



Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Institut 2: Werkstoffstruktur und -eigenschaften

Thermomechanisches Verhalten von plasmagespritzten Schichtsystemen zur Wärmedämmung

Gwendolin Blandin, Rolf Willi Steinbrech

Thermomechanisches Verhalten von plasmagespritzten Schichtsystemen zur Wärmedämmung

Gwendolin Blandin, Rolf Willi Steinbrech*

**Dissertation*

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3954

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik

Institut 2: Werkstoffstruktur und -eigenschaften Jül-3954

D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2002)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

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

Thermomechanisches Verhalten von plasmagespritzten Schichtsystemen zur Wärmedämmung

Die Beschichtung einer Turbinenkomponente mit einem Wärmedämmschichtsystem bezweckt die Verringerung der Temperaturen im Grundwerkstoff und schafft somit die Möglichkeit zur Erhöhung von Gaseintrittstemperatur und Wirkungsgrad. In stationären Gasturbinen wird üblicherweise ein plasmagespritztes Wärmedämmschichtsystem aus einer korrosionsbeständigen MCrAlY-Haftvermittlerschicht und einer 7-8 Gew.% Y_2O_3 - ZrO_2 Wärmedämmschicht verwendet.

Das Vorhersagen der zulässigen Betriebszeit vom Wärmedämmschichtsystem ist jedoch nur möglich, wenn das thermomechanische Verhalten der Schutzschichten bei hohen Temperaturen und in Verbundgeometrie bekannt ist. Auch die im Werkstoffverbund vorhandenen Eigenspannungen, für deren Entstehen der Spritzprozeß und die Fehlanpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten verantwortlich sind, spielen eine wichtige Rolle.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden gezielt gewählt, um die Eigenschaften einer plasmagespritzten Wärmedämmschicht in Verbundgeometrie zu ermitteln. Freie Krümmungsexperimente unter reiner thermischer Beanspruchung von Raumtemperatur bis 1000°C und isotherme 4-Punkt Biegeversuche bei Raumtemperatur, 600°C und 950°C wurden an dreilagigen WDS-Probenstreifen durchgeführt. Mit Hilfe eines hochauflösenden Teleskop-Systems und digitaler Datenerfassung konnten Gestalt- und Gefügeänderungen in-situ beobachtet und aufgenommen werden. Parallel dazu wurde ein linear-elastisches Modell zur Berechnung der Spannungsverteilung in Mehrlagenwerkstoffverbünden entwickelt.

Aus den Experimenten an WDS-Verbundproben geht deutlich hervor, daß ein elastisches Verhalten bei den einzelnen am WDS-System beteiligten Werkstoffen bis 600°C gegeben ist. Oberhalb von 600°C treten unter bestimmten geometrischen Schichtbedingungen und dadurch bestimmten Spannungszuständen anelastische Vorgänge auf (Rißbildung in der keramischen Deckschicht und Spannungsrelaxation oder Phasenumwandlung in der Haftvermittlerschicht). Im elastischen Bereich sind die Spannungsverteilungen in den dreilagigen Probenstreifen bei Raum- und Hochtemperatur berechnet worden. Das linear-elastische Modell dient auch zur Berechnung des Hochtemperatur-Elastizitätsmoduls der keramischen WDS in Verbundgeometrie. Der E-Modul der WDS im Verbund liegt etwa 20 % unter den Werten von freistehenden Schichten.

Thermomechanical Behavior of Plasma Sprayed Thermal Barrier Composites

Thermal barrier coatings are increasingly utilized to protect gas turbine components from high temperature exposure. Thus the use of TBCs allows an improvement of the system efficiency, since the coated components can support higher inlet temperatures. For stationary gas turbine applications, the combination of an oxidation resistant MCrAlY bond coat and a 7-8 wt. % Y_2O_3 - ZrO_2 plasma sprayed top coat is currently the favored TBC-system.

To predict the life duration of the TBC-system, the determination of the high temperature behavior of the protective coatings in composite geometry is indispensable. Also the residual stresses, which result from spraying process and thermal expansion misfit between the bonded layers, are of crucial importance.

In the present study, experiments were selected to evaluate the thermoelastic properties of a plasma sprayed TBC in composite geometry. The curvature behavior of three-layer specimen strips was observed between room temperature and 1000°C, when submitted exclusively to temperature. Also isothermal 4-point bending tests were performed at room temperature, 600°C and 950°C. During curvature and bending experiments, shape and structure changes were monitored in-situ using a high resolution telescope in combination with a digital data acquisition system. In parallel, a linear-elastic model was developed to calculate analytically the stress distribution in multi-layered systems.

The high temperature experiments on the TBC-specimen strips demonstrate that the bonded materials behave elastically up to 600°C. Depending on the specimens geometry, i.e. on the stress distribution, non-elastic effects can occur above 600°C (crack formation in the ceramic coating or stress relaxation and phase changes in the bond coat). When all layers show an elastic behavior, the stress distribution can be calculated at room and at high temperatures. Using the proposed linear-elastic model, the temperature dependent elastic modulus of the ceramic TBC in composite geometry can also be derived. The obtained values are about 20 % behind the modulus of free standing layers.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel I	Einleitung und Zielsetzung	1
Kapitel II	Stand der Technik.....	5
II.1	Aufbau von Wärmedämmschichtsystemen	5
II.2	Herstellung von Wärmedämmschichtsystemen	6
II.2.1	Plasmaspritzen	6
II.2.2	Elektronenstrahlaufdampfen.....	8
II.2.3	Vergleich zwischen Plasmaspritzverfahren und EB-PVD	9
II.3	Nickelbasis-Superlegierungen.....	10
II.3.1	Die Nickelbasis-Superlegierungen.....	10
II.3.2	Gefüge von Nickelbasis-Superlegierungen	12
II.4	MCrAlY-Haftvermittlerschicht.....	13
II.4.1	Gefüge von MCrAlY-Legierungen.....	15
II.4.2	Thermomechanische Eigenschaften.....	16
II.5	Wärmedämmschicht	17
II.5.1	Zirkondioxid.....	17
II.5.2	Das plasmagespritzte Y_2O_3 - ZrO_2	18
II.5.3	Thermomechanische Eigenschaften plasmagespritzter Y-PSZ Schichten	20
II.6	Versagen von plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen.....	21
Kapitel III	Experimentelles.....	25
III.1	Probenmaterial.....	25
III.1.1	Materialien und Herstellungsprozeß	25
III.1.2	Thermomechanische Eigenschaften der metallischen Werkstoffe.....	27
III.1.2.1	Nickelbasis-Superlegierung IN 792.....	28
III.1.2.2	NiCoCrAlY-Legierung	29
III.2	Untersuchungsmethoden.....	31
III.2.1	Krümmungsmessung.....	31
III.2.2	4-Punktbiegeversuch.....	34
III.2.3	Doppelring-Test.....	36
III.2.4	Instrumentierter Härteeindruck.....	36
III.2.5	Differentielles Dilatometer	38
III.3	Mikrostrukturelle Untersuchungen.....	40
III.3.1	Lichtmikroskopie.....	40
III.3.2	Rasterelektronenmikroskopie	40

III.3.3	Röntgenographische Phasenanalyse	40
III.3.4	Quantitative Gefügeanalyse.....	41

Kapitel IV Thermoelastisches Verhalten von Wärmedämmschichtsystemen:

Analytisches Modell.....	43
IV.1 Thermische Krümmung eines Werkstoffverbundes mit „n“-Schichten.....	43
IV.2 Isotherme mechanische Biegung.....	47
IV.3 Schichtlänge im dreilagigen Wärmedämmschichtsystem.....	48
IV.3.1 Herstellung der Probenstreifen	48
IV.3.1.1 Thermische Schritte des Herstellungsprozesses.....	48
IV.3.1.2 Verringerung der Grundwerkstoffsdicke	50
IV.3.2 Thermische Belastung.....	50
IV.4 Modellierung der Spannungen im Wärmedämmschichtsystem.....	52

Kapitel V Ergebnisse

V.1 Charakterisierung der Schichten im Verbund.....	55
V.1.1 Wärmedämmschicht	56
V.1.1.1 Gefügeanalyse	56
V.1.1.2 Thermomechanische Eigenschaften	57
V.1.2 Haftvermittlerschicht	60
V.1.3 Grundwerkstoff.....	61
V.2 Krümmung von WDS-Werkstoffverbünden.....	62
V.2.1 Ergebnisse aus Krümmungsmessungen	62
V.2.1.1 Thermischer Zyklus von WDS-Probenstreifen unterschiedlicher Dickenverhältnisse.....	62
V.2.1.2 Thermischer Zyklus von Probenstreifen des Systems Grundwerkstoff/HVS ...	65
V.2.1.3 Thermozyklieren von WDS-Probenstreifen.....	66
V.2.2 Mikrostruktur während und nach dem Temperaturzyklus	72
V.2.2.1 In situ Beobachtungen.....	72
V.2.2.2 Mikrostruktur des WDS-Systems vor und nach thermischer Auslagerung.....	72
V.2.3 Thermomechanische Eigenschaften der WDS im Verbund.....	77
V.2.3.1 Bestimmung von E' und α	78
V.2.3.2 Bestimmung des E-Moduls	81
V.2.4 Spannungen im Werkstoffverbund	82
V.2.4.1 Eigenspannungen.....	85
V.2.4.2 Hochtemperatur-Spannungsverteilung.....	89
V.3 4-Punktbiegeversuche bei Raum- und Hochtemperatur	93
V.3.1 Kraft/Durchbiegung.....	93
V.3.2 In-situ Beobachtung des Rißwachstums	94
V.3.2.1 Raumtemperatur	94
V.3.2.2 Hochtemperatur: 600°C	96
V.3.2.3 Hochtemperatur: 950°C	96
V.3.3 Spannungen im Werkstoffverbund	97
V.3.3.1 Eigenspannungen.....	97

V.3.3.2	Spannungsverteilung im Werkstoffverbund bei Hochtemperatur	99
Kapitel VI	Diskussion.....	101
VI.1	Spannungsverteilung in dreilagigen Probenstreifen	101
VI.2	Temperatur- und spannungsabhängiges Verhalten der WDS.....	103
VI.2.1	Thermomechanische Eigenschaften der WDS	103
VI.2.2	Rißwachstum in der WDS	105
VI.2.2.1	Thermische und mechanische Zugspannungen	105
VI.2.2.2	Thermische Zug- und Druckspannungen	106
VI.3	Temperatur- und spannungsabhängiges Verhalten der HVS	106
VI.3.1	Spröd/duktile Übergangstemperatur	106
VI.3.2	Phasenumwandlung	107
VI.3.2.1	Modellierung der Krümmungsänderungen	107
VI.3.2.2	Mikrostrukturänderungen vor und nach den thermischen Zyklen.....	110
Kapitel VII	Zusammenfassung.....	113
Kapitel VIII	Literaturverzeichnis.....	115

Kapitel I

Einleitung und Zielsetzung

Die begrenzten Vorkommen fossiler Brennstoffe und die Bemühung, umweltbelastende Gasemissionen zu reduzieren, erfordern eine Erhöhung des derzeit erzielbaren Wirkungsgrades von Kraftwerken. Dazu werden unter anderem neue Konzepte zur Umwandlung chemischer in elektrische Energie entwickelt. Auch der Bau von kombinierten Gas- und Dampfturbinen zu Kombikraftwerken mit hohem Wirkungsgrad wird seit einigen Jahren verstärkt gefördert [Schulenberg 1990].

Gasturbinen gehören auf Grund ihrer hohen spezifischen Leistungen zu den kompaktesten Maschinen für eine geforderte Leistungsgröße [Höhr 1994]. Durch die Erhöhung von Temperatur und Druck in den Brennräumen werden heute in stationären Gasturbinen Leistungen von bis 250 MW und thermische Wirkungsgrade von 38 % erreicht [Schulz 1998]. Die Anhebung dieser Prozeßparameter ist aber auch mit einer verstärkten NO_x -Emissionen verbunden. Durch Veränderung der bestehenden Konstruktionen im Hinblick auf Brenngasführung lassen sich allerdings die Werte wieder verringern [Maier et al. 1998].

Die angestrebten Gaseintrittstemperaturen von stationären Gasturbinen liegen bei über 1300°C für eine Betriebszeit von 100.000 Stunden, was massive Werkstoffanforderungen bedeutet [Schulenberg 1990, Diehl 1992]. Neben der Innenkühlung kann das Aufbringen einer keramischen Wärmedämmschicht auf den Turbinenschaufeln zur Reduzierung der Werkstofftemperaturen beitragen. Trotzdem müssen mittlere Grundwerkstofftemperaturen von über 900°C langfristig beherrscht werden. Nur hochlegierte Ni-Basis Superlegierungen haben bei diesen Temperaturen eine ausreichende Zeitstandfestigkeit [Weronski et al. 1991].

Das Wärmedämmschichtsystem einer Turbinenkomponente besteht üblicherweise aus zwei aufeinanderliegenden Schichten, der eigentlichen Wärmedämmschicht (WDS oder TBC für thermal barrier coating) und der Haftvermittlerschicht (HVS oder BC für bond coat) zum Grundwerkstoff [Stecura 1986]. Als WDS wird stabilisiertes Zirkondioxid verwendet, das auf Grund seiner niedrigen Wärmeleitfähigkeit, seiner guten Thermoschockbeständigkeit und seines relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten als thermische Schutzschicht besonders gut ge-

eignet ist [Brindley et al. 1989]. Eine Legierung vom Typ MCrAlY ($M = \text{Ni, Co}$) dient meist als Haftvermittler-Zwischenschicht, deren Aufgabe aber auch darin besteht, den Grundwerkstoff von Korrosionsangriffen zu schützen.

Bei groß dimensionierten stationären Gasturbinen erfolgt das Aufbringen der Schutzschichten meist durch Plasmaspritzverfahren. In Konkurrenz dazu steht das zeit- und kostaufwendigere Elektronenstrahlverdampfen (PVD), das hauptsächlich bei der Beschichtung von Schaufeln für Flugtriebwerke Anwendung gefunden hat.

Durch den Einsatz einer Wärmedämmschicht (Abb. I.1) können die Temperaturen im Grundwerkstoff bei normalen Bedingungen bis 80°C und bis 140°C in Hot Spots verringert werden [Adam 1986, Meier et al. 1992]. Dadurch kann entweder die Lebensdauer des Grundwerkstoffes verlängert oder die Gaseintrittstemperatur erhöht werden [Brindley 1997]. Wird die Gastemperatur angehoben, liegt die Gefahr darin, daß bei Versagen der keramischen Schutzschicht im Betrieb die Turbinenlegierung erheblich höheren als den zulässigen Temperaturen ausgesetzt wäre, was letztlich auch zu einer vorzeitigen Schädigung des gesamten Bauteils führen würde.

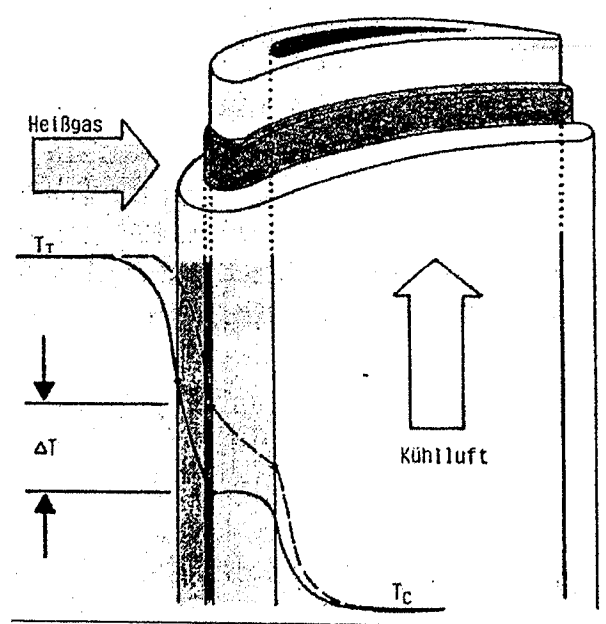


Abb. I.1: Temperatursenkung in den Schaufelwerkstoffen [Adam 1986]

Plasmagespritzte Wärmedämmschichtsysteme versagen meist durch Bildung größerer Delaminationsrisse und partielles Abplatzen der darüber liegenden keramischen Deckschicht. Das Abplatzen wird während der Abkühlung von der Betriebstemperatur beobachtet [Hillery et al. 1988]. Die Delaminationsrisse bilden sich vornehmlich im Grenzflächenbereich zwischen der keramischen Deckschicht und der metallischen HVS auf Grund der Fehlanpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten [Miller et al. 1982].

Zur Berechnung von kritischen Dehnungen und Spannungen in der Wärmedämmschicht müssen die thermophysikalischen Eigenschaften der keramischen WDS in Verbundgeometrie bekannt sein. Es ist jedoch zu erwarten, daß die WDS im Verbund möglicherweise andere Parameter aufweist als freistehende Schichten. Die in dieser Arbeit gewählten Experimente sollen helfen das Verhalten im Verbund besser zu verstehen.

Auch die im Werkstoffverbund vorhandenen Eigenspannungen, für deren Entstehen der Spritzprozeß und die Fehlanpassung der α -Werte verantwortlich sind, werden zur Bestimmung der

kritischen Belastung bei hohen Temperaturen benötigt [Hobbs et al. 1988]. In den letzten Jahren widmeten zahlreiche Arbeitsgruppen ihre Forschung der Bestimmung dieser Eigenspannungen. Dabei wurden Methoden wie das röntgenographische $\sin^2\Psi$ -Verfahren [Lee et al. 1992, Levit et al. 1994], die Bohrlochmethode [Hoel et al. 1991, Dolhof et al. 1995] und die traditionelle oder modifizierte LRM-Methode (Layer removal method) eingesetzt [Kim et al. 1992, Greving et al. 1994, Koolloos 1998, Bengtsson 1997].

Die Eigenspannungen machen sich bei relativ dünnem Substratwerkstoff durch Krümmung des Werkstoffverbundes bemerkbar. Die auftretende Gestaltsänderung hängt neben der thermischen Fehlanpassung auch von den Dickenverhältnissen der Schichten sowie von ihren elastischen Eigenschaften ab. Die Krümmungsänderungen des Werkstoffverbundes, die während des Spritzens auftreten, wurden gemessen und verwendet, um die Eigenspannungen in den Schichten zu berechnen [Gill et al. 1994]. Wenn die Materialeigenschaften von Haftvermittlerschicht und Grundwerkstoff bekannt sind, besteht über Messungen des Krümmungsverhaltens von Proben mit unterschiedlicher Verbundgeometrie außerdem ein Zugang zu den thermomechanischen Eigenschaften der keramischen Deckschicht [Szücs 1997]. Die Beobachtung der Krümmung gibt letztlich auch Auskunft über das Verhalten der Schichten im Verbund, da Mikrostrukturänderungen in einer Schicht sich auch auf die Gestalt der Proben auswirken [Borom et al. 1992].

In der vorliegenden Arbeit werden systematische Untersuchungen des Krümmungseffektes vorgestellt, die zu einem vertieften Verständnis des thermomechanischen Verhaltens von dreilagigen plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen führen sollen. Wesentliche Ziele der Arbeit sind:

1. Entwicklung von geeigneten experimentellen Meßmethoden, um Gestaltänderungen des Wärmedämmschichtsystems zu bestimmen,
2. Korrelation der makroskopischen Gestaltänderungen während eines thermischen Beanspruchungszyklus mit mikrostrukturellen Vorgängen.
3. theoretische Modellierung des Krümmungsverhaltens und der Eigenspannungen in Mehrlagenwerkstoffverbunden bei hohen Temperaturen,
4. Spannungsanalyse von Wärmedämmschicht und Haftvermittlerschicht in der WDS-Verbundgeometrie zwischen Raumtemperatur und 1000°C,

Im Detail konzentrieren sich die Untersuchungen auf dreilagige Schichtsysteme mit plasmagespritzter Wärmedämmschicht aus Yttriumoxid teilstabilisiertem Zirkondioxid, korrosionsbeständiger NiCoCrAlY-Haftvermittlerschicht und dem Grundwerkstoff IN 792.

Die beschriebenen Experimente wurden speziell gewählt, um die Eigenschaften der Schutzschichten in Verbundgeometrie zu ermitteln. Das makro- und mikroskopische Verhalten der Schichten wird unter anwendungsrelevanten Beanspruchungen - d.h. thermischen und mechanischen Lasten - vorzugsweise an dreilagigen Wärmedämmschichtsystemen mit folgenden Experimenten untersucht:

- freie Krümmung von Probenstreifen unter reiner thermischer Beanspruchung zwischen Raumtemperatur und 1000°C,
- kontrollierte 4-Punkt Biegeversuche bei Raum- und Hochtemperatur (600°C und 950°C).

Die Krümmungsänderungen der frei beweglichen Probenstreifen während eines thermischen Beanspruchungszyklus geben Hinweise darauf, ob die einzelnen Materialien des Werkstoffverbundes sich elastisch verhalten, oder ob anelastische Vorgänge, wie zum Beispiel Hochtemperatur-Kriechen, Rißwachstum oder Phasenumwandlungen, stattfinden. Die experimentelle Messung der Krümmung wird außerdem benutzt, um die thermomechanischen Parameter – thermi-

scher Ausdehnungskoeffizient und Elastizitätsmodul – der porösen keramischen WDS als Funktion der Temperatur zu ermitteln. Die berechneten Werte werden mit Messungen an freistehenden Schichten verglichen.

Mit Hilfe eines Teleskopsystems mit mikroskopischer Hochauflösung werden die Materialien während der Versuche – freie thermoelastische Krümmung und mechanische Biegeversuche – in-situ beobachtet. Oxidationsvorgänge, Rißbildung und Rißwachstum werden dabei gleichzeitig erfaßt. Die Mikrostruktur der Wärmedämmschicht und der Haftvermittlerschicht vor und nach Wärmeauslagerungen wird ergänzend mit Licht- und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht.

Schließlich werden Spannungen innerhalb des Systems gemäß eines analytisch hergeleiteten 3-Schicht Modells als Funktion der Temperatur berechnet und mit den experimentellen Beobachtungen verknüpft, um das temperatur- und spannungsabhängige Verhalten der keramischen Deckschicht und der metallischen HVS zu analysieren.

Kapitel II

Stand der Technik

II.1 Aufbau von Wärmedämmschichtsystemen

Das Wärmedämmschichtsystem für Turbinenschaufeln besteht heute aus zwei Werkstofflagen: einer metallischen korrosionsbeständigen Haftvermittlerschicht (HVS) und einer keramischen Wärmedämmschicht (WDS). Diese zwei Schutzschichten werden durch Plasmaspritzen oder Elektronenstrahlaufdampfen auf dem Grundwerkstoff – eine Nickelbasis-Superlegierung – aufgetragen [Strangman 1985].

Im wesentlichen können drei WDS-Systeme unterschieden werden (Abb. II.1) [Grisaffe et al. 1978]:

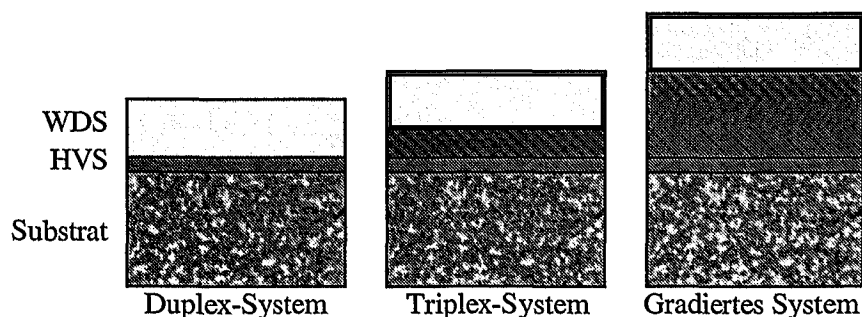


Abb. II.1: Schematischer Aufbau der verschiedenen WDS-Systeme [Grisaffe et al. 1978]

- das Duplex-Schichtsystem, das aus zwei Schichten – HVS und WDS – besteht,
- das Triplex-Schichtsystem, wobei eine gemischte Schicht aus HVS- und WDS-Materialien zwischen HVS und WDS eingeführt wird,

das gradierte Schichtsystem. In diesem Fall werden mehrere gemischten Schichten aus HVS- und WDS-Materialien zwischen HVS und WDS aufgebracht, um einen gradierten Übergang zwischen metallischer und keramischer Schicht herzustellen.

Die Einführung einer oder mehreren gemischter Zwischenschichten im WDS-System strebt die Minimierung der Spannungen an, die sich auf Grund der thermischen Fehlanpassung zwischen den Einzelschichten des Werkstoffverbundes aufbauen. Jedoch können gerade wegen dieser zusätzlichen Schichten neue Spannungen auftreten und die Integrität des WDS-Systems gefährden.

Derzeit sind Duplex-Schichtsysteme die am weitesten entwickelten und am meisten verwendeten Wärmedämmschichtsysteme. Sie wurden für diese Arbeit ausgewählt. Zwar liegen Ergebnisse über thermophysikalische Werte der Werkstoffe im Duplex-System vor, die an freistehenden Schichten ermittelt wurden, doch über das Verhalten im Verbund gibt es wenige Hinweise.

II.2 Herstellung von Wärmedämmschichtsystemen

Zum Verständnis des Verhaltens des Verbundsystems ist es notwendig, einige Angaben zur Herstellung von wärmedämmbeschichteten Gasturbinenkomponenten voranzustellen.

II.2.1 Plasmaspritzen

Plasmaspritzverfahren gehören zu den am häufigsten verwendeten Methoden, um das Wärmedämmschichtsystem auf dem Grundwerkstoff aufzubringen. Um Oxidationsvorgänge während des Beschichtungsprozesses zu vermeiden, erfolgt das Spritzen der MCrAlY-Haftvermittlerschicht auf das Substrat vorwiegend unter Niederdruckbedingungen (LPPS). Die keramische Deckschicht wird danach durch ein atmosphärisches Plasmaspritzverfahren (APS) aufgetragen.

Das Plasmaspritzen ist ein thermisches Spritzverfahren, das die Beschichtung eines beliebigen Substrates mit einer keramischen oder metallischen Hochtemperaturdeckschicht erlaubt [Höhle 1984]. Dabei können Dicken von wenigen Mikrometern bis hin zu einigen Zentimetern erzeugt werden. Abb. II.2 zeigt das Prinzip des Plasmaspritzverfahrens [Mannsmann 1995].

Bei diesem Verfahren wird ein Plasmagas, meist aus Wasserstoff, Stickstoff, Argon oder Helium, in einem Lichtbogen ionisiert. Eine Trägergas – häufig Argon – bringt den pulverförmigen Spritzwerkstoff in den erzeugten Plasmastrahl ein, wo die Partikel bei einer Temperatur zwischen 4.000 und 20.000°C, je nach Größe, vollständig oder zum Teil schmelzen. Die Schmelzpartikel werden dann auf die vorbereitete Oberfläche des Grundwerkstoffes geschleudert. Auf dem Substrat findet eine so schnelle Abkühlung – von 10^6 bis 10^7 K·s⁻¹ – statt, daß die nachfolgenden Schmelztröpfchen wieder auf einem festen Material landen. Dabei wird das Substrat nur leicht erwärmt. Die gespritzte Schicht haftet auf dem Substrat durch eine mechanische Verklammerung. Aus diesem Grund ist die Rauigkeit des Substrates ein wichtiger Parameter für das Schichtverhalten. Die wesentlichen Spritzparameter, die einen Einfluß auf die Morphologie der plasmagespritzten Schicht ausüben, sind die Stromleistung, die Wahl des Plasmagases, der Spritzabstand, die Menge des Trägergases und die Randbedingungen, wie z.B. die Art der Kühlung und eine eventuelle Vorerwärmung des Substrates [Siebert 1999]. Die zwei erst genannten Parameter beeinflussen die Temperatur der Flamme, die an die Partikelgrößen des

Spritzwerkstoffes angepaßt sein muß, um das Aufschmelzen aller Körner zu ermöglichen.

Beim Vakuumplasmaspritzen geschieht das gesamte Verfahren in einer inerten Atmosphäre von ca. 50 mbar (Argon), wodurch dichtere, chemisch reinere Schichten, die eine hohe Haftfestigkeit auf dem Grundwerkstoff aufweisen, hergestellt werden können.

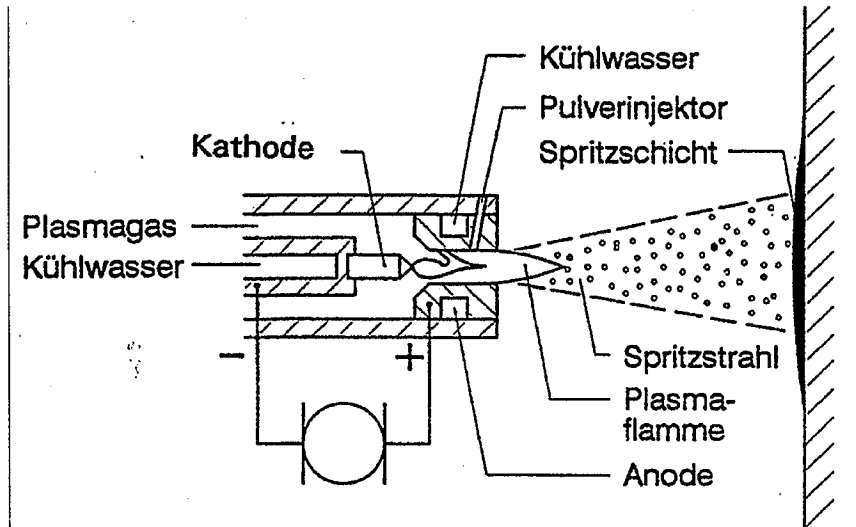


Abb. II.2: Schematische Darstellung des Plasmaspritzverfahrens

Wie in Abb. II.3 schematisch dargestellt wird, zeichnen sich die in Luft plasmagespritzten Materialien durch eine lamellare Struktur mit hoher Porosität und Mikrorissigkeit aus [Herman et al. 1993].

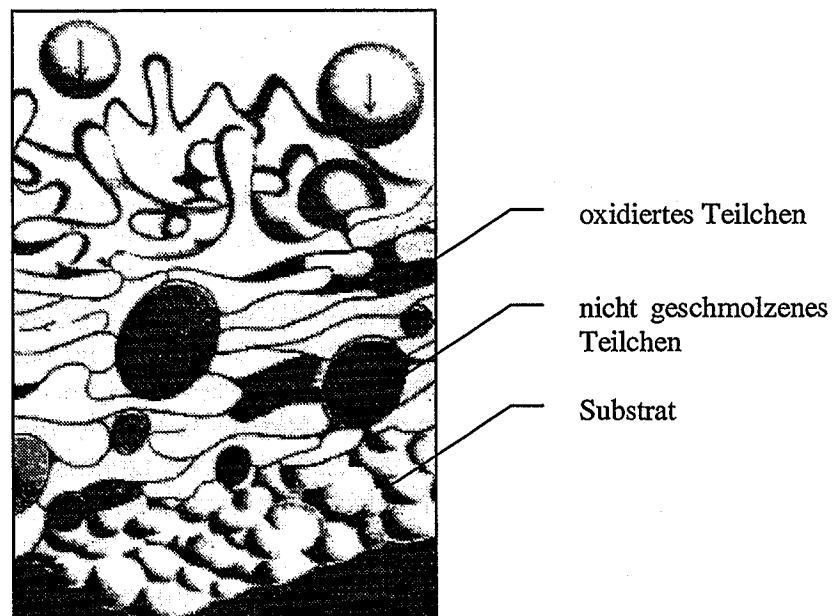


Abb. II.3: Entstehung und Aufbau einer plasmagespritzten Schicht [Herman et al. 1993]

Der Aufbau aus aufeinanderliegenden Lamellen entsteht bei der sehr schnellen Abkühlung durch Erstarrung der aufschlagenden Schmelztröpfchen. Dabei werden Poren gebildet, wenn die Tröpfchen auseinander fließen und erstarren, ohne vollständigen Kontakt zum darunterliegenden

den Material gefunden zu haben.

Die Porosität gilt als wichtiger Kennwert und Qualitätsmerkmal von plasmagespritzten keramischen Schichten, da Menge und Form der Poren einen direkten Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit und die thermomechanischen Eigenschaften ausüben [Mannsmann 1995, Nakamura et al. 2000]. Die Temperatur der wachsenden Schicht, die mit der Kühlung und der Vorerwärmung des Substrates im Zusammenhang steht, ist für Mikrostruktur und Defektstruktur entscheidend. Mit zunehmender Schichttemperatur wächst die Korngröße der APS-Keramik und weniger Mikrorisse werden beobachtet [Bengtsson et al. 1995, Fauchais et al. 1997].

II.2.2 Elektronenstrahlaufdampfen

Neben Plasmaspritzverfahren erfolgt die Aufbringung von WDS und HVS durch Elektronenstrahlaufdampfen (electron beam-physical vapor deposition: EB-PVD). In Abb. II.4 wird das Prinzip des EB-PVD Verfahrens schematisch erläutert [Cosack 1995]. Der gesamte Beschichtungsprozeß wird bei einem Vakuum von 10^{-2} Pa durchgeführt. Dabei muß im Fall von Oxidkeramiken zum Erlangen der Stöchiometrie unter Sauerstoffzugabe gearbeitet werden.

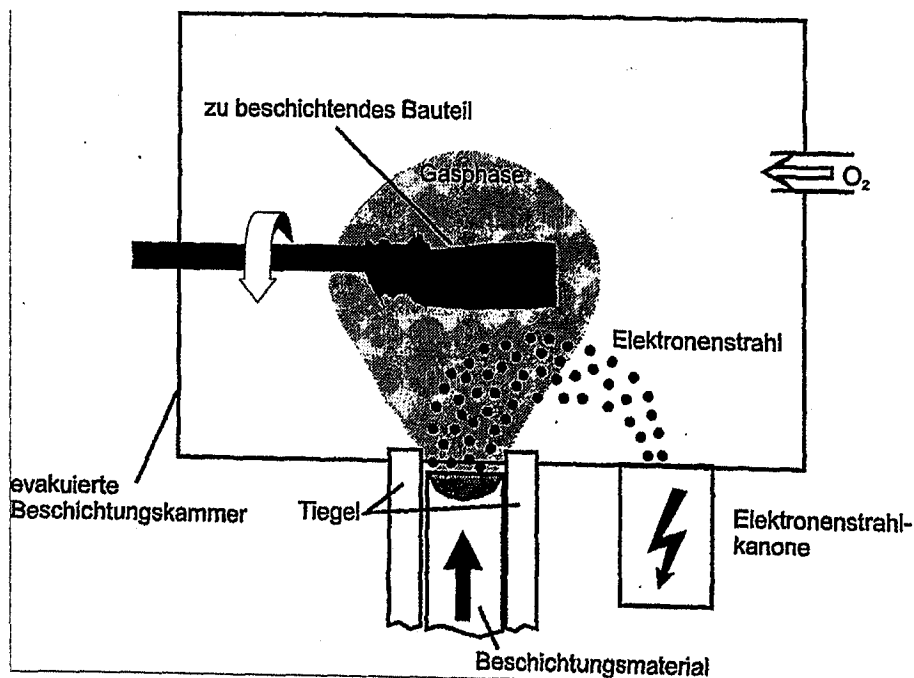


Abb. II.4: Prinzip des EB-PVD Verfahrens [Cosack 1995]

Zur Verdampfung des Beschichtungsmaterials wird ein feinfokussierter Elektronenstrahl verwendet. Die zu beschichtenden Bauteile werden vorerhitzt und in der Dampf Wolke mit Hilfe einer Dreh-Schiebe-Achse positioniert. Beinahe jede Art von Werkstoff kann mit dem Elektronenstrahl-PVD-Verfahren beschichtet werden. Wichtig ist die Vorbereitung der Oberfläche, die frei von Schmutz, Fetten und Oxiden sein soll, da die Adhäsion der Schicht auf dem Substrat auf einer chemischen Bindung beruht.

Durch Kondensation der Dampfteilchen an den kälteren Substratoberflächen findet ein stetiges Schichtwachstum statt. Die Oberflächendiffusion der Dampfteilchen ist einer der wichtigsten Schritte des Kondensationsprozesses: die niedrigenenergetischen Gitterplätze der Substratoberflächen werden besetzt und es kommt zur Bildung von bestimmten Schichtmorphologien. Die

entstehende Struktur wird durch die Beschichtungsparameter festgelegt [Movchan et al. 1969, Schulz 1995]. In Abb. II.5 ist die Mikrostruktur einer mit EB-PVD aufgetragenen Zirkondioxid-schicht für Wärmedämmschichtsysteme schematisch dargestellt [van der Drift 1967].

Die entstehenden Schichten weisen einen stengelförmigen Aufbau auf, wobei der Durchmesser und die Anordnung der kolumnaren Kristallite durch die Beschichtungsparameter bestimmt werden. Die einzelnen Stengel sind einkristallin und besitzen eine beträchtliche intrakristalline Porosität [Unal et al. 1994]. Die kolumnare Struktur verleiht den EB-PVD Wärmedämm-schichten eine besonders hohe Dehnungstoleranz und damit eine gute Temperaturwechselbe-ständigkeit [Rostek et al. 1999].

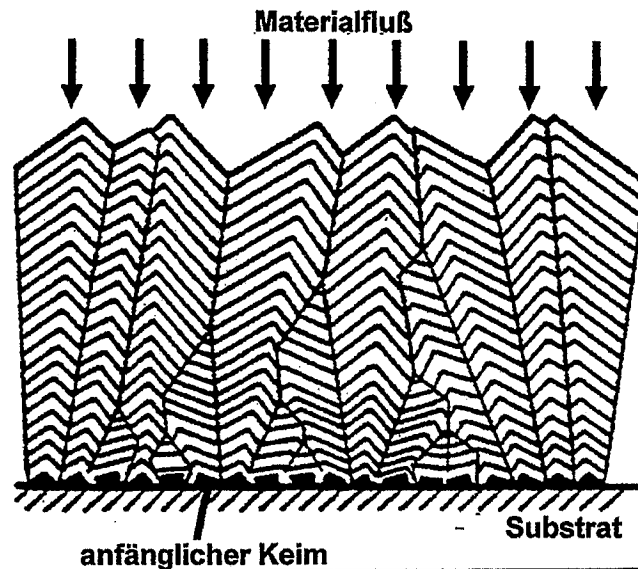


Abb. II.5: Stengelkristalline Struktur eines EB-PVD Wärmedämmschichtsystems
[van der Drift 1967]

II.2.3 Vergleich zwischen Plasmaspritzverfahren und EB-PVD

In Tab. II.1 sind die wichtigsten Merkmale von plasmagespritzten und EB-PVD WDS-Systemen dargestellt [Schulz 1995].

Dank ihrer kolumnaren Mikrostruktur zeigen EB-PVD WDS-Systeme eine 2 bis 10 mal längere Lebensdauer als plasmagespritzte Systeme. Dafür ist das EB-PVD Verfahren aufwendiger und nur für Schichten unter 300 μm geeignet. Mit Werten von 0,7 bis 0,9 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ weisen plasmagespritzte keramische Wärmedämmschichten außerdem eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit auf als EB-PVD Schichten (1,6 $\text{W/m}\cdot\text{K}$) [Morell et al. 1988, Lawson et al. 1997].

Für Wärmedämmschichtsysteme in stationären Gasturbinen hat sich in den vergangenen Jahren das Plasmaspritzverfahren als geeignet erwiesen. Da die Herstellung der Schichten kostengünstig ist, werden APS-Schichten sehr wahrscheinlich auch weiterhin verwendet. Zur Beschichtung von Schaufeln sind gute Oberflächen- und Adhäsionseigenschaften sowie eine hohe Dehnungstoleranz erforderlich. Die Vorteile der EB-PVD Wärmedämmschichten den plasmagespritzten Schichten gegenüber begründen in diesem Fall durchaus die höheren Kosten [Morell et al. 1997].

In dieser Arbeit werden ausschließlich Wärmedämmschichtsysteme für Brennkammern in sta-

tionären Gasturbinen in Betracht gezogen. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf ein Duplex-Schichtsystem bestehend aus metallischer Haftvermittlerschicht und keramischer Wärmeschutzschicht, die in Vakuum bzw. in Luft plasmagespritzt wurden.

Eigenschaft	Plasmaspritzen	EB-PVD
Oberfläche	gut nach zusätzlicher Glättung	sehr gut
notwendige Rauheit der Substratoberfläche	Sand, korundgestrahlt	glatt
Legierungen	variabel	begrenzt (Dampfdrücke)
typische Schichtdicke	0,1 – 3 mm	0,1 – 0,3 mm
Mikrostruktur	lamellar, z.T. Risse parallel zur Oberfläche	kolumnar, Risse senkrecht zur Oberfläche
Eignung für Kühlluftbohrungen	kaum, da die Bohrungen zugedeckt sind	ja
Beschichtungsquelle	beweglich	fest
große Teile	möglich	aufwendig und teuer
Teile pro Charge	1 – 20	1 – 20
Kosten pro Charge *	100 %	100 – 1000 %
Investitionskosten *	100 %	200 – 400 %
Lebensdauer *	100 %	200 – 1000 %

* Bezug auf das Plasmaspritzverfahren

Tab. II.1: Vergleich zwischen plasmagespritzten und EB-PVD WDS-Systemen [Schulz 1995]

II.3 Nickelbasis-Superlegierungen

Hochbelastete Komponenten für stationäre Gasturbinen werden überwiegend aus Nickelbasis-Superlegierungen hergestellt, da diese sich durch eine sehr gute Temperaturfestigkeit auszeichnen (Abb. II.6) [Weroni et al. 1991].

II.3.1 Die Nickelbasis-Superlegierungen

Die Nickelbasis-Superlegierungen mit dem Zusatz von 20 Gew.% Chrom in einer Nickellegierung (80 Gew.%) wurden Anfang des 19. Jahrhunderts für elektrische Heizelemente erfunden. Der Einbau von Titan und Aluminium erwies sich Ende 1920 als positiv für die Kriechbeständigkeit der 80Ni-20Cr Legierung. Die gezielte Dotierung mit Ti- oder Al-Atomen bewirkt eine Volumenzunahme der γ' -Ausscheidungen, welche zur Aushärtung der Legierung führt.

Die Hochtemperaturfestigkeit wurde seit den vierziger Jahren durch die Anwendung neuer Guß- und Erstarrungsverfahren und durch Änderungen der Legierungszusammensetzung kombiniert mit geeigneten Wärmebehandlungen weiter verbessert. Mit der Entwicklung der Einkristall-Legierungen ist jedoch ein gewisses Niveau von potentiellen Anwendungstemperaturen erreicht. Die Rolle der einzelnen Legierungselemente wird in Tab. II.2 zusammengefaßt [Schubert 1987].

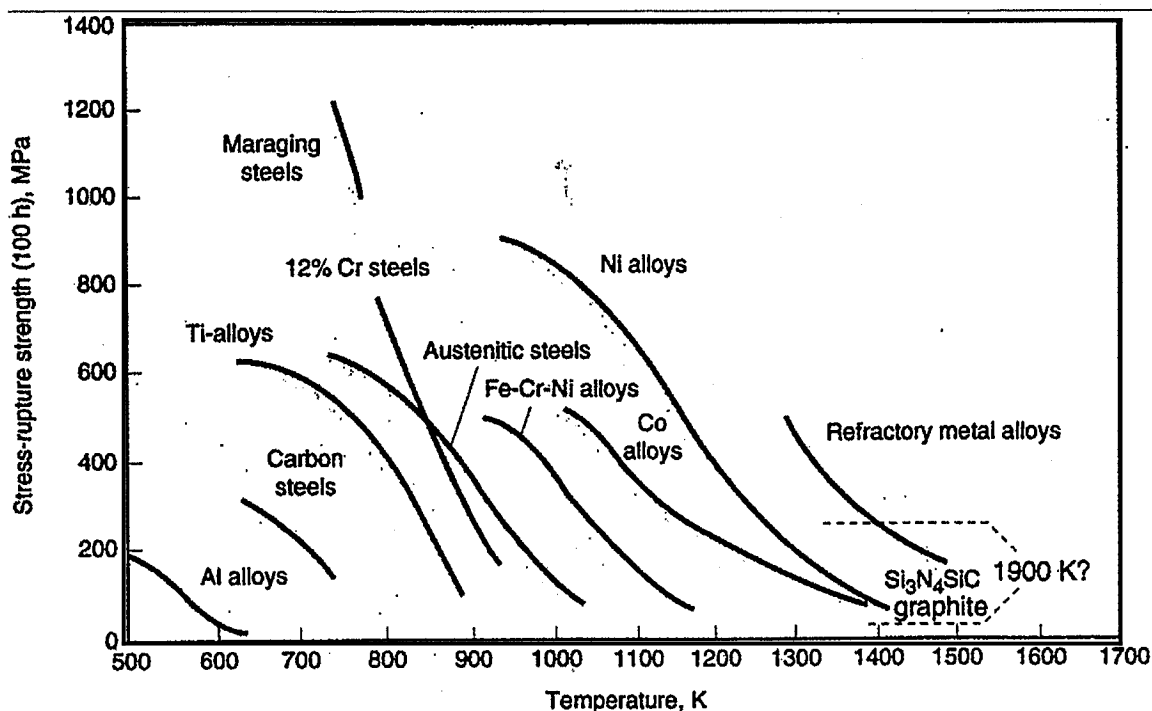


Abb. II.6: Maximale Betriebstemperatur verschiedener kriechfester Werkstoffe
[Weronski et al. 1991]

Rolle	Element
Basis	Ni
Mischkristallverfestigende Wirkung	Ni, Co, Cr (Fe), Mo, W
Zunderbeständigkeit	Cr (Al) (Ti)
γ' -Bildung	Al, Ti, Nb, Ta
γ'' -Bildung	Nb
Karbonitride: $M(CN)$	Ti, Zr, Hf, Nb
Carbide: M_6C	Mo, W (Cr)
Carbide: $M_{23}C_6$	Cr (Mo, W)
Korngrenzenmorphologie	B, Zr, Hf
Unerwünschte Phasen-Bildung (σ , μ)	Mo, W, Cr, Si

Tab. II.2: Rolle einzelner Legierungselemente in Superlegierungen [Schubert 1987]

Die Mikrostruktur der poly-, stengel- und einkristallinen Superlegierungen ist in Abb. II.7 dargestellt [ASM International 1997, McLean 1983]. In konventionellen Nickelbasis-Superlegierungen (conventionally casted, CC) wird die Kriechbeständigkeit des Werkstoffes und damit seine Lebensdauer durch die polykristalline Mikrostruktur stark beeinträchtigt. Die quer zur Belastungsrichtung orientierten Körner gleiten bei hohen Temperaturen unter Kriechbeanspruchung entlang der Grenzflächen ab und schwächen dadurch den Werkstoff [Pratt 1986]. Durch die Anwendung eines gerichteten oder einkristallinen Erstarrungsverfahrens gelingt es, Werkstücke mit einem minimalen Anteil von ungünstig orientierten Korngrenzflächen bzw. einkristalline Werkstücke anzufertigen [Goldschmidt 1994, McLean 1983, Pratt 1986].

Stengelkristalline Superlegierungen (directionally solidified, DS) bestehen aus seitlich miteinander verbundenen Kristallsäulen, die in der kristallographischen $\langle 001 \rangle$ -Richtung orientiert sind. Sie zeigen dadurch eine starke Anisotropie. Der Elastizitätsmodul ist in den $\langle 001 \rangle$ -Richtungen am niedrigsten und in der $\langle 111 \rangle$ -Richtung am höchsten [Duhl 1987].

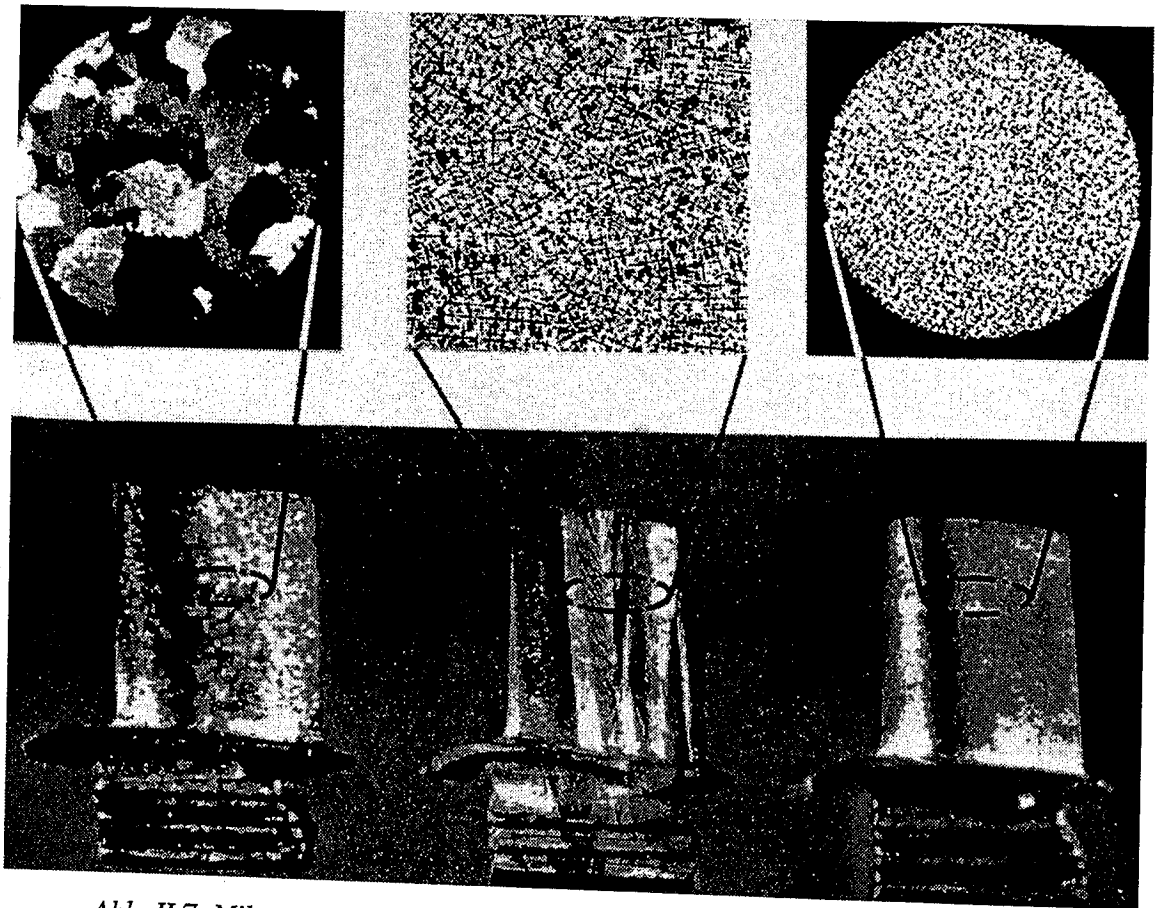


Abb. II.7: Mikrostruktur von poly-, stengel- und einkristallinen Superlegierungen [ASM International 1997]

II.3.2 Gefüge von Nickelbasis-Superlegierungen

Der Gefügebau der Nickelbasis-Superlegierungen besteht aus folgenden Phasen [Ross et al. 1987, White 1981]:

- γ -Matrix: Kubisch-flächenzentrierte Nickelbasis-Phase mit einer hohen Konzentration gelöster Elemente wie Kobalt, Chrom, Molybdän oder Wolfram.
- γ' -Phase: Intermetallische kubisch-flächenzentrierte Phase aus Nickel, Aluminium und Titan ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$). In modernen Nickelbasis-Superlegierungen macht der Anteil der γ' -Phase mehr als 50 % des gesamten Volumens aus.
- Carbide: Kubisch-flächenzentrierte MC-Auscheidungen (M für Ti, Ta, W, Cr oder Hf), die bei höheren Temperaturen M_6C - und M_{23}C_6 -Carbide durch Umlösung bilden können.

- TCP-Phasen (topologically close packed): Unerwünschte Phasen, wie z.B. die σ -Phase ($\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Mo})$) und μ -Phase ($\text{Cr}_7(\text{Co}, \text{W})_6$), die sich bei Hochtemperatur in Nickelbasis-Superlegierungen bilden, falls diese reich an Refraktärelementen (z.B. Mo, W) sind [Pessah-Simonetti et al. 1994].

Die Warmfestigkeit von Nickelbasis-Superlegierungen wird durch Mischkristallverfestigung und Ausscheidungshärtung erzielt [White 1981]. Die Eigenschaften der Korngrenzflächen werden von Typ, Volumenanteil und Morphologie der Carbidausscheidungen kontrolliert. Die Anwesenheit von γ' -Phase und γ/γ' -Eutektik an den Korngrenzen ist ebenso von großer Bedeutung. Der Volumenanteil der γ' -Phase bleibt bis zu einer kritischen Temperatur relativ stabil, nimmt aber oberhalb dieser Temperatur stark ab. Dieses Verhalten wird an der Legierung SRR 99 in Abb. II.8 illustriert [Schmidt et al. 1992]. Mit der Auflösung der γ' -Phase verschlechtert sich die Festigkeit der Legierungen. Die Temperaturabhängigkeit der Bruchfestigkeit verschiedener Superlegierungsgruppen ist in Abb. II.9 schematisch dargestellt [ASM International 1997].

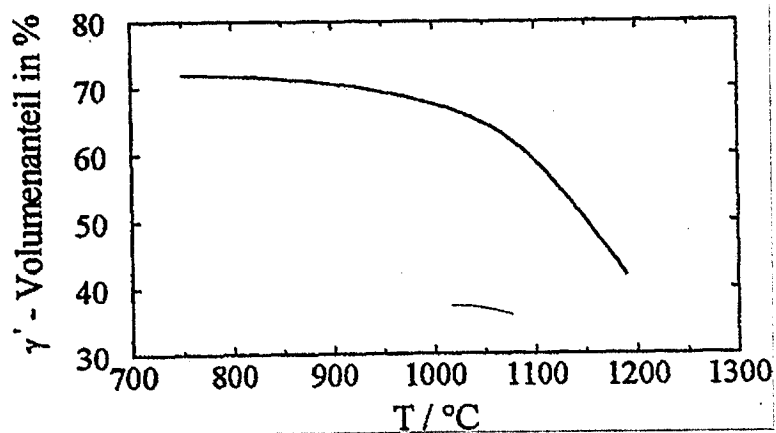


Abb. II.8: Abnahme des Volumenanteils der γ' -Phase in der Nickelbasis-Superlegierung SRR 99 als Funktion der Temperatur [Schmidt et al. 1992]

Nickelbasis-Superlegierungen wurden und werden primär in Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften entwickelt. Allerdings gefährden bei hohen Temperaturen Oxidationsvorgänge ihre Integrität. Um sie davor zu schützen werden korrosionsbeständigere Schutzschichten eingesetzt.

II.4 MCrAlY-Haftvermittlerschicht

Die MCrAlY-Schichten, wobei M für Nickel, Chrom oder Eisen steht, gehören zu den am häufigsten verwendeten Auflageschichten, die als Schutz der Hochtemperaturwerkstoffe von Oxidation und Heißgaskorrosion dienen [Peters et al. 1997, Pettit et al. 1986]. Neben ihrer Schutzrolle hat die Auflageschicht die Aufgabe, die Haftung der keramischen Wärmedämmschicht auf dem Grundwerkstoff zu verbessern. Die Aufbringung von MCrAlY-Schichten auf dem metallischen Substrat erfolgt meist nach dem Elektronenstrahl-PVD-Verfahren (EB-PVD) oder dem Niederdruckplasmaspritzverfahren (LPPS).

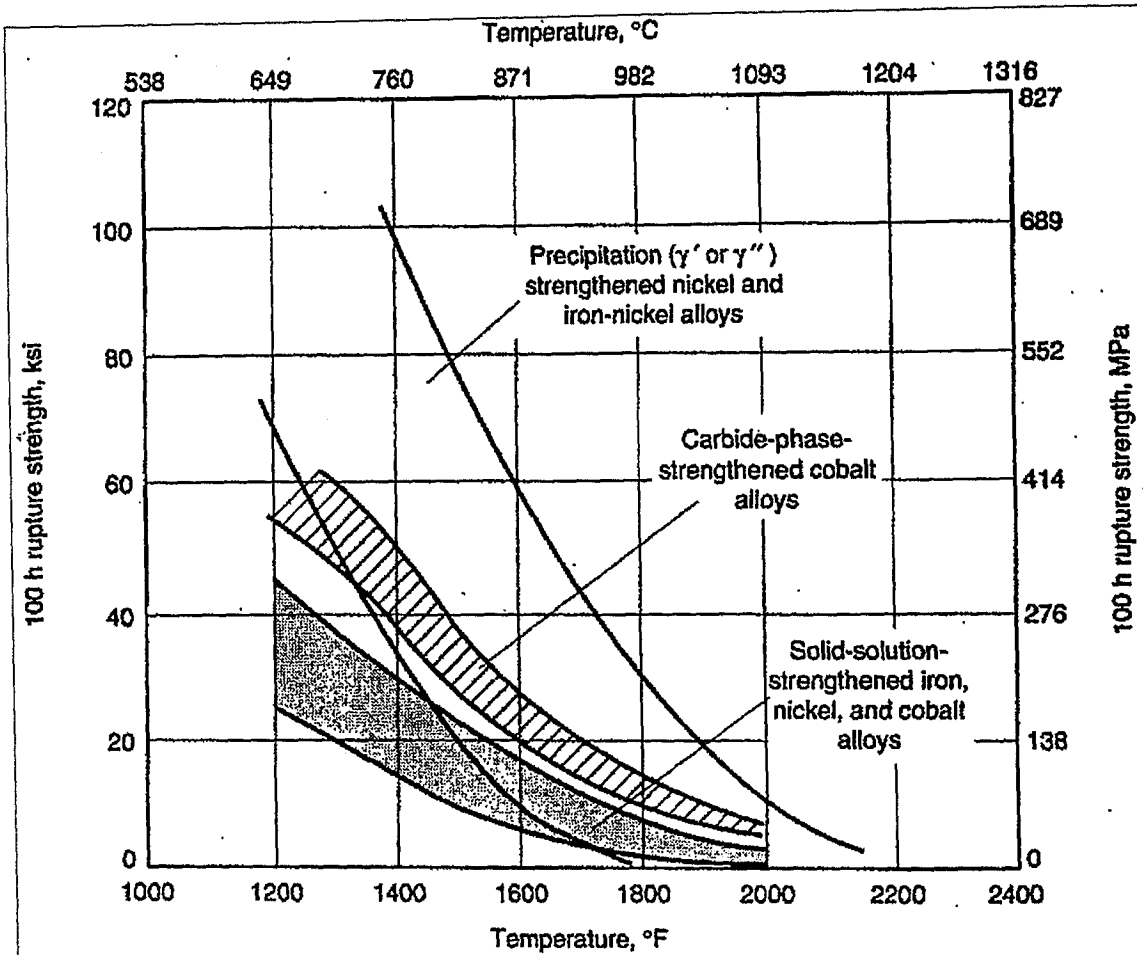


Abb. II.9: Temperaturabhängigkeit der Kurzzeitstandfestigkeit verschiedener Superlegierungsgruppen [ASM International 1997]

Die Erste dieser sogenannten MCrAlY-Legierungen war eine Fe-Cr-Al-Y Legierung mit 12 % Aluminium, die 1970 in den vereinigten Staaten patentiert wurde [Talboom et al. 1970]. In den folgenden Jahren werden die stabileren Systeme CoCrAlY [Evans et al. 1972], NiCrAlY [Goward et al. 1973] und NiCoCrAlY [Hecht et al. 1975] entwickelt und patentiert.

Die Schutzwirkung der Hochtemperaturschichten beruht auf der Ausbildung einer dichten Oxideckschicht, die gut haftet, mit möglichst geringer Geschwindigkeit wächst und eine gute chemische und mechanische Resistenz der Umgebung gegenüber zeigt. Al_2O_3 Schichten stellen in Kombination mit MCrAlY-Schichten einen guten Kompromiß für die zuvor beschriebenen Anforderungen dar. Die Al_2O_3 -Schicht, die als TGO (thermally grown oxide) bezeichnet wird, spielt darüber hinaus eine Schlüsselrolle für die Haftfestigkeit der keramischen Wärmedämmschicht.

Abb. II.10 zeigt die Oxidations- und Heißgaskorrosionsbeständigkeit für verschiedene Schichtgruppen [Mom 1981]. Im Einzelfall können sich durch die konkreten Anwendungsbedingungen Verschiebungen der Felder ergeben. Jedoch bieten MCrAlY-Materialien die besten Schutzmöglichkeiten. Dabei muß beachtet werden, daß der Anteil von Chrom und Aluminium in der Zusammensetzung von MCrAlY-Legierungen wesentlich die dauerhafte Bildung von Al_2O_3 beeinflusst. Mindestens 5 bis 6 % Al in der Zusammensetzung sind üblich, wobei das Chrom den zur Bildung einer Al_2O_3 -Deckschicht erforderlichen Al-Gehalt reduziert.

Die Dotierung mit dem Aktivelement Yttrium soll die Haftung der Al_2O_3 -Oxiddeckschicht bei thermozyklischer Beanspruchung verbessern [Keller 1983]. Andere Elemente, wie z.B. Zirkonium, Hafnium, Silizium oder Rhenium können in den Schutzschichten eingebracht werden, um die Duktilität und das Oxidationsverhalten zu optimieren.

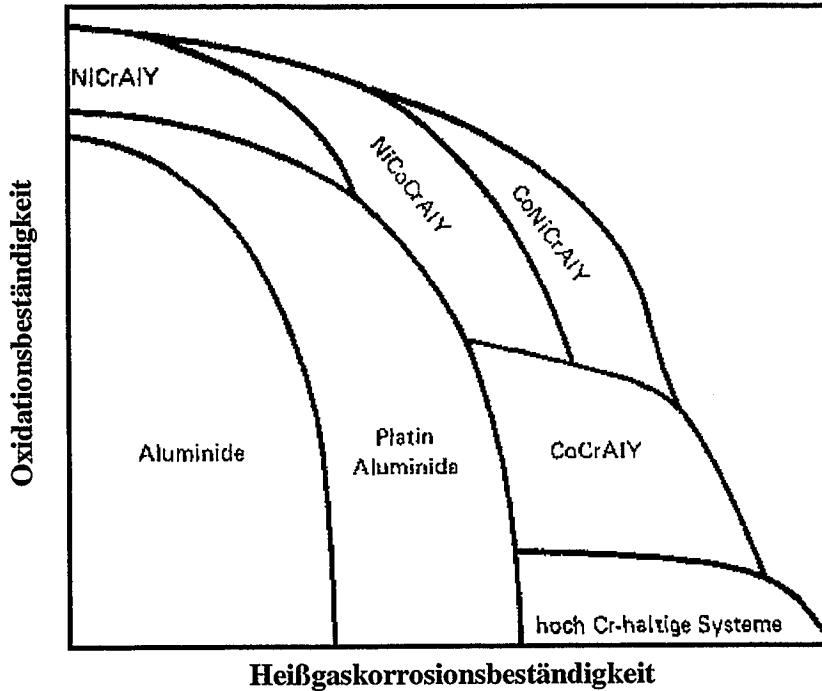


Abb. II.10: Schematische Darstellung der Oxidations- und Heißgaskorrosionsbeständigkeit verschiedener Schichtgruppen [Mom 1981]

II.4.1 Gefüge von MCrAlY-Legierungen

Zur Beschreibung ihres Gefüges wird die MCrAlY-Legierung dem ternären Ni-Cr-Al-System zugeordnet, wobei andere Elemente, die Ni- oder Al-ähnliche Atomgrößen und ternäre Phasendiagramme zeigen, durch die Einführung von Äquivalenzkonzentrationen ($\text{Ni}_{\text{Äq.}} = \text{Ni} + \text{Co}$ und $\text{Al}_{\text{Äq.}} = \text{Al} + \text{Ti} + \text{Ta} + \text{Mo}$) berücksichtigt werden. Das Gefüge einer MCrAlY-Schicht hängt von ihrer chemischen Zusammensetzung und von der Temperatur stark ab. Wie im ternären Phasendiagramm des Ni-Cr-Al-Systems zu erkennen ist (Abb. II.11) [Taylor et al. 1952], bilden sich vorrangig vier Phasen:

- γ -Ni: Kubisch-flächenzentrierte Phase,
- γ' - Ni_3Al : Kubisch-flächenzentrierte, geordnete Phase,
- β -NiAl: Kubisch-raumzentrierte, geordnete Phase,
- α -Cr: Kubisch-raumzentrierte Phase.

Weitere Phasen können beobachtet werden, wenn zusätzliche Dotierungselemente der MCrAlY-Legierung zugefügt werden [Gundmundsson et al. 1989]. Es ergeben sich Legierungen mit sehr komplexen Mikrostrukturen, welche bei thermischer Behandlungen und Veränderung der Abkühlungsraten zusätzlich variieren.

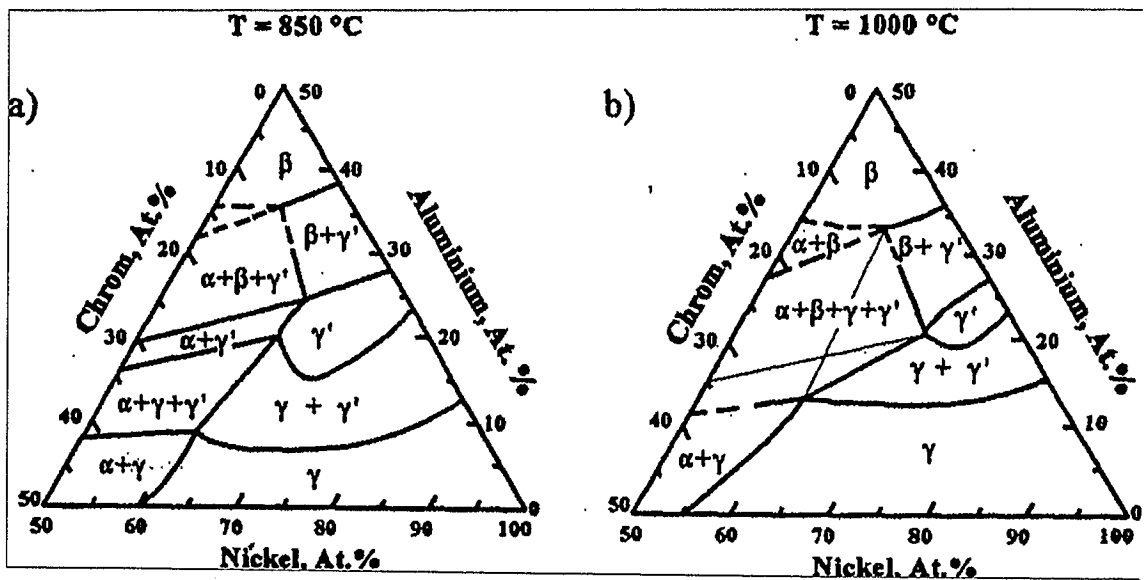


Abb. II.11: Phasendiagramm des Ni-Cr-Al-Systems im isothermen Schnitt bei a) 850°C und b) 1000°C [Taylor et al. 1952]

II.4.2 Thermomechanische Eigenschaften

Von MCrAlY-Schutzschichten wird zwar keine mechanisch tragende Funktion verlangt, dennoch können die mechanischen und thermischen Belastungen hoch werden. So kommt es im Gasturbinen-Betrieb immer zu Dehnungen in der Schicht. Die Schutzschicht muß diese Dehnungen bzw. Spannungen möglichst rißfrei ertragen, um direkte Oxidations- und Korrosionsangriffe des Grundwerkstoffes zu verhindern. In dieser Hinsicht kommt der Eigenschaft von MCrAlY-Legierungen, bei tieferen Temperaturen relativ spröde zu sein und bei höheren Temperaturen sehr viel duktiler, besondere Bedeutung zu. Die Temperatur des spröde/duktil Übergangs (ductile-to-brittle transition temperature: DBTT) ist von der Zusammensetzung der Legierung stark abhängig (Abb. II.12). Dabei wird eine Erhöhung des Aluminiumgehalts von einer Steigung der DBTT begleitet [Meetham 1986].

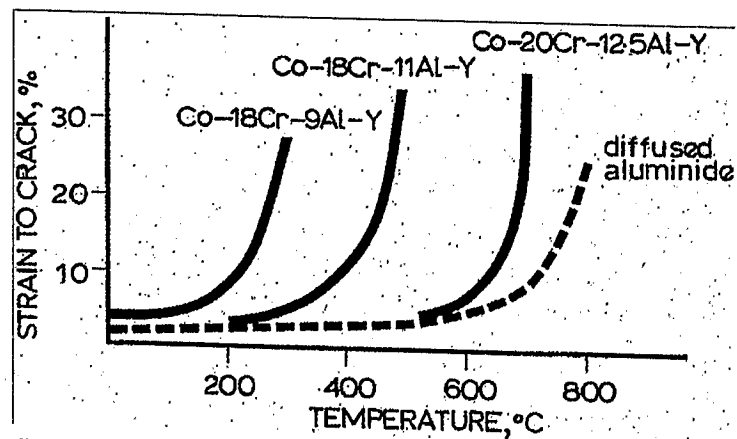


Abb. II.12: Einfluß des Al-Gehaltes auf die Duktilität von CoCrAlY-Schichten [Meetham 1986]

Während die Duktilität des Werkstoffes mit steigender Temperatur stark zunimmt, sinkt die Zugfestigkeit oberhalb von etwa 600°C deutlich ab (Abb. II.13) [Wood 1989]. Die 0,2 % Streckgrenze variiert zwischen 800 und 1160 MPa bei Raumtemperatur und entspricht etwa 100 MPa bei 800°C [Wood 1989, Hebsur et al. 1986, Veys et al. 1983].

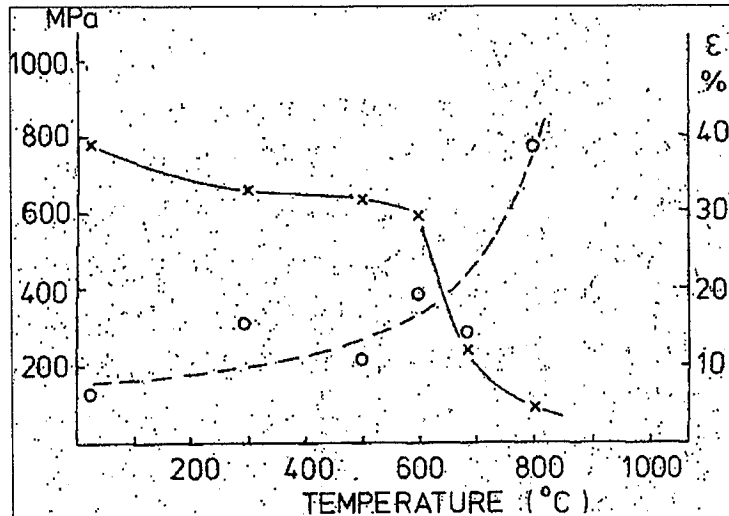


Abb. II.13: Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze und der Duktilität einer NiCoCrAlY-Schicht¹ [Wood 1989]

Angaben über Elastizitätsmodul und thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind zur Abschätzung der im Betrieb resultierenden Dehnungen bzw. Stauchungen und Spannungen erforderlich. Die thermomechanischen Eigenschaften von MCrAlY-Legierungen hängen jedoch von ihrer Zusammensetzung ab. In der Literatur werden Werte von Elastizitätsmoduli zwischen 180 und 230 GPa bei Raumtemperatur berichtet [Cook et al. 1994, BMBF 1997]. Ähnlich zur Streckgrenze nimmt der Modul bei etwa 600°C stark ab. Der thermische Ausdehnungskoeffizient variiert zwischen $12 \cdot 10^{-6}$ und $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 400°C [Siemers et al. 1983]. Bei etwa 1000°C erreicht er einen Wert von bis zu $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

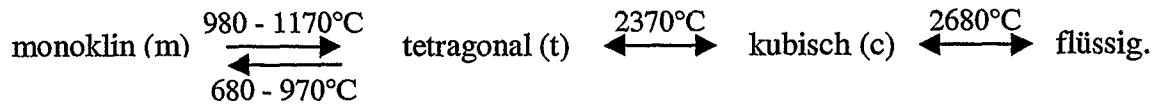
II.5 Wärmedämmschicht

II.5.1 Zirkondioxid

Nach heutigem Stand der Kenntnisse ist der geeignetste keramische Werkstoff für den Temperaturschutz in Gasturbinen Zirkondioxid (ZrO_2), das durch Zugabe einer Stabilisierungskomponente wie z.B. Y_2O_3 , MgO , CaO oder CeO_2 in einer stabilen Kristallphase vorliegt. Die Attraktivität vom Zirkondioxid als Wärmedämmschicht liegt an seiner sehr geringen Wärmeleitfähigkeit, seiner guten Thermoschockbeständigkeit und einem – für Keramik – relativ hohen Ausdehnungskoeffizienten [Brindley et al. 1989].

¹ Die RT-Bruchdehnung dieser NiCoCrAlY-Schicht ist mit etwa 8 % sehr hoch für eine Legierung vom Typ MCrAlY.

Zirkondioxid wurde 1892 als Mineral entdeckt und damals Baddeleyit genannt. Insbesondere die Phasenumwandlungen während Temperaturbeanspruchungen unter Normaldruck tragen zur Bedeutung dieser Keramik als Funktions- und Strukturwerkstoff bei [Stevens 1986, Subbarao 1982]:



Die reversible martensitische Phasenumwandlung $m \rightarrow t$ ist von einer deutlichen Änderung der Gitterparameter begleitet ist. Der Phasenübergang führt zu einer Volumenabnahme von 3 bis 5 %, welche die Verwendung von ZrO_2 in seiner reinen Form für technische Anwendungen verhindert [Stevens 1986].

Die Legierung des Zirkondioxids mit verschiedenen Stabilisatoren ermöglicht die Ausdehnung des Stabilitätsbereichs der kubischen und tetragonalen Phasen. Die Umwandlungen $c \rightarrow t$ und $t \rightarrow m$ werden vom stabilisierenden Zusatzelement teilweise (partially stabilized zirconia PSZ) oder vollständig (fully stabilized zirconia FSZ) unterdrückt, so daß die Hochtemperaturphasen bei Raumtemperatur metastabil bzw. stabil sind. Optimale mechanische Eigenschaften des Zirkondioxids werden durch partielle Stabilisierung mit CaO , MgO und insbesondere Y_2O_3 erreicht [Subbarao 1982].

II.5.2 Das plasmagespritzte $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Die erste detaillierte Studie des Zirkonoxid-Yttriumoxid-Systems wurde 1951 veröffentlicht [Duwez et al. 1951]. Das Phasendiagramm $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ lag jedoch erst 1975 mit der Arbeit von Scott vollständig vor (Abb. II.14) [Scott 1975]. Die Forschungen anderer Gruppen bestätigen dieses Phasendiagramm, das weitgehend akzeptiert wird [Lanterni 1984, Rühle 1984].

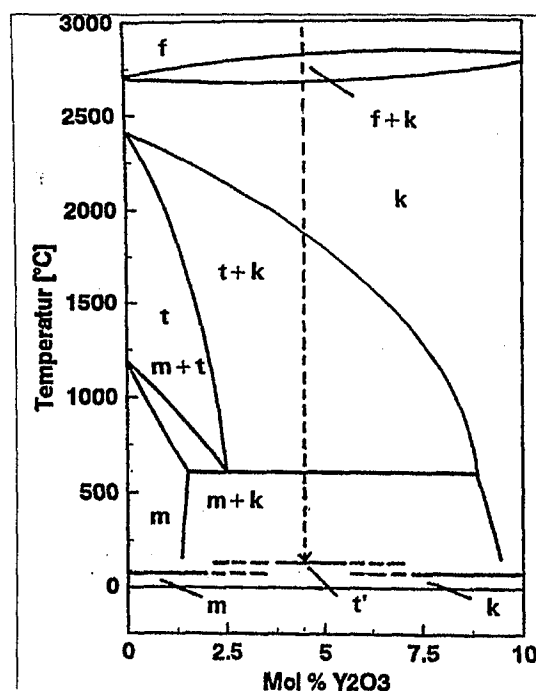


Abb. II.14: Phasendiagramm [Scott 1975]

Für technische Anwendungen wird das Zirkondioxid üblicherweise mit 6 bis 8 Gew.% Y_2O_3 -stabilisiert. Zahlreiche Untersuchungen des Y_2O_3 - ZrO_2 Systems haben gezeigt, daß diese chemische Zusammensetzung zur besten Termoschockbeständigkeit des Wärmedämmschichtsystems führt [Miller et al. 1982]. Abb. II.15 zeigt die kritische Zyklusanzahl als Funktion der Y_2O_3 -Konzentration in ZrO_2 [Stecura 1986]. Das 6-8 Gew.% Yttriumoxid-stabilisierte Zirkonoxid wird als Y-PSZ (yttria partially stabilized zirconia) bezeichnet.

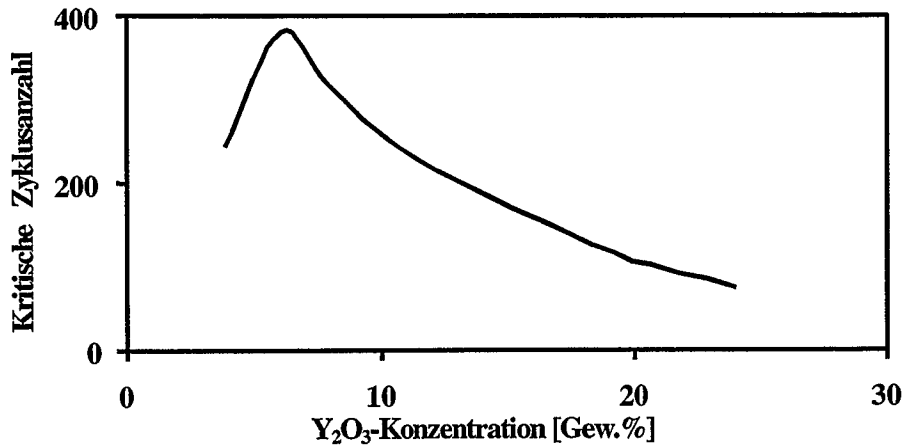


Abb. II.15: Thermozyklieren von wärmedämmbeschichteten Proben: Kritische Zyklusanzahl als Funktion der Y_2O_3 -Konzentration in ZrO_2 [Stecura 1986]

Die Phasenausbildung im plasmagespritzten System hängt stark von der Abkühlrate ab, wie sich auf dem ZTU-Schaubild erkennen läßt (Abb. II.16) [Heuer et al. 1988].

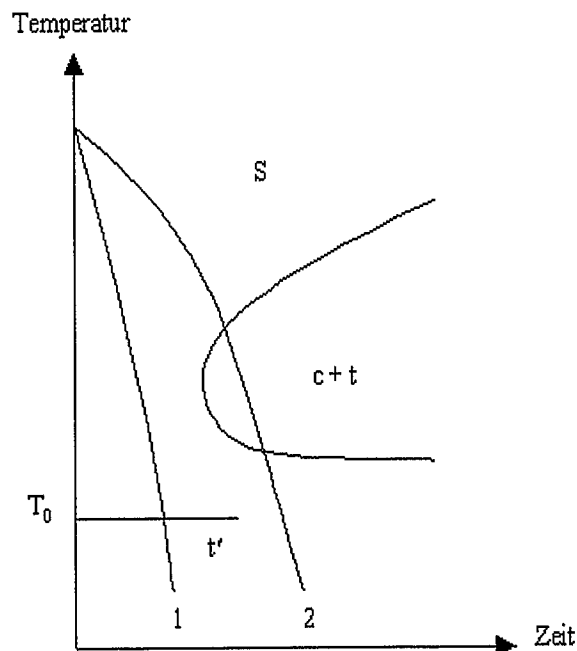


Abb. II.16: ZTU-Schaubild des Systems Y_2O_3 - ZrO_2 [Heuer et al. 1988]

Beim Abschrecken einer gespritzten Lamelle (Verlauf 1 in Abb. II.16) erfolgt eine displazive Reaktion von der kubischen Phase in eine tetragonale Phase t' , wenn die polymorphe Umwandlungstemperatur T_0 unterschritten wird [Rühle 1984]. Der tetragonalen Gleichgewichts-

phase t gegenüber enthält t' einen höheren Y_2O_3 -Gehalt und ist aus diesem Grund im gesamten Temperaturbereich metastabil. Die t' -Phase wird hinsichtlich der martensitischen Reaktion $t \rightarrow m$ als nicht umwandelbar angesehen, da keine Phasenumwandlung beim Abkühlen stattfindet. Die t' -Phase ist für die Eigenschaften des Y-PSZ sehr vorteilhaft, da sie, einmal entstanden, bei weiteren Temperaturlagerungen bis 1200°C nahezu intakt bleibt [Miller et al. 1982]. Außerdem besitzt die t' -Phase eine hohe Festigkeit, Bruchzähigkeit und Thermoschockbeständigkeit [Grünling et al. 1993, Michel et al. 1984, Orange et al. 1986].

Bei langsamer Abkühlung (Verlauf 2 in Abb. II.16) bilden sich in der kubischen Matrix feine tetragonale Einschlüsse. Es entsteht die sogenannte Tweed-Struktur, deren Bezeichnung auf ihren charakteristischen, sich durchkreuzendem Streifenkontrast unter dem Lichtmikroskop zurückzuführen ist.

Die Abkühlrate kann beim thermischen Spritzen nicht absolut kontrolliert werden. Typischerweise werden die Spritzparameter für eine bestimmte mittlere Pulvergröße gewählt. Die Schmelztröpfchen werden auf dem Substrat abgeschreckt. Es kann aber auch dazu kommen, daß größere Partikel nicht schmelzen und mit einer langsamen Rate abkühlen.

II.5.3 Thermomechanische Eigenschaften plasmagespritzter Y-PSZ Schichten

Die thermomechanischen Eigenschaften von plasmagespritzten Wärmedämmschichten variieren sehr stark mit der Defektstruktur der Schicht, die durch die Partikelgrößen des Spritzwerkstoffes und durch die Wahl der Spritzparameter bestimmt wird. Zusätzliche thermische Auslagerungsbehandlungen der WDS nach dem Spritzen können ihre Mikrostruktur verändern.

Generell nimmt der Elastizitätsmodul mit der Porosität ab, wie es in Abb. II.17 mit einer Auswahl von RT-Meßwerten aus der Literatur gezeigt wird.

Bei gleichen Porositäten können jedoch unterschiedliche Elastizitätsmoduli vorliegen, da Größe, Gestalt und Orientierung der Poren einen starken Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften plasmagespritzter Keramiken ausüben [Nakamura et al. 2000]. Mit Werten zwischen 10 und 75 GPa für eine Schichtporosität zwischen 3 und 20 % befindet sich der E-Modul von plasmagespritzten Y-PSZ Schichten in einem Bereich weit unterhalb vom E-Modul des dichten Materials ($E \approx 210$ GPa bei RT für ein tetragonales dichtes Material [Lange 1982]).

Der Verlauf des Elastizitätsmoduls von APS-Wärmedämmschichten als Funktion der Temperatur ist bisher noch wenig bekannt. Cruse berichtete eine stetige Abnahme des E-Moduls mit steigender Temperatur, wobei die Meßwerte bei 1200°C etwa 50 % der RT-Werte entsprechen [Cruse et al. 1995]. Szücs beobachtete aber eine irreversible Steigerung des E-Moduls ab 700°C [Szücs 1997].

Die Zugfestigkeit der APS-Wärmedämmschicht variiert mit den Spritzparametern zwischen etwa 10 und 50 MPa [Novak 1995]. Dabei werden die höchsten Festigkeitswerte für die niedrigsten Schichtporositäten beobachtet [Mannsmann 1995].

Eine hohe Porosität weist sich aber als positiv für die Wärmedämmfunktion. Brink untersuchte die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Porosität bei 400°C [Brink 1989]. Mit steigender Porosität sinkt die Wärmeleitfähigkeit von plasmagespritzten Y-PSZ Schichten gemäß folgender Gleichung:

$$\lambda = \lambda_D \frac{1}{1,16 + 16,8 \cdot P} \quad (\text{II.1})$$

Dabei ist P die Schichtporosität und $\lambda_D = 2,5$ W/m·K die Wärmeleitfähigkeit des dichten ZrO_2 -

Materials. Eine poröse Schicht ($P=0,15$) weist also eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit von etwa $0,7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ auf, die neben ihrem für eine Keramik relativ hohem thermischen Ausdehnungskoeffizient die Anwendung des plasmagespritzten Y-PSZ Materials als Wärmedämmschicht begründet.

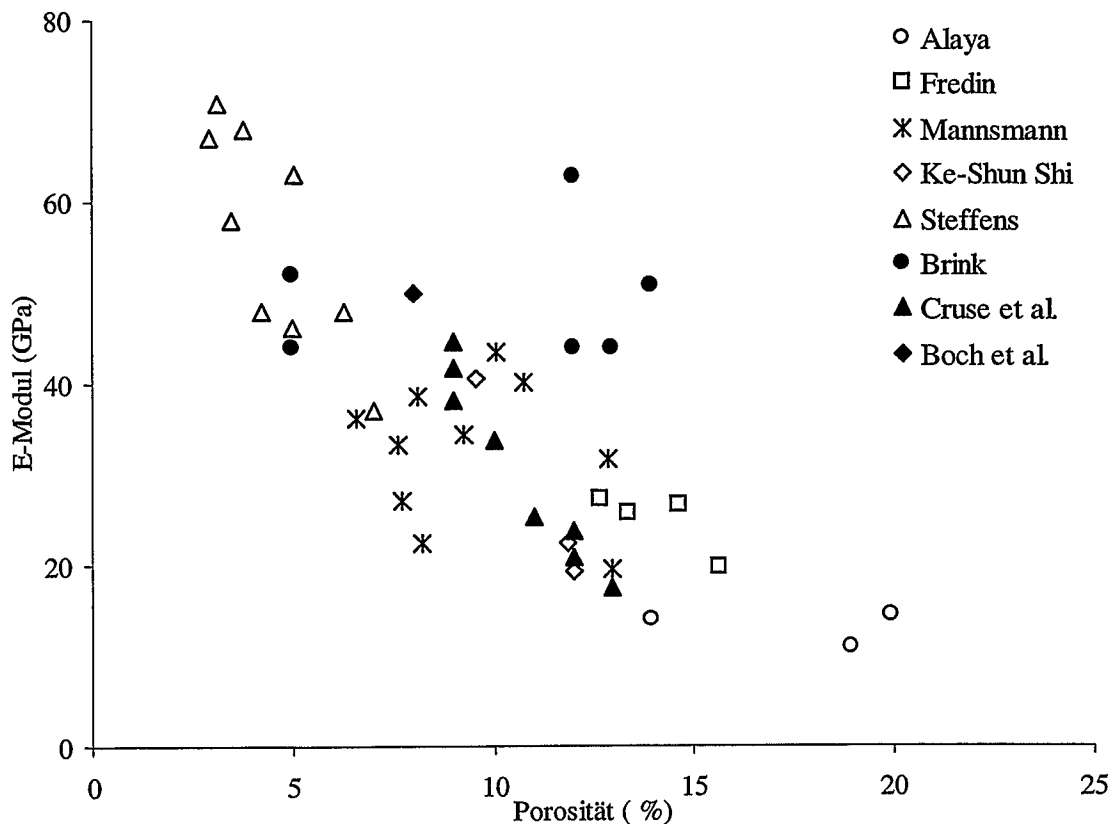


Abb. II.17: Elastizitätsmodul von Y-PSZ als Funktion der Porosität [Alaya 1997, Boch et al. 1984, Brink 1989, Cruse et al. 1995, Fredin 1993, Mannsmann 1995, Steffens 1994]

II.6 Versagen von plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen

Das Versagen von plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen wird oft in Form von Delaminationsrissen und partiellem Abplatzen der WDS beobachtet. An den danach unbeschichteten Metalloberflächen erhöht sich die Wärmebelastung erheblich. Ein Versagen des Bauteils noch vor dem Ende der Lebensdauer der Grundwerkstoffe tritt auf. Auf Grund einer Fehlanpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten bilden sich die Delaminationsrisse während der Abkühlung von der Betriebstemperatur im Grenzflächenbereich zwischen WDS und HVS [Miller et al. 1982]. Von den Autoren wird vermutet, daß die Delaminationsrisse eine Verlängerung von zur Schichtebene senkrechter Risse sind. Die Segmentierungsrisse biegen im Grenzflächenbereich in laterale Richtung um. Bartlett beobachtete aber an thermozyklierten Proben, daß die Risse in der Oxidschicht an beliebigen Stelle initiiert werden, bevor sie in der keramischen WDS parallel zur Grenzfläche wachsen [Bartlett et al. 1995].

Das Versagen des WDS-Systems könnte in Zusammenhang mit der Oxidation der Haftvermittlerschicht gesetzt werden [Miller et al. 1982, Wu et al. 1989]. Eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von MCrAlY-Materialien führt aber nicht unbedingt zu einer höheren Lebensdauer, da andere Eigenschaften der Haftvermittlerschicht wie die Ausscheidung von α -Cr jene beeinflussen [Brindley et al. 1990].

Zur Analyse der Verbindung zwischen Delaminationsrissen, Haftvermittlerschicht und TGO sind bereits viele Untersuchungen durchgeführt worden. Jedoch bleiben die Mechanismen des Versagens wegen der Komplexität der Einflußparameter und der Schädigungsmuster unverstanden. Nach Bennetts Ansicht spielt die Duktilität der MCrAlY Haftvermittlerschicht eine wesentliche Rolle [Bennett 1986]. Mit zunehmender Oxidation nähme die Fähigkeit der HVS, sich schnell zu verformen, ab. Dadurch gerate die keramische Wärmedämmschicht während des Abkühlens unter biaxiale Druckspannungen, die zur Bildung von Delaminationsrissen führe. FEM Berechnungen zeigen aber, daß radiale Spannungen an der Grenzfläche zwischen WDS und HVS für Bildung und Wachstum von lateralen Risse verantwortlich sind [Chang et al. 1987, Kerkhoff 2000]. Das von Chang entwickelte Versagensmodell ist in Abb. II.18 schematisch dargestellt.

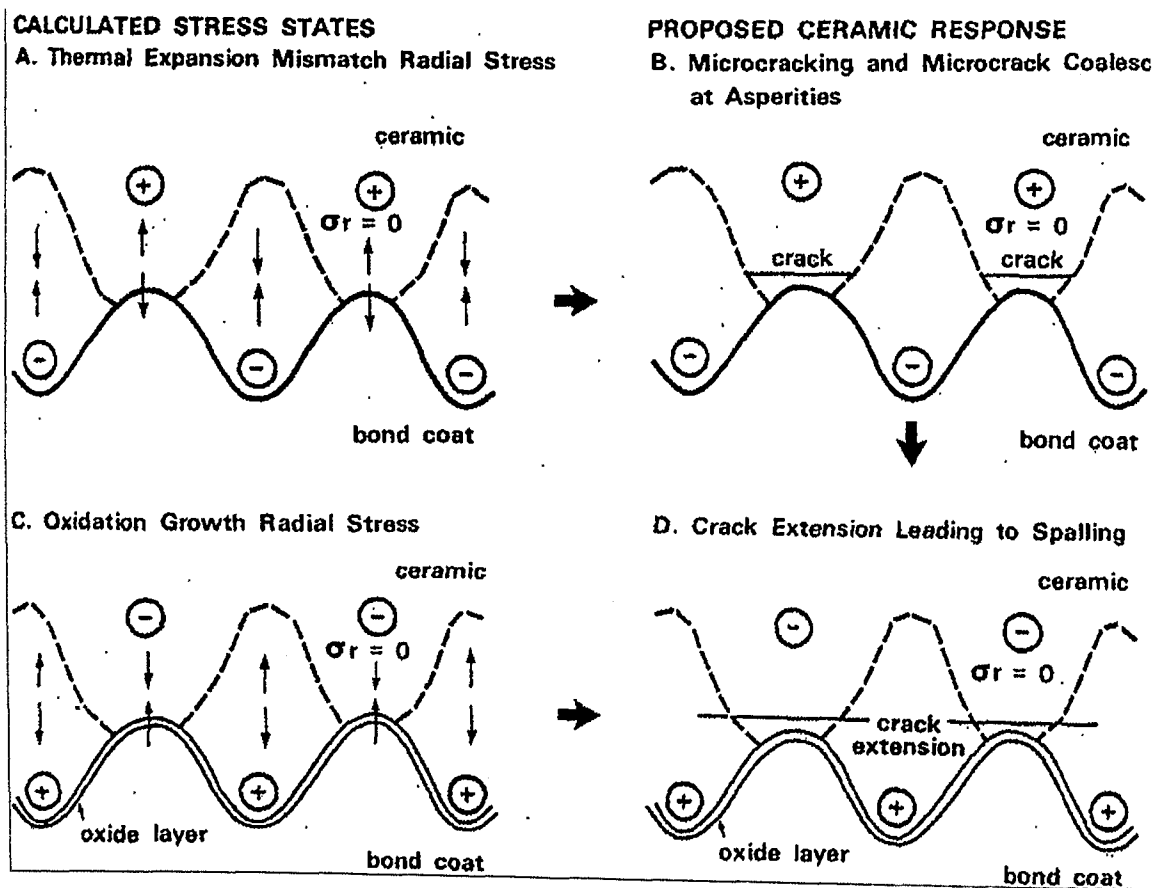


Abb. II.18: Versagensmechanismen des WDS Systems (+ steht für Zugspannungen und - für Druckspannungen) [Chang et al. 1987]

Shillington stellte an Wärmedämmschichtsystemen nach deren Versagen fest, daß die α - Al_2O_3 TGO durch eine Schicht aus (Co,Ni)(Cr,Al) Spinell und α -Cr ersetzt wurde [Shillington et al. 1999]. Vermutlich bilden sich diese zwei Phasen, nachdem thermische Risse in die Al_2O_3 -Schicht eingedrungen sind. Da eine Al-verarmte Zone unter der TGO als Folge der Oxidation

entsteht, kann die Al_2O_3 -Schicht nicht regeneriert werden, statt dessen wird sie durch Al-arme Phasen wie Spinell und $\alpha\text{-Cr}$ ersetzt.

In allen Fällen würde eine Segmentierung der plasmagespritzten Y-PSZ, wie in Abb. II.19 dargestellt [Adam 1986], die Dehnungstoleranz und damit ihre Lebensdauer erhöhen. Kokini untersucht aus diesem Grund die Thermoschockbeständigkeit von dicken pre-segmentierten Wärmedämmschichten [Kokini et al. 2000]. Hohe Temperaturen werden durch Einsatz eines Lasers innerhalb von 4 Sekunden erreicht, wobei sich ein starker Temperaturgradient in der 1 mm-dicken Wärmedämmschicht bildet. Am Ende der zyklischen thermischen Belastung werden bei Schichten mit einer hohen Dichte von Segmentierungsrissen weniger Delaminationsrisse beobachtet.

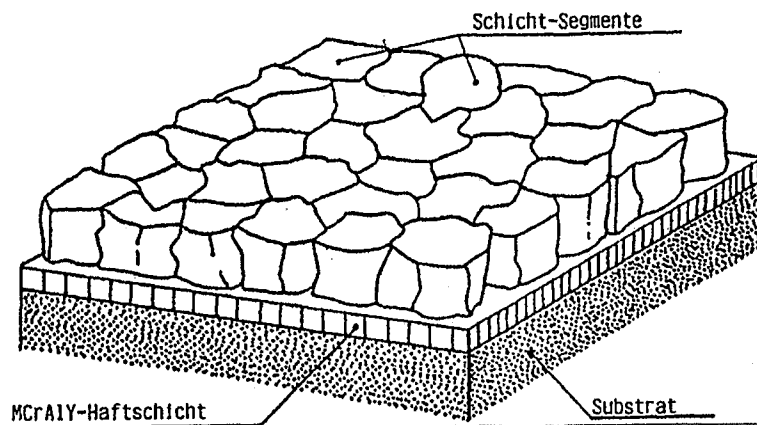


Abb. II.19: Erwünschte Schichtsegmentierung im plasmagespritzten WDS-System [Adam 1986]

Kapitel III

Experimentelles

III.1 Probenmaterial

III.1.1 Materialien und Herstellungsprozeß

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen des thermomechanischen Verhaltens von Wärmedämmschichten wurden Probenstreifen eines plasmagespritzten WDS-Systems eingesetzt. Das Schichtverbundsystem bestand aus einer in Luft plasmagespritzten Y-PSZ Wärmedämmschicht und einer im Vakuum gespritzten korrosionsbeständigen MCrAlY Haftvermittlerschicht auf einem Grundwerkstoff. Grundwerkstoff, Schicht- und Probenherstellung werden nachfolgend näher beschrieben.

Als Grundwerkstoff wurde eine polykristalline Legierung ausgewählt, um Probleme, die mit Anisotropie verbunden sind, zu umgehen. Die verwendete Grundwerkstofflegierung war die polykristalline Superlegierung IN 792, eine Nickelbasis-Superlegierung, die für Brennkammern in Turbinen eingesetzt wird. Tab. III.1 gibt ihre genaue chemische Zusammensetzung wieder. Diese Legierung zeichnet sich durch eine hohe Warmfestigkeit, die hauptsächlich auf Ausscheidungsverfestigung durch γ' -(Ni₃(Al,Ti)) Teilchen beruht, und durch den hohen Cr- und Al-Anteil eine gute Beständigkeit gegen Heißgaskorrosion aus. Der Werkstoff lag in Form von 80 x 45 x 4 mm³ großen Gußplatten vor.

C	Ni	Cr	Co	Mo	Al	B	Ti	W	Zr	Andere
0,08	60	12,4	9,0	1,8	3,4	0,02	3,8	4,1	0,02	Si, Fe, Ta, Hf, Nb

Tab. III.1: Zusammensetzung der Nickelbasis Legierung IN 792

Auf die Gußplatten aus IN 792 wurde eine etwa 100 µm dicke NiCoCrAlY Schicht durch ein Niederdruckplasmaspritzverfahren (LPPS) aufgebracht.

Vor dem Spritzen wurde das Substrat auf eine Temperatur von etwa 850°C erwärmt. Die Korngrößenverteilung des Pulvers und die Spritzparameter (Tab. III.2) wurden so gewählt, daß eine Rauigkeit der Haftvermittlerschicht zwischen 5-7 µm erzeugt werden konnte, welche für die Haftung der keramischen Deckschicht auf der HVS Bedeutung hat.

Nach einer 2-stündigen Lösungsglühung dieses metallischen Werkstoffverbundes bei 1120°C gefolgt von einer 24-stündigen Ausscheidungsglühung bei 850°C erfolgte das atmosphärische Plasmaspritzen der ca. 300 µm dicken Y-PSZ Wärmedämmschicht (Metco 204 NS). Dabei diente eine Mischung aus Argon und Wasserstoff als Plasmagas und Argon als Trägergas. Vor dem Spritzen der keramischen Deckschicht wurde das Substrat bis auf etwa 300°C erwärmt. Die anderen Spritzparameter sind in Tab. III.2 aufgelistet. Thermisches Spritzen und Wärmebehandlung erfolgten im Institut IWV1 des Forschungszentrums Jülich. Die Zusammensetzung des verwendeten Metco-Pulvers wird in Tab. III.3 aufgelistet.

	HVS	WDS
Plasmagas Argon	50 slpm	41 slpm
Plasmagas Wasserstoff	9 slpm	10 slpm
Plasmastrom	725 A	760 A
Trägergastrom	1,70 slpm	3,60 slpm
Lichtbogenleistung	55 kW	50 kW
Spritzabstand	275 mm	100 mm
Substrattemperatur	≈ 850°C	≈ 300°C

Tab. III.2: Spritzparameter für HVS und WDS

ZrO ₂	Y ₂ O ₃	HfO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	TiO ₂	CeO ₂	Fe ₂ O ₃
91,4	7,78	1,62	0,053	0,015	<0,002	0,019	0,113	0,024	<0,003

Tab. III.3: Zusammensetzung des Metco-Pulvers in Gew. %

Aus den beschichteten Platten wurden 35 x 10 x d mm³ und 47 x 4 x 3 mm³ großen Probenstreifen zur Messung der thermomechanischen Krümmung bzw. für 4-Punktbiegeversuche herausgearbeitet. Die Trennung erfolgte in zwei Stufen:

- Diamantsägen der Keramikschicht unter Wasserkühlung. Dabei muß besonders darauf geachtet werden, daß sich die Schicht nicht vom Substrat ablöst.
- funkenerosives Schneiden der metallischen Schichten.

Die Probenränder wurden vorsichtig geschliffen und entgradet. Für die Krümmungsexperimente wurden dreilagige Probenstreifen mit einer Dicke d zwischen 0,8 und 1,5 mm verwendet (Probenstreifen A). Zur Herstellung der dünnen Probenstreifen wurde die Dicke des Grundwerkstoffes durch Abschleifen verringert. Dieser Herstellungsschritt stellte eine besondere Schwierigkeit dar, da die Probenstreifen sich mit abnehmender Dicke des Grundwerkstoffes krümmen. Vor dem Abschleifen war es erforderlich die Proben auf der keramischen Deckschicht an einer Metallplatte festzukleben, um die zunehmende Krümmung des Streifens mit abnehmender Dicke des Grundwerkstoffes zu verhindern.

Für die Untersuchungen am 2-Schichtsystem HVS/WDS wurde eine Probe hergestellt, indem

der Grundwerkstoff eines dreilagigen Probenstreifens mechanisch abgetragen wurde.

In Tab. III.4 werden Bezeichnung und Abmessungen der untersuchten Probenstreifen aufgelistet. Mit B und C werden die untersuchten zweilagigen Probenstreifen bezeichnet, die aus HVS und Grundwerkstoff bzw. aus WDS und HVS bestanden.

Experimente	Bezeichnung	Dicke (μm)			Gesamte Probe
		WDS	HVS	Substrat	
Krümmung	Probe A.I.1	350	60	440	850
	Probe A.I.2	350	60	770	1180
	Probe A.I.3	350	60	1070	1480
	Probe A.II.1	340	100	600	1040
	Probe A.II.2	340	100	710	1150
	Probe A.III.1	350	150	270	770
	Probe A.III.2	350	150	550	1050
	Probe B.1	-	90	110	200
	Probe B.2	-	65	770	835
	Probe B.3	-	150	220	370
	Probe C	350	100	-	450
4-Punktbiegung		340	100	2560	3000

Tab. III.4: Bezeichnung und Geometrie der untersuchten Probenstreifen

Da die Mikrostruktur der Schutzschichten im Verbund während der Untersuchungen in-situ beobachtet werden sollte, mußte eine Seitenfläche für jeden Probenstreifen poliert werden. Dafür wurden die Streifen in Aluminiumfolien eingewickelt und in einem relativ weichen, schnell trocknenden Material (Technovit 4071 mit passendem Härter in gleichen Gewichtsverhältnissen) eingebettet. Die zu beobachtende Probenseitenfläche wurde geschliffen und spiegelnd poliert ($1\ \mu\text{m}$ Diamantlösungen in Endstufe). Nach der Politur wurde das Einbettungsmaterial aufgebrochen, die von Aluminiumfolie geschützte Probe befreit und in einem Ultraschallbad mit Aceton gereinigt.

Zusätzlich zu den Schichtverbundproben wurden freistehende Wärmedämmschichten und MCrAlY-Haftsichten zur Ermittlung ihrer thermomechanischen Eigenschaften verwendet. Dafür wurden die PSZ-Keramik und die MCrAlY-Legierung über einer Dicke von $300\ \mu\text{m}$ bzw. $3\ \text{mm}$ auf einem Stahl plasmagespritzt. Anschließend erfolgte die Ablösung der keramischen Schicht vom Stahl in einer HCl-Lösung. Die benötigte $2\ \text{mm}$ dicke freistehende MCrAlY-Probe wurde funkenerosiv freigesägt.

III.1.2 Thermomechanische Eigenschaften der metallischen Werkstoffe

Im Gegensatz zu den Eigenschaften der porösen keramischen Schutzschicht, die stark von der chemischen Zusammensetzung und den gewählten Spritzparametern abhängig ist, können die thermomechanischen Eigenschaften der beiden dichten metallischen Werkstoffe (Substrat und HVS) von Literaturdaten übernommen werden. Im nachfolgenden Abschnitt werden publizierte Werte zusammengestellt.

III.1.2.1 Nickelbasis-Superlegierung IN 792

Zusammensetzung und auch Standard-Wärmebehandlung des Grundwerkstoffes waren festgelegt und dementsprechend die thermomechanischen Eigenschaften. In der Literatur liegen allerdings nur wenige Daten über die polykristalline Legierung IN 792 vor.

Das europäische Programm COST (european cooperation in the field of scientific and technical research) widmete eines seiner Teilprojekte der Untersuchung der stengelkristallinen Legierung IN 792 DS [Cost 1993]. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung orientierte Platten wurden hergestellt, aus denen Proben in folgenden drei verschiedenen Richtungen herausgearbeitet wurden: longitudinale Proben in $\langle 001 \rangle$ -Richtung, transversale Proben in $\langle 100 \rangle$ -Richtung und 45° -Proben, 45° zur $\langle 001 \rangle$ -Richtung.

Wie Tab. III.5 zeigt, weist der Werkstoff auf Grund seiner stengelkristallinen Struktur eine starke Anisotropie auf. In transversaler Richtung liegt der Elastizitätsmodul etwa 50 GPa höher als in longitudinaler Richtung. Da die Anisotropie sich ebenfalls auf die Querkontraktionszahl auswirkt, ist jedoch der biaxiale Elastizitätsmodul $E/(1-\nu)$, der den gemittelten E-Modul in einer Fläche darstellt, in beiden Richtungen sehr ähnlich mit RT-Werten von 225 und 231 GPa. Mit der Temperatur nehmen die E-Moduli ab, so daß die Werte bei 1000°C etwa 67 % der RT-Werte entsprechen. Im Gegensatz zum E-Modul ist der Wärmeausdehnungskoeffizient von der Probenorientierung unabhängig.

Temperatur ($^\circ\text{C}$)	20	200	400	600	800	1000
E-Modul in longitudinaler Richtung (GPa)	136	129	122	114	103	90
Poissonszahl in longitudinaler Richtung	0,41	0,40	0,40	0,40	0,40	0,41
Longitudinaler biaxialer E-Modul $E/(1-\nu)$ (GPa)	231	215	203	190	172	153
E-Modul in transversaler Richtung (GPa)	171	165	156	146	133	117
Poissonszahl in transversaler Richtung	0,24	0,23	0,24	0,24	0,23	0,24
Transversaler biaxialer E-Modul $E/(1-\nu)$ (GPa)	225	214	205	192	173	154
Wärmeausdehnungskoeffizient ($10^{-6}/\text{K}$)		11,7	12,7	13,2	14,1	15,7

Tab. III.5: Eigenschaften der Legierung IN 792 DS: E-Modul, Querkontraktionszahl und thermischer Ausdehnungskoeffizient [Cost 1993]

Abb. III.1 zeigt die 0,2 % Dehngrenze ($R_{P0,2}$) und die Bruchfestigkeit (R_m) der Legierung in den drei Richtungen. Von RT bis 650°C nimmt die Zugfestigkeit zu. Die höchsten R_m -Werte betragen 1200 MPa in longitudinaler Richtung und etwa 1050 MPa in transversaler Richtung. Oberhalb von 750°C fällt die Festigkeit bis etwa 650 MPa ab. Die $R_{P0,2}$ -Werte variieren zwischen 650 und 850 MPa bis 800°C . Bei 900°C erreichen sie aber nur noch etwa 400 MPa.

Für die im nächsten Kapitel vorgestellten Berechnungen wird der Elastizitätsmodul und der biaxiale E-Modul der polykristallinen Legierung IN 792 CC benötigt. Im weiteren wird ein Mittelwert aus E-Modulwerten der stengelkristallinen Legierung IN 792 DS in longitudinaler und transversaler Richtung verwendet (Tab. III.6).

Temperatur ($^\circ\text{C}$)	RT	200	400	600	800	1000
E-Modul (GPa)	154	147	139	130	118	104
Biaxialer E-Modul (GPa)	228	215	204	191	173	154

Tab. III.6: Verwendete thermomechanische Eigenschaften der IN 792-Legierung

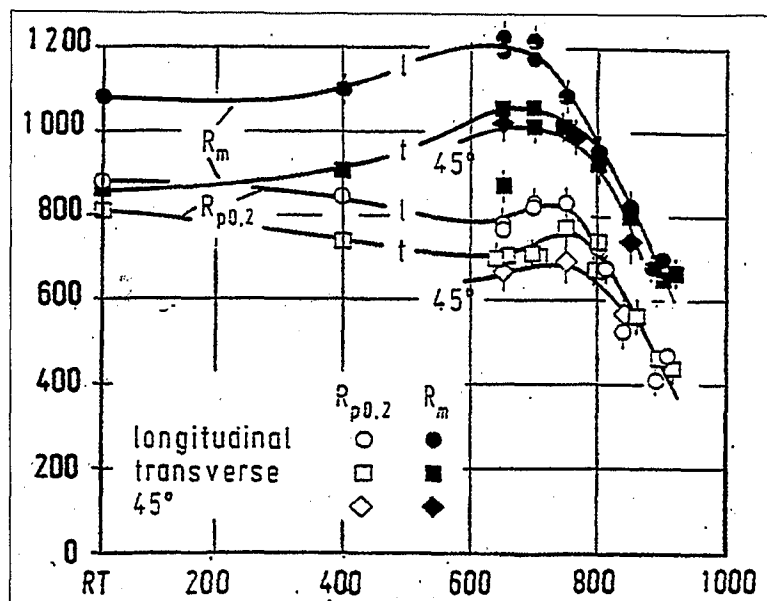


Abb. III.1: R_m und $R_{p0.2}$ Werte für die Superlegierung IN 792 DS als Funktion der Temperatur [Cost 1993]

III.1.2.2 NiCoCrAlY-Legierung

Die hier vorgestellten thermomechanischen Eigenschaften der NiCoCrAlY-Legierung sind Daten aus der Literatur, die an plasmagespritzten Schichten gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung gemessen wurden.

Elastizitätsmodul

Meßergebnisse zur Temperaturabhängigkeit des E-Moduls wurden von Dr. Stamm, Firma Siemens KWU, zur Verfügung gestellt. Abb. III.2 zeigt den dynamischen E-Modul der NiCoCrAlY-Legierung als Funktion der Temperatur. Die Daten wurden mit Ultraschallmessungen von RT bis 900°C erfaßt. Mit Werten von etwa 190 GPa bei Raumtemperatur und etwa 150 GPa bei 800°C befindet sich der E-Modul der NiCoCrAlY-Legierung weit über jener der IN 792-Superlegierung (Tab. III.6). In den Berechnungen wird eine Querkontraktionszahl von $\nu=0,3$ verwendet.

Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Abb. III.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit des technischen Wärmeausdehnungskoeffizienten der MCrAlY-Legierung [Quadakkers et al. 1999].

Der Wärmeausdehnungskoeffizient wurde mit einem Dilatometer an freistehender NiCoCrAlY-Schichten von RT bis 1000°C während Aufheizen und Abkühlen erfaßt. Aufheizen und Abkühlen geschahen in einer Argon-Atmosphäre mit einer Rate von 3°C/min. Probenstreifen einer Größe von 15x4x4 mm³ wurden verwendet, die zwei Stunden bei 1100°C ausgelagert worden waren.

Der technische Wärmeausdehnungskoeffizient nimmt mit steigender Temperatur stetig zu. Da

Aufheiz- und Abkühlkurven beinahe parallel laufen, wurde für die späteren Berechnungen eine Mittelwertkurve angenommen, die mit einem Polynom 3. Grades beschrieben wird:

$$\alpha(T) = 12,36 + 3,66 \cdot 10^{-3} T - 2,74 \cdot 10^{-6} T^2 + 4,77 \cdot 10^{-9} T^3 \quad [10^{-6}/K] \quad (\text{III.1})$$

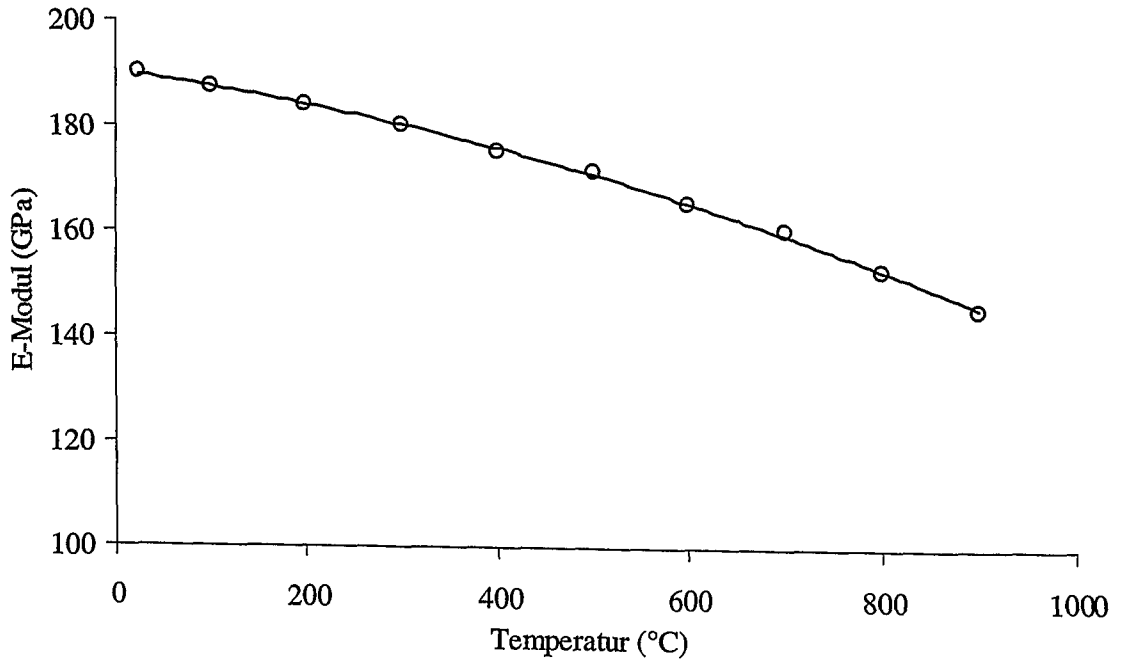


Abb. III.2: Dynamischer E-Modul der NiCoCrAlY-Legierung [Stamm 2000]

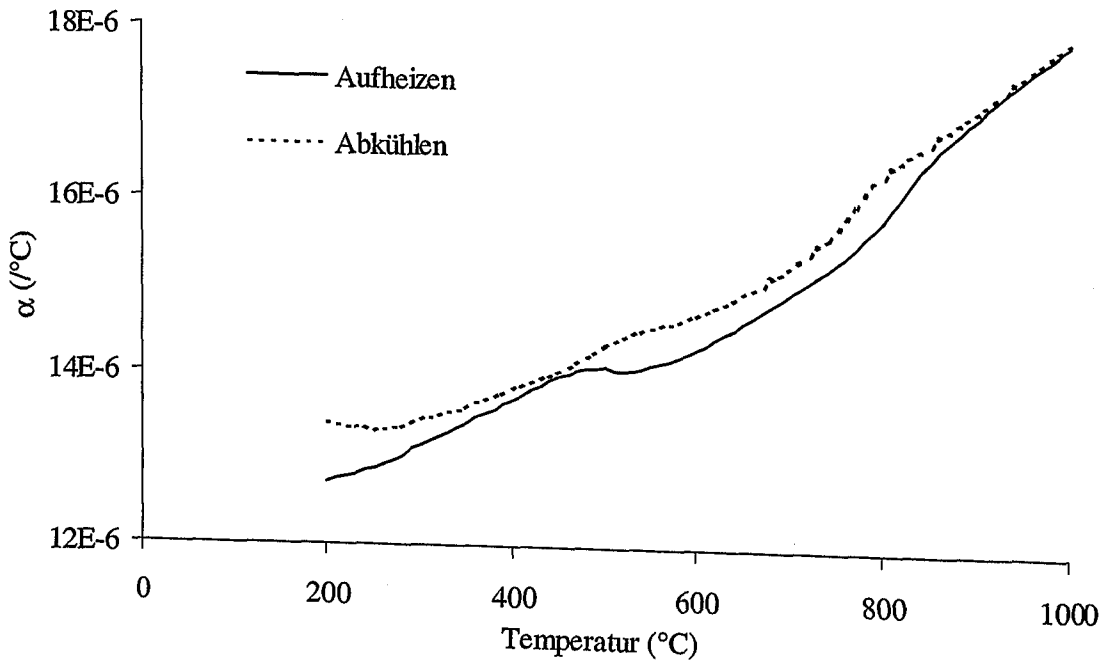


Abb. III.3: Technischer Wärmeausdehnungskoeffizient der NiCoCrAlY-Legierung [Quadackers et al. 1999]

III.2 Untersuchungsmethoden

Die Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit angewandten experimentellen Methoden zur Charakterisierung der untersuchten Wärmedämmschicht und zur Prüfung des dazugehörigen WDS-Systems, ist Inhalt des folgenden Abschnittes.

In Tab. III.7 werden die ermittelten Eigenschaften und die dabei angewandten Untersuchungsmethoden aufgelistet.

Eigenschaft	Untersuchungsmethode	Probe
Elastizitätsmodul	Mikrohärteeindruck	FS / V
	Doppelring Test	FS
	Krümmungsmessung	V
Wärmeausdehnungskoeffizient	Fadendilatometer	FS
	Krümmungsmessung	V
Spröd/duktile Übergang der MCrAlY-HVS	Krümmungsmessung	V
	4-Punkt Biegeversuch	V

FS: Freistehende Schicht, V: Verbundwerkstoff

Tab. III.7: Ermittlung von Eigenschaften der Schichten im Verbund

III.2.1 Krümmungsmessung

Der Versuchsaufbau zur Ermittlung der Krümmung ist in Abb. III.4 dargestellt.

Für die Hochtemperatur-Beobachtungen stand ein hochauflösendes Teleskopsystem der Firma Questar (QM 100) verbunden mit einem Kamera-System (Adema) zur Verfügung. Die Probenstreifen wurden nach Polieren einer der Seitenflächen so in einen Widerstandsofen positioniert, daß die Beobachtung dieser Fläche möglich war. Bei der Positionierung wurde darauf geachtet, daß die polierte Fläche senkrecht zur Beobachtungsachse ist, um die bestmögliche Lichtreflexion zu gewährleisten.

Mit dem hochauflösenden Teleskop können die Materialien in-situ beobachtet und deren Mikrostruktur mit Hilfe des Kamerasystems dokumentiert werden. Die Gestaltänderungen, die während des Temperaturzyklus im Werkstoffverbund stattfinden, werden erfaßt, indem die Ortskoordinaten äquidistanter Punkte der Grenzfläche zwischen WDS und HVS über die X-Y Verschiebung des Teleskoptisches digital erfaßt werden. Die Bestimmung des Krümmungsradius erfolgt mittels Kreissegment-Anpassung. Das ganze Verfahren wurde automatisiert, so daß die Messung der Krümmung innerhalb einer Minute erfolgen kann.

Experimente wurden an Luft mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 8°C/min im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (RT) und 1000°C durchgeführt. Neben den Gestaltänderungen der Streifen (Abb. III.5) stellt das Auswertverfahren den Krümmungsverlauf als Funktion der Temperatur automatisch dar.

Mit dem Beobachtungssystem können Krümmungen ab 0,01 m⁻¹ gemessen werden. Der Fehler der Krümmungsmessung liegt zwischen 0,02 und 0,1 m⁻¹ je nach Probe und Temperatur. Dabei ist die Positionierung der Probe im Ofen für Messungen bei hohen Temperaturen sehr wichtig, da sie die Qualität der in-situ Beobachtungen bestimmt.

Auch mit der Kreissegment-Anpassung des Probenprofils ist ein Fehler verbunden. Die Grenzfläche zwischen WDS und HVS zeichnet sich durch eine hohe Rauigkeit aus. Dadurch können die gemessenen Ortskoordinaten vom Kreissegment abweichen. Die Krümmung hängt dann von den zur Anpassung gewählten Punkten ab.

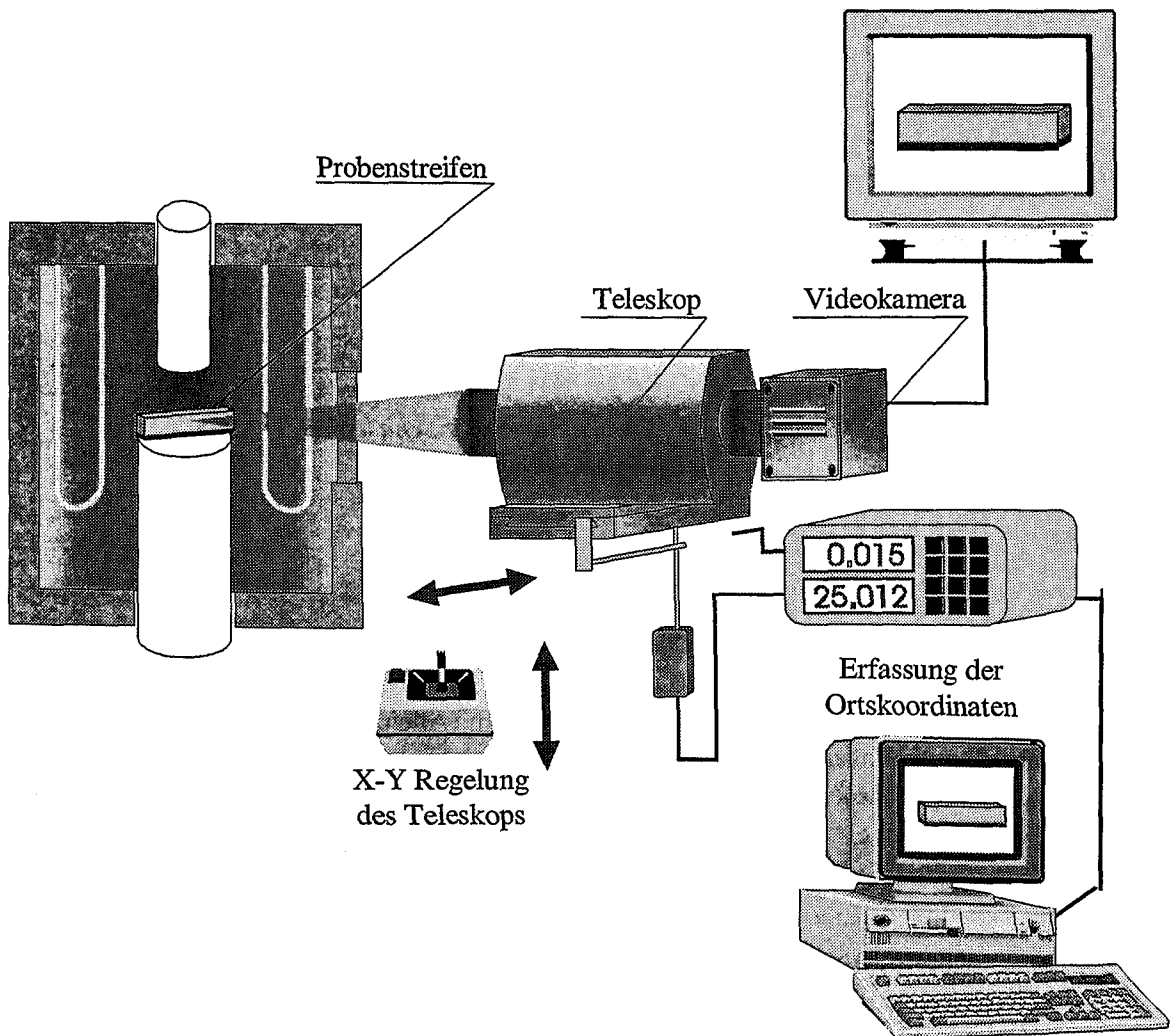


Abb. III.4: In-situ Beobachtungssystem

Die thermische Krümmung eines Verbundes aus elastischen Werkstoffen wird im Kapitel IV modelliert. Das linear-elastische Modell kann die thermischen Krümmungsänderung als Funktion der geometrischen und thermomechanischen Eigenschaften der Schichten im Verbund berechnen.

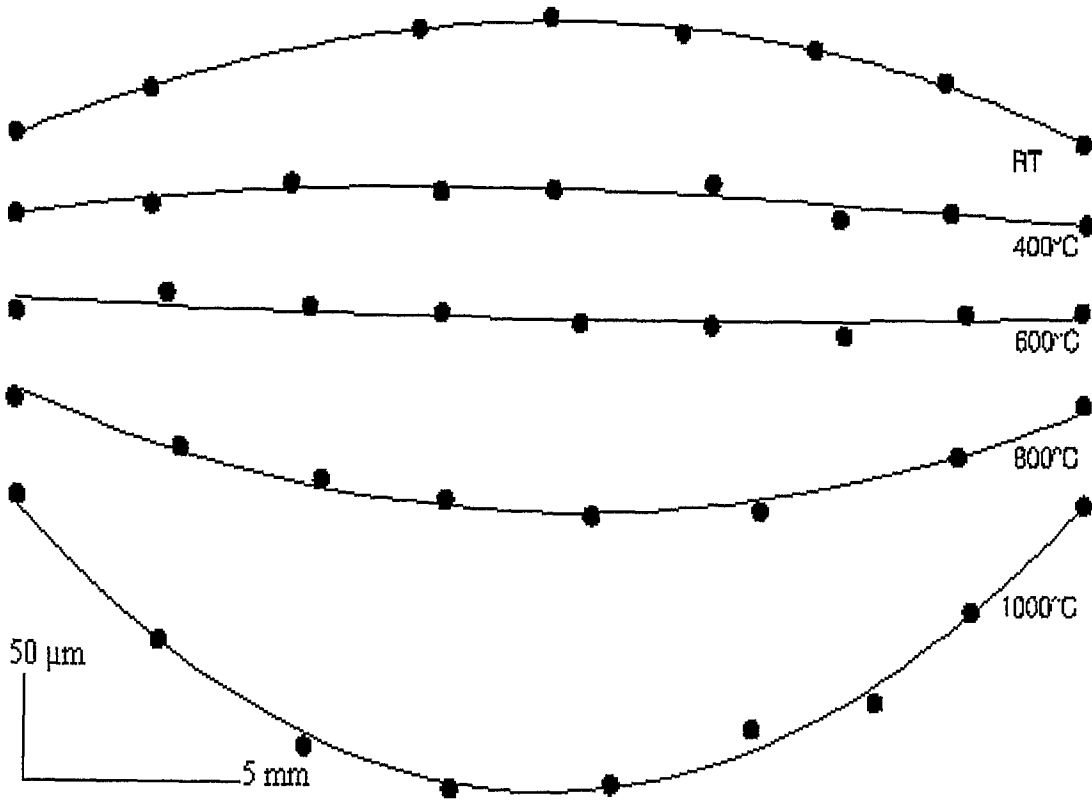


Abb. III.5: Gestaltänderungen der Krümmung als Funktion der Temperatur
(RT und 400°C: Krümmung zur keramischen WDS, ab 600°C: Krümmung zum IN 792 Substrat)

Für die k -te Schicht eines mehrlagigen Werkstoffverbundes, deren Elastizitätsmodul E'_k und Wärmeausdehnungskoeffizient α_k unbekannt seien, lassen sich die thermoelastischen Eigenschaften berechnen. Wenn die geometrischen Parameter des Probenstreifens (d_i) und die thermoelastischen Eigenschaften (E'_i , α_i) der $n-1$ anderen Schichten zur Verfügung stehen, so ergibt sich für die Krümmungsänderung (siehe auch Gleichung (IV.11)):

$$\Delta \frac{1}{r} = \frac{f(E'_k) + g(E'_k) \cdot \alpha_k}{h(E'_k)} \quad (\text{III.2})$$

Dabei sind f , g und h polynomiale Funktionen des E-Moduls E'_k . Zur Vereinfachung sei weiterhin der thermische Ausdehnungskoeffizient α_k innerhalb eines Temperaturschrittes konstant betrachtet. Vergleich von Rechnung mit der experimentellen Krümmung führt zu den möglichen Werten von E-Modul und Ausdehnungskoeffizient der Schicht k (Abb. III.6):

$$\alpha_k = \frac{h(E'_k) \cdot \Delta \frac{1}{r} - f(E'_k)}{g(E'_k)} = F(E'_k) \quad (\text{III.3})$$

Wird die Krümmung von mehreren Proben aus den gleichen Materialien aber mit unterschiedlichen Dickenverhältnissen ermittelt, so ergeben sich mehrere Kurven aus möglichen Paaren $\{E'_k, \alpha_k\}$. Diese Kurven bestimmen einen Schnittpunkt, der die Werte von E-Modul und Aus-

dehnungskoeffizient bei der Temperatur T liefert.

Diese Methode benötigt den Krümmungsverlauf als Funktion der Temperatur von mindestens zwei Probenstreifen. Ist eine den beiden Eigenschaften zum Beispiel α_k bekannt, so kann die andere Größe E'_k aus einer einzelnen Krümmungskurve ermittelt werden. In diesem Fall ist die Annahme eines konstanten Ausdehnungskoeffizienten innerhalb jeden Temperaturschrittes nicht nötig.

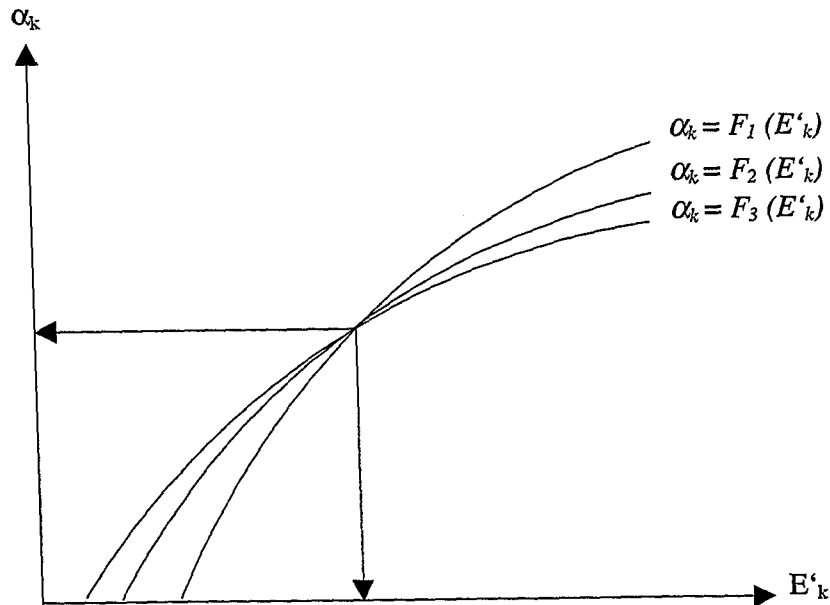


Abb. III.6: Bestimmung der thermomechanischen Eigenschaften (E'_k , α_k) eines Werkstoffes k bei der Temperatur T

III.2.2 4-Punktbiegeversuch

4-Punktbiegeversuche wurden an Probenstreifen der einzelnen metallischen Werkstoffe (Grundwerkstoff und MCrAlY-Legierung) und an dreilagigen Schichtverbundproben des Wärmedämmschichtsystems mit einer elektromechanischen Universalprüfmaschine der Firma Instron (Typ 1362) durchgeführt. Wie in Abb. III.7 gezeigt, befindet sich die gesamte Biegevorrichtung in einem Ofen mit Beobachtungsfenster.

Die Teleskop-Einrichtung, die im Paragraph III.2.1 beschrieben wurde, ermöglicht eine in-situ Beobachtung der Probenstreifen während der Biegeversuche, was zur Untersuchung des Rißwachstums im Wärmedämmschichtsystem vom besonderem Interesse ist. Dafür wurde bei der dreilagigen WDS-Probe eine der Seitenflächen poliert und in der Biegevorrichtung so positioniert, daß das Rißwachstum innerhalb der Schutzschichten durch das Ofenfenster verfolgt werden konnte.

Messungen erfolgten bei Raumtemperatur, 600°C und 950°C. Für die Hochtemperatur-Experimente wurden die Probenstreifen unter einer Vorlast von ca. 5 N in der Biegevorrichtung fixiert und bis zur gewünschten Temperatur mit einer Aufheizrate von 8°C/min erwärmt. Erst nach einer zweistündigen Wartezeit, die zur Homogenisierung der Temperatur im Ofen diente, wurden die 4-Punktbiegeversuche gestartet. Die Durchbiegungsrate betrug $\approx 30 \mu\text{m}/\text{min}$. Kraft und Durchbiegung wurden gemessen. Am Ende der Hochtemperatur-Biegeversuche wurden die

Proben entlastet und auf RT abgekühlt. Wie in Abb. III.7 gezeigt, wurden die dreilagigen Probenstreifen mit der keramischen Wärmedämmschicht nach unten in der Biegevorrichtung positioniert, so daß die WDS bei Biegebelastung unter Zugspannung war. Das für verschiedene Durchbiegungswerte beobachtete Rißmuster wurde für den gesamten Temperaturbereich mit in-situ Aufnahmen dokumentiert.

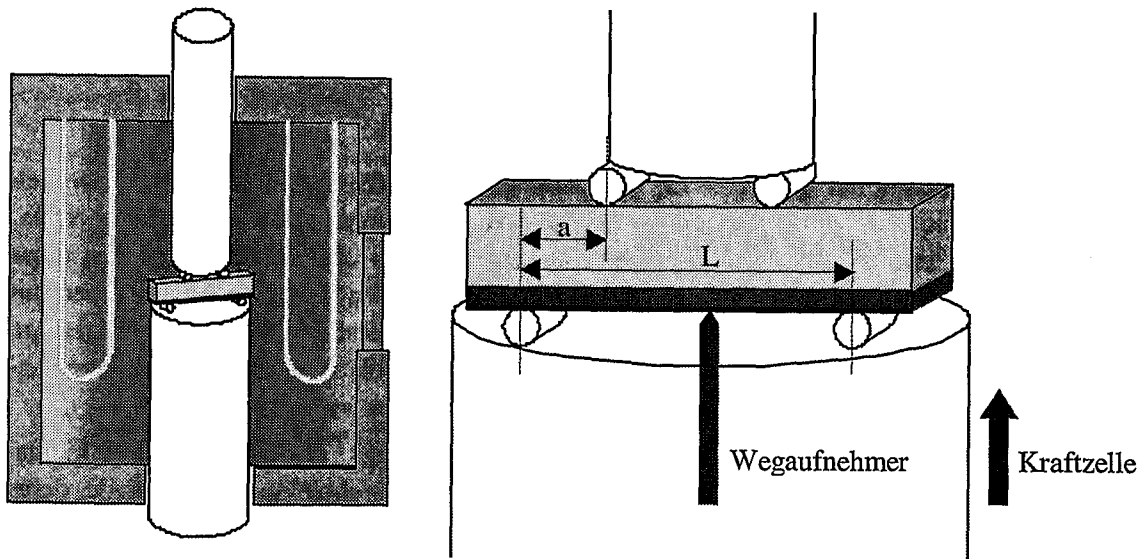


Abb. III.7: 4-Punktbiegevorrichtung mit in-situ Beobachtungsmöglichkeit

Abb. III.8 zeigt als Beispiel die Belastungs- und Entlastungskurven einer Legierung bei Raumtemperatur und bei 800°C.

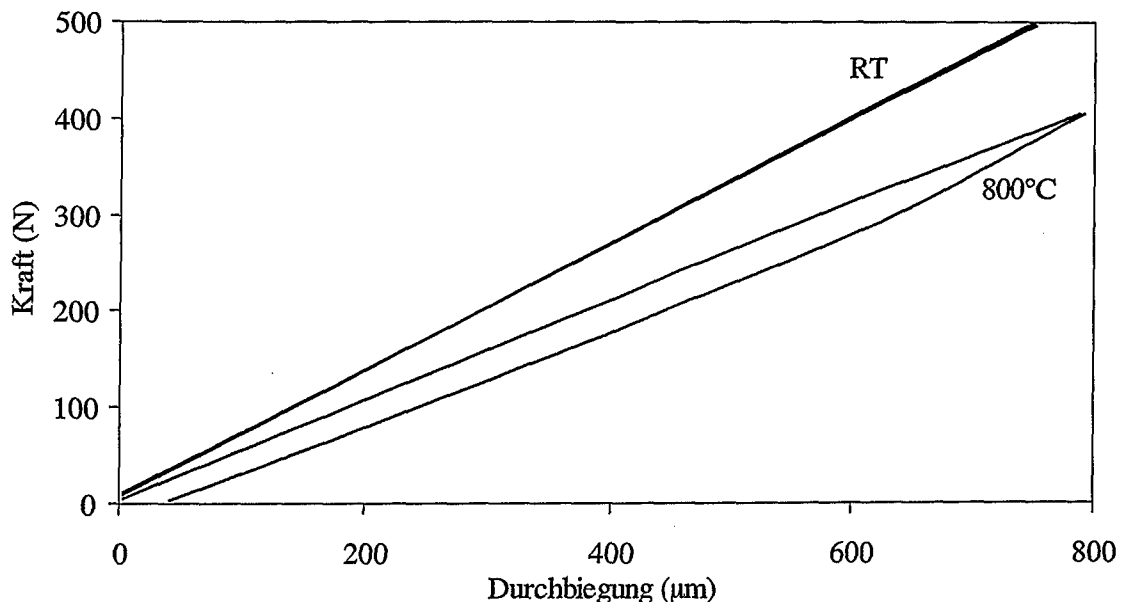


Abb. III.8: Belastungs- und Entlastungskurven einer Legierung bei RT und 800°C

Bei RT verhält sich die Legierung elastisch während des ganzen Versuches, was hingegen bei 800°C nicht der Fall ist. Aus der Steigung des linearen Abschnittes der Kraft/Durchbiegung Kurven kann der Elastizitätsmodul des Werkstoffes bzw. der äquivalent E-Modul des Werk-

stoffverbundes wie folgt berechnet werden [Dadras 1985].

$$E = \frac{a(3L^2 - 4a^2)}{4bh^3} \frac{\Delta P}{\Delta d} \quad (\text{III.4})$$

Dabei beschreibt $h=3$ mm die Probendicke, $b=4$ mm die Probenbreite und $a=10$ mm und $L=40$ mm die Abmessungen der 4-Punktbiegevorrichtung (Abb. III.7).

III.2.3 Doppelring-Test

Der Elastizitätsmodul der freistehenden keramischen Wärmedämmschichten wurde mittels Doppelring Versuchen bestimmt. Dabei wurden die dünnen Probenscheiben separierter WDS-Stücke zwischen zwei konzentrischen Ringen positioniert. Ober- und Trägerringe haben einen Durchmesser von $a=9$ und $b=18$ mm. Die Experimente wurden mit einer Hochtemperaturprüfmaschine der Firma Instron (Typ 1362) zwischen Raumtemperatur und 900°C durchgeführt. Dafür wurden die Probenscheiben mit einer Rate von $8^\circ\text{C}/\text{min}$ bis zur Versuchstemperatur erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur vor dem Beginn des Versuches gehalten.

Während der Belastung werden die Kraft P und die Durchbiegung d automatisch erfasst. Im elastischen Bereich ist die Darstellung der Kraft als Funktion der Durchbiegung eine Gerade, deren Steigung $\Delta P/\Delta d$ direkt zum E-Modul des Materials führt [Kao et al. 1971]:

$$E = \frac{3}{8\pi} \frac{a^2(1-\nu^2)}{h^3} \left[\frac{b^2}{a^2} \left(1 + \frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{b^2 - a^2}{2c^2} \right) - 1 - \ln \frac{b}{a} \right] \frac{\Delta P}{\Delta d}, \quad (\text{III.5})$$

Dabei beschreibt ν die Querkontraktionszahl des Werkstoffes, $c=30$ mm den Durchmesser der Probe und $h=300$ μm die Probendicke.

III.2.4 Instrumentierter Härteeindruck

Der lokale Elastizitätsmodul der freistehenden Y-PSZ Schicht wurde mit einem instrumentierten Mikrohärteprüfgerät (Fischerscope H100) bestimmt. Die Methode basiert auf der Messung der Eindringtiefe h als Funktion der aufgeprägten Kraft P [Doerner et al. 1986]. Die Belastungskurve reflektiert elastische und plastische Verhalten des untersuchten Werkstoffes (Abb. III.9), während die anfänglich lineare Entlastungskurve, die mit einer Tangentenmethode angenähert werden kann, im wesentlichen durch die elastische Rückfederung des Werkstoffes bestimmt wird (Abb. III.10).

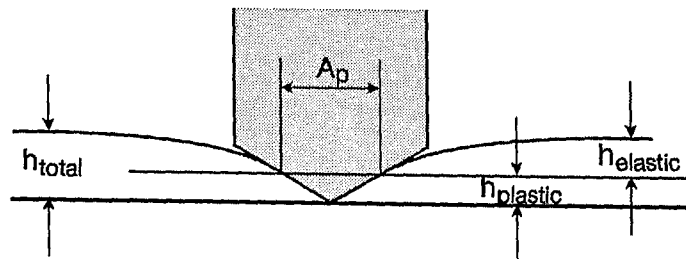


Abb. III.9: Verformung des Materials unter Einsatz eines instrumentierten Härteeindrucks

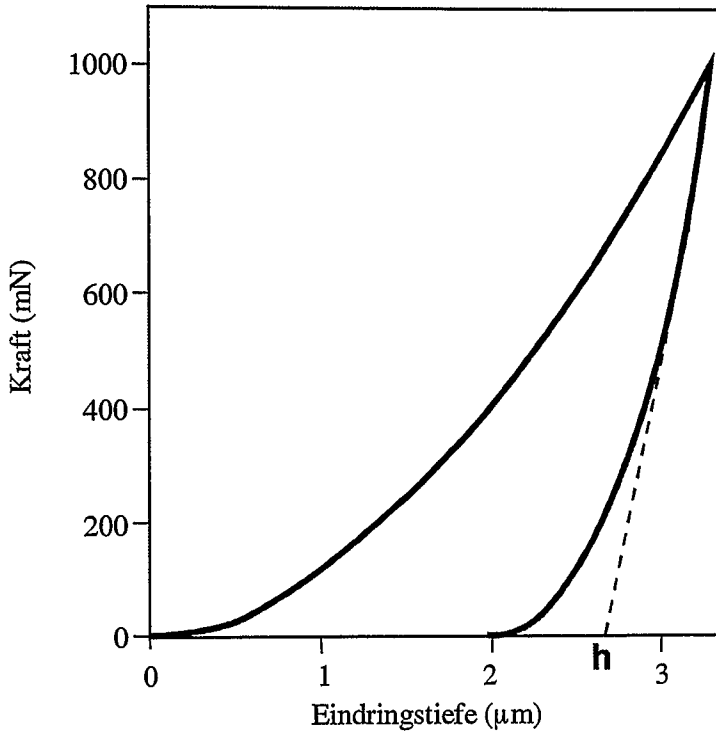


Abb. III.10: Belastungs- und Entlastungskurve eines instrumentierten Mikrohärteeindrucks

Als Auswertungsformel wird üblicherweise die auf das „flat-punch“ Modell von Sneddon [Sneddon 1965] zurückgehende Beziehung

$$\frac{E}{(1-\nu^2)} = \frac{P\sqrt{\pi}}{4 \cdot \tan(\varphi) \cdot h \cdot (\Delta h / \Delta P) \cdot P_{\max}} \quad (\text{III.6})$$

verwendet, wobei der Winkel von $\varphi = 68^\circ$ für einen Vickersdiamanten zu wählen ist [Loubet et al. 1984]. Die bleibende Eindringtiefe h , die Steigung der Entlastungsgeraden $\Delta h / \Delta P$ und die Maximallast $P_{\max}$ lassen sich unmittelbar aus der Meßkurve ermitteln. Die Verformung des Diamantprüfkörpers, die gegenüber derjenigen der WDS nur gering ist, wurde nicht berücksichtigt.

Gleichung (III.6) ist Grundlage für ein automatisches Auswerteverfahren des Prüfsystems Fischerscope H100. Die instrumentierten Messungen wurden mit einer Eindruckskraft von 1 N durchgeführt und mehr als 30 mal wiederholt. Die Ergebnisse wurden statistisch ausgewertet und in einer Weibull-Graphik² dargestellt (Abb. III.11).

² Die Weibull-Statistik wurde in Anlehnung an Festigkeitsdarstellungen keramischer Werkstoffe formal angewandt. Eine sachlich inhaltliche Begründung fehlt bislang. Alternative statistische Darstellungen (z.B. Gauß-Verteilung) führen allerdings auch nicht zu wesentlich anderen Ergebnissen.

In der Weibull-Statistik wird die zweiparametrische kumulative Wahrscheinlichkeitsfunktion betrachtet:

$$W(E) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{E}{E_0} \right)^m \right]. \quad (\text{III.7})$$

Dabei beschreibt W die Häufigkeit, E_0 den charakteristischen E-Modul ($W=63,2\%$) und m den Weibull-Parameter. In der Weibull-Darstellung wird $\ln(-\ln(1-W))$ als Funktion von $\ln(E)$ zur Bestimmung von charakteristischem E-Modul und Weibull-Parameter aufgetragen (Abb. III.11). Die Meßpunkte liegen auf einer Geraden mit der Steigung m .

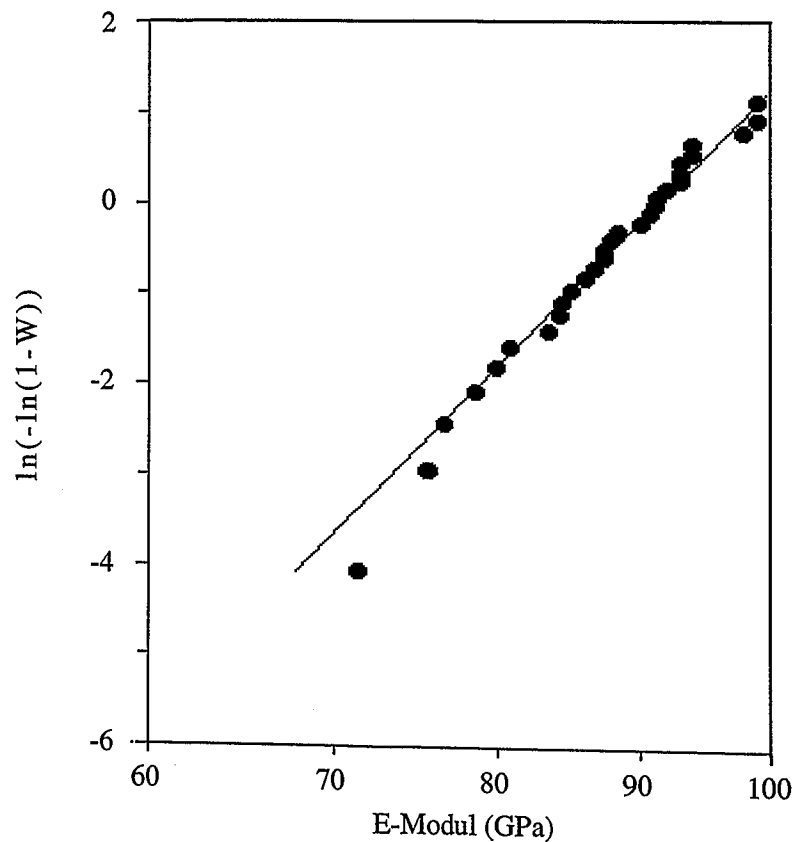


Abb. III.11: Weibull-Darstellung der E-Modulwerte

Der Weibull-Parameter gibt Auskunft über die Verteilung der Messungen und damit über die Dichte und die Homogenität der Schicht. Eine plasmagespritzte keramische Schicht zeigt z.B. Weibull-Parameter und E-Modulwerte von $m=4,3$ und $E \approx 62$ GPa im Spritzzustand und $m=5,8$ und $E \approx 84$ GPa nach 100 Stunden bei 1100°C [Basu et al. 1999].

III.2.5 Differentielles Dilatometer

Das Wärmeausdehnungsverhalten der plasmagespritzten Keramik wurde an $300\text{ }\mu\text{m}$ -dicken freistehenden Schichten mit dem im Institut entwickelten differentiellen Fadendilatometer (Abb. III.12) zwischen RT und 900°C gemessen.

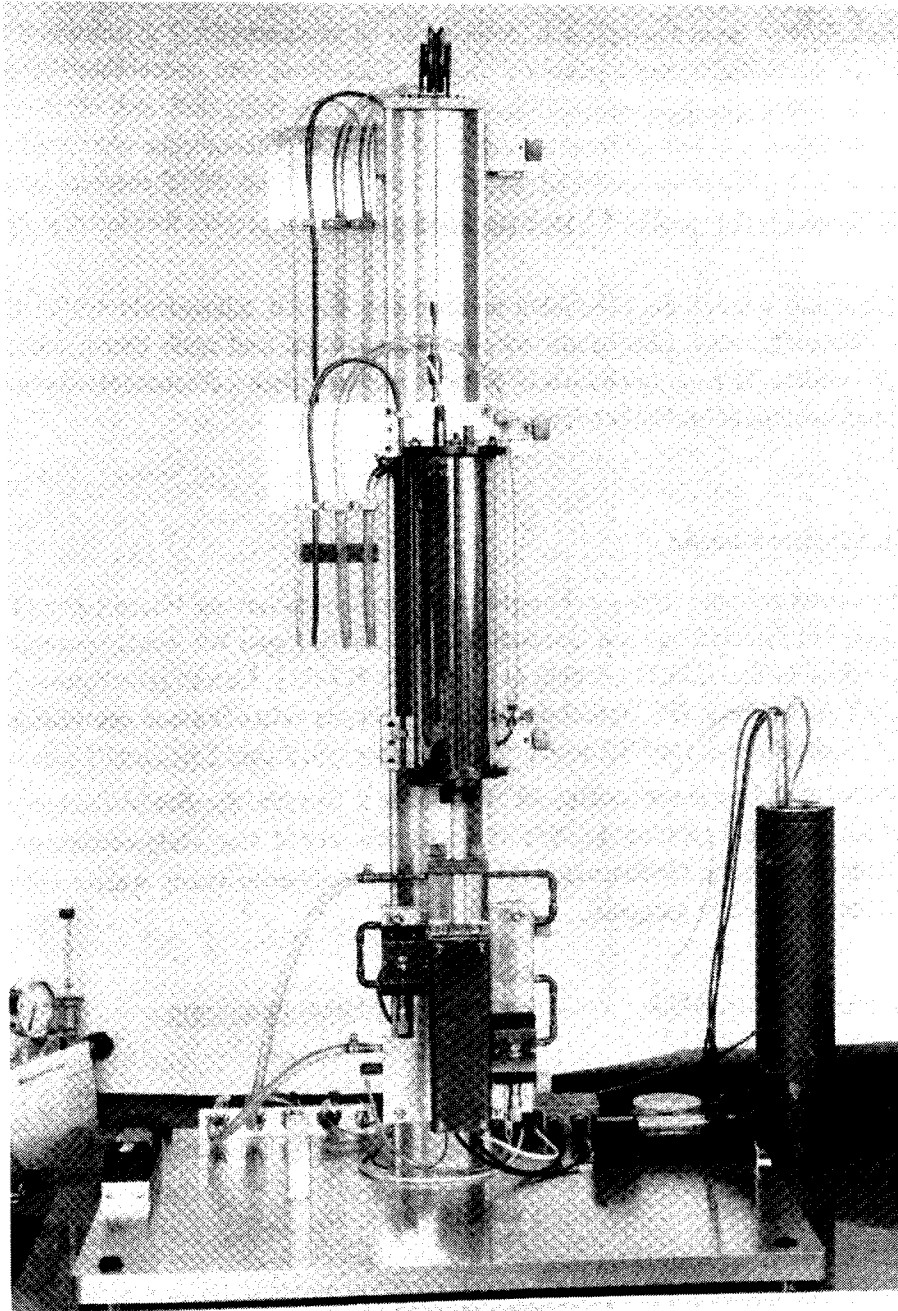


Abb. III.12: Differentielles Fadendilatometer

Im Dilatometer wird bei vertikal hängender Probe ($50 \times 10 \text{ mm}^2$) die thermische Ausdehnung über einen Quarzfaden auf einen thermisch stabilisierten induktiven Wegaufnehmer übertragen. Ein weiterer parallel angeordneter Quarzfaden registriert die Positionsänderungen, welche die Probenaufhängung als Folge der Temperaturänderungen vollzieht. Die Messungen wurden mit einer Abkühlrate von $4^\circ\text{C}/\text{min}$ durchgeführt, wobei die Probe während des gesamten Versuches von Heliumgas umspült war.

Die Dehnung der Schicht $\varepsilon = \Delta L / L_0$ wird bei jedem Temperaturschritt erfasst. Daraus ermittelt sich der technische Wärmeausdehnungskoeffizient der Schicht

$$\alpha_{Tech} = \frac{\Delta L/L_0}{T - T_0} \quad (\text{III.8})$$

III.3 Mikrostrukturelle Untersuchungen

In diesem Abschnitt werden die Methoden beschrieben, die zur mikrostrukturellen Charakterisierung des Wärmedämmschichtsystems im Ausgangszustand und nach thermischer Auslagerung benutzt wurden. Je nach untersuchter Schicht wurden Licht-, Rasterelektronen- und/oder Transmissionselektronenmikroskope verwendet.

III.3.1 Lichtmikroskopie

Für die lichtmikroskopischen Untersuchungen stand ein Mikroskop der Firma Leitz (Typ MM6) zur Verfügung. Zur Herstellung von Querschliffen des dreilagigen Wärmedämmschichtsystems wurden die Proben in Epoxidharz (Araldit D mit Härter HY 951, Gewichtsverhältnis 9:1) eingebettet und nach Aushärtung der Einbettmasse auf SiC-Papier unter Wasser geschliffen. Das Polieren erfolgte anschließend mit Diamantspray der Körnungen 6 µm, 3 µm und 1 µm.

Um die Struktur des Grundwerkstoffes zu untersuchen, wurden die Schliffflächen nach dem Polieren geätzt. Zur Beobachtung der γ/γ' -Feinstruktur wurde eine elektrolytische Ätzlösung verwendet. Die dentritische Grobstruktur der Nickelbasis-Superlegierung wurde mit einer Molybdänsäurelösung verstärkt aufgelöst.

Elektrolytische Ätzlösung

85 ml Phosphorsäure

5 ml Schwefelsäure

8 g Chrom(VI)-Oxid

Molybdänsäurelösung

85 ml Wasser

15 ml Flußsäure

mit MoO₃ kalt gesättigt

III.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die REM-Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops der Firma Leo vom Typ 440 durchgeführt, das zusätzlich mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer der Firma Oxford Instruments vom Typ ISIS 300 ausgestattet war. Für die Analyse wurden die polierten Proben mit Platin besputtert.

III.3.3 Röntgenographische Phasenanalyse

Die röntgenographischen Analysen wurden mit Diffraktometern der Firma Siemens (Typen D500 und D5000) durchgeführt, wobei die K α -Linien der charakteristischen Strahlungen von Cu und Co verwendet wurden. Die Identifikation der Phasen erfolgte mit Hilfe der Software Diffrac-AT von Siemens und der JCPDS-Datenbasis PDF-2.

III.3.4 Quantitative Gefügeanalyse

Durch die quantitative Gefügeanalyse ist es möglich, den Zustand eines vorliegenden Gefüges numerisch zu beschreiben und somit auch dessen Veränderungen erfaßbar zu machen. Dieses Verfahren wurde bei lichtmikroskopischen Aufnahmen der plasmagespritzten keramischen Wärmedämmschicht angewendet, um ihre Porosität zu messen. Bei der metallischen Haftvermittlerschicht wurden REM-Aufnahmen zur Analyse der Phasenverteilung und deren Veränderungen nach thermischer Auslagerung verwendet.

Kapitel IV

Thermoelastisches Verhalten von Wärmedämmschichtsystemen: Analytisches Modell

In diesem Kapitel wird mit einem analytischen Modell eine Näherungslösung für das thermoelastische Verhalten von mehrlagigen Werkstoffverbunden entwickelt.

IV.1 Thermische Krümmung eines Werkstoffverbundes mit „n“-Schichten

Zur Analyse werden die vereinfachenden Annahmen getroffen, daß die Materialien sich elastisch verhalten, und daß die Dehnungs- bzw. Spannungsverteilung innerhalb jeder Schicht linear angesetzt werden können.

Wären die Schichten des Werkstoffverbundes separiert, so würde bei einer Temperaturänderung von T_0 bis T folgende thermische Dehnung $\varepsilon_{Th\,i}$ in der Schicht i auftreten

$$\varepsilon_{Th\,i} = \int_{T_0}^T \alpha_i dT \quad (IV.1)$$

Dabei beschreibt α_i den temperaturabhängigen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Schicht i . Tatsächlich befinden sich die Schichten in einer Verbundgeometrie.

Die Einzelmaterialien ändern ihre Länge mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit, müssen sich aber einem mittleren Verlauf anpassen, um die Integrität des Werkstoffverbundes zu bewahren. Die Schichten erzeugen somit eine Gleichgewichtsdehnung des Systems. Biegt sich die

Probe, so addiert sich zur Gleichgewichtsdehnung eine zusätzliche Dehnung, die von der Lage der betrachteten Schichtebene im Verbund abhängt. Diese Dehnung ist nach der Biegetheorie proportional zur Krümmung [Ryder 1970]. In jedem Verbund existiert jedoch auch eine neutrale Achse, entlang der die Biegedehnung null ist. Somit repräsentiert die Dehnung entlang der neutralen Achse ε_n die Gleichgewichtsdehnung des Werkstoffverbundes.

Für eine Faser an der Lage³ y ergibt sich die Dehnung [Hsueh 1985]

$$\varepsilon(y) = \frac{y - t_n}{r} \bigg|_T - \frac{y - t_n}{r} \bigg|_{T_0} + \varepsilon_n, \quad (\text{IV.2})$$

wobei t_n die Position der neutralen Faser und r der Krümmungsradius des Streifens an der neutralen Achse ist (Abb. IV.1). In dieser Gleichung beschreiben das erste und zweite Glied die Biegedehnung bei der Temperatur T bzw. T_0 .

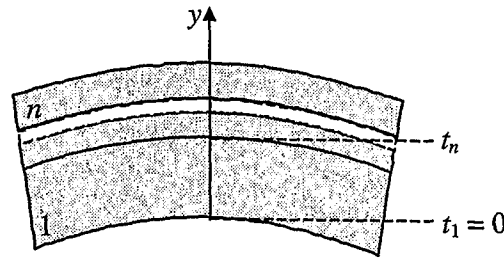


Abb. IV.1: Schematische Darstellung eines mehrlagigen Probenstreifens aus n Schichten

Da elastisches Verhalten der Einzelschichten des Verbundes angenommen wurde, kann das Hook'sche Gesetz angewendet werden, um die Spannungsänderung, die in der Schicht i des Verbundwerkstoffes und in Lage y entsteht, zu berechnen:

$$\Delta \sigma_T(y) = E'_i \cdot \left(\varepsilon(y) - \int_{T_0}^T \alpha_i dT \right). \quad (\text{IV.3})$$

In dieser Gleichung beschreibt E'_i den biaxialen Elastizitätsmodul der Schicht i , der mit Elastizitätsmodul E_i und Querkontraktionszahl ν_i verknüpft ist:

$$E'_i = \frac{E_i}{1 - \nu_i}. \quad (\text{IV.4})$$

Bei bekannter Ausgangsspannung σ_0 kann die Eigenspannung einer Schicht des Werkstoffverbundes formuliert werden:

³ $y=0$ wurde für die Probenoberfläche gewählt. In der Literatur wird oft $y=0$ an der neutralen Achse angenommen.

$$\sigma_T(y) = \sigma_0(y) + E'_i \cdot \left(\frac{y - t_n}{r} \Big|_T - \frac{y - t_n}{r} \Big|_{T_0} + \varepsilon_n - \int_{T_0}^T \alpha_i dT \right). \quad (\text{IV.5})$$

Da am Werkstoffverbund keine äußeren Kräfte oder Momente wirken, ermittelt man aus den Gleichgewichtsbedingungen

$$\sum_{i=1}^n \int_{t_{i-1}}^{t_i} E'_i \cdot \left(\frac{y - t_n}{r} \Big|_T - \frac{y - t_n}{r} \Big|_{T_0} \right) dy = 0 \quad (\text{IV.6})$$

und

$$\sum_{i=1}^n \int_{t_{i-1}}^{t_i} \sigma_i(y) dy = 0 \quad (\text{IV.7})$$

die Positionsänderung der neutralen Faser als Funktion der geometrischen und thermomechanischen Eigenschaften der n Schichten

$$\frac{t_n}{r} \Big|_T - \frac{t_n}{r} \Big|_{T_0} = \left(\frac{1}{r} \Big|_T - \frac{1}{r} \Big|_{T_0} \right) \frac{\sum_{i=1}^n E'_i \cdot d_i \cdot \left(2 \sum_{j=1}^{i-1} d_j + d_i \right)}{2 \sum_{i=1}^n E'_i \cdot d_i} \quad (\text{IV.8})$$

und die Dehnung an der neutralen Achse

$$\varepsilon_n = - \frac{\sum_{i=1}^n E'_i \cdot d_i \cdot \int_{T_0}^T \alpha_i dT}{\sum_{i=1}^n E'_i \cdot d_i}. \quad (\text{IV.9})$$

Dabei beschreibt d_i die Dicke der Schicht i .

Aus dem Momentengleichgewicht

$$\sum_{i=1}^n \int_{t_{i-1}}^{t_i} \sigma(y) \cdot (y - t_n) dy = 0 \quad (\text{IV.10})$$

und aus den Gleichungen (IV.8) und (IV.9) folgt die Krümmungsänderung eines n -lagigen Probenstreifens bei einer Temperaturänderung von T_0 bis T :

$$\frac{1}{r}\bigg|_T - \frac{1}{r}\bigg|_{T_0} = \left[\sum_{i=1}^n E_i'^2 \cdot d_i^4 + \right. \\ \left. + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n E_i' \cdot E_j' \cdot d_i \cdot d_j \cdot \left(2 d_i^2 + 2 d_j^2 - 3 d_i \cdot d_j + 6 \sum_{k=i}^{j-1} d_k \sum_{l=i+1}^j d_l \right) \right] \cdot \int_{T_0}^T (\alpha_j - \alpha_i) dT$$

(IV.11)

Gemäß dieser Gleichung können die Krümmungsänderungen, die mit Temperaturänderungen verbunden sind, als Funktion der geometrischen und thermomechanischen Eigenschaften der Schichten im Verbund berechnet werden. Werden im Krümmungsexperiment Gestaltsänderungen beobachtet, die mit den vorhergesagten Krümmungen übereinstimmen, so kann daraus geschlossen werden, daß die Werkstoffe im Verbund elastisches Verhalten zeigen. Das vorgestellte Modell weist sich dann auch als geeignet, die Spannungsverteilung im Werkstoffverbund zu berechnen. Aus den Gleichungen (IV.5), (IV.8) und (IV.9) ergibt sich:

$$\Delta \sigma_T(y) = E_i' \cdot \left(\frac{1}{r}\bigg|_T - \frac{1}{r}\bigg|_{T_0} \right) \cdot \left(y - \frac{\sum_{j=1}^n E_j' \cdot d_j \cdot \left(d_j + 2 \sum_{k=1}^{j-1} d_k \right)}{2 \sum_{j=1}^n E_j' \cdot d_j} \right) \\ + E_i' \cdot \frac{\sum_{j=1}^n E_j' \cdot d_j \cdot \int_{T_0}^T (\alpha_j - \alpha_i) dT}{\sum_{j=1}^n E_j' \cdot d_j}$$

(IV.12)

Sind die thermomechanischen Eigenschaften einer der Schichten des Werkstoffverbundes unbekannt, können umgekehrt die experimentellen Krümmungsänderungen von Probenstreifen verschiedener Schichtdickenverhältnisse verwendet werden, um diese Eigenschaften zu berechnen. Das Prinzip dieser Methode wurde in Kapitel IV bereits erklärt.

IV.2 Isotherme mechanische Biegung

Während eines Biegeversuches ist die Spannung in der Ebene y durch folgende Gleichung gegeben:

$$\sigma(y) = \sigma_0(y) + \sigma_T(y) + \sigma_B(y). \quad (\text{IV.13})$$

Dabei ist σ_0 die Eigenspannung, σ_T die thermische Spannung (im Fall eines Hochtemperaturesperimentes) und σ_B die Biegespannung.

Wie im vorherigen Abschnitt wird wiederum ein linear-elastisches Modell zur Berechnung der Spannungen im Werkstoffverbund während des Biegeversuches herangezogen.

Da die Biegeproben im Ausgangszustand eben sind, ist die Dehnung ε proportional zum Abstand von der neutralen Achse und zur Krümmung $1/r$. Aus dem Hooke'schen Gesetz ergibt sich die Spannung σ_B in einer Faser y :

$$\sigma_B(y) = E_i \cdot \varepsilon(y) = \frac{E_i \cdot (y - t_n)}{r}. \quad (\text{IV.14})$$

Gemäß Gleichung (IV.8) hängt die Position der neutralen Achse von der Geometrie und den mechanischen Eigenschaften der Biegeprobe ab. Der Krümmungsradius korreliert mit der Durchbiegung der Biegeprobe f und dem Auflageabstand der Biegevorrichtung L (Abb. IV.2):

$$r = \frac{f}{2} + \frac{L^2}{8f} - t_n. \quad (\text{IV.15})$$

Aus den Gleichungen (IV.13) und (IV.14) folgt:

$$\sigma_B(y) = E_i \cdot \varepsilon(y) = E_i \cdot \frac{(y - t_n)}{\frac{f}{2} + \frac{L^2}{8f} - t_n}. \quad (\text{IV.16})$$

Daraus können Dehnungen und Spannungen berechnet werden. Im Fall eines Probenstreifens aus einem Material, befindet sich die neutrale Achse in der Mitte der Probe. Die Position der Achse und somit auch die Dehnung sind vom E-Modul unabhängig.

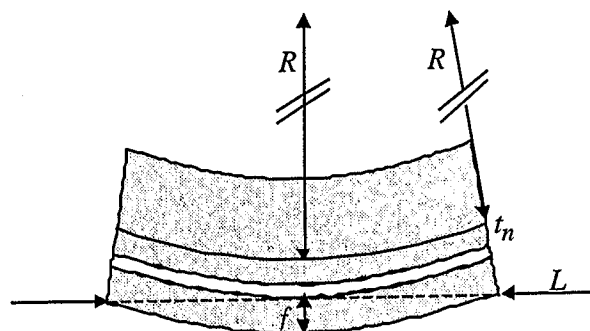


Abb. IV.2: Durchbiegung und Krümmungsradius einer Biegeprobe

IV.3 Schichtlänge im dreilagigen Wärmedämmschichtsystem

Die zu untersuchenden Wärmedämmschichtsysteme bestehen aus drei Materialien, die Unterschiede in ihrem thermischen Ausdehnungsverhalten zeigen. Insbesondere dehnt sich beim Aufheizen die keramische Deckschicht mit einer niedrigeren Rate als die metallischen Komponenten des Systems ($\alpha_{\text{WDS}} \approx 10 \cdot 10^{-6} / \text{K}$, $\alpha_{\text{Substrat}} \approx 12 \cdot 10^{-6} / \text{K}$). Da die freie Dehnung der einzelnen Schichten durch die Verbundgeometrie verhindert wird, bilden sich bei einer Temperaturänderung interne Spannungen zusätzlich zu den thermischen Spannungen. Die daraus entstehende asymmetrische Spannungsverteilung im System führt zur Krümmung des Werkstoffverbundes.

Im folgenden werden einleitende Betrachtungen über die Länge der einzelnen Schichten im Werkstoffverbund und die resultierende Krümmung während der Herstellung der Probenstreifen und unter thermischen Belastungen vorgestellt. Die gewählten schematischen geometrischen Darstellungen sollen helfen, Verständnis für das Verhalten von Schichtverbundwerkstoffen zu entwickeln. Qualitative Abschätzungen des Spannungszustandes ergänzen die Ausführungen.

IV.3.1 Herstellung der Probenstreifen

Der Herstellungsprozeß wurde bereits im experimentellen Teil dieser Arbeit detaillierter vorgestellt. Nachfolgend wird auf die Schritte des Herstellungsprozesses der Proben eingegangen, welche die Länge der einzelnen Schichten und die Krümmung der gesamten Probenstreifen aus Schichtwerkstoffen beeinflussen.

IV.3.1.1 Thermische Schritte des Herstellungsprozesses

Verschiedene thermische Schritte sind thermoelastisch zu berücksichtigen:

- Abkühlung der mit MCrAlY beschichteten Grundwerkstoffplatten nach thermischer Auslagerung (Glühtemperatur 850°C bis RT)
- Wiedererwärmung des metallischen 2-Schichtverbundes zum Plasmaspritzen der keramischen WDS
- Abkühlung des 3-Schichtverbundes bis RT

Da die Metalle während Erwärmung und Abkühlung das gleiche thermische Ausdehnungsverhalten zeigen, kommt eine Abkühlung von 850°C auf RT mit anschließender Wiedererwärmung auf die Plasmaspritztemperatur (T_{Spritzen}) zum gleichen Ergebnis wie eine direkte Abkühlung von 850°C auf T_{Spritzen} .

In Abb. IV.3 sind die Längenänderungen der einzelnen Schichten im Wärmedämmschichtsystem während der thermischen Schritte des Herstellungsprozesses schematisch dargestellt. Auf der linken Seite der Skizze sind die Längen der einzelnen freistehenden Schichten dargestellt, die durch die Temperaturänderungen auftreten werden. Auf der rechten Seite sind die Längenänderungen gegenübergestellt, die auf die Verbundgeometrie zurückzuführen sind.

Die mit MCrAlY-Haftvermittlerschicht beschichteten Grundwerkstoffplatten wurden vor dem Plasmaspritzen der keramischen Deckschicht 24 Stunden bei 850°C geglüht. Es wird angenommen, daß die zwei Schichten des Systems bei dieser Wärmebehandlung einen spannungsfreien Zustand erreichen und sich eine Verbundlänge von $L_{850^\circ\text{C}}$ eingestellt hat. Während der Abkühlung schrumpfen beide Schichten. Dabei nimmt die Länge der Haftvermittlerschicht stärker ab als die des Grundwerkstoffes, da das MCrAlY-Material einen höheren Wärmeausdeh-

nungskoeffizienten besitzt. Mit einer Schichtdicke von 4 mm trägt der Grundwerkstoff zu mehr als 98 % zur Gesamtdicke des Verbundes und kontrolliert daher die Länge der Proben. Die Probenstreifen bleiben eben, die HVS gerät unter Zugspannungen.

Zum Plasmaspritzen der $Y_2O_3-ZrO_2$ Deckschicht wurden die metallischen Platten bis auf $300^\circ C$ erwärmt. Die geschmolzenen Keramikkörner treffen die kühlere Probenoberfläche und werden sofort abgekühlt. Das metallische Substrat wird durch die Keramik erhitzt. Nach dem Spritzen erreicht die Probe eine Temperatur T_{Spritzen} über $300^\circ C$, die schwer zu bestimmen ist. Die Platten werden dann abgekühlt, wobei neue Längenänderungen auftreten. Der Unterschied im thermischen Dehnungsverhalten ($\alpha_{\text{HVS}} > \alpha_{\text{Grundwerkstoff}} > \alpha_{\text{WDS}}$) legt die Länge der einzelnen Schichten fest ($L_{\text{HVS}} < L_{\text{Grundwerkstoff}} < L_{\text{WDS}}$). Die 3-Schicht Platten krümmen sich jedoch nicht, da der Grundwerkstoff sich auf mehr als 90 % der gesamten Probepdicke beläuft. MCrAlY-Schicht und WDS sind dazu gezwungen, sich der Länge des Grundwerkstoffes anzupassen.

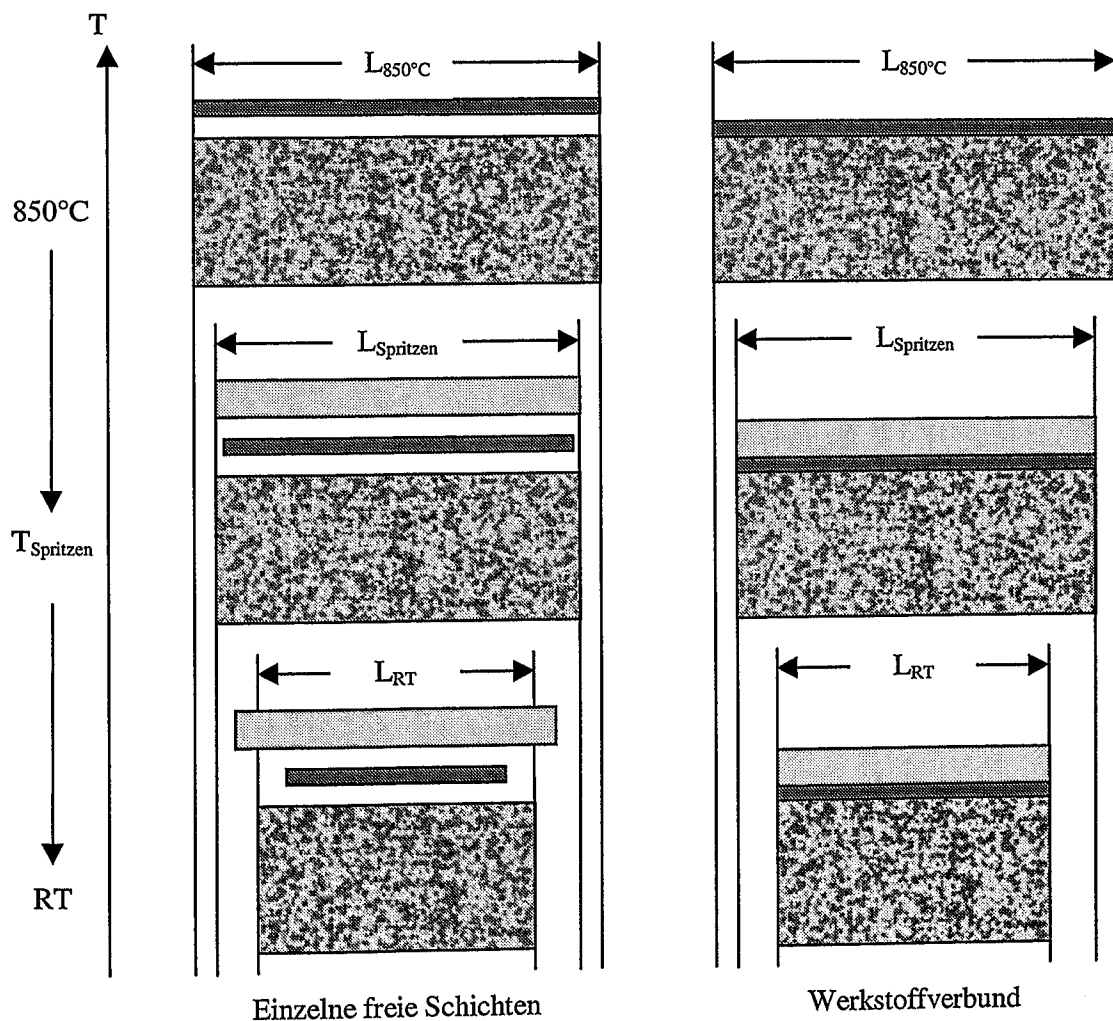


Abb. IV.3: Längenänderungen der einzelnen Schichten im WDS-System und Verhalten des Werkstoffverbundes während der thermischen Behandlung

IV.3.1.2 Verringerung der Grundwerkstoffsdicke

Für die durchgeführten Versuche wurden Probenstreifen aus den Ausgangsplatten herausgearbeitet und die Dicke des Grundwerkstoffes von 4 mm auf 2,5 bis 0,4 mm mechanisch verringert. In Abb. IV.4 ist wiederum die daraus resultierende Längenänderung der Schichten und die Krümmung des Werkstoffverbundes dargestellt, die aus der Verringerung der Substratdicke stammen.

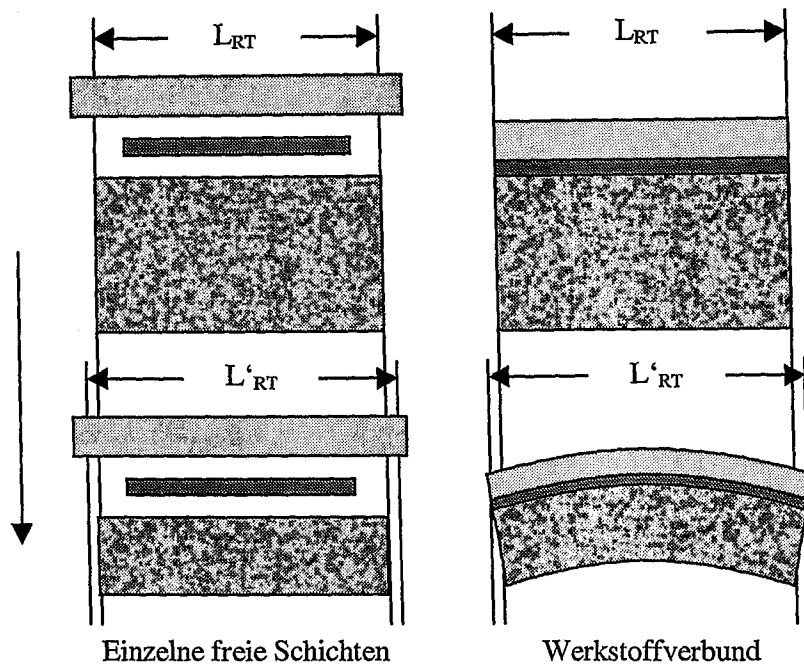


Abb. IV.4: Verringerung der Grundwerkstoffsdicke

Je dünner der Grundwerkstoff wird, desto stärker macht sich der Einfluß der zwei Schichten (HVS und WDS) auf das Verhalten des gesamten Verbundes bemerkbar. Der Werkstoffverbund muß sich einer mittleren Länge anpassen. Die Gleichgewichtsbedingungen führen zur Krümmung der Probenstreifen mit der WDS auf der konvexen Seite. Als unerwünschter Nebeneffekt können jedoch auch zusätzliche Spannungen als Folge der mechanischen Abtragung auftreten und die Krümmung verändern.

IV.3.2 Thermische Belastung

Die dreilagigen Probenstreifen wurden für Versuche bei Hochtemperatur verwendet wobei sich ihre Geometrie – Schichtlänge und Krümmung – verändert. Auf Abb. IV.5 sind geometrische Änderungen unter thermischen Belastungen dargestellt.

Der Längenzustand bei RT wird durch den vorausgehenden Herstellungsprozeß und die Eigenschaften der drei Materialien bestimmt. Wenn keine zusätzlichen mechanischen Spannungen (z.B. durch Probenbearbeitung) auftreten, sind die Probenstreifen bei RT in Richtung Grundwerkstoff gebogen.

Während der Erwärmung dehnen sich alle Schichten des Verbundes aus, die metallischen Materialien jedoch in höherem Maße, so daß die Krümmung der Proben abnimmt. Bei der vorher de-

finierten Temperatur T_{Spritzen} , haben Grundwerkstoff und WDS die gleiche Länge. Da diese beiden Schichten um eine Größenordnung dicker als die Haftvermittlerschicht sind, ist die Krümmung bei dieser Temperatur null oder sehr nah an null.

Bei einer weiteren Temperaturzunahme werden Grundwerkstoff und HVS länger als die WDS und die Probenstreifen krümmen sich zur keramischen WDS hin. Bei 850°C – Glühtemperatur der metallischen Schichten – sind Grundwerkstoff und MCrAlY-HVS gleich lang. Interessant ist auch, daß oberhalb von 850°C die MCrAlY-Schicht zur Längsten des Verbundwerkstoffes expandieren sollte, wenn nicht Relaxationsvorgänge die Längenzunahme kompensieren.

Mit den Längen- und Krümmungsänderungen, die während Herstellung und thermischer Auslagerung auftreten sind Spannungen verbunden, die im Kapitel IV.4 quantitativ betrachtet werden.

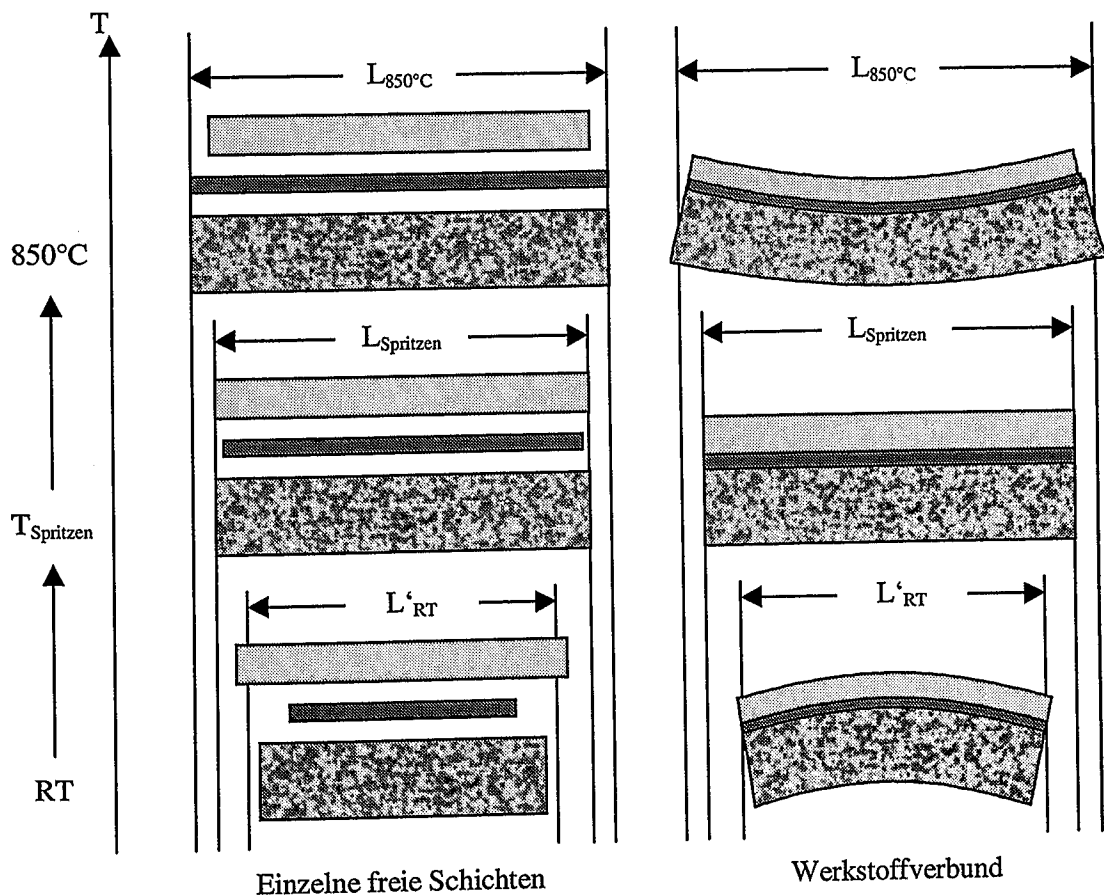


Abb. IV.5: Längenänderung der einzelnen Schichten im WDS-System und Krümmung des Werkstoffverbundes während des Aufheizens

IV.4 Modellierung der Spannungen im Wärmedämmschichtsystem

Die vorherigen qualitativen Betrachtungen werden in diesem Abschnitt um eine Modellierung der Spannungen unter Verwendung der Gleichungen aus Paragraph IV.1 ergänzt.

Voraussetzung für die Überlegungen ist wieder, daß die aus Grundwerkstoff und NiCoCrAlY-Legierung bestehenden zweilagigen Probenstreifen nach ihrer 24-stündigen thermischen Auslagerung bei 850°C spannungsfrei sind. Während der Abkühlung auf Raumtemperatur bilden sich auf Grund der thermischen Fehlanpassung Spannungen im Verbund. Diese Spannungen bauen sich zum Teil ab während der anschließenden Wiedererwärmung auf 300°C zum Spritzen der keramischen Deckschicht. Da der Grundwerkstoff ca. 40 mal dicker als die NiCoCrAlY-Schicht ist, bleiben die Probenstreifen während der Temperaturänderungen eben. Gemäß Gleichung (IV.5) ergibt sich für die Spannungen bei 300°C:

$$\begin{cases} \sigma_{300^\circ\text{C}}(y) = E'_S \cdot \left(\varepsilon_n - \int_{850^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} \alpha_S dT \right) & 0 \leq y \leq d_S \\ \sigma_{300^\circ\text{C}}(y) = E'_{HVS} \cdot \left(\varepsilon_n - \int_{850^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} \alpha_{HVS} dT \right) & d_S \leq y \leq (d_S + d_{HVS}) \end{cases} \quad (\text{IV.17})$$

Die Indizes S und HVS stehen für Substrat bzw. Haftvermittlerschicht. Die Gleichgewichtsdehnung ε_n wird durch Gleichung (IV.9) mit $n=2$ bestimmt.

Auf der auf 300°C erwärmten NiCoCrAlY-Legierung wird die keramische Wärmedämmschicht plasmagespritzt. Die ZrO_2 -Schmelztröpfchen erstarren unmittelbar nach dem Auftreffen. Die Höhe der Spannungen in der keramischen Deckschicht ist schwer abzuschätzen, da sich während des Spritzens ein Temperaturgradient bildet. In der Keramik bei $(d_S + d_{HVS}) \leq y \leq (d_S + d_{HVS} + d_{WDS})$ ist der Spannungszustand $\sigma_{300^\circ\text{C}}(y)$ bei 300°C nicht exakt bekannt.

Nach dem Spritzen wird das Dreischicht-System ($n=3$) auf Raumtemperatur abgekühlt und danach die Dicke des Grundwerkstoffes mechanisch verringert. Sei d_{Ab} die abgetragene Substratdicke und $d'_S = d_S - d_{Ab}$ die neue Substratdicke. Da elastisches Verhalten der Werkstoffe im Verbund angenommen wurde, wirkt sich die Reihenfolge der Herstellungsschritte auf den endgültigen Spannungszustand nicht aus. So können die Spannungsänderungen betrachtet werden, die sich mit sinkender Temperatur in den dünnen Probenstreifen aufbauen. Unter der Annahme, daß keine zusätzlichen mechanischen Spannungen durch die Dickenverringerung im Werkstoffverbund eingeführt werden, ergibt sich folgendes Gleichungssystem:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \sigma_{RT}(y) = \sigma_{300^\circ C}(y) + E'_S \cdot \left(\frac{y - t_n}{r} + \varepsilon_n - \int_{300^\circ C}^{RT} \alpha_S dT \right) \\
 \qquad \qquad \qquad d_{Ab} \leq y \leq d_S \\
 \\
 \sigma_{RT}(y) = \sigma_{300^\circ C}(y) + E'_{HVS} \cdot \left(\frac{y - t_n}{r} + \varepsilon_n - \int_{300^\circ C}^{RT} \alpha_{HVS} dT \right) \\
 \qquad \qquad \qquad d_S \leq y \leq (d_S + d_{HVS}) \\
 \\
 \sigma_{RT}(y) = \sigma_{300^\circ C}(y) + E'_{WDS} \cdot \left(\frac{y - t_n}{r} + \varepsilon_n - \int_{300^\circ C}^{RT} \alpha_{WDS} dT \right) \\
 \qquad \qquad \qquad (d_S + d_{HVS}) \leq y \leq (d_S + d_{HVS} + d_{WDS})
 \end{array} \right. \quad (IV.18)$$

Position der neutralen Achse t_n , Gleichgewichtsdehnung ε_n und Krümmungsradius r werden aus den Gleichgewichtsbedingungen (IV.6), (IV.7) und (IV.10) ermittelt. Durch Gleichung (IV.8) ist t_n gegeben, wobei die Anfangskrümmung $\frac{1}{r_0}$ null ist.

Im Gegensatz zu dem im Paragraphen IV.1 betrachteten Fall gilt nunmehr

$$\int_{d_{Ab}}^{d_S + d_{HVS} + d_{WDS}} \sigma_{300^\circ C}(y) dy \neq 0. \quad (IV.19)$$

Somit weichen ε_n und r von den Gleichungen (IV.9) und (IV.11) ab. Zur Vereinfachung der Berechnungen wird für jede Schicht ein Spannungszustand bei $300^\circ C$ angenommen, der ein Mittelwert aus den Spannungen in der gesamten Schicht entspricht:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \sigma_S^{300} = \frac{1}{d_S} \int_{d_{Ab}}^{d_S} \sigma_{300^\circ C}(y) dy \\
 \\
 \sigma_{HVS}^{300} = \frac{1}{d_{HVS}} \int_{d_S}^{d_S + d_{HVS}} \sigma_{300^\circ C}(y) dy \\
 \\
 \sigma_{WDS}^{300} = \frac{1}{d_{WDS}} \int_{d_S + d_{HVS}}^{d_S + d_{HVS} + d_{WDS}} \sigma_{300^\circ C}(y) dy
 \end{array} \right. \quad (IV.20)$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung der Kräfte ergibt sich die Dehnung an der neutralen Achse:

$$\varepsilon_n = - \frac{\left[d'_S \cdot \left(E'_S \int_{300^\circ C}^{RT} \alpha_S dT - \sigma_S^{300} \right) + d_{HVS} \cdot \left(E'_{HVS} \int_{300^\circ C}^{RT} \alpha_{HVS} dT - \sigma_{HVS}^{300} \right) + d_{WDS} \cdot \left(E'_{WDS} \int_{300^\circ C}^{RT} \alpha_{WDS} dT - \sigma_{WDS}^{300} \right) \right]}{E'_S \cdot d'_S + E'_{HVS} \cdot d_{HVS} + E'_{WDS} \cdot d_{WDS}} \quad (IV.21)$$

Wird der Ausdruck $\int_{300^\circ C}^{RT} \alpha_i dT$ in Gleichung (IV.9) durch $A_i = \int_{300^\circ C}^{RT} \alpha_i dT - \frac{\sigma_i^{300}}{E'_i}$ ersetzt, so ergibt sich Gleichung (IV.21). Zur Berechnung der Krümmung wird der gleiche Vorgang durchgeführt.

$$\frac{1}{r} = \frac{\left[E'_S \cdot E'_{HVS} \cdot d'_S \cdot d_{HVS} \cdot (d'_S + d_{HVS}) \cdot (A_{HVS} - A_S) + 6 \cdot E'_S \cdot E'_{WDS} \cdot d'_S \cdot d_{WDS} \cdot (d'_S + 2d_{HVS} + d_{WDS}) \cdot (A_{WDS} - A_S) + E'_{HVS} \cdot E'_{WDS} \cdot d_{HVS} \cdot d_{WDS} \cdot (d_{HVS} + d_{WDS}) \cdot (A_{WDS} - A_{HVS}) \right]}{E_S'^2 \cdot d_S'^4 + E_{HVS}'^2 \cdot d_{HVS}'^4 + E_{WDS}'^2 \cdot d_{WDS}'^4 + 2 E'_S \cdot E'_{HVS} \cdot d'_S \cdot d_{HVS} \cdot (2 d_S'^2 + 2 d_{HVS}'^2 + 3 d'_S \cdot d_{HVS}) + 2 E'_S \cdot E'_{WDS} \cdot d'_S \cdot d_{WDS} \cdot (2 d_S'^2 + 2 d_{WDS}'^2 - 3 d'_S \cdot d_{WDS} + 6 (d'_S + d_{HVS}) \cdot (d_{HVS} + d_{WDS})) + 2 E'_{HVS} \cdot E'_{WDS} \cdot d_{HVS} \cdot d_{WDS} \cdot (2 d_{HVS}'^2 + 2 d_{WDS}'^2 + 3 d_{HVS}' \cdot d_{WDS})} \quad (IV.22)$$

Die Spannungen bei 300°C im Substrat und in der Haftvermittlerschicht σ_S^{300} und σ_{HVS}^{300} werden durch die Gleichungen (IV.17) und (IV.20) gegeben.

Wird die Krümmung des Streifens am Ende des Herstellungsprozesses gemessen, so kann mit Gleichung (IV.22) der Wert von A_{WDS} berechnet werden und somit auch σ_{WDS}^{300} , vorausgesetzt, die thermomechanischen Eigenschaften und die Dicken jeder der Schichten im Verbund sind bekannt. Alle Parameter zur Ermittlung der Spannungsverteilung im Werkstoffverbund bei RT $\sigma_{RT}(y)$ gemäß Gleichung (IV.18) sind gegeben.

Kapitel V

Ergebnisse

V.1 Charakterisierung der Schichten im Verbund

Untersuchungsergebnisse zu Mikrostruktur und Eigenschaften der drei Werkstoffe des Verbundes werden in folgenden Abschnitten vorgestellt. Die Analyse der Mikrostruktur bezieht sich je nach Werkstoff auf licht- und/oder rasterelektronenmikroskopische Beobachtungen. Abb. V.1 zeigt die Mikrostruktur eines plasmagespritzten WDS-Systems im Ausgangszustand.

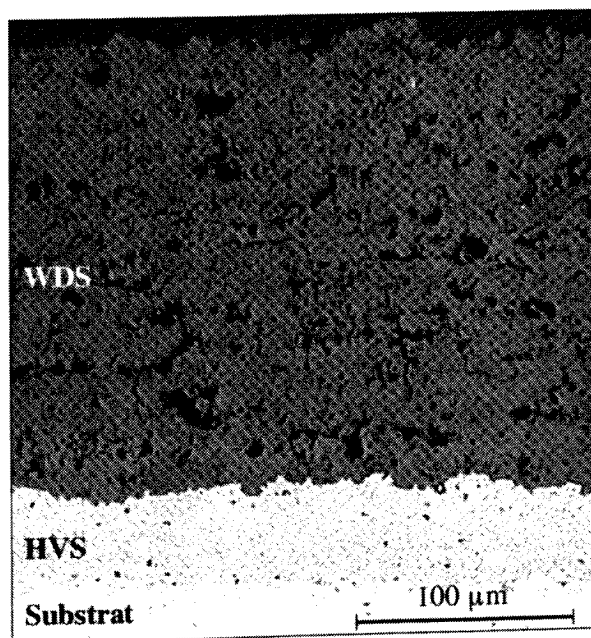


Abb. V.1: Lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges eines plasmagespritzten WDS-Systems

Mit Ausgangszustand ist der Zustand nach dem Plasmaspritzen der keramischen Deckschicht gemeint, darin ist auch die thermische Behandlung beider metallischer Werkstoffe (2 Stunden bei 1120°C und 24 Stunden bei 850°C) enthalten. Aus der lichtmikroskopischen Aufnahme werden zwei Eigenschaften des WDS-Systems deutlich: die hohe Porosität und Rißdichte der keramischen Deckschicht und die mehrphasige Mikrostruktur der metallischen Haftvermittlerschicht.

V.1.1 Wärmedämmschicht

V.1.1.1 Gefügeanalyse

Eine hohe Porosität und zahlreiche Mikrorisse zeichnen die in Luft plasmagespritzte keramische Deckschicht aus. Durch eine quantitative Flächenanalyse von lichtmikroskopischen Aufnahmen wurde ihre Porosität mit etwa 15 % ermittelt. Die Mikrostruktur des plasmagespritzten Zirkondioxids ist mit dem Einsatz von Rasterelektronenmikroskopie deutlicher erkennbar. Abb. V.2 und Abb. V.3 zeigen REM-Aufnahmen einer Bruchfläche durch die Dicke der Schicht.

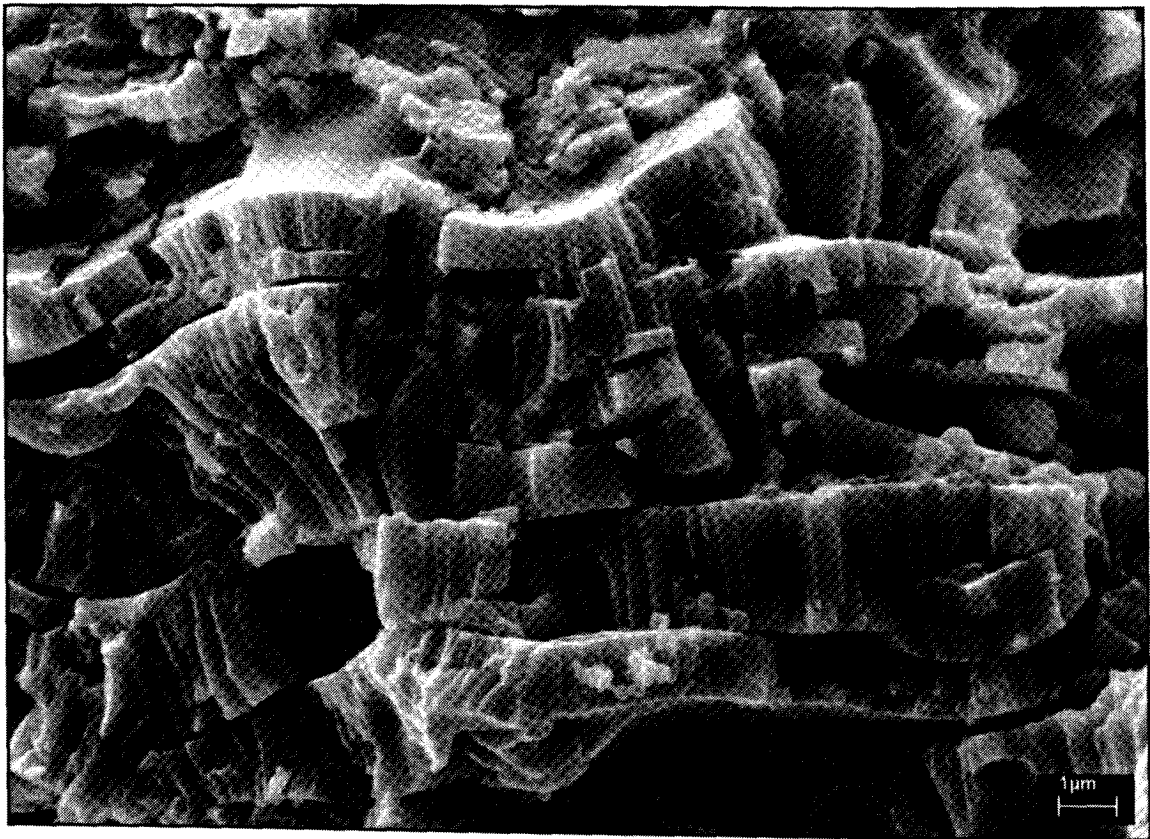


Abb. V.2: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer plasmagespritzten WDS im Spritzzustand

Die Schicht besteht aus Lamellen, deren Dicke zwischen 0,5 und 2 µm variiert (Abb. V.2). Innerhalb der aufeinanderliegenden Lamellen zeigt das Material eine kolumnare Struktur, wobei die Stengel parallel zur Spritzrichtung orientiert sind. Zwischen den Lamellen sind Poren und Risse zu erkennen. Ihre Entstehung hängt mit dem schnellen Auseinanderfließen und Erstarren der auftreffenden schmelzflüssigen ZrO_2 -Pulverteilchen zusammen. Vollständiger Kontakt zum

darunterliegenden Material bildet sich dabei nicht aus. Auch innerhalb der einzelnen Lamellen werden Mikrorisse beobachtet, die sich während der Abkühlung des Materials als Folge thermischer Zugspannungen bilden (Abb. V.2).

Abweichungen von lamellarer Struktur können im plasmagespritzten Material auftreten, wenn z.B. dicke Partikel im Plasmastrahl nicht aufschmelzen. Im Gegensatz zu den Schmelztröpfchen, bilden die ungeschmolzenen Partikel keinen Fladen, wenn sie auf dem Substrat aufschlagen. Zur Illustration dieses Verhaltens zeigt Abb. V.3 ein ZrO_2 -Partikel mit einem Durchmesser von etwa $20\text{ }\mu\text{m}$, das trotz des Aufpralls rund geblieben ist. Im angrenzenden Bereich wird die Mikrostruktur des plasmagespritzten Materials durch die ungeschmolzenen Partikel verändert.

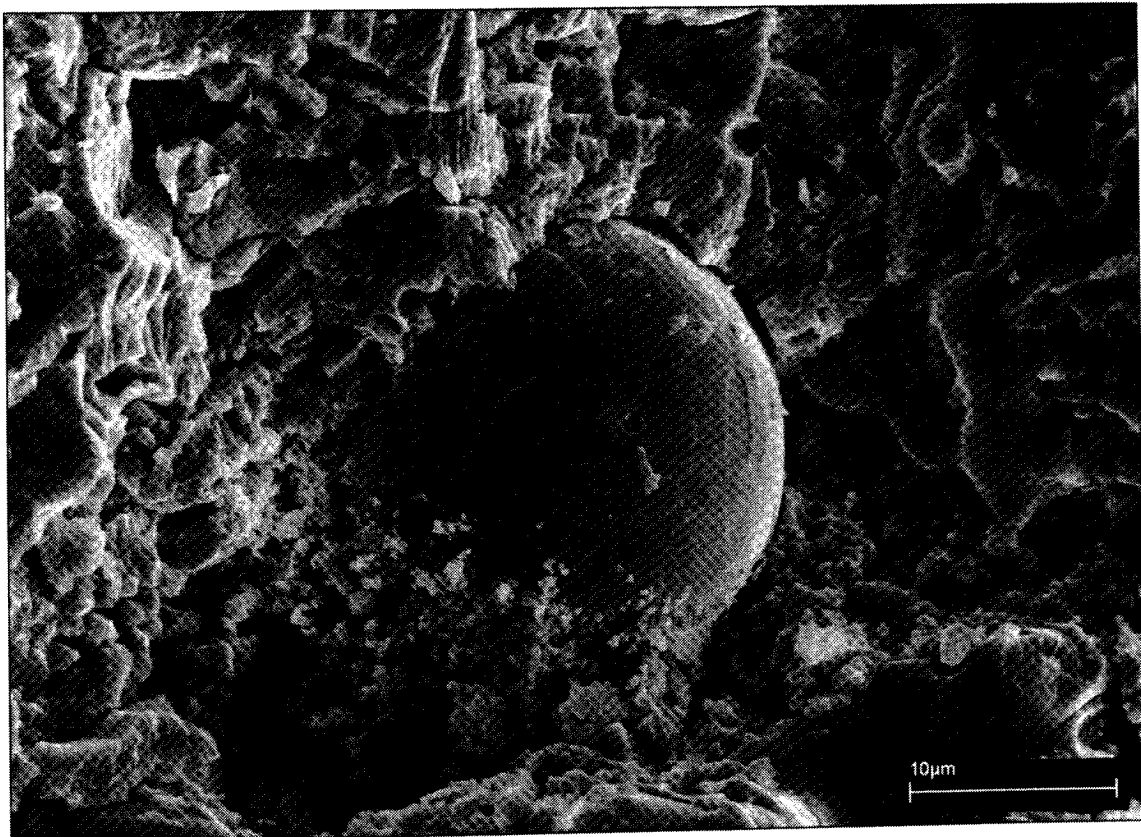


Abb. V.3: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer plasmagespritzten WDS im Spritzzustand

V.1.1.2 Thermomechanische Eigenschaften

Die genaue Kenntnis der thermomechanischen Eigenschaften der keramischen Deckschicht und ihrer Temperaturabhängigkeit ist für eine Spannungsanalyse des Werkstoffverbundes erforderlich. Diese Eigenschaften sind jedoch von Zusammensetzung, Mikrostruktur und insbesondere von der Defektstruktur der Schicht stark abhängig (Abb. II.17). Dies erklärt nicht zuletzt die breite Streuung der Werte, die in der Literatur berichtet werden.

Für die Herstellung der freistehenden Schichten wurde die Keramik auf einem Stahl plasmagespritzt. Die Trennung der WDS erfolgt durch chemische Auflösung des Stahls (Absatz III.1.1).

Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul der Wärmedämmschicht wurde mit instrumentierten Mikrohärteeindrücken gemäß des im Absatz III.2.4 vorgestellten Verfahrens bestimmt. Die Messung erfolgte auf einer freistehenden keramischen Schicht parallel zur Spritzrichtung mit einer Eindruckslast von 1 N. Mindestens 30 Wiederholungsmessungen wurden durchgeführt. Für die Berechnungen wurde eine Querkontraktionszahl von $\nu=0,25$ verwendet.

In Abb. V.4 sind die gemessenen charakteristischen E-Modulwerte in einem Weibull-Diagramm statistisch dargestellt, wobei W die Verteilung des E-Moduls charakterisiert. Es ergibt sich ein Wert von $E \approx 45$ GPa. Die Streuung der Meßergebnisse ist eine direkte Folge der inhomogenen Mikrostruktur der plasmagespritzten Keramik.

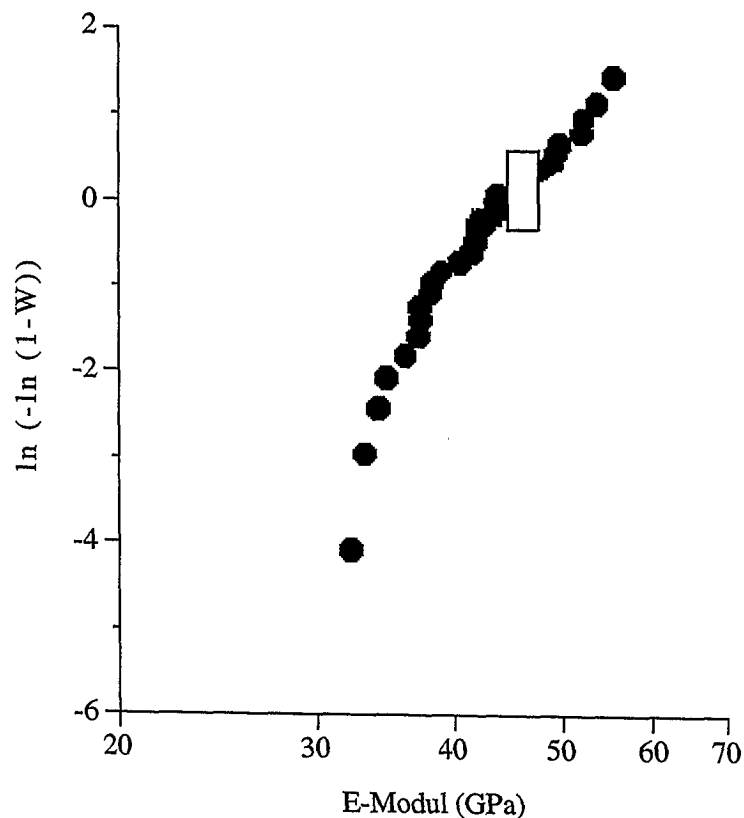


Abb. V.4: Weibull-Darstellung des charakteristischen Elastizitätsmoduls der WDS

Um den Einfluß der heterogenen Mikrostruktur auf die Meßergebnisse zu verringern, wurden zusätzlich Messungen mit einer Eindruckskraft von 15 N durchgeführt. Mit einem charakteristischen Modul von $E \approx 46$ GPa stimmen die Ergebnisse der Mikrohärteeindrücke mit beiden Eindruckskräften sehr gut überein. Ebenso liefern die Messungen mit dem Doppelring-Test Werte zwischen 45 und 50 GPa (Markierung in Abb. V.4).

Auch die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls der freistehenden Y-PSZ Schicht wurde zwischen Raumtemperatur und 900°C mit Doppelring-Versuchen ermittelt (Abb. V.5). Es werden kaum Änderungen zwischen RT und 600°C beobachtet. Wie Abb. V.5 es zeigt, nimmt der E-Modul ab 600 °C mit steigender Temperatur stetig ab. Bei 900°C entspricht der E-Modul $E \approx 38$ GPa etwa 80 % des RT-Wertes.

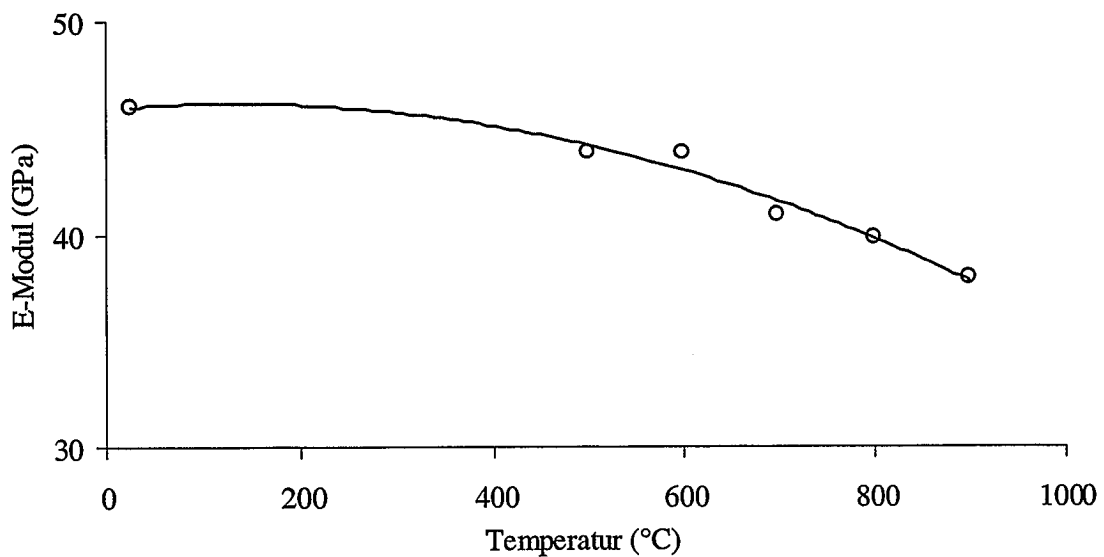


Abb. V.5: Temperaturabhängigkeit des E-Moduls von APS-WDS

Thermischer Ausdehnungskoeffizient

In Abb. V.6 ist der technische Wärmeausdehnungskoeffizient von drei freistehenden APS-YSZ Schichten als Funktion der Temperatur aufgetragen. Das thermische Dehnungsverhalten wurde mit einem differentiellen Fadendilatometer (Abb. III.12) zwischen Raumtemperatur und 900°C gemessen. Technischer und differentieller (hier nicht abgebildet) Ausdehnungskoeffizient zeigen den gleichen Verlauf und bezeugen damit, daß keine mikrostrukturellen Änderungen zwischen RT und 900°C in der keramischen Schicht stattfinden.

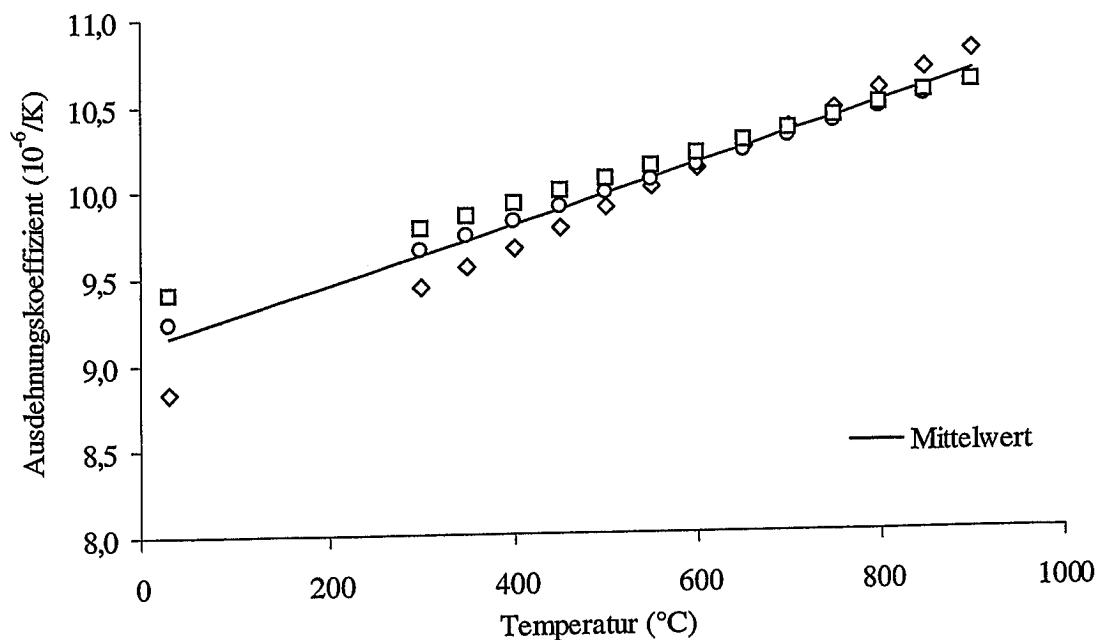


Abb. V.6: Technischer Wärmeausdehnungskoeffizient der APS-WDS von RT bis 900°C

Bei niedrigen Temperaturen zeigen die gemessenen Werte eine Fehlanpassung von etwa $0,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, die sich mit steigender Temperatur verringert. Dieser Unterschied kann mit der schwer reproduzierbaren Mikrostruktur – insbesondere Porosität und Mikrorisse – von plasmagespritzten Materialien (Abb. V.1) erklärt werden. Der Mittelwert der drei Messungen an der APS-TBC Variante wird für spätere Berechnungen verwendet.

Die Zunahme des technischen Wärmeausdehnungskoeffizienten mit steigender Temperatur kann als Polynom 3. Grades beschrieben werden:

$$\alpha(T) = 9,10 + 1,75 \cdot 10^{-3} T - 1,58 \cdot 10^{-18} T^2 - 1,69 \cdot 10^{-21} T^3 \quad [10^{-6}/\text{K}] \quad (\text{V.1})$$

Mit einem Ausdehnungskoeffizienten von ca. $9,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bei 300°C und $10,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bei 900°C dehnt sich die keramische Deckschicht bedeutend geringer als die NiCoCrAlY-Legierung, die α -Werten zwischen $13 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und $18 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ aufweist (Abb. III.3). Dadurch entstehen im WDS-System starke Spannungen, welche die Integrität des Systems im Betrieb gefährden können.

V.1.2 Haftvermittlerschicht

Die NiCoCrAlY-Schicht besteht aus mehreren Phasen, wie die lichtmikroskopische Aufnahme in Abb. V.7-a und das REM-Bild in Abb. V.7-b ausweisen. Im REM können drei Phasen durch ihren „weißen“, „grauen“ bzw. „schwarzen“ Kontrast unterschieden werden (Abb. V.7-b). Dabei weist die „graue“ Phase ein inhomogenes Gefüge auf.

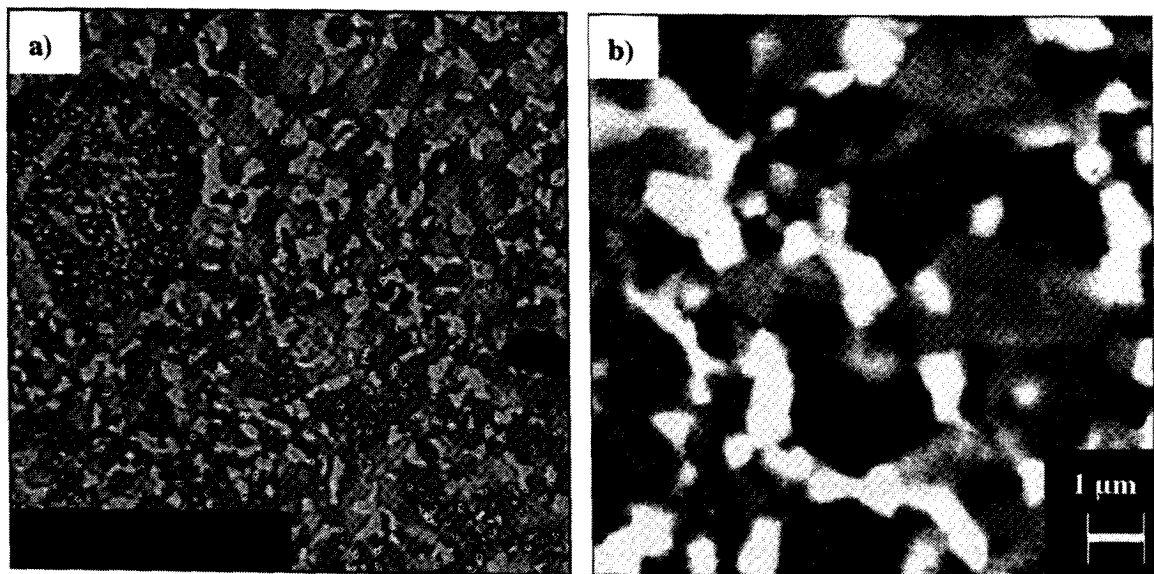


Abb. V.7: a) Lichtmikroskopischer Mikrograph und b) REM-Aufnahme der NiCoCrAlY-Legierung

Die Verteilung der Elemente Nickel, Kobalt, Chrom, Aluminium und Rhenium in den Phasen der Legierung (Abb. V.8) macht deutlich, daß Chrom und Rhenium ausschließlich in der „weißen“ Phase vorhanden sind, welche weder Aluminium noch Nickel enthält. Beide Elemente Al und Ni treten stark in den „schwarzen“ Ausscheidungen auf. Die „graue“ Phase besteht hauptsächlich aus Nickel. Weniger deutlich ist die Verteilung des Kobalts im Gefüge, das hauptsächlich in der „weißen“ Phase zu sein scheint.

Durch Röntgenfeinstruktur-Untersuchungen konnte die Existenz von vier Phasen – γ' -Ni₃Al, β -NiAl, α -Cr und eine zweite Cr-reiche Phase σ – in einer Matrix aus γ -Ni nachgewiesen werden. Korrelation beider Untersuchungsverfahren läßt eine Identifizierung von grauer, schwarzer und

weißer Bereichen als γ/γ' , β -NiAl und Cr-reiche Phase zu.

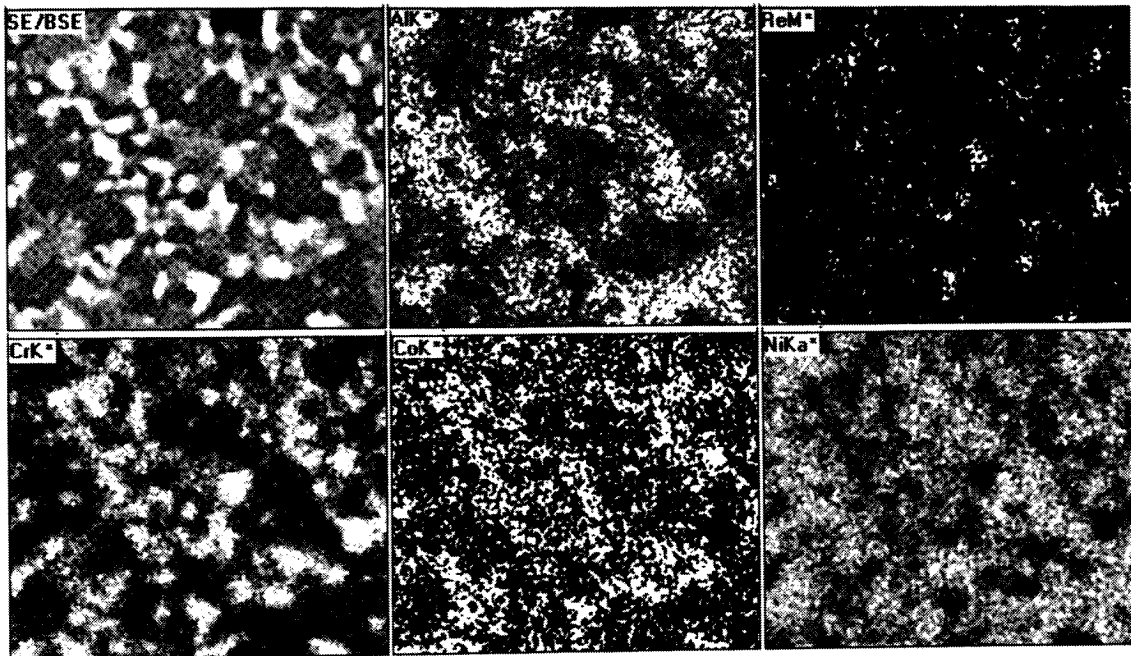


Abb. V.8: Verteilung der Elementen Al, Re, Cr, Co und Ni in der HVS im Ausgangszustand

V.1.3 Grundwerkstoff

Die Mikrostruktur des Substratmaterials wurde an polierten und geätzten Querschliffen untersucht. Zur Beobachtung der Grobstruktur wurde die polierte Probe in einer Molybdänsäurelösung geätzt. Abb. V.9-a zeigt, daß IN 792 in der verwendeten Form ein grobkristallines dendritisches Gefüge besitzt. Die γ/γ' -Feinstruktur konnte nach Ätzung in einer elektrolytischen Lösung aufgenommen werden (Abb. V.9-b).

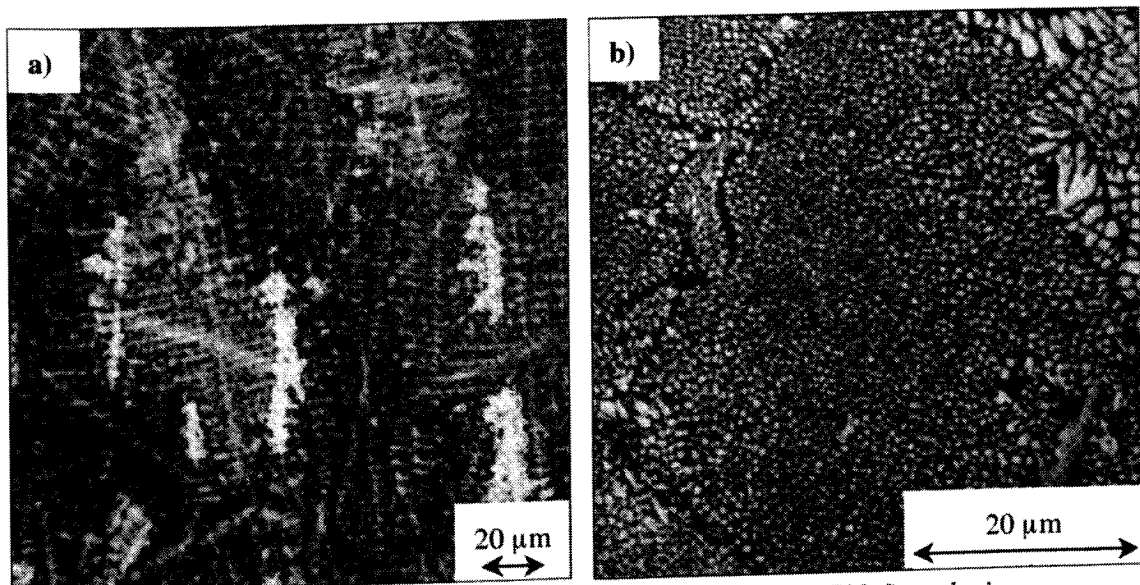


Abb. V.9: a) Dendritisches Gefüge und b) Feinstruktur der IN 792-Superlegierung

V.2 Krümmung von WDS-Werkstoffverbünden

Im Kapitel IV wurden theoretische Beziehungen über temperaturabhängige Schichtlängen- und Krümmungsänderungen in einem dreilagigen Werkstoffverbund hergeleitet. Im folgenden Abschnitt werden die experimentell bestimmten Krümmungen vorgestellt, die an Probenstreifen eines APS Wärmedämmschichtsystems von RT bis 1000°C gemessen wurden. Um den Einfluß von Temperatur, thermischer Auslagerung und Thermozyklieren auf das Krümmungsverhalten der dreilagigen Probenstreifen zu untersuchen, wurde die Änderung der Krümmung für alle drei Teilbereichen eines thermischen Zyklus erfaßt: Aufheizen (8°C/min) – 2 Stunden Auslagerungszeit bei 1000°C – Abkühlen (8°C/min). Durch Krümmungsmessungen an Probenstreifen mit unterschiedlichen Schichtdicken wurde die Abhängigkeit der Krümmung von den Dickenverhältnissen dokumentiert. Die verwendeten Schichtgeometrien sind in Tab. III.4 aufgelistet.

Zusätzlich wurde der temperaturabhängige Krümmungsverlauf von zweilagigen Probenstreifen mit den Schichtsystemen ZrO₂-Wärmedämmschicht/MCrAlY-Haftvermittlerschicht und Haftvermittlerschicht/Grundwerkstoff untersucht. Der Einfluß jeder Schicht des Werkstoffverbundes auf das Verhalten der gesamten Probe kann dadurch besser verstanden werden.

Am Ende des Kapitels werden temperaturabhängige thermomechanische Eigenschaften – thermischer Ausdehnungskoeffizient und Elastizitätsmodul – der WDS und Spannungsverteilungen vorgestellt, die mit den Krümmungsmessungen während des Aufheizens berechnet wurden.

Experimentelle Ergebnisse und Berechnungen werden erst im Kapitel VI diskutiert und interpretiert.

V.2.1 Ergebnisse aus Krümmungsmessungen

V.2.1.1 Thermischer Zyklus von WDS-Probenstreifen unterschiedlicher Dickenverhältnisse

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse aus Krümmungsmessungen beschrieben, die an Probenstreifen unterschiedlicher Dickenverhältnisse gemessen wurden. Die Proben vom Typ A.I, A.II und A.III zeichnen sich durch zunehmende Dicken der Haftvermittlerschicht (60, 100 und 150 µm) aus. Die Substratdicken variieren zwischen 270 und 1070 µm (Tab. III.4).

Die dreilagigen Probenstreifen A.I.1, A.I.2 und A.I.3

Abb. V.10 zeigt den Krümmungsverlauf der Proben A.I.1, A.I.2 und A.I.3 während einer Erwärmung von RT bis 1000°C. Im Ausgangszustand bei Raumtemperatur sind alle drei Probenstreifen zum Grundwerkstoff hin gebogen, wie nach den theoretischen Betrachtungen im Kapitel IV erwartet. Das Ausmaß der Krümmung ist größer bei geringerer Dicke des Grundwerkstoffes. Während des Aufheizens nimmt die Krümmung ab, da sich die beiden metallischen Lagen (Grundwerkstoff und HVS) stärker als die keramische WDS ausdehnen. Bei den vorliegenden Herstellungsbedingungen sind alle Proben bei etwa 550°C eben. Eine weitere Temperatursteigerung führt zu einer Krümmung in Richtung WDS. Oberhalb von 600°C machen sich Relaxationsvorgänge in zwei der drei Proben bemerkbar (Proben A.I.2 und A.I.3). Die zwei Probenstreifen werden wieder eben und bleiben bei weiteren Temperaturerhöhungen unverändert. Da die spröde/duktile Übergangstemperatur der MCrAlY-Schichten bekanntlich in diesem Bereich liegt (Abb. II.13 [Wood 1989]), ist der Schluß naheliegend, daß dieses anelastische Verhalten durch die Duktilität der HVS hervorgerufen wird. Allerdings darf nicht übersehen werden, daß auch die Schädigung der keramischen Deckschicht durch Segmentierungsrissen ebenso zum Abbe-

nen des Probenstreifens führen würde. Bei 1000°C wurde die Temperatur der drei Probenstreifen zwei Stunden lang angehalten. Das isotherme Krümmungsverhalten der Proben ist in Abb. V.11 als Funktion der Zeit dargestellt.

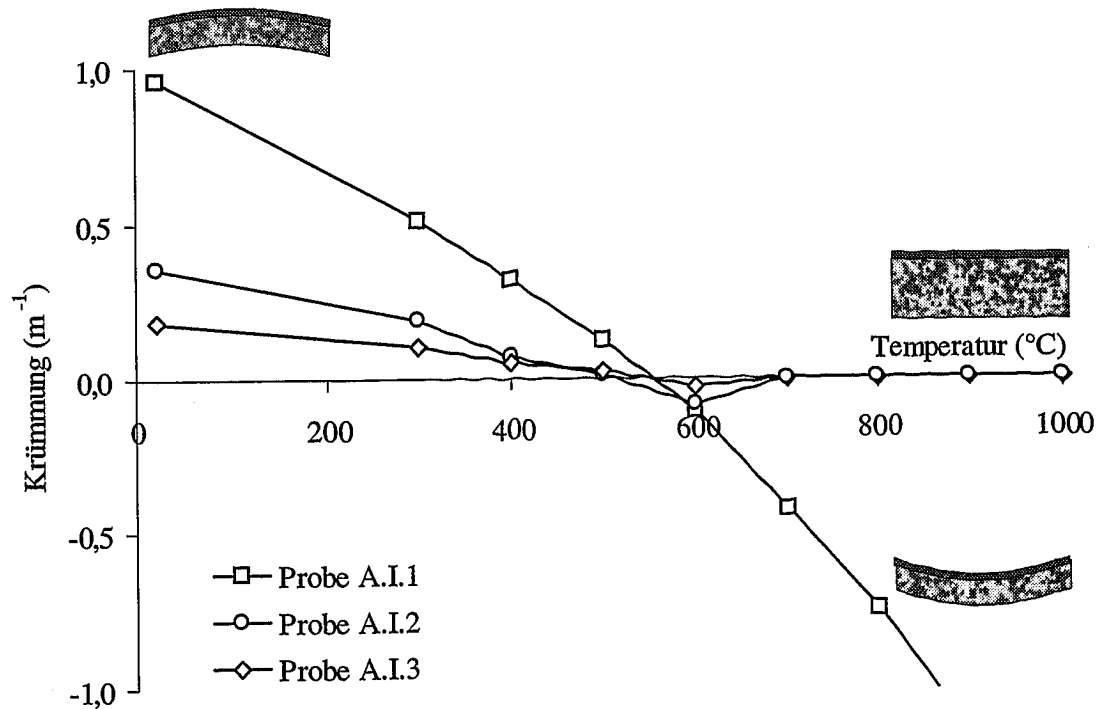


Abb. V.10: Krümmungsverlauf der drei Probenstreifen A.I.1, A.I.2 und A.I.3 von RT bis 1000°C (Experiment mit dreilagigen Probenstreifen: Substrat/HVS/WDS)

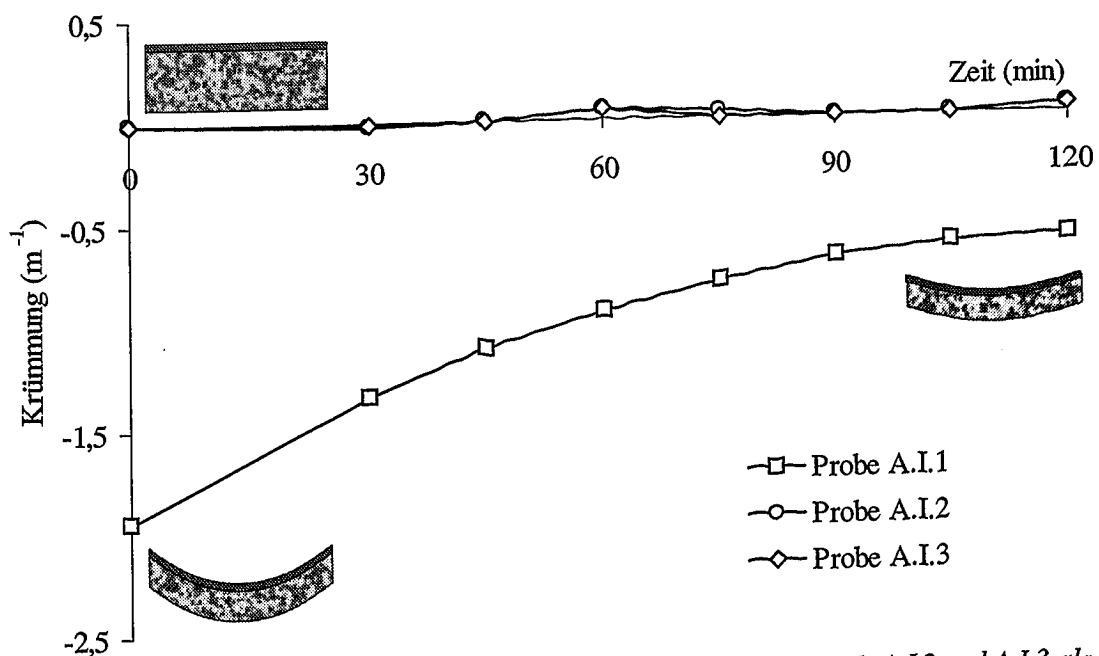


Abb. V.11: Krümmungsverlauf bei 1000°C der drei Probenstreifen A.I.1, A.I.2 und A.I.3 als Funktion der Auslagerungsdauer (Experiment mit dreilagigen Probenstreifen: Substrat/HVS/WDS)

Die Proben A.I.2 und A.I.3, die ab 600°C eben waren, bleiben durch die zweistündige Wärmeauslagerung unverändert. Im Gegensatz dazu zeigt die dünnste Probe (Probe A.I.1) eine Abnahme der Krümmung mit der Zeit. Nach zwei Stunden ist die Probe A.I.1 allerdings immer noch leicht in Richtung WDS gekrümmt, der zeitliche Verlauf der Krümmungsänderung deutet nicht auf eine vollständige Begradigung hin.

Die dreilagigen Probenstreifen A.II.1 und A.II.2

In Abb. V.12 ist die Krümmung der Proben A.II.1 und A.II.2 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Wie bei den vorherigen Messungen ist die Probe A.II.1 im Ausgangszustand zum Grundwerkstoff hin gebogen. Die dickste Probe (A.II.2) zeigt aber eine starke Krümmung in Richtung keramischer Deckschicht, was wahrscheinlich auf das Einbringen von Spannungen in den Grundwerkstoff durch die Probenvorbereitung zurückzuführen ist. Während des Aufheizens wird die Probe A.II.1 bei 200°C eben und krümmt sich dann stetig in Richtung WDS bis zu einer Krümmung von etwa $-1,0 \text{ m}^{-1}$ bei 1000°C. Bis 800°C biegt sich der Streifen A.II.2 mit zunehmender Temperatur weiter zur WDS hin. Zwischen 800 und 1000°C wird aber eine Abnahme der Krümmung von $-0,8$ bis zu $-0,6 \text{ m}^{-1}$ beobachtet. Im Gegensatz zu den Proben A.I.2 und A.I.3 wird der Streifen A.II.2 aber nicht ebener.

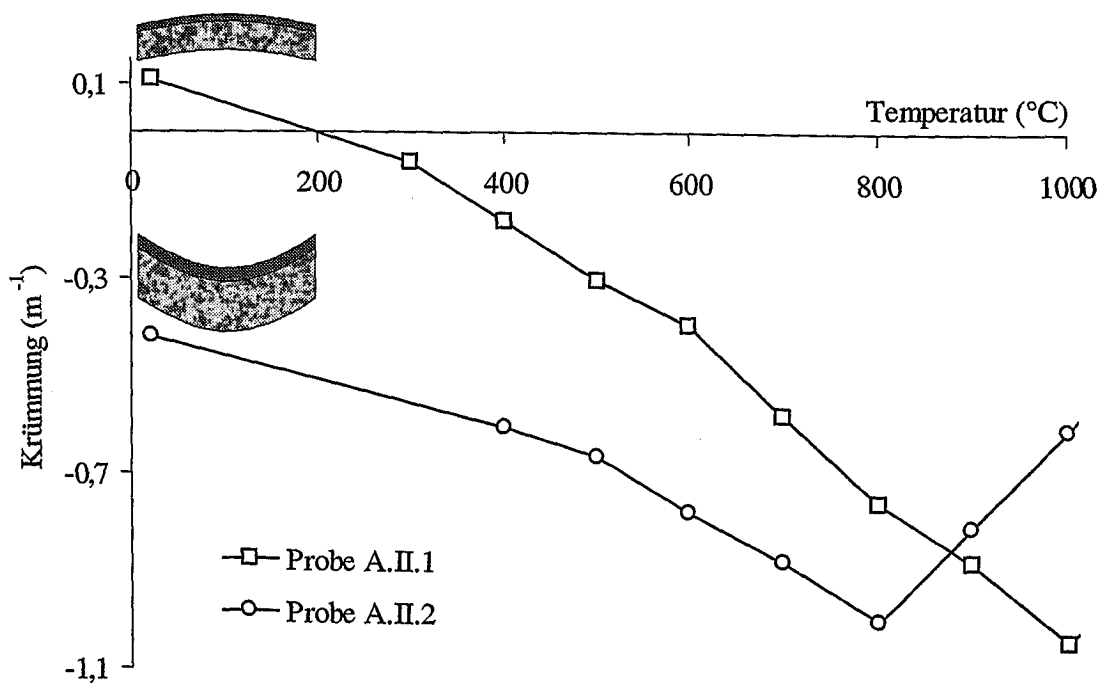


Abb. V.12: Krümmungsverlauf der zwei Probenstreifen A.II.1 und A.II.2 von RT bis 1000°C (Experiment mit dreilagigen Probenstreifen: Substrat/HVS/WDS)

Die dreilagigen Probenstreifen A.III.1 und A.III.2

In Abb. V.13 ist die Krümmung der Proben A.III.1 und A.III.2 als Funktion der Temperatur von RT bis 1000°C dargestellt. Bei Raumtemperatur ist der dickste Probenstreifen A.III.2 beinahe eben. Mit einer Krümmung von etwa $-0,11 \text{ m}^{-1}$ ist die Probe A.III.1 aber zur Keramik hin leicht gebogen. Mit steigender Temperatur krümmen sich die Proben in Richtung keramischer Deckschicht. Dabei werden ausgeprägtere Krümmungen bei der Probe A.III.1 als bei dem dickeren Probenstreifen beobachtet. Bei 1000°C beträgt die Krümmung der Probe A.III.1 etwa $-4,2 \text{ m}^{-1}$.

und ist damit bis zu 10 mal höher als beim anderen Streifen. Im Gegensatz zu den Proben vom Typ A.I und A.II werden hier keine Krümmungsabnahmen festgestellt.

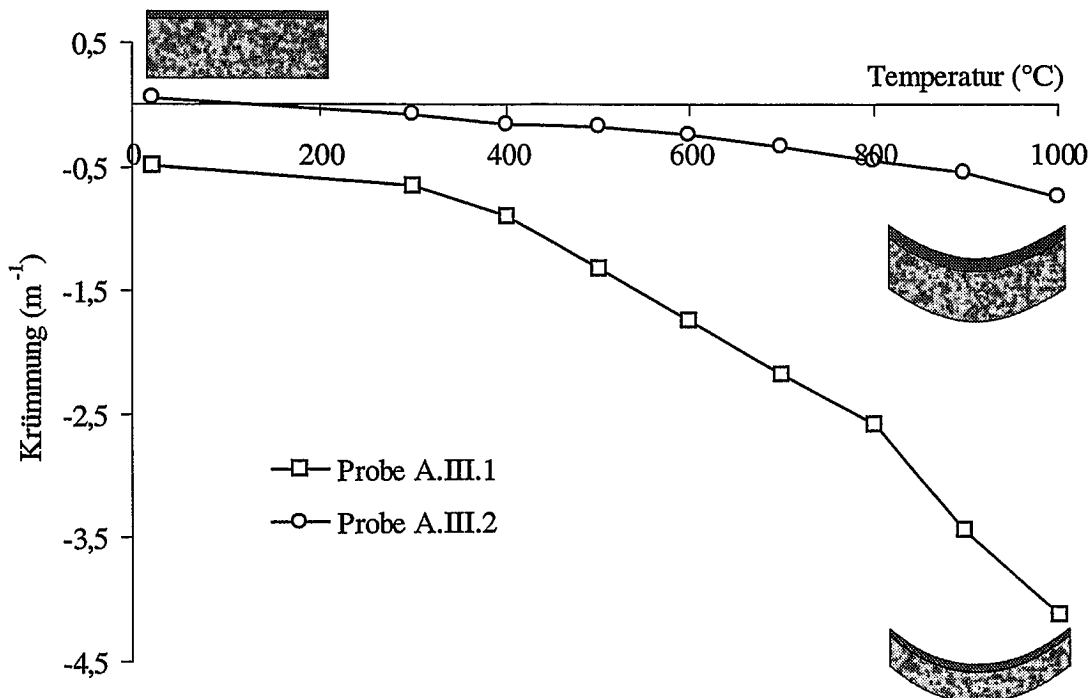


Abb. V.13: Krümmungsverlauf der drei Probenstreifen A.III.1 und A.III.2
(Experiment mit dreilagigen Probenstreifen: Substrat/HVS/WDS)

V.2.1.2 Thermischer Zyklus von Probenstreifen des Systems Grundwerkstoff/HVS

Um feststellen zu können, welche der zwei Schichten – keramische Deckschicht oder metallische Haftvermittlerschicht – den bei den Proben vom Typ A.I und A.II beobachteten anelastischen Vorgang verursacht, wurde die keramische Deckschicht von zwei Proben mit unterschiedlichem Dickenverhältnis mechanisch abgetragen. Die Krümmung der Probenstreifen des 2-Schichtsystems wurde von RT bis 1000°C erfaßt. Der Krümmungsverlauf dieser Proben ist in Abb. V.14 als Funktion der Temperatur dargestellt.

Nach Abtragung der WDS sind beide Probenstreifen gekrümmt mit der HVS auf der konvexen Seite. Die dünnste Probe B.1 weist eine sehr starke Krümmung aus, während die Probe B.2 nahezu eben ist. Da die MCrAlY-Schicht sich beim Aufheizen mit einer höheren Rate dehnt als der Grundwerkstoff ($\alpha_{\text{HVS}} \approx 13 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, $\alpha_{\text{Substrat}} \approx 12 \cdot 10^{-6}/\text{K}$), nimmt die Krümmung der Proben in Richtung Grundwerkstoff mit ansteigender Temperatur zu. Wie bei den dreilagigen Probenstreifen in Abb. V.10 ist bei 600°C ein Relaxationseffekt zu beobachten: Die dickere Probe B.2 wird eben während die Krümmung der dünneren Probe B.1 weiterhin stark zunimmt.

Durch diese zusätzlichen Untersuchungen kann die Haftvermittlerschicht als diejenige identifiziert werden, welche das anelastische Verhalten des Werkstoffverbundes in Abb. V.10 verursacht hat. Der anelastische Vorgang tritt jedoch nur auf, wenn die Probengeometrie bestimmte Voraussetzungen erfüllt und zwar, wenn das Dickenverhältnis MCrAlY-HVS zu Grundwerkstoff bzw. zur gesamten Probendicke entsprechend klein ist.

Im 2-Schichtsystem ist es nachvollziehbar, daß bei einer bestimmten Temperatur die Spannungen in der MCrAlY-Schicht mit der Dicke des Grundwerkstoffes zunehmen. Die HVS in einer

„dicken“ Probe steht unter Spannungen, die im Bereich der spröde/duktile Übergangstemperatur ausreichen, um Relaxation innerhalb der MCrAlY-Schicht zu verursachen. Um diese Dickenabhängigkeit der Relaxationsvorgänge zu verstehen, ist jedoch eine genaue Studie der Spannungsverteilung im Werkstoffverbund als Funktion der Temperatur notwendig (siehe Kapitel V.2.4).

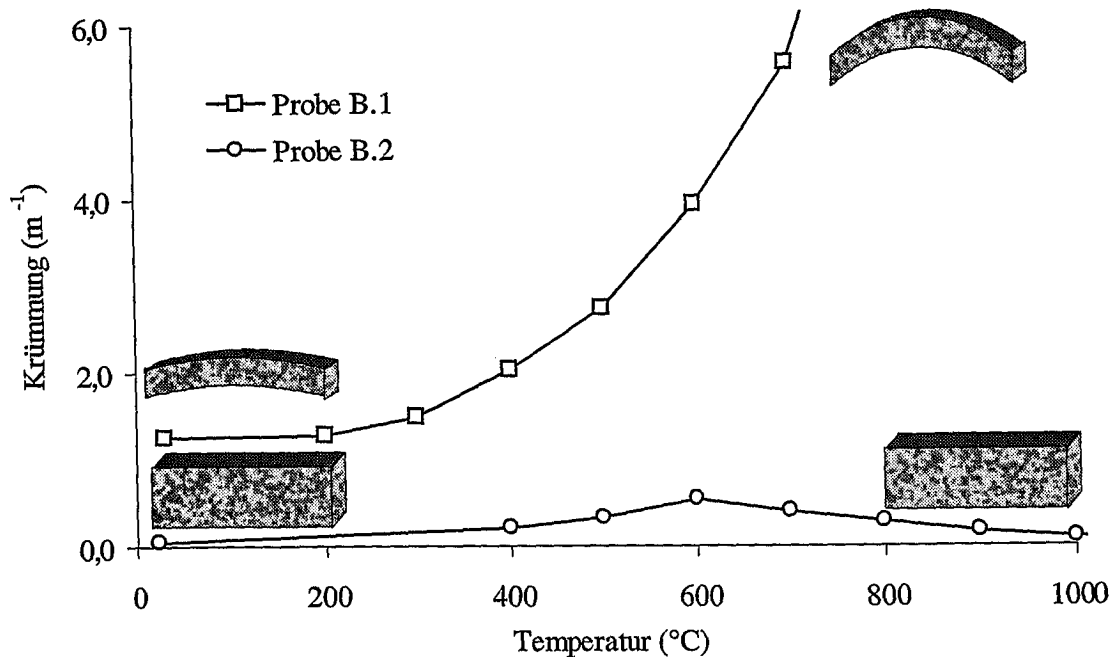


Abb. V.14: Krümmungsverlauf der zwei Probenstreifen B.1 und B.2 von RT bis 1000°C
(Experiment mit zweilagigen Probenstreifen: Substrat/HVS)

V.2.1.3 Thermozyklieren von WDS-Probenstreifen

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse aus Krümmungsmessungen beschrieben, die während dreier thermischer Zyklen ermittelt wurden. Ein Zyklus umfaßt Aufheizen bis 1000°C, 2-stündige Auslagerung bei 1000°C und Abkühlen bis RT. Das Krümmungsverhalten des dreilagigen Probenstreifens A.III.1 wurde untersucht. Ebenso fanden Messungen mit den zweilagigen Proben B.3 und C des Systems Grundwerkstoff/HVS bzw. HVS/WDS statt.

Dreilagiger Verbund

In Abb. V.15 und Abb. V.16 ist der Krümmungsverlauf der Probe A.III.1 als Funktion der Temperatur während der drei thermischen Zyklen dargestellt. Abb. V.17 zeigt die Krümmungsänderungen, die bei 1000°C mit zunehmender Haltezeit stattfinden.

Im Ausgangszustand vor dem ersten Aufheizen ist der Probenstreifen A.III.1 leicht zur keramischen Deckschicht hin gebogen (Abb. V.13, Abb. V.15). Mit steigender Temperatur nimmt die Krümmung stark zu. Bei 1000°C erreicht die Krümmung etwa $-4,2 \text{ m}^{-1}$ und, wie im vorherigen Paragraph beschrieben, etwa $-3,0 \text{ m}^{-1}$ nach der zweistündigen Wärmeauslagerung (Abb. V.17). Da diese Abnahme sich nach Abkühlung der Probe in einem Krümmungsunterschied von etwa 1 m^{-1} widerspiegelt, ist der Probenstreifen vor dem zweiten Aufheizen leicht zum Grundwerkstoff hin gebogen (Abb. V.15).

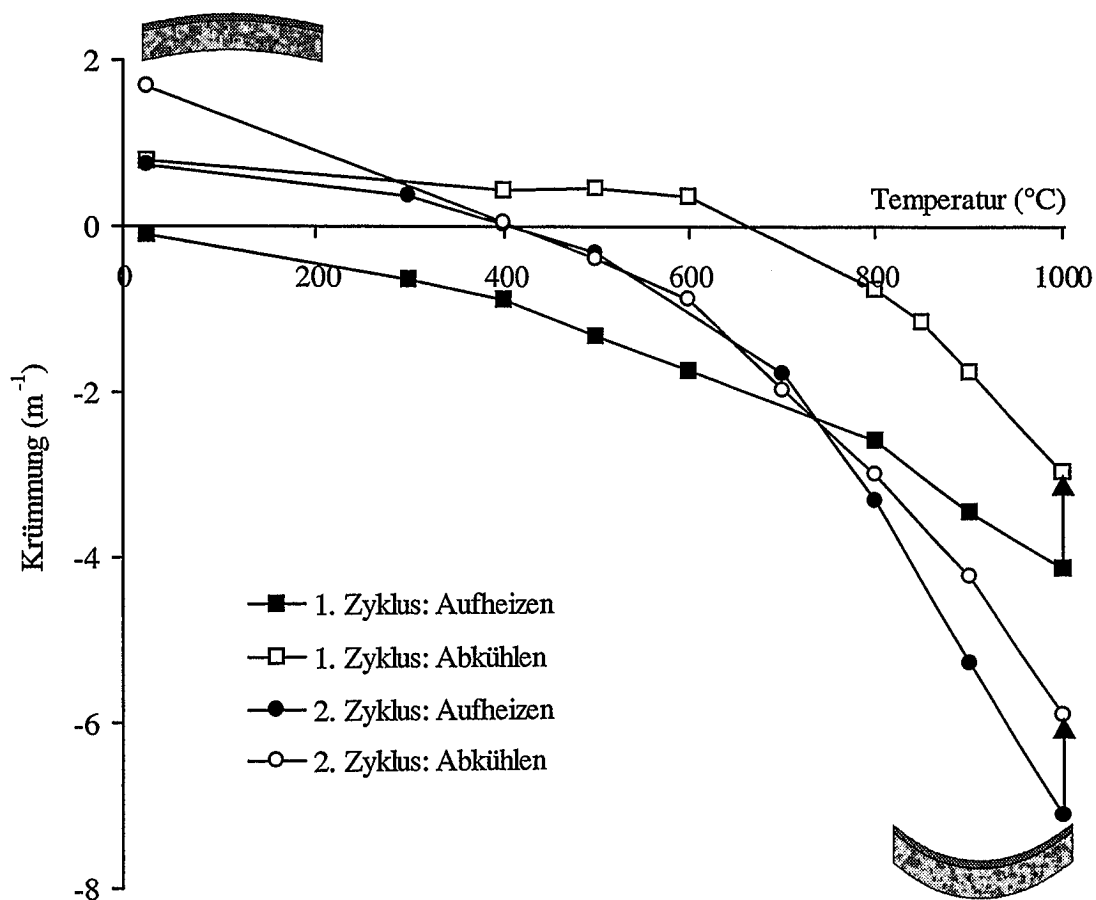


Abb. V.15: Krümmungsverlauf der Probe A.III.1 während der zwei ersten thermischen Zyklen

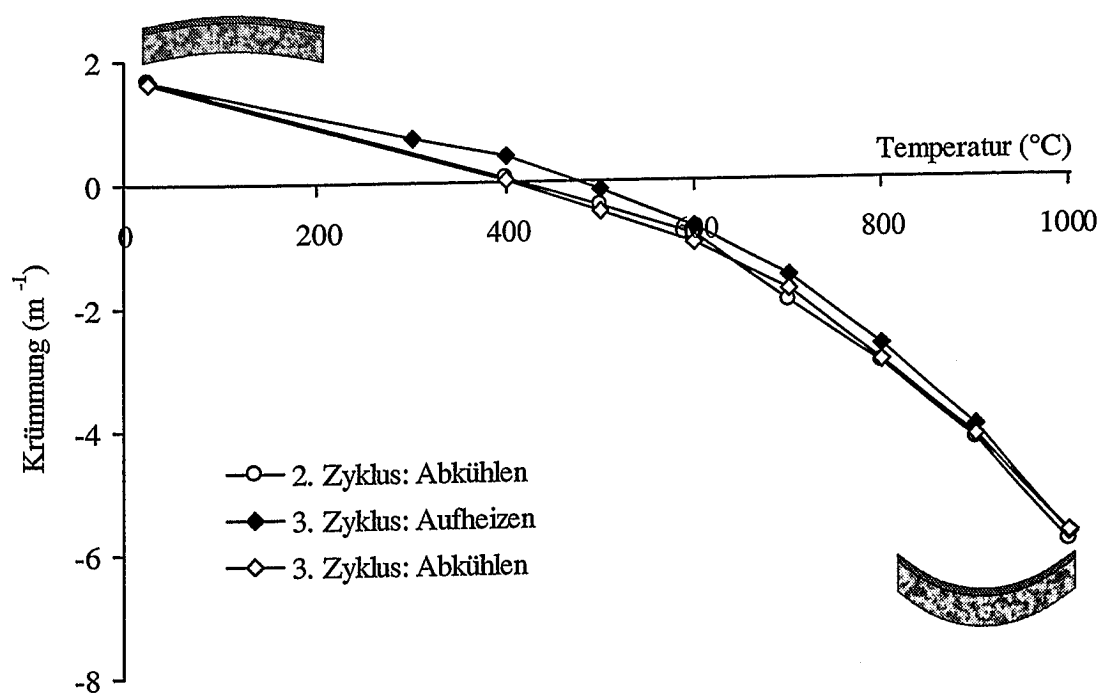


Abb. V.16: Krümmungsverlauf der Probe A.III.1 während des 2. und 3. thermischen Zyklus

Ein ähnliches Verhalten wird beim zweiten thermischen Zyklus beobachtet (Abb. V.15). Jedoch krümmt sich der Probenstreifen während des zweiten Aufheizens unerwartet stärker als beim ersten Zyklus, was auf mikrostrukturelle Veränderung eines der Materialien des Werkstoffverbundes hinweist. Am Ende des zweiten Aufheizens erreicht die Krümmung etwa $-7,2 \text{ m}^{-1}$. Nach zwei Stunden Auslagerungszeit bei 1000°C beträgt der Wert aber nur noch -6 m^{-1} . Genau wie während der ersten 1000°C Auslagerung liegt die Krümmungsänderung bei der zweiten Auslagerung damit bei etwa $-1,2 \text{ m}^{-1}$.

Nach dem zweiten Zyklus ist das Krümmungsverhalten reversibel, wie in Abb. V.16 zu sehen. Die Abkühlungskurve des zweiten Zyklus ist mit den Aufheiz- und Abkühlungskurven des dritten Zyklus deckungsgleich. Beim dritten Zyklus ist ein stabiler Zustand erreicht: die Krümmung des Probenstreifens bleibt durch die Wärmeauslagerung unverändert.

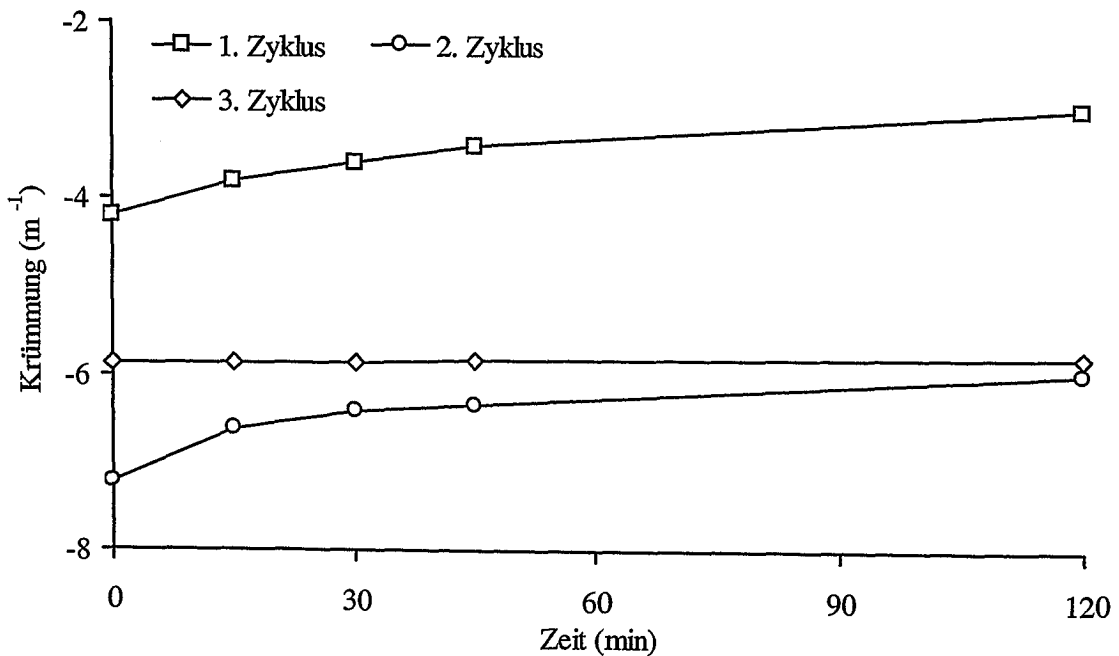


Abb. V.17: Krümmung bei 1000°C der Probe A.III.1 als Funktion der Auslagerungsdauer

Die Abnahme der Krümmung während der Auslagerungszeit bei 1000°C (Abb. V.17) kann durch verschiedenen anelastischen Vorgänge verursacht worden sein. Denkbar sind:

- Kriechen des Grundwerkstoffes,
- Relaxation der Spannungen in der Haftvermittlerschicht,
- Rißwachstum in der keramischen Deckschicht,
- Phasenumwandlung in einer der Schichten im Verbund, die mit einer Volumenänderung verbunden ist.

Ergebnisse aus Krümmungsmessungen an zweilagigen Systemen können zu einem besseren Verständnis des beobachteten Effekts beitragen.

Zweilagiger Verbund Grundwerkstoff/HVS

Der Krümmungsverlauf des zweilagigen Probenstreifens aus Grundwerkstoff und HVS (B.3) während der Auslagerungen bei 1000°C ist in Abb. V.18 als Funktion der Zeit dargestellt.

Bei 1000°C ist der Probenstreifen sehr stark zum Grundwerkstoff hin gebogen. Am Ende des ersten Aufheizens hat die Krümmung einen Wert von etwa $10,5 \text{ m}^{-1}$. Während der Wärmeauslage-

rung bei 1000°C ändert sich die Krümmung der zweilagigen Probe B.3. Im Gegensatz zum dreilagigen Probenstreifen nimmt die Krümmung mit der Zeit aber nicht ab sondern vielmehr zu. Nach zwei Stunden erreicht die Krümmung etwa $47,5 \text{ m}^{-1}$ und hat damit ihren Wert nahezu verfünffacht. Auf Grund dieser Zunahme während der ersten Auslagerung ist die Krümmung am Ende des zweiten Aufheizens noch höher ($53,5 \text{ m}^{-1}$). Die zweite Haltezeit ist ebenfalls mit einer Krümmungserhöhung, hier aber nur noch bis $72,8 \text{ m}^{-1}$ verbunden. Bei der dritten Wärmeauslagerung ändert sich die Krümmung kaum noch, was darauf hinweist, daß der durch Krümmungsänderungen beobachtete Vorgang nach zwei thermischen Zyklen – bzw. nach einer 4-stündigen Auslagerung bei 1000°C – abgeschlossen ist.

Die Erhöhung der Krümmung bei konstanter Temperatur weist eindeutig darauf hin, daß es sich hier nicht um einen Relaxationseffekt handelt, sondern wahrscheinlich um mikrostrukturelle Änderungen innerhalb einer der beiden Schichten. Eine zunehmende Krümmung in Richtung Grundwerkstoff bedeutet, daß die Haftvermittlerschicht sich bei konstanter Temperatur dehnt, oder daß der Grundwerkstoff schrumpft. Diese experimentellen Ergebnisse sind um so erstaunlicher, weil bei Hochtemperatur die HVS und der Grundwerkstoff wegen der Fehlanpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten unter Druck- bzw. Zugspannungen stehen (Absatz V.3.3). Die Krümmungszunahme kann nicht durch Relaxation oder Kriechen einer der metallischen Schichten erklärt werden. Es bleibt zunächst unklar auf welche metallische Schicht die Krümmungsänderungen bei konstanter Temperatur zurückzuführen sind. Klärung kann ein Experiment mit dem zweilagigen System HVS/WDS bringen. Findet eine ähnliche Änderung auch bei einer solchen Verbundkombination statt, ist es aber sehr wahrscheinlich, daß die Ni-CoCrAlY-Schicht den beobachteten Effekt verursacht.

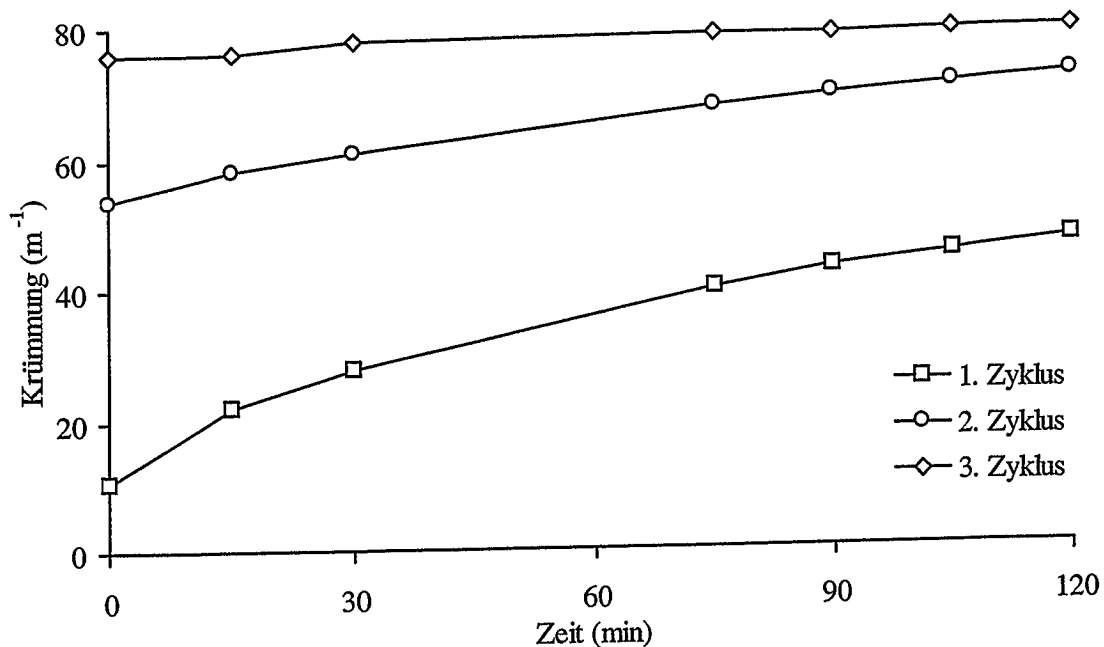


Abb. V.18: Krümmung bei 1000°C der Probe B.3 als Funktion der Auslagerungsdauer während drei Zyklen

Zweilagiger Verbund HVS/WDS

Abb. V.19, Abb. V.20 und Abb. V.21 zeigen den Krümmungsverlauf der zweilagigen Probe C aus HVS und WDS während drei thermischer Zyklen als Funktionen der Temperatur bzw. der Zeit.

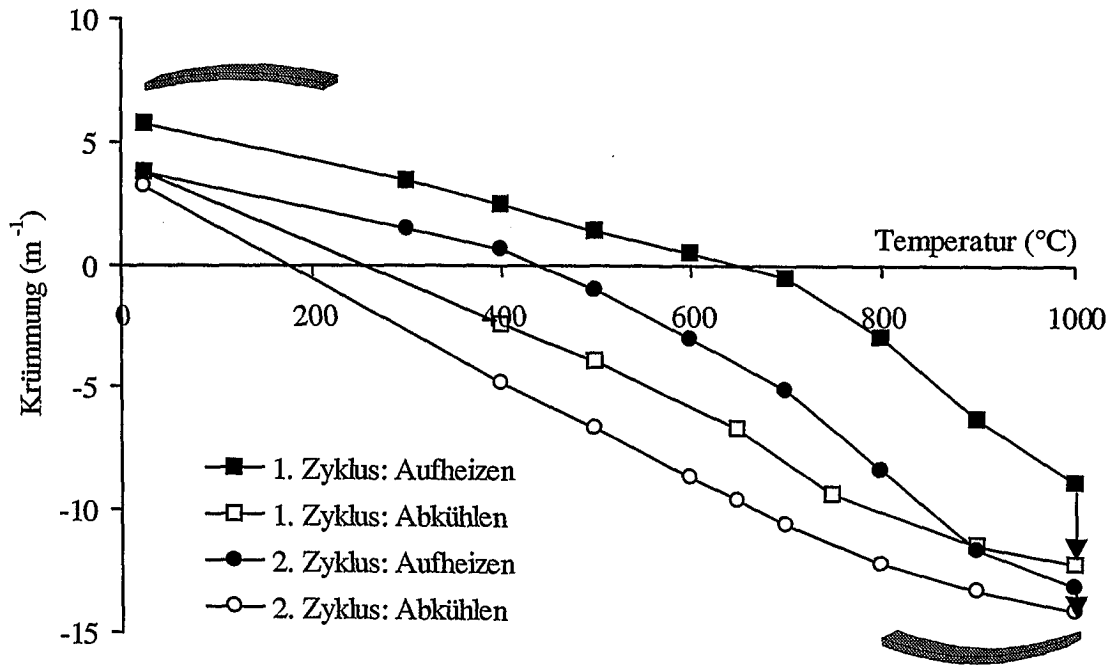


Abb. V.19: Krümmungsverlauf der Probe C während der zwei ersten thermischen Zyklen

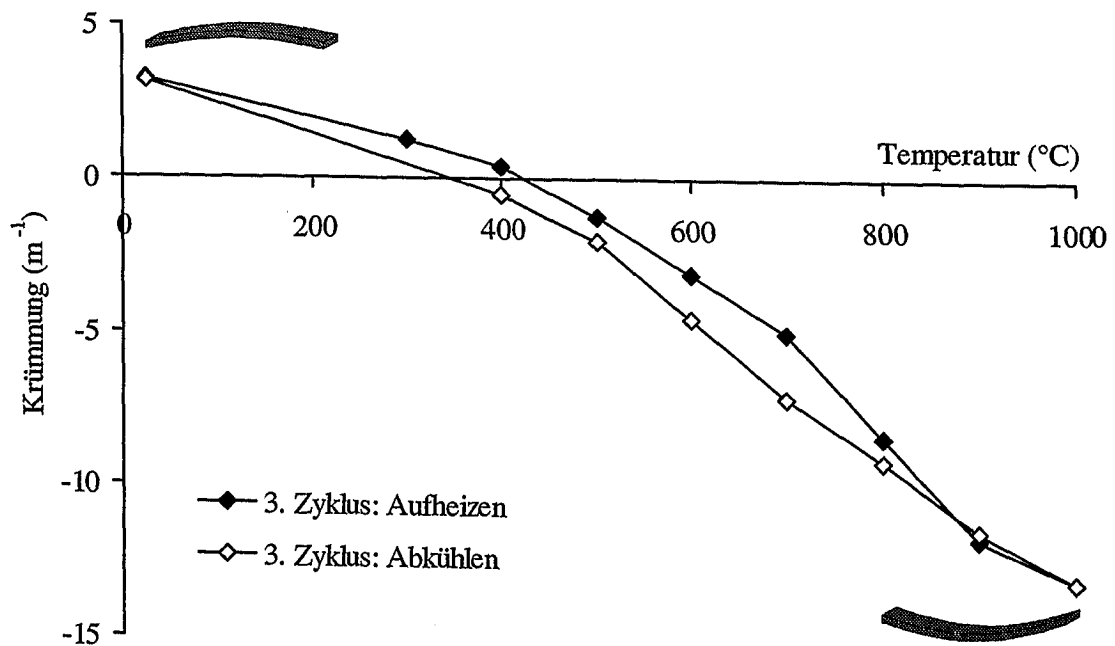


Abb. V.20: Krümmungsverlauf der Probe C während des 3. thermischen Zyklus

Nach der Ablösung von der Metallplatte ergibt sich ein Probenstreifen von etwa 400 μm Dicke, der zur HVS hin gebogen ist (Abb. V.19). Der Werkstoffverbund besteht aus zwei Materialien, die große Unterschiede in ihrem Wärmeausdehnungsverhalten zeigen. Mit steigender Temperatur dehnt sich die MCrAlY-Schicht um den Faktor 1,5 schneller aus als die WDS. Das hat zur Folge, daß die Probe sich stark in Richtung WDS biegt (Abb. V.19). Bei 1000°C nimmt die Krümmung in Richtung WDS stark zu, von etwa $-8,7 \text{ m}^{-1}$ bis zu -12 m^{-1} während der ersten Wärmeauslagerung (Abb. V.21). Dieser Krümmungsunterschied wirkt sich auf dem RT-Wert nach Abkühlen aus. Bei der zweiten Auslagerung bei 1000°C wird ebenso eine Erhöhung der Krümmung in Richtung WDS, jedoch um einen geringeren Betrag, beobachtet (Abb. V.21). Während des dritten thermischen Zyklus zeigt der Probenstreifen ein reversibles Krümmungsverhalten (Abb. V.20). Die Krümmung bei der dritten Haltezeit bleibt stabil (Abb. V.21).

Durch einfache geometrische Überlegungen kann man schließen, daß die Zunahme der Krümmung bei 1000°C mit einer Schrumpfung der keramischen WDS bzw. Dehnung der metallischen HVS verbunden sein muß. Wie im vorherigen Abschnitt können diese Krümmungsänderungen nicht mit Relaxationsvorgängen in Verbindung gebracht werden, da bei Hochtemperatur die WDS unter Zugspannung steht und die HVS unter Druckspannung.

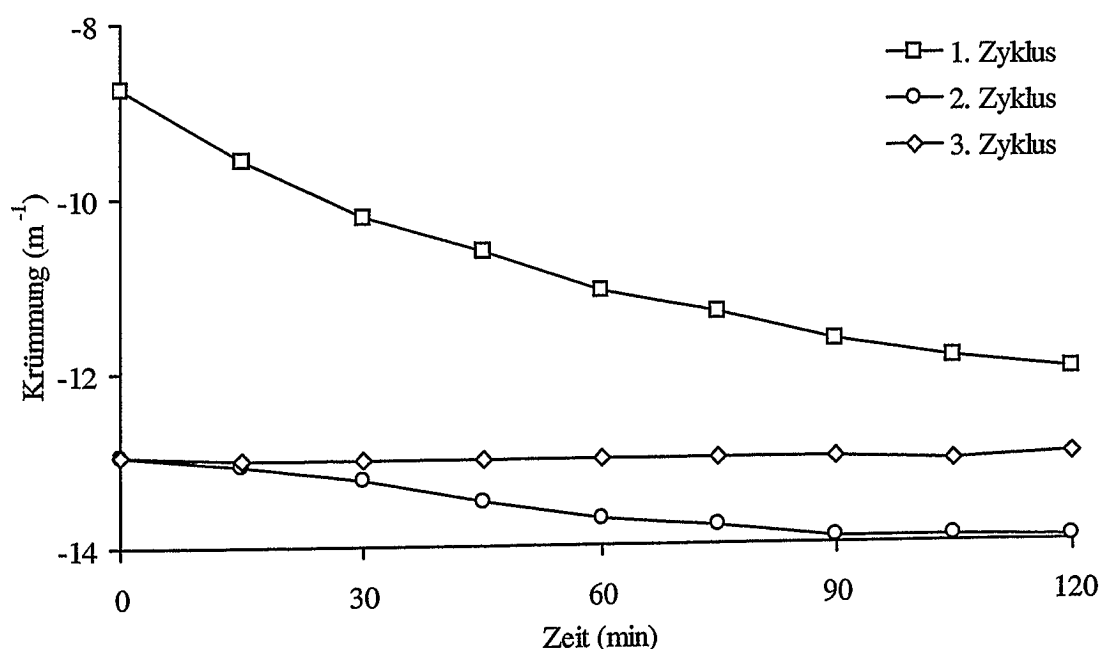


Abb. V.21: Krümmung bei 1000°C der Probe C als Funktion der Auslagerungsdauer während drei Zyklen

Während der thermischen Auslagerung zeigten die Probenstreifen des dreilagigen Systems und der zweilagigen Systeme Grundwerkstoff/HVS sowie HVS/WDS eine Veränderung der Krümmung. In beiden 2-Schichtsystemen kann ein Relaxationsvorgang für die Krümmungsänderung nicht herangezogen werden, da es sich um eine Krümmungszunahme handelt (Abb. V.18 und Abb. V.21). Ab- und Zunahmen der Krümmung können aber konsistent mit einer Dehnung der metallischen Haftvermittlerschicht erklärt werden.

Der nächste Abschnitt soll das beobachtete Krümmungsverhalten der Verbundproben mit der Mikrostruktur in Verbindung setzen.

V.2.2 Mikrostruktur während und nach dem Temperaturzyklus

V.2.2.1 In situ Beobachtungen

Abb. V.23 zeigt Aufnahmen eines dreilagigen Probenstreifens, die mit dem Beobachtungssystem bei RT im polierten Zustand, bei 630°C, 720°C, 750°C und 830°C und nach dem Abkühlen auf RT in-situ aufgenommen wurden. Die Aufnahmen illustrieren insbesondere die Oxidation der NiCoCrAlY- und IN 792-Legierungen. Zwischen RT (Abb. V.23-a) und 630°C (Abb. V.23-b) weisen die Oberflächen von Grundwerkstoff und HVS keine nennenswerte Oxidschicht auf. Die ersten Änderungen werden bei 720°C im Grundwerkstoff beobachtet (Abb. V.23-c), wobei die Oxidation inhomogen ist. Die Carbidauscheidungen der Nickelbasis-Superlegierung oxidieren vor der Matrix, deren Oxidation sich erst bei 750°C bemerkbar macht (Abb. V.23-d). Bei 750°C verdunkelt sich auch die Oberfläche der MCrAlY-Legierung und bei 830°C hat sich auf beiden metallischen Werkstoffen eine dünne Oxidschicht gebildet (Abb. V.23-e). Abb. V.23-f zeigt den Werkstoffverbund bei RT nach dem thermischen Zyklus bis 1000°C.

Wegen der in Abb. V.23 illustrierten Kontraständerungen ist es notwendig nach jedem Temperaturschritt die Abbildungsverhältnisse des Beobachtungssystems zu ändern. Die metallischen Flächen, die im polierten Zustand das Licht am besten reflektieren, verdunkeln sich mit der Oxidation. Die keramische Deckschicht wirkt dann als die hellste Schicht des Werkstoffverbundes. Da stets ein Kontrast zwischen den metallischen Lagen und der Keramik gegeben ist, wenn auch mit sich umkehrenden Verhältnissen, wurde die Grenzfläche zwischen WDS und HVS für alle Krümmungsmessungen herangezogen.

V.2.2.2 Mikrostruktur des WDS-Systems vor und nach thermischer Auslagerung

Keramische Deckschicht

In Abb. V.22 ist die Mikrostruktur der plasmagespritzten keramischen Deckschicht im Ausgangszustand und nach drei thermischen Zyklen bis 1000°C abgebildet.

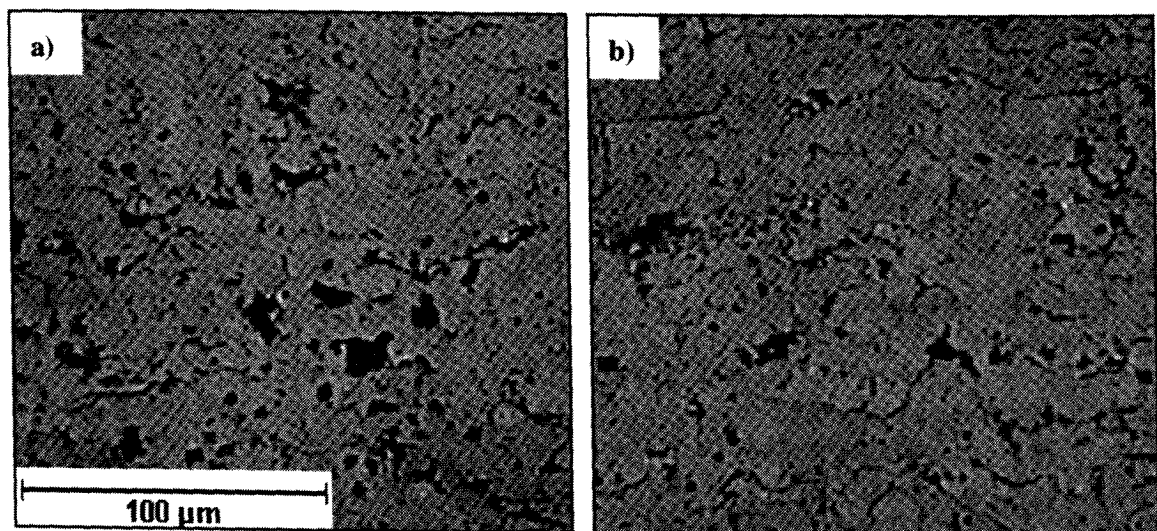


Abb. V.22: Lichtmikroskopische Aufnahmen a) einer WDS im Ausgangszustand und b) einer anderen WDS nach drei thermischen Zyklen bis 1000°C mit jeweils zweistündiger Haltezeit

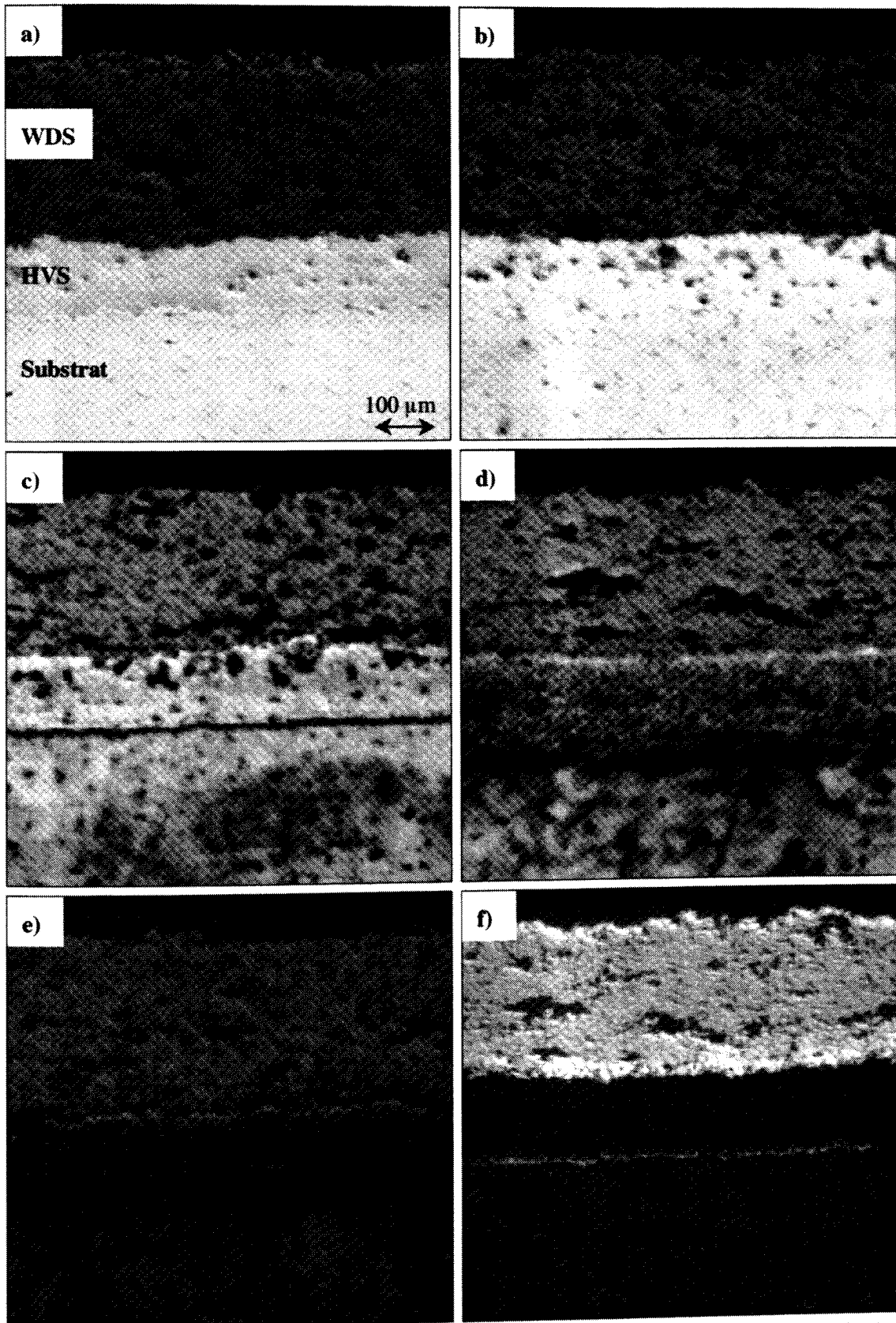


Abb. V.23: In-situ Aufnahmen des WDS-Systems bei a) RT, b) 630°C, c) 720°C, d) 750°C, e) 830 °C und f) RT nach thermischem Zyklus (Aufheizrate 8°C/min)

Während der thermischen Auslagerung der Probenstreifen sind keine makroskopischen Risse in der $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Schicht entstanden. Vielmehr scheint die Defektdichte beim Vergleich der beiden Aufnahmen in Abb. V.22 etwas reduziert. Die Mikrostruktur der plasmagespritzten Keramik bleibt jedoch noch sehr defektreich.

Probe A.II.2 ist der einzige Probenstreifen, der nach der Wärmeauslagerung Makrorisse aufweist. Bei Raumtemperatur nach dem thermischen Zyklus werden Risse in der keramischen Deckschicht beobachtet, die von der Keramik-Oberfläche in Richtung Haftvermittlerschicht gewachsen sind (Abb. V.25). In senkrechter Richtung haben die Makrorisse zwei Drittel der Wärmedämmschicht durchquert. Ihr weiterer Verlauf erstreckt sich parallel zur Grenzfläche mit der Haftvermittlerschicht, wie in der Aufnahme Abb. V.25-a illustriert. Wenn große Poren vorhanden sind, scheint das Wachstum der Risse blockiert zu sein (Abb. V.25-b).

NiCoCrAlY-Haftvermittlerschicht

Die Mikrostruktur der NiCoCrAlY-Haftvermittlerschicht wurde vor und nach thermischer Auslagerung untersucht. Auf den lichtmikroskopischen und REM Aufnahmen in Abb. V.24 und Abb. V.26 ist die komplexe mehrphasige Mikrostruktur der NiCoCrAlY-Legierung zu erkennen.

Nach der thermischen Auslagerung weist die NiCoCrAlY-Legierung ein homogeneres Gefüge mit größeren Ausscheidungen auf (Abb. V.24). Insbesondere erscheint die (γ/γ') -Phase nach der Wärmebehandlung homogener. Durch quantitative Bildauswertung der REM-Aufnahmen konnte der Anteil der γ/γ' (grauen), β (schwarzen) und α/σ (weißen) Phasen vor den drei thermischen Zyklen auf 30 %, 45 % und 25 % abgeschätzt werden und nach der zyklischen Beanspruchung 5 %, 50 % und 15 % (Abb. V.26).

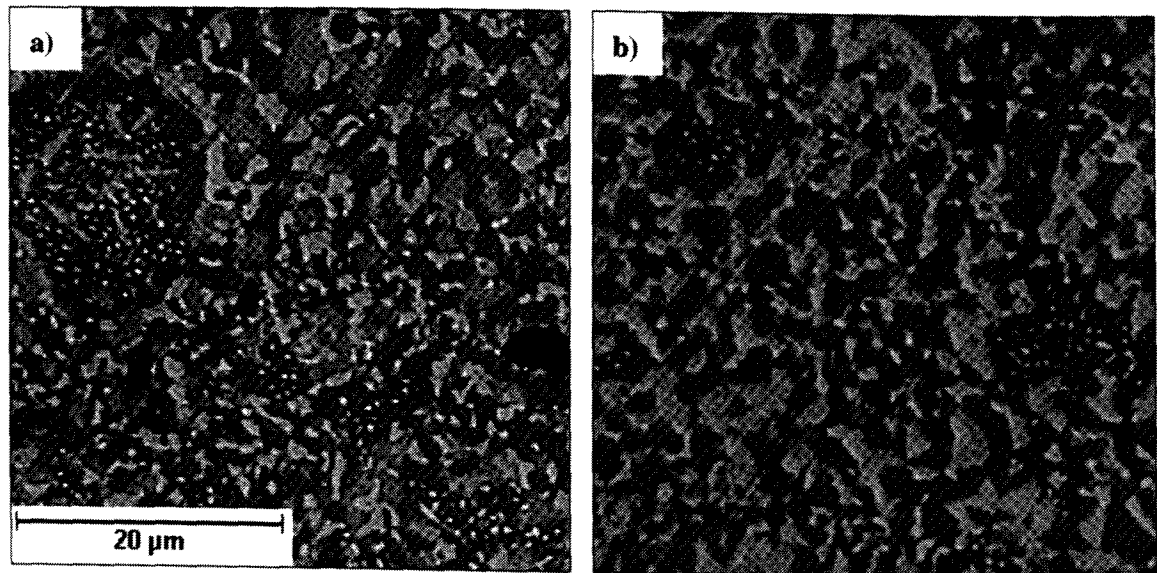


Abb. V.24: Lichtmikroskopische Aufnahmen der HVS a) im Ausgangszustand und b) nach drei Temperaturzyklen

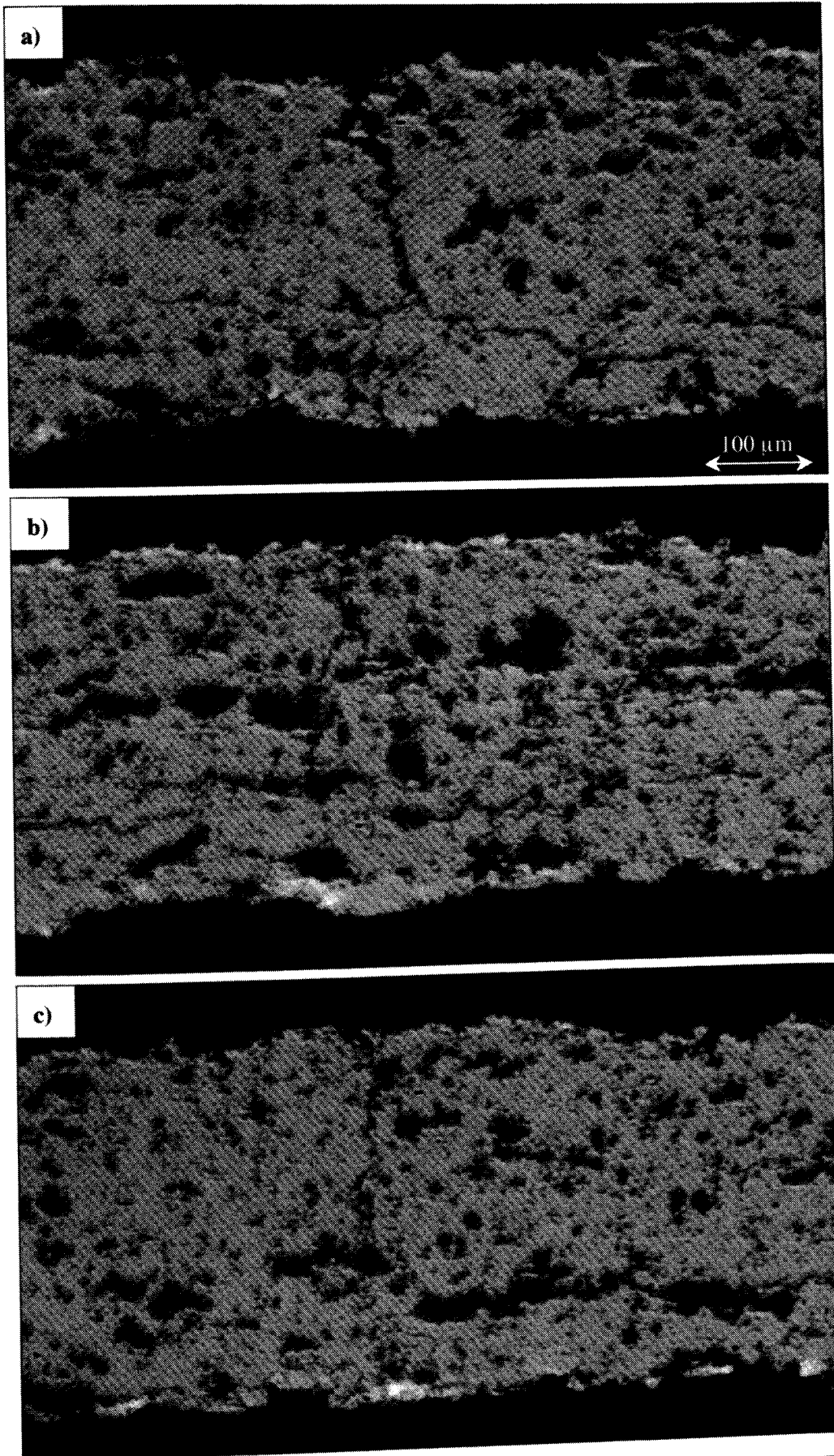


Abb. V.25: Riß in der keramischen Deckschicht der Probe A.II.2 nach dem thermischen Zyklus

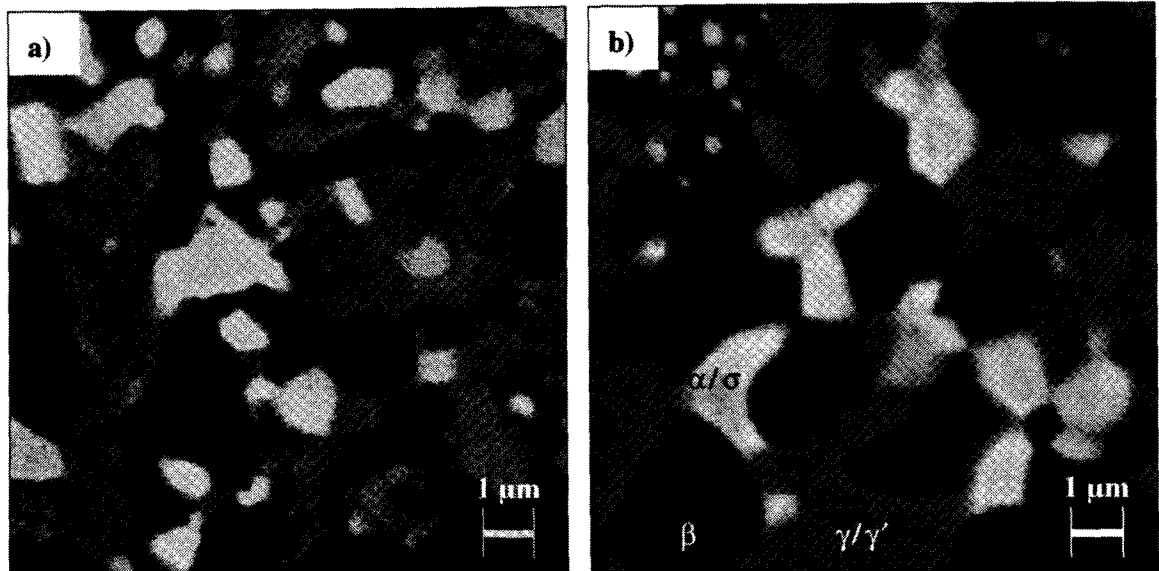


Abb. V.26: REM-Aufnahmen der HVS a) im Ausgangszustand und b) nach drei Temperaturzyklen

Während der Hochtemperaturauslagerung bildet sich auf der NiCoCrAlY-Legierung eine Oxidschicht aus Al_2O_3 , die als TGO (thermally grown oxide) bezeichnet wird. In Abb. V.27 ist eine REM-Aufnahme der Bruchfläche eines WDS-Systems abgebildet.

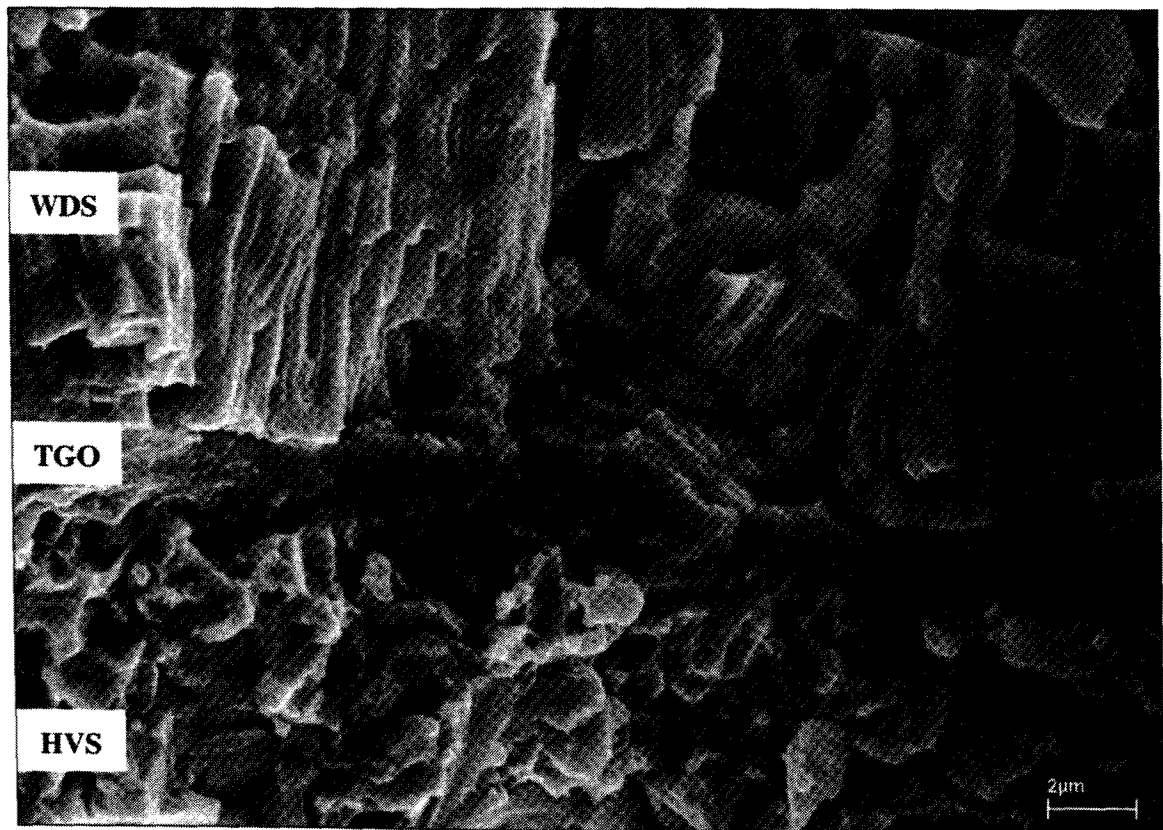


Abb. V.27: REM-Aufnahmen der Bruchfläche eines WDS-Systems nach 6 Stunden Auslagerung bei 1000°C

Die in Abb. V.27 dargestellte Probe wurde 6 Stunden bei 1000°C in Luft ausgelagert. Während der thermischen Auslagerung ist eine dünne, gleichmäßige Al_2O_3 -Schicht von etwa 2 μm auf der Oberfläche der NiCoCrAlY-Legierung gewachsen. Im Grenzflächenbereich sind zwischen TGO/HVS sowie TGO/WDS keine signifikanten Ablöseerscheinungen der Keramik zu beobachten.

Der untere Teil der Abb. V.27 zeigt die verformungsarme Bruchfläche der NiCoCrAlY-Haftvermittlerschicht und bestätigt die Vorstellung, daß die HVS bei Raumtemperatur spröde ist.

In Abb. V.28 sind lichtmikroskopische Aufnahmen des Grenzbereiches zwischen keramischer WDS und Haftvermittlerschicht im Ausgangszustand und nach drei Zyklen bis 1000°C dargestellt. Die Proben wurden zur Verdeutlichung der Phasen kurz geätzt.

Durch das Wachstum der Al_2O_3 -Oxidschicht verarmt der Grenzbereich der NiCoCrAlY-Legierung an Aluminium (Abb. V.28-b). Da das Aluminium hauptsächlich in der β -Phase vorhanden ist (Abb. V.8), besteht die verarmte Zone aus der γ -Matrixphase.

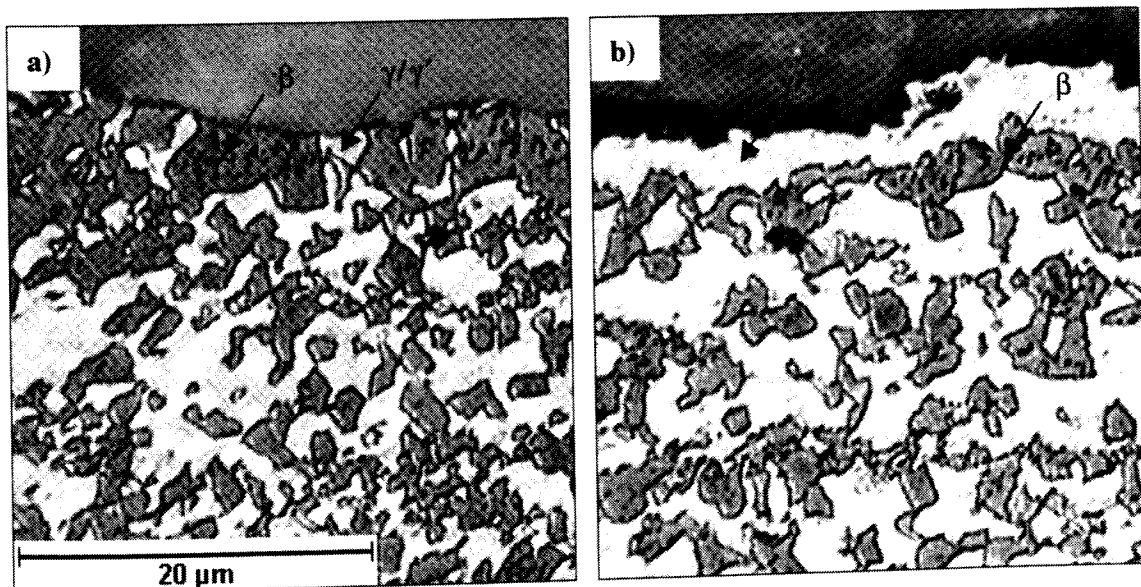


Abb. V.28: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Grenzfläche zwischen HVS und Grundwerkstoff
a) im Ausgangszustand und b) nach drei thermischen Zyklen bis 1000°C

V.2.3 Thermomechanische Eigenschaften der WDS im Verbund

Die thermomechanischen Eigenschaften der YSZ-Schicht im Verbund werden in diesem Abschnitt gemäß der im Absatz III.2.1 vorgestellten Krümmungsmethode berechnet. Dabei werden die experimentellen Krümmungen von dreilagigen Wärmedämmschichtsystemen verwendet.

In Tab. V.1 sind die für die Modellierung verwendeten thermomechanischen Eigenschaften der NiCoCrAlY- und IN 792-Legierungen aufgelistet. Für den polykristallinen Grundwerkstoff wird ein Mittelwert der biaxialen Elastizitätsmoduli $E/(1-\nu)$ der stengelkristallinen Legierung IN 792 DS in lateraler und transversaler Richtung verwendet (Tab. III.5 und III.6).

Temperatur (°C)		RT	200	400	600	800	1000
NiCoCrAlY	E/(1-ν) (GPa) (Abb. III.2)	271	262	250	235	217	196
	α (10 ⁻⁶ /K) (Gleichung III.1)	α = 12,36 + 3,66 · 10 ⁻³ T - 2,74 · 10 ⁻⁶ T ² + 4,77 · 10 ⁻⁹ T ³					
IN 792	E/(1-ν) (GPa) (Tab. III.6)	228	215	204	191	173	154
	α (10 ⁻⁶ /K) (Tab. III.5)	α = 9,81 + 1,29 · 10 ⁻² T - 1,93 · 10 ⁻⁵ T ² + 1,24 · 10 ⁻⁸ T ³					

Tab. V.1: Verwendete thermomechanische Eigenschaften der MCrAlY- und IN 792-Legierungen
[Stamm 1999, Quadakkers 2000, Cost 1993]

Im Absatz V.2.1 wurde der Krümmungsverlauf von sieben dreilagigen Probenstreifen als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Probenstreifen zeigten einen regelmäßigen Krümmungsverlauf innerhalb der in Tab. V.2 aufgelisteten Temperaturintervallen. Bis 600°C ist ein elastisches Verhalten in allen Verbundschichten gegeben. Bei bestimmten Proben kann der Krümmungsverlauf bei höheren Temperaturen durch die Annahme elastisches Verhalten beschrieben werden.

Probenstreifen	Elastisches Verhalten	Bestimmung von E' und α	Bestimmung von E'
Probe A.I.1	RT – 1000°C		RT – 1000°C
Probe A.I.2	RT – 600°C	RT – 600°C	RT – 600°C
Probe A.I.3	RT – 600°C		RT – 600°C
Probe A.II.1	RT – 1000°C		RT – 1000°C
Probe A.II.2	RT – 800°C	RT – 800°C	RT – 800°C
Probe A.III.1	RT – 1000°C		RT – 1000°C
Probe A.III.2	RT – 1000°C	RT – 1000°	RT – 1000°C

Tab. V.2: Berücksichtigte Temperaturintervalle zur Bestimmung von E' und α

V.2.3.1 Bestimmung von E' und α

Die gleichzeitige Bestimmung von Elastizitätsmodul und Ausdehnungskoeffizient beruht auf der bereits in Kapitel III vorgestellten Methode. Bei gegebener Krümmung stehen E' - und α -Werte in funktionalem Zusammenhang (Gleichung III.3). Mit Gleichung III.3 kann eine Reihe von Kombinationen von E' - und α -Werten der untersuchten Schicht für eine bestimmte Probengeometrie berechnet werden. Wird dieser Vorgang mit mindestens zwei Proben unterschiedlicher Schichtdickenverhältnisse wiederholt, so führt das im idealen Fall zu einem einzigen Paar für E' und α -Wert, das die Eigenschaft der WDS repräsentiert (Abb. III.6). Biaxialer Elastizitätsmodul und Ausdehnungskoeffizienten der Keramik werden bis 600°C berechnet.

In Abb. V.29 sind die potentiellen Elastizitätsmoduli und Ausdehnungskoeffizienten der ZrO₂-Schicht für die Werkstoffverbunde vom Typ A.I bei RT, 300, 400, 500 und 600°C abgebildet. Die Variation der E' -Werte wurde zwischen 20 und 80 GPa und die der α -Werte zwischen 8 und 12 · 10⁻⁶/K gewählt. Die für die Probenstreifen A.I.1 und A.I.2 berechneten Kurven zeigen bei jeder Temperatur einen Schnittpunkt im gewählten Intervall. Die $E' = f(\alpha)$ Kurven der dünnsten Probe A.I.3 und der dicksten Probe A.I.1 schneiden sich allerdings in diesem Intervall nicht. Dies beruht darauf, daß der Elastizitätsmodul und der Ausdehnungskoeffizient der keramischen Deckschicht einen zunehmenden Einfluß auf die Krümmung ausüben, je dünner die

gesamte Probendicke wird. Andersherum ist die Auswirkung eines Fehlers der Krümmungsmessung auf die $E' = f(\alpha)$ Kurve in der dünnen Probe A.I.3 viel stärker als in den dickeren Probenstreifen. Aus diesem Grund werden nachfolgend nur die zwei dicksten Probenstreifen zur Bestimmung der thermomechanischen Eigenschaften der Deckschicht herangezogen.

Aus den Schnittpunkten in Abb. V.29 ist der temperaturabhängige Verlauf von E' und α zu entnehmen. Die resultierenden Werte für E' und α der ZrO_2 -WDS sind in Abb. V.30 dargestellt. Bei 300°C wird ein biaxialer Elastizitätsmodul von $E' = 54$ GPa berechnet (Abb. V.30-a). Der biaxiale E-Modul nimmt mit der Temperatur stetig ab und erreicht bei 600°C nur etwa 72 % des 300°C-Wertes. Verwendet man eine Querkontraktionszahl von $\nu = 0,25$, so ergibt sich ein E-Modul von $E = 41$ GPa bei 300°C und $E = 29$ GPa bei 600°C. Der 300°C-Wert stimmt mit den für 300°C extrapolierten Ergebnissen der Doppelring-Versuche einer freistehenden Schicht gut überein (Abb. V.5). Die Abnahme zwischen 300 und 600°C ist jedoch im Verbund deutlich stärker als diejenige im freistehenden Zustand.

Für die Auswertung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde angenommen, daß α innerhalb eines Temperaturschrittes konstant bleibt. So steigen die α -Werte stufenweise von $\alpha = 9,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ zwischen RT und 300°C auf $\alpha = 10,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ zwischen 500 und 600°C.

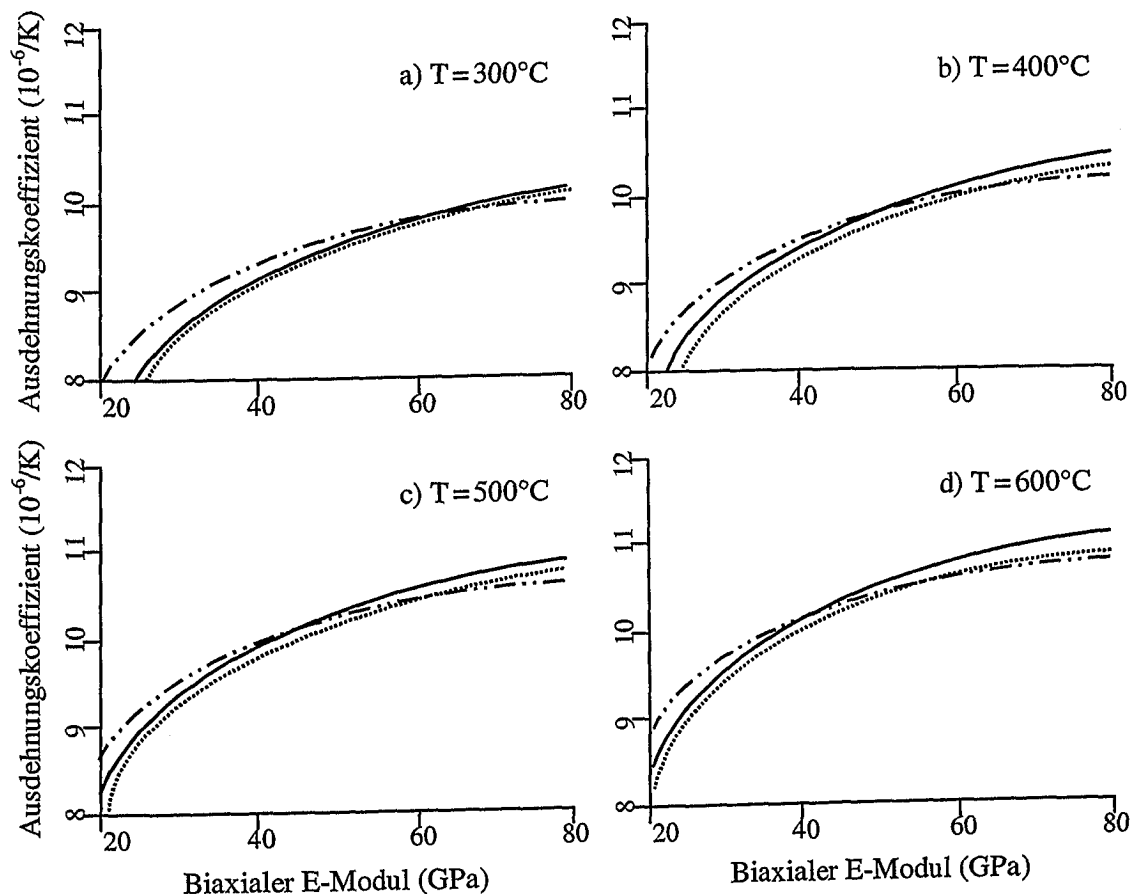


Abb. V.29: Mögliche E' - und α -Werte der plasmagespritzten keramischen Wärmedämmschicht in den Probenstreifen (---) A.I.1, (—) A.I.2 und (- · - ·) A.I.3

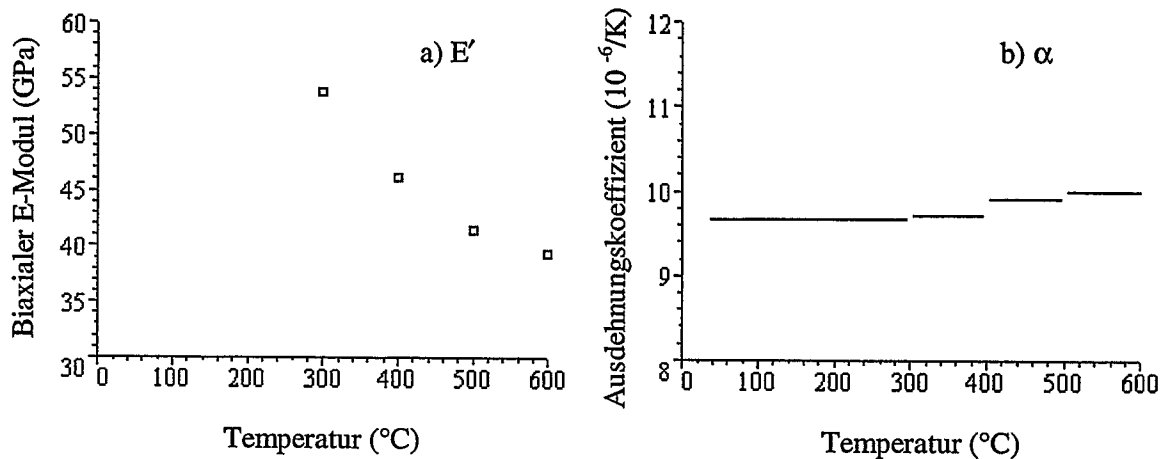


Abb. V.30: Temperaturabhängige Verläufe des a) biaxialen Elastizitätsmoduls und b) Wärmeausdehnungskoeffizienten der keramischen Wärmedämmschicht

Das gleiche Auswertverfahren wurde bei den Probenstreifen der Typen A.II und A.III eingesetzt (Abb. V.31 und Abb. V.32).

Wie in Abb. V.31 illustriert, verlaufen aber die $E' = f(\alpha)$ Kurven der Proben A.II.1 und A.II.2 nahezu parallel innerhalb des gewählten Intervalls, so daß sich keinen Schnittpunkt ergibt. Bei den Probenstreifen vom Typ A.III werden physikalisch mögliche E' - und α -Werte nur bis 400°C ermittelt (Abb. V.32-a und b). Ab 500°C schneiden sich zwar auch die $E' = f(\alpha)$ Kurven, dies jedoch bei so geringen Werten, daß diese für die keramische Schicht kaum in Frage kommen können (Abb. V.32-c und d). Bei 300 und 400°C ergeben sich $E' = 72$ bzw. 67 GPa und α -Werte von $9,8 \cdot 10^{-6}/K$ zwischen RT und 300°C bzw. $10,0 \cdot 10^{-6}/K$ zwischen 300 und 400°C. Damit liegen die biaxialen E-Moduli etwas über den in Abb. V.30 aufgetragenen Werten. Die Verläufe des Wärmeausdehnungskoeffizienten stimmen jedoch gut miteinander überein.

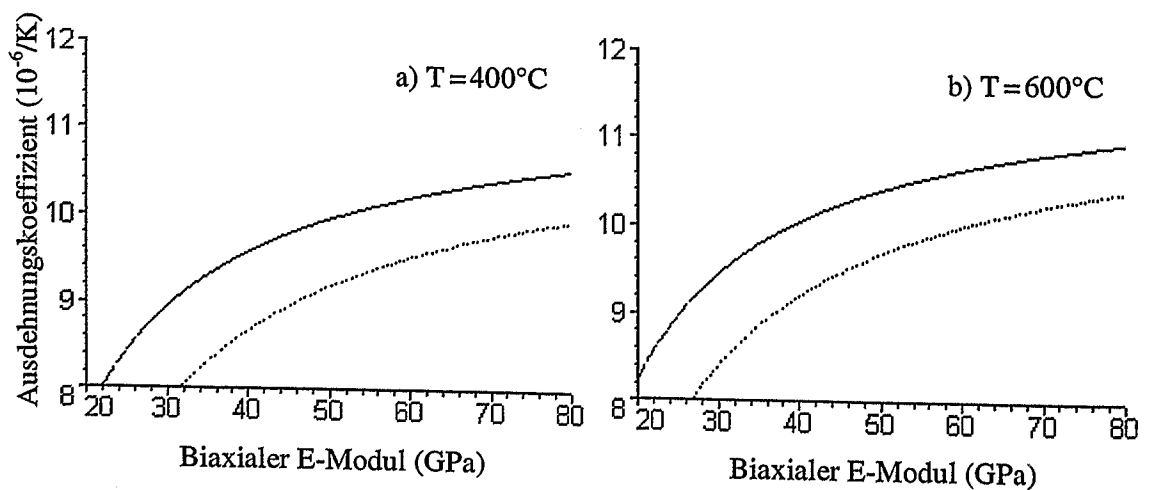


Abb. V.31: Mögliche E' - und α -Werte der plasmagespritzten keramischen Wärmedämmschicht in den Probenstreifen A.II.1 und A.II.2 bei a) 400°C und b) 600°C

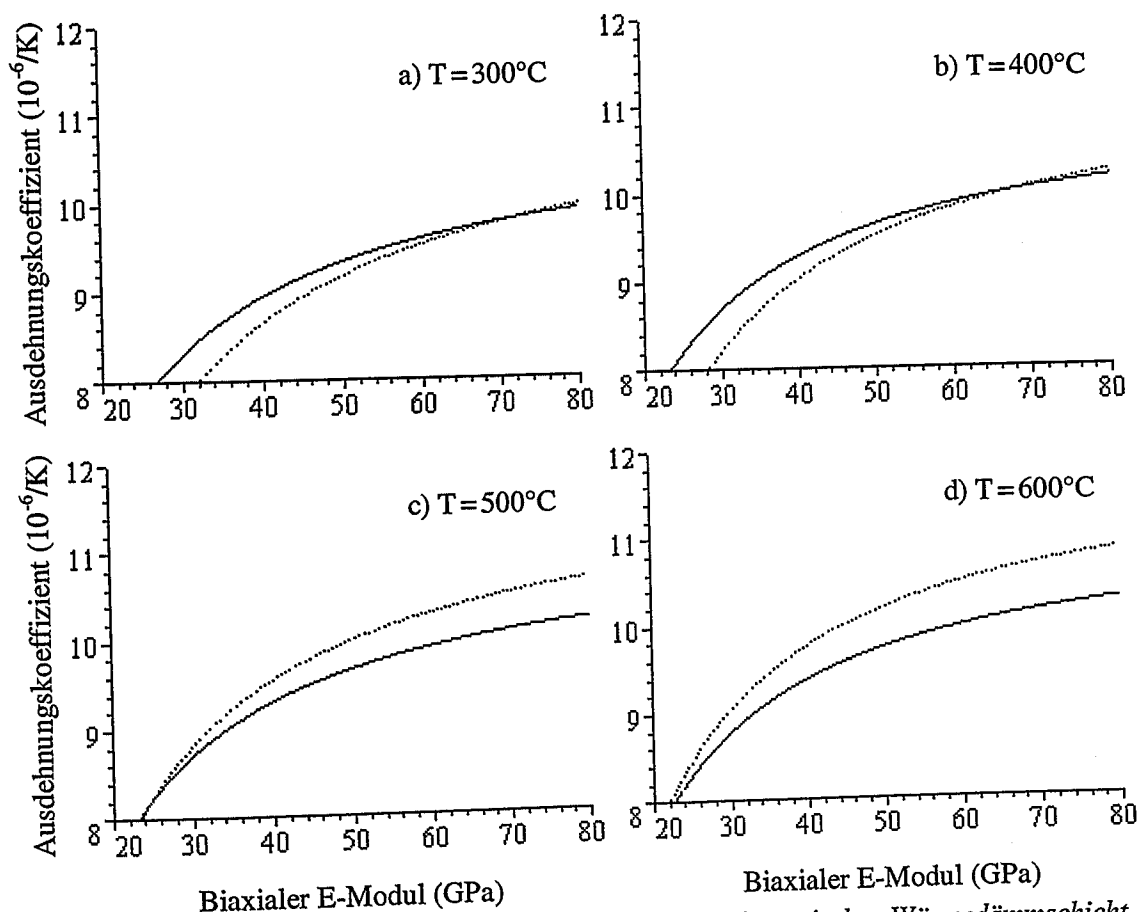


Abb. V.32: Mögliche E' - und α -Werte der plasmagespritzten keramischen Wärmedämmschicht in den Probenstreifen A.III.1 und A.III.2 bei a) 300°C, b) 400°C, c) 500 und d) 600°C

Die gleichzeitige Bestimmung des E-Moduls und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist offensichtlich für die Proben A.II und die Proben A.III nur bis 400°C mit der in dieser Arbeit entwickelten Krümmungsanalyse möglich. Eine experimentell belegbare Erklärung steht noch aus. Vermutlich sind aber die Ursachen in den Bearbeitungsspannungen zu suchen, die in den Probenstreifen A.II.2 und A.III.1 bereits bei RT Krümmungen in Richtung WDS verursachten (Abb. V.12 und Abb. V.13). Der Einfluß von zusätzlichen Bearbeitungsspannungen ist in dem Krümmungsmodell nicht berücksichtigt.

V.2.3.2 Bestimmung des E-Moduls

In Abb. V.33 sind temperaturabhängige Werte des E-Moduls aufgetragen, die aus den Krümmungen der dreilagigen Probenstreifen der Typen A.I, A.II und A.III berechnet wurden. Da der Wärmeausdehnungskoeffizient der plasmagespritzten Deckschicht an freistehenden Schichten ermittelt wurde (Gleichung V.1), kann die Krümmung eines einzelnen Probenstreifens verwendet werden, um den biaxialen Elastizitätsmodul der Keramik zu berechnen. Der Fehler, der dabei auftritt, ist viel geringer als bei einer gleichzeitigen Bestimmung von Elastizitätsmodul und Wärmeausdehnungskoeffizient. Gemäß Gleichung IV.11 ist der E-Modul der keramischen WDS als Funktion der Krümmung und der geometrischen und thermomechanischen Eigenschaften der Materialien für jede Probe eindeutig bestimmt.

Die Berechnungen beziehen sich auf die in Tab. V.2 aufgelisteten Temperaturintervalle. Die Streuung der berechneten Werte ist relativ groß, jedoch typisch für plasmagespritzte keramische Schichten (Abb. II.17). Bei 300°C variieren die berechneten Werte des biaxialen Elastizitätsmoduls zwischen 42 und 55 GPa, wobei ein Mittelwert von $E' \approx 48$ GPa berechnet wird. Bis 600°C nimmt der biaxiale E-Modul mit steigender Temperatur stetig ab und bleibt zwischen 600 und 1000°C konstant bei etwa $E' \approx 38$ GPa. Mit Mittelwerten von $E \approx 36$ GPa bei 300°C und von $E \approx 29$ GPa bei 1000°C liegt der Elastizitätsmodul der keramischen Wärmedämmschicht im Verbund um etwa 20 % unter den Werten, die an freistehenden Schichten gemessen wurden (Abb. V.5).

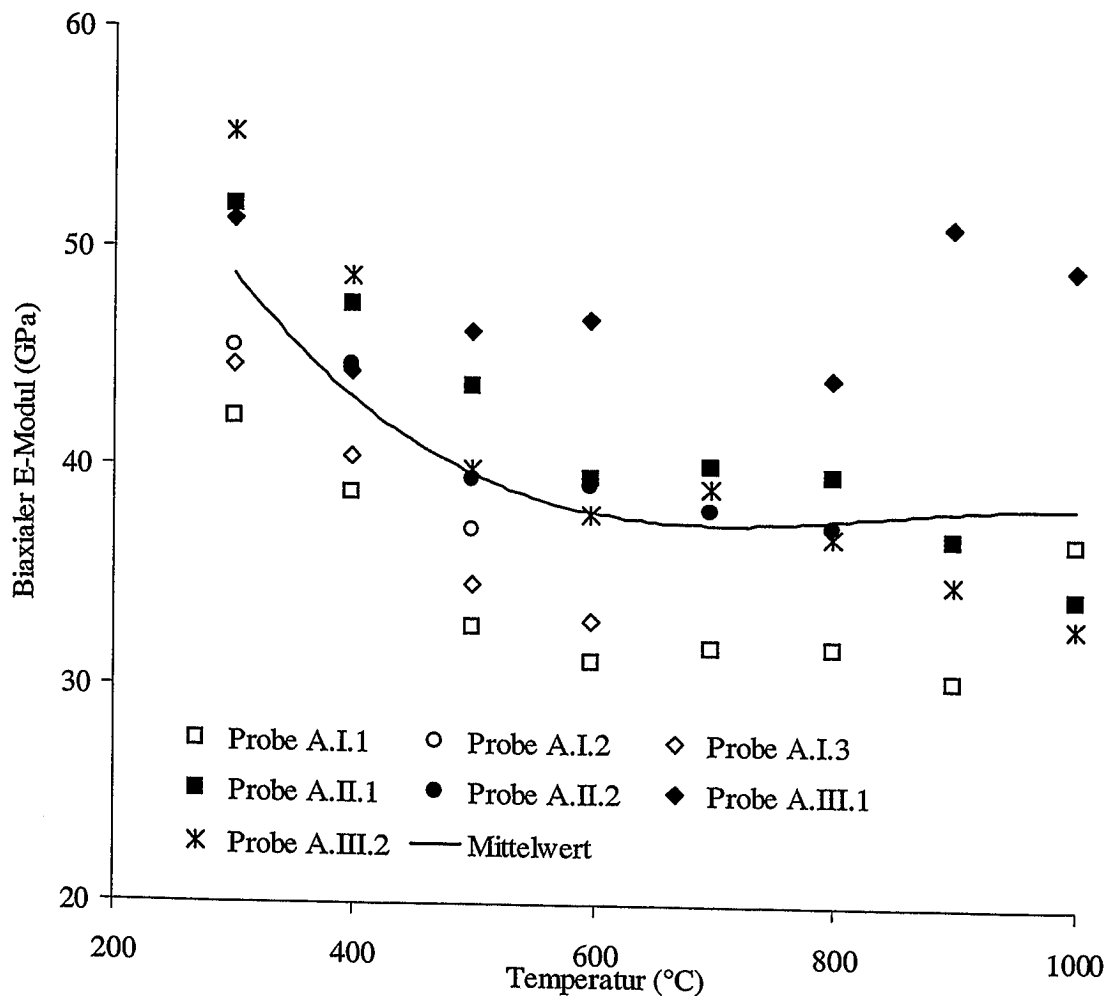


Abb. V.33: Biaxialer E-Modul der Y-PSZ im Verbund

V.2.4 Spannungen im Werkstoffverbund

Für die Spannungsberechnungen wurden die in Tab. V.3 aufgelisteten thermomechanischen Eigenschaften der keramischen Deckschicht verwendet. Die E-Moduli bei hohen Temperaturen sind Mittelwerte aus den in Abb. V.33 dargestellten Werten.

Temperatur (°C)	RT	300	400	600	800	1000
E/(1-ν) (GPa) (Abb. V.33)	61*	48	44	38	38	38
α (10 ⁻⁶ /K) (Abb. V.6)	$\alpha^* = 9,10 + 1,75 \cdot 10^{-3} T - 1,58 \cdot 10^{-18} T^2 - 1,69 \cdot 10^{-21} T^3$					

*: Gemessen an freistehenden Schichten

Tab. V.3: Thermomechanische Eigenschaften der YPSZ-Wärmedämmschicht, die für die Berechnungen benutzt wurden

In den drei nächsten Abbildungen sind theoretische und experimentelle Krümmungsverläufe der Probenstreifen der Typen A.I, A.II und A.III als Funktion der Temperatur dargestellt.

Die theoretische Krümmung wurde gemäß Gleichung IV.11 berechnet. Für die Berechnung der theoretischen Krümmungskurve wurde für die Hochtemperatur-Elastizitätsmodulswerte der keramischen Deckschicht einen Mittelwert aus den für jeden Probenstreifen berechneten E-Moduli verwendet (Tab. V.3). Abb. V.33 zeigt aber, daß die E-Moduli der Proben A.II.2 und A.III.2 besonders nah an der mittleren Kurve stehen, wenn die Werte der Proben A.I.1 und A.III.1 den größten Abstand zu den Mittelwerten zeigen. Aus diesem Grund stimmen die experimentellen und die theoretischen Kurven der Proben A.II.2 (Abb. V.35) und A.III.2 (Abb. V.1) besonders gut überein und diejenigen der Proben A.I.1 (Abb. V.34) und A.III.1 (Abb. V.36) etwas weniger.

Theoretische und experimentelle Krümmungswerte stimmen gut überein, solange ein elastisches Verhalten der Verbundschichten gegeben ist. Bis 600°C ist dies für alle Proben der Fall. Ab 600°C bleiben die Proben A.I.2 und A.I.3 eben, was gemäß Abb. V.34 eine deutliche Abweichung vom elastischen Verhalten ist. Die bei der Probe A.II.2 beobachtete Abnahme der Krümmung bei Temperaturen oberhalb von 800°C kann ebenfalls mit elastischen Betrachtungen nicht begründet werden (Abb. V.35).

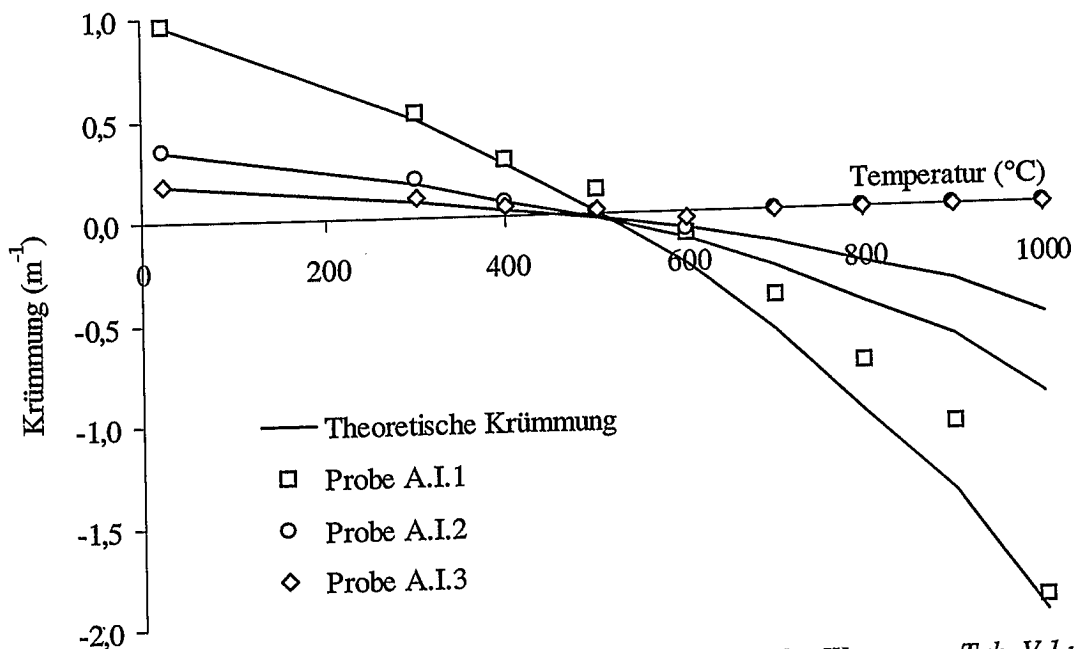


Abb. V.34: Theoretische (berechnet mit Gleichung IV.22 und mit den Werten aus Tab. V.1 und Tab. V.3) und experimentelle Krümmung der Proben A.I.1, A.I.2 und A.I.3

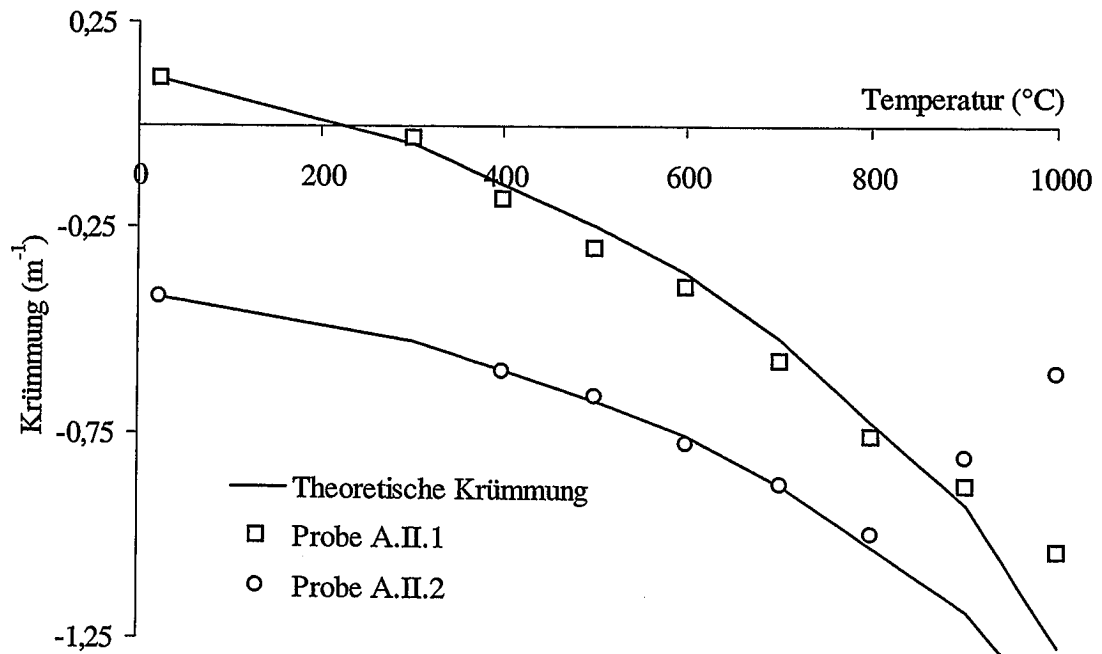


Abb. V.35: Theoretische (berechnet mit Gleichung IV.22 und mit den Werten aus Tab. V.1 und Tab. V.3) und experimentelle Krümmung der Proben A.II.1 und A.II.2

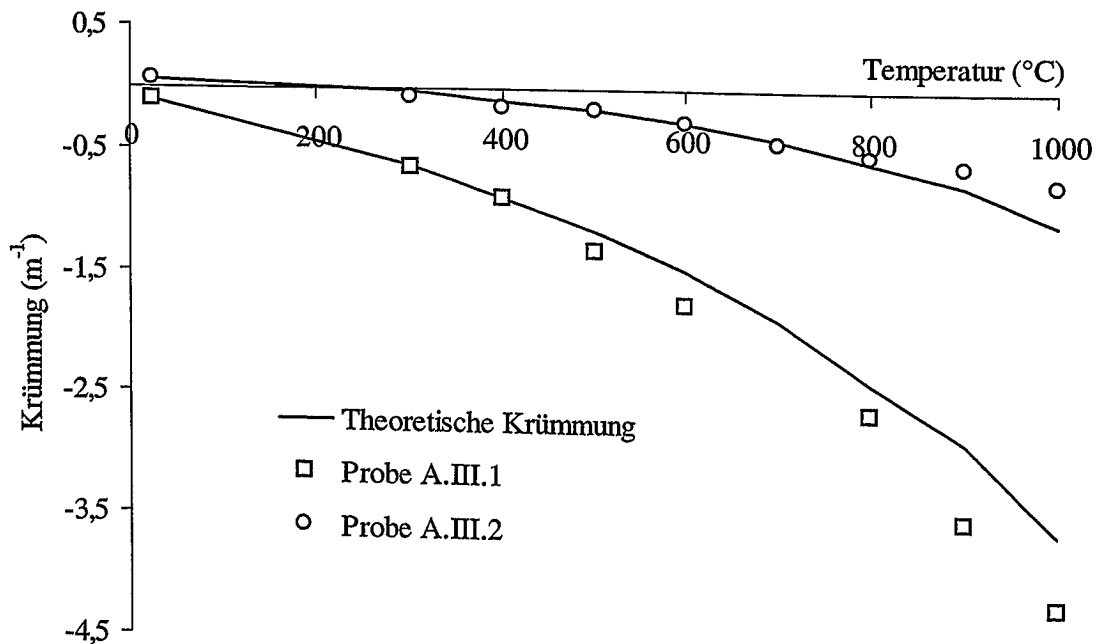


Abb. V.36: Theoretische (berechnet mit Gleichung IV.22 und mit den Werten aus Tab. V.1 und Tab. V.3) und experimentelle Krümmung der Proben A.III.1 und A.III.2

V.2.4.1 Eigenspannungen

Zahlreichen Faktoren beeinflussen die Größe der Eigenspannungen in der keramischen Deckschicht, wie z.B. Spritzparameter, Art der Kühlung und Dicken der gespritzten Schichten und des Substrats. Im Paragraphen IV.3 wurden die Längenänderungen qualitativ dargestellt, welche mit dem Herstellungsprozeß verbunden sind. Nach Abkühlen auf RT ergibt sich einen Verbund aus drei Schichten unterschiedlicher Länge, die nach Verringerung der Grundwerkstoffdicke zur Krümmung des Probenstreifens führen. Mit Längenänderungen und Krümmung sind Spannungen verbunden, die nachfolgend berechnet werden. Wie im Paragraphen IV.4 ausführlich erläutert, beinhaltet die Berechnung des Spannungszustandes folgende Schritte der Probenherstellung:

- Thermische Auslagerung (24 Stunden bei 850°C) von den zweilagigen Platten aus Grundwerkstoff und MCrAlY-Haftvermittlerschicht. Es wird angenommen, daß das System bei Auslagerungstemperatur am Ende der Haltezeit spannungsfrei ist.
- Abkühlung des 2-Schicht Systems auf Raumtemperatur und anschließende Wiedererwärmung bis auf etwa 300°C zum Spritzen der keramischen WDS.
- Plasmaspritzen der WDS auf die MCrAlY-Schicht.
- Abkühlung des dreilagigen Werkstoffverbundes auf RT.
- Dickenverringern des Grundwerkstoffes bei der Probenpräparation.

Die Krümmung der Probenstreifen bei Raumtemperatur kann verwendet werden, um den Spannungszustand in der keramischen Deckschicht bei 300°C gleich nach dem Spritzvorgang zu ermitteln. Mit Hilfe von Gleichung (IV.22) besteht jedoch nur Zugriff auf einen Mittelwert der Spannungen in der gesamten Schicht. In Tab. V.4 sind für jeden Probenstreifen die Krümmungswerte bei RT und die mittleren Spannungen in der WDS nach dem Spritzen σ_{WDS}^{300} zusammengefaßt.

Probenstreifen	Krümmung bei RT (m^{-1})	σ_{WDS}^{300} (MPa)
Probe A.I.1	0,95	- 35
Probe A.I.2	0,36	- 35
Probe A.I.3	0,19	- 35
Probe A.II.1	0,11	-23
Probe A.II.2	- 0,42	
Probe A.III.1	- 0,11	
Probe A.III.2	0,06	- 32

Tab. V.4: Experimentelle Krümmungen bei RT und mittlere Spannungen in der WDS bei 300°C nach dem Spritzen

Bei fünf der sieben untersuchten Probenstreifen wurde eine positive Krümmung gemessen, d.h. mit der keramischen Deckschicht auf der konvexen Seite. Das positive Vorzeichen der Krümmung wird in den Abbildungen IV.3 und IV.4 illustriert: Während der Abkühlung nach Spritzen der Deckschicht schrumpfen die metallischen Werkstoffe schneller als die Keramik, so daß die Proben sich zum Grundwerkstoff hinbiegen. Neben den thermomechanischen Eigenschaften der drei Werkstoffe hängt das Ausmaß der RT-Krümmung von den Dickenverhältnissen und den

Spannungen im System bei 300°C nach Spritzen der Keramik ab. Um die beobachteten RT-Krümmungen zu erhalten, müssen bei 300°C nach dem Spritzen mittlere Druckspannungen von ca. $\sigma_{WDS}^{300} \approx -30$ MPa in der keramischen Deckschicht vorhanden sein (Gleichung (IV.22), Tab. V.4). Dabei wurde angenommen, daß keine neuen Spannungen durch die mechanische Verarbeitung – Schneiden, Schleifen und Polieren – ins System eingeführt werden.

Die berechneten mittleren Spannungen in der Keramik stimmen bei den fünf Proben hervorragend überein. In der Tat sollten jeweils die gleichen Spannungen mit dem Spritzvorgang verbunden sein, da der Spritzvorgang mit den gleichen Spritzparametern erfolgte. Dabei handelt es sich um mittlere Werte der Spannungen in der gesamten keramischen Deckschicht. Innerhalb der Wärmedämmschicht werden höheren Spannungen an der Grenzfläche mit der metallischen Schicht und etwas niedrigeren Spannungen an der Keramikoberfläche erwartet. Durch die Krümmungsmethode kann jedoch der Spannungsgradient nicht ermittelt werden.

Zwei der sieben Probenstreifen weisen eine RT-Krümmung mit der keramischen Deckschicht auf der konkaven Seite auf, was wahrscheinlich auf das Auftreten mechanischer Spannungen während der Probenpräparation zurückgeführt werden kann. In diesem Fall werden die berechneten Spritzspannungen in der Keramik verfälscht, da die Berechnungen (Kapitel IV) darauf beruhen, daß keine äußeren Spannungen während der Verarbeitung auftreten. Um die Spannungsverteilung in den zwei Probenstreifen trotzdem einschätzen zu können, soll angenommen werden, daß uniforme mechanische Spannungen σ_{Mec} in der Probe vorliegen. Sind die Spannungen σ_{WDS}^{300} für eine bestimmte Platte, d.h. für einen bestimmten Probentyp, stets die gleichen ($\sigma_{WDS}^{300} = -23$ MPa in der Probe A.II.2 und $\sigma_{WDS}^{300} = -32$ MPa in der Probe A.III.1), so können aus der Krümmung Spannungen in Höhe von etwa 60 MPa abgeschätzt werden, die durch das Schleifen eingeprägt worden waren.

Sind mittlerer Spannungszustand in der keramischen WDS und eventuelle mechanische Spannungen bekannt, so können die Eigenspannungen in den 3-Schichtproben gemäß Gleichung (IV.18) berechnet werden. Abb. V.37, V.38 und V.39 zeigen die RT-Spannungsverteilung in den Probenstreifen der Typen A.I, A.II und A.III. Bei Raumtemperatur steht die keramische Deckschicht unter Druckspannungen, die zwischen -25 und -70 MPa je nach Probengeometrie und Position in der Wärmedämmschicht variieren. In der Haftvermittlerschicht sind Zugspannungen zwischen 208 und 361 MPa vorhanden.

Bei den Probenstreifen vom Typ A.I nehmen die Spannungen in der Keramik mit der Dicke des Grundwerkstoffes zu, während jene in der NiCoCrAlY-Haftvermittlerschicht leicht sinken (Abb. V.37). Die Spannungen im Grundwerkstoff – Zugspannungen an der Grenzfläche mit der HVS und Druckspannungen an der freien Oberfläche – hängen ebenfalls von den Dickenverhältnissen stark ab: je dünner das Substrat, desto höher sind die Zug- und Druckspannungen an der Grenzfläche bzw. Oberfläche. In den zwei gespritzten Schutzschichten treten ebenfalls Spannungsgradienten auf, deren Ausmaße bei dünnen Substratdicken ausgeprägter sind. So können die Spannungen an der freien Keramikoberfläche bis zu 35 % niedriger als an der Grenzfläche mit der metallischen HVS sein. In der NiCoCrAlY-Legierung variieren die Spannungen zwischen beiden Grenzflächen nur von 3 bis 15 MPa.

Im Fall der Probenstreifen von Typ A.II und A.III treffen die an den Proben vom Typ A.I beobachteten Tendenzen nicht immer zu (Abb. V.38 und Abb. V.39). Da es vermutet wird, daß Spannungen durch das Schleifen in den Proben A.II.2 und A.III.1 eingeprägt worden waren, konzentrieren sich die Spannungsüberlegungen ausschließlich auf die Proben A.II.1 und A.III.2.

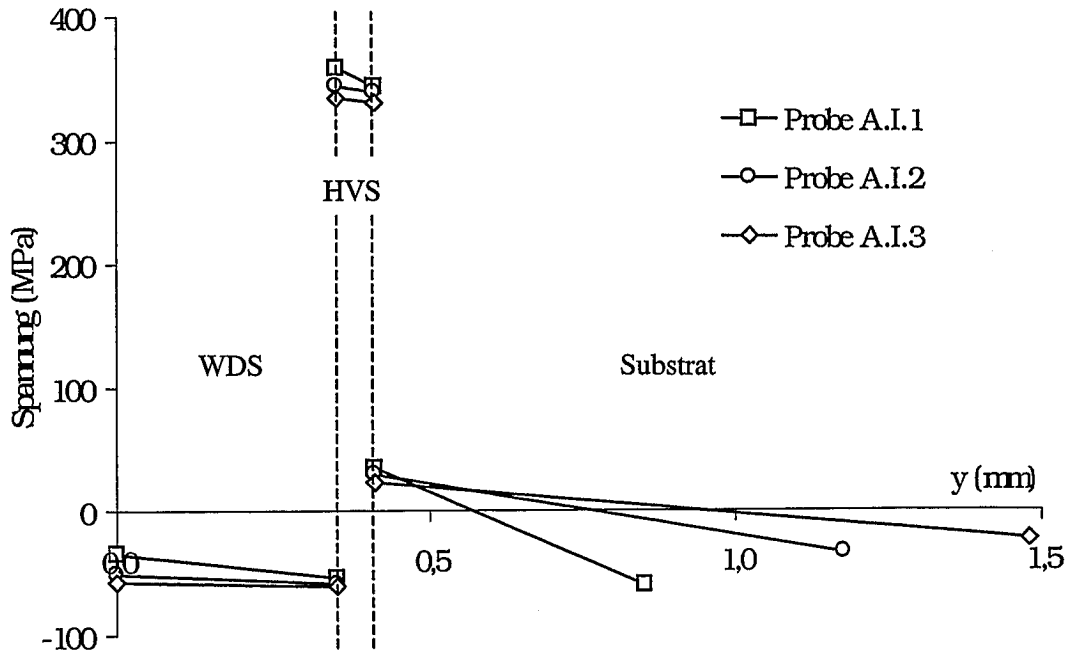


Abb. V.37: Berechnete Eigenspannungen in den dreilagigen Proben A.I.1, A.I.2 und A.I.3 bei RT (berechnet mit Gleichung IV.18 und mit den Werten aus Tab. V.1 und Tab. V.3)

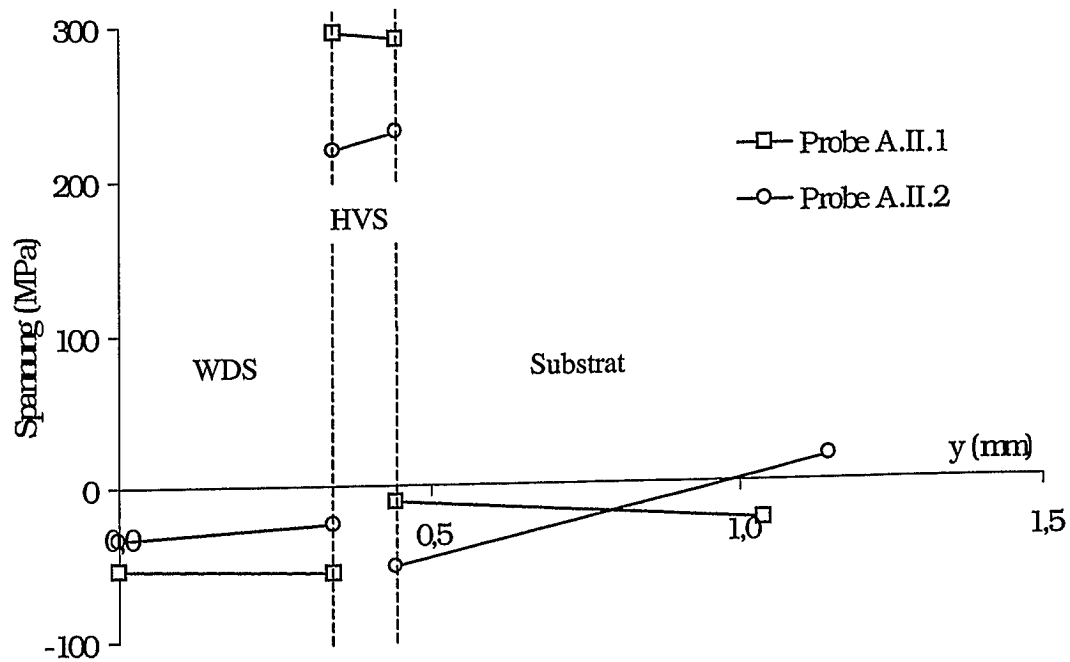


Abb. V.38: Berechnete Eigenspannungen in den dreilagigen Proben A.II.1 und A.II.2 bei RT (berechnet mit Gleichung IV.18 und mit den Werten aus Tab. V.1 und Tab. V.3)

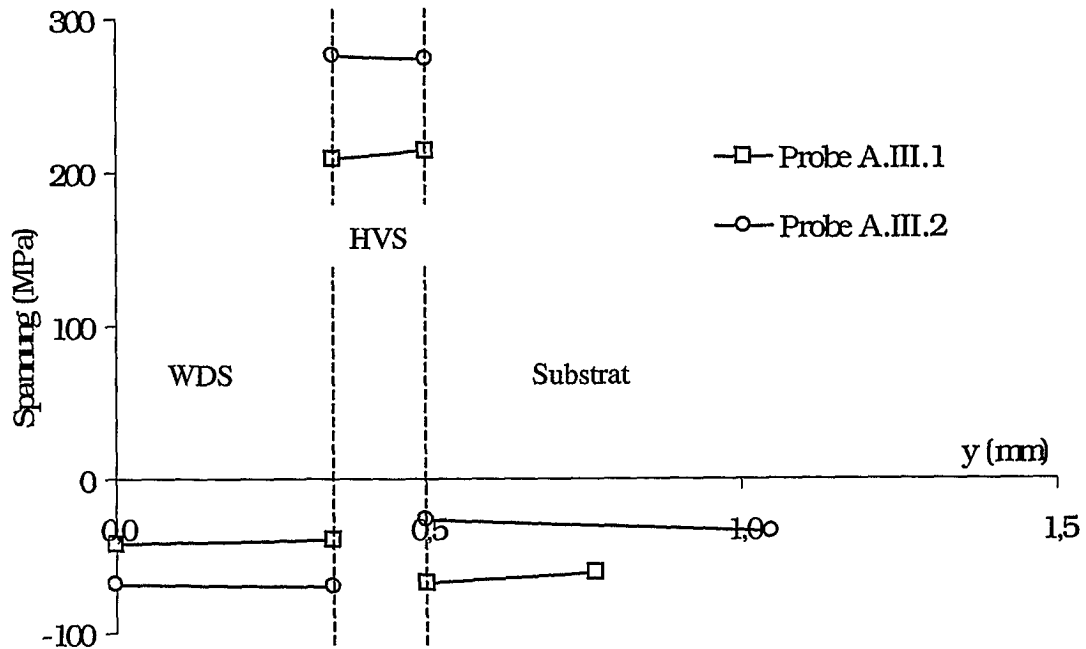


Abb. V.39: Berechnete Eigenspannungen in den dreilagigen Proben A.III.1 und A.III.2 bei RT (berechnet mit Gleichung IV.18 und mit den Werten aus Tab. V.1 und Tab. V.3)

Die Schichtdicken der Proben A.II.1 und A.III.2 haben das gleiche Niveau wie die der Probe A.I.2. Der Hauptunterschied zwischen den drei Proben liegt an der Dicke der Haftvermittlerschicht: 60, 100 und 150 μm bei den Proben vom Typ A.I, A.II bzw. A.III. In Abb. V.40 sind die Spannungsverteilungen in den drei Proben zusammengestellt. Diese Abbildung zeigt deutlich, daß die Eigenspannungen in der HVS sinken, wenn ihre Dicke bei konstanter Probendicke zunimmt. Bei dicker HVS steht außerdem der gesamte Grundwerkstoff unter Druckspannungen.

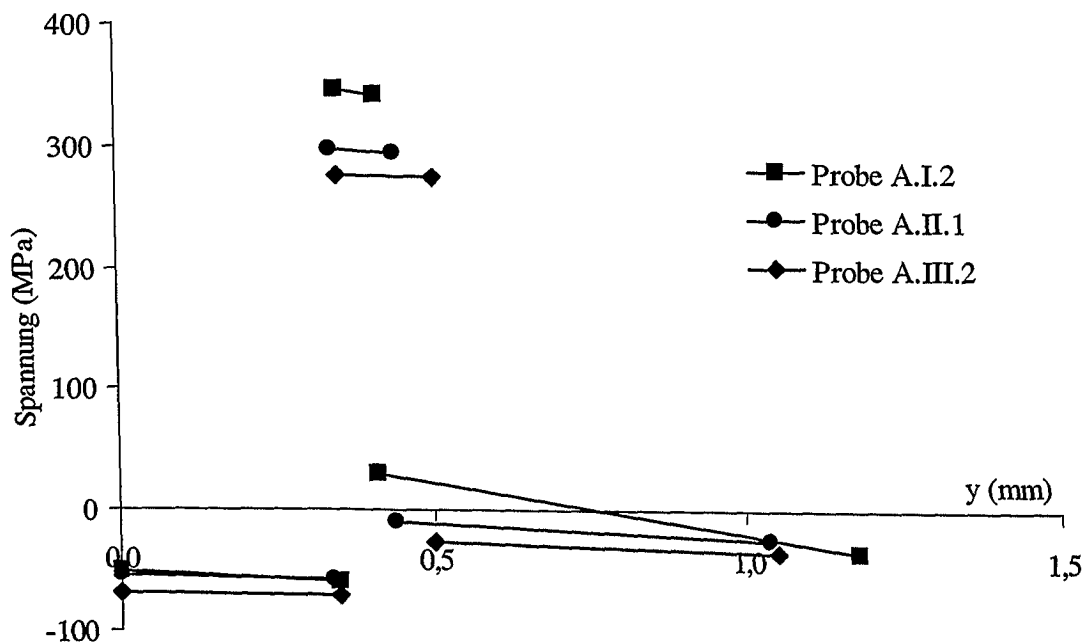


Abb. V.40: Vergleich der RT-Eigenspannungen in den Proben A.I.2, A.II.1 und A.III.2

V.2.4.2 Hochtemperatur-Spannungsverteilung

Wie in den Abbildungen V.34, V.35 und V.36 gezeigt, können die experimentellen Krümmungskurven der Probenstreifen A.I.1, A.II.1, A.III.1 und A.III.2 von RT bis 1000°C mit einem elastischen Modell beschrieben werden. Das Krümmungsverhalten der Proben A.I.2 und A.I.3 weicht vom elastischen Modell ab 600°C deutlich ab, ebenso wie das Verhalten der Probe A.II.2 ab 800°C.

Für die Temperaturbereiche, in denen das analytische linear-elastische Modell zur Beschreibung der Krümmung von dreilagigen WDS-Proben hervorgezogen werden kann, ist auch eine detaillierte Analyse der Spannungsverteilung im Werkstoffverbund gemäß Gleichung (IV.12) möglich. Insbesondere läßt sich der Spannungszustand in Abhängigkeit von Probengeometrie und Position der betrachteten Faser im Verbund angeben.

Abb. V.41 und Abb. V.42 zeigen die Entwicklung der Spannungen mit der Temperatur an der Grenzfläche zwischen keramischer Deckschicht und NiCoCrAlY-Haftvermittlerschicht. Für beide Schichten ist dies der kritische Bereich, da dort die Spannungen auf Grund der Fehlanpassung der Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Keramik und metallischer Legierung besonders hoch sind.

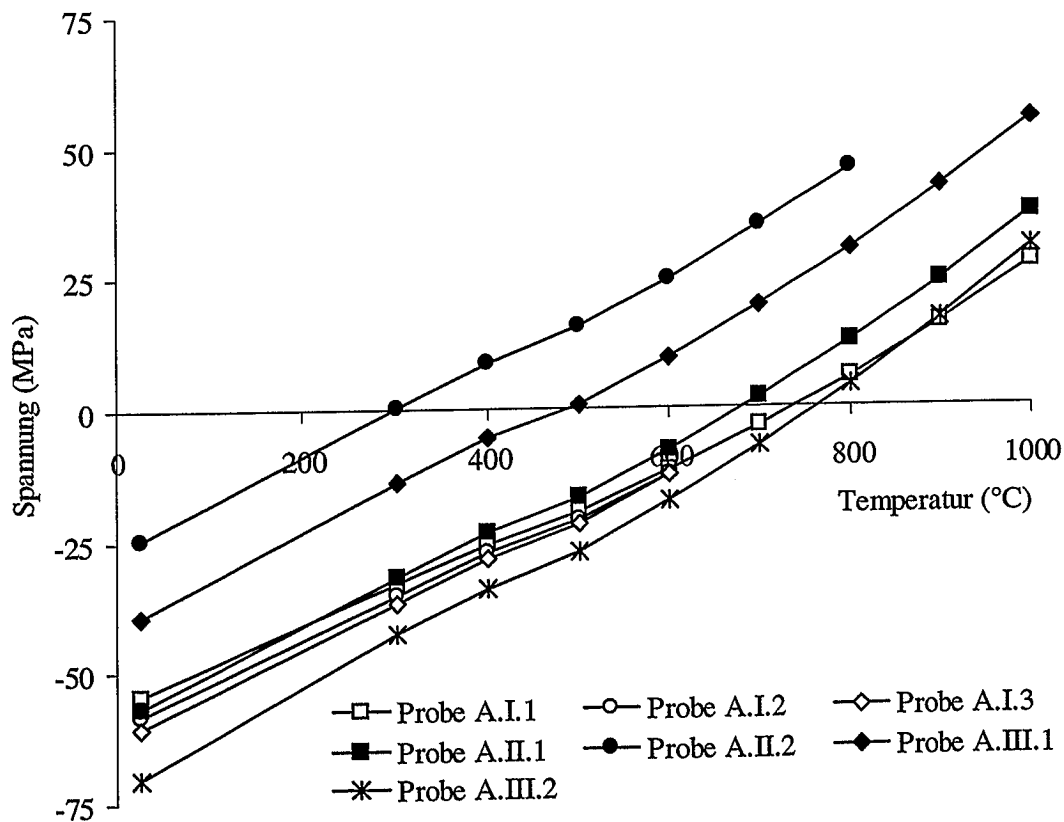


Abb. V.41: Temperaturabhängiger Spannungsverlauf an der Grenzfläche der WDS mit der HVS

Mit zunehmender Temperatur nehmen die Druckspannungen, die in der Wärmedämmschicht bei RT vorhanden sind, ab, und Zugspannungen bauen sich auf, da die WDS-Keramik sich weniger ausdehnt als die zwei metallischen Materialien (HVS und Grundwerkstoff) (Abb. V.41). Die Höhe der sich ausbildenden Zugspannungen hängt unmittelbar von der Druckeigenspannungen ab. Maßgebend sind darüber hinaus auch die Dickenverhältnisse. Je geringer die RT-

Druckspannungen in der ZrO_2 -Schicht sind, desto eher entwickeln sich Zugspannungen. Für Probe A.II.2 wird die geringste Eigenspannung $\sigma_{\text{RT}} \approx -25 \text{ MPa}$ und die niedrigste Übergangstemperatur $T \approx 300^\circ\text{C}$ berechnet. Dadurch erreichen die Zugspannungen bei 800°C etwa $\sigma_{800^\circ\text{C}} \approx 50 \text{ MPa}$ und sind damit bis zu 8 mal höher als in der Deckschicht der anderen Probenstreifen.

In der Haftvermittlerschicht hingegen bauen sich die Ausgangszugspannungen mit steigender Temperatur ab und die metallische Schicht gerät oberhalb einer bestimmten Temperatur unter Druck (Abb. V.42). Wie bei der keramischen Deckschicht hängt der Hochtemperatur-Spannungszustand in der HVS von der Höhe der Eigenspannungen und von den Dickenverhältnissen im Verbund ab. Bei 600°C werden die höchsten Zugspannungen für die Probenstreifen A.I.2 und A.I.3 berechnet. Ab 700°C ist das elastische Modell zur Berechnung der Spannungen nicht mehr anwendbar, da Relaxationseffekte der Krümmung beobachtet wurden (Abb. V.34). In den fünf anderen Proben entwickeln sich Druckspannungen zwischen 600°C und 850°C .

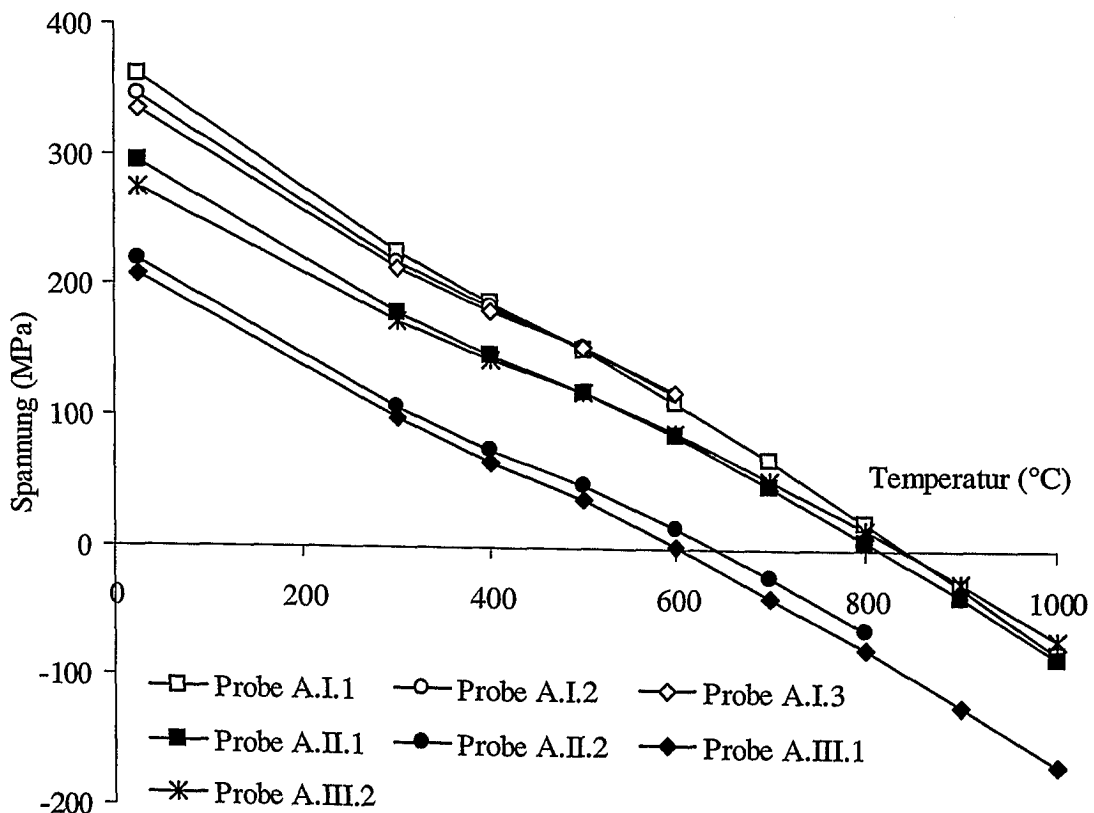


Abb. V.42: Temperaturabhängiger Spannungsverlauf an der Grenzfläche der HVS mit der WDS

Die Zugspannungen in der Keramik und in der Haftvermittlerschicht erreichen ihre höchsten Werte bei der Probe A.II.2 (Abb. V.41) bzw. bei den Proben A.I.2 und A.I.3 (Abb. V.42). Da eben diese drei Probenstreifen Abweichungen vom elastischen Verhalten während des Aufheizens zeigen (Abb. V.35, Abb. V.34), ist es naheliegend das anelastische Verhalten mit der Höhe dieser Spannungen in Verbindung zu setzen.

Abb. V.43 zeigt die Spannungsverteilungen in den Proben vom Typ A.I bei 700°C für den theoretischen Fall, daß die Werkstoffe in den drei Proben bis 700°C ein elastisches Verhalten hätten. In der keramischen Deckschicht würden in diesem Fall leichte Druckspannungen von etwa

-4 MPa in den drei Proben auftreten. Die Spannungen im Grundwerkstoff wären sehr gering, so daß das beobachtete anelastische Verhalten nicht auf das Substratmaterial zurückgeführt werden kann. Die höchsten Spannungen ergeben sich für die Haftvermittlerschicht, wobei die Spannungswerte der zwei dicksten Probenstreifen A.I.2 und A.I.3 über denen der Probe A.I.1 liegen.

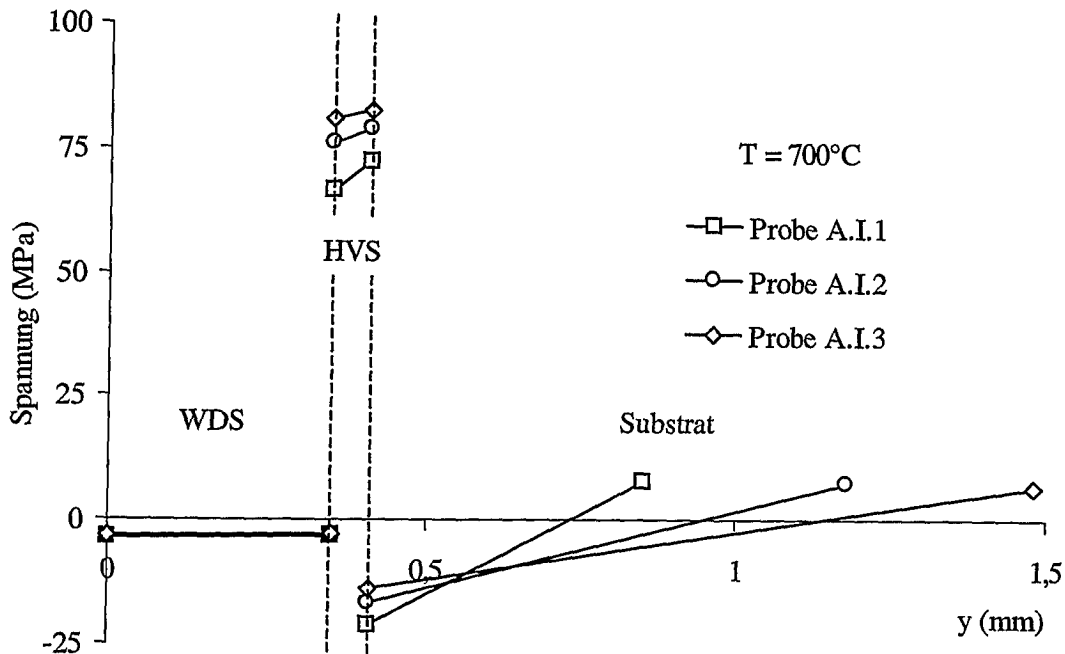


Abb. V.43: Berechnete Spannungen in den Proben vom Typ A.I im Fall eines elastischen Verhaltens bei 700°C

Aus Abb. V.42 und Abb. V.43 kann geschlossen werden, daß eine Relaxation der Spannungen in der Haftvermittlerschicht bei 700°C stattfindet, wenn diese Spannungen über einem kritischen Wert von ca. 75 MPa liegen. Mit den Spannungen nimmt die Krümmung der zwei Proben ab. Bei jeder weiteren Temperaturerhöhung bauen sich die Spannungen in der HVS weiter ab, so daß die Probenstreifen eben bleiben. Da 700°C sich oberhalb des spröde/duktile Übergangs (DBTT) der MCrAlY-Legierungen befindet, ist der kleine Wert der kritischen Spannungen nicht verwunderlich. Durch diese Spannungsbetrachtungen wird der Verdacht auf Spannungsrelaxation in der HVS bestätigt, zudem die zusätzlichen Untersuchungen an den 2-Schichtproben B.1 und B.2 aus den NiCoCrAlY- und IN 792-Legierungen geführt hatten (Abb. V.14).

Der zweite anelastische Vorgang wurde bei der Probe A.II.2 ab 800°C beobachtet (Abb. V.35). Zeigten die Probenstreifen vom Typ A.II ein elastisches Verhalten bis 900°C, so würden ihre Spannungsverteilungen bei 900°C der Abb. V.44 entsprechen. In den drei Schichten zeigte die Probe A.II.2 höheren Spannungen als die dünnere Probe A.II.1. Im Grundwerkstoff sind jedoch die berechneten Spannungen für eine Hochtemperatur-Superlegierung relativ niedrig. In der Haftvermittlerschicht würden die Druckspannungen bei 900°C etwa -100 betragen. Damit blieben die Spannungen jedoch unterhalb der für die Probe A.III.1 berechneten Werte (Abb. V.42), welche kein anelastisches Verhalten zeigt (Abb. V.36).

Die Zugspannungen in der keramischen Deckschicht der Probe A.II.2 wären etwa zwei mal höher als in der Probe A.II.1 und erreichten Werte zwischen $\sigma_{RT} \approx 40$ MPa an der Oberfläche und $\sigma_{RT} \approx 58$ MPa an der Grenzfläche mit der Haftvermittlerschicht. Diese Werte übertreffen die Zugfestigkeit der keramischen Schicht einer ähnlichen Porosität [Mannsmann 1995].

Vermutlich sind Risse in der keramischen Deckschicht die Ursache der Krümmungsabnahme ab 800°C. Nach dem Versuch wurden in der Tat makroskopische Risse in der Schicht beobachtet (Abb. V.25).

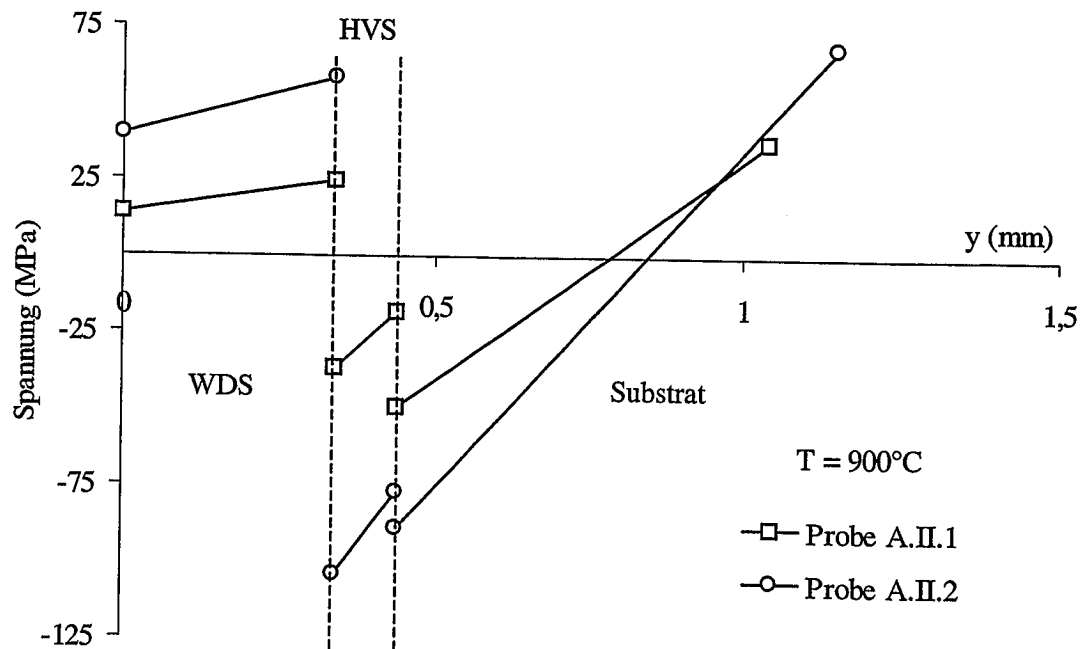


Abb. V.44: Berechnete Spannungen in den Proben vom Typ A.II im Fall eines elastischen Verhaltens bei 900°C

V.3 4-Punktbiegeversuche bei Raum- und Hochtemperatur

Im Einsatz wird das Wärmedämmschichtsystem durch mechanische und thermische Spannungen belastet. Insbesondere für die keramische Deckschicht ist diese zusätzliche Belastung problematisch, wenn die Schicht unter Zugspannung gerät, da das poröse Material eine sehr niedrige Zugfestigkeit besitzt. Risse senkrecht zur Oberfläche – Segmentierungsrisse – können schon bei niedrigen Zugbeanspruchungen entstehen. Kühlt das System ab, so entwickeln sich Druckspannungen in der WDS, die zu Rissen im Grenzflächenbereich zwischen WDS und HVS – Delaminationsrisse – führen. Ein Abplatzen von Bereichen der Keramikschicht ist nicht auszuschließen, was zur Folge hat, daß die freigelegte Fläche zu hohen Temperaturen ausgesetzt wird und die HVS thermisch zu hoch beansprucht wird.

In diesem Paragraphen werden in-situ Beobachtungen des Verhaltens des Schutzsystems – keramische WDS und metallische HVS – unter gleichzeitiger thermischer und mechanischer Belastung vorgestellt. Die Verformung erfolgte in Probenstreifen des dreilagigen Werkstoffverbundes WDS / HVS / Grundwerkstoff mit einer 4-Punkt Biegevorrichtung. Mit Hilfe eines Teleskopsystems wurde das Rißwachstum in der WDS und in der HVS bei Raum- und Hochtemperatur verfolgt. Die Probenstreifen wurden so in der Biegeapparatur positioniert, daß die Keramik unter Zugdehnung bzw. Zugspannung stand.

V.3.1 Kraft/Durchbiegung

In Abb. V.45 sind die gemessenen Kräfte und Durchbiegungen von dehnungskontrollierten Biegeversuchen bei Temperaturen von 25, 600 und 950°C dargestellt.

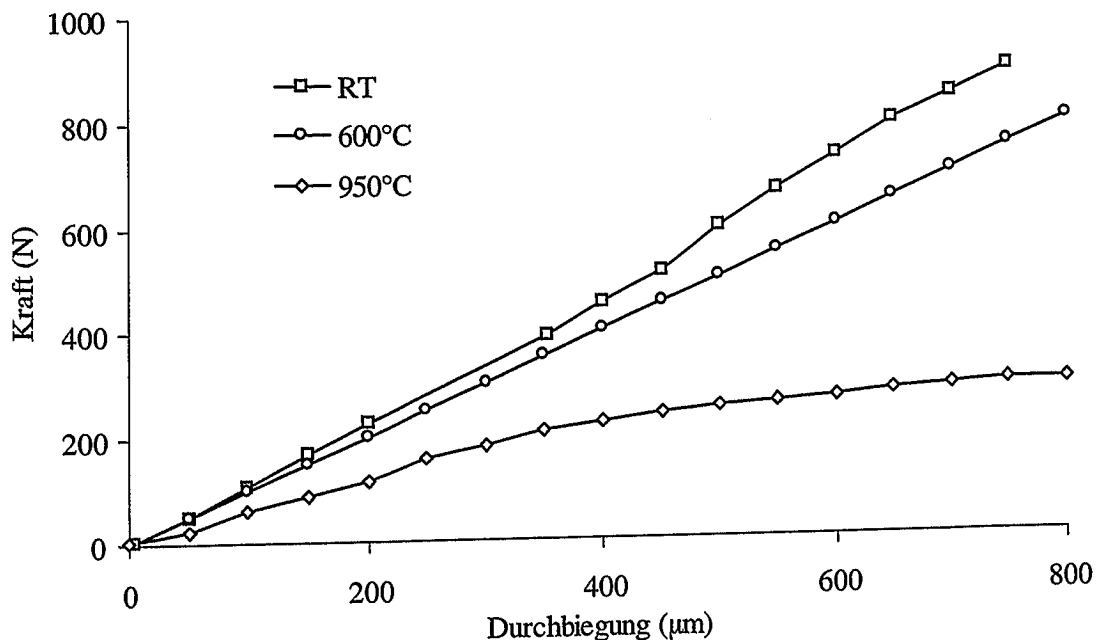


Abb. V.45: Verlauf der Kraft als Funktion der Durchbiegung: 4-Punkt Biegeversuchen an 3-Schichtproben bei Raumtemperatur, 600°C und 950°C

Die Verbundproben verhalten sich bei RT und 600°C über den ganzen Dehnungsbereich elastisch. Bei 950°C kann dies bestenfalls bis zu einer Durchbiegung von ca. 300 μm festgelegt werden. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Steigung der anfänglich linearen Kurvenverläufe ab, der mittlere Modul des Verbundes der drei Materialien sinkt mit steigender Temperatur.

V.3.2 In-situ Beobachtung des Rißwachstums

Während der Biegeversuche bei Raum- und Hochtemperatur wurde das Rißwachstum in der Wärmedämm- und Haftvermittlerschicht in-situ beobachtet. In den nachfolgenden Abbildungen besteht von unten nach oben die Schichtfolge WDS, HVS und Grundwerkstoff.

V.3.2.1 Raumtemperatur

In Abb. V.46 und Abb. V.47 ist jeweils das Rißwachstum in der keramischen Deckschicht und in der metallischen Haftvermittlerschicht dargestellt.

Der erste Riß in der Keramik wurde bei Durchbiegungswerten zwischen 250 und 300 μm beobachtet (Abb. V.46). Die Biegerisse werden häufig nicht an der Oberfläche der keramischen Deckschicht initiiert, sondern vorzugsweise an Poren, die sich nahe der Oberfläche befinden. Mit zunehmender Durchbiegung bzw. Dehnung wachsen die Risse in der Keramik in Richtung der Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht. Die Segmentierungsrisse wachsen nicht eben im plasmagespritzten Material, sondern suchen den Weg mit dem geringsten Energiebedarf zwischen den existierenden Poren und Mikrorissen. Bei etwa 500 μm sind die Biegerisse bis auf etwa die Hälfte der Schichtdicke gewachsen (Abb. V.46-b). Nach zusätzlichen 150 μm Durchbiegung hat der Riß die ganze Keramik durchquert und die Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht erreicht (Abb. V.46-c).

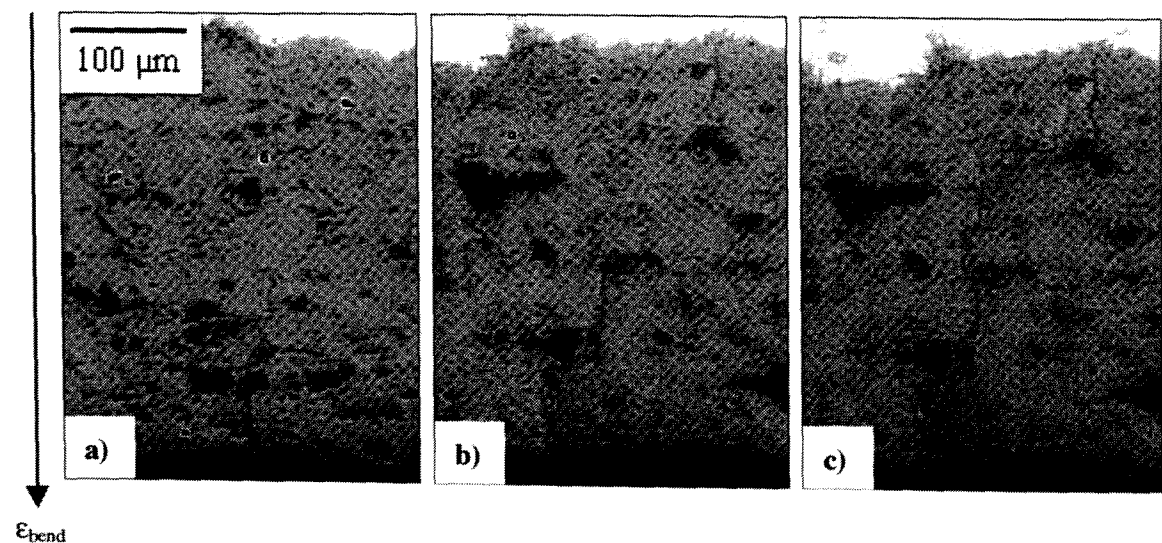


Abb. V.46: Rißwachstum bei RT in der keramischen Deckschicht: 4-Punkt Biegeversuch für Durchbiegungswerte von a) 250 μm , b) 500 μm und d) 650 μm

Abb. V.47 zeigt Rißmuster im WDS-System nach 950 μm Durchbiegung. Im Beispiel von Abb. V.47-a werden die Risse an der Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht nicht umgelenkt und durchqueren die HVS auf einer ebenen Bahn. Da MCrAlY-Legierungen bei niedriger Temperatur spröde sind, wachsen einmal darin initiierte Risse bis sie letztlich im deutlich rißzäheren Grundwerkstoff gestoppt werden (Abb. V.48).

Poren in der WDS nahe der Grenzfläche zwischen WDS und HVS können einen Eintritt des Risses in die HVS verhindern (Abb. V.47-b).

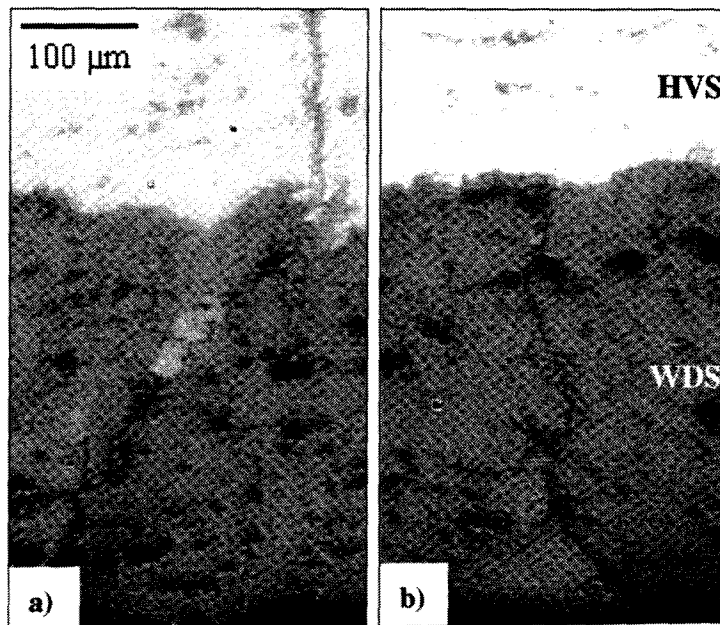


Abb. V.47: Rißmuster im WDS-System: 4-Punkt Biegeversuch bei Raumtemperatur (Durchbiegung von etwa 950 μm)

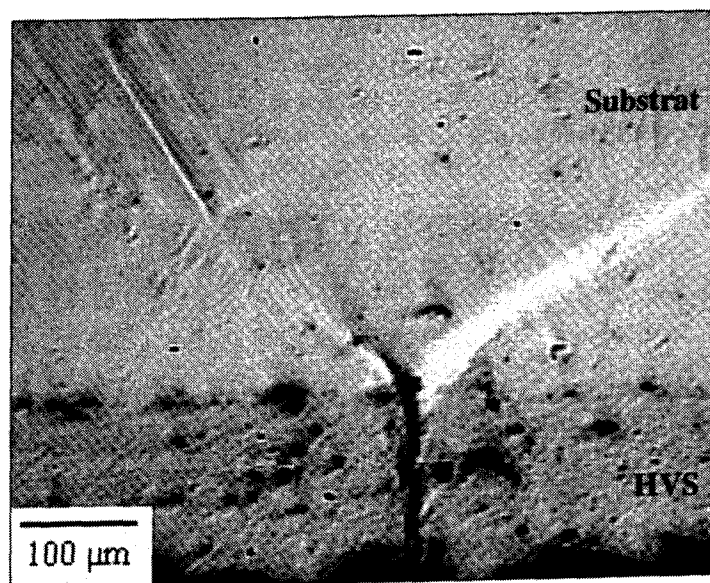


Abb. V.48: Plastische Verformung im Grundwerkstoff

V.3.2.2 Hochtemperatur: 600°C

Das Wachstum von Rissen in der keramischen WDS bei 600°C ist in Abb. V.49 dargestellt. In den Aufnahmen fällt auf daß, bei dieser Temperatur der Grundwerkstoff stark oxidiert ist, wogegen die Oxidschicht auf der MCrAlY-Haftvermittlerschicht noch hellere metallische Reflexion zuläßt.

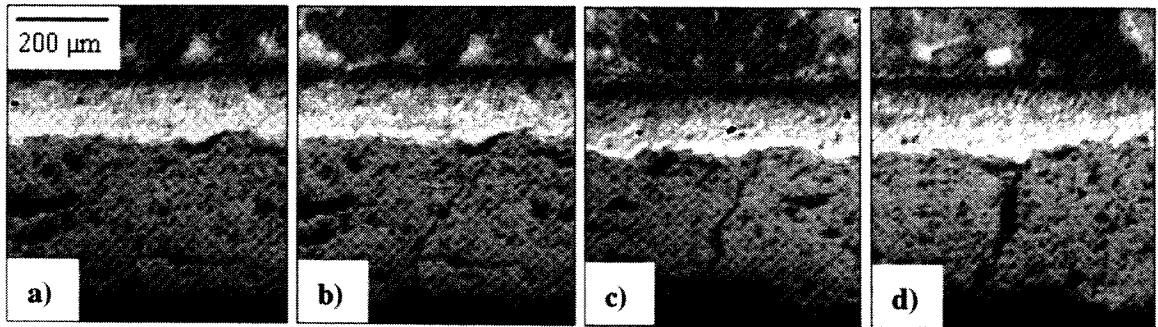


Abb. V.49: Rißwachstum bei 600°C in der keramischen Deckschicht während eines 4-Punkt Biegeversuches für Durchbiegungswerte von a) 185 µm, b) 500 µm und c-d) 970 µm

In der keramischen Deckschicht entstehen die ersten Risse bei einer Durchbiegung von etwa 185 µm (Abb. V.49-a). Wie bei Raumtemperatur werden die Risse an Poren neben der Oberfläche initiiert. Diese Risse verbreiten sich dann innerhalb der Keramik in Richtung Haftvermittlerschicht, und bei einer Durchbiegung von 500 µm sind die Risse schon durch zwei Drittel der gesamten WDS-Dicke gewachsen (Abb. V.49-b). Bei 700 µm erreichen sie die Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht. Die Risse dringen jedoch nicht in die metallische Schicht ein. Dies geschieht auch nicht unter Einsatz zusätzlicher Dehnung (Abb. V.49-c und d).

V.3.2.3 Hochtemperatur: 950°C

Bei 950°C sind bereits Risse vor dem Einsatz einer mechanischen Belastung vorhanden. Wie bei niedrigerer Temperatur werden sie in defektreichen Bereichen neben der Keramikoberfläche beobachtet (Abb. V.50-b). Diese Risse entstehen vermutlich durch thermische Zugspannungen, die sich in der keramischen Deckschicht während des Aufheizens aufbauen.

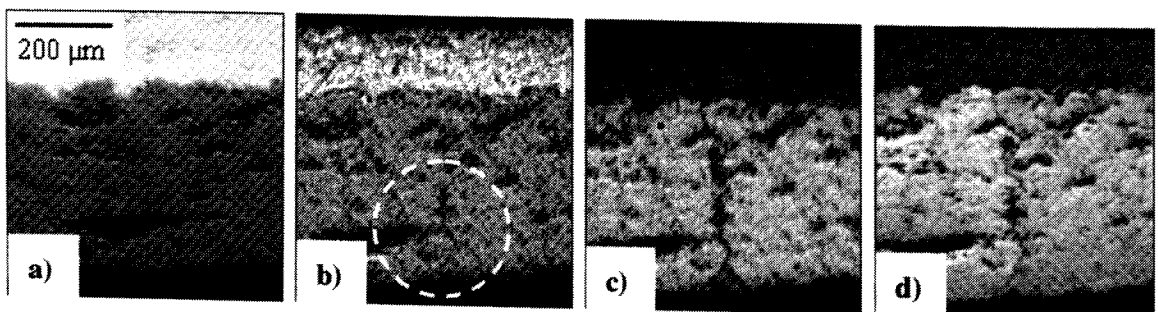


Abb. V.50: In-situ Beobachtungen des WDS-Systems: a) bei RT ohne mechanische Belastung, b) bei 950°C ohne mechanische Belastung, c) bei 950°C mit 1 mm Durchbiegung und d) nach Abkühlung auf RT

Mit der zusätzlichen mechanischen Dehnung wachsen die existierenden Risse in der WDS und erreichen die Grenzfläche zur HVS. Wie bei 600°C dringen sie jedoch nicht in die metallische Schicht hinein (Abb. V.50-c). In Abb. V.50-d ist das Rißmuster nach Abkühlung von 950°C auf RT dargestellt. Bei Abkühlen gerät die Wärmedämmschicht unter Druckspannungen und die Öffnung der Segmentierungsrisse nimmt ab. Ein Riß parallel zur Oberfläche wird nicht beobachtet.

In Tab. V.5 sind die Durchbiegungswerte eingetragen, bei denen die erste lichtmikroskopisch sichtbare Risse in der WDS und HVS festgestellt wurden. Mit steigender Temperatur werden die ersten Risse bei immer niedrigeren Durchbiegungswerten beobachtet.

Temperatur	RT	600°C	950°C
erster Riß in der WDS	250 µm	185 µm	Thermische Risse
erster Riß in der HVS	650 µm < > 950 µm	Risse stoppen an der Grenzfläche	

Tab. V.5: Durchbiegung der dreilagigen Proben beim Entstehen des ersten Risses in der keramischen WDS und in der metallischen HVS

V.3.3 Spannungen im Werkstoffverbund

V.3.3.1 Eigenspannungen

Gemäß der Gleichung (IV.16) können Dehnungs- und Spannungsverteilungen als Funktion der Durchbiegung während eines 4-Punktbiegeversuches berechnet werden.

Bei Raumtemperatur treten die ersten Risse bei Durchbiegungswerten zwischen 250 und 300 µm auf. Unterhalb von 250 µm sind die drei Schichten des Verbundes intakt und ein elastisches Verhalten der drei Werkstoffe kann angenommen werden. Das Biegeverhalten des Probenstreifens kann mit einem dreilagigen linear-elastischen Modell beschrieben werden ($k = 3$). Die berechneten Dehnungen und Spannungen werden in Abb. V.51 als Funktion der Faserposition dargestellt. In der keramischen Deckschicht werden erste Risse bei einer Dehnung von etwa $\varepsilon_B \approx 0,2\%$ bzw. einer Spannung von $\sigma_B \approx 90$ MPa beobachtet. Da die Zugfestigkeit der porösen keramischen WDS etwa $\sigma_C \approx 35$ MPa beträgt [Mannsmann 1995], müssen Druckspannungen von ca. $\sigma_0 = \sigma_C - \sigma_B \approx -55$ MPa in der Deckschicht vorhanden sein. Die bei einer Durchbiegung von 250 µm maximalen Biegespannungen in der NiCoCrAlY-Zwischenschicht erreichen ca. 300 MPa und sind somit noch unterhalb des Festigkeitswertes.

Mit der in Kapitel IV vorgestellten Methode können die Eigenspannungen im Verbund berechnet werden. Da der Grundwerkstoff viel dicker als die anderen Schichten ist, sind die Probenstreifen bei RT eben. Für die Dickenverhältnisse der Biegeproben – 2,56 mm Substrat, 100 µm Haftvermittlerschicht und 340 µm Wärmedämmschicht – wurden Druckspannungen von etwa $\sigma_0 \approx -70$ MPa in der WDS und ≈ 300 MPa in der HVS berechnet.

Ab 650 µm Durchbiegung erreichen die Risse die Grenzfläche zwischen Deckschicht und Haftvermittlerschicht. Die Segmentierungsrisse durchqueren in regelmäßigen Abständen die Keramik. Es wird angenommen, dass die WDS das Biegeverhalten der Verbundprobe dann nicht mehr beeinflusst. Ein 2-Schichtmodell ($k = 2$) kann somit verwendet werden, um Dehnungen und Spannungen in den NiCoCrAlY- und IN 792-Legierungen zu berechnen (Gleichung (IV.16)). Am Ende des Versuches, d.h. bei einer Durchbiegung von 950 µm, haben die Seg-

mentierungsrisse die metallische Haftvermittlerschicht ebenfalls durchquert. Zwischen 650 und 950 μm treten die erste Risse in der HVS auf. Bei einer Durchbiegung von 650 μm erreichen die Zugspannungen in der HVS Werte zwischen 744 und 805 MPa (Abb. V.52). Bei 950 μm sind es schon etwa 1100 MPa. Die Bruchfestigkeit der MCrAlY-Legierung wird auf ca. $\sigma_c \approx 1200$ MPa eingeschätzt [Hebsur et al. 1986]. Da Zugeigenspannungen von etwa 300 MPa vorhanden sein sollen, müssen die erste Risse bei Spannungen von etwa $\sigma \approx 900$ MPa auftreten, d.h. bei einer Durchbiegung von etwa 750 μm .

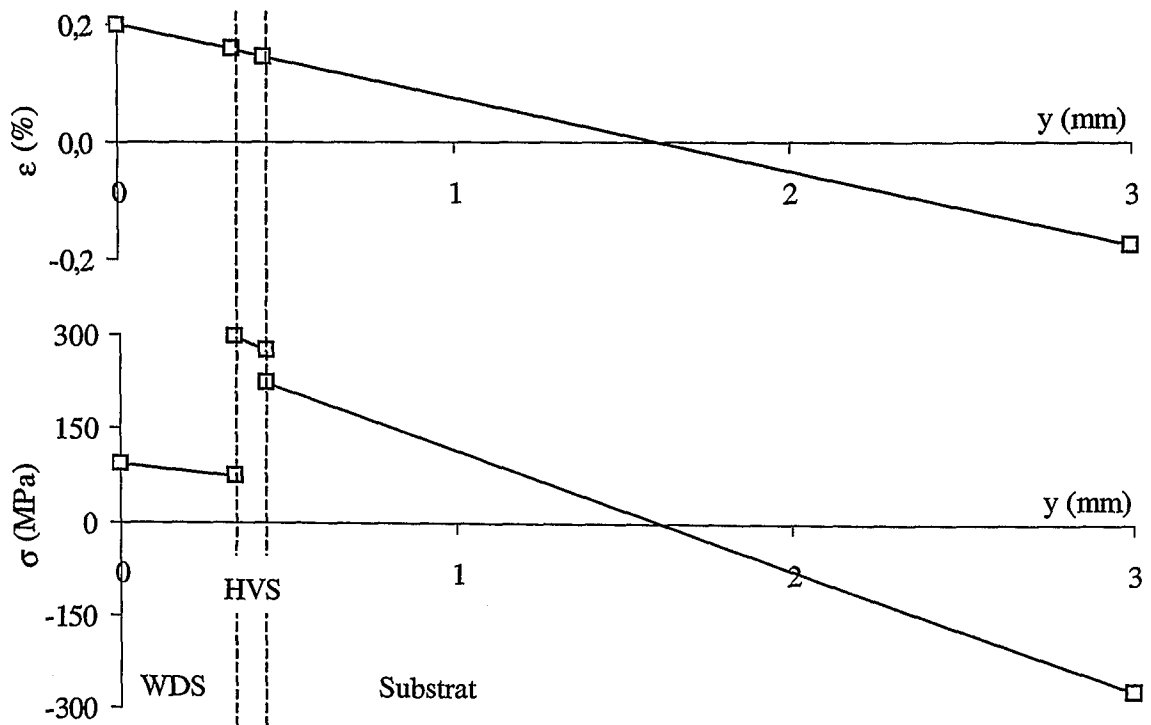


Abb. V.51: Dehnungs- und Spannungsverteilungen bei RT bei einer Durchbiegung von 250 μm (berechnet mit Gleichung IV.16 und mit den Werten aus Tab. V.1 und Tab. V.3)

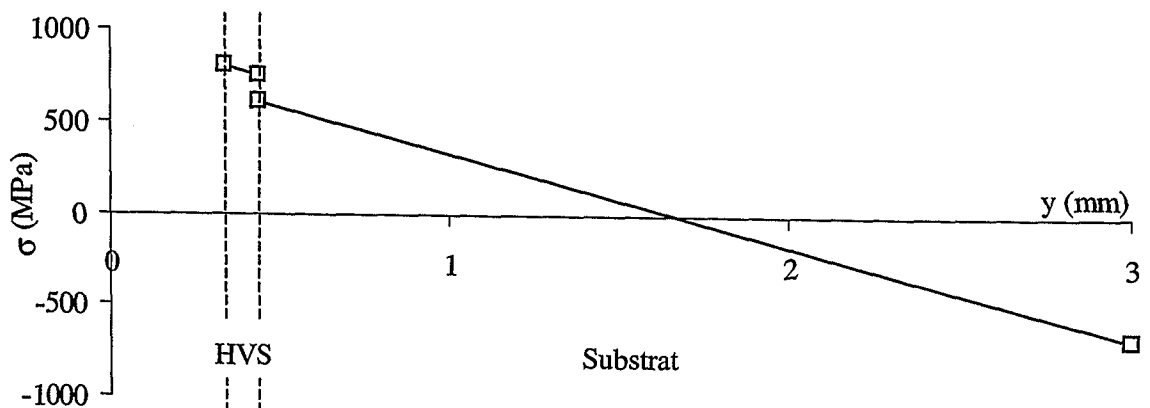


Abb. V.52: Dehnungen und Spannungen in den NiCoCrAlY- und IN 792-Legierungen bei RT bei einer Durchbiegung von 650 μm (berechnet mit Gleichung IV.16 und mit den Werten aus Tab. V.1 und Tab. V.3)

V.3.3.2 Spannungsverteilung im Werkstoffverbund bei Hochtemperatur

Abb. V.53 zeigt die berechnete Spannungsverteilung bei Raum- und Hochtemperatur in den Biegeproben. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Druckspannungen, die in der Wärmedämmschicht bei RT vorhanden sind, ab und Zugspannungen bauen sich auf, da die Keramik sich langsamer ausdehnt als die zwei metallischen Schichten. Bei 950°C und für die angegebenen Dickenverhältnisse erreichen die Spannungen etwa $\sigma_{950^\circ\text{C}} \approx 30$ MPa, was die Zugfestigkeit der porösen Schicht übertreffen sollte. Dadurch traten thermische Risse während des 4-Punktbiegeversuches in der WDS auf.

In der Haftvermittlerschicht bauen sich die Zugeigenspannungen mit steigender Temperatur ab (300 MPa bei RT, 120 MPa bei 600°C und 5 MPa bei 950°C). Am Ende des Biegeversuchs erreicht die Durchbiegung 1 mm, d.h. Biegespannungen an der Grenzfläche mit der WDS von etwa 1075 und 920 MPa bei 600 bzw. 950°C. Die Schicht muß insgesamt Zugspannungen von 1200 MPa bei 600°C bzw. 925 MPa bei 950°C aushalten, die hinreichend sein sollten, um Risse in der metallischen Haftvermittlerschicht zu initiieren. Jedoch halten die Biegerisse, die durch die WDS gewachsen sind, an der Grenzfläche mit der Haftvermittlerschicht an. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die NiCoCrAlY-Legierung sich duktil verhält. Im nächsten Kapitel wird das Verhalten der Legierung bei Raum- und Hochtemperatur diskutiert.

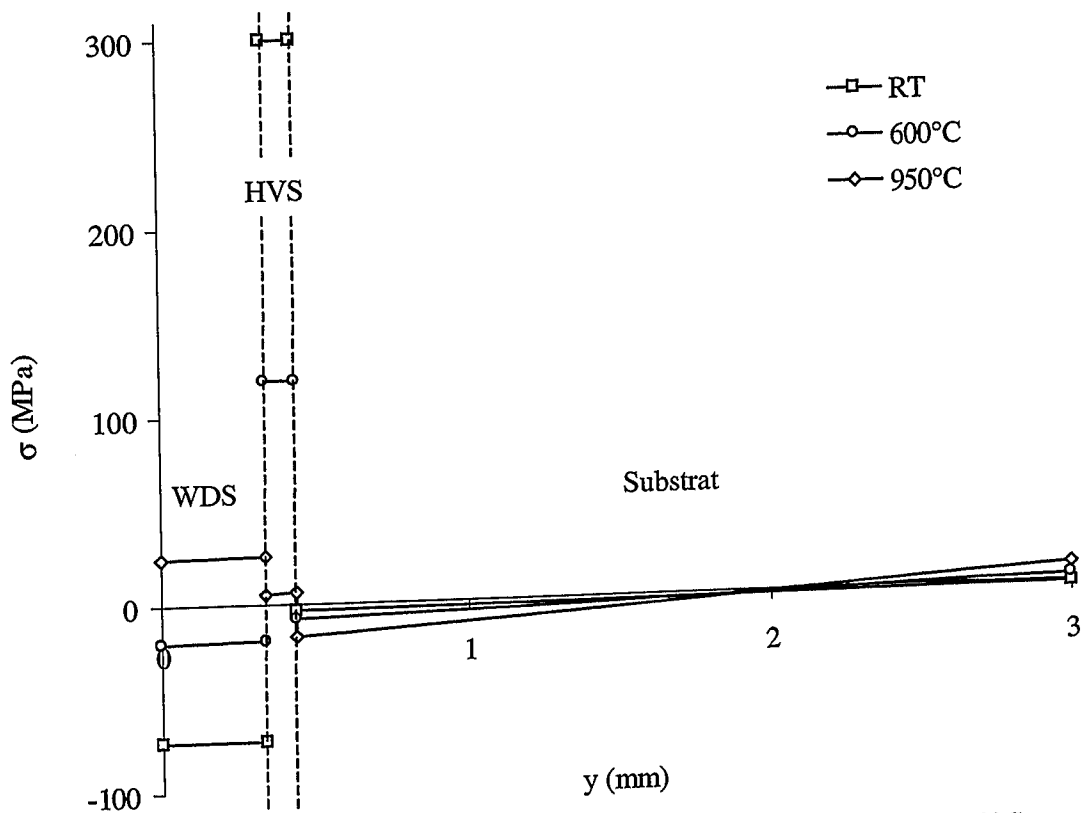


Abb. V.53: Spannungsverteilung in den Biegeproben bei RT, 600°C und 950°C

Kapitel VI

Diskussion

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse aus den Krümmungs- und Biegeexperimenten mit denjenigen der thermoelastischen Modellierung kombiniert. Das temperatur- und spannungsabhängige Dehnungsverhalten der keramischen Wärmedämmschicht und der metallischen Haftvermittlerschicht im Verbund wird diskutiert.

VI.1 Spannungsverteilung in dreilagigen Probenstreifen

Die Krümmung der dreilagigen Probenstreifen ist Ausdruck ihrer nicht-gleichmäßigen Spannungsverteilung. Die Eigenspannungen im WDS-System und die RT-Krümmung eines Streifens werden durch das Spritzen der keramischen Deckschicht, die vorexistierenden Spannungen im zweilagigen Substrat und das Abkühlen des Verbundes auf RT verursacht. Die beiden letzteren Faktoren können mit Hilfe eines linear-elastischen Modells berechnet werden, so daß die experimentelle Krümmung einen Zugang zu den Spannungen in der keramischen Deckschicht nach dem Spritzvorgang liefert.

Für die Berechnungen wurde die vereinfachende Annahme getroffen, daß die plasmagespritzte Deckschicht auf die Temperatur des Substrats von 300°C abgekühlt ist, bevor Spannungen durch die Verbundgeometrie entstehen. Durch die Krümmungsmethode besteht nur Zugriff auf einen Mittelwert der Spannungen in der gesamten Schicht. So wurde berechnet, daß bei 300°C mittlere Druckspannungen von etwa -30 MPa in der Keramik vorhanden sein müssen (Tab. V.4).

Die Entstehung von lokalen Druckspannungen während des Spritzens könnte wie folgt interpretiert werden:

- Ein Schmelzpartikel landet auf der bereits abgekühlten Lamelle, und kühlt rasch ab. Dabei

bilden sich Druckspannungen in der bereits vorhandenen ersten Lamelle und Zugspannungen in der auftreffenden zweiten.

- Wenn die plasmagespritzte keramische Schicht eine homogene Temperatur von 300°C erreicht hat, kann die WDS im Grenzflächenbereich zur HVS unter lokalen Druckspannungen stehen, während Zugspannungen nahe der Oberfläche vorhanden sind. Im gegebenen Fall ergeben sich mittlere Druckspannungen in der Schicht.

Nach dem Spritzen sind in jedem Fall niedrige Spannungswerte in der plasmagespritzten WDS zu erwarten, da während des Plasmaspritzens die Spannungen zum großen Teil durch die Bildung von Mikrorissen in den einzelnen Lamellen und zwischen den Lamellen relaxieren (siehe die Mikrostruktur der WDS in Abb. V.1 und V.2).

Die Spannungsverteilung in den Proben bei Raumtemperatur lassen sich berechnen, in dem die Spannungen, die durch den Unterschied der Wärmeausdehnungskoeffizienten entstehen, zu den 300°C-Spannungen addiert werden. Diese resultierenden thermoelastischen Eigenspannungen sind in der WDS kompressiv. In der HVS treten entsprechend Zugspannungen auf, wobei die höchsten Werte im Grenzflächenbereich beider Schichten erreicht werden.

Je nach Probengeometrie und Position in der Schicht wurden Eigenspannungen zwischen -25 und -70 MPa in der keramischen Deckschicht und zwischen 208 und 361 MPa in der metallischen Haftvermittlerschicht berechnet (Abb. V.38, V.39 und V.40). Diese Ergebnisse stimmen mit den von Bentsson gemessenen und berechneten Spannungsverteilungen in dicken WDS-Systemen überein [Bentsson et al. 1997].

Da makroskopische Risse in der keramischen WDS erst auftreten, wenn die Festigkeit der Schicht überschritten wird, können unter rein mechanischen Belastungen, d.h. mit 4-Punktbiegeversuchen bei RT, die Eigenspannungen auch unmittelbar aus der kritischen Biegespannung berechnet werden. Eine entsprechende Abschätzung ergab im Mittel Druckeigenspannungen in der Deckschicht der Biegeproben von ca. -55 MPa, da die Risse erst bei Biegespannungen von etwa 90 MPa nahe der Oberfläche initiiert wurden. Allerdings muß dabei berücksichtigt werden, daß die Spannungszuordnung zum Auftreten eines „makroskopischen“ Risses auch von der Auflösung des Beobachtungssystems abhängt.

Mit dem in Kapitel IV vorgestellten thermoelastischen Modell wurden Eigenspannungen in der Deckschicht von etwa -70 MPa berechnet. Es handelt sich aber um einen Mittelwert der Spannungen in der gesamten WDS. Innerhalb der Wärmedämmschicht werden höheren Spannungen an der Grenzfläche mit der metallischen Schicht und etwas niedrigere Spannungen an der Keramikoberfläche erwartet. Die aus den Biegeversuchen berechnete Eigenspannung stimmt damit gut überein.

Die Beobachtung der Krümmungsänderungen mit steigender Temperatur gab insbesondere auch Auskunft darüber, ob die einzelnen Materialien des Werkstoffverbundes sich elastisch verhalten oder nicht. Experimentelle und theoretische elastische Krümmungen wurden verglichen (Abb. V.35, V.36 und V.37), um die Temperaturintervalle zu bestimmen, in denen das elastische Modell verwendet werden kann (Tab. V.2).

Mit steigender Temperatur bauen sich Zugspannungen in der Keramik und Druckspannungen in der Haftvermittlerschicht auf, da die Keramik sich weniger ausdehnt als die zwei metallischen Schichten (Abb. V.42 und V.43). So geraten WDS und HVS ab einer probenabhängigen Temperatur unter Zug- bzw. Druckspannungen. Die Höhe der sich bei höherer Temperatur ausbildenden Spannungen hängt von jener der RT-Eigenspannungen und von den Dickenverhältnissen ab. So wurden für die keramische Deckschicht der Probe A.II.2 die niedrigsten Druckeigen-

spannungen ($\sigma_{RT} \approx 25$ MPa) und die höchsten Hochtemperatur-Zugspannungen berechnet. Die Zugspannungen bei 800°C betrugen etwa 50 MPa in dieser Probe und waren damit bis zu 8 mal höher als in der Deckschicht der anderen Probenstreifen (Abb. V.42).

VI.2 Temperatur- und spannungsabhängiges Verhalten der WDS

VI.2.1 Thermomechanische Eigenschaften der WDS

Der Elastizitätsmodul der keramischen Deckschicht wurde bei freistehenden Schichten und in der WDS-Verbundgeometrie erfaßt. Auf freien Schichten erfolgten die Messungen mit einem instrumentierten Härteeindrucksverfahren bei RT und mit Doppelring-Versuchen zwischen RT und 900°C (Abschnitt V.1.1.2). Der E-Modul im Verbund wurde aus den Krümmungen von dreilagigen Probenstreifen zwischen 300 und 1000°C berechnet (Abschnitt V.2.3.2).

Theoretisch ist es möglich, den E-Modul und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Deckschicht aus den experimentellen Krümmungen von mindestens zwei mehrlagigen Probenstreifen unterschiedlicher Schichtgeometrie gleichzeitig zu berechnen. Jedoch lieferte diese Methode bei den durchgeführten Untersuchungen keine befriedigenden Ergebnisse. Hauptgrund dafür ist, daß die Probenstreifen absichtlich sehr dünn gewählt waren, um mit der Temperatur meßbare temperaturabhängige Krümmungsänderungen zu erzeugen. Jedoch üben die thermomechanischen Eigenschaften der keramischen Deckschicht einen zunehmenden Einfluß auf die Krümmung aus, je dünner die gesamte Probendicke wird. Andersherum wirkt ein geringer Meßfehler der experimentellen Krümmung bei dünnen Probenstreifen sehr stark auf die Korrelationskurve von E-Modul und Ausdehnungskoeffizienten $E' = f(\alpha)$.

Nur die Probenstreifen A.I.1 und A.I.2 führten zu Werten von E-Modul und Ausdehnungskoeffizient, die für eine keramische Schicht sinnvoll erscheinen (Abschnitt V.2.3.1). Es wurden Elastizitätsmoduli von $E = 41$ GPa bei 300°C und $E = 29$ GPa bei 600°C berechnet (Abb. V.31). Die Werte liegen im Bereich der aus der Literatur bekannten E-Moduldaten für plasmagespritzten ZrO_2 -Schichten. Auch der aus der Krümmung berechnete thermische Ausdehnungskoeffizient ($\alpha = 10 \cdot 10^{-6}/K$) stimmt mit der Messung an freistehenden Schichten gut überein.

In Abb. VI.1 sind die temperaturabhängigen E-Moduli der ZrO_2 -Schicht dargestellt, die an freistehenden Schichten und mit der Krümmungsmethode (Bestimmung von E') ermittelt wurden. Abb. VI.1 zeigt die Abnahme des Elastizitätsmoduls der freistehenden ZrO_2 -Schicht mit der Temperatur. Bei RT wurden E-Moduli von etwa 46 GPa mit den Härteeindrucks- und Doppelring-Verfahren gemessen. Nach Literaturangaben (Abb. II.18) sind Werte zwischen 15 und 50 GPa typisch für plasmagespritzte Wärmedämmschichten mit einer Porosität von etwa 15 %. Mit $E \approx 46$ GPa befindet sich die untersuchte Schicht im oberen Bereich der angegebenen Spanne. Eine weitergehende Diskussion des Wertes ist ohne genaue Kenntnis der Geometrie der Poren, wie z.B. ihre Größe, Gestalt und Orientierung nicht sinnvoll [Nakamura et al. 2000]. Mit steigender Temperatur nimmt der E-Modul bis auf etwa 38 GPa bei 900°C ab. Diese Beobachtungen decken sich mit der von Cruse berichteten Abnahme des E-Moduls [Cruse et al. 1995].

Die Elastizitätsmodulabnahme von etwa 20 % zwischen RT und 900°C entspricht der eigentlichen E-Moduländerung der ZrO_2 -Schicht mit der Temperatur. Im Verbund treten auf Grund der

Fehlanpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen metallischen und keramischen Werkstoffen Spannungen auf, die die Werte und Verläufe der $E=f(T)$ Kurven ändern. Mit der Krümmungsmethode wurde der Elastizitätsmodul der keramischen Deckschicht in einer WDS-Verbundgeometrie von 300 bis 1000°C berechnet. Da Druckspannungen zwischen -25 und -70 MPa bei RT in der Keramik vorhanden sind (Abb. V.39 bis V.41), wird im Verbund ein höherer E-Modul als derjenige der spannungsfreien Schicht von 46 GPa erwartet.

Die ermittelten Hochtemperatur-Werte liegen bis zu 20 GPa unterhalb der Werten von freistehenden Schichten. Bis 600°C nimmt der E-Modul mit steigender Temperatur stetig ab und bleibt zwischen 600 und 1000°C nahezu konstant bei etwa 28 GPa (Abb. VI.1). Die temperaturabhängigen Spannungsänderungen in der keramischen Deckschicht sind für die unterschiedlichen E-Modulwerte und deren Verläufe verantwortlich.

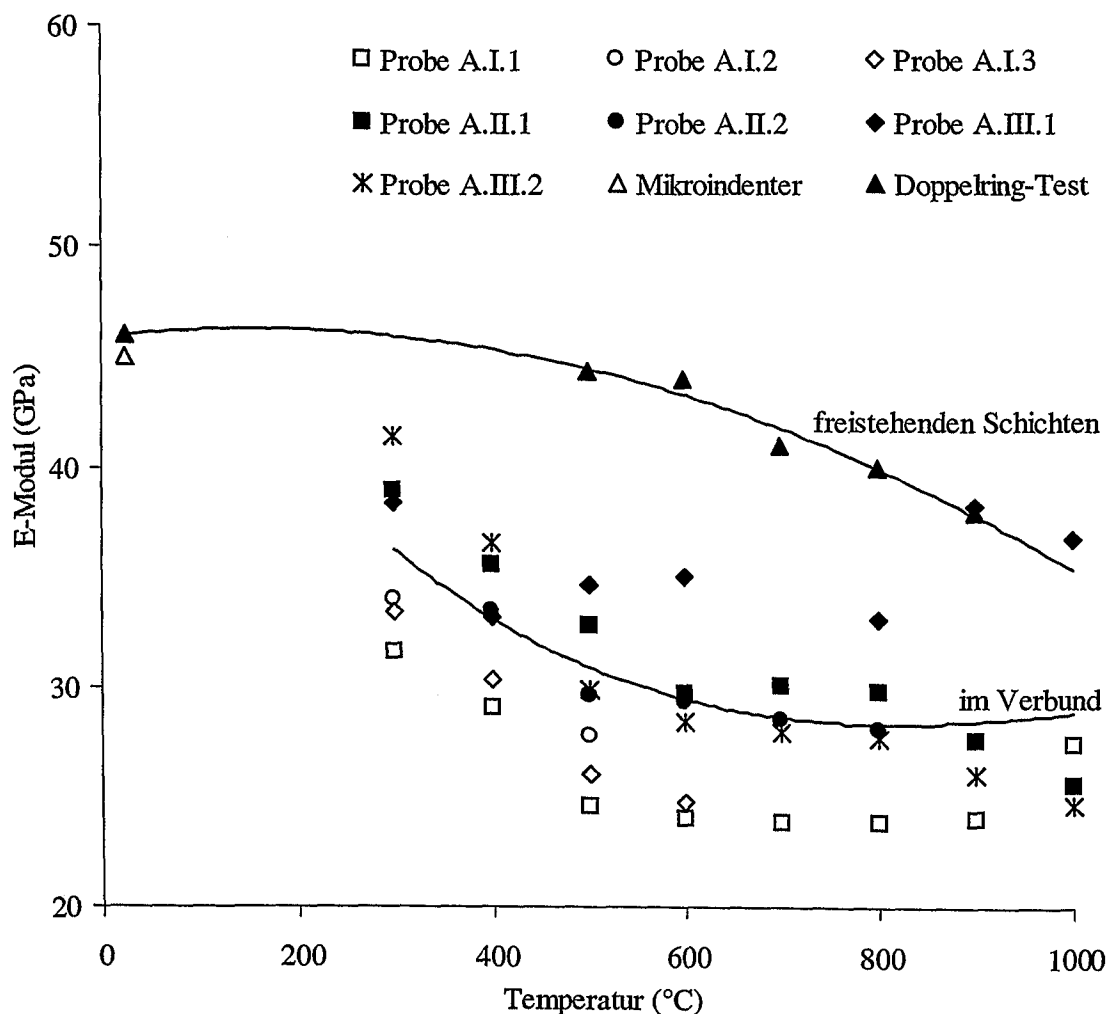


Abb. VI.1: Elastizitätsmodul der keramischen WDS als Funktion der Temperatur

In Abb. VI.2 sind die E-Moduli der Keramik als Funktion der Spannungen zwischen 300 und 1000°C aufgetragen. Obwohl eine breite Streuung der Werte beobachtet wird, läßt sich eine klare Senkung des E-Moduls mit abnehmenden Druckspannungen erkennen. Gerät die Schicht unter leichte Zugspannungen, so bleibt der E-Modul bei einem Mittelwert von etwa 29 GPa konstant.

Der E-Modul wurde für Zugspannungen bis zu 20 MPa berechnet, was nur wenig unterhalb der

Zugfestigkeit der porösen plasmagespritzten ZrO_2 -Schicht liegt [Novak 1995, Mannsmann 1995]. Der E-Modul der keramischen Deckschicht kann mit dem linear-elastischen Modell nicht mehr berechnet werden, sobald Segmentierungsrisse auftreten (siehe Kapitel IV). In diesem Sinn ist ein genaues Studium der Spannungsabhängigkeit des E-Moduls sehr schwierig, da nur eine begrenzte Spannungsskala erfaßt werden kann.

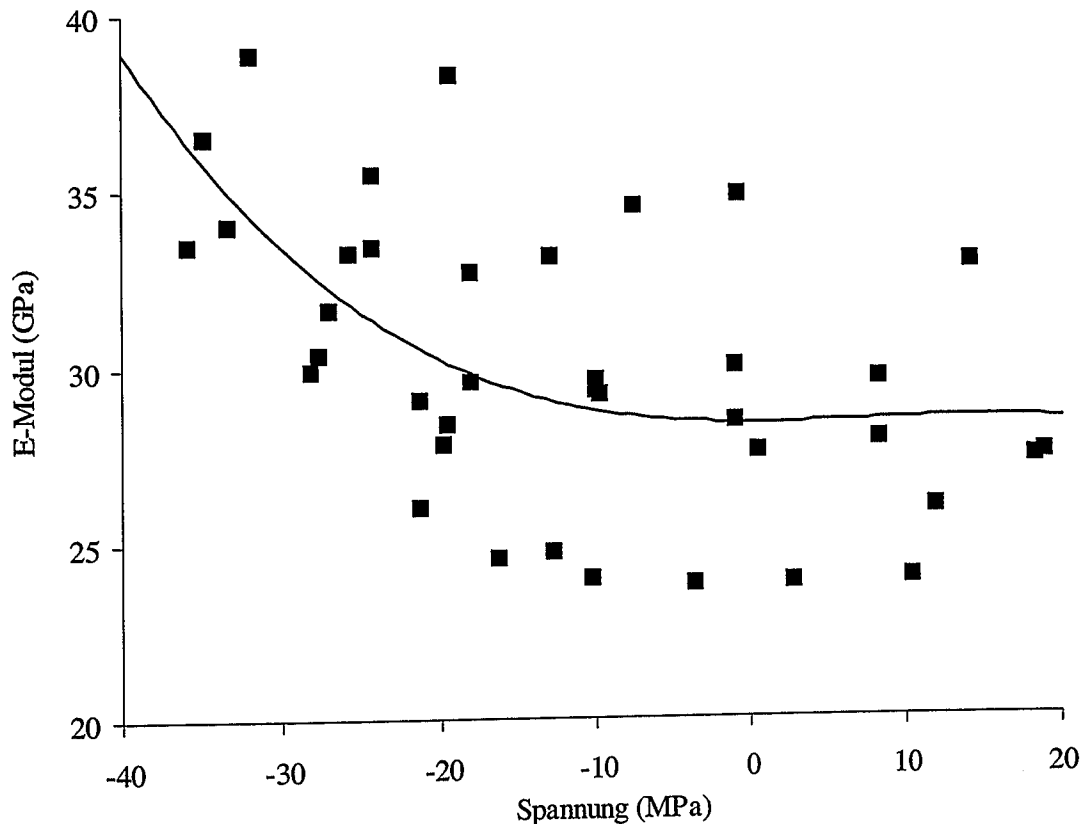


Abb. VI.2: Spannungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls der keramischen WDS im Verbund

VI.2.2 Rißwachstum in der WDS

Durch die Krümmungs- und 4-Punktbiegeexperimente wurde das Verhalten der keramischen Deckschicht unter gleichzeitiger thermischer und mechanischer Beanspruchung ermittelt.

VI.2.2.1 Thermische und mechanische Zugspannungen

Während der 4-Punktbiegeversuche wurde das Rißwachstum in der Wärmedämmschicht beobachtet. Bei Raum- und Hochtemperatur werden makroskopische Segmentierungsrisse vornehmlich an Poren initiiert, die sich nahe der Oberfläche befinden. Dabei spielt keine Rolle, ob die Risse aus mechanischer Belastungen, wie bei RT-Versuchen (Abb. V.48) und 600°C (Abb. V.51) oder aus thermischer Spannungen, wie bei 950°C Versuchen (Abb. V.52) hervorgehen. Mit zunehmender Dehnung wachsen diese Segmentierungsrisse in der Keramik in Richtung der Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht, wobei sie einen Pfad geringster Energiedissipation zwischen den existierenden Poren und Mikrorissen benutzen. Befinden sich große Poren in der

WDS nah an der Grenzfläche, so werden die Risse dort gestoppt. Sonst durchqueren sie die gesamte keramische Schicht und erreichen die Haftvermittlerschicht.

Während des Aufheizens bilden sich Zugspannungen in der Keramik, was auf den Unterschied im Wärmeausdehnungsverhalten der drei Materialien zurückzuführen ist (Abb. V.55). Dadurch werden die Druckeigenspannungen in der WDS kompensiert und die Wärmedämmschicht gerät unter Zugspannungen. In den 4-Punktbiegeversuchen entstehen Risse bei Durchbiegungswerten, die mit zunehmender Temperatur abnehmen. Bei 950°C reichen die rein thermischen Spannungen von etwa 30 MPa sogar aus, um Risse in der Keramik zu erzeugen. Dabei wird die Rißbildung auch dadurch erleichtert, daß die Festigkeit der Keramik mit steigender Temperatur abnimmt.

VI.2.2.2 Thermische Zug- und Druckspannungen

In der Krümmungsprobe A.II.2 wurden nach der Warmauslagerung Risse beobachtet, die in senkrechter Richtung zwei Drittel der Wärmedämmschicht durchquert hatten und nahezu parallel zur Grenzfläche mit der Haftvermittlerschicht gewachsen waren (Abb. V.26).

Das Rißwachstum senkrecht und parallel zur Grenzfläche muß eine Folge von lateralen Zug- und Druckspannungen sein, die sich in der Deckschicht während des Aufheizens und des Abkühlens bilden. Nach den Berechnungen im Kapitel V.2.4.2 nehmen die Zugspannungen in der Deckschicht während des Aufheizens zu und würden für die vorliegende Schichtgeometrie bei 900°C Werte zwischen 40 und 58 MPa erreichen. Da diese Spannung die Zugfestigkeit der keramischen Schicht mit 15 % Porösität übertreffen [Mannsmann 1995], wachsen Segmentierungsrisse in der WDS der Probe A.II.2. Das Wachstum dieser Risse während des Aufheizens macht sich durch eine Abnahme der Krümmung ab 800°C bemerkbar (Abb. V.37). Beim Abkühlen entwickeln sich Druckspannungen in der WDS, so daß unterhalb einer bestimmten Temperatur die Schicht unter Druck steht. Diese Spannungen können jedoch nicht quantitativ bestimmt werden, da nicht-elastische Krümmungsänderungen während der ebenfalls durchgeführten 2-stündigen Haltezeit bei 1000°C im Verbund auftraten.

VI.3 Temperatur- und spannungsabhängiges Verhalten der HVS

VI.3.1 Spröd/duktil Übergangstemperatur

Die spröd/duktil Übergangstemperatur (DBTT) ist eine wichtigste Eigenschaft der MCrAlY-Legierungen, die unmittelbar auch Einfluß auf das thermoelastische Verhalten des Schichtverbundes haben sollte. Während der 4-Punktbiegeversuche bei Raum- und Hochtemperatur spiegelt auch das Eindrigungsverhalten der Risse von WDS in die HVS den Zustand des NiCoCrAlY-Materials wieder. Bei RT ist die HVS spröde. Sie kann von WDS-Rissen bei weiterem Wachstum durchquert werden (Abb. V.49). Bei 600°C und 950°C verhält sich das Material hingegen duktil. Sogar bei hohen Biegeverformungen wachsen die Risse nicht in die metallische HVS (Abb. V.51 und V.52). Der spröd/duktil Übergang der untersuchten NiCoCrAlY-Schicht läßt sich somit bei $\leq 600^\circ\text{C}$ abschätzen.

Mit Rißwachstumsversuchen kann demnach festgestellt werden, ab welcher Temperatur die

Duktilität der Haftvermittlerschicht stark zunimmt. Versuche mit Steigerung der Prüftemperatur in kleinen Intervallen sollte durchgeführt werden, um die DBTT der NiCoCrAlY-Schicht mit dieser Methode genau zu ermitteln. Die Biegeexperimente sind jedoch zur Bestimmung der Fließspannung des HVS Materials weniger geeignet. Statt dessen zeigte sich die Krümmungsbeobachtung von drei- und zweilagigen Schichtverbünden und eine Modellierung der Hochtemperatur-Spannungsverteilungen erfolgreicher.

Bei den Probenstreifen vom Typ A.I wurden Relaxationsvorgänge in den zwei dicksten Proben (A.I.2 und A.I.3) oberhalb von 600°C beobachtet. Die bei 600°C zur WDS hin gebogenen Probenstreifen flachten ab und blieben bei weiteren Temperaturerhöhungen unverändert eben (Abb. V.11). Gemäß Abbildung V.36 kann diese Abnahme nicht mit thermoelastischen Verformungsvorgänge begründet werden. Ein ähnliches Krümmungsverhalten trat bei der dicksten zweilagigen Probe B.2 des Systems MCrAlY/IN 792 auf (Abb. V.16), was belegt, daß die keramische Deckschicht für diesen Effekt nicht verantwortlich sein kann.

Die elastischen Spannungen der metallischen Haftvermittlerschicht liegen in den Proben A.I.2 und A.I.3 nach den Modellrechnungen am höchsten. Hypothetische Werte von 79 bzw. 83 GPa würden bei 700°C erreicht (Abb. V.44 und V.45). Mit 73 GPa liegen die entsprechenden Spannungen in der HVS der Probe A.I.1 allerdings nur knapp darunter. In diesem Probenstreifen wurde jedoch keine Krümmungsabnahme beobachtet. Aus den Krümmungsexperimenten ist zu schließen, daß ein Relaxationsvorgang in der NiCoCrAlY-Schicht bei 700°C nur stattfindet, wenn die Spannungen einen kritischen Wert von ca. 75 MPa überschreiten. Das heißt, die Fließspannung der Legierung bei 700°C beträgt etwa 75 MPa. Der Vergleich zu den RT-Fließspannungen von 800 bis zu 1160 MPa zeigt [Wood 1989, Hebsur et al. 1986, Veys et al. 1983], daß 700°C oberhalb der DBTT liegt und bestätigt quantitativ die Beobachtungen der Rißausbreitungsexperimente.

VI.3.2 Phasenumwandlung

VI.3.2.1 Modellierung der Krümmungsänderungen

Während der Thermozyklierversuche an Probenstreifen des dreilagigen Systems und der zweilagigen Systeme Grundwerkstoff/HVS sowie HVS/WDS wurde eine Veränderung der Krümmung bei konstanter Auslagerungstemperatur von 1000°C beobachtet. In zwei der drei Material- und Geometriekombinationen kann ein Relaxationsvorgang für die Krümmungsänderung nicht herangezogen werden, da es sich um eine Krümmungszunahme handelt (Abb. VI.3).

Jede der beobachteten Krümmungsänderungen – Ab- oder Zunahme – kann aber konsistent mit einer Dehnung der metallischen Haftvermittlerschicht erklärt werden, wie aus folgenden Teilüberlegungen hervorgeht. Die Auslagerung bei 1000°C bewirkte:

- die zur Keramik hin gebogenen dreilagigen Probenstreifen wurden flacher, d.h. die Schichten oberhalb der neutralen Achse – WDS und HVS – dehnten sich oder der Grundwerkstoff schrumpfte.
- bei dem zweilagigen Probenstreifen HVS/Grundwerkstoff nahm die Krümmung in Richtung Substrat zu, d.h. die Haftvermittlerschicht dehnte sich oder der Grundwerkstoff schrumpfte.
- bei dem zweilagigen Probenstreifen WDS/HVS nahm die Krümmung in Richtung keramischer Deckschicht zu, d.h. die Haftvermittlerschicht dehnte sich oder die Keramik schrumpfte

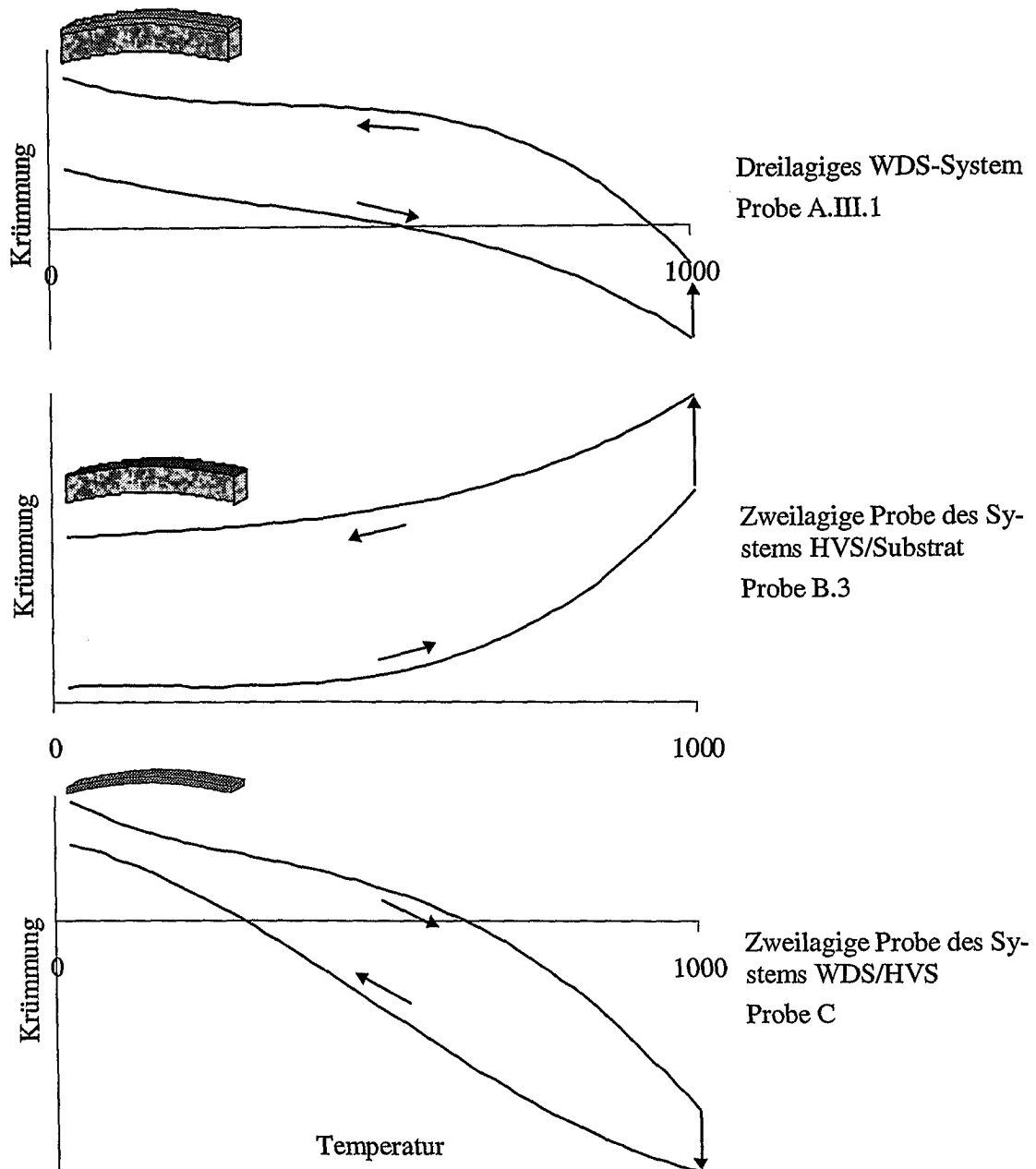


Abb. VI.3: Krümmungsänderungen in den drei- und zweilagigen Probenstreifen

Nach zwei Zyklen bzw. vier Stunden Auslagerung war der Vorgang in den drei Verbundgeometrien im wesentlichen abgeschlossen: Der Krümmungsverlauf verhielt sich während des dritten thermischen Zyklus reversibel. Änderung der Krümmung traten bei Auslagerungszeit über vier Stunden nicht auf, so daß Oxidation der metallischen Schichten nicht der Ursprung der Krümmungsänderung sein kann. Weder das Wachstum einer Oxidschicht (TGO), noch die Bildung einer Al-verarmten Zone in der HVS wären nach vier Stunden Auslagerung bei 1000°C abgeschlossen. Diese Ergebnisse weisen vielmehr darauf hin, daß es sich in allen drei Proben um den gleichen Vorgang handelt, und zwar um eine Volumendehnung der metallischen HVS.

In Tab. VI.1 sind die beobachteten Krümmungsänderungen in den drei- und zweilagigen Probenstreifen während der drei thermischen Zyklen aufgelistet. Die Volumenzunahmen der me-

tallischen Haftvermittlerschicht, die diese Krümmungsänderungen verursachen muß, werden jeweils angegeben.

Probenstreifen		Krümmungsänderung bei 1000°C (m ⁻¹)		Dehnung der HVS (Vol.%)
		am Anfang	nach 2 Stunden	
Probe A.I.1	1. Zyklus	-1,95	-0,61	0,9 %
	1. Zyklus	-4,19	-3,02	0,5 %
Probe A.III.1	2. Zyklus	-7,23	-6,00	0,5 %
	3. Zyklus	-5,87	-5,83	0
Probe B.3 (HVS/Substrat)	1. Zyklus	10,53	47,45	2,8 %
	2. Zyklus	53,54	72,82	1,5 %
	3. Zyklus	76	79,99	0,3 %
Probe C (WDS/HVS)	1. Zyklus	-8,74	-12,00	0,3 %
	2. Zyklus	-12,96	-13,96	0,1 %
	3. Zyklus	-12,95	-12,97	0

Tab. VI.1: Krümmungsänderungen bei 1000°C und die damit verbundenen Dehnungen der HVS in den drei- und zweilagigen Probenstreifen

Die Volumenzunahme e ergibt sich aus der Krümmungsänderung $\Delta \frac{1}{r}$ wie folgt:

$$e = \Delta \frac{1}{r} \cdot \frac{4 \cdot \Sigma_1 \cdot \Sigma_3 - 3 \cdot \Sigma_2^2}{E'_{HVS} \cdot d_{HVS} \cdot (2 \cdot \Sigma_1 (2 \cdot d_S + d_{HVS}) - 2 \cdot \Sigma_2)} \quad (\text{V.1})$$

wobei

$$\Sigma_i = E'_S \cdot d_S^i + E'_{HVS} \cdot [(d_S + d_{HVS})^i - d_S^i] + E'_{WDS} \cdot [(d_S + d_{HVS} + d_{WDS})^i - (d_S + d_{HVS})^i] \quad (\text{V.2})$$

In den dreilagigen Probenstreifen A.I.1 und A.III.1 wird beim ersten Zyklus eine Dehnung von 0,9 bzw. 0,5 Vol.% berechnet. In den zweilagigen Probenstreifen der Systeme HVS und Grundwerkstoff bzw. WDS und HVS liegen die Dehnungen der HVS beim ersten Zyklus 2,8 bzw. 0,3 Vol.%.

Die berechneten Werte der Volumendehnung lassen die Interpretation zu, daß beim ersten Zyklus eine Volumenzunahme der HVS von etwa 3 % stattfindet (Tab. VI.1). Dehnt sich die Ni-CoCrAlY-Schicht, so bilden sich im Verbund Spannungen, deren Höhe von der Probengeometrie abhängt. Bei 1000°C ist es jedoch auch zu erwarten, daß die keramische Deckschicht Spannungen durch Mikrorisse abbaut und die integral gemessene Krümmung deswegen geringer ausfällt. Dadurch sind die bei 1000°C beobachteten Krümmungsänderungen in Probe A.III.1 und in besonderem Maße in der Probe C kleiner als in Probe B.3.

Werden mikrostrukturelle Veränderungen in der HVS als Ursache angenommen, so stellt sich die Frage, ob die HVS durch geeignete Wärmebehandlung wieder in den Ausgangszustand zurückgeführt werden kann. In Anlehnung an die Glühungen bei der Herstellung des Wärmedämmschichtverbundes wurden 850°C und 1100°C gewählt. Nach den drei thermischen Zyklen wurden die zwei zusätzliche Untersuchungen am Probenstreifen A.III.1 durchgeführt. Nach

einer zweistündigen Auslagerung bei 850°C wurde die Probe bis 1000°C aufgewärmt und zwei Stunden bei 1000°C gehalten. Ein ähnliches Experiment wurde anschließend durchgeführt, dieses Mal aber mit der Auslagerung bei 1100°C vor dem thermischen Zyklus. Die resultierenden Krümmungsverläufe bei 1000°C sind in Abb. VI.4 als Funktion der Auslagerungsdauer dargestellt, wobei die konstante Krümmung von etwa -6 m^{-1} während der dritten thermischen Auslagerung bei 1000°C als Referenz dienen kann. Nach der Wärmebehandlung bei 850°C bleibt der Probenstreifen während der erneuten Haltezeit bei 1000°C praktisch unverändert gegenüber dem Krümmungswert beim dritten Zyklus. Hingegen treten nach der Auslagerung bei 1100°C deutliche Krümmungsänderungen auf. Die Probe krümmt wieder in ähnlicher Größenordnung wie während der ersten und zweiten Zyklen.

Diese Ergebnisse führen zur Erkenntnis, daß die mikrostrukturelle Änderung, die sich durch die Krümmungsabnahme des 3-Schicht Verbundes bei 1000°C äußert, von der Anzahl der Zyklen bzw. von der Auslagerungszeit abhängig ist. Nach vier Stunden ist der Vorgang abgeschlossen, jedoch scheint eine Wärmebehandlung bei 1100°C in der Lage, die Mikrostruktur wieder in den Ausgangszustand zurückzusetzen.

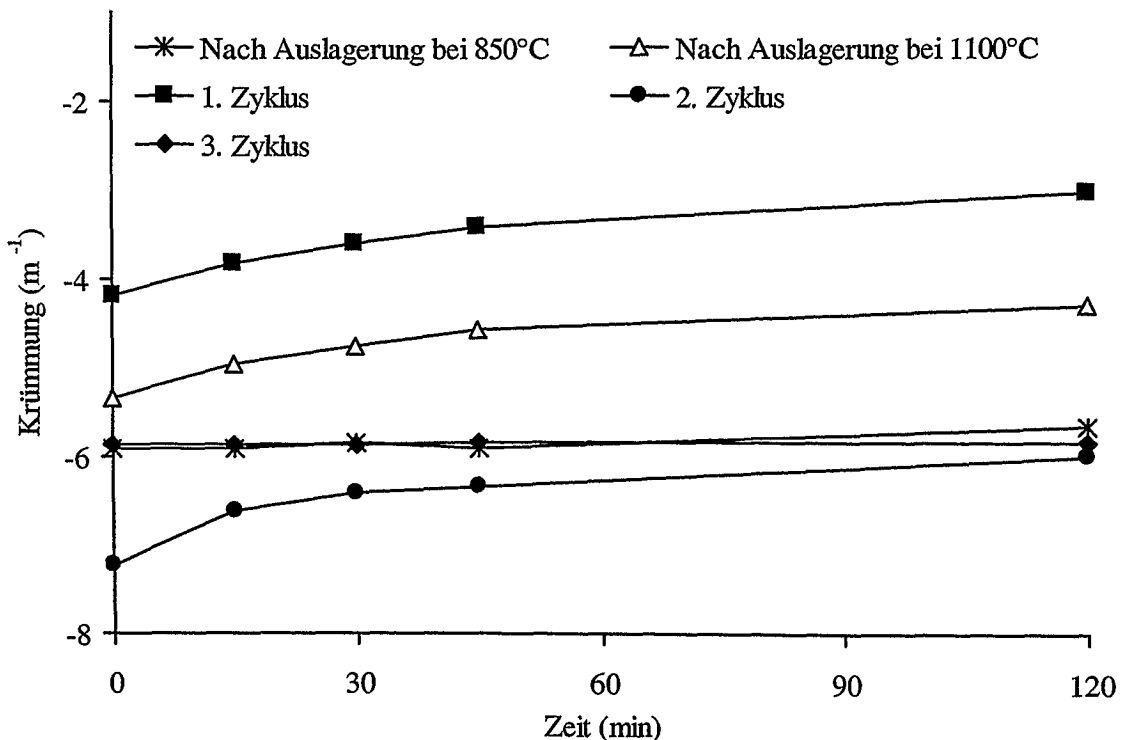


Abb. VI.4: Krümmungsverlauf des dreilagigen Probenstreifens A.III.1 als Funktion der Haltezeit bei 1000°C. Vergleich der Änderungen während der drei ersten thermischen Zyklen mit Messungen nach einer zweistündigen Auslagerung bei 850°C bzw. bei 1100°C

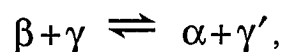
VI.3.2.2 Mikrostrukturänderungen vor und nach den thermischen Zyklen

Um die mikrostrukturelle Veränderung der NiCoCrAlY-Haftvermittlerschicht feststellen zu können, die mit der Volumenzunahme bei 1000°C verbunden sein müssen, wurde die Schicht vor und nach den drei thermischen Zyklen bis 1000°C analytisch untersucht (Abschnitt V.1.2.2). Dabei fielen folgende Veränderungen des Gefüges nach der thermischen Auslagerung

auf:

- homogeneres Gefüge mit größeren Ausscheidungen (Abb. V.25 und V.26)
- höhere Anteile (γ/γ')-Matrix und β -Ausscheidungen – 35 % nach den Zyklen statt 30 % im Ausgangszustand bzw. 50 % statt 45 % – und kleinerer Anteil (α/σ)-Ausscheidungen – 15 % nach Behandlung statt 25 % im Ausgangszustand – (REM Aufnahmen in Abb. V.26)
- Bildung einer dünnen und regelmäßigen Al_2O_3 -Schicht (TGO) von etwa 2 μm an der Grenzfläche mit der WDS (Abb. V.28) und einer Al-verarmten Zone von etwa 2 μm (Abb. V.29-b).

In der Literatur wird über einen 4-Phasen Gleichgewicht im Temperaturbereich um 1000°C berichtet [Taylor et al. 1952]:



wobei α und γ' zu niedrigen Temperaturen stabil werden und β sowie γ bei hohen Temperaturen. Bei 1000°C sind alle vier Phasen im Gefüge vorhanden.

Diese Reaktion vermag die experimentellen Beobachtungen zu erklären, wenn davon ausgegangen wird, daß sich im Ausgangszustand des Verbundes das HVS Gefüge nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. In der NiCoCrAlY-Legierung bei 1000°C nimmt der Anteil der α -Ausscheidungen ab und derjenige der β -Ausscheidungen zu. Diese Reaktion geht mit einer Volumendehnung der Schicht von etwa 3 %. Nach vier Stunden Auslagerung bei 1000°C ist ein Gleichgewichtszustand erreicht.

Das stabile Gefüge der NiCoCrAlY-Legierung wird durch Wärmebehandlung unter 1000°C nicht mehr verändert. Eine zweistündige Auslagerung bei 1100°C und Abkühlung auf 1000°C unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen schaffen wieder nahezu den ursprünglichen instabilen Gefügezustand (Abb. VI.4).

In stationären Gasturbinen wird die Haftvermittlerschicht des Wärmedämmschichtsystems Temperaturen bis zu etwa 950°C ausgesetzt. Da die HVS 1000°C nicht erreicht, sollte die bei den Krümmungsexperimenten beobachtete Volumenzunahme der NiCoCrAlY-Legierung im Betrieb nicht statt finden.

Die Untersuchungen zeigen sehr deutlich die Bedeutung der Metallkunde der HVS für das Verhalten des Wärmedämmschichtsystems auf. Auch die Anwendbarkeit eines linear-elastischen Modells zur Beschreibung des dreilagigen Schichtverbundes wird im Temperaturbereich oberhalb der spröde/duktile Übergangstemperatur der MCrAlY-Legierungen sehr stark von den Gefügevorgängen in der HVS bestimmt. Mikrostrukturelle Änderungen in der keramischen WDS scheinen erst ab 800°C wirksam zu werden.

Kapitel VII

Zusammenfassung

Das Hochtemperatur-Verhalten eines plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystems wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Dabei diente eine mit Yttriumoxid teilstabilisierte Zirkonoxidschicht als Wärmeschutz und eine NiCoCrAlY-Legierung als korrosionsbeständige Haftvermittlerschicht. Die Schutzschichten wurden unter thermischen und mechanischen Beanspruchungen in Verbundgeometrie getestet.

Mit Hilfe eines hochauflösenden Teleskopsystems und digitaler Datenerfassung konnte die Krümmungsänderungen von dreilagigen WDS-Probenstreifen zwischen Raumtemperatur und 1000°C in-situ ermittelt werden. Parallel dazu wurde ein linear-elastisches Modell für Mehrschichtwerkstoffverbunde entwickelt. Das Modell erwies sich zur Beschreibung des temperaturabhängigen Krümmungsverhaltens des WDS-Systems bis zu Temperaturen von 600°C geeignet. Bei speziellen Proben war es sogar möglich, das Modell bei Temperaturen oberhalb von 600°C zu verwenden. Die theoretischen Krümmungen konnten den experimentellen Krümmungswerten mit konsistenten Sätzen der Materialparameter angepaßt werden. Die keramische Deckschicht steht im Ausgangszustand bei RT herstellungsbedingt unter Druckeigenspannungen zwischen -25 und -70 MPa, während in der metallischen Haftvermittlerschicht Zugspannungen zwischen 208 und 361 MPa vorhanden sind.

Die Krümmungsänderungen der Verbundproben zeigten außerdem auf, unter welchen geometrischen Schichtbedingungen und ab welchen Temperaturen anelastische Vorgänge auftreten (Rißbildung in der keramischen Deckschicht und Spannungsrelaxation oder Phasenumwandlung in der Haftvermittlerschicht). Die Rißbildung im WDS-System und die Spannungsrelaxation in der HVS wurden außerdem durch 4-Punktbiegeexperimente bei Raum- und Hochtemperatur (bis 950°C) untersucht, wobei die zwei Schutzschichten Zugspannungen ausgesetzt wurden.

In der keramischen Deckschicht entstanden lichtmikroskopisch wahrnehmbare größere Risse vornehmlich an Poren, die sich nahe der Oberfläche befanden. Mit zunehmender Dehnung wuchsen diese Segmentierungsrisse in Richtung Grenzfläche mit der Haftvermittlerschicht, wobei sie einen Pfad geringer Energiedissipation zwischen den existierenden Poren und Mikrorissen benutzten. Große Poren wirkten teilweise als Reißstopp. Ohne Hindernisse durchquerten die Risse die gesamte keramische Schicht bis zur Haftvermittlerschicht. Dieses Reißwachstumsverhalten wurde bei Raum- und Hochtemperatur sowohl an mechanisch als auch an thermisch angetriebenen Rissen beobachtet.

Das weitere Wachstum der Risse über die Grenzfläche zwischen WDS und HVS hinaus war durch das Verformungsverhalten des NiCoCrAlY-Materials geprägt: Bei Raumtemperatur drangen die Risse in die spröde HVS und wuchsen bis zum Grundwerkstoff, während bei 600°C und 950°C die Risse nicht in das duktile Material hineinkamen. Die 4-Punktbiegeversuche bei den höheren Temperaturen erwiesen sich damit auch als Indikation für die spröde/duktile Übergangstemperatur der MCrAlY-Haftvermittlerschicht im Verbund. Darüber hinaus konnten Krümmungsmessungen an Probenstreifen unterschiedlicher Dickenverhältnisse zur Bestimmung ihrer Fließspannung herangezogen werden. Aus der Spannung beim Einsetzen von Relaxationsvorgängen wurde eine Fließspannung von etwa 75 MPa bei 700°C abgeschätzt.

Die Messung des Krümmungsverhaltens während der Hochtemperatur-Auslagerung (1000°C) machte außerdem auf den fehlenden Gleichgewichtszustand der NiCoCrAlY-Phasen aufmerksam. Nach vier Stunden Auslagerung bei 1000°C wurde eine Volumendehnung der Schicht von etwa 3 % registriert. Die Volumenzunahme wurde in Zusammenhang mit den Gefügevorgängen beim 4-Phasen Gleichgewicht ($\beta + \gamma \rightleftharpoons \alpha + \gamma'$) der MCrAlY erläutert.

Neben der Beschreibung des Hochtemperatur-Verhaltens von Wärmedämmschicht und Haftvermittlerschicht war Ziel dieser Arbeit, thermophysikalische Eigenschaften der Wärmedämmschicht im Verbund zu bestimmen. Im elastischen Bereich diente das linear-elastische Modell zur Berechnung des Hochtemperatur-Elastizitätsmoduls. Bis 600°C nahm der E-Modul mit steigender Temperatur stetig ab und blieb zwischen 600 und 1000°C konstant. Mit Werten von 36 GPa bei 300°C und 29 GPa bei 1000°C lag der Elastizitätsmodul der keramischen Wärmedämmschicht im Verbund etwa 20 % unter Werten, die zum Vergleich mit anderer Methode (Doppelring-Test) an freistehenden Schichten gemessen wurden. Aus den verschiedenen E-Modulwerten ließ sich trotz einer breiten Streuung der Meßdaten eine Senkung des E-Moduls mit abnehmenden Druckspannungen in der Deckschicht erkennen. Die von dichten, massiven Werkstoffen unbekannte Spannungsabhängigkeit des elastischen Verhaltens kann im Sinne einer Veränderung der Kontaktflächen der einzelnen Spritzlamellen interpretiert werden.

Kapitel VIII

Literaturverzeichnis

P. Adam, "Wärmedämmschichten für thermische Maschinen", VDI Berichte 624: Beschichtungen für Hochleistungsbauteile, **1986**

M. Alaya, "Bewertung und Optimierung von Konzepten zur Verbesserung des Einsatzverhalten von ZrO_2 -Wärmedämmschichtsystemen", Dissertationsschrift, Universität Karlsruhe, **1997**

Heat-Resistant Materials, ASM Specialty Handbook, ed. J.R. Davis, **ASM International, 1997**

A.H. Bartlett, R. Dal Maschio, "Failure Mechanisms of a Zirconia-8 wt.% Ytria Thermal Barrier Coating", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78[4], S. 1018-1024, **1995**

D. Basu, C. Funke, R.W. Steinbrech, "Effect of heat treatment on elastic properties of separated thermal barrier coatings", J. Mat. Res., Vol. 14[12], S. 4643-4650, **1999**

P. Bengtsson, T. Johannesson, "Characterization of Microstructural Defects in Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings", J. Therm. Spray Technol., Vol. 4[3], S. 245-251, **1995**

P. Bengtsson, C. Persson, "Modelled and measured residual stresses in plasma sprayed thermal barrier coatings", Surf. Coat. Technol., 92, S.78-86, **1997**

A. Bennett, "Properties of Thermal Barrier Coatings", Material Science and Technology, Vol. 2, S. 257-261, **1986**

Abschlußbericht des BMBF-Projekts 03M2114, "Berechnung und Charakterisierung des Spannungs-Dehnungsverhaltens in metall-keramischen Schichtverbunden", **1997**

P. Boch, P. Fauchais, D. Lombard, R. Rogeaux, M. Vardelle, "Plasma Sprayed Zirconia Coatings", in Advances in Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, eds. A.H. Heuer, R. Chaim, V. Lanterni, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, S. 488-502, **1984**

M.P. Borom, C.A. Johnson, "Thermomechanical behavior and phase relationship of plasma-sprayed zirconia coating", Surf. Coat. Technol., Vol. 54/55, S. 45-52, **1992**

W.J. Brindley, "Thermal Barrier Coatings of the Future", J. Thermal Spray Technol., Vol. 6[1], S. 3-4, **1997**

- W.J. **Brindley**, R.A. Miller, "TBCs for better engine efficiency" Adv. Mat. Proc., Vol. 8, S. 29-33, **1989**
- W.J. **Brindley**, R.A. Miller, "Thermal Barrier Coating Life and Isothermal Oxidation of Low-Pressure Plasma-Sprayed Bond Coat Alloys", Surf. Coat. Technol., Vol. 43/44, S. 446-457, **1990**
- R.C. **Brink**, "Material Property Evaluation of Thick Thermal Barrier Coating Systems", American Society of Mechanical Engineers, Paper 89-ICE-13, Energy-Sources Technology Conference and Exhibition, 22-25 Januar, Houston, Texas, **1989**
- G.C. **Chang**, W. Phucharoen, R.A. Miller, "Behavior of Thermal Barrier Coatings for Advanced Gas Turbine Blades", Surf. Coat. Technol., Vol. 30, S. 13-28, **1987**
- L.S. **Cook**, A. Wolfenden, W.J. Brindley, "Temperature Dependence of Dynamic Young's Modulus and Internal Friction in LPPS NiCrAlY", J. Mat. Sci., Vol. 29, S. 5104-5108, **1994**
- T. **Cosack**, "Keramische Wärmedämmschichten – das Anforderungsprofil und der Stand der Technik im Vergleich", Fortschrittberichte der DKG, Vol. 10[2], S. 69-79, **1995**
- Cost 501 – Round II**, Final Report, Siemens AG., **1993**
- T.A. **Cruse**, B.P. Johnsen, A. Nagy, "Mechanical Properties Testing and Results for Thermal Barrier Coatings", Thermal Barrier Coating Workshop Proceedings, 27-29 März, NASA Lewis Research Center, Cleveland, USA, NASA Conference Publication 3312, S. 169-187, **1995**
- P. **Dadras**, Metals Handbook, 9th Edition, Vol. 8: Mechanical Testing, **1985**
- H. **Diehl**, "Forschung und Entwicklung für Hochtemperatur-Gasturbinen", BWK 44, S. 35-37, **1992**
- M.F. **Doerner**, W.D. Nix, "A Method for Interpreting the Data from Depth-Sensing Indentation Instruments", J. Mat. Res., Vol. 1[4], S. 601-609, **1986**
- V. **Dolhof**, J. Musil, M. Cepera, J. Zeman, in Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference, Houston, Texas, USA, S. 445-449, **1995**
- A. **van der Drift**, "Evolutionary Selection, a Principle Governing Growth Orientation in Vapour-Deposited Layers", Philips Research Rep. 22, S. 267-288, **1967**
- D.N. **Duhl**, "Directionally Solidified Superalloys", in Superalloys II, eds. C.T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel, John Wiley & Sons, New-York, S. 563-574, **1987**
- P. **Duwez**, F.H. Brown Jun., F. Odell, J. Electrochem. Soc., Vol. 98, S. 356, **1951**
- D.J. **Evans**, R.C. Elam, "Cobalt-Base Coating for the Superalloys", U.S. Patent 3 676 085, **1972**
- P. **Fauchais**, A. Vardelle, M. Vardelle, "Recent Developments in Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings", presented at the Workshop on Thermal Barrier Coatings, 85th Meeting of AGARD, Structures and Materials Panel, 13-17 Oktober, Aalborg, Dänemark, **1997**
- C. **Fredin**, "Versagen von Plasmaspritzschichten aus Y_2O_3 -stabilisiertem ZrO_2 zur Wärmedämmung im Motor unter Thermoschockbeanspruchung", Dissertationsschrift, Universität Stuttgart, **1993**
- S.C. **Gill**, T.W. Clyne, "Investigation of residual stress generation during thermal spraying by continuous curvature measurement", Thin Solid Films., Vol. 250, S. 172-180, **1994**
- D. **Goldschmidt**, "Einkristalline Gasturbinenschaufeln aus Nickelbasis-Legierungen", Mat.-wiss. und Werkstofftech., Vol. 25, S. 311-320, **1994**

- G.W. **Goward**, D.H. Boone, F.S. Pettit, "High Temperature Oxidation Resistant Coating Alloy", U.S. Patent 3 754 903, **1973**
- D.J. **Greving**, E.F. Tybicki, J.R. Shadley, "Through-Thickness Residual Stress Evaluations for Several Industrial Thermal Spray Coatings Using a Modified Layer-Removal Method", *J. Thermal Spray Technol.*, Vol. 3[4], S. 379-388, **1994**
- S.J. **Grisaffe**, S.R. Levine, J.S. Clark, "Thermal Barrier Coating", NASA Technical Memorandum TM-78848, **1978**
- H.W. **Grünling**, W. Mannsmann, "Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings for Industrial Gas Turbines: Morphology, Processing and Properties", *Journal de Physique IV*, Vol. 3, S. 903-912, **1993**
- B. **Gundmundsson**, B.E. Jackson, "The Effect of Silicon and Zirconium Additions on the Microstructure of Vacuum-Plasma-Sprayed Co-Ni-Cr-Al-Y Coatings", *Mat. Sci. Eng.*, Vol. A108, S. 73-80, **1989**
- M.G. **Hebsur**, R.V. Miner, "High Temperature Tensile and Creep Behaviour of Low Pressure Plasma-Sprayed Ni-Co-Cr-Al-Y Coating Alloy", *Mat. Sci. Eng.*, Vol. 83, S. 239-245, **1986**
- R.J. **Hecht**, G.W. Goward, R.C. Elam, "High Temperature NiCoCrAlY Coatings", U.S. Patent 3 928 026, **1975**
- H. **Herman**, C.C. Berndt, H. Wang, "Plasma Sprayed Ceramic Coatings", in *Ceramic Films and Coatings*, eds. J.B. Wachtman, R.A. Haber, Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey, USA, S. 131-188, **1993**
- A.H. **Heuer**, R. Chaim, V. Lanteri, "Phase Transformations and Microstructural Characterization of Alloys in the System Y_2O_3 - ZrO_2 -Alloys", in *Advances in Ceramics*, Vol. 24A, Science and Technology of Zirconia, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, S. 3-20, **1988**
- R.V. **Hillery**, B.H. Pilsner, R.L. McKnight, T.S. Cook, M.S. Hartle, "Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development", NASA Contractor Report 180807, **1988**
- M.K. **Hobbs**, H. Reiter, "Residual Stress in ZrO_2 -8% Y_2O_3 Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings", in *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, ASM International, S. 285-290, **1988**
- R.H. **Hoel**, P. Pantucek, I. Kvernes, *Materials & Manufacturing Processes*, Vol. 6, S. 117-124, **1991**
- H.-M. **Höhle**, "Thermische Spritzverfahren", in *VDI Berichte 624: Beschichtungen für Hochleistungsbauteile*, **1986**
- H. **Höhr**, "Auslegungsgesichtspunkte und Beispiele für Gasturbinen in Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen", *VGB Kraftwerkstechnik* 74, Heft 6, S. 493-499, **1994**
- C.H. **Hsueh**, A.G. Evans, "Residual Stresses in Metal/Ceramic Bonded Strips", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 68[5], S. 241-248, **1985**
- R. **Kao**, N. Perrone, W. Capps, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 54[11], S. 566, **1971**
- R.J. **Keller**, TRW Final Report to U.S. Air Force under Contract No. F33615-81-C-5063, **1983**
- G. **Kerkhoff**, "Vergleich zwischen experimentell beobachteten Versagensmustern und berechneten Spannungsverteilungen in thermisch belasteten ebenen und gekrümmten 8YSZ Wärmedämmschichten", *Jül.-Bericht 3784*, ISSN 0944-2952, **2000**

- Y.C. **Kim**, T. Terasaki, T.H. North, "A Method of Measuring the Through-Thickness Residual Stress in a Thermally-Sprayed Coating", in Thermal Spray Coatings: Properties, Process and Applications, Proceedings of the 4th National Thermal Spray Conference, 4.-10.5.1991, Pittsburgh, PA, USA, S. 221-227, **1992**
- K. **Kokini**, D. Zwart, A. Banerjee, "Fracture of Interfaces in Precracked Thermal Barrier Coatings Subjected to Thermal Shock", 7th International Symposium on Materials and Components for Ceramic Engines, 19-21 Juni, Goslar, **2000**
- M.F.J. **Koolloos**, J.M. Houben, P.F. Willemse, P.P.J. Ramaekers, "Measurement of the Residual Stress in Plasma Sprayed TBC's", **1998**
- F.F. **Lange**, J. Mat. Sci., Vol. 17, S. 225-240, **1982**
- V. **Lanterni**, A.H. Heuer, T.E. Mitchell, "Tetragonal Phase in the System ZrO_2 - Y_2O_3 ", in Advances in Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, eds. N. Clausen, M. Rühle, A.H. Heuer, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, S. 118-130, **1984**
- K.L. **Lawson**, J.R. Nicholls, D.S. Rickerby, "Thermal Conductivity and Ceramic Microstructure", in High-Temperature Surface Engineering Conference, 23-25 September, Edinburgh, **1997**
- J.D. **Lee**, H.Y. Ra, K.T. Hong, S.K. Hur, Surf. Coat. Technol., Vol. 56, S. 27-37, **1992**
- M. **Levit**, I. Grimberg, B.Z. Weiss, Materials Letters, Vol. 19, S. 48-52, **1994**
- J.L. **Loubet**, J.M. Georges, O. Marchesini and G. Meille, J. Tribology, Vol. 106, S. 43, **1984**
- G. **Maier**, R. Meier, M. Willmann, R. Kneer, J. Himmelsbach, H.-J. Bauer, S. Wittig, "Atomization and Spray Propagation in Gas Turbine Combustors", SFB 617, Final Colloquium, 28.-30.9, Universität Karlsruhe, **1998**
- W. **Mannsmann**, "Keramische Wärmedämmschichtsysteme: Eigenschaften und Verhalten unter mechanischer, thermischer und thermomechanischer Beanspruchung", Dissertationsschrift, Universität Karlsruhe, **1995**
- M. **McLean**, "Directionally Solidified Materials for High Temperature Service", The Metals Society, London, S. 106-120, **1983**
- G.W. **Meetham**, "Use of Protective Coatings in Aero Gas Turbine", Mat. Sci. Technol., Vol. 2, S. 290-294, **1986**
- S.M. **Meier**, D.K. Gupta, "The Evolution of Thermal Barrier Coatings in Gas Turbine Engine Applications", ASME Paper 92-GT-203, **1992**
- D. **Michel**, L. Mazerolles, M. Perez Y Jorba, "Fracture of metastable tetragonal zirconia crystals", J. Mat. Sci., Vol. 18, S. 2618-2628, **1983**
- R.A. **Miller**, C.E. Lowell, "Failure mechanisms of thermal barrier coatings exposed to elevated temperatures", Thin Solid Films., Vol. 95, S. 265-273, **1982**
- R.A. **Miller**, J.-L. Smialek, R.G. Garlick, "Phase Stability in Plasma-Sprayed Partially Stabilized Zirconia-Yttria", in Advances in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia, eds. A.H. Heuer, L.W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, S. 241-253, **1982**
- A.J.A. **Mom**, "Hoge temperatuur coatings voor gasturbines, een overzicht", Nationaal Lucht-en Ruimtevaartlaboratorium, NLR MP 81003 U, Amsterdam, **1981**

- P. **Morell**, D.S. Rickerby, "Advantages/Disadvantages of Various TBC Systems as perceived by the Engine Manufacturer", presented at the Workshop on Thermal Barrier Coatings, 85th Meeting of AGARD, Structures and Materials Panel, 13-17 Oktober, Aalborg, Dänemark, **1997**
- P. **Morell**, R. Taylor, "Thermal Diffusivity and Phase Structure of Zirconia-Based Thermal Barrier Coatings", in *Advances in Ceramics*, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III, Am. Ceram. Soc., **1988**
- B.A. **Movchan**, A.V. Demchishin, "Study of a the Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminum Oxide and Zirconium Dioxide", *Fiz. Metal. Metalloved.*, Vol. 28, S. 83-90, **1969**
- T. **Nakamura**, G. Qian, C.C. Berndt, "Effects of Pores on Mechanical Properties of Plasma Sprayed Ceramic Coatings", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83[3], S. 578-584, **2000**
- W.D. **Nix**, "Mechanical Properties of Thin Films", *Metall. Trans. A*, Vol. 20A, S. 2217-45, **1989**
- R.C. **Novak**, "Process, Properties and Environmental Response of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings", *Thermal Barrier Coating Workshop Proceedings*, 27-29 März, NASA Lewis Research Center, Cleveland, USA, NASA Conference Publication 3312, S. 153-165, **1995**
- G. **Orange**, G. Fantozzi, "Mechanical Properties and Dependence with Temperature of Tetragonal Polycrystalline Zirconia", in *Int. Symp. on the Fracture Mechanics of Ceramics* Vol. 4, S. 285-296, **1986**
- M. **Pessah-Simonetti**, P. Donnadiu, P. Caron, "T.C.P. Phase Particles Embedded in a Superalloy Matrix: Interpretation and Prediction of the Orientation Relationships", *Scripta metall. Mater.*, Vol. 30, S. 1553-1558, **1994**
- M. **Peters**, K. Fritscher, G. Staniek, W.A. Kaysser, U. Schulz, "Design and Properties of Thermal Barrier Coatings for Advanced Turbine Engines", *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, Vol. 28, S. 357-362, **1997**
- F.S. **Pettit**, G.W. Goward, "Gas Turbine Applications", in *Coatings for High Temperature Applications*, eds. E. Lang, Elsevier Applied Science Publishers, London, S. 341-359, **1986**
- D.C. **Pratt**, "Industrial Casting of Superalloys", *Mat. Sci. Technol.*, Vol. 2, S. 426-435, **1986**
- W.J. **Quadakkers**, D. Clemens, R. Munoz-Arroyo, Forschungszentrum Jülich, persönliche Mitteilung, **1999**
- E.W. **Ross**, C.T. Sims, "Nickel-Base Alloys", in *Superalloys II*, eds. C.T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel, John Wiley & Sons, New-York, S. 97-131, **1987**
- K. **Rostek**, D. Löhe, O. Vöhringer, "Oxidation und Versagen von EB-PVD-ZrO₂-Wärmedämmschichtsystemen für Gasturbinen unter Hochtemperaturbeanspruchung", *Mat. and Corr.*, Vol. 50, S. 417-421, **1999**
- M. **Rühle**, N. Clausen, A.H. Heuer, "Microstructural Studies of Y₂O₃ Containing Tetragonal ZrO₂ Polycrystals (Y-TZP)", in *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, eds. N. Clausen, M. Rühle, A.H. Heuer, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, USA, S. 352-370, **1984**
- G.H. **Ryder**, *Strength of materials*, **1970**

- R. **Schmidt**, M. Feller-Kniepmeier, "Equilibrium Composition and Volume Fraction of the γ -Phase in a Nickel-Base Superalloy as a function of Temperature", *Scripta metall. Mater.*, Vol. 26, S. 1919-1924, **1992**
- F. **Schubert**, "Mechanische Eigenschaften von Superlegierungen und ihren Verbunden", VDI Berichte 600.4: Metallische und nichtmetallische Werkstoffe und ihre Verarbeitungsverfahren im Vergleich – Hochtemperaturverhalten, S. 85-136, **1987**
- T. **Schulenberg**, "Specific Problems in Advanced Stationary Gas Turbine Design", in *High Temperature Materials for Power Engineering 1990*, E. Bachelet, R. Brunetaud, D. Coutsouradis, P. Esslinger, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, S. 903-912, **1990**
- A. **Schulz**, "Advances in Combustor Liner Cooling Technology", SFB 617, Final Colloquium, 28.-30.9, Universität Karlsruhe, **1998**
- U. **Schulz**, "Mikrostruktur und Oxidation von EB-PVD Wärmedämmschichten aus unterschiedlich stabilisiertem Zirkondioxid", DKG-Tagung Keramische Schichten, **1995**
- H.G. **Scott**, "Phase relationships in the zirconia-yttria system", *J. Mat. Sci.*, Vol. 10, S. 1527-1535, **1975**
- E.A.G. **Shillington**, D.R. Clarke, "Spalling Failure of a Thermal Barrier Coating Associated with Aluminum Depletion in the Bond-Coat", *Acta. Mater.*, Vol. 47[4], S. 1297-1305, **1999**
- B. **Siebert**, "Reproduzierbare Herstellung und Charakterisierung von plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen auf ZrO_2 -Basis", Jül.-Bericht 3669, ISSN 0944-2952, **1999**
- P.A. **Siemers**, R.L. Mehan, "Mechanical and Physical Properties of Plasma-Sprayed Stabilized Zirconia", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 4[9/10], S. 828-840, **1983**
- I.N. **Sneddon**, "The Relation Between Load and Penetration in the Axisymmetric Boussinesq Problem for a Punch of Arbitrary Profile" *Int. J. Eng. Sci.*, Vol. 3, S. 47, **1965**
- S. **Stecura**, "Optimization of the $NiCrAlY/ZrO_2-Y_2O_3$ Thermal Barrier System", *Adv. Ceram. Mat.*, Vol. 1[1], S. 68-76, **1986**
- H.-D. **Steffens**, "Herstellen dicker Wärmedämmschichten aus $ZrO_2-7Y_2O_3$ mit optimierter Lebensdauer", Forschungsbericht des SFB 3156, Teilprojekt A3, Universität Dortmund, S. 423-451, **1994**
- R. **Stevens**, "Zirconia and Zirconia Ceramics", in *Magnesium Electron Publication No. 113*, Magnesium Electron Ltd., **1986**
- W. **Stamm**, Siemens KWU, persönliche Mitteilung, **2000**
- T.E. **Strangman**, "Thermal Barrier Coatings for Turbine Airfoils", *Thin Solid Films*, Vol. 127, S. 93-105, **1985**
- E.C. **Subbarao**, "Zirconia – an Overview", in *Advances in Ceramics*, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia, eds. A.H. Heuer, L.W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, S. 1-24, **1982**
- F. **Szücs**, "Thermomechanische Analyse und Modellierung plasmagespritzter und EB-PVD aufgedampfter Wärmedämmschicht-Systeme für Gasturbinen", Dissertationsschrift, Universität Berlin, **1997**
- F.P. **Talboom**, J. Grafwallner, "Nickel- or Cobalt-Base Superalloy with a Coating of Iron, Chromium and Aluminum", U.S. Patent 3 542 530, **1970**

- A. **Taylor**, R.W. Floyd, "The Constitution of Nickel-Rich Alloys of the Nickel-Chromium-Aluminum-System", J. of the Institute of Metals, Vol. 81, S. 451-463, **1952**
- O. **Unal**, T.E. Mitchell, A.H. Heuer, "Microstructures of Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 Electron Beam-Physical Vapor Deposited Coatings on Ni-Base Superalloys", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 77[4], S. 984-992, **1994**
- J.M. **Veys**, A. Rivière, R. Mévrel, "Mechanical Properties of LPPS NiCoCrAlYTa Alloy", Proc. First Plasma Technik Symp., Vol. 2, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll, S. Sandmeier, Plasma Technik AG, Wohlen, Schweiz, S. 115-124, **1988**
- V. **Vosberg**, W.J. Quadakkers, F. Schubert, H. Nickel, "Korrelation zwischen Spannung und Haftung von Oxidschichten auf Si- und Ti-haltigen NiCrAlY-Legierungen", Jül.-Bericht 3584, ISSN 0944-2952, **1998**
- A. **Weronski**, T. Hejwowski, in Thermal Fatigue of Metals, Marcel Dekker, S. 83, **1991**
- C.H. **White**, "Nickel Base Alloys", in The Development of Gas Turbine Materials, ed. G. W. Meetham, Applied Science Publishers, London, S. 89-119, **1981**
- M.I. **Wood**, "The Mechanical Properties of Coatings and Coated Systems", Mat. Sci. Eng., Vol. A121, S. 633-643, **1989**
- B.-C. **Wu**, E. Chang, S.-F. Chang, D. Tu, "Degradation Mechanisms of ZrO_2 -8 wt% Y_2O_3 /Ni-22Cr-10Al-1Y Thermal Barrier Coating", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, S. 212-218, **1989**

Danksagung

Die Autoren danken den Professoren F. Schubert und L. Singheiser ganz herzlich für die stete Förderung und kritische wissenschaftliche Begleitung der vorliegenden Arbeit.

Dank gebührt aber auch den vielen Kollegen und Mitarbeitern des Institutes für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik im FZ Jülich, die zur erfolgreichen Bearbeitung von Detailspekten der Arbeit beigetragen haben. Darunter hervorzuheben ist insbesondere die technische Unterstützung der experimentellen Arbeiten durch Herrn J. Mönch.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3954
Januar 2002
ISSN 0944-2952