L \sigma} \right)^{0.17} \frac{1}{v_{rel}^{0.54}} \left(\frac{1}{M_R} \right)^m \quad (14)$$

wobei d_{50} der Durchmesser unterhalb dem 50 Gew.-% der Pulverteilchen liegen, σ die Grenzflächenspannung, η_L die Viskosität der Flüssigkeit, $\rho_{G/L}$ die Gas/Flüssigkeitsdichte, v_{rel} die Relativgeschwindigkeit der Gase und der Flüssigkeit an der Düse, A_G der Gasaustrittsquerschnitt der Düse und M_R das Verhältnis des Flüssigkeitsmassenstromes von Gas zu Flüssigkeit sind und $m = 1$ für $M_R < 3$ und $m = 0.5$ für $M_R > 3$ ist. Daraus ergibt sich die Bedeutung der im Folgenden untersuchten Parameter auf die Granaliengröße.

In Abbildung 38 sind eine Reihe der Partikelparameter als Funktion der Fördermenge dargestellt. Eine Erhöhung der Fördermenge von 25 ml/min auf 75 ml/min hat eine deutliche Erhöhung der Granaliengröße von 27 auf 37 µm zur Folge. Verstanden werden kann dies, wenn man den Tröpfchenbildungsprozess in einer Zweistromdüse betrachtet. Bei höherer Fördermenge wird mehr Suspension gefördert, bevor es zur Tröpfchenbildung kommt. Dementsprechend sind die Tröpfchen

größer, die Partikelgröße steigt entsprechend. Dies ist auch in Abbildung 38 zu erkennen. Gleichzeitig steigt mit höherer Fördermenge auch der Anteil der Turmfraction, da der Anteil der feinen Partikel abnimmt. Auch die Größe der im Zyklon abgeschiedenen Granalien steigt, jedoch sind diese mit einer mittleren Größe unter $10\ \mu\text{m}$ nicht für den Plasmaspritzprozess geeignet. Meist werden diese Feianteile wieder in Suspension gebracht und ein zweites Mal sprühgetrocknet. Sowohl Schütt- als auch Klopfdichte bleiben mit etwa $1.56\ \text{g/cm}^3$ (26 % TD) bzw. $1.82\ \text{g/cm}^3$ (30%TD) annähernd konstant. Bei gleicher Dichte der Granalien würde man einen leichten Anstieg der Schütt- und Klopfdichten mit zunehmender Größe erwarten. Die durch den Sprühtrocknungsprozess entstehenden Granalien sind jedoch innen hohl (s. Abbildung 39). Es ist möglich, dass die größeren Partikel auch relativ gesehen einen größeren Hohlraum haben und damit die Dichte leicht absinkt. Eine quantitative Untersuchung ist aufwändig und wurde nicht durchgeführt. Statt dessen wurde die Partikelgröße als wesentliches Kriterium für eine gute Förderbarkeit beim Plasmaspritzen angesehen und damit eine hohe Förderrate beim Sprühtrocknen als günstig angesehen. Höhere Förderraten als $75\ \text{ml/min}$ sind mit der eingesetzten Anlage nicht sinnvoll, da die Trocknung der Partikel nur noch unvollständig ist und die feuchten Granalien zunehmend an der Turmwand kleben.

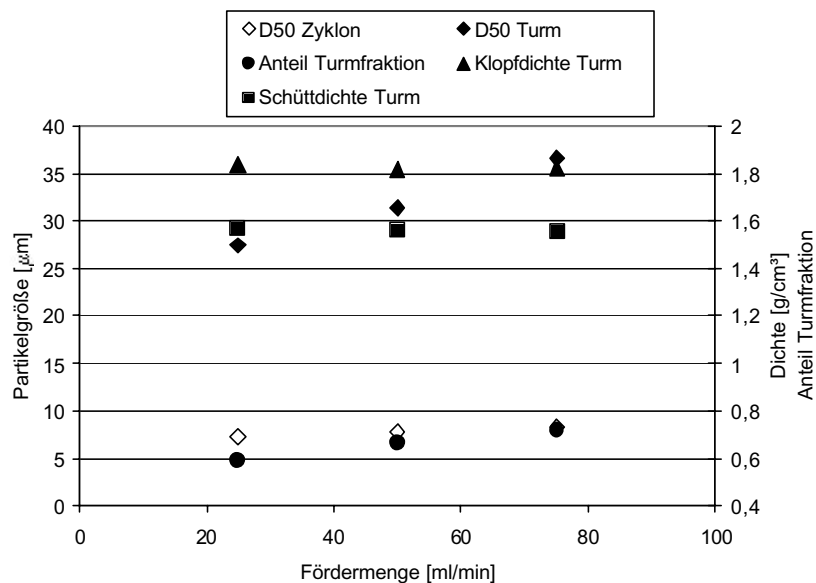


Abbildung 38 Einfluss der Fördermenge auf die Partikelgröße, die Schütt- und Klopfdichte sowie den Anteil der Turmfraction beim Sprühtrocknen einer 80 Gew.-% 8YSZ Suspension auf Ethanolbasis.

Als weiterer wichtiger Parameter wurde der Feststoffgehalt der Suspension untersucht. Man beobachtet einen Anstieg von Granaliengröße und Turmanteil mit zunehmendem Feststoffgehalt. Zusätzlich steigt auch die Schütt- und Klopfdichte mit dem Feststoffgehalt an. Die höhere Packungsdichte in der Suspension spiegelt sich also auch in den Granalien wieder. Dies macht den Einsatz hoher Feststoffgehalte besonders wichtig. Dementsprechend wurden Feststoffgehalte über 80 bis zu 86 Gew.-% benutzt, um rieselfähige Pulver herzustellen.

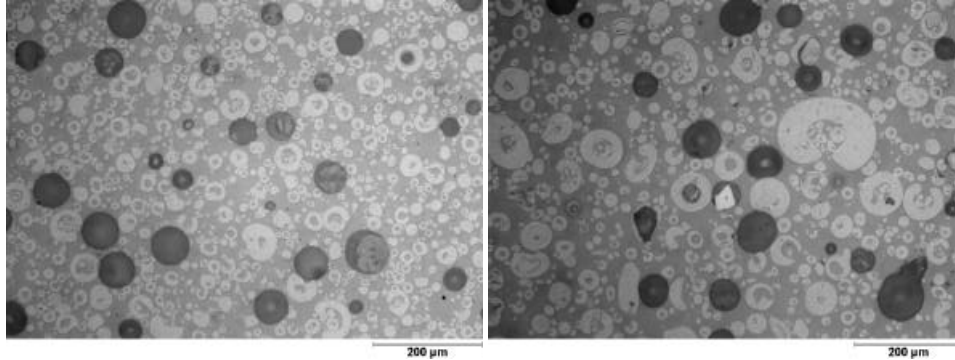


Abbildung 39 Optische Aufnahme von eingebetteten und angeschliffenen sprühtrockneten Granalien aus YSZ, die aus Suspensionen mit 65 Gew.-% (links) und 80 Gew.-% (rechts) Feststoffgehalt hergestellt wurden.

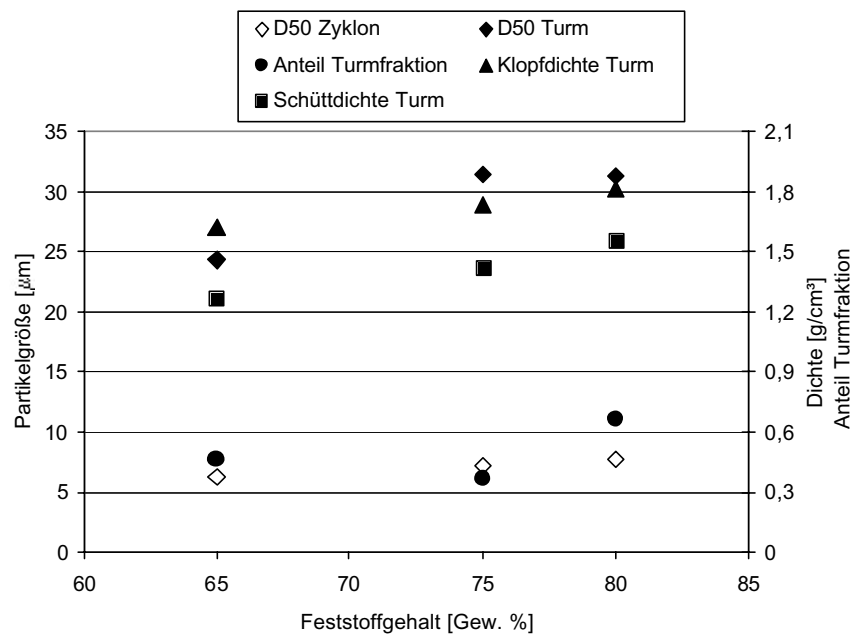


Abbildung 40 Einfluss der Fördermenge auf die Partikelgröße, die Schütt- und Klopfdichte sowie den Anteil der Turmfraction beim Sprühtrocknen einer 80 Gew.-% 8YSZ Suspension auf Ethanolbasis.

Auch der Einfluss der Viskosität auf die Granaliengröße wurde untersucht. Durch Reduzierung des PEI-Gehalts in einer 80 Gew.-% Suspension auf 1.2 Gew.-% wurde die Viskosität auf 380 mPas erhöht. Dies führte auch zu einer Erhöhung des Granaliendurchmessers um ca. 13%. Da damit der Sprühprozess aufgrund der schnelleren Verstopfung deutlich erschwert wurde, kamen jedoch primär niedrig-viskosere Suspensionen zum Einsatz.

Die aus diesen Arbeiten gewonnenen Erkenntnisse waren sehr hilfreich zur Herstellung von sprühgetrockneten Pulvern aus neuen WDS – Materialien.

Als Beispiel für ein sprühgetrocknetes Pulver aus einem neuen Wärmedämmschichtmaterial sind in Abbildung 41 rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines solchen SrZrO_3 Pulvers vor und nach der Temperaturbehandlung für 2 Stunden bei 1300°C abgebildet. Durch diese Temperaturbehandlung schrumpfen die Partikel leicht auf einen Mittelwert von etwa $34\ \mu\text{m}$. Gleichzeitig führt die Ausbildung von Sinterbrücken zwischen den Primärpartikeln in den Sprühgranalien zu einer höheren Festigkeit und zu einer Entfernung des Binders. Der Einfluss der Sinter Temperatur auf die Partikelgröße von sprühgetrockneten Pulvern lässt sich in Abbildung 42 erkennen. Die dort abgebildeten Partikelgrößenverteilungen nach dem Sintern zeigen, dass eine Erhöhung der Sinter Temperatur von 1200°C auf 1300°C noch eine Reduzierung des Grobanteils zur Folge hat, während eine weitere Erhöhung auf 1400°C keine signifikante Veränderung der Partikelverteilung hervorruft.

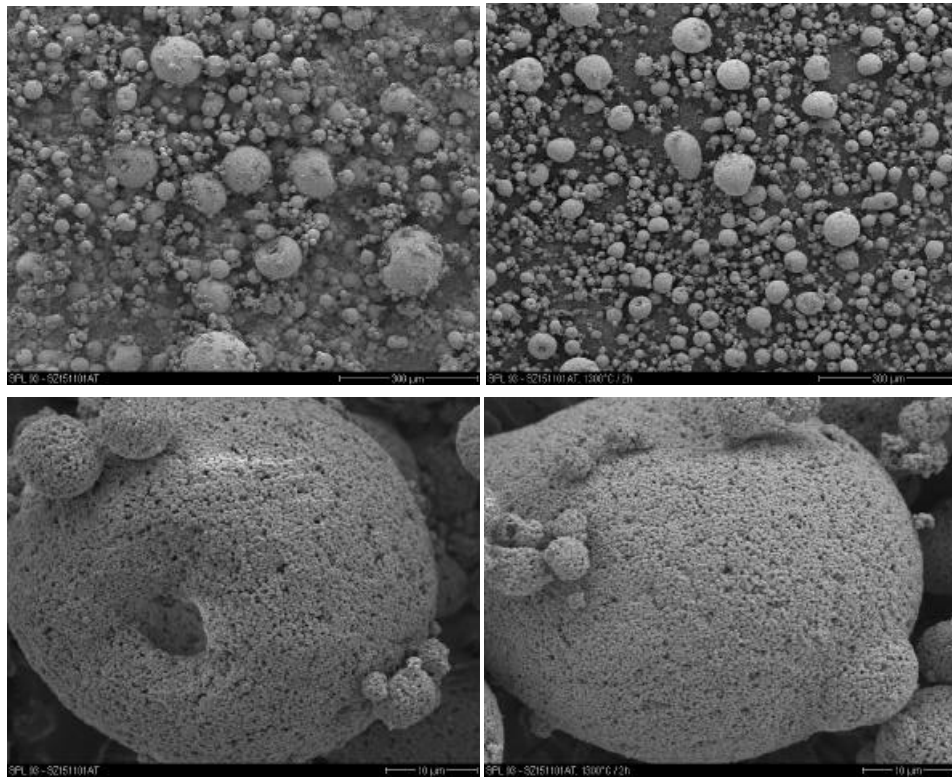


Abbildung 41 Sprühgetrocknetes SrZrO_3 -Pulver, links oben und unten nach dem Sprühtrocknen und rechts entsprechend nach der anschließenden Temperaturbehandlung (1300°C , 2h).

Zwei sprühgetrocknete Pulver aus BaZrO_3 und Nd-dotiertem $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sind in Abbildung 43 wiedergegeben. Zur Herstellung von plasmagespritzten Schichten wurden nur Siebfractionen eingesetzt. Für die Pulverfertigung aus BaZrO_3 wurde nur eine Siebfraction zwischen 45 und $125\ \mu\text{m}$,

für die aus dem Pyrochlor eine zwischen 32 und 90 μm verwendet. Die Pyrochlor-Pulver wurden vor dem Sieben bei 1300°C für 2 Stunden verdichtet.

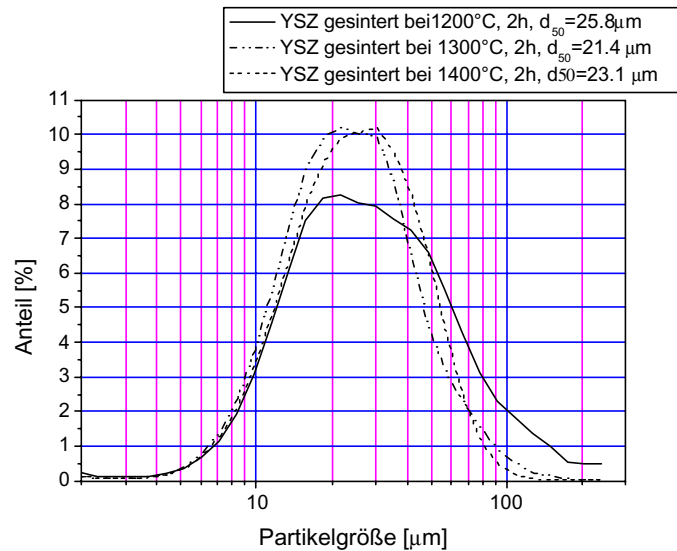


Abbildung 42 Partikelgrößenverteilung von Ausgangspulvern, sprühtrockneten und temperaturbehandelten (1300°C, 2 Stunden) Pulvern.

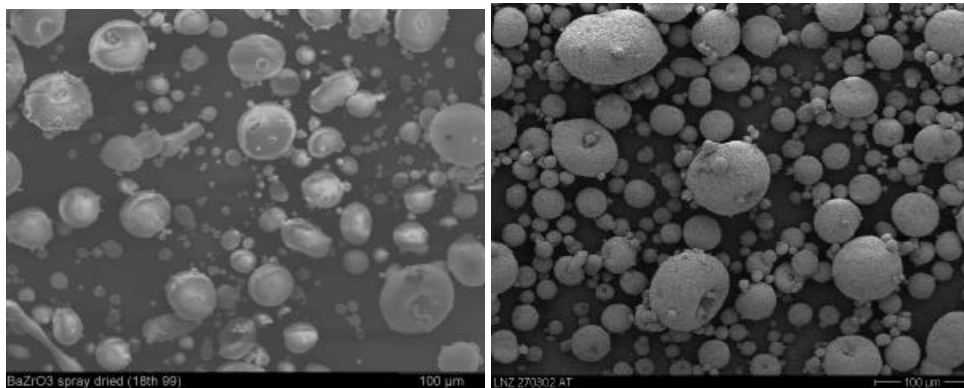


Abbildung 43 Sprühtrocknete und temperaturbehandelte Pulver aus BaZrO_3 (links) und aus einem $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ mit Nd-Dotierung (rechts).

7.3 Schichtentwicklung über das Plasmaspritzen

Wie in Kap. 3.6 dargelegt, werden beim Plasmaspritzen die pulverförmigen Materialien aufgeschmolzen und erstarren rasch nach dem Abscheiden auf dem Substrat. Beim Erhitzen im Plasma kann es dabei zu chemischen Veränderungen, wie dem Abdampfen von Bestandteilen mit höherem Dampfdruck, kommen. Außerdem können sich beim raschen Erstarren Nicht-Gleichgewichtsphasen, wie amorphe Phasen, bilden.

Zur Untersuchung dieser Sachverhalte werden von den Materialien als erstes plasmagespritzte Schichten unter Bedingungen abgeschieden, wie sie auch beim YSZ verwendet werden.

Perowskite:

Bei den Perowskiten zeigt sich, dass einige eine eher geringe Stabilität besitzen.

BaZrO₃

Als extremes Beispiel sei hier BaZrO₃ angeführt. In Abbildung 44 ist der Querschliff einer plasmagespritzten BaZrO₃ – Schicht abgebildet. Der Spritzabstand war 100 mm, der He- bzw. Ar-Fluss 23 bzw. 12 slpm und der Strom 300 A. Pro Übergang wurde bei einer relativen Tellerdrehzahl von 10% etwa 6 µm abgeschieden. Die Mikrostruktur ist ähnlich der von YSZ-Schichten mit den groben Poren im Bereich von 10-100 µm und den feineren Mikrorissen im Submikrometerbereich. Es scheinen jedoch mehr intralamellare Risse aufzutreten, die eventuell durch die geringere Festigkeit des BaZrO₃ im Vergleich zum YSZ erklärt werden können. Außerdem ist die Porosität mit über 30 % deutlich höher als bei Standard-YSZ-Schichten (etwa 12%). Weiter unten wird dies beim SrZrO₃ genauer diskutiert werden.

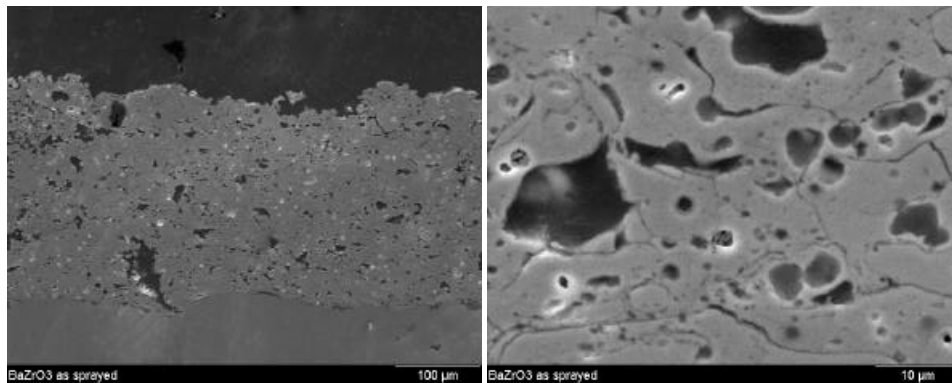


Abbildung 44 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Querschliffs einer BaZrO₃ – Schicht.

In Abbildung 45 finden sich die Röntgendiffraktogramme von BaZrO₃-Pulver sowie von plasmagespritzten Schichten auf Substrat und abgelöst mit Salzsäure. Während beim Pulver nur die reine kubische Perowskitstruktur auftritt, beobachtet man in den gespritzten Schichten sowohl monokline als auch kubische Zirkonoxidphasenanteile. Es ist naheliegend, dass während des Plasmaspritzens und dem damit verbundenen Aufschmelzen der Pulver eine Zersetzung einsetzt. Aus der Literatur ist bei hohen Temperaturen ein hoher Dampfdruck von BaO beim BaZrO₃ bekannt [151]. Das Abdampfen von BaO kann die Bildung von monoklinem ZrO₂ erklären. Noch stärkere Peaks von monoklinem ZrO₂ erkennt man in den mit Salzsäure abgelösten Schichten. Dies zeigt an, dass BaZrO₃ auch stark von Salzsäure angegriffen wird. BaO wird aus der Verbindung herausgelöst, monoklines ZrO₂ bleibt in der Schicht zurück.

Zusammenfassend deuten die Ergebnisse auf die unzureichende thermische und chemische Stabilität von BaZrO₃ hin.

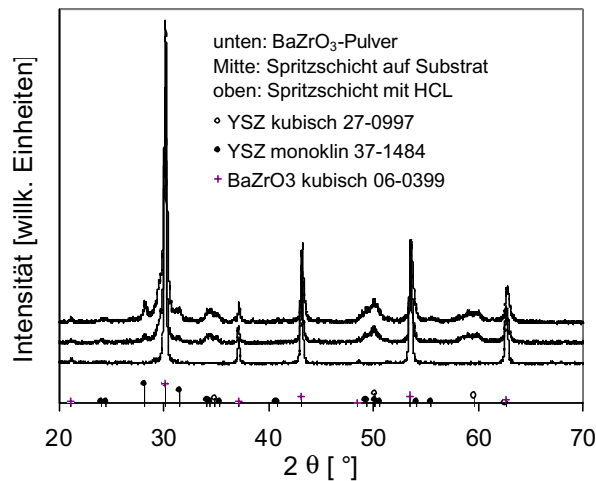


Abbildung 45 Röntgendiffraktogramme von BaZrO₃-Materialien: Pulver (unten), Spritzschicht (Mitte), Spritzschicht mit Salzsäure entfernt (oben). Ebenso sind die wichtigsten Peaks der auftretenden Phasen gekennzeichnet.

SrZrO₃

Als weiteres Beispiel aus der Klasse der Perowskite sei hier SrZrO₃ diskutiert. Es zeigte sich bei diesem Material, dass Schichten über das Plasmaspritzen hergestellt werden konnten. Dieses ist nicht selbstverständlich, da - wie weiter oben diskutiert (Kap. 6.3.2) - SrZrO₃ bei 722 °C eine Phasenumwandlung durchläuft, die zumindest bei dichten Materialien zu Rissbildung und Versagen der untersuchten Proben führte. In Abbildung 46 sind Querschliffe einer SrZrO₃-Schicht (02-033) gezeigt. Die Spritzparameter finden sich in Tabelle 15. Die Schicht wurde auf einem Graphitsubstrat abgeschieden und dieses anschließend durch Erhitzen bei etwa 800°C an Luft entfernt. Es zeigen sich keine ungewöhnlich langen Risse, jedoch große Variationen in der Schichtdicke. Augenscheinlich kann die poröse, mikrorissige Struktur der plasmagespritzten Schichten die Phasenumwandlung ohne gravierende Schädigung ertragen. Ob diese Phasenumwandlung jedoch bei Zyklertests zu Problemen führt, wird weiter unten diskutiert.

In Tabelle 15 sind noch eine Reihe weiterer Plasmaspritz-Parameter wiedergegeben, die zur Herstellung von SrZrO₃ – Schichten verwendet wurden. Bei den Proben 01-485 und 01-486 wurden die Schichten mit Salzsäure abgelöst. Die Schichten 02-213 und 02-214 wurden mit vergleichbaren Prozessparametern hergestellt, zeigten aber deutlich geringere Porositäten (Abbildung 47). Diese Proben wurden auf eine Salzsäure geschichtet, so dass die Schichten mit Wasser abgelöst werden konnten. Die erhöhten Porositäten der mit Salzsäure abgelösten Schichten lassen sich durch den starken Angriff der Säure beim SrZrO₃ erklären. Auffallend ist der relativ geringe Einfluss der Prozessparameter auf die Porosität. Alle Porositäten liegen deutlich über denen der YSZ – Standardschichten (etwa 12 %, s. Abbildung 4). Dabei ist besonders der Feinanteil der Porosität erhöht. In Abbildung 48 sind die Mikrostrukturen der auf Salz gespritzten Schichten zu erkennen. Die Schicht, die mit den kühleren Prozessparametern hergestellt wurde (02-214), erscheint im Gegensatz zu den Befunden der Quecksilberporosimetrie poröser. Eine Erklärung ist, dass der Feinanteil in 02-

214 auf Grund des größeren Porenradius deutlicher in der optischen Mikroskopie-Aufnahme zu Tage tritt. Diese feinen in der Quecksilberporosimetrie deutlich sichtbaren Poren entsprechen in dieser Schicht eher globularen Poren im Gegensatz zu den herkömmlichen YSZ – Schichten, bei denen der Feinanteil den Mikrorissen zugeschrieben werden kann.

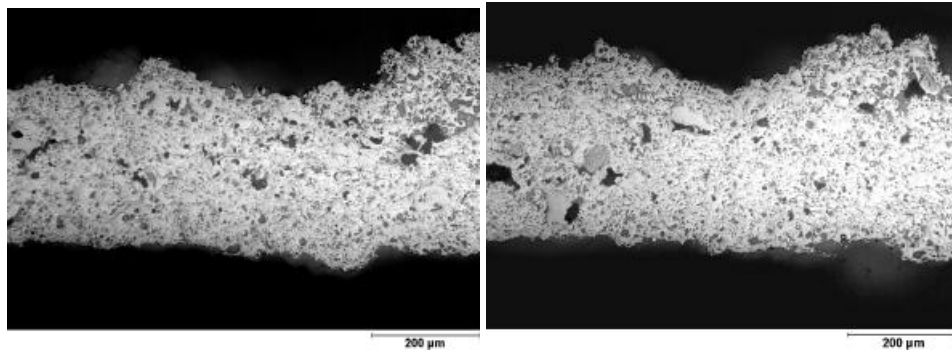


Abbildung 46 Optische Mikroskopie-Aufnahmen eines Querschnitts einer plasmagespritzten SrZrO_3 – Schicht (02-033)

Schicht	Spritz- abstand [mm]	Ar- Gasfluss [slpm]	He- Gasfluss [slpm]	Strom [A]	Auftragsgrad [μm /Zyklus]	Poro- sität [%]	Art der Ablösung
02-33	90	15	18	299	7,5	-	Graphit und Zyklertproben
01-485	90	20	13	299	6,8	23,1	Salzsäure
01-486	150	20	13	269	4	22,3	Salzsäure
02-212	90	15	18	299	7,5	19,5	NaCl- Zwischenschicht
02-213	90	20	13	299	7	18,4	NaCl- Zwischen-schicht
02-214	150	20	13	268	4,5	19,2	NaCl- Zwischen-schicht

Tabelle 15 Zur Herstellung von SrZrO_3 -Schichten verwendete Plasmaspritz-Parameter (relative Tellerdrehzahl 5 %).

Eine weitere ungewöhnliche Eigenschaft der SrZrO_3 -Schichten ist außerdem, dass von den auf Salz gespritzten Schichten diejenige mit den heißesten Prozessparametern hergestellte (02-212) die höchste Porosität, aber auch den höchsten Auftragswirkungsgrad aufweist. Möglicherweise existiert hier ein Zusammenhang mit der weiter unten diskutierten Zersetzung des SrZrO_3 beim Plasmaspritzen. Diese Zersetzung kann besonders bei heißen Spritzparametern dazu führen, dass die Partikel von einer Dampf Wolke aus dem abdampfenden Material (SrO) umgeben sind. Diese Wolke

wirkt möglicherweise der Bildung einer dichten Schicht entgegen. Dies kann die Bildung vieler feiner Poren erklären, die in Abbildung 49 deutlich zu erkennen sind. Dies ist auch ein deutlicher Unterschied zu den YSZ – Schichten, in denen der Feinanteil der Porenverteilung primär Mikrorissen zugeschrieben werden kann.

Auf der anderen Seite gewährleisten die heißen Spritzbedingungen ein gutes Aufschmelzen der Pulver. Damit wird die Umwandlung der kinetischen Partikelenergie in plastische Energie vereinfacht, die Partikel prallen weniger leicht elastisch ab, der Auftragswirkungsgrad steigt.

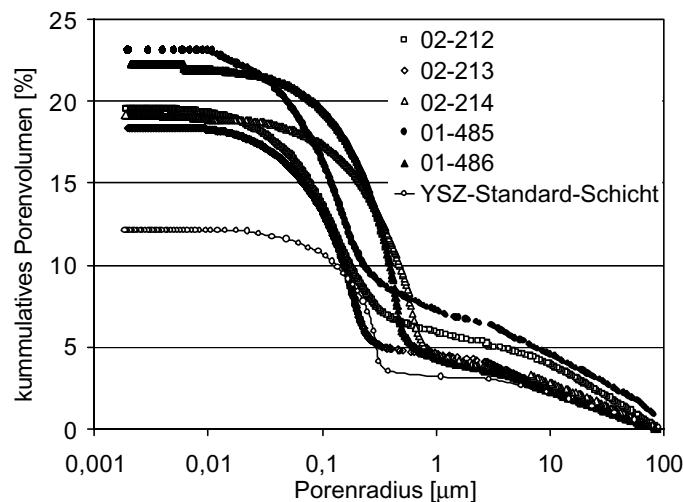


Abbildung 47 Porositätsverteilungen von plasmagespritzten SrZrO_3 -Schichten sowie zum Vergleich einer Standard YSZ-Schicht ermittelt über die Quecksilberporosimetrie.

Die beiden Schichten, die mit eher kalten Prozessparametern (01-486 und 02-214) hergestellt wurden, zeigen beide eine deutliche Verschiebung des Feinanteils hin zu größeren Porenradien. Die mittleren Porenradien in diesem Bereich liegen bei etwa 130 nm für die heißen und bei 300 nm für die eher kalten Spritzbedingungen. Im Vergleich dazu haben die YSZ-Schichten Porenradien von etwa 200 nm im Bereich des Feinanteils (s. Abbildung 47). Dies hat, wie in Kap. 8.4, diskutiert wird einen Einfluss auf das Sinterverhalten der Schichten. Eine mögliche Erklärung für die Verschiebung des Feinanteils hin zu größeren Porengrößen kann die niedrigere kinetische Energie der Partikel sein, die eine schlechtere Verdichtung auch der abdampfenden Gase und damit größere zurückbleibende Poren zur Folge hat. Auf der anderen Seite wird die geringere mittlere Partikeltemperatur bei den kühleren Spritzbedingungen zu einer Reduzierung der abgedampften Gasmenge führen. Dies kann eventuell die relativ niedrigen Porositäten der kühl gespritzten Schichten im Vergleich zu den heiß gespritzten erklären. Sicherlich sind weitere Untersuchungen zur Klärung dieses Phänomens erforderlich.

Wie bereits mehrfach erwähnt, zeigte sich beim SrZrO_3 , dass das Material ähnlich wie BaZrO_3 beim Plasmaspritzen zur Zersetzung neigt. Röntgendiffraktometrie-Ergebnisse belegen, dass das Ausgangs-Pulver im wesentlichen aus orthorhombischem SrZrO_3 besteht, wobei auch einige geringe Bestandteile von kubischem SrZrO_3 vorhanden sind. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

einer SrZrO_3 -Schicht (02-033) im Ausgangszustand sind in Abbildung 50 zu finden. In der plasmagespritzten Schicht erkennt man in der EDX-Analyse zwei unterschiedliche Bereiche. Entsprechende Stellen, an denen EDX-Analysen durchgeführt wurden, sind in Abbildung 50 rechts mit A1, A2 oder B1, B2 gekennzeichnet. Die Ergebnisse der quantitativen Analyse finden sich in Tabelle 16.

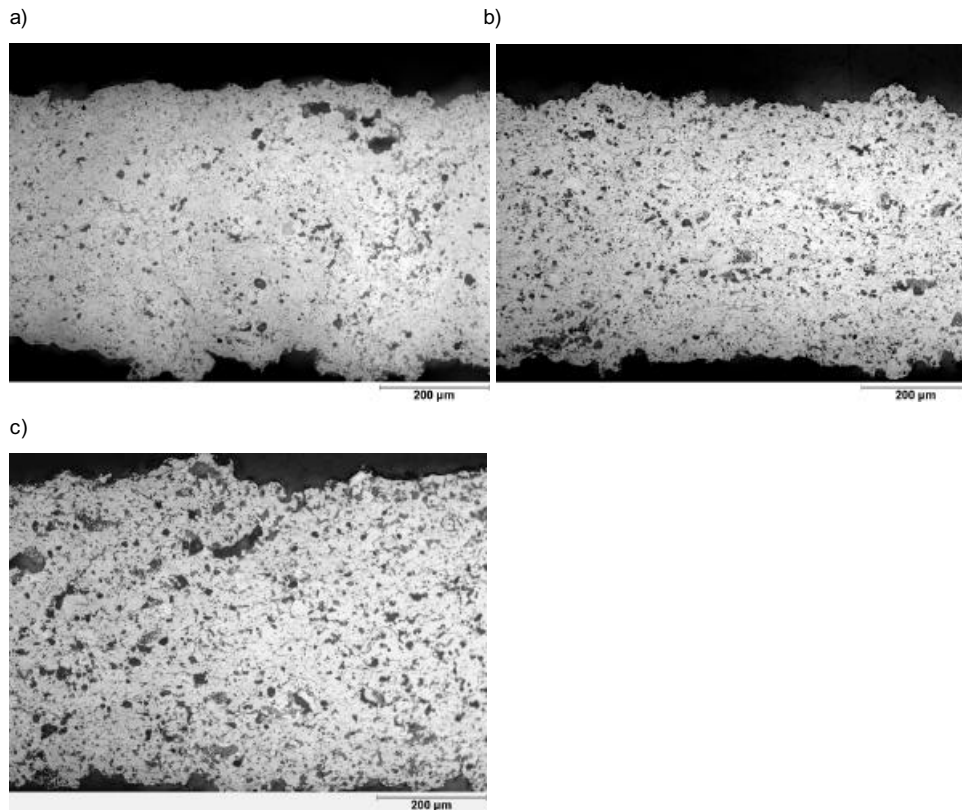


Abbildung 48 Optische Mikroskopieaufnahmen von plasmagespritzten SrZrO_3 – Schichten (a) –c) entsprechend 02-212, 02-213, 02-214).

Berücksichtigt man den relativ hohen Fehler für die quantitative Bestimmung des Sauerstoffs, liegen die Ergebnisse für die Positionen A1 und A2 recht nahe beim stöchiometrischen SrZrO_3 . Diese beiden Positionen liegen im Zentrum von recht großen ehemaligen Pulverpartikeln. Dagegen liegen die Positionen B1 und B2 eher in Bereichen, die aus feineren Partikeln entstanden sind, da dort die Abstände zwischen den Rissen, die die Grenzen des ehemaligen Partikels beschreiben, deutlich kleiner sind. Die Analyse zeigt dort einen erhöhten Zr-Anteil, was auf die Bildung von reinem ZrO_2 hinweist. Die Verteilung dieser Phasen deutet an, dass in besonderem Maße die feinen Partikel SrO verlieren. Dies ist verständlich, da diese Partikel im Plasma am schnellsten aufgeheizt werden.

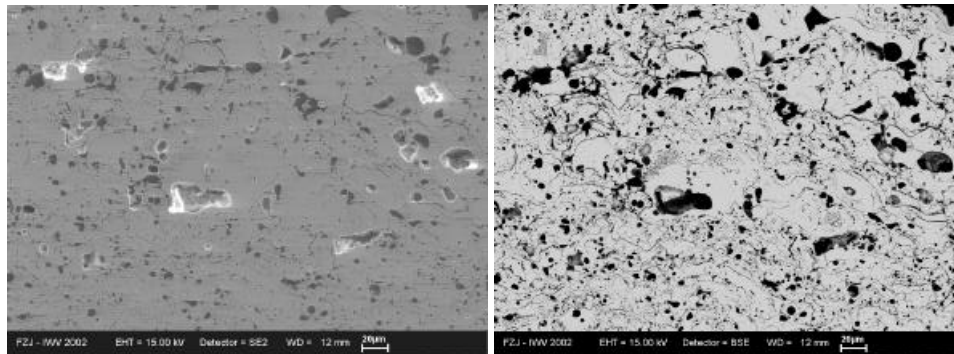


Abbildung 49 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer SrZrO_3 -Schicht (02-033 aus Tabelle 15) im Spritzzustand (links Sekundär-, rechts Rückstreuelektronenaufnahme).

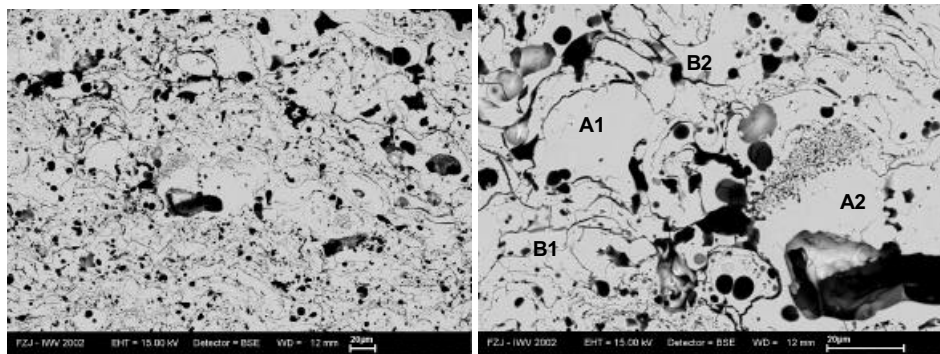


Abbildung 50 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Rückstreue-Elektronen) einer plasmagespritzten SrZrO_3 -Schicht im Spritzzustand. A1, A2, B1, B2 kennzeichnen Stellen, an denen EDX – Analysen durchgeführt werden (Tabelle 16).

Eine Bestätigung findet diese Interpretation, wenn man die Ergebnisse des Elementmappings in Abbildung 51 betrachtet. Besonders stark tritt Sr in größeren, zusammenhängenden Bereichen auf, umgekehrt beobachtet man verstärkt Zr-Anteile in feineren Strukturen. Sauerstoff ist bis auf die Poren homogen verteilt.

Position	Sr	Zr	O
A1	21.0	29.0	50.0
A2	24.3	29.2	46.5
B1	12.3	37.7	50.0
B2	11.0	37.9	51.1
SrZrO_3	20	20	60

Tabelle 16 Quantitative Ergebnisse der EDX-Analysen an den in Abbildung 50 gekennzeichneten Stellen in at.-%.

Die beobachtete Bildung von nicht-stabilisiertem ZrO_2 lässt aufgrund der Phasenumwandlungen ein ungünstiges Zyklieverhalten der Schicht erwarten. Die Ergebnisse für die zyklisierte Schicht werden in Kap. 8.5 diskutiert. Ziel zukünftiger Arbeiten ist es, diese Zersetzungsreaktion durch Optimierung der Prozessparameter beim Plasmaspritzen und der Partikelgrößenverteilung möglichst zu unterdrücken.

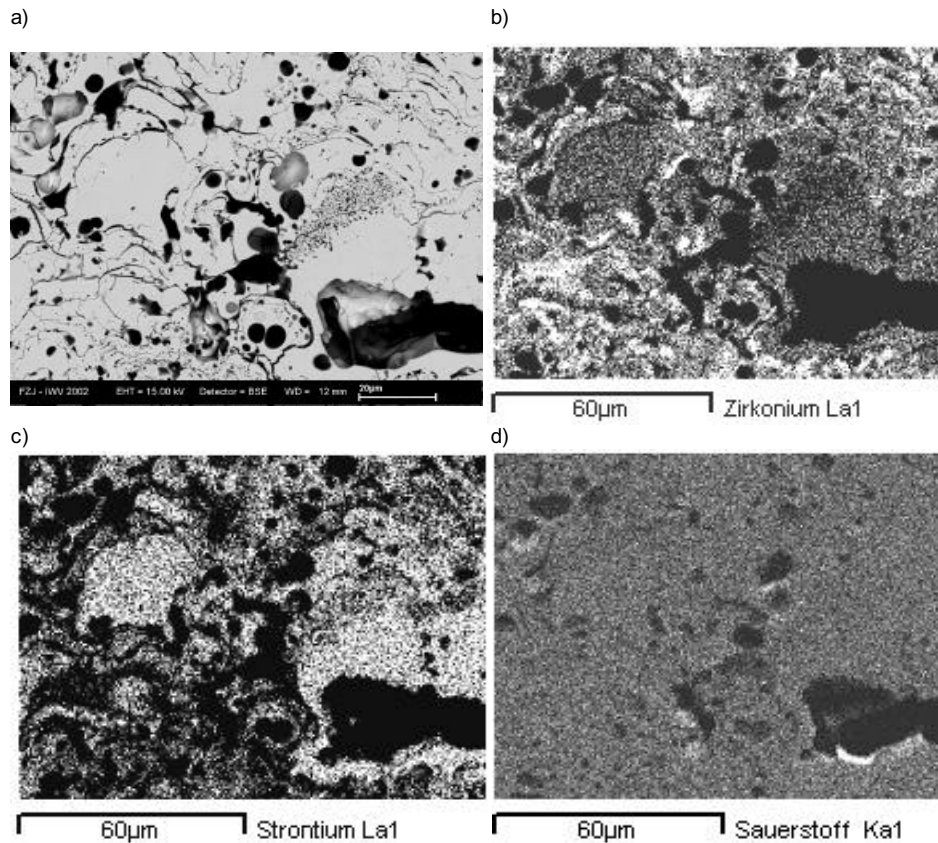


Abbildung 51 SEM – Bild (a) sowie Elementverteilungen von Zr (b) , Sr (c) und O (d) in einer plasmaspritzten SrZrO_3 -Schicht im Ausgangszustand (02-033).

LaYbO_3

Als weiterer Vertreter der hochschmelzenden Perowskite wurden plasmagespritzte Schichten aus LaYbO_3 hergestellt. Auch dieses Material zeigte eine geringe chemische Beständigkeit gegenüber Salzsäure. Weitere Informationen finden sich in [152]. Außerdem werden die Ergebnisse der Zyklertests in Kap. 8.5 diskutiert.

Pyrochlore

Die Pyrochlore, speziell die auf Basis von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, haben sich als besonders erfolgversprechend herausgestellt. Die Entwicklung entsprechender Schichten speziell auch solcher mit Mehrlagenstruktur wird im nächsten Kapitel ausführlich dargestellt. Es soll deshalb hier nur auf eine Besonderheit der Schichten im Spritzzustand hingewiesen werden. In diesem Zustand besitzen plasma-gespritzte Schichten noch keine Pyrochlor-, sondern die Defektfluoritstruktur. Dies wurde mit Hilfe von Röntgenuntersuchungen nachgewiesen. Der Grund für die Einstellung der Nichtgleichgewichts-Defektfluoritphase ist die schnelle Abkühlung beim Plasmaspritzen. In der Schmelze liegt keine geordnete Struktur vor. Entsprechend kristallisiert auch zuerst die ungeordnetere Defektfluoritstruktur aus der Schmelze aus. Die kurzen Abkühlzeiten verhindern Diffusionsprozesse, die zur Einstellung der Pyrochlorstruktur notwendig sind. Eine anschließende Temperaturbehandlung führt schnell zur Bildung der Pyrochlorphase. Dies zeigt sich auch beim Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Schichten im gespritzten und im zyklerten Zustand (s. Kap. 8.5). Zur genaueren Untersuchung dieser Umwandlung wurden an zwei plasma-gespritzten $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten, einer dichten sowie einer poröseren Schicht, Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen bei hohen Temperaturen durchgeführt.

Dazu wurden die Schichten vom Substrat abgelöst, im Mörser pulverisiert und als dünne Schicht auf das Pt-Heizband aufgebracht. Das Temperaturprogramm für die dichtere Probe ging von 200°C aufwärts in 20 K Schritten bis auf 1300°C . Vor jeder Messung wurde die Probe ca. 3 Stunden geglüht. Bei der poröseren Schicht wurde von 900°C in 20 K Schritten bis 1300°C gemessen.

Wie in 5.2.3 beschrieben, besteht der Unterschied zwischen der Defektfluorit- und der Pyrochlorstruktur in der geordneten Besetzung bestimmter Gitterplätze. Diese führt unter anderem zu Überstruktureflexen zwischen den Fluoritreflexen von $(400)_p$ (rel. Intensität 50%) und $(440)_p$ (rel. Intensität 70%). Die Zusatzreflexe $(331)_p$ (rel. Intensität 8%), $(422)_p$ (rel. Intensität 4%) und $(511)_p$ (rel. Intensität 6%) liegen bei 2θ -Werten zwischen 30° und 49° . In Fig. 52 sind die Ergebnisse dargestellt. Die aus der dichteren Schicht präparierte Probe zeigt bei der 3-stündigen Auslagerung bei etwa 1020°C das Auftreten der Zusatzreflexe. Bei der poröseren Schicht erkennt man bereits bei 1000°C einen relativen starken Überstruktureflex; die Diffraktogramme bei tieferen Temperaturen sind leider auf Grund von apparativen Problemen nicht verfügbar. Eine mögliche Erklärung für die frühere Einstellung der geordneten Pyrochlorphase in der poröseren Schicht können die unterschiedlichen Prozess-Parameter sein. Die porösere Schicht wurde mit kälteren Spritzbedingungen hergestellt, so dass sicher auch nicht alle Partikel vollständig aufgeschmolzen wurden. Dementsprechend sollte die Umwandlung in die Defektfluoritstruktur nicht vollständig sein und die Einstellung der Pyrochlorphase auch früher stattfinden.

Wichtig ist, dass diese Phasenumwandlung nicht zu großen Spannungen auf Grund von Volumenänderungen führt. Dies entspricht auch den sich gut entsprechenden Werten für die beiden Gitterparameter (die Defektfluoritstruktur hat die halbe Gitterkonstante der Pyrochlorstruktur). Es wurde keine Schädigung der Schichten nach der Umwandlung beobachtet. Zudem ist die Struktur einmal umgewandelt stabil.

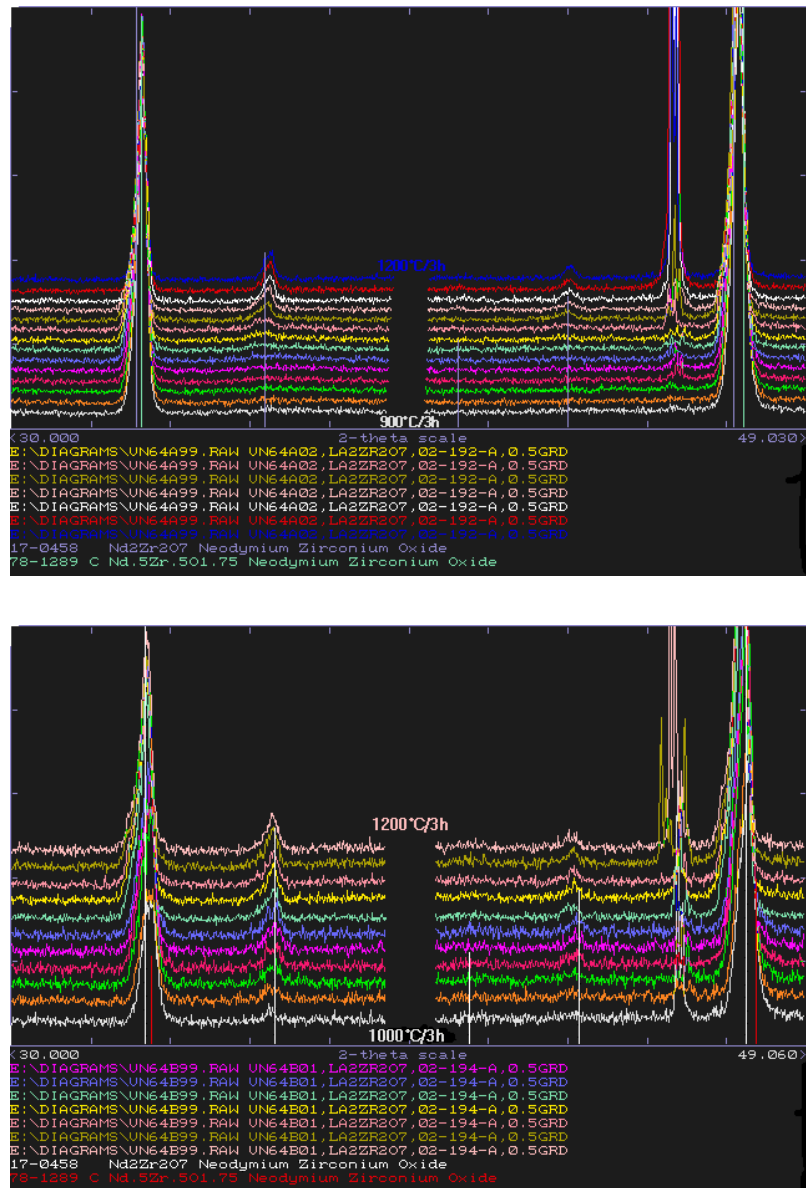


Abbildung 52 Hochtemperatur-Diffraktogramme für zwei plasmagespritzte $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - Schichten (relativ dicht oben, porös unten, s. Text).

Im Bezug auf die Stabilität von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ soll hier erwähnt werden, dass es beim Plasmaspritzen zu einer geringen Abnahme des La-Gehaltes in der Schicht gegenüber der idealen Stöchiometrie kommen kann. Dies führte jedoch bisher nicht zu einer Abnahme der Leistungsfähigkeit der Schichten. Außerdem wird auf die Reaktion von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ mit Al_2O_3 bei Temperaturen oberhalb etwa 1200°C hingewiesen, die zur Bildung von LaAlO_3 führt. Da Al_2O_3 in Form der TGO in WDS-Systemen vorliegt,

kann diese Reaktion kritisch sein. Jedoch ist zum einen die Temperatur an der Grenzfläche WDS/BC in der Regel deutlich unterhalb von 1200°C und zum anderen wird $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ primär als Zweilagensystem Verwendung finden, bei dem die entsprechende Materialpaarung nicht auftritt (s. auch Kap. 7.4). Beide Vorgänge sind in [144] genauer beschrieben und sollen deshalb hier nur erwähnt werden. Im Folgenden wird nun die Entwicklung der Mehrlagenstrukturen beschrieben.

7.4 Mehrlagenstrukturen und Gradierung

Bei der Herstellung der keramischen Mehrschichtsysteme wurde versucht, die Prozessparameter für beide Materialien, YSZ im Bereich der Haftvermittlerschicht und ein neues Wärmedämmschichtmaterial als Deckschicht, gleich zu wählen. Für $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ wird dies im Folgenden beschrieben werden [153]. Die Schichtdicke wurde so eingestellt, dass die Gesamtdicke in etwa der einer Standardschicht (300 µm) entspricht. Um eine möglichst geringe Beeinflussung der Pulverinjektion durch variierende Trägergasströme zu erreichen, wurde der Gesamtträgergasstrom mit 2.5 slpm konstant gehalten. Für die beiden Pulverförderer mit $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und YSZ wurde jeweils ein konstanter Trägergasstrom von 1.25 slpm gewählt und die Zusammensetzung über die Tellerdrehzahl des Pulverförderers eingestellt. Die maximale Tellerdrehzahl betrug 20%, was bei YSZ etwa 11 Übergänge zur Herstellung einer 300 µm dicken Schicht erforderlich macht. Beide Trägergasströme wurden kurz vor der Injektion in die Plasmafackel in einem Y-Stück zusammengeführt (Abbildung 53). Die Plasmaspritzbedingungen wurden ansonsten wie weiter oben beschrieben gewählt. Die Einstellungen der Tellerdrehzahl ermöglichte die Variation der Schichtzusammensetzung. Diese sind für die Serie A in Tabelle 17 gegeben. Für diese Serie wurden jeweils zwei Zyklierproben aus IN738 mit Standard-Haftvermittlerschicht beschichtet.

Da die Zyklierergebnisse zeigten, dass die Gradierung zu nahe an die Haftvermittlerschicht reichte (s.u.), wurde in einer zweiten Serie (B) eine dickere Schicht aus reinem YSZ verwendet. Zusätzlich wurden auch Vergleichsproben aus reinem YSZ und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ hergestellt. Neben den Zyklierproben wurden auch Stahlsubstrate im gleichen Beschichtungslauf beschichtet. Sie dienten der Charakterisierung des Ausgangszustandes sowie der Porositätsbestimmung mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie im Falle der Serie B. In Tabelle 18 sind die Schichtdicken aus den Beschichtungen der Stahlsubstrate und der Zyklierproben angegeben. Die meisten Schichtdicken liegen zwischen 250 und 400 µm. Einige Proben weisen jedoch eine deutlich höhere Schichtdicke auf, obwohl sie im selben Lauf beschichtet wurden. Da die Herstellung plasmaspritzfähiger Pulver aufwändig ist, wurde versucht, den Anteil des nicht als Schicht abgeschiedenen Pulvers möglichst klein zu halten. Deshalb wurde der Spritzmäander möglichst eng gewählt. Eventuell lag deshalb bei einigen Beschichtungen der Umkehrpunkt des Roboters relativ dicht beim jeweiligen Probenende. Da der Roboter seine Geschwindigkeit schon vor dem Umkehrpunkt reduziert, kann dies eine Erklärung für die Variation in der Schichtdicke sein.

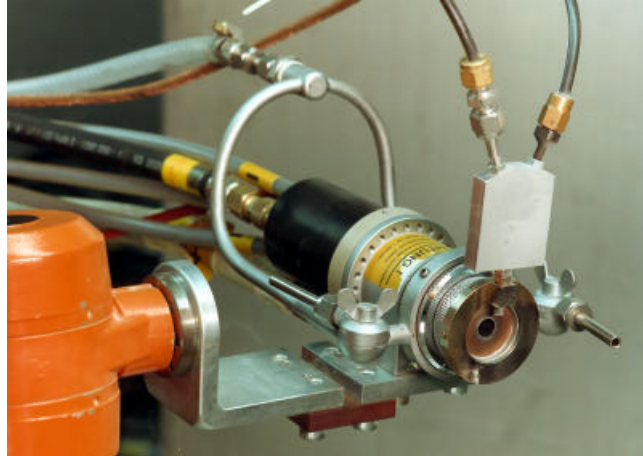


Abbildung 53 Pulverinjektionssystem zur Herstellung von Mehrlagen- und gradierten Systemen.

Lagen Nr.	Zweilagensystem A		Zweilagensystem B		gradiertes System A		gradiertes System B	
	YSZ	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	YSZ	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	YSZ	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	YSZ	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
1	20	0	20	0	20	0	20	0
2	20	0	20	0	16	4	20	0
3	20	0	20	0	12	8	16	4
4	20	0	20	0	8	12	12	8
5	20	0	20	0	4	16	8	12
6	0	20	0	20	0	20	4	16
7	0	20	0	20	0	20	0	20
8	0	20	0	20	0	20	0	20
9	0	20	0	20	0	20	0	20
10	-	-	0	20	-	-	0	20
11	-	-	0	20	-	-	0	20

Tabelle 17 Einstellung der Tellerdrehzahl in Zweilagens- und gradierten Systemen (Serie A und B).

[μm]	Serie A		Serie B	
	Stahlsubstrat	Zyklrierproben	Stahlsubstrat	Zyklrierproben
YSZ	340	260±50	250	270±50
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	600	410±120	400	410±60
Doppelschicht	320	490±210	470	350±10
gradiert	360	280	330	300±40

Tabelle 18 Schichtdicken der verschiedenen Systeme.

In Abbildung 54 sind optische Mikroskopieaufnahmen von Schliffen der verschiedenen Beschichtungen aus Serie B zu sehen. Es ist erkennbar, dass die Bereiche der Schichten aus $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dichter als die aus YSZ erscheinen. Vor allem bei den gradierten Systemen ist dies erkennbar. Eine Erklärung kann der niedrigere Schmelzpunkt des $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ verglichen mit dem vom YSZ sein. Dies kann zu einem besseren Aufschmelzen der Partikel und damit zu einem dichteren Schichtaufbau führen.

Die Porenverteilungen in Abbildung 55 bestätigen die höhere Dichte der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ enthaltenden Schichten. Bei den YSZ-Schichten gibt es den größten Grobporenanteil über 10 μm und auch die Gesamtporosität ist bei dieser Schicht am größten.

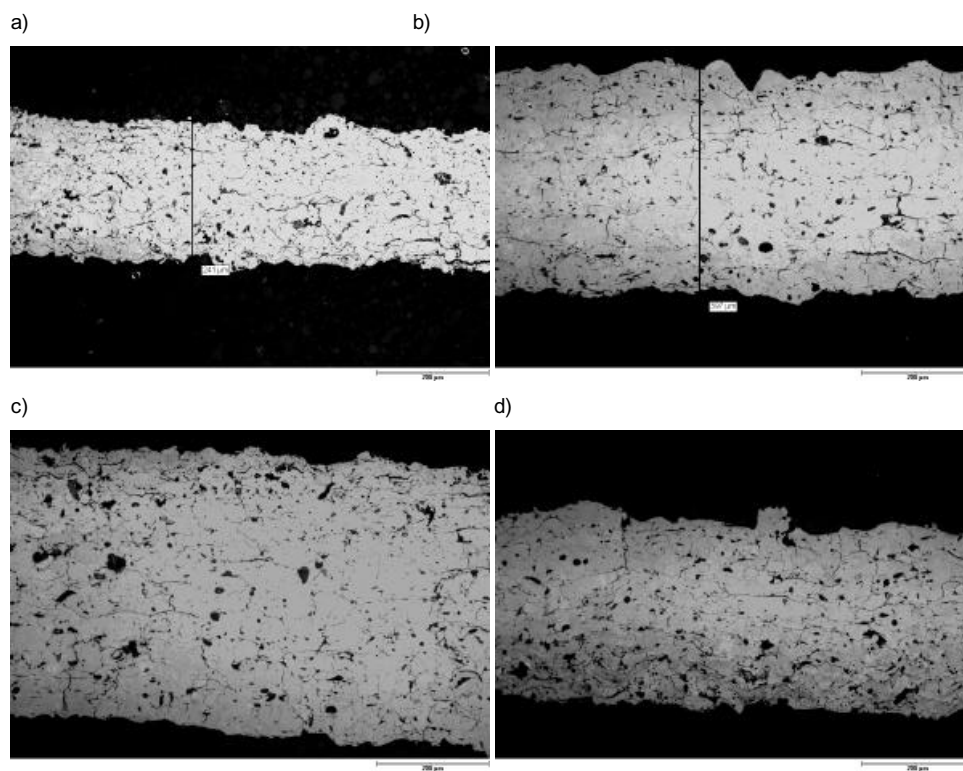


Abbildung 54 Optische Mikroskopieaufnahmen von metallographischen Schliffen von YSZ (a), $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (b), Doppellagen (c) und gradierten Systemen (d) der Serie B.

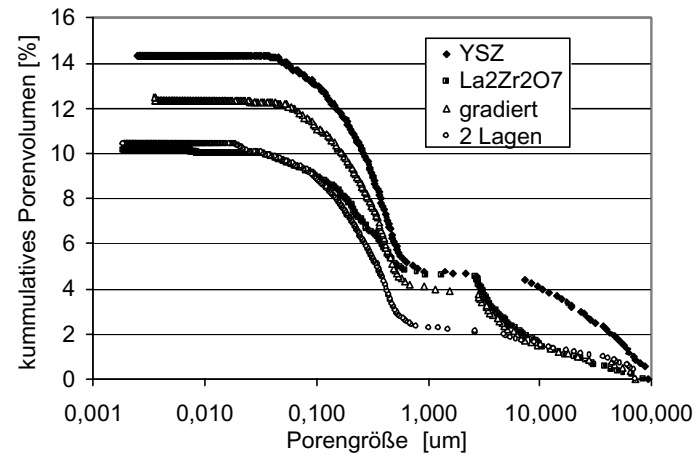


Abbildung 55 Porengrößenverteilung der untersuchten Schichten aus Serie B.

8. Charakterisierung von plasma-gespritzten, neuen Wärmedämmschichten im Vergleich zu YSZ – Schichten

8.1 Mikrostruktur

Der Vergleich der Mikrostruktur der Wärmedämmschichten aus den untersuchten neuen Pyrochlor-Materialien und dem Standardmaterial YSZ lässt eine deutliche Ähnlichkeit erkennen (s. Kap. 7). Wie oben ausgeführt gibt es natürlich bei gleichen Spritzbedingungen zum Teil unterschiedliche Porenverteilungen und Gesamtporositäten, da die physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkte und Wärmekapazitäten der neuen Pulver sowie deren Pulvermorphologie von denen von YSZ verschieden sind. Jedoch lässt sich dies bei den untersuchten Materialien durch angepasste Spritzparameter kompensieren. Außerdem beschränken sich die Unterschiede bei den in Kap. 7 diskutierten Zweilagensystemen primär auf den Bereich der groben Poren über 10 μm . Der Volumenanteil der Mikrorisse, die primär für die Dehnungstoleranz und das günstige Zyklieverhalten ausschlaggebend sind, ist in beiden Materialien etwa gleich. Es zeigt sich denn auch in den später diskutierten Ergebnissen der Zyklertests ein ausgezeichnetes Zyklieverhalten der neuen Schichten.

Es sei darauf hingewiesen, dass aus den unterschiedlichen mechanischen und auch thermophysikalischen Eigenschaften der neuen Materialien Spannungszustände sowie Risswachstumsverhalten resultieren, die von denen in YSZ-Schichten abweichen können. Deshalb muss eine Mikrostruktur, die für konventionelle YSZ-Wärmedämmschichten günstig ist, nicht unbedingt für die neuen Materialien ein optimales Gefüge darstellen.

Bei den untersuchten Perowskiten treten auch die bei den YSZ-Schichten beobachteten Mikrorisse sowie die größeren Poren auf. Jedoch tritt als negativer Aspekt die ungenügende thermische Stabilität auf. Diese führt wie oben erläutert zur Zersetzung der Perowskite beim Spritzen und zur Bildung von reinem, d.h. nicht stabilisiertem ZrO_2 in den Schichten. In optischen Mikroskopie-Aufnahmen von Querschliffen ist diese Bildung von Fremdphasen jedoch häufig nicht zu erkennen.

8.2 Chemische Stabilität

Die untersuchten Perowskite BaZrO_3 , SrZrO_3 und LaYbO_3 erwiesen sich als wenig beständig gegenüber Salzsäure. Die entsprechenden Schichten wurden innerhalb von Stunden bei Raumtemperatur stark angegriffen (s. auch Kap. 7.3). Bei den untersuchten Pyrochlormaterialien war der Angriff von Salzsäure wesentlich schwächer [144]. Jedoch zeigt der Vergleich mit YSZ in Abbildung 56, dass der Angriff von HCL auf YSZ noch einmal deutlich langsamer abläuft.

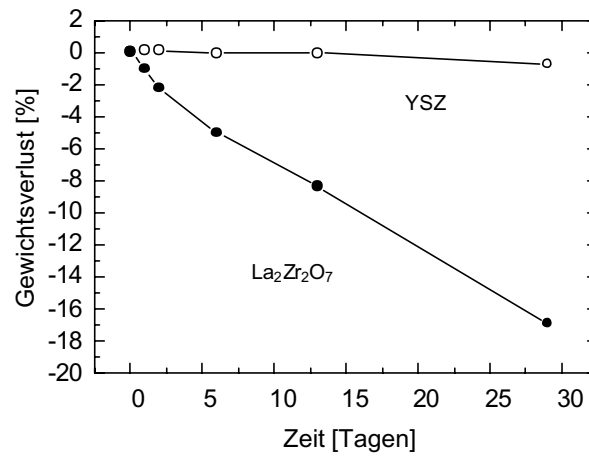


Abbildung 56 Vergleich des Gewichtsverlustes von YSZ und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten (ca. 16% Porosität) in konzentrierter Salzsäure.

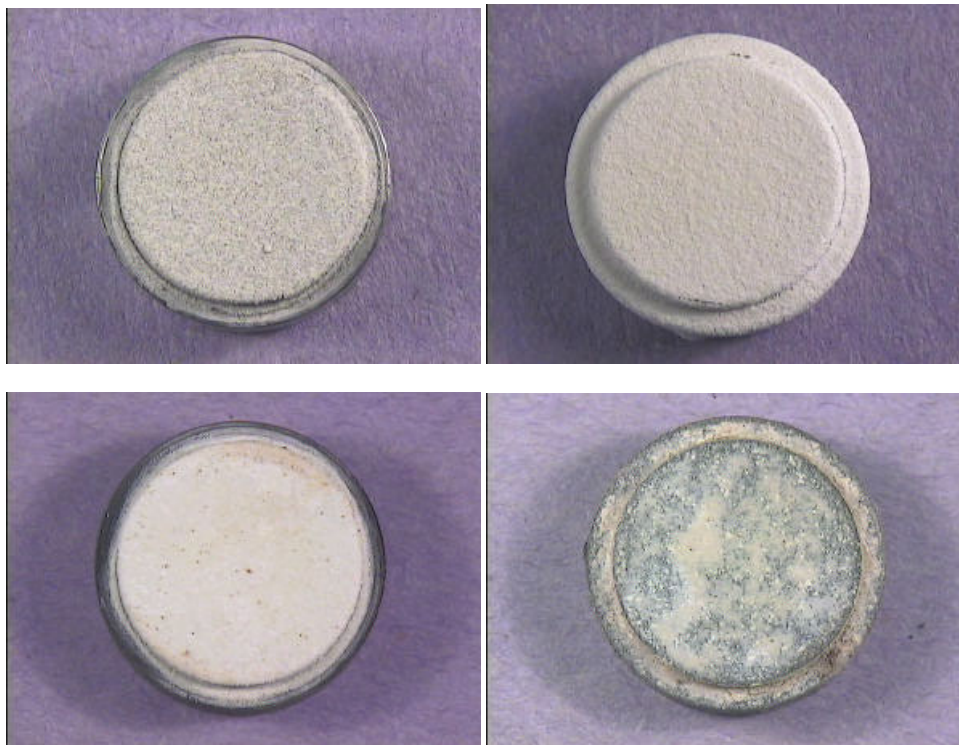


Abbildung 57 Plasmagespritzte YSZ- (links) und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten (rechts) vor (oben) und nach (unten) dem Test mit schwefelhaltigen Verbindungen ($\text{Na}_2\text{SO}_4:2 \text{MgSO}_4$) bei 900 °C für 200 Stunden.

Die Untersuchung der Beständigkeit gegenüber Salzsäure kann jedoch nur ein erster Anhaltspunkt für die Korrosionsbeständigkeit sein. Eine realistischere Einschätzung hinsichtlich der Eignung von Materialien für Anwendungen in Gasturbinen liefern Korrosionstests mit Medien, wie sie in

Verbrennungsgasen auftreten. Dazu wurden vergleichende Untersuchungen mit vanadium- und schwefelhaltigen Verbindungen an im IWW1 hergestellten Schichten im National Research Council Canada durchgeführt. In Abbildung 57 und Abbildung 58 sind die Schichten vor und nach den Tests mit schwefel- bzw. vanadiumhaltigen Verbindungen abgebildet.

Es zeigt sich, dass die $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten von schwefelhaltigen Verbindungen deutlich stärker als YSZ-Schichten angegriffen wurden. Im Gegensatz dazu ist der Angriff von V_2O_5 auf die $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten geringer als beim Standardwerkstoff.

Dementsprechend lässt sich zur Zeit das Korrosionsverhalten des neuen Materials nicht generell bewerten, da es stark von den korrosiven Medien abhängt. Eine Bewertung bedarf sicher auch einer intensiven Untersuchung der Reaktionen während der Hochtemperaturkorrosion, die noch aussteht. Zusätzlich sind weitere Tests mit Temperatur-Variationen wünschenswert.

Es wird erwartet, dass ein Verständnis der ablaufenden korrosiven Reaktionen die Möglichkeit eröffnet, gezielt eine Optimierung der Zusammensetzung z.B. durch Dotierung auf den A- oder B-Plätzen hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit durchzuführen.

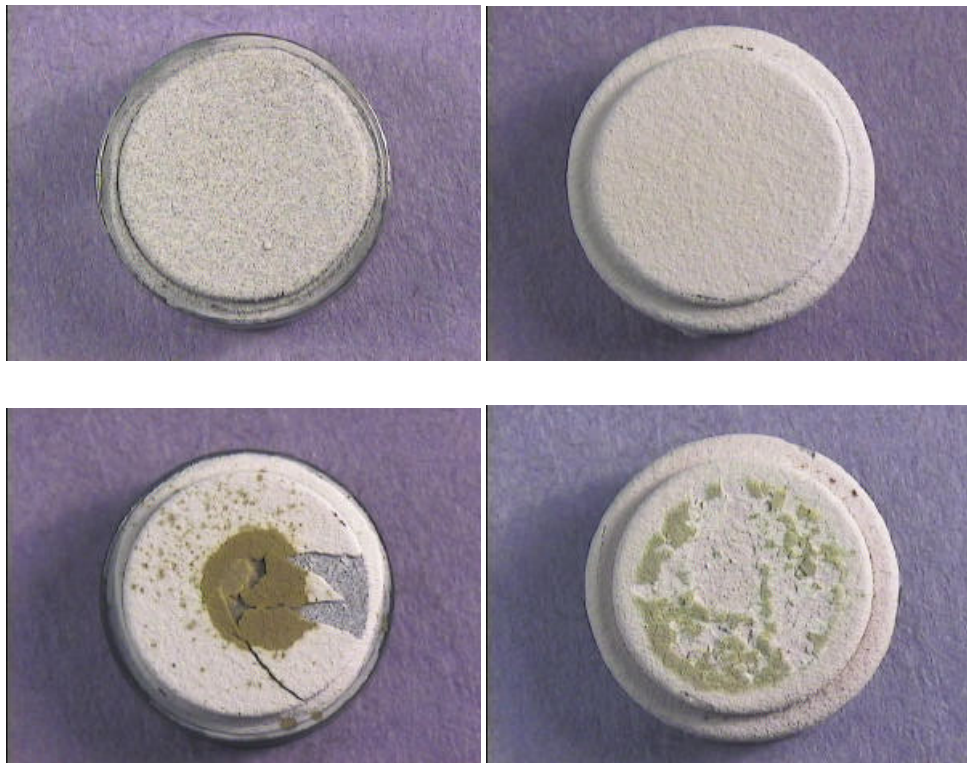


Abbildung 58 Plasmagespritzte YSZ(links) und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten (rechts) vor (oben) und nach (unten) dem Test mit V_2O_5 bei 1000°C für 3 Stunden.

8.3 Erosionsverhalten

Die Ergebnisse der ersten Erosionstests an plasmagespritzten $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten durchgeführt bei Centro Elettrotecnico Sperimentale Italiano "Giacinto Motta" (Cesi) finden sich zusammen mit den Daten von YSZ – Schichten und einem unbeschichteten Stahl in Abbildung 59.

Die Ergebnisse deuten an, dass $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ gegenüber YSZ ein schlechteres Erosionsverhalten aufweist und zwar um etwa einen Faktor zwei bei den hier gewählten Bedingungen. Außerdem zeigt sich der starke Einfluss der Mikrostruktur auf das Erosionsverhalten. Die dichteren Schichten (s. Abbildung 60) weisen sowohl für $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ als auch für YSZ deutlich geringere Erosionsraten auf. Dies kann auf den besseren Verbund der einzelnen Spritzlamellen miteinander zurückgeführt werden. Die deutliche Abhängigkeit von der Mikrostruktur zeigt auch, dass die Möglichkeit einer deutlichen Verbesserung durch eine Optimierung der Mikrostruktur gegeben ist.

Weitere Tests auch in Anlagen mit höheren Partikelgeschwindigkeiten sind in der Vorbereitung.

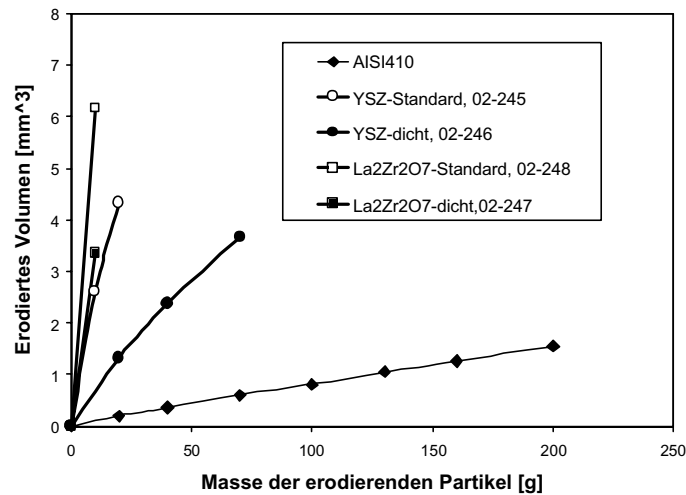


Abbildung 59 Auftragung des erodierten Volumens in Abhängigkeit von der erodierenden Partikelmasse für plasma-gespritzte YSZ- und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten. Als Vergleich sind auch die Daten für einen Stahl angegeben. Die Versuchsparemeter finden sich in Tabelle 4.

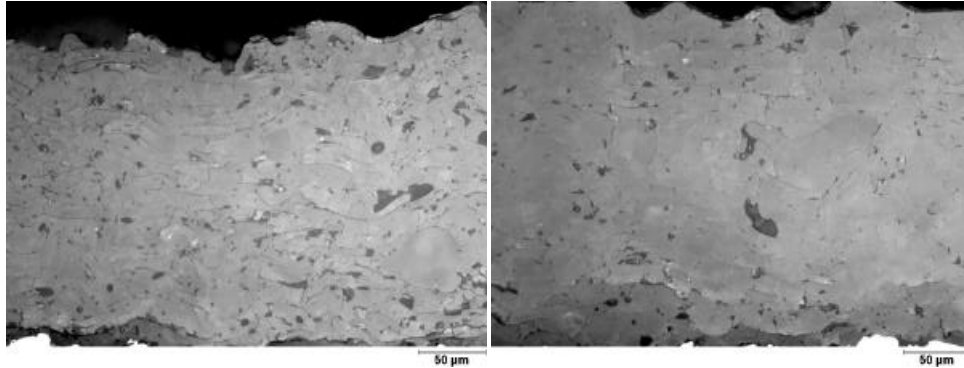


Abbildung 60 Lichtmikroskopische Abbildungen der im Erosionstests untersuchten $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten, links Standard, rechts dicht.

8.4 Sinterverhalten von plasmagespritzten Schichten

Als ein wichtiges Kriterium für die thermische Stabilität plasma-gespritzter Schichten aus neuen Wärmedämmschichtmaterialien wurde das Sinterverhalten untersucht. Dazu wurden Sinterexperimente im Dilatometer durchgeführt.

YSZ

Das Sinterverhalten von plasma-gespritzten YSZ-Schichten wurde speziell im Hinblick auf den Verunreinigungsgrad der verwendeten Ausgangspulver untersucht. Details finden sich in Kap. 4.3.4.. Im Folgenden wird in den Abbildungen zum Sinterverhalten der neuen Wärmedämmschichtmaterialien als Vergleich das Sinterverhalten unseres Standardwerkstoffs YSZ aus Metco 204 NS Pulver (ca. 12 % Porosität, Kurve C in Abbildung 14) aufgenommen.

Perowskite:

Bei den Perowskiten wurde speziell das Sinterverhalten von SrZrO_3 untersucht. Da die Mikrostruktur das Sintern beeinflusst, wurden plasma-gespritzte Schichten mit verschiedenen Mikrostrukturen untersucht. Die Prozessparameter finden sich in Tabelle 15.

In Abbildung 61 und 62 ist das Sinterverhalten der verschiedenen SrZrO_3 -Schichten aufgetragen. In beiden Abbildungen wird deutlich, dass die Schichten mit dem gröberen Feinanteil (s. Diskussion in Kap. 7.3) eine deutlich geringere Sinterschrumpfung aufweisen. Auch die geringsten Sinterschrumpfungen liegen jedoch noch leicht höher als die von YSZ. In Kap. 8.1 wurde erwähnt, dass bei den mit eher kühlen Spritzparametern hergestellten Schichten (01-486 und 02-214) die Größe der Mikrorisse mit etwa 300 nm deutlich über denen der anderen Schichten lag. Berücksichtigt man zusätzlich, dass die Schichten mit kleineren Radien stärker schrumpfen, würde sich der Unterschied zwischen den YSZ-Schichten mit 200 nm Porenradius und der sinterresistentesten SrZrO_3 -Schichten (02-214) erhöhen. Auf der anderen Seite muss jedoch die höhere Porosität der SrZrO_3 -Schichten beim Vergleich mit den Standard YSZ-Schichten berücksichtigt werden. Untersuchungen beim YSZ zeigten eine Zunahme des Sinterns mit steigender Porosität [79]. Dementsprechend ist mit den vorliegenden Ergebnissen ein quantitativer Vergleich des

Sinterverhaltens von SrZrO_3 mit YSZ schwierig. Um trotzdem eine Aussage machen zu können, wurde versucht, die beiden Einflüsse zu berücksichtigen. Dazu wurde in Abbildung 63 die Sinterschrumpfung der plasmagespritzten SrZrO_3 -Schichten nach 10 h als Funktion des Porenradius der Submikrometerporen aufgetragen. Die mit Salzsäure abgelösten Schichten sind mit HCL gekennzeichnet. Die Gesamtporosität wurde in einer einfachen Näherung linear berücksichtigt (geschlossene Symbole, [79]). In dieser Auftragung zeigt sich deutlich die oben diskutierte Abhängigkeit des Sinterns vom Porenradius. Von besonderem Interesse ist hier der Vergleich mit dem Ergebnis der YSZ-Schicht. Diese zeigt ein etwas geringeres Sinterverhalten. Berücksichtigt man jedoch die starken Unterschiede, die auch bei verschiedenen YSZ-Schichten (Abbildung 14) auftreten können, lassen optimierte SrZrO_3 -Schichten bei 1200 °C ein ähnliches Sinterverhalten wie YSZ erwarten.

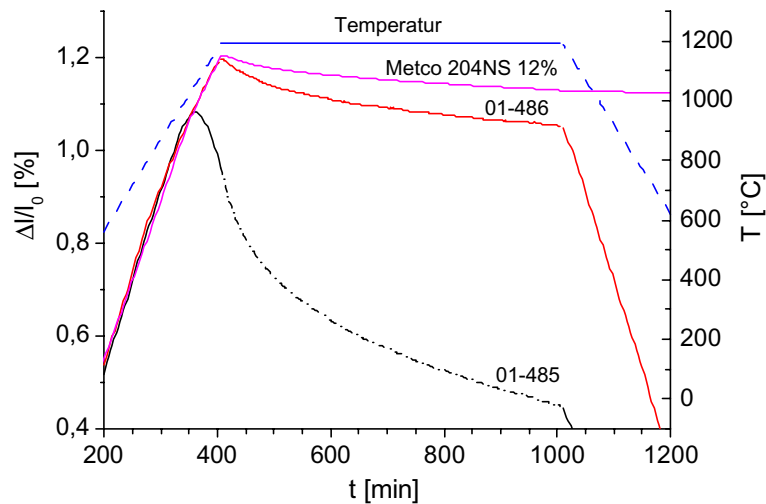


Abbildung 61 Sinterverhalten von plasma-gespritzten, mit Salzsäure abgelösten SrZrO_3 -Schichten mit unterschiedlichen Porositäten im Vergleich zu einer YSZ-Schicht mit ca. 12 % Porosität bei ca. 1200 °C.

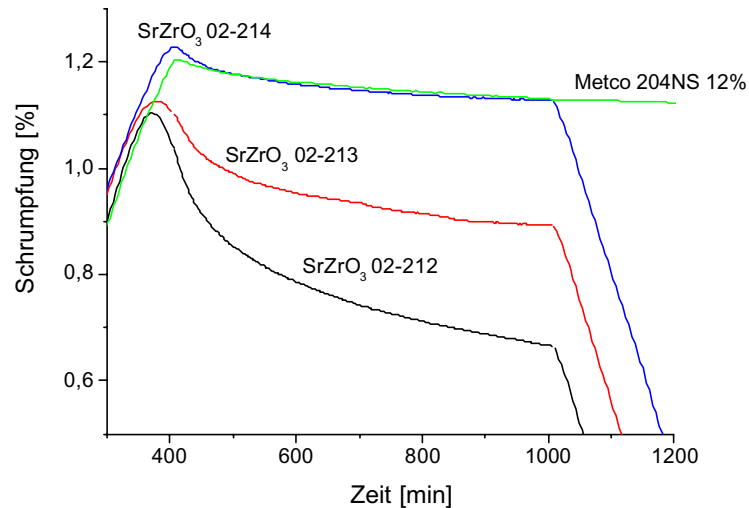


Abbildung 62 Sinterverhalten bei 1200 °C von plasma-gespritzten auf Salz abgeschiedenen SrZrO_3 -Schichten mit unterschiedlichen Porositäten im Vergleich zu einer YSZ-Schicht mit ca. 12 % Porosität.

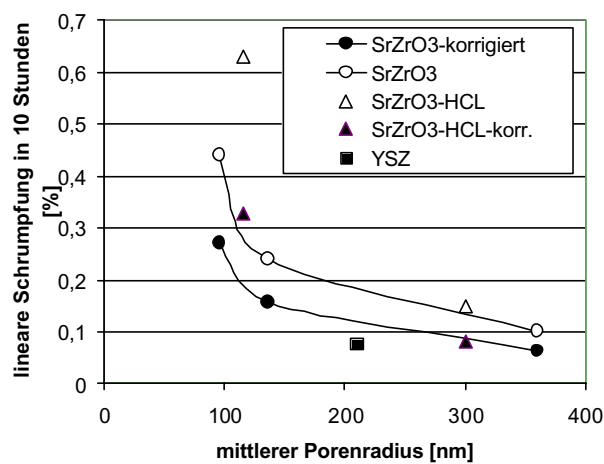


Abbildung 63 Schrumpfung der plasma-gespritzten SrZrO_3 -Schichten bei 1200 °C nach 10 h als Funktion der mittleren Porenradien im Bereich unter 1 μm . Zum Vergleich ist auch der Wert einer Standard-YSZ-Schicht aufgetragen.

Pyrochlore:

Bei den Pyrochloren wurde das Sinterverhalten von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ untersucht. Dazu wurden auch hier zwei Schichten mit deutlich unterschiedlichen Mikrostrukturen hergestellt. Die dazu verwendeten Plasmaspritz- Parameter sowie weitere Informationen zu den Schichten finden sich in Tabelle 19. Die

Mikrostruktur der Schichten ist in Abbildung 64 wiedergegeben, die Porenverteilungen finden sich in Abbildung 65. Erwartungsgemäß zeigt die mit den heißeren Spritzbedingungen (kurzer Spritzabstand, höherer Strom) hergestellte Schicht (02-193) die geringere Porosität. Der Unterschied resultiert dabei nur aus dem geringeren Feinanteil der Schicht 02-193 im Vergleich zur Schicht 02-194. Dieser Befund der Hg-Porosimetrie lässt sich auch aus den Gefügebildern bestätigen (Abbildung 64). Außerdem fällt auf, dass die Mikrorisse stark vergrößert erscheinen. Dies entspricht der tatsächlich beobachteten Verschiebung des mittleren Porenanteils des Feinanteils in den Quecksilber-Porosimetriemessungen hin zu höheren Werten (220 nm im Vergleich zu 420 nm). Im Gegensatz zu den oben diskutierten SrZrO_3 -Schichten ist hier also der Feinanteil in der Quecksilberporosimetrie ähnlich wie bei YSZ-Schichten primär den Mikrorissen zuzuschreiben.

Schicht	Spritz-abstand [mm]	Ar-Gasfluss [slpm]	He-Gasfluss [slpm]	Strom [A]	Auftrags-grad [$\mu\text{m}/\text{Zyklus}$]	Porosität [%]	Art der Ablösung
02-193	90	20	13	299	11.0	11.9	Salzsäure
02-194	120	20	13	268	6.1	17,4	Salzsäure

Tabelle 19 Zur Herstellung von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten verwendete Plasmaspritz-Parameter (relative Tellerdrehzahl 5 %).

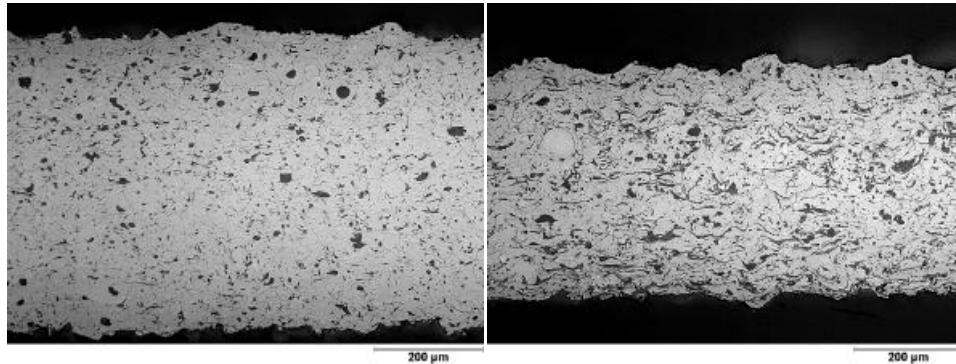
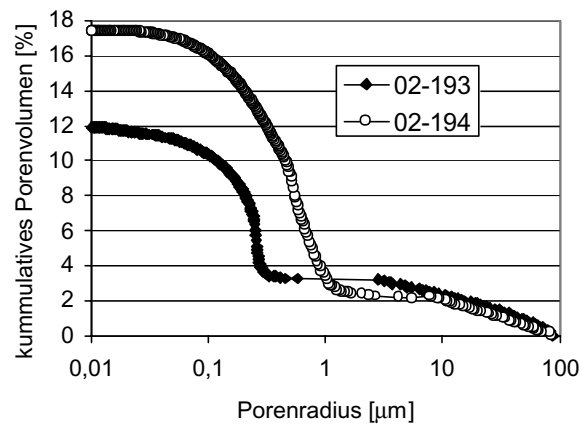
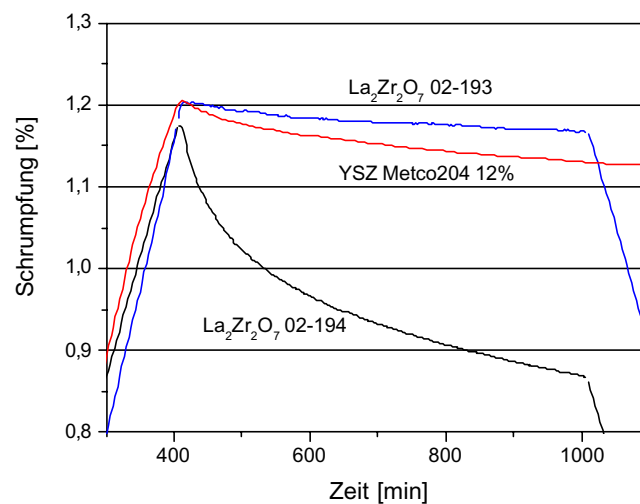


Abbildung 64 Optische Mikroskopieaufnahmen von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten (links 02-193, rechts 02-194, s. Tabelle 19).

Ähnlich wie bei den YSZ-Schichten ist auch bei $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten ein deutlicher Anstieg der Sinterrate mit höherer Porosität zu beobachten (s. Abbildung 66). Ein Vergleich mit YSZ-Schichten erfolgt deshalb am besten für Schichten mit gleicher oder zumindest ähnlicher Porosität. Die Schicht 02-193 erlaubt diesen direkten Vergleich mit der auch in Abbildung 66 eingezeichneten YSZ-Schicht. Die Schrumpfung ist nach 10 Stunden nur etwa knapp halb so groß wie die von YSZ, d.h. bei der Pyrochlorschicht ist ein stark verbessertes, d.h. reduziertes Sinterverhalten, zu beobachten.

Abbildung 65 Porenverteilungen von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – Schichten (s. Tabelle 19).Abbildung 66 Sinterverhalten von plasma-gespritzten $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten mit unterschiedlichen Porositäten im Vergleich zu einer YSZ-Schicht mit ca. 12 % Porosität.

8.5 Zyklrierbarkeit

8.5.1 Phasenstabilität

YSZ

Wie bereits diskutiert wurde und in 8.5.2 noch genauer dargelegt wird, beobachtet man zwei deutlich unterschiedliche Versagensmuster für YSZ basierte Wärmedämmschichten. Hier soll nur auf die Schädigung bei hohen Temperaturen eingegangen werden, da diese ursächlich mit der unzureichenden Temperaturstabilität von YSZ zusammenhängt. Sintern sowie die damit verbundene Erhöhung des Elastizitätsmoduls und die Reduzierung der Dehnungstoleranz führen zu Spannungen

in der Schicht, die ein sukzessives Abplatzen von einzelnen Spritzlamellen zur Folge haben. Zusätzlich können Phasenumwandlungen die Schädigung verstärken (s.u.). In Abbildung 67 ist diese Art der Schädigung an zwei Proben zu erkennen.

Die Grenztemperatur, bei der diese Art der Schädigung dominant wird, liegt für die hier getesteten Systeme und die gewählten Testbedingungen bei etwa 1330°C. Diese Temperatur ist jedoch sicher vom System abhängig. So wird ein System mit einer sehr guten Haftvermittlerschicht und damit einer geringen TGO-Wachstumsrate diese Temperaturen absenken. Ebenso kann das Gefüge der Wärmedämmschicht diese Temperatur beeinflussen [105].

Wie oben erwähnt, können neben dem Sintern auch Phasenumwandlungen (4.3.3) eine Rolle spielen. In Abbildung 68 sind Röntgendiffraktogramme von Ausgangspulvern, sowie plasmagespritzten Schichten im Ausgangszustand und nach Thermozyklisierung mit einer mittleren Oberflächentemperatur von 1344°C angegeben. Es zeigt sich, dass in den Pulvern ein relativ hoher Anteil an monokliner Phase vorhanden ist. Durch den Plasmaspritzprozess verbunden mit dem Aufschmelzen der Pulver und dem raschen Erstarren bildet sich wie oben erläutert die t'-Phase aus. Diese Peaklagen sind gegenüber den eingezeichneten Peaklagen des tetragonalen ZrO_2 zu niedrigeren Winkeln hin verschoben. Die Zyklisierung mit 1000 5min Heizzyklen (~ 75 Stunden auf hoher Temperatur) führt wie bereits erläutert zu einem Auftreten der kubischen Phase. Die Peaks von kubischer und tetragonaler Phase liegen weitgehend übereinander. Im Bereich zwischen 72 und 75° tritt jedoch zwischen den tetragonalen Peaks ein kubischer Peak auf. In der Vergrößerung von Abbildung 68 erkennt man, dass das Tal zwischen den tetragonalen Peaks aufgrund des kubischen Peaks angehoben wird, d.h. die kubische Phase tritt auf. Diese Bildung der kubischen Phase belegt die Umwandlung der t'-Phase in kubische und tetragonale Bestandteile bei den angestrebten hohen Einsatztemperaturen und bestätigt die mangelnde Temperaturstabilität des YSZ oberhalb 1200 °C.

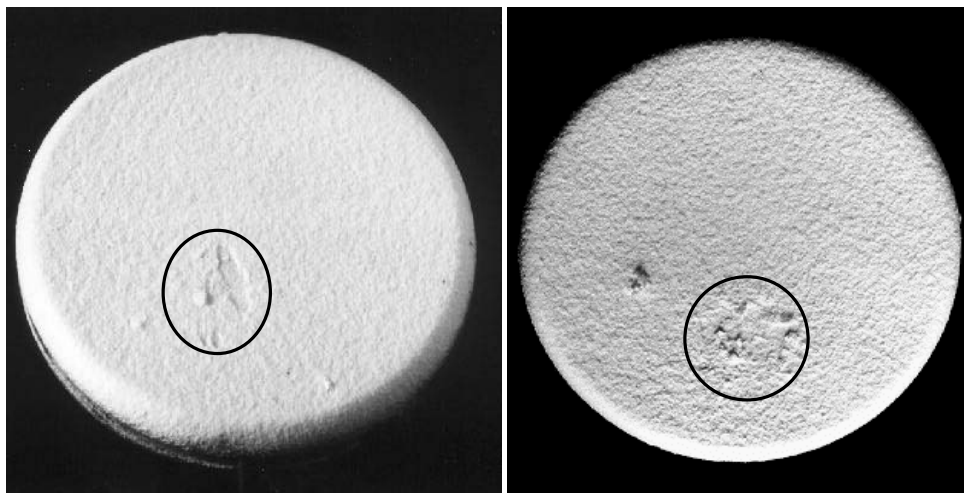


Abbildung 67 Fotografien von zyklisierten YSZ-Proben. Zyklisierungsbedingungen waren links: $T_{\text{Haftvermittlerschicht}}$ 1039°C, T_{surface} 1355°C, 250 Zyklen, rechts: $T_{\text{Haftvermittlerschicht}}$ 1063°C, T_{surface} 1344°C, 1000 Zyklen.

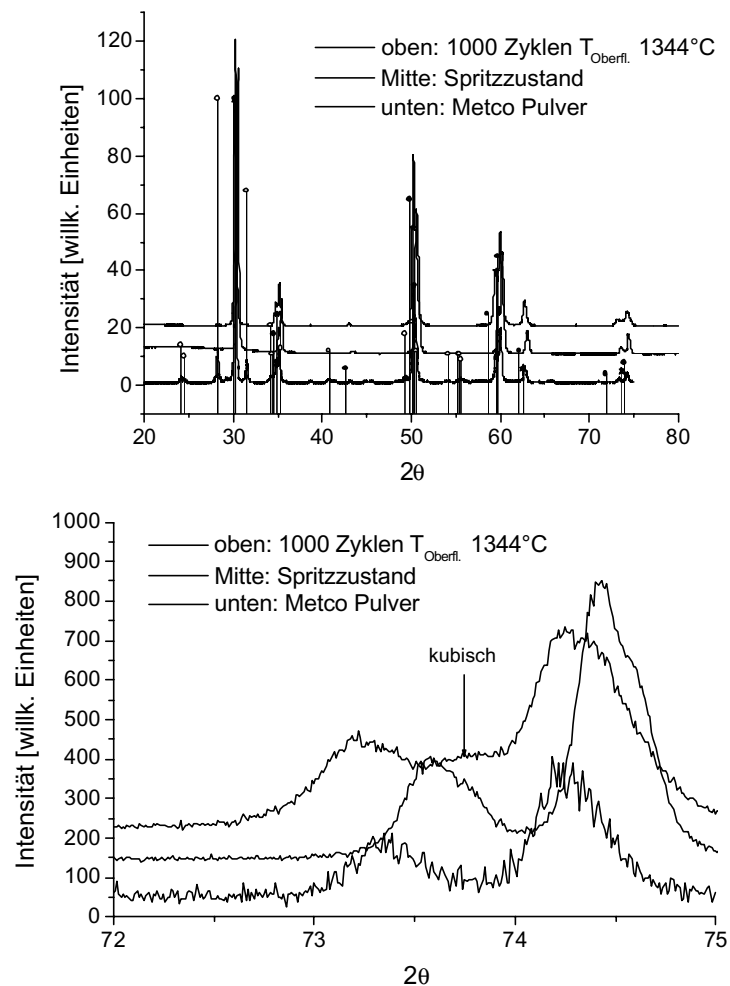


Abbildung 68 Röntgendiffraktogramme von Plasmaspritzpulvern und plasma-gespritzten YSZ-Schichten im Ausgangszustand und nach Thermozyklierung. Oben Überblick, unten Vergrößerung des Bereichs zwischen 2θ -Werten von 72 bis 75. O, ●, ★ zeigen die Peaklagen der monoklinen, tetragonalen und kubischen Phasen.

Perowskite

BaZrO_3

Als erstes Beispiel soll BaZrO_3 diskutiert werden. Bei der Zyklierung blieb die Oberflächentemperatur unter 1200°C , die Temperatur der Haftvermittlerschicht lag bei 950°C . Trotz der eher niedrigen Temperatur zeigte sich bereits nach 200 Zyklen eine massive Schädigung, die zum Abplatzen großer Bereiche der Schicht führte (s. Abbildung 69). Tatsächlich kam es auch bereits vor den 200 Zyklen zu Abplatzungen im Randbereich. Eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung ergab, dass im

oberflächennahen Bereich die Porosität deutlich zugenommen hatte (Abbildung 70). Dies kann auf das Abdampfen von BaO zurückgeführt werden und belegt die ungenügende thermische Stabilität von BaZrO_3 für einen Einsatz als Wärmedämmschicht.

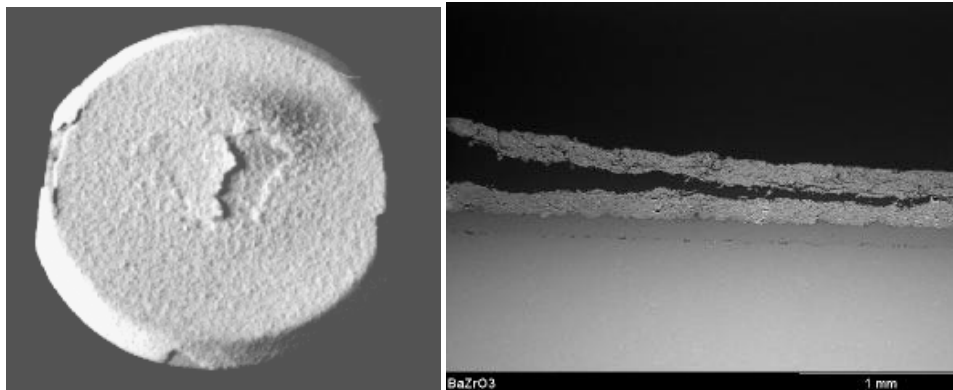


Abbildung 69 Thermozyklierte BaZrO_3 Probe nach 200 Zyklen. Links Aufsicht, rechts Querschliff.

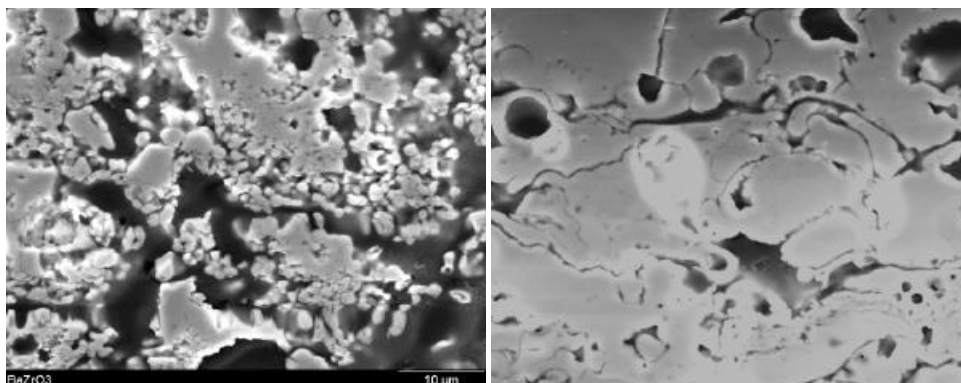


Abbildung 70 Querschliffe der thermozyklierten BaZrO_3 – Probe, links Bereich in der Nähe der Oberfläche, rechts nahe am Interface.

SrZrO_3

Als weiterer Perowskit wird nun das Verhalten von SrZrO_3 im Zyklertest beschrieben. In Abbildung 71 ist ein Röntgendiffraktogramm eines SrZrO_3 -Pulvers, einer Schicht im Spritzzustand sowie nach 170 5-Minuten-Zyklen mit einer mittleren Oberflächentemperatur von 1354°C und einer mittleren Bondcoat-Temperatur von 1093°C wiedergegeben. Während das Pulver praktisch als phasenreines SrZrO_3 vorliegt, treten in den Schichten zusätzlich noch Fremdphasen aus reinem ZrO_2 auf. Diese Anteile wurden bereits in Kap. 7.3 über EDX – Untersuchungen festgestellt. Zusätzlich können im Ausgangszustand auch noch Spuren von Strontiumoxid und -karbonat nachgewiesen werden. Aus diesen Ergebnissen kann nicht eindeutig geklärt werden, ob sich die SrZrO_3 -Schichten ähnlich den BaZrO_3 – Schichten auch bei der Zyklisierung weiter zersetzen oder ob es zu einer Umsetzung der schon während des Spritzprozesses gebildeten Phasen kommt. Deshalb wurde zur weiteren Analyse

eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung eines Querschliffs einer zyklerten Probe durchgeführt.

In Abbildung 72 sind die entsprechenden Aufnahmen der Mikrostruktur wiedergegeben. Man erkennt in der linken Abbildung bereits die Ausbildung einer TGO-Schicht, obwohl die Zeit bei erhöhter Temperatur nur etwa $100 \cdot 5 \text{ min} = 500 \text{ min} \sim 8.3 \text{ h}$ betrug. Dies erklärt sich aus der recht hohen Bondcoat-Temperatur von $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Schichtmikrostruktur ist im oberflächennahen Bereich nicht signifikant verschieden von der Struktur des bei der Zyklierung kühleren Bereichs in der Nähe des Bondcoats. Die rechte Abbildung zeigt in höherer Vergrößerung einen oberflächennahen Bereich der zyklerten Schicht. Zum Vergleich kann hier Abbildung 50 herangezogen werden, in der der Ausgangszustand gezeigt wird. Auch hier lässt sich kein signifikanter Unterschied erkennen. Dies deutet auf eine bessere Temperaturbeständigkeit des SrZrO_3 im Vergleich zum BaZrO_3 hin. Zudem sollte hier erwähnt werden, dass die Schichten im Randbereich abgeplatzt sind und zwar lief der Riss nahe der Grenzfläche WDS/BC. Das im Vergleich zum YSZ frühe Versagen der Schicht lässt sich damit eher auf eine niedrige Risszähigkeit zurückführen und nicht auf die mangelnde thermische Stabilität. Der Ausdehnungskoeffizient dieses Materials war ja eher höher als der von YSZ (Abbildung 24), so dass die thermisch induzierten Spannungen niedriger sein sollten. Eine weitere Diskussion dieses Versagens folgt in Kap. 8.5.2. .

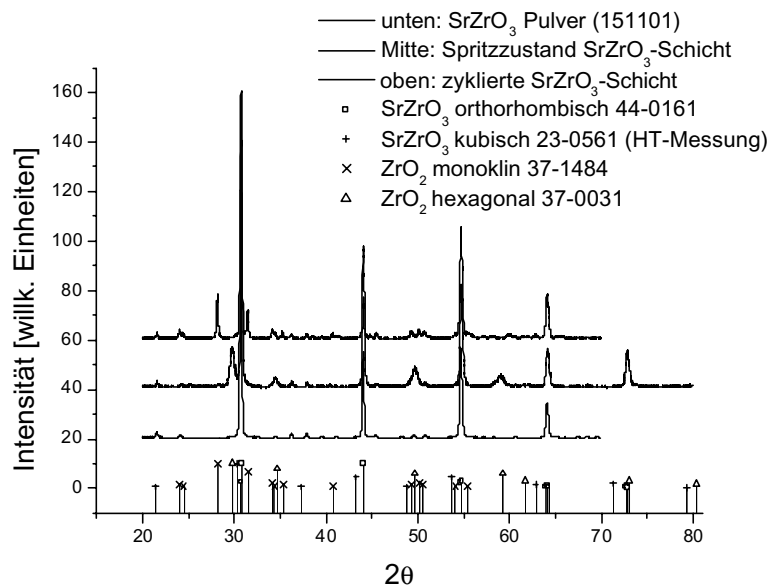


Abbildung 71 Röntgendiffraktometrie-Ergebnisse von SrZrO_3 -Schichten im Ausgangszustand und nach der Zyklierung bei $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ Oberflächentemperatur für 100 Zyklen. Zusätzlich sind die stärksten Peaklagen der auftretenden Phasen angegeben.

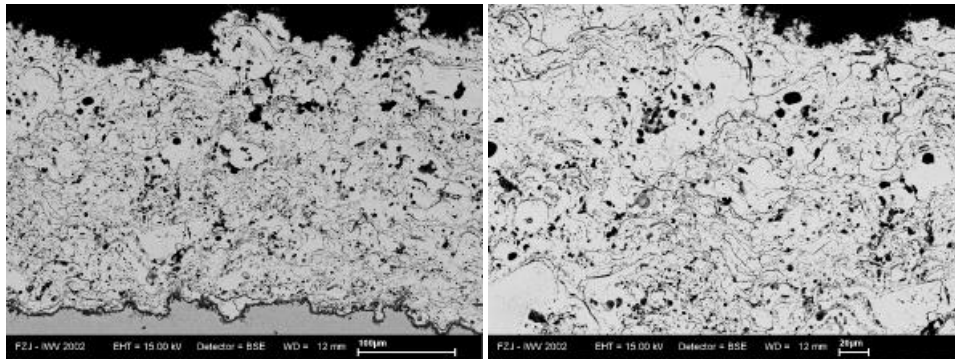


Abbildung 72 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer zyklerten SrZrO_3 -Schicht (1250°C Oberflächentemperatur, 100 Zyklen).

LaYbO_3

Die Ergebnisse einiger Zyklertests für dieses Material werden kurz in Kap. 8.5.2 beschrieben.

Pyrochlore:

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Wie bereits in Kap. 7.3 erwähnt, liegen plasma-gespritzte Schichten aus Materialien mit einer Pyrochlorstruktur direkt nach dem Plasmaspritzen in der Defektfluoritstruktur vor. Diese wandelt sich bei den ersten Thermozyklierungen in die Pyrochlorstruktur um. Diese Umwandlung ist offenbar jedoch unkritisch für das thermo-mechanische Verhalten der Schicht, da es zu keiner erkennbaren Schädigung kommt. Trotzdem sollte sie jedoch bei einer späteren Anwendung berücksichtigt werden, da es nach den Ausführungen in Kap. 6.4.1 zu einer deutlichen Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit (mehr als 20%) kommen kann. Ein Beleg für die Defektfluorit-Pyrochlor-Umwandlung zeigt Abbildung 73. Nach dem Spritzen findet man alleine die Peaks der Fluoritstruktur. Erst nach der Zyklierung treten zusätzliche schwächere Peaks aufgrund der Pyrochlorstruktur auf. Neben den Peaks, die zur Pyrochlorstruktur gehören, beobachtet man keinerlei andere Peaks, die auf zusätzliche Phasen hinweisen. Dies bestätigt die gute Temperaturstabilität des $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Bei der zyklerten Probe handelt es sich um ein Doppellagensystem, d.h. es existiert eine Grenzfläche $\text{YSZ}/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, die auch auf einer hohen Temperatur zyklert wird. Demnach ist also nicht nur die reine $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phase temperaturstabil sondern es findet auch keine starke Reaktion mit YSZ bis zur Oberfläche statt. Weitere Untersuchungen geben auch keine Hinweise auf Reaktionen an der Grenzfläche. Die gute Temperaturstabilität der Doppellagenstruktur wird auch durch die Art der Schädigung bestätigt. In Abbildung 74 sind zwei Beispiele für Doppellagen-Systeme, die sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Temperaturen zyklert wurden, abgebildet. Der Schädigungsort dieser und der anderen bisher untersuchten Proben liegt immer in der YSZ-Schicht nahe der Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht. Die Schädigung ist wie bereits oben dargelegt auf die Oxidation der Haftvermittlerschicht (TGO-Bildung) und die damit verbundenen Spannungen in der YSZ – Schicht nahe der Grenzfläche zurückzuführen. D.h. unter den bei uns untersuchten Zyklrierbedingungen wird die Temperaturstabilität

der Doppellagen-Systeme noch nicht erreicht. Dementsprechend ist eine weitere Verbesserung der Zyklenzahlen bis zum Versagen durch verbesserte Haftvermittlerschichten zu erwarten. Alternativ ist es auch möglich, dass die Systeme auch noch höhere Oberflächentemperaturen ohne ein frühzeitiges Versagen aushalten.

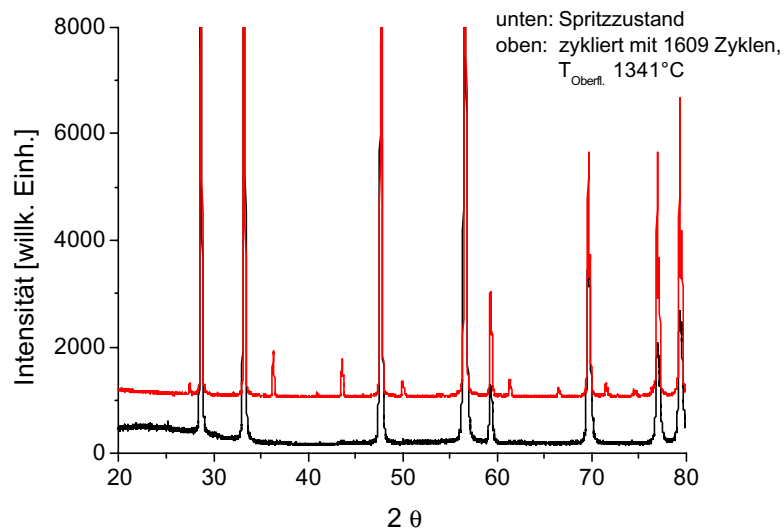


Abbildung 73 Röntgendiffraktogramme von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten im Ausgangszustand und nach 1609 Zyklen mit einer mittleren Oberflächentemperatur von 1341°C .

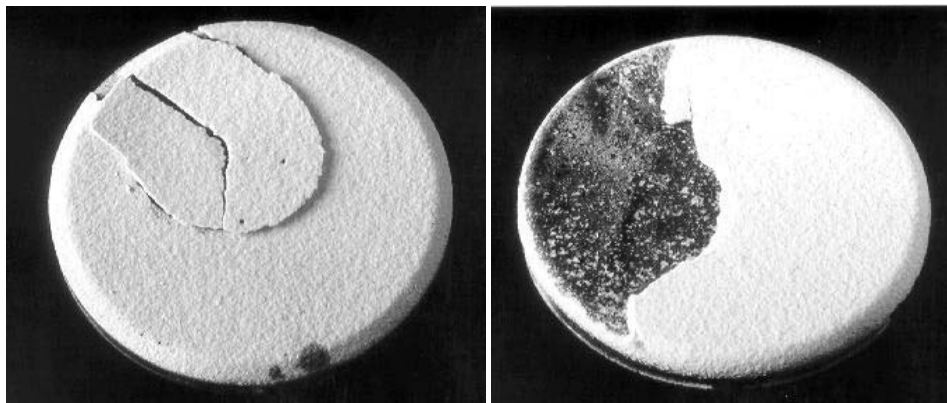


Abbildung 74 Fotos von zyklerten $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ -Doppellagen-Systemen, links: 4046 Zyklen mit $T_{\text{Oberfl.}} 1241^\circ\text{C}$, rechts: 1609 Zyklen mit $T_{\text{Oberfl.}} 1341^\circ\text{C}$.

$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Als zweites Pyrochlormaterial wird im folgenden $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ diskutiert. Es wurden dazu Röntgenuntersuchungen an zyklerten Doppellagensystemen durchgeführt. Ein System mit $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ als obere Schicht in einem 2Lagen System wurde mit einer mittleren Oberflächentemperatur von 1325 °C und einer Bondcoat-Temperatur 1069 °C 1748 mal zyklert. Wie weiter unten diskutiert wird, liegt damit die Lebensdauer des Systems deutlich über der von reinen YSZ-Systemen. Trotz dieses guten Zyklieverhaltens beobachtet man bei diesem System bei hohen Temperaturen eine Schädigung in der Nähe des Interface zwischen YSZ und $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ im $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (s. Abbildung 75 rechts).



Abbildung 75 Fotos von zyklerten $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /YSZ-Doppellagen – Systemen, links: 2488 Zyklen mit $T_{\text{Oberfl.}}$ 1219 °C, rechts: 1748 Zyklen mit $T_{\text{Oberfl.}}$ 1325 °C.

Um zu ermitteln, ob diese Art der Schädigung durch Grenzflächenreaktionen zwischen $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und YSZ bedingt waren, wurden röntgenographische Untersuchungen der zyklerten Probe durchgeführt (Abbildung 76). Das Röntgendiffraktogramm der gesamten Probenoberfläche (inklusive des geschädigten Bereichs) zeigt dabei neben den am stärksten ausgeprägten Reflexen der Pyrochlorphase noch zwei Nebenphasen aus Zirkonoxid mit verschiedenen Dotierungsgraden von Y_2O_3 (82-1241 eine tetragonale, 37-1307 eine rhombohedrale, spannungsinduzierte Phase, die ab 700°C in die kubische Phase umwandeln sollte) sowie einem unterstöchiometrischen Neodymzirkonat. Die Röntgenanalyse der Oberflächenschicht ohne den Bereich der Schädigung zeigt hingegen nur die Peaks der Pyrochlorphase sowie einen schwachen weiteren Peak bei einem 2θ -Wert von etwa 29,6°. Dieser Peak kann der Neodymzirkonatverbindung (entsprechend 28-0678 in Abbildung 76) zugeordnet werden. Eventuell kommt es bei der Herstellung von $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten zu einem geringfügigen Abdampfen von Nd_2O_3 und damit zur Ausbildung von Neodym-armen Phasen. Das Vorhandensein nur dieser Phase neben der Pyrochlorphase im ungeschädigten Bereich lässt die Vermutung zu, dass im Bereich der Schädigung neben der Pyrochlorphase nur die Yttrium- und Zirkon-haltigen Oxide auftreten. Das Vorhandensein dieser zusätzlichen Phasen kann eventuell auf einzelne Zirkonoxidpartikel zurückzuführen sein, die während des Plasmaspritzens in die $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Schicht eingelagert wurden. Ob diese die Schädigung verursachen oder andere durch das $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

verursachte Mechanismen (z.B. das stärkere Sintern in den heißen Bereichen der $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schicht) das Versagen bewirken, ist mit den vorliegenden Ergebnissen nicht zu klären. Im ersten Fall lässt sich eventuell durch modifizierte Prozesstechnik eine Verbesserung erzielen. Im zweiten Fall wird die Schädigung jedoch durch den Werkstoff verursacht, und damit ist eine Verbesserung schwierig. Weitere Versuche zum Sintern von Neodym-haltigen Pyrochlor-Verbindungen zeigten eine recht starke Sinterneigung. Diese Ergebnisse würden ein Sintern als Ursache für die Schädigung nahelegen.

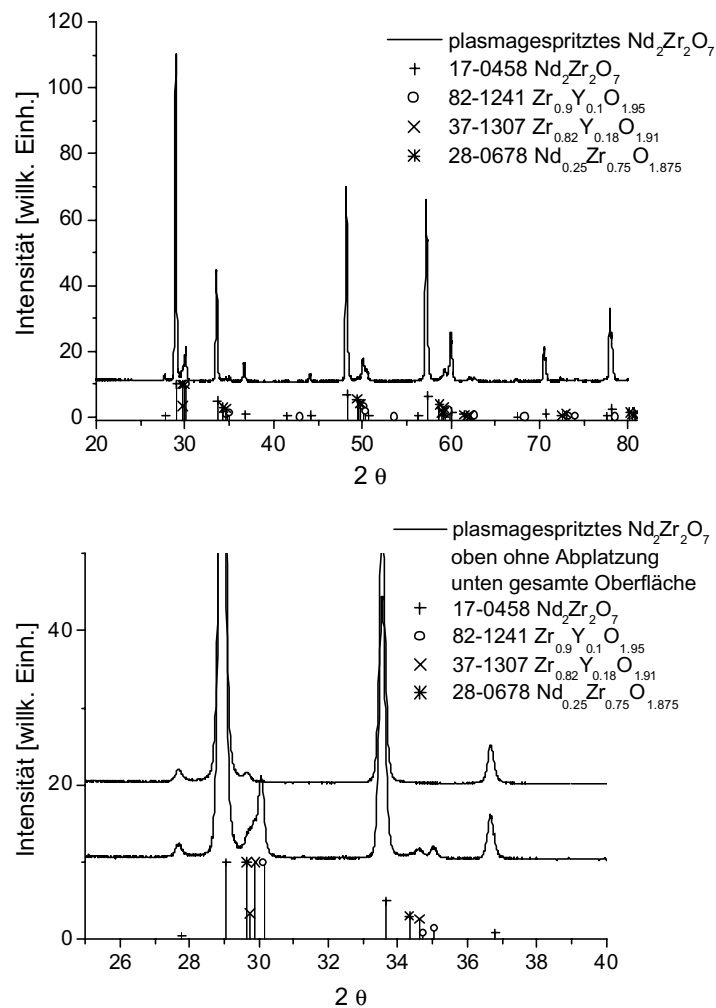


Abbildung 76 Röntgendiffraktogramme von einer $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Probe, die bei einer mittleren Oberflächentemperatur von 1328 °C 1748 mal zyklert wurde. Oben ist ein Diffraktogramm der gesamten Probe inklusive des abgeplatzten Bereiches erstellt worden, unten findet man für den Bereich bis Winkel $2\theta = 40^\circ$ zusätzlich eine Analyse nur eines Bereiches ohne Schädigung.

Zusammen mit der eher niedrigen Oberflächentemperatur von 1325 °C beim Zyklieren scheinen $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / YSZ Doppellagenstrukturen nicht für höchste Anwendungstemperaturen geeignet zu sein.

8.5.2 Zyklenzahlen

YSZ

Wie in Kap. 4.4 und 8.5.1 bereits erwähnt, zeigte sich in den durchgeführten Zyklierexperimenten, dass es für die YSZ-Wärmedämmschichtsysteme zwei deutlich unterschiedliche Erscheinungsformen beim Versagen gibt.

Bei relativ niedrigen Oberflächentemperaturen versagen die Systeme primär durch Rissbildung in der Nähe der Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht. Die Fotos zweier Proben nach dem Versagen sind in Abbildung 77 zu sehen. Der Riss verläuft in der Wärmedämmschicht, z.T. auch in der gebildeten Oxidschicht. Querschliffe der zyklerten Proben finden sich in Abbildung 78.



Abbildung 77 Fotos von zyklerten YSZ-Schichten, links: 5384 Zyklen mit $T_{\text{Oberfl.}} 1244\text{ °C}$ (WDS 21), $T_{\text{Haftvermittlerschicht}} 994\text{ °C}$, rechts: 1727 Zyklen mit $T_{\text{Oberfl.}} 1242\text{ °C}$, $T_{\text{Haftvermittlerschicht}} 1026\text{ °C}$ (WDS 63).

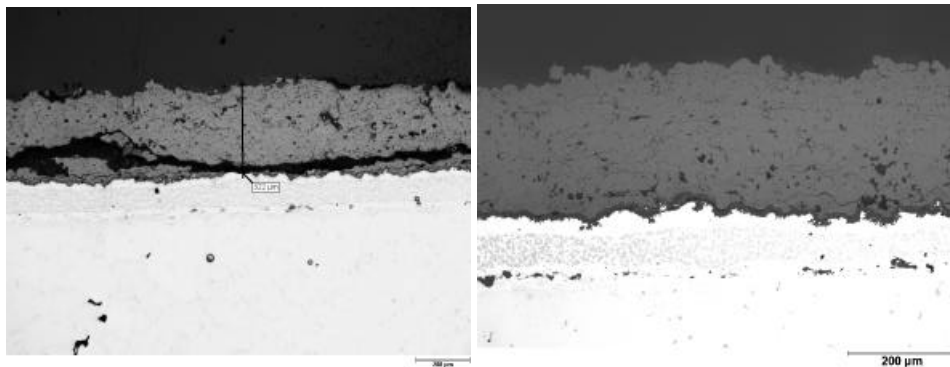


Abbildung 78 Querschliffe von zyklerten YSZ -Proben (WDS 21 und WDS 63, s. Abbildung 77) .

Der Antrieb für das Risswachstum ist verknüpft mit den Spannungen, die sich aufgrund des Oxidwachstums bilden (s. Kap. 4.4). Dementsprechend beobachtet man häufig, dass die Zeit bis zum Versagen korreliert ist mit der Geschwindigkeit, mit der die TGO-Schicht aufwächst. Da dieses

Schichtwachstum wiederum durch die Temperatur am Interface Haftvermittlerschicht/ Wärmedämmschicht bestimmt wird, bestimmt diese Temperatur bei dieser Art des Versagens, d.h. bei eher niedrigen Oberflächentemperaturen, auch die Lebensdauer. Da das TGO-Wachstum durch einen Diffusionsprozess kontrolliert wird und damit thermisch aktiviert ist, beobachtet man bei einer Auftragung der Zyklenzahlen in einem Arrheniusplot, d.h. die Auftragung der logarithmierten Zyklenzahl über der inversen Haftvermittlerschicht-Temperatur, ein lineares Verhalten. In der Tat ist dieses Verhalten in Abbildung 79 zu erkennen. Die Proben wurden dabei in zwei Kategorien eingeteilt, solche mit hoher ($> 1320^{\circ}\text{C}$) und solche mit niedriger Oberflächentemperatur ($< 1250^{\circ}\text{C}$).

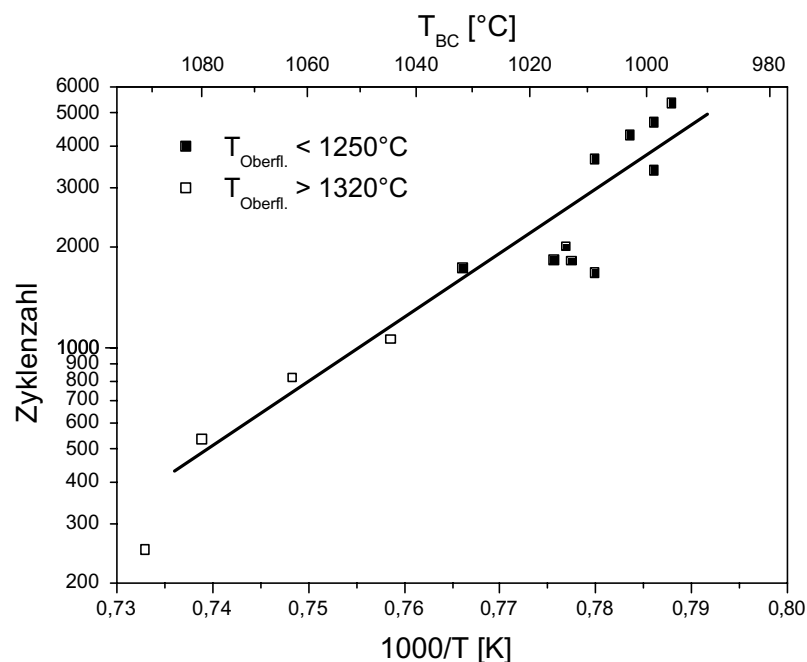


Abbildung 79 Zyklenzahlen von YSZ-Wärmedämmschichtsystemen in Abhängigkeit von der inversen Temperatur der Haftvermittlerschicht.

Bei den hohen Oberflächentemperaturen beobachtet man das bereits in Kap. 8.5.1 diskutierte Versagen nahe der Oberfläche im heißen Bereich der Keramik. Dementsprechend erwartet man ein Abweichen der Zyklenzahlen von dem Verhalten bei niedrigen Temperaturen, da dort die Schädigung in der Keramik die Zyklenzahlen begrenzt. Tatsächlich zeigt sich in Abbildung 79 nur bei einer Probe eine deutliche Abweichung der Zyklenzahl nach unten. Diese Probe wurde mit 1091°C Haftvermittler- und 1355°C Oberflächentemperatur mit den höchsten Temperaturen getestet. Bei den anderen Proben liegen augenscheinlich die Zyklenzahlen bis zur Schädigung für beide Versagensarten nicht weit auseinander. Dass die Oberflächentemperatur aber eine wichtige Rolle für das Versagen spielt, erkennt man, wenn die Zyklenzahlen bis zum Versagen als Funktion der Oberflächentemperatur betrachtet werden (Abbildung 80). Bei hohen Temperaturen zeigt sich ein deutlicher Abfall der

Zyklenzahlen mit zunehmender Temperatur. Bei den niedrigen Temperaturen ergibt sich keine Korrelation zwischen Oberflächentemperatur und Zyklenzahl, da dort die Temperatur der Haftvermittlerschicht und das dadurch bestimmte Wachstum der TGO-Schicht die dominierende Rolle spielt.

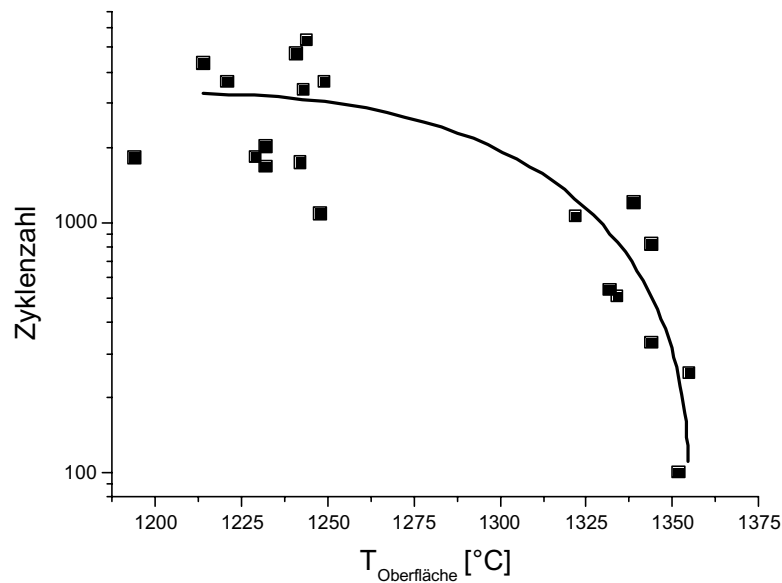


Abbildung 80 Zyklenzahlen von YSZ-Wärmedämmschichtsystemen in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

Perowskite

Die Anzahl der Zyklen bis zum Versagen für verschiedene plasmagespritzte Schichten aus perowskitischen Materialien sind in Abbildung 81 aufgetragen.

BaZrO₃

BaZrO₃ zeigte nach 200 Zyklen bei einer Oberflächentemperatur von etwa 1200 °C eine starke Schädigung. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei der untersuchten Probe um eine ältere Probengeometrie handelte, bei der die Ränder abgeflacht waren. Alle anderen hier diskutierten Proben hatten am Rande einen Radius von 1.5 mm (s. Abbildung 6). Dementsprechend ist die Zyklenzahl mit den Zyklen der anderen Proben nur bedingt vergleichbar, jedoch das qualitative Verhalten durchaus. Details der Schädigung auf Grund der unzureichenden thermischen Stabilität wurden bereits in Kap. 8.5.1 dargelegt. Eine Betrachtung der zyklerten Probe in Abbildung 69 zeigt neben der Schädigung im zentralen Bereich aufgrund der oben diskutierten Mechanismen auch ein Abplatzen der Schicht im Randbereich. Dieses Versagen lässt sich mit der Substratkrümmung im Randbereich in Verbindung bringen (s. Kap. 4.4). Diese Krümmung führt in der Wärmedämmschicht zu Zugspannung in radialer Richtung. Die Höhe dieser Spannungen wird bestimmt durch den Unterschied zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von BaZrO₃ und dem Substrat. Da

dieser für BaZrO_3 relativ klein ist im Vergleich zu YSZ, sind die Spannungen höher als für YSZ. Trotzdem lässt sich dadurch kaum allein das frühe Versagen erklären. Vielmehr wird vermutet, dass zusätzlich der geringere Widerstand gegen Risswachstum eine wichtige Rolle spielt. Ein Indiz für die geringe Bruchzähigkeit kann der in Tabelle 12 erwähnte Umstand sein, dass es in diesem Material bei Indentereindrücken zu einer starken Rissbildung in Umfangsrichtung kam. Wie bereits dargelegt, kann ein Zweilagensystem mit YSZ als erste Schicht auf der Haftvermittlerschicht das frühzeitige Versagen durch Rissbildung in der Wärmedämmschicht in der Nähe der Haftvermittlerschicht deutlich verzögern. Jedoch ist dieser Ansatz für BaZrO_3 kaum sinnvoll, da das Material bereits bei 1200°C zu einer merklichen Zersetzung neigt.

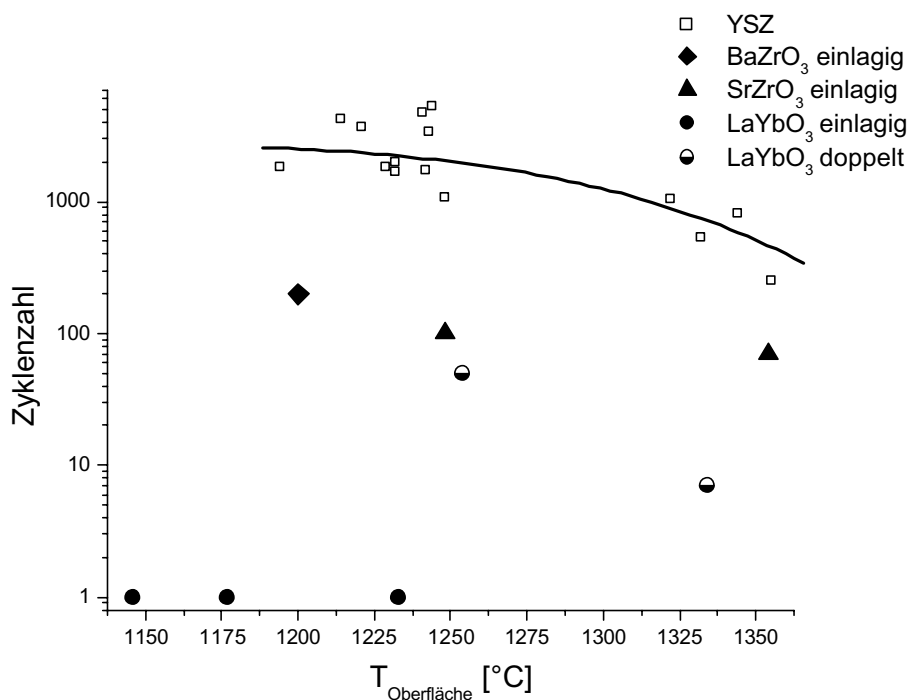


Abbildung 81 Zyklenzahlen beim Versagen für plasma-gespritzte Wärmedämmschichten aus verschiedenen Perowskitmaterialien als Funktion der Oberflächentemperatur. Zusätzlich sind noch zum Vergleich Ergebnisse für YSZ eingezeichnet.

LaYbO_3

Systeme aus reinem LaYbO_3 versagten bereits bei einem Zyklus. Die Verwendung von Doppellagen – Systemen bewirkt eine beachtliche Steigerung der Lebensdauer, jedoch sind die Zyklenzahlen um ca. 2 Größenordnungen unter denen von YSZ. Ein Versagen tritt dabei primär im Randbereich der Proben auf. Besonders das frühe Versagen nach 7 Zyklen bei der relativ hohen Oberflächentemperatur von 1334°C ist sicherlich ein Indiz dafür, dass eine Anwendung als neue Wärmedämmschicht als kritisch zu bewerten ist.

SrZrO₃

Einlagen-Systeme aus SrZrO₃ zeigten beim Versagen Zyklenzahlen von 70 und 100. Wie in Abbildung 82 zu erkennen ist, platzten in beiden Proben im Randbereich Teile der Schicht ab. Die leicht rötliche Verfärbung der rechten Schicht ist auffallend, die Phasenanalyse liefert dafür jedoch keine Erklärung. Die beobachteten Zyklenzahlen sind als durchaus vielversprechend zu bewerten, da sie z.B. deutlich höher als die des LaYbO₃ liegen und vergleichbar mit denen des reinen La₂Zr₂O₇ sind. In einem Doppellagen-System lassen sich dann eventuell auch vergleichbar gute Ergebnisse wie beim La₂Zr₂O₇/YSZ-System erwarten. Dies hängt natürlich entscheidend von der Stabilität des SrZrO₃ bei hohen Temperaturen ab. Die in Kap. 8.5.1 gemachten Ausführungen deuten auf eine recht gute Temperaturbeständigkeit hin, jedoch ist sicher noch eine Optimierung im Bereich der Prozesstechnik notwendig, um phasenreine Schichten abzuscheiden.



Abbildung 82 Fotos von zyklisierten SrZrO₃-Schichten, links: 100 Zyklen mit $T_{\text{Oberfl.}} 1248\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Haftvermittlerschicht}} 1047\text{ }^{\circ}\text{C}$, rechts: 70 Zyklen mit $T_{\text{Oberfl.}} 1354\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Haftvermittlerschicht}} 1093\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pyrochlore

In Abbildung 83 sind die Zyklenzahlen bis zum Versagen für verschiedene Pyrochlormaterialien mit Doppellagenstruktur als Funktion der inversen Bondcoat-Temperatur aufgetragen, wobei bei den Pyrochlormaterialien auch die Oberflächentemperatur angegeben ist. Betrachtet man die Ergebnisse bei niedrigen Oberflächentemperaturen, so unterscheiden sich die neuen Systeme nicht signifikant von den YSZ-Ergebnissen. Dies ist nicht verwunderlich, da das Versagen bei niedrigen Temperaturen ja durch die Oxidation der Haftvermittlerschicht, d.h. die TGO-Bildung, verursacht wird. Bei den hohen Oberflächentemperaturen liegen die Ergebnisse der neuen Systeme bis auf eine Probe mit einer sehr hohen Oberflächentemperatur (1357°C) über denen der YSZ-Schichten. Dies weist darauf hin, dass das Versagen der YSZ-Schichten bei hohen Temperaturen nicht mehr primär durch die Bondcoat-Oxidation, sondern durch die mangelnde Temperaturstabilität des YSZ verursacht wird. Im Gegensatz dazu tritt bei den Pyrochlormaterialien mit Doppellagenstruktur das Versagen nicht auf Grund von mangelnder Temperaturstabilität auf, sondern die TGO-Bildung und das damit verbundene Versagen nahe am Interface spielt die entscheidende Rolle. Eine Ausnahme ist die Doppellagenprobe mit der hohen Oberflächentemperatur von 1357°C (Probe 41). Sie liegt um mehr als den Faktor zwei unter

der Doppellagenprobe, die bei einer ähnlichen Bondcoat- aber einer niedrigeren Oberflächentemperatur von 1326 °C zyklert wurde. In Abbildung 84 ist links ein Foto dieser zyklerten Probe abgebildet. Man erkennt, dass sich in diesem Fall die Schädigung nur geringfügig in Form einer leichten Aufwölbung bemerkbar macht. D.h., diese Probe ist relativ früh als geschädigt qualifiziert worden. Dementsprechend hätte eventuell das Zyklieren bis zu einem großflächigen Versagen noch eine deutliche Erhöhung der Zyklenzahl zur Folge gehabt. In Tabelle 20 sind die Dicken der TGO und der Verarmungszone für eine Reihe von Proben aufgelistet. Auch hier fällt Probe 41 durch ungewöhnlich niedrige TGO- und Verarmungszonendicken auf. Die anderen Doppellagen-Proben zeigen auch bei hohen Oberflächentemperaturen große TGO- bzw. Verarmungszonendicken, was die Vermutung der TGO-induzierten Schädigung nahe legt. Tendenziell ergibt sich eine leichte Abnahme der Dicken mit zunehmender Oberflächentemperatur. Gleichzeitig steigt jedoch auch die Bondcoat-Temperatur an. Dies wäre konsistent mit sowohl experimentellen Befunden als auch theoretischen Ergebnissen, die darauf hindeuten, dass die kritische Oxidschichtdicke mit zunehmender Bondcoat-Temperatur sinkt. Die TGO-Dicken der reinen YSZ-Systeme sind bei vergleichbaren Oberflächentemperaturen geringer als die der Doppellagen-Systeme. Auf Grund der Zyklenzahl sollte der Unterschied ausgeprägter sein, dies wird jedoch durch die gleichzeitig höhere Bondcoat-Temperatur z.T. kompensiert. Die hohen Bondcoat-Temperaturen sind eine Folge der recht geringen

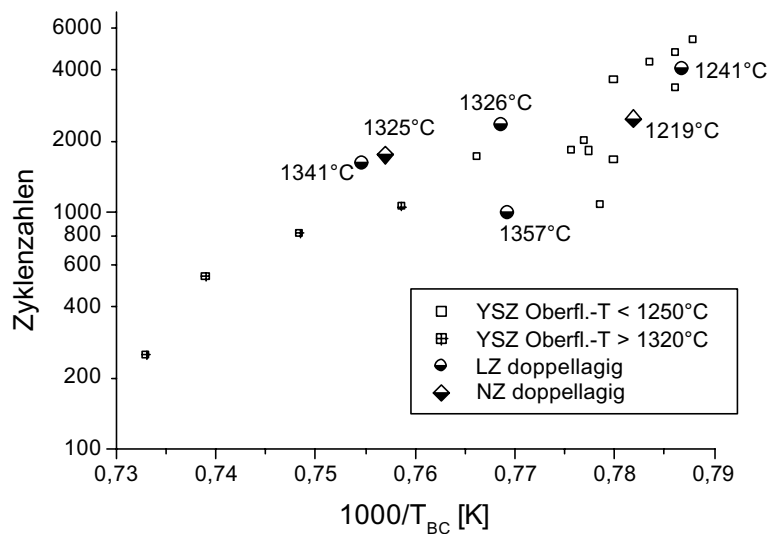


Abbildung 83 Zyklenzahlen beim Versagen für verschiedene plasma-gespritzte Wärmedämmschichten aus verschiedenen Pyrochlormaterialien als Funktion der Haftvermittlerschicht-Temperaturen. Zusätzlich sind noch zum Vergleich Ergebnisse für YSZ eingezeichnet. Die angegebenen Temperaturen kennzeichnen die jeweiligen Oberflächentemperaturen.



Abbildung 84 Fotos von zyklisierten Doppellagen-Systemen mit Toplagen aus $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, links: 1000 Zyklen mit $T_{\text{Oberfl.}} 1357^\circ\text{C}$, $T_{\text{Haftvermittlerschicht}} 1027^\circ\text{C}$ (WDS 41), rechts: 1609 Zyklen mit $T_{\text{Oberfl.}} 1341^\circ\text{C}$, $T_{\text{Haftvermittlerschicht}} 1052^\circ\text{C}$ (WDS 68).

Probe	35	74	68	41	37	63	36	62
System	LZ/ YSZ	LZ/ YSZ	LZ/ YSZ	LZ/ YSZ	YSZ	YSZ	YSZ	YSZ
$T_{\text{BC}} [^\circ\text{C}]$	998	1028	1052	1027	997	1026	1075	1095
$T_{\text{Oberfläche}} [^\circ\text{C}]$	1241	1326	1341	1357	1241	1242	1332	1355
Zyklenzahl	4046	2346	1609	1000	4694	1727	535	250
TGO – Dicke [μm]	15.6	13.8	10.4	7.2	ca.12	9.6	10.0	5.8
Dicke der Ver- armungszone [μm]	38	33	30	14	26	31	27	19
Schichtdicke [μm]	650	360	340	330	290	240	230	310
Schädigungsort	Inter- face	Inter- face	Inter- face	s. Text	Inter- face	Inter- face	Kera- mik	Kera- mik

Tabelle 20 Kenndaten der Zyklrierung für einige Doppellagensysteme aus $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und YSZ (LZ/YSZ) und vier Einlagen YSZ –Systeme (YSZ).

Schichtdicken der YSZ-Systeme. Der Quotient aus Temperaturdifferenz über der WDS und Schichtdicke ist proportional zur eingebrachten Wärmemenge sowie zur abgeführten Kühlleistung. Beide stoßen bei den benutzten Gasbrennern im Bereich von 1 MW/m^2 an ihre Grenzen. Zukünftige

Untersuchungen sollten mit dickeren WDS-Systemen durchgeführt werden, die eine Variation der Oberflächentemperaturen bei konstanten, nicht zu hohen Bondcoat-Temperaturen erlauben.

Nach dem bei der Diskussion des Einflusses der Bondcoat-Temperatur Gesagten ist in Abbildung 85 die Zyklenzahl bis zum Versagen als Funktion der inversen Oberflächentemperatur dargestellt. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse von YSZ eingetragen. Die Ergebnisse zeigen eine Erhöhung der Lebensdauer in den Doppellagen-Systemen auf $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ -Basis gegenüber den YSZ-Systemen um mindestens einen Faktor zwei, was die erhöhte Temperaturstabilität der neuen Systeme belegt.

Die bei einer hohen Oberflächentemperatur getestete $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ -Schicht zeigt ebenfalls eine höhere Lebensdauer als die YSZ-Systeme jedoch ein gegenüber den $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -haltigen Systemen leicht reduzierte Lebensdauer. Dies stimmt überein mit der in Kap. 8.5.1 gemachten Aussage, dass $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten bei höchsten Temperaturen zum Versagen durch Versinterung neigen.

In Abb. sind auch einlagige WDS-Systeme aus Pyrochloren eingezeichnet. Die Lebensdauer dieser Schichten liegt deutlich unter denen der Doppellagen-Systeme, was die Überlegenheit der letztgenannten aufzeigt. Bei den Einlagen-Schichten tritt das Versagen in der Nähe des Interfaces BC/WDS in der WDS auf bevor eine nennenswerte TGO aufgewachsen ist. Bevorzugt platzen Bereiche des gekrümmten Randes ab. Dort sind augenscheinlich die geringen Spannungen, die mit der Krümmung verbunden sind, ausreichend, um ein Abplatzen auszulösen (s. Kap. 4.4). Dies zeigt den geringen Widerstand gegen Risswachstum in den neuen WDS-Materialien in Einklang mit den Erläuterungen zu deren geringen Bruchzähigkeiten in Kap. 5.3.

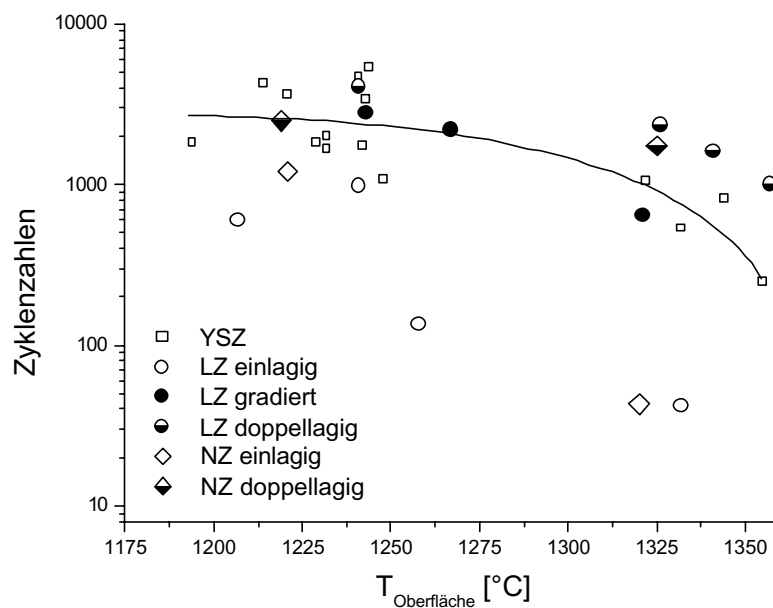


Abbildung 85 Zyklenzahlen beim Versagen für verschiedene plasma-gespritzte Wärmedämmschichten aus verschiedenen Pyrochlorenmaterialien als Funktion der Oberflächentemperatur. Zusätzlich sind zum Vergleich Ergebnisse für YSZ eingezeichnet.

Vergleich mit industriell gefertigten Schichten:

Bisher wurden nur Zyklrierergebnisse von keramischen Wärmedämmschichten auf dem Standard NiCoCrAl-Bondcoat mit IN738 als Substrat vorgestellt. Im Rahmen des europäischen COST522-Projekts wurden CM186DS-Platten von Alstom, UK, zur Verfügung gestellt, aus denen Thermozyklrierproben gefertigt wurden und die von Sulzer Metco mit einer CoNiCrAlY-Haftvermittlerschicht aus Amdry 997 versehen wurden [154]. Einige dieser Zyklrierproben wurden außerdem von Sulzer Metco zusätzlich mit YSZ beschichtet, so dass die neuen Systeme auch mit industriell hergestellten Systemen verglichen werden konnten. In Abbildung 86 ist eine optische Mikrostrukturaufnahme des industriell gefertigten YSZ-basierten Systems zu sehen sowie zum Vergleich das im IWW1 hergestellte Doppellagen-System $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$. Offensichtlich weist die industrielle YSZ-Schicht eine recht hohe Porosität auf.

In Abbildung 87 sind die Zyklenzahlen für die Proben mit industriell hergestelltem Bondcoat und CM186 Substrat abgebildet. In der linken Abbildung sind die Ergebnisse als Funktion der inversen Bondcoat-Temperatur wiedergegeben. Vergleicht man die Ergebnisse mit der ebenfalls eingezeichneten Geraden, die die Mittelwerte aus Abbildung 79 charakterisiert, stellt man fest, dass die Zyklenzahlen besonders bei niedrigen Temperaturen deutlich über denen des Standard-Systems liegen. Eine Erklärung dafür ist das deutlich langsamere TGO-Wachstum in dem CoNiCrAlY-Bondcoat im Vergleich zum Standard-Bondcoat. Betrachtet man die TGO-Dicke in Tabelle 21, wie sie im Falle der geringen Bondcoat-Temperatur beim Versagen vorliegt (Probe 172), ist diese auch deutlich geringer als die in Tabelle 20 beim Versagen angegebenen Werte. Da die Zyklenzahlen bis zum Versagen länger sind, muss das TGO-Wachstum für das Bondcoat aus Amdry 997 deutlich gegenüber dem Standard-Bondcoat reduziert sein.

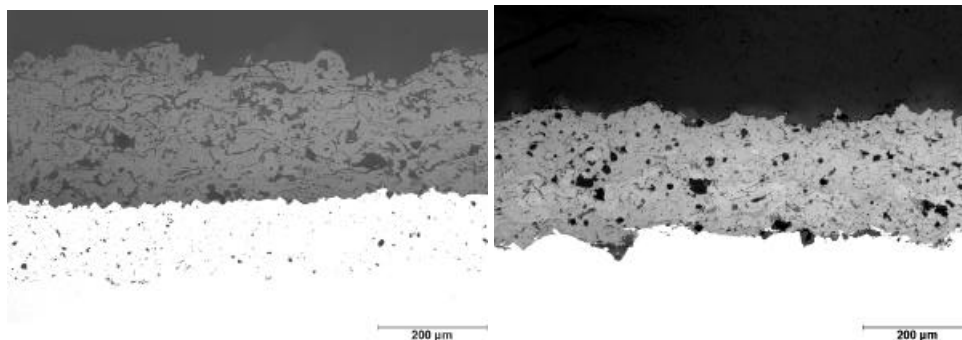


Abbildung 86 Optische Mikrostrukturaufnahmen des industriell gefertigten YSZ basierten Wärmedämmschichtsystems (links) sowie des vom IWW1 hergestellten Doppellagen-Systems aus $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ (rechts, ohne Bondcoat).

In Tabelle 21 zeigt sich, dass besonders die YSZ-Systeme mit den höchsten Oberflächentemperaturen (173 und 186) besonders geringe Dicken der TGO sowie der Verarmungszone aufweisen. Dies sind auch die beiden Proben (Vierecke), die in Abbildung 87 links unter der eingezeichneten Geraden liegen und damit geringe Zyklenzahlen aufweisen. Diese Proben zeigen eine starke Schädigung in der Keramik (s. Abbildung 88) und sind ein Beleg für die mangelnde Temperaturstabilität des YSZ. Die Probe 171, die mit einer Oberflächentemperatur von 1339°C

zykliert wurde, zeigt noch keine merkliche Schädigung an der Oberfläche. Die Probe 173 zeigt bei einer Oberflächentemperatur von 1344°C eine deutliche Schädigung, so dass für die industriell gefertigten YSZ-Schichten und die hier verwendeten Zyklierbedingungen eine Grenztemperatur von etwa 1340°C für den Einsatz von YSZ beobachtet wird.

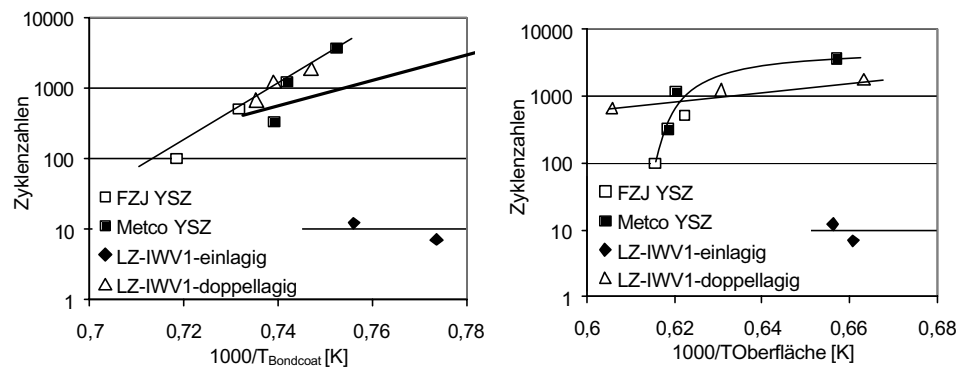


Abbildung 87 Anzahl der Zyklen bis zum Versagen als Funktion der inversen Bondcoat-(links) und Oberflächentemperatur (rechts) für die Systeme mit CM186-Substrat und CoNiCrAlY-Bondcoat. In der linken Abbildung ist auch als dicke Gerade die Gerade aus Abbildung 79 eingezeichnet. Die anderen Kurven sollen die Abhängigkeiten charakterisieren.

Probe	184	185	188	172	171	173	187	186
System	LZ/ YSZ	LZ/ YSZ	LZ/ YSZ	YSZ	YSZ	YSZ	YSZ- FZJ	YSZ- FZJ
T _{BC} [°C]	1066	1080	1087	1056	1075	1080	1094	1095
T _{Oberfläche} [°C]	1235	1313	1378	1249	1339	1344	1334	1352
Zyklenzahl	1800	1218	652	3633	1198	331	504	100
TGO – Dicke [μm]	4.2	4.2	4.4	5,0	4,6	3.2	4.0	4.0
Dicke der Ver- armungszone [μm]	39	39	22	31	27	13	17	14
Schichtdicke [μm]	226	227	353	251	306	297	256	273
Schädigungsort	Inter- face	Inter- face	Inter- face	Inter- face	Inter- face	Kera- mik	Kera- mik	Kera- mik

Tabelle 21 Kenndaten der Zyklierung für einige zyklerte Doppellagensysteme aus La₂Zr₂O₇/YSZ-Doppellagen und 3 Einlagen YSZ-Systeme (YSZ) von Sulzer-Metco sowie 2 vom IWV1 (YSZ/FZJ). Alle Systeme haben ein CoNiCrAlY-Bondcoat (Amdry 997) sowie ein CM186-Substrat.

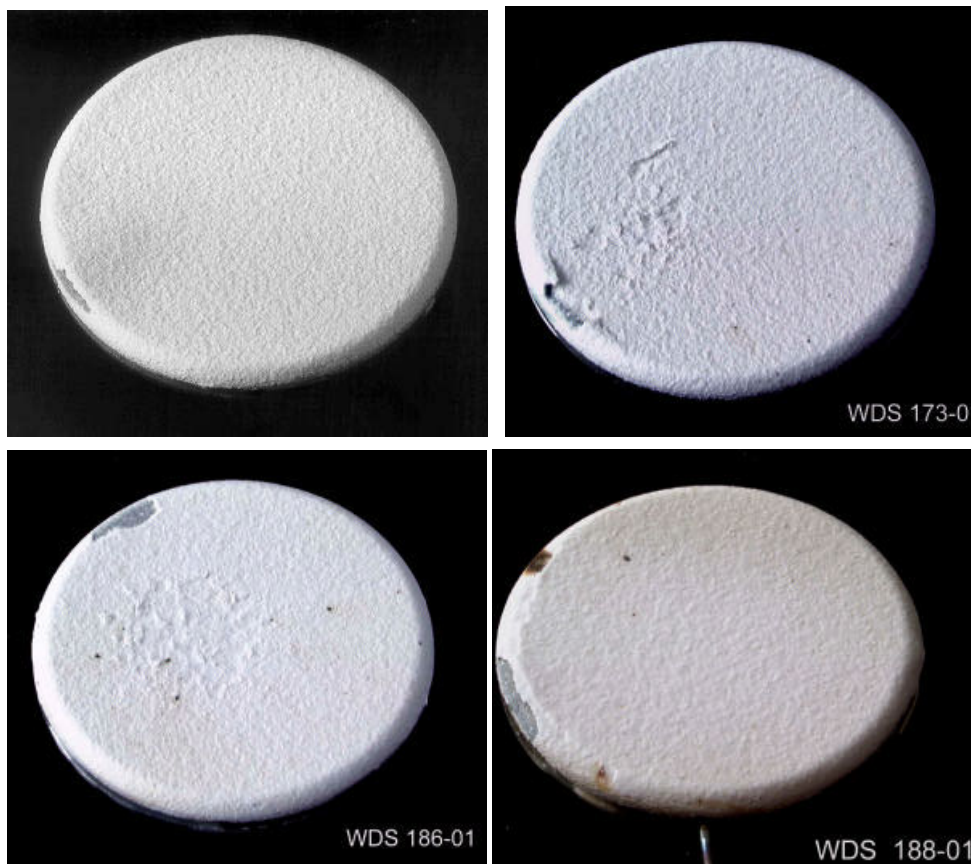


Abbildung 88 Photographien der zyklerten Proben 171, 173, 186 und 188 (von oben links nach unten rechts) entsprechend Tabelle 21.

Die Doppellagen-Systeme aus $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und YSZ zeigen nicht die für die reinen YSZ-Systeme bei hohen Oberflächentemperaturen beschriebene Schädigung in der Keramik und die damit verbundene Abnahme der Zyklenzahlen bis zum Versagen (Dreiecke, Abbildung 87, rechts). Der in Abbildung 87 rechts beobachtete leichte Abfall der Zyklenzahlen für die Doppellagensysteme mit höherer Oberflächentemperatur ist mit der gleichzeitig erhöhten Bondcoat-Temperatur zu erklären, wie Abbildung 87 links zeigt. Diese Aussage ist auch konsistent mit der beobachteten Schädigungsart, dem Abplatzen der Keramikschicht über annähernd die gesamte Keramikdicke (Abbildung 88, WDS188). Dies deutet auf die Schädigung durch die Bildung der TGO-Schicht hin. Belegt werden diese Befunde auch durch die Mikrostrukturaufnahmen von bei hohen Oberflächentemperaturen zyklerten Proben aus YSZ- bzw. Doppellagenschichten (Abbildung 89). Die YSZ-Schichten weisen eine starke Schädigung in der Keramikschicht auf. Lange Risse sind sichtbar. Bei der Schicht, die bei etwa 1344°C zyklert wurde, ist zu erkennen, dass durch diese Rissbildung größere Stücke aus der Keramik abgeplatzt sind. Demgegenüber weisen die Doppellagen-Systeme keine starke Schädigung

in den oberflächennahen Bereichen der Keramik auf, obwohl eine Probe bei sehr hoher Temperatur (1378°C) und für 652 Zyklen zyklert wurde, d.h. Temperatur und Zyklenzahl waren beide deutlich höher als für die stark geschädigten Einlagensysteme aus YSZ.

Die Doppellagen-Systeme zeigen einige Risse nahe dem Interface zum Bondcoat. Wie bereits erklärt, können diese Risse durch die Spannungen erklärt werden, die auf Grund der TGO-Bildung entstehen. Das Schädigungsmuster entspricht damit dem der YSZ-Schichten für niedrige Oberflächentemperaturen, d.h. eine Schädigung durch Versagen in der Keramik nahe der freien Oberfläche findet nicht statt.

Die Ergebnisse belegen die ausgezeichnete Temperaturbeständigkeit der neuen Doppellagensysteme gegenüber YSZ-Systemen, auch gegenüber solchen, die industriell gefertigt wurden und dem dortigen Stand der Technik entsprechen.

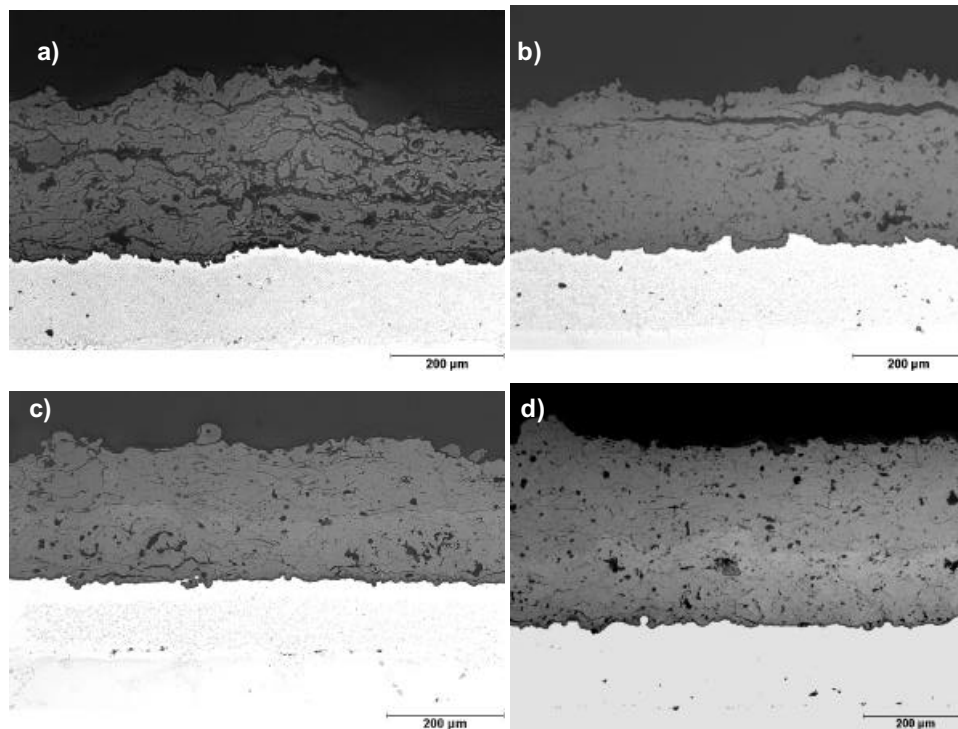


Abbildung 89 Optische Mikroskopieaufnahmen von zyklerten Proben; YSZ-Einlagensysteme hergestellt von a) Sulzer Metco (331 Zyklen, $T_{\text{Oberfläche/BC}}$ 1344°C/1080°C) und b) dem IWW1 (100 Zyklen, $T_{\text{Oberfläche/BC}}$ 1352°C/1095°C) sowie zwei zyklerte Doppellagen-Systeme aus YSZ/La₂Zr₂O₇ beide hergestellt im IWW1 (c) 1218 Zyklen, $T_{\text{Oberfläche/BC}}$ 1313°C/1080°C, d) 652 Zyklen, $T_{\text{Oberfläche/BC}}$ 1378/1087°C).

Auch bei diesen Untersuchungen zeigen die La₂Zr₂O₇-Einlagensysteme deutlich geringere Zyklenzahlen als die YSZ/La₂Zr₂O₇-Doppellagensysteme.

Wärmedämmschichtsysteme mit CMSX4 Substraten

Als letztes Beispiel werden erste Ergebnisse zum Zyklrieren von Wärmedämmschichten auf CMSX4-Substraten betrachtet. Es wurden Standard-YSZ-Proben und Doppellagen-Systeme aus YSZ/ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ untersucht. In Abbildung 90 sind die Ergebnisse aufgetragen. In der Auftragung der Zyklenzahlen beim Versagen über der inversen Bondcoat-Temperatur fällt auf, dass nur zwei Proben Zyklenzahlen aufweisen, die mit denen der Standardschichten aus Abbildung 79 übereinstimmen. Mögliche Gründe für das frühe Versagen der anderen Proben sollen im folgenden diskutiert werden.

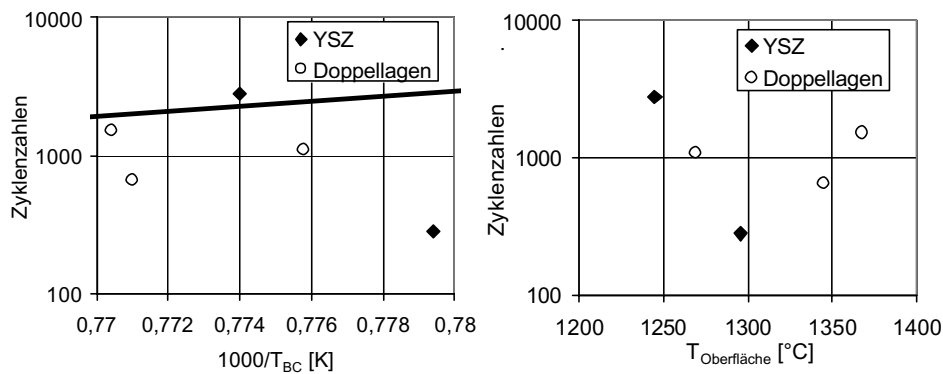


Abbildung 90 Anzahl der Zyklen bis zum Versagen als Funktion der inversen Bondcoat – (links) und der Oberflächentemperatur (rechts) für YSZ- und Doppellagen-Systeme aus YSZ / $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. In der linken Abbildung ist auch als dicke Gerade die Gerade aus Abbildung 79 eingezeichnet.

Betrachtet man die zyklerten Proben in Abbildung 91, so fällt auf, dass bis auf Probe 222 bei allen die Schädigung am linken Rand auftrat. In Tabelle 22 sind die Dicken der TGO sowie der Verarmungszone aufgelistet. Dabei wurde der metallographische Schnitt von oben links nach unten rechts durchgeführt. Nur die Proben 222 und 223 zeigen eine relativ gleiche Dicke der TGO und der Verarmungszonen links, rechts und in der Mitte. Bei den anderen Proben deuten die starken Unterschiede in den Verarmungszonen auf eine inhomogene Oberflächentemperatur mit einem deutlich aus dem Zentrum nach links verschobenen Maximum hin. Offensichtlich wurden die Zyklierungen zum Teil mit einem nicht optimal ausgerichteten Brenner durchgeführt, so dass die Zyklenzahlen auf Grund des frühen Versagens am gekrümmten Randbereich zu niedrig ausfallen. Dabei existieren noch gewisse Unterschiede zwischen den einzelnen betroffenen Proben. Probe 221 zeigt in der Reihe der Proben 221, 224 und 225 die geringsten Unterschiede. Zudem liegt die TGO-Dicke im Zentrum bei ca. $8\ \mu\text{m}$, was in etwa der typischen TGO-Dicke beim Versagen für das verwendete Bondcoat ist. Dementsprechend sollte die Zyklenzahl nicht zu weit von der „normalen“ liegen, was auch tatsächlich beobachtet wurde.

Die Doppellagen-Proben 224 und 225 zeigen eine inhomogene Temperaturverteilung, was vermutlich die geringen Zyklenzahlen erklärt, die deutlich unter denen der Standardproben in Abbildung 90 links liegen.

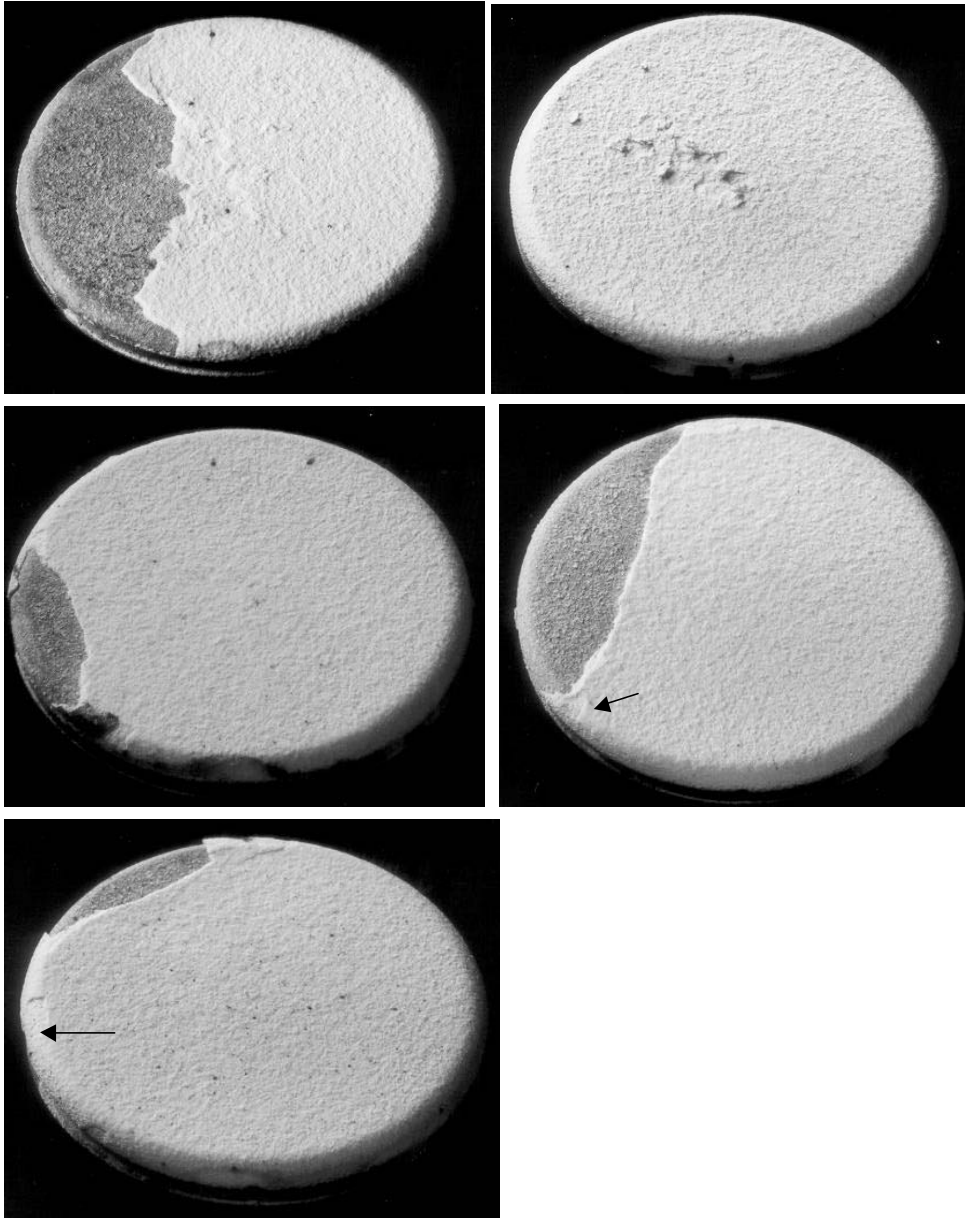


Abbildung 91 Photographien der zyklerten Proben 221, 222, 223, 224 und 225 (von oben nach unten) entsprechend Tabelle 22. Die Pfeile zeigen Stellen, an denen bereits frühzeitig ein Teil der Schicht abgeplatzt ist.

Die YSZ-Probe 222 zeigt trotz der relativ homogenen Temperaturverteilung ein frühzeitiges Versagen. Es ist die einzige Probe, die ein Abplatzen in der Keramik aufweist. Anscheinend zeigt sich bei dieser Probe bereits bei der eher niedrigen Temperatur von 1296°C die mangelnde Temperaturstabilität der YSZ-Keramik. Diese ist um etwa 30-50°C niedriger als bisher beobachtet. Ein Grund für diese

Unterschiede zwischen CMSX4- und IN738-Substraten ist nicht direkt ersichtlich. Der Ausdehnungskoeffizient für CMSX4 ist eher niedriger, d.h. die Spannungen sollten auch eher niedriger sein. Eventuell spielt das anisotrope mechanische Verhalten, dass sich auch in richtungsabhängigen E-Moduli widerspiegelt, eine Rolle. Sicher sind weitergehende Untersuchungen notwendig, um den Einfluss des Substrates, speziell auch der anisotropen Werkstoffeigenschaften beim CMSX4 oder auch von Diffusionsvorgängen, auf die Schädigung besser zu verstehen.

Probe	WDS 221	WDS 222	WDS 223	WDS 224	WDS 225
System	YSZ	YSZ	LZ/YSZ	LZ/YSZ	LZ/YSZ
T_{BC} [°C]	1019	1010	1025	1024	1016
$T_{\text{Oberfläche}}$ [°C]	1245	1296	1368	1345	1269
Zyklenzahl	2764	280	1525	655	1087
TGO – Dicke [µm] links/Mitte/rechts	-/7.8/5.2	4/3.8/3.8	5/5.4/5.4	-/4/<1	-/5/5
Dicke der Ver- armungszone [µm] links/Mitte/rechts	27/23/12	8/11/7	16/18 /20	24/25/<1	30/25/12
Schichtdicke [µm]	283	272	315	328	346
Gradient [K/µm]	0.799	1.021	1.089	0.979	0.731
Schädigungsort	Interface	Keramik	Interface	Interface	Interface

Tabelle 22 Kenndaten der Zyklisierung für einige zyklisierte Doppellagensysteme aus $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ -Doppellagen (LZ/YSZ) und 2 Einlagen YSZ-Systeme (YSZ). Alle Systeme haben ein Standard-NiCoCrAlY-Bondcoat sowie ein CMSX4-Substrat. „-“ deutet an, dass die Ausmessung der TGO auf Grund der Abplatzung der YSZ-Schicht nicht möglich war.

Ein vielversprechendes Ergebnis ist die hohe Zyklenzahl bis zum großflächigen Versagen der Probe WDS 223. Die Zyklenzahl wird entsprechend Abbildung 90 von der Bondcoat-Temperatur bestimmt, obwohl die Oberflächentemperatur mit 1368°C sehr hoch war. Dies bestätigt auch für die CMSX4 Substrate die ausgezeichnete Temperaturbeständigkeit der Doppellagen-Systeme.

8.6 Bewertung der Ergebnisse

Die vorliegenden Ergebnisse ermöglichen eine erste Bewertung der untersuchten neuen Perowskit- und Pyrochlormaterialien im Hinblick auf einen Einsatz als Wärmedämmschichtmaterialien.

Perowskite:

Bei den untersuchten Perowskitmaterialien (BaZrO_3 , SrZrO_3 , LaYbO_3) zeigt sich, dass eine direkte Übertragung der Plasmaspritzparameter von YSZ auf die Perowskite nicht unmittelbar möglich war. Dies liegt z.T. an der relativ frühen thermischen Zersetzung der Perowskite, was sich auch bei der thermischen Zyklisierung zeigt. Trotz dieses ungünstigen Verhaltens gibt es bei den Perowskiten durchaus vielversprechende Gesichtspunkte. Dabei ist das aussichtsreichste Material im Hinblick auf

die Zyklereigenschaften SrZrO_3 . Die Zyklierergebnisse zeigen bei SrZrO_3 schon für nicht optimierte Schichten als Einlagensystem recht hohe Zyklenzahlen bis zum Versagen, jedoch liegen diese unter denen von YSZ. Eine weitere Verbesserung wird erwartet, wenn Doppellagen-Systeme aus YSZ und SrZrO_3 verwendet werden. Außerdem geben die gewonnen Ergebnisse bei der Schichtentwicklung Hinweise, wie durch gezielte Prozessentwicklung die Mikrostruktur der Schichten verbessert werden kann. Zielrichtung ist dabei die Herstellung möglichst einphasiger Schichten sowie die Reduzierung der Porosität.

Pyrochlore:

Im Bereich der Wärmedämmschichten aus Pyrochlormaterialien wurden Lanthan-sowie Neodymzirkonatschichten untersucht. Die Entwicklung von Plasmaspritzschichten gestaltete sich bei diesen Materialien deutlich einfacher als bei den Perowskiten, da diese Materialien weit weniger zur Zersetzung neigen, d.h. deutlich stabiler sind.

Einlagen-Wärmedämmschichten aus Pyrochloren zeigen Zyklenzahlen bis zum Versagen, die unter denen des Standardsystems aus YSZ liegen. Das volle Potential der Pyrochlore im Hinblick auf ihre Hochtemperaturbeständigkeit lässt sich nur in Doppellagensystemen mit Zwischenschichten aus YSZ ausnützen. Diese Schichtsysteme zeigen ein ausgezeichnetes Thermozyklierverhalten, dass dem der reinen YSZ-Systeme klar überlegen ist. Der Vergleich der Pyrochlorsysteme untereinander zeigt ein besseres Thermozyklierverhalten der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten gegenüber den $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Systemen. Dies kann durch eine gewisse Neigung der $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten zur Versinterung erklärt werden. Bei höchsten Oberflächentemperaturen ($>1320^\circ\text{C}$) tritt Versagen in der Keramik auf. Demgegenüber wurde bei den bisher untersuchten Bedingungen bei den $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Doppellagensysteme kein Versagen der Keramik gefunden. Die Schädigung trat in der Regel im Bereich der Grenzfläche zum Bondcoat in der Keramik auf und wurde durch die aufwachsende Oxidschicht (TGO) verursacht. Dementsprechend ist eine weitere Verbesserung der Zyklenzahl durch verbesserte Bondcoats zu erwarten.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt die vielfältigen Arbeitsschritte, die zur Entwicklung neuer, tragfähiger Wärmedämmschichtsysteme für höchste Einsatztemperaturen notwendig sind. Eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Entwicklung stellt dabei die genaue Kenntnis der konventionellen Wärmedämmschichtsysteme auf Basis von Yttrium teilstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) dar. Besonders die Mechanismen, die zum Versagen dieses Material führen, sind von besonderer Relevanz und wurden deshalb ausführlich diskutiert. Dabei gibt es je nach Belastungsform unterschiedliche Versagensarten. Zwei wichtige Versagensmechanismen sind das Versagen in der Keramik bei hohen Anwendungstemperaturen sowie ein Abplatzen eines Großteils der Wärmedämmschicht auf Grund der Bondcoatoxidation bei eher niedrigen Belastungstemperaturen. Der erste Mechanismus ist von besonderer Relevanz für die Entwicklung von Wärmedämmschichten für höchste Anwendungstemperaturen. Das Versagen ist eine Folge der unzureichenden Temperaturstabilität des YSZ. Diese spiegelt sich in mikrostrukturellen Änderungen der porösen Wärmedämmschicht wider, besonders dem "Sintern" mit Verlust der Dehnungstoleranz sowie Phasenänderungen mit damit einhergehenden Mikrorissen. Es kommt zum Versagen in der Keramik besonders in den heißesten Bereichen. Entsprechend dieser Befunde beim YSZ spielten Untersuchungen zum Sinterverhalten sowie zur Phasenstabilität der neuen Wärmedämmschichtmaterialien eine wichtige Rolle als Bewertungskriterium für ihre Eignung.

Der zweite Versagensmechanismus tritt bei eher niedrigen Belastungstemperaturen auf. Er ist eng mit dem Aufwachsen einer Oxidschicht (Thermally Grown Oxide, TGO) auf der Haftvermittlerschicht verknüpft. Diese induziert Spannungen in der Wärmedämmschicht, die das Risswachstum in der Keramik nahe der Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht vorantreiben. Besonders zähe Materialien sollten das Risswachstum verlangsamen und damit die Lebensdauer erhöhen. Da jedoch die identifizierten neuen Wärmedämmschichtmaterialien eher niedrige Zähigkeiten aufweisen, wurde ein neues sogenanntes Doppellagen-Konzept entwickelt. Dabei wird zuerst nahe der Grenzfläche eine Schicht aus zähem YSZ abgeschieden. Darauf erfolgt die Beschichtung mit dem neuen Wärmedämmschichtmaterial. Dadurch steht überall das optimale Material zur Verfügung: in der Nähe des Interfaces das zähe und mit recht hohem Ausdehnungskoeffizienten ausgestattete YSZ sowie im Bereich der hohen Temperaturen das stabile neue Wärmedämmschichtmaterial. Wie weiter unten beschrieben wird, hat sich dieses aus der Kenntnis der Schädigungsmechanismen abgeleitete Konzept hervorragend bewährt.

Aus der genauen Kenntnis des Anforderungsprofils für konventionelle Wärmedämmschichtmaterialien sowie den Einsatzgrenzen bei höchsten Temperaturen wurde eine Liste von Kriterien abgeleitet, die neue Wärmedämmschichtmaterialien erfüllen sollten:

gute Oxidationsbeständigkeit, gute Phasenstabilität, hoher Schmelzpunkt, niedrige Wärmeleitfähigkeit, geringe Sinterneigung, hoher thermischer Ausdehnungskoeffizient, niedriges Elastizitätsmodul, hohe Bruchzähigkeit, gutes Thermozyklieverhalten, chemische Beständigkeit, Korrosionsbeständigkeit, gutes Erosionsverhalten, günstiges thermomechanisches Verhalten, niedrige Materialkosten sowie gute Herstellbarkeit.

Diese Eigenschaften wurden ausführlich bewertet. Dabei sind die ersten Kriterien dieser Liste von besonderer Bedeutung für die Auswahl neuer Materialien. Eine ausführliche Literaturstudie zeigte, dass besonders hochschmelzende Perowskite und Pyrochlore als Wärmedämmschichtmaterialien geeignet erscheinen. Da jedoch thermophysikalische Daten dieser Materialien nur begrenzt verfügbar waren, wurde eine Vielzahl neuer Materialien synthetisiert und thermophysikalische Eigenschaften gemessen. Bei den Perowskiten waren das SrZrO_3 , BaZrO_3 und LaYbO_3 . Dabei zeigte SrZrO_3 im Hinblick auf die Wärmedämmschichtanwendung die besten Eigenschaften. Besonders der thermische Ausdehnungskoeffizient ist mit fast $11 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ sehr hoch. Bei den Pyrochloren diente $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ als Basis für die Entwicklung. Durch Dotierung dieses Materials mit Seltenerdelementen konnten z.T. erhebliche Verbesserungen der thermophysikalischen Eigenschaften erreicht werden. So zeigt Gadolinium dotiertes $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thermische Leitfähigkeiten unter 1 W/m/K . Reines $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ besitzt auch einen hervorragenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $10.5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$.

Ausdehnungskoeffizient und thermische Leitfähigkeit der untersuchten Pyrochlore konnten durch einfache Modelle beschrieben werden. Die erarbeiteten Zusammenhänge liefern für die Zukunft Ansätze für eine weitere Optimierung der Eigenschaften.

Die Phasenstabilität der Pyrochlormaterialien als wichtige Voraussetzung für ihren Einsatz als Wärmedämmschichtmaterialien für höchste Temperaturen konnte durch Langzeitauslagerungen bestätigt werden. Nur im Kontakt mit Al_2O_3 kann es zu Aluminatbildung kommen. Dies ist jedoch bei der favorisierten Doppellagenstruktur unkritisch.

Für eine Reihe von besonders aussichtsreichen Verbindungen wurden über die Sprühtrocknung fließfähige Pulver hergestellt. Dazu war die Entwicklung hoch-konzentrierter Schlicker mit Pulvern aus Perowskiten und Pyrochloren sowie die Optimierung der Sprühtrocknung notwendig.

Mit den Pulvern wurden plasma-gespritzte Wärmedämmschichten hergestellt, wobei besonders bei den Perowskiten Schichtmorphologien auftraten, die sich im Gegensatz zu den Pyrochlormaterialien deutlich von denen des Standardmaterials YSZ unterschieden. Ein besonderes Augenmerk muss bei der Schichtentwicklung darauf gelegt werden, dass während der Beschichtung kein nennenswerter Anteil der Materialien abdampft und deshalb in der Schicht fehlt und dort eventuell ungewünschte Phasenveränderungen nach sich zieht. Auch dieser Aspekt war für die Perowskite von größerer Bedeutung.

Mit plasmagespritzten Schichten aus SrZrO_3 und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ wurden Sinterexperimente durchgeführt. Dabei stellte sich der große Einfluss der Mikrostruktur heraus, was bei der Bewertung der Ergebnisse zu berücksichtigen war. SrZrO_3 zeigte ein Sinterverhalten, das vergleichbar mit dem von YSZ war. Das von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ war besser, d.h. geringere Sinterraten wurden gemessen.

Das Zyklieverhalten der neuen Wärmedämmschichtmaterialien wurde an einer Vielzahl von Systemen untersucht. Dabei erwies sich SrZrO_3 als besonders aussichtsreicher Perowskit. Jedoch liegen die Zyklenzahlen beim Versagen noch unter denen von YSZ. Eine starke Verbesserung wird jedoch von einer weiteren Optimierung der Plasmaspritzschichten sowie der Verwendung von Doppellagenstrukturen erwartet.

Bei den untersuchten Pyrochlormaterialien zeigte sich, dass die Einlagensysteme deutlich schlechter als die YSZ-Schichten waren. Eine beachtliche Verbesserung konnte durch das Doppellagenkonzept erreicht werden, bei dem am Interface zum Bondcoat eine YSZ – Schicht und darauf eine Schicht aus dem neuen Wärmedämmschichtmaterial abgeschieden wird. Besonders erfolgreich waren Systeme aus $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Diese Systeme versagen bei hohen Temperaturen deutlich später als die YSZ Systeme und zeigen auch ein verändertes Versagensverhalten. Während YSZ – Schichten auf Grund der mangelnden Temperaturbeständigkeit in der Keramik versagen, zeigen die Doppellagensysteme ein Abplatzen nahe am Bondcoat. Dieses Versagen wird durch das Oxidationsverhalten des Bondcoats und nicht durch die Temperaturbeständigkeit des neuen Pyrochlormaterials bestimmt.

Dementsprechend ist bei den untersuchten Doppellagensystemen aus YSZ und Pyrochloren eine noch höhere Oberflächentemperatur bzw. eine weitere Verbesserung der Lebensdauer durch die Verwendung verbesserter Bondcoats möglich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass besonders das $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -basierte Doppellagen-System sehr vielversprechend ist. In vielen Belangen ist dieses System dem YSZ überlegen. Jedoch stehen eine Reihe von Untersuchungen und vor allem Tests in Maschinen aus, so dass eine endgültige Bewertung noch nicht möglich ist.

Literatur

- 1 V. Arnault, R. M  vrel, S. Al  perine, Y. Jaslier: Thermal barrier coatings for aircraft turbine airfoils: thermal challenge and materials, *La Revue M  tallurgie – CIT/Science et G  nie des Matériaux* 96 [5] (1999) 585-597.
- 2 R.A. Miller: Life modeling of thermal barrier coatings for aircraft gas turbine engines, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 111 (1989), pp. 301-305.
- 3 S.M. Meier, D. M. Nissley, K. D. Sheffler, T. A. Cruse: Thermal barrier coating life prediction model development, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 114 (1992), pp. 258-263.
- 4 J.T. DeMasi, K.D. Sheffler, M. Ortiz: Thermal barrier coating life prediction model development, Phase I Final Report, Contract NAS3-23944, NASA CR 182230 (1989).
- 5 G. Kerkhoff, R. Va  en, D. Stöver: Numerically calculated oxidation induced stresses in thermal barrier coatings on cylindrical substrates, *European Federation of Corrosion Publications* 27 (1999) 373-382.
- 6 S.M. Meier, D.M. Nissley, K.D. Sheffler: Thermal barrier coating life prediction model development, Phase II Final Report, Contract NAS3-23944, NASA CR 189111, (1991).
- 7 K. Sfar: Mikro- und bruchmechanische Versagensmodellierung von Wärmedämmschichtsystemen, Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6870, 2003.
- 8 W.A. Kaysser, M. Bartsch, T. Krell, K. Fritscher, C. Leyens, U. Schulz, M. Peters: Ceramic thermal barriers for demanding turbine applications, *cfilBer. DKG* 77 [6] (2000) 32-36.
- 9 R. A. Miller: Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions, *J. of Thermal Spray Technology* 6 [1] (1997) 35-42.
- 10 S. Bose, J. DeMasi-Marcin: Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney, *J. of Thermal Spray Technology* 6 [1] (1997) 99-104.
- 11 R. B  rgel, I. Kvernes: Thermal barrier coatings, *High Temperature Alloys for Gas Turbine and Other Applications* 1986, edited by W. Betz et. al., D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, NL, pp. 327-356.
- 12 S. Stecura: Optimization of the Ni-Cr-Al-Y/ZrO  -Y  O   thermal barrier system, *Advanced Ceramic Materials*, 1 [1] (1986) 68-76.
- 13 N. Czech: Einsatz von Wärmedämmschichten in stationären Gasturbinen. *cfilBer. DKG* 77 [9] (2000) 18-21
- 14 R. Wing: White hot technology – a turbine revolution, *Materials World*, March 2000, 10-12.
- 15 W. Beele: Evolution of EB-PVD thermal barrier coatings in aero-and industrial gasturbine, *Forum of Technology, cfilBer. DKG* 77 [10] 10-16.
- 16 R. W. Harrison, M.A. Karnitz: Advanced turbine system program – materials / manufacturing technology needs, *Gas Turbine Materials Technology: Conference Proceedings from ASM Maerials Solutions*, Rosemont, IL, 12-15 October 1998, eds. P.J. Maziasz, I.G. Wright et. al., ASM International (1999).
- 17 R. A., Miller, J.L. Smialek, R.G. Garlick: Phase stability in plasma-sprayed partially stabilized zirconia-yttria, *Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics*, Vol. 3, A.H. Heuer

- and L.W. Hobbs (eds.), The American Ceramic Society, Columbus, OH, USA, (1981) pp. 241-251.
- 18 R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver: Zirconates as new materials for thermal barrier coatings, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 8 (1999) 2023-28.
 - 19 R. Vaßen, D. Stöver: Conventional and new materials for thermal barrier coatings, in Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particle Technology, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry-Vol. 16, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (2001) 199-216.
 - 20 s. z.B.: P.G. Klemens, Thermal conductivity of zirconia, in K.E. Wilkes et al. (eds.), Thermal Conductivity, Vol. 23, Technomics, Lancaster, PA, 1996, pp.209-220.
 - 21 P.G. Klemens, Thermal conductivity of dielectric solids at low temperatures, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A208 (1951) 108-83.
 - 22 G. Leibfried, E. Schlömann, Akad. Wiss., Göttingen, *Math.-Physik*, KI II-A (1954) 71.
 - 23 R.L. Gibby, The effect of plutonium content on the thermal conductivity of (U, Pu) O₂ solid solutions, *J. Nucl. Mat.* 38 (1971) 163-177.
 - 24 R.K. Williams, R.S. Graves, M.A. Janney, T.N. Tieg, D.W. Yarbrough, The effects of Cr₂O₃ and Fe₂O₃ additions on the thermal conductivity of Al₂O₃, *J. Appl. Phys.* 61, 10 (1987) 4894-4901.
 - 25 V. Ambegaokar: Thermal resistance due to isotopes at high temperatures: *Phys. Rev.* 114 (1959) 488-489.
 - 26 B. Abeles: Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperatures, *Phys. Rev.* 131 (1963) 1906 – 1911.
 - 27 F.A. Lindemann, Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen, *Physikalische Zeitschrift* 14 (1910) 609-612.
 - 28 A. Biancheria, The effect of porosity on thermal conductivity of ceramic bodies, *Trans. Am. Nucl. Soc.* 9 (1966) 15.
 - 29 C.Y. Ho: Thermal expansion of solids, Cindas Data Series on Material Properties, Volume I-4, ASM International, Materials Park, OH (1998).
 - 30 H. Ibach, H. Lüth, Festkörperphysik, Springer-Verlag, Berlin, 1988, S. 78.
 - 31 F. Tietz: Thermal expansion of SOFC materials, *Ionics* 5 (1999) 129-139.
 - 32 T.F. Tadros: Solid/liquid dispersions, Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, London, 1987.
 - 33 J. L. Loubet, J. M. Georges and G. Meill: Vickers indentation curves of elastoplastic materials, p.72 in Micro-indentation Techniques in Materials Science and Engineering (ASTM STP 889), edited by P. J. Blau and B. R. Lawn, A. S. T. M., Philadelphia, 1986.
 - 34 D. Basu, C. Funke, R.W. Steinbrech, Effect of heat treatment on elastic properties of separated thermal barrier coatings, *J. Mater. Res.* 14, 12 (1999) 4643-50.
 - 35 G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall: A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements, *J. Am. Ceram. Soc.* 64, 9, 533-538.
 - 36 P. Chagnon, P. Fauchais: Thermal spraying of ceramics, *Ceramics International*, 10, 4 (1984) 119-131.

- 37 H. Eschauer, E. Lugscheider: Fortschritte beim thermischen Spritzen, *Metall*, Heft 3 (1985) 218-224.
- 38 E. Pfender: Fundamental studies associated with the plasma spray process, Proceedings of the National Thermal Spray Conference, 14-17 Sept. 1987, Orlando, Florida, USA, ed. D.L. Houck, ASM, International, Materials Park, Ohio, USA, 1987, 1-10.
- 39 P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs: Quo vadis thermal spraying?, *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a Millenium*, eds. C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2001, 1-32.
- 40 C. Moreau, L. Leblanc: Optimization and process control of high performance thermal spray coatings, *Key Engineering Materials* Vol. 197 (2001) 27-58.
- 41 F. Thümmler, R. Oberacker: Introduction to powder metallurgy, The University Press, Cambridge, 1993, pp. 17-29.
- 42 M. Thommes: Analyse der Porenstruktur von Dragees, *LaborPraxis*, April 2000, 66-68.
- 43 S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- 44 B. Ganz, W. Krebs, R. Koch, S. Wittig: Spectral Emissivity Measurements of Thermal Barrier Coatings, pp.291-96, in Proceedings of the 7th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference (Albuquerque, 14-18 Jun 1998). Part 1, ASME, Fairfield, NJ, USA 1998.
- 45 G.A. Kool: Current and future materials in advanced gas turbine engines, *J. of Thermal Spray Technology* 5 [1] (1996) 31-34.
- 46 M.J. Donachie, S.J. Donachie. Superalloys-A technical guide, second edition, ASM International, Materials Park, OH, USA (2002):
- 47 T.-U. Kern, F. Schmitz, W. Stamm: Material development for high temperature-stressed components of turbomachines, *Stainless Steel World* 10 [8] (1998) 19-27.
- 48 R.W. Broomfield, D.A. Ford, J.K. Bhangu, M.C. Thomas, D.J. Frasier, P.S. Burkholder, K. Harris, G.L. Erickson, J.B. Wahl: Development and turbine engine performance of three advanced rhenium containing superalloys for single crystal and directionally solidified blades and vanes, *J. of Engineering for Gas Turbines and Power* 120 (1998) 595-608.
- 49 M. Durand-Charre: The microstructure of superalloys, Gordon and Breach Science Publishers, Overseas Publishers Association, Amsterdam, 1997.
- 50 N.S. Stoloff: Physical and mechanical metallurgy of Ni₃Al and it alloys, *International Reviews* 34, 4 (1989) 153-183.
- 51 Bürgel, R., (1998) Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, Germany.
- 52 T. Khan, P. Caron: Advanced superalloys on turbine blade and vane applications, CIM Symposium on "Advances in Gas Turbine Engine Materials", Ottawa(Canada), August 1991, 19-20.
- 53 Sonderforschungsbereich 561, Thermisch hochbelastete, offenporige und gekühlte Mehrschichtsysteme für Kombi-Kraftwerke, SFB261, RWTH Aachen, Germany.
- 54 M.C. Thomas, R.C. Helmink, D.J. Frasier, J.R. Whetston, K. Harris, G.L. Erickson, S.L. Sikkenga, J.M. eridon, Allison Manufacturing, Property and Turbine Engine Performance of CMSX-4 Single

- Crystall Alloys, Proceedings of the Conference Materials for Advanced Power Engineering, Part I, eds J.D. Coutsouradis et al., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994, 1075-1098.
- 55 Y. Koizumi, T. Kobayashi, T. Kimura, M. Osawa, H. Harada, Third Generation Single Crystal Superalloys with Excellent Processability and Phase Stability, Proceedings of the 6th Liège Conference, Part III, Materials for Advanced Power Engineering, eds J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P.J. Ennis, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany, 1998, 1089 – 1098.
 - 56 H. Nickel, D. Clemens, W.J. Quadakkers, L. Singheiser: Development of NiCrAlY alloys for corrosion-resistant coatings and thermal barrier coatings of gas turbine components, Transactions of the ASME 121 (1999) 384-387
 - 57 B.H. Pilsner, NASA-CR-174851, Lewis Research Centre, Cleveland, OH, (1985).
 - 58 W. Beele, N. Czech, W.J. Quadakkers, W. Stamm: Long-term tests on a Re-containing MCrAlY coating, *Surface and Coatings Technology* 94-95 (1997) 41-45.
 - 59 W. Brandl, D. Toma, J. Krüger, H.J. Grabke, G. Matthäus: The oxidation behaviour of HVOF thermal-sprayed MCrAlY coatings, *Surface Coatings Technology* 94-95 (1997) 21-26.
 - 60 H.J. Penkalla, J. Wosik, D. Clemens, W.J. Quadakkers, L. Singheiser: Microstructure and phase distribution of MCrAlY coatings, Proceedings of the XV Physical Metallurgy and Materials Science Conference on Advanced Materials & technologies (AMT'98), eds J. Kusinski, I. Suliga, S. Kac, Krakow-Krynica, Poland, 17-21 May, 1998, pp. 982-985.
 - 61 G. Schumacher, T. Rehfeldt, R. Vaßen, R.P. Wahi: Order-Disorder Transformation in a NiCoCrAlY Bondcoat at High Temperature, *Scripta Materialia*, 43, 11 (2000) 963-968 .
 - 62 K.E. Rosteck, D. Löhe, O. Vöhringer: Oxidation und Versagen von EB-PVD-ZrO₂-Wärmedämmschichtsystemen für Gasturbinen unter Hochtemperaturbeanspruchung, *Materials and Corrosion* 50 (1999) 417-421.
 - 63 H.M. Tawancy, N. Sridhar, N.M. Abbas, D.S. Rickerby: Comparative performance of selected bond coats in advanced thermal barrier coating systems, *J. of Materials Science* 25 (2000) 315-3629.
 - 64 R.S. Parzuchowski: Gas phase deposition of aluminum on nickel alloys, *Thin Solid Films* 45 (1997) 349-355.
 - 65 M. Gell, K. Vaidyanathan, B. Barber, J. Cheng, E. Jordan: Mechanism of Spallation in platinum aluminide/electron beam physical vapor-deposited thermal barrier coatings, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30A (1999) 427-435.
 - 66 J.T. DeMasi, K.D. Sheffler, M. Ortiz: Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development, Phase I Final Report, Contract NAS3-23944, NASA CR 182230 (1989).
 - 67 R. Vaßen, G. Kerkhoff, D. Stöver: Development of a micromechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings, *Materials Science & Engineering A*, 303, 1-2 (2001) 100-109.
 - 68 R.A. Miller: Current status of thermal barrier coatings – an overview, *Surface Coatings and Technology*, 30 (1987) 1-11.
 - 69 E.C. Subbarao: Zirconia – an overview, in *Advances in Ceramics*, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia, ed. A.H. Heuer and L.W. Hobbs, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio (1998) 1-24.

- 70 M.J. Stiger, N.M. Yanar, M.G. Topping, F.S. Petit and G.H. Meier: Thermal barrier coatings for the 21st century, *Z. für Metallkunde* 90 (1999) 12 109-78.
- 71 W.A. Nelson, R.M. Orenstein, TBC experience in land-based gas turbines, *J. of Thermal Spray Technology*, 176 (1997) 176-80.
- 72 O. Unal, T.E. Mitchell, A.H. Heuer, Microstructures of Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ Electron Beam – Physical Vapor Deposition Coatings on Ni – Base Superalloys, *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 4 (1984) 984-92.
- 73 U. Schulz, M. Schmücker, Microstructure of ZrO₂ Thermal Barrier Coatings Applied by EB – PVD, *Materials Science and Engineering A* 276 (2000) 1-8.
- 74 S. Raghavan, H. Wang, R.B., Dindiddie, W.D Porter, and M.J. Mayo: The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia, *Scripta Materialia*, 39, 8 (1998) 1119-1125.
- 75 P. G. Clemens: Phonon scattering by oxygen vacancies in ceramics, *Physica B* 263-264 (1999) 102-104.
- 76 A.A. Kulkarni, S. Sampath, A. Goland, H. Herman: Porosity-thermal conductivity relationships in plasma-sprayed zirconia coatings, in Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research; Proc. Of the 1st International Thermal Spray Conference, ed. C.C. Berndt, Materials Park: ASM International 2000, 1061-66.
- 77 R.B. Dinwiddie, S.C. Beecher, W.D. Porter: The effect of thermal aging on the thermal conductivity of plasma-sprayed and EB-PVD thermal barrier coatings, ASME-96-GT-282, The American Society of Mechanical Engineers, New York, 1996, 1-7.
- 78 R. Morrell: Handbook of properties of technical and engineering ceramics, Part 1, Her Majesty's Stationery Office, London, U.K. 1989.
- 79 R. Vaßen, N. Czech, W. Malléner, W. Stamm, D. Stöver: Influence of impurity content and porosity of plasma sprayed yttria stabilised zirconia layers on the sintering behaviour, *Surface and Coatings Technology* 141 (2001) 135-140.
- 80 T.A. Cruse, B.P. Johnson, A. Nagy: Mechanical properties testing and results for thermal barrier coatings, *J. of Thermal Spray Technology* 6, 1 (1997) 57-66.
- 81 A. Kucuk, C.C. Berndt, U. Senturk, R.S. Lima, C.R.C. Lima: Influence of plasma spray parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings. I: Four point bend test, *Materials Science and Engineering A* 284 (2000) 29-40.
- 82 E.F. Rejda, D.F. Socie, T. Itoh: Deformation behavior of plasma-sprayed thick thermal barrier coatings, *Surface and Coating Technology* 113 (1999) 218-26.
- 83 M. Ahrens, S. Lampenscherf, R. Vaßen, D. Stöver: Sintering and creep processes in plasma-sprayed thermal barrier coatings to be published in *J. of Thermal Spray Technology*.
- 84 S.R. Choi: Flexural and compressive strengths, and room-temperature creep / relaxation properties of plasma-sprayed ZrO₂-8wt.%Y₂O₃, *Ceramic Engineering & Science Proceedings* 20 (1999) 365-72.
- 85 S.R. Choi: High-temperature slow crack growth, fracture toughness and room-temperature deformation behavior of plasma-sprayed ZrO₂-8wt.% Y₂O₃, *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, 19, 4 (1998) 293-301.

- 86 E. Wessel, R.W. Steinbrech: Crack propagation in plasma – sprayed thermal barrier coatings, *Key Engineering Materials* Vol. 223 (2002) 55-60.
- 87 P.D. Harmsworth, R. Stevens: Phase composition and properties of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coatings, *J. of Materials Science* 27 (1992) 611-15.
- 88 M. Arai, T. Sakuma, T. Mizutani, K. Kishimoto, M. Saito: Temperature dependence of bending strength for plasma sprayed zirconia coating, *J. of the Ceramic Society of Japan*, 106, 2 (1998) 198-202.
- 89 S.H. Leigh, C.K. Lin, S. Sampath, H. Herman, C.C. Berndt: An elastic response method of testing thermal spray deposits, *Proc. of the ITSC'95*, Kobe, May 1995, 945-950.
- 90 A.J. Allen, J. Ilavsky, G.G. Long, J.S. Wallace, C.C. Berndt, H. Herman: Microstructural characterization of yttria – stabilized zirconia plasma – sprayed deposits using multiple small – angle neutron scattering, *Acta. Mater.* 49 (2001) 1661-1675.
- 91 M. Yoshimura: Phase stability of zirconia, *Ceramic Bulletin*, 67, 12 (1988) 1950-55.
- 92 D.S. Suhr, T.E. Mitchell, R.J. Keller: Microstructure and durability of zirconia thermal barrier coatings, *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, American Ceramic Society, Columbus, OH (1984) 503-17.
- 93 J. Ilavsky, J.K. Stalick: Phase composition and its changes during annealing of plasma-sprayed YSZ, *Surface and Coating Technology* 127 (2000) 120-129.
- 94 U. Schulz: Phase transformations in EB-PVD yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings during annealing, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 4 (2000) 904-10.
- 95 P. N. W. Kountouros: Korrelation zwischen Defektchemie, Phasenstabilisierung und Eigenschaften von stabilisierten ZrO₂-Keramiken, MPI Stuttgart 1993, Dissertation MPI für Metallforschung, Stuttgart.
- 96 B. Siebert, C. Funke, R. Vaßen, D. Stöver: Changes in porosity and Young's modulus due to sintering of plasma-sprayed thermal barrier, *J. of Materials Processing Technology* 92-93 (1999) 217-223.
- 97 J.A. Thompson, T.W. Clyne: The effect of heat treatment on the stiffness of zirconia top coats in plasma – sprayed TBCs, *Acta mater.* 49 (2001) 1565-1575.
- 98 S.R. Choi, D. Zhu, R.A. Miller: Deformation and tensile cyclic fatigue of plasma-sprayed ZrO₂-8 wt.% Y₂O₃ thermal barrier coatings, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 22, 4 (2001) 427-434,
- 99 B. Siebert, C. Funke, R. Vaßen, D. Stöver, Changes in porosity and Young's modulus due to sintering of plasma sprayed thermal barrier coatings in *Advances in Materials and Processing Technology*, *Proc. of the AMPT'97*, July 22-26, 1997, Guimarães, Portugal, Vol.1, Editor M. Andritschky, Instituto de Materiais-Universidade do Minho, Azurém, P-4810 Guimarães, Portugal, 1997, pp. 371-377.
- 100 R. Vaßen, G. Kerkhoff, D. Stöver: Development of a micromechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings, *Materials Science & Engineering A*, 303, 1-2 (2001) 100-109.
- 101 R. Vaßen, G. Kerkhoff, M. Ahrens, D. Stöver, *Life Time prediction model for plasma-sprayed thermal barrier coatings based on a micromechanical approach*, *Ceramic Materials and*

- Components for Engines, eds. J.G. Heinrich, F. Aldinger, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2001) 305-310.
- 102 D. Munz, T. Fett: Ceramics, mechanical properties, failure behaviour, materials selection, Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- 103 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 Coating Technologies*, 161 (2002) 26-35.
- 104 F. Traeger, M. Ahrens, R. Vaßen, D. Stöver: A life time model for ceramic thermal barrier coatings, *Materials Science and Engineering A358* (2003) 255-65.
- 105 Robert Vaßen, Franziska Träger, Detlev Stöver: Correlation between spraying conditions and micro crack density and their influence on thermal cycling life of thermal barrier coatings, *Proceedings of the 2003 International Thermal Spray Conference*, Orlando, FL, USA, 5-8 May 2003, edited by B.R. Marple, C. Moreau, ASM International, Materials Park, OH, 2003, pp. 1573-1582.
- 106 Y. Tamarin: Protective coatings for turbine blades, ASM international, Materials Park, OH, USA, 2002, p.6.
- 107 P. Meyer, W. Rusch: Production cost comparison, *Proceedings of the 2003 International Thermal Spray Conference*, Orlando, FL, USA, 5-8 May 2003, edited by B.R. Marple, C. Moreau, ASM International, Materials Park, OH, 2003, pp. 123-128.
- 108 Goedjen, J.G., Brindley, W.J., and Miller, R.A.: Sintering of plasma-sprayed sol gel zirconia-yttria as a function of silicon content, *Advances in Thermal Spray Science and Technology*, *Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference* (11-15 September 1995, Houston, Texas), C.C. Berndt, S. Sampath (eds.), ASM International, Materials Park, OH, 1995, pp. 73-77.
- 109 Vaßen, R., Tietz, F., Kerkhoff, G., Wilkenhöner, R., Stöver, D.: New materials for advanced thermal barrier coatings, *Proceedings of the 6th Liège Conference*, Part III, *Materials for Advanced Power Engineering*, eds J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P.J. Ennis, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany, 1998, 1627-1635.
- 110 R. Vaßen, S. Schwartz, W. Jungen, X. Cao, D. Stöver: „Herstellung eines keramischen Werkstoffes für eine Wärmedämmschicht sowie eine den Werkstoff enthaltende Wärmedämmschicht“, Patentanmeldung PCT/DE02/04636.
- 111 Jones, R.L., Reidy, R.F., and Mess, D. Scandia: Yttria stabilized zirconia for thermal barrier coatings, *Surface Coating and Technology* 82 (1996) 70-76.
- 112 R.L. Jones, and D. Mess: Improved tetragonal phase stability at 1400°C with scandia, yttria-stabilized zirconia, *Surface and Coating Technologies* 86-87 (1996) 94-101 .
- 113 Harmsworth, P.D., and Stevens, R.: Microstructure and phase composition of ZrO₂-CeO₂ thermal barrier coatings, *Journal of Materials Science* 26 (1991) 3991-3995.
- 114 Thornton, J., Majumdar, A., and McAdam, G.: Enhanced cerium migration in ceria-stabilised zirconia, *Surface Coatings and Technology* 94-95 (1997) 112-17.
- 115 Wilden, J., Wank, M., Steffens, H.D., and Brune, M.: New thermal barrier coating system for high temperature applications, *Proc. of the 15th International Thermal Spray Conference*, 25-29 May, 1998, Nice, France, (1998) 1669-1673.

- 116 Kim, D.-J.: Effect of Ta₂O₅, Nb₂O₅, and HfO₂ alloying on the transformability of Y₂O₃-stabilized tetragonal ZrO₂, *J. of the American Ceramic Society* 73, 1 (1990) 115-120.
- 117 R.G. Rhangavan, private communication.
- 118 S. Raghavan, H. Wang, W.D. Porter, R.B. Dinwiddie, M.J. Mayo: Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides, *Acta Mater.* 49 (2001) 169-179.
- 119 J.R. Nicholls, K.J. Lawson, A. Johnstone, D.S. Rickerby: Low thermal conductivity EB-PVD thermal barrier coatings, *Materials Science Forum* Vols. 369-372 (2001) 595-606.
- 120 D. Zhu, Y.L. Chen, R.A. Miller: Defect clustering and nano-phase structure characterization of multi-component rare earth oxide doped zirconia-yttria thermal barrier coatings, to be published in *Ceramic Eng. Sci. Proc.*, 24, (2003).
- 121 R. Gadow, G.W. Schäfer: Thermal insulating material and method for producing same, Patent WO 99/42630, eingereicht: 20.02.98, erteilt: 15.02.99.
- 122 C.J. Friederich, R. Gadow, T. Schirmer: Lanthane aluminate - a new material for atmospheric plasma spraying of advanced thermal barrier coatings, *Proceedings of the United Thermal Spray Conference 2000*, 1219-26.
- 123 N. P. Padture, P. G. Klemens: Low thermal conductivity in garnets, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (49 (1997) 1018-1020.
- 124 K. Kokini, Y.R. Takeuchi, B.D. Choules: Surface thermal cracking of thermal barrier coatings owing to stress relaxation: zirconia vs. mullite, *Surface and Coatings Technology* 82 (1996) 77-82.
- 125 P. Ramaswamy, S. Seetharamu, K.B.R. Varma, and K.J. Rao: Thermal shock characteristics of plasma sprayed mullite coatings, *J. of Thermal Spray Technology* 7 (4) (1998) 497-504.
- 126 D. Zhu, R.A. Miller: Sintering and creep behaviour of plasma-sprayed zirconia and hafnia-based thermal barrier coatings", *Surface Coatings and Technologies* 108-109 114-20 (1998).
- 127 Sambasivan, North-Western University, Evanston, Illinois presented on the 101th Annual meeting of the American Ceramic Society 1999.
- 128 M. Yoshiba, K. Abe, T. Aranami, Y. Harada: High-temperature oxidation and hot corrosion behavior of two kinds of thermal barrier coating systems for advanced gas turbines, *Journal of Thermal Spray Technology* 5 [3] 259-268 (1996).
- 129 M. Gell: Application opportunities for nanostructured materials and coatings, *Materials Science and Engineering A204* (1995) 246-251.
- 130 Ho-Soon Yang, G.-R. Bai, L.J. Thompson, J.A. Eastman: Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia, to be published.
- 131 K. An, K.S. Ravichandran, R.E. Dutton, S.L. Semiatin: Microstructure, texture, and thermconductivity of single-layer and multilayer thermal barrier coatings of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ and Al₂O₃ made by physical vapor deposition, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2) (1996) 399-406.
- 132 V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, *Norske Videnskap.* Oslo (1927).
- 133 A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy: The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology, *Mat. Res. Innovat.* 4 (2000) 3 – 26.
- 134 R.D. Shannon, Ionenradien, *Handbook of Chemistry and Physics* 76th, ed. 1995:

- 135 M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao: Oxide pyrochlores – a review, *Prog. Solid St. Chem.* 15 (1983) 55-143.
- 136 B.J. Wuensch, K.W. Ebermann: Order-disorder phenomena in $A_2B_2O_7$ pyrochlore oxides, *J. of Materials*, July 2000, 19-21.
- 137 G. Stochniol, S. Broel, A. Naoumidis, H. Nickel: Analysis of chemical interactions between stabilized zirconia and perovskites, *Fresenius J. Anal. Chem.* 355 (1996) 697-700.
- 138 M. Malloney, United Technology Corporation, Thermal Barrier Coating Systems and Materials, United States Patent Nr US 6,177,560, eingereicht: 12.12.1996, erteilt: 12.09.00.
- 139 M. Malloney, United Technology Corporation, Thermal Barrier Coating Systems and Materials, United States Patent Nr US 6,177,200, eingereicht: 1.10.98, erteilt: 23.1.01.
- 140 D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition, CRC Press, New York (1995).
- 141 R. Subramanian, S.M. Sabol, J. Goedjen, M. Arana: Advanced thermal Barrier coating systems for ATS engine", <http://www.fetc.doe.gov/publications/proceedings/99/99ats/4-6.pdf>
- 142 U. Bast, E. Schumann, Development of novel oxide materials for TBCs, *Ceramics Engineering & Science Proceedings*, 23, 4 (2002) 525-532.
- 143 D. de Ligny, P. Richet: High-temperature heat capacity and thermal expansion of $SrTiO_3$ and $SrZrO_3$ perovskites, *Physical Review B*, 53, 6 (1996) 3013-3022.
- 144 X. Q. Cao, R. Vassen, S. Schwartz, W. Jungen, F. Tietz and D. Stöver: Thermal stabilities of lanthanum zirconate plasma-sprayed coatings, *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 9 (2001) 2086-2090.
- 145 J.I. Eldridge, C.M. Spuckler, K.W. Street, J.R. Markham: Infrared radiative properties of yttria.-stabilized zirconia thermal barrier coatings, *Ceramics Engineering & Science Proceedings*, 23, 4 (2002) 417-430.
- 146 R. Siegel: Internal Radiation Effects in Zirconia Thermal Barrier Coatings, *J. Thermophysics*, 10, 4 (1996) 707-9.
- 147 D.W. Lee, W.D. Kingery: Radiation Energy Transfer and Thermal Conductivity of Ceramic Oxides, *J. Am. Ceram. Soc.* 43, 1 (1960) 594-607.
- 148 R. Siegel, J.R. Howell: Thermal radiation heat transfer, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo, 1972, S. 470.
- 149 D. Munz, T. Fett: Ceramics, mechanical properties, failure behaviour, materials selection, Springer Series in Materials Science, Herausgeber: R. Hull, R.M. Osgood, Jr., H. Sakaki, A. Zunger, Springer-Verlag Berlin, S. 23.
- 150 K.Y. Kim, W.R. Marshall: Drop distribution from pneumatic atomizers, *Am. Inst. Chem. Eng.* 17 (1971) 575-584.
- 151 R. Odoj, K. Hilpert: Evaporation and standard enthalpy of formation of $BaZrO_3$ (s), *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* 102 191-201 (1976).
- 152 M. Dietrich, R. Vaßen, D. Stöver, Potential of lanthanum ytterbate for thermal barrier coating application, submitted to the *J. Am. Ceram. Soc.*
- 153 R. Vaßen, G. Pracht, D. Stöver: New thermal barrier coating systems with a graded ceramic coating, *Proc. of the International Thermal Spray Conference 2002*, Verlag für Schweißen und verwandte Verfahren DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, 2001, pp. 202-207.

-
- 154 R. Vaßen, G. Barbezat, D. Stöver, Comparison of thermal cycling life of YSZ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -based thermal barrier coatings, in Materials for Advanced Power Engineering 2002, eds. J. Lecomte-Becker, M. Carton, F. Schubert, P.J. Ennis, Schriften des Forschungszentrum Jülich, Reihe Energietechnik, Vol. 21, Part 1, pp. 511-521.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Detlev Stöver für die ausgezeichnete Unterstützung bei der Durchführung meiner Forschungsarbeiten bedanken.

Desweiteren gilt mein besonderer Dank den Mitarbeitern der Wärmedämmschichtgruppe und im besonderen Sigrid Schwartz-Lückge, Karl-Heinz Rauwald, Andrea Lemmens, Ralf Laufs, Hiltrud Moitroux, Wolfgang Jungen, Dr. Martin Ahrens, Dr. Xuequiang Cao, Dr. Markus Dietrich, Dr. Jens-Erich Döring, Dr. Jose-Luis Marques, Dr. Gerhard Pracht und Dr. Franziska Traeger sowie den ehemaligen Doktoranden Dr. Henry Lehmann, Dr. Geold Kerkhoff und Dr. Bernhard Siebert.

Mein Dank gilt auch Dr. Hans-Peter Buchkremer für seine immerwährende kollegiale Unterstützung besonders bei auftretenden Problemen.

Herrn Lersch und Dr. Werner Fischer danke ich für die Röntgenuntersuchungen, Dr. Egbert Wessel und Dr. Doris Sebold für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen, Dr. Frank Tietz für die Durchführung und Auswertung zahlreicher Dilatometerexperimente.

In unserem Schwesterinstitut IWV2 möchte ich besonders Dr. Rolf Steinbrech für die Durchführung verschiedener mechanischer Charakterisierungen und die dazu erfolgten Diskussionen danken.

Herrn Dieter Pitzer und Dr. Manfred Rödiger, beide Heiße Zellen des Forschungszentrums Jülich, danke ich für die Messungen der Temperaturleitfähigkeit.

Ebenso möchte ich allen anderen Mitarbeitern des IWV danken, die zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die optischen Messungen bedanke ich mich bei Dr. Jeff Eldridge vom NASA Glenn Center, für die Korrosionsuntersuchungen bei Dr. Basil Marple vom National Research Council Canada und für die Erosionsmessungen bei Dr. Federico Cernuschi, Cesi, Italien.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Andrea Carl und meinen Kindern Lisa und Max, ohne deren Verständnis und vielfältige Hilfe diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre sowie meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben und mir meine Ausbildung ermöglichten.

1. **Fusion Theory**
Proceedings of the Seventh European Fusion Theory Conference
edited by A. Rogister (1998); X, 306 pages
ISBN: 3-89336-219-3
2. **Radioactive Waste Products 1997**
Proceedings of the 3rd International Seminar on Radioactive Waste Products
held in Würzburg (Germany) from 23 to 26 June 1997
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke et al. (1998), XXIV, 506 pages
ISBN: 3-89336-225-8
3. **Energieforschung 1998**
Vorlesungsmanuskripte des 4. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 20. bis 26. September 1998 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1998),
500 Seiten
ISBN: 3-89336-226-6
4. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Abstracts of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998), 184 pages
ISBN: 3-89336-227-4
5. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Proceedings of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998),
Part I XXIV, 646, X pages; Part II XXIV, 567, X pages; Part III XXIV, 623, X
pages
ISBN: 3-89336-228-2
6. **Schule und Energie**
1. Seminar Energiesparen, Solarenergie, Windenergie. Jülich, 03. und
04.06.1998
herausgegeben von P. Mann, W. Welz, D. Brandt, B. Holz (1998), 112 Seiten
ISBN: 3-89336-231-2

7. **Energieforschung**
Vorlesungsmanuskripte des 3. Ferienkurses „Energieforschung“
vom 22. bis 30. September 1997 im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1997),
505 Seiten
ISBN: 3-89336-211-8
8. **Liberalisierung des Energiemarktes**
Vortragsmanuskripte des 5. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 27. September bis 1. Oktober 1999 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, A. Kraft, K. Kugeler u. a. (1999), 350 Seiten
ISBN: 3-89336-248-7
9. **Models and Criteria for Prediction of Deflagration-to-Detonation Transition (DDT) in Hydrogen-Air-Steam-Systems under Severe Accident Conditions**
edited by R. Klein, W. Rehm (2000), 178 pages
ISBN: 3-89336-258-4
10. **High Temperature Materials Chemistry**
Abstracts of the 10th International IUPAC Conference, April 10 - 14 2000, Jülich
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), 292 pages
ISBN: 3-89336-259-2
11. **Investigation of the Effectiveness of Innovative Passive Safety Systems for Boiling Water Reactors**
edited by E. F. Hicken, K. Verfondern (2000), X, 287 pages
ISBN: 3-89336-263-0
12. **Zukunft unserer Energieversorgung**
Vortragsmanuskripte des 6. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 18. September bis 22. September 2000 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, S. Vögele, K. Kugeler u. a. (2000),
IV, 298 Seiten
ISBN: 3-89336-268-1

13. **Implementing Agreement 026**
For a programme of research, development and demonstration on advances fuel cells
Fuel Cell Systems for Transportation
Annex X. Final Report 1997 - 1999
edited by B. Höhle; compiled by P. Biedermann (2000), 206 pages
ISBN: 3-89336-275-4

14. **Vorgespannte Guß-Druckbehälter (VGD) als berstsichere Druckbehälter für innovative Anwendungen in der Kerntechnik**
Prestressed Cast Iron Pressure Vessels as Burst-Proof Pressure Vessels for Innovative Nuclear Applications
von W. Fröhling, D. Bounin, W. Steinwarz u. a. (2000) XIII, 223 Seiten
ISBN: 3-89336-276-2

15. **High Temperature Materials Chemistry**
Proceedings of the 10th International IUPAC Conference
held from 10 to 14 April 2000 at the Forschungszentrum Jülich, Germany
Part I and II
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), xvi, 778, VII pages
ISBN: 3-89336-259-2

16. **Technische Auslegungskriterien und Kostendeterminanten von SOFC- und PEMFC-Systemen in ausgewählten Wohn- und Hotelobjekten**
von S. König (2001), XII, 194 Seiten
ISBN: 3-89336-284-3

17. **Systemvergleich: Einsatz von Brennstoffzellen in Straßenfahrzeugen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2001), 185 Seiten
ISBN: 3-89336-285-1

18. **Energie und Mobilität**
Vorlesungsmanuskripte des 7. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 24. September bis 28. September 2001 im Congressentrum Rolduc und im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, J. Linßen, W. Pfaffenberger u. a. (2001), 205 Seiten
ISBN: 3-89336-291-6

19. **Brennstoffzellensysteme für mobile Anwendungen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2002)
PDF-Datei auf CD
ISBN: 3-89336-310-6

20. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Abstracts of the 7th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
c. 200 pages
ISBN: 3-89336-311-4

21. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Proceedings of the 7th Liège Conference
Part I, II and III
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
XXIV, 1814, XII pages
ISBN: 3-89336-312-2

22. **Erneuerbare Energien: Ein Weg zu einer Nachhaltigen Entwicklung?**
Vorlesungsmanuskripte des 8. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 23. bis 27. September 2002 in der Jakob-Kaiser-Stiftung, Königswinter
herausgegeben von J.-Fr. Hake, R. Eich, W. Pfaffenberger u. a. (2002),
IV, 230 Seiten
ISBN: 3-89336-313-0

23. **Einsparpotenziale bei der Energieversorgung von Wohngebäuden durch
Informationstechnologien**
von A. Kraft (2002), XII, 213 Seiten
ISBN: 3-89336-315-7

24. **Energieforschung in Deutschland**
Aktueller Entwicklungsstand und Potentiale ausgewählter nichtnuklearer
Energietechniken
herausgegeben von M. Sachse, S. Semke u. a. (2002), II, 158 Seiten,
zahlreiche farb. Abb.
ISBN: 3-89336-317-3

25. **Lebensdaueranalysen von Kraftwerken der deutschen Elektrizitäts-
wirtschaft**
von A. Nollen (2003), ca. 190 Seiten
ISBN: 3-89336-322-X

26. **Technical Session: Fuel Cell Systems of the World Renewable Energy
Congress VII**
Proceedings
edited by D. Stolten and B. Emonts (2003), VI, 248 pages
ISBN: 3-89336-332-7

27. **Radioactive Waste Products 2002 (RADWAP 2002)**
Proceedings
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke and K. Kühn (2003), VI, 420 pages
ISBN: 3-89336-335-1

28. **Methanol als Energieträger**
von B. Höhlein, T. Grube, P. Biedermann u. a. (2003), XI, 109 Seiten
ISBN: 3-89336-338-6

29. **Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren:
Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Actinoiden(III)-
Abtrennung**
von S. A. H. Nabet (2004), VI, 198 Seiten
ISBN: 389336-351-3

30. **Benchmarking-Methodik für Komponenten in Polymerelektrolyt-Brenn-
stoffzellen**
von Matthias Gebert (2004), 194 Seiten
ISBN: 3-89336-355-6

31. **Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalt-
haltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle
(SOFC)**
von Andreas Mai (2004), 100 Seiten
ISBN: 3-89336-356-4

32. **Energy Systems Analysis for Political Decision-Making**
edited by J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, R. Eich (2004), 180 pages
ISBN: 3-89336-365-3

33. **Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in
stationären und Flug-Gasturbinen**
von R. Vaßen (2004), 141 S.
ISBN: 3-89336-367-X

Wärmedämmschichten (WDS) werden in modernen Gasturbinen zum Schutz temperaturbelasteter Komponenten wie Brennkammersegmente oder Lauf- und Leitschaufeln eingesetzt. Sie bewirken eine signifikante Steigerung des Wirkungsgrades von Gasturbinen durch eine mögliche Erhöhung der Gaseintrittstemperatur bzw. durch Reduzierung der erforderlichen Kühlgasmengen. Das meist eingesetzte Wärmedämmschichtmaterial ist zur Zeit Yttriumoxid stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ). Dieses Material ist jedoch für den Langzeiteinsatz auf Temperaturen von etwa 1200 °C begrenzt. Deshalb ist die Entwicklung von Materialien mit verbesserter Temperaturbeständigkeit bei gleichzeitig möglichst niedriger Wärmeleitfähigkeit von großer Bedeutung. In dieser Arbeit wird das Potential neuer Materialien mit Perowskit- und Pyrochlorstruktur beleuchtet. Besonders die Pyrochlore wie z.B. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ zeigen hervorragende Eigenschaften in Bezug auf hohe Temperaturbeständigkeit und geringe Wärmeleitung. Ein erfolgreicher Einsatz dieser Materialien wird aber erst durch die Entwicklung eines so genannten Doppellagen-Systems möglich, bei dem eine Zwischenlage aus YSZ eingefügt wird. Dieses System zeigt eine den Standard-Wärmedämmschichten aus YSZ deutlich überlegene Hochtemperaturbeständigkeit.

Autor:

Robert Vaßen wurde in Düren geboren und studierte an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen Physik. Nach seiner Promotion im Bereich der Fusionsreaktormaterialien am Institut für Festkörperphysik des Forschungszentrums Jülich wechselte er in das heutige Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV-1). Dort beschäftigte er sich u.a. mit nanokristallinen Werkstoffen, der Modellierung verschiedener Herstellverfahren sowie der Entwicklung von Schutzschichten für moderne Gasturbinen. Am IWV-1 leitet er als Koordinator die Abteilung Werkstoffentwicklung. Der Inhalt des Buches wurde von der Ruhr-Universität Bochum als Habilitationsschrift zur Erlangung des akademischen Grades eines Privatdozenten genehmigt.

Institut:

Das IWV-1 befasst sich mit der Entwicklung von Werkstoffen, Bauteilen und Komponenten für innovative Energiewandlungssysteme, insbesondere für die Bereiche Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) und Wärmedämmschichten für fortschrittliche Kraftwerke. Hierbei werden Synthese von Pulvern und Herstellung keramischer und metallischer Werkstoffe sowie von Mischwerkstoffen als volumige und schichtförmige Bauformen betrieben.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Band/Volume 33
ISBN 3-89336-367-X

Energietechnik
Energy Technology