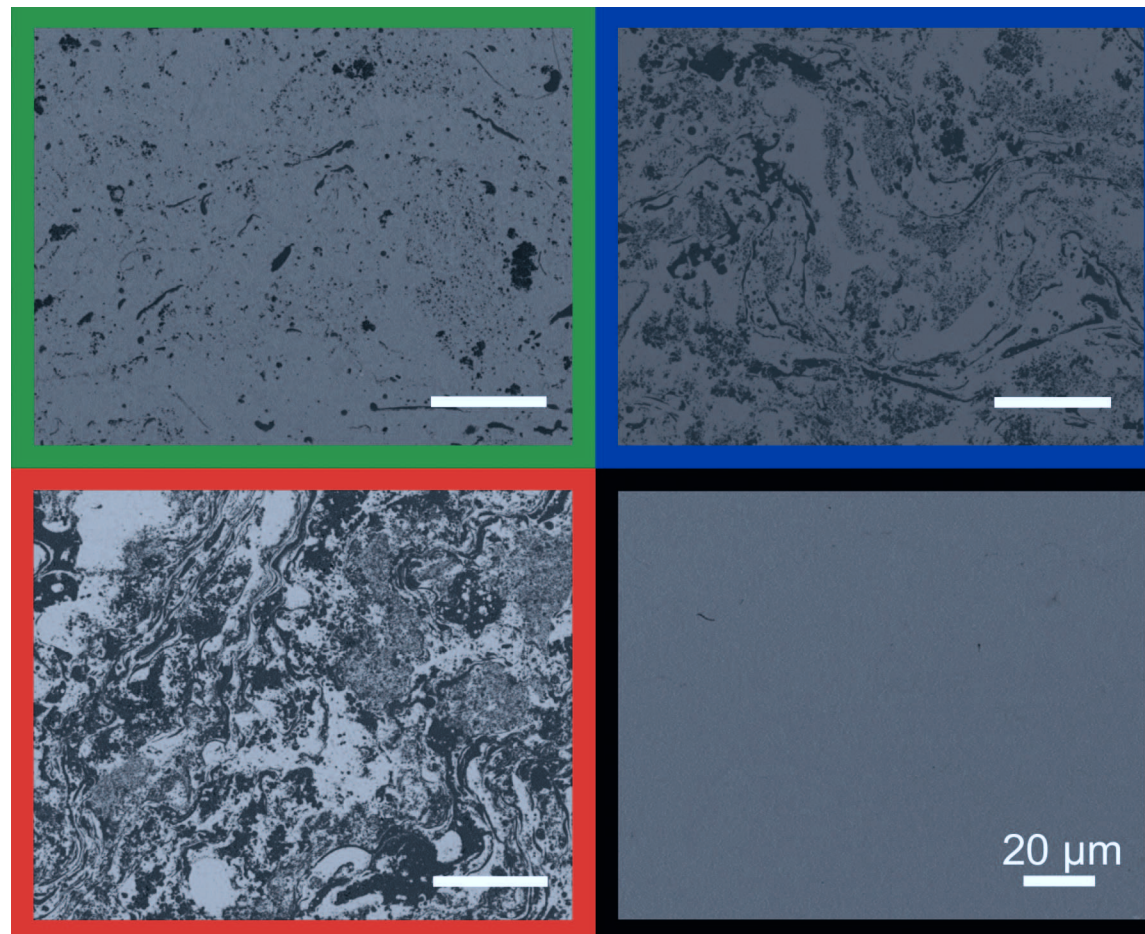




Aluminiumoxiddispersionsverstärkte Haftvermittlermaterialien in Wärmedämmschichtsystemen

Christoph Vorkötter

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 488
ISBN 978-3-95806-457-7

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

Aluminiumoxiddispersionsverstärkte Haftvermittlermaterialien in Wärmedämmschichtsystemen

Christoph Vorkötter

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

Band / Volume 488

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-457-7

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

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

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2020

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 488

D 294 (Diss. Bochum, Univ., 2020)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-457-7

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



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

Wärmedämmschichtsysteme bestehen typischerweise aus einer keramischen Wärmedämmschicht auf einer metallischen Haftvermittlerschicht. Eingesetzt auf Bauteilen von Gasturbinen können sie zum Beispiel das Turbinenschaufelmaterial vor hohen Temperaturen der Verbrennungsgase sowie vor Korrosion und Oxidation schützen. Die Haftvermittlerschicht bietet neben der Haftvermittlung auch einen Oxidationsschutz, indem diese anstelle des Turbinenschaufelmaterials oxidiert.

In der vorliegenden Arbeit wurden aluminiumoxiddispersionsverstärkte (ODS) Haftvermittlermaterialien für den Einsatz in thermisch gespritzten Wärmedämmschichtsystemen entwickelt. Die mittels Hochenergie-Mahlgängen hergestellten Haftvermittlermaterialien wurden auf die Materialeigenschaften und das Verhalten in einem vollständigen Wärmedämmschichtsystem mit einer gängigen Yttrium teilstabilisierten Zirkoniumoxid Wärmedämmschicht auf einer einkristallinen Superlegierung untersucht. Die Haftvermittlerschicht wurde für eine möglichst niedrige Porosität niederdruckplasma-gespritzt, wobei die Wärmedämmschicht für eine hohe Porosität mittels atmosphärischem Plasmaspritzen hergestellt wurde.

Die Alterung eines Wärmedämmschichtsystems wird von vielen Faktoren beeinflusst. Wesentliche Faktoren sind Spannungen in dem Wärmedämmschichtsystem. Diese Spannungen entstehen durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen der Wärmedämmschicht, der Haftvermittlerschicht, dem Turbinenschaufelmaterial und der auf der Haftvermittlerschicht wachsenden Oxidschicht. Vorangegangene Studien haben gezeigt, dass Wärmedämmschichtsysteme mit einer doppelagigen Haftvermittlerschicht, bestehend aus einer dünnen ODS-Haftvermittlerschicht mit 2 % Aluminiumoxid auf einer herkömmlichen Haftvermittlerschicht, erhöhte Zyklierbeständigkeiten gegenüber Wärmedämmschichtsystemen mit einlagigen herkömmlichen Haftvermittlerschichten aufweisen.

Der Ansatz dieser Arbeit besteht darin, die Aluminiumoxidkonzentration des ODS-Haftvermittlermaterials auf bis zu 30 % zu erhöhen. Der damit verbundene niedrigere Wärmeausdehnungskoeffizient der oberen Haftvermittlerschicht reduziert die Spannungen im Wärmedämmschichtsystem, wodurch eine weitere Steigerung der Zyklierbeständigkeit möglich ist. Der Ansatz konnte für Wärmedämmschichtsysteme mit 10 % Aluminiumoxid ODS-Haftvermittlermaterial in Brennerzyklrier- und Ofenzyklrier- versuchen unter Berücksichtigung der gleichzeitigen Änderung weiterer Materialeigenschaften bestätigt werden. Für Wärmedämmschichtsysteme mit 30 % Aluminiumoxid ODS-Haftvermittlermaterial wird der positive Effekt der niedrigeren Wärmedehnung aufgrund schlechterer Oxidationseigenschaften dieses Materials stark eingeschränkt.

Des Weiteren erweist sich eine Kombination der doppelagigen ODS-Haftvermittlerschichten mit einer kolumnaren Wärmedämmschicht hinsichtlich der Zyklierbeständigkeit als vielversprechend. Außerdem ist vor allem bei 30 % Aluminiumoxid ODS-Haftvermittlerschichten eine erhöhte Verschleißbeständigkeit festzustellen.

Die Forschungsarbeiten der vorliegenden Arbeit fanden im Rahmen des auf die Entwicklung von Superlegierung ausgerichteten Sonderforschungsbereichs Transregio 103 „Vom Atom zur Turbinenschaufel“ statt, wodurch für die Herstellung der Wärmedämmschichtsysteme eine einkristalline Nickelbasis-Superlegierung verwendet wurde.

Abstract

Thermal barrier coatings typically consist of a ceramic top coat on a metallic bond coat. Used for gas turbine parts, for example the turbine blade, these coatings can protect the blade material from the high temperatures of the combustion gasses, corrosion and oxidation. Besides enhanced top coat bonding, the bond coat ensures oxidation protection of the blade material by oxidising itself.

In the present thesis thermally sprayed alumina oxide dispersion strengthened bond coat materials were produced for the use in thermal barrier coatings. High energy milled bond coat materials were analysed with respect to the material properties and the behaviour in thermal barrier coatings, which were manufactured on single crystal superalloys with a common yttria stabilized zirconia top coat. The bond coats low porosity was achieved by low pressure plasma spraying. For the high porosity of the top coat atmospheric plasma spraying was used.

The aging mechanisms of thermal barrier coatings are influenced by several factors. Main factors are stresses in the thermal barrier coating. These stresses arise from the thermal expansion coefficient mismatch between top coat, bond coat, blade material and the oxide layer thermally growing on the bond coat. Previous studies showed a high thermal cycling performance of thermal barrier coatings with double layered bond coats consisting of 2 wt. % alumina oxide dispersion strengthened bond coats on conventional bond coats compared to thermal barrier coatings with single layered conventional bond coats.

The approach of this thesis is an increased alumina content up to 30 wt. % in the oxide dispersion strengthened bond coat. The result is a lower thermal expansion coefficient of the upper bond coat reducing the stresses in the thermal barrier coating, which offers a possible increase in thermal barrier coating thermal cycling performance. The approach was proved for thermal barrier coatings using 10 % alumina in the oxide dispersion strengthened bond coat. As a result of the lower oxidation resistance of 30 % bond coat material, a further increase to 30 % alumina does not further improve the thermal cycling performance due to the lower thermal expansion coefficient.

Furthermore thermal barrier coatings with columnar structured top coats combined with oxide dispersion strengthened bond coats are promising candidates for high thermal cycling performances. Wear resistant tests showed an increased wear resistance especially for 30 % alumina oxide dispersion strengthened bond coat materials.

The research of the present thesis was embedded in the collaborative research center SFB/Transregio 103 “From atoms to turbine blades“ focussing on the development of superalloys. Correspondingly single crystal superalloys were used for the thermal barrier coatings.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Gasturbinen	3
2.1.1	Turbinenschaufelmaterial	5
2.2	Wärmedämmschichtsysteme	7
2.2.1	Wärmedämmschicht	9
2.2.2	Haftvermittlerschicht	11
2.3	ODS-Werkstoffe und mechanisches Legieren	14
2.4	Oxiddispersionsverstärkte Haftvermittlerschicht	16
2.5	Thermisches Spritzen	17
3	Verfahren und Methoden	21
3.1	Hochenergiemahlen	21
3.2	Thermisches Spritzen	22
3.2.1	Niederdruckplasmaspritzen	22
3.2.2	Atmosphärisches Plasmaspritzen	23
3.2.3	Suspensionsplasmaspritzen	24
3.3	Probenpräparation	24
3.3.1	Freistehende ODS-Materialschicht	24
3.3.2	Thermozyklrierproben	24
3.3.3	Querschliffe	25
3.4	Materialcharakterisierung	25
3.4.1	Pulver	25
	Laserdiffraktometrie	25
	Chemische Analyse	25
	Pyknometrie	26
3.4.2	Plasmagespritztes Material	26
	Konfokale Weißlichttopographie	26
	Dilatometrie	27
	Thermogravimetrie	27
	Zug-Kriechversuch	27
	Laser Flash Messung	28
	3-Punkt-Biegeversuch	28
	Indentationsversuche	29
	Röntgendiffraktometrie	29
	Verschleißbeständigkeit	29
	Dynamische Differenzkalorimetrie	29
	Porositätsmessung	30
	Schichtdickenbestimmung	30
3.5	Thermozyklrierverfahren	31
3.5.1	Brennerzyklrierstand	31

3.5.2	Ofenzyklisierung	32
3.6	Mikroskopie	32
4	Pulver aus ODS-Haftvermittlermaterial mit erhöhtem Aluminiumoxid- gehalt	35
4.1	Herstellung	35
4.2	Pulvercharakterisierung	35
4.2.1	Pulvergrößenverteilungen	35
4.2.2	Mikrostruktur	38
4.2.3	Pulverdichte	40
4.2.4	Chemische Zusammensetzung	40
5	Plasmagespritztes ODS-Haftvermittlermaterial mit erhöhtem Alumini- umoxidgehalt	43
5.1	Schichtentwicklung	43
5.1.1	Spritzeffizienz	43
5.1.2	Rauheit	44
5.1.3	Mikrostruktur	45
	Aluminiumoxideinbettung	45
	Porosität	47
	Einfluss von Pulver und Wärmebehandlung	48
5.2	Materialeigenschaften	50
5.2.1	Wärmeausdehnungskoeffizient	50
5.2.2	Oxidation	51
5.2.3	Kriechbeständigkeit	57
5.2.4	Wärmekapazität	58
5.2.5	Wärmeleitfähigkeit	59
5.2.6	Temperaturabhängiges elastisch - plastisches Verhalten	61
5.2.7	Härte	63
5.2.8	Phasen der ODS-Oberfläche	64
5.2.9	Verschleißverhalten	65
6	Zyklrierbeständigkeit von Wärmedämmschichtsystemen mit ODS-Haft- vermittlermaterial	69
6.1	YSZ Wärmedämmschicht	69
6.1.1	Einfluss von Substratmaterial und 2 % ODS-Haftvermittlerschicht	69
6.1.2	Einfluss der erhöhten Aluminiumoxidkonzentration (10 % und 30 %) der ODS-Haftvermittlerschicht	79
6.2	Doppellagige GZO/YSZ Wärmedämmschicht	89
6.3	Kolumnare YSZ Wärmedämmschichten	92
7	Zusammenfassung und Ausblick	97

Abkürzungen

APS: engl. atmospheric plasma spraying - Atmosphärendruckplasmaspritzen

CC: engl. conventionally cast - konventionell gegossen

CMAS: engl. calcium magnesium aluminium silicate - Kalzium Magnesium Aluminium Silikate

CMC: engl. ceramic matrix composite - keramischer Faserverbundwerkstoff

CMSX-4: engl. Cannon Muskegon Single crystal - Materialbezeichnung Einkristallegierung der Firma Cannon Muskegon

CTE: engl. Coefficient of thermal expansion - Wärmeausdehnungskoeffizient

DS: engl. directionally solidified - gerichtet erstarrt

EBC: engl. environmental barrier coating - Schutzschicht für Faserverbundwerkstoffe

engl. : aus dem Englischen

ERBO 1: Erlangen Bochum 1 - Materialbezeichnung des Sonderforschungsbereichs-Transregio 103

EDX: engl. energy dispersive X-ray spectroscopy - Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Gew. % : Gewichtsprozent

GZO : Gadolinium Zirkonat

HAADF: engl. high angle annular dark field - Sinngemäß: Detektion der unter hohem Winkel gestreuten Elektronen mit einem Ringdetektor.

HVOF: high velocity oxygen fuel spray - Hochgeschwindigkeitsflammspritzen

HS : Haftvermittlerschicht

ICP: engl. inductive coupled plasma - induktiv gekoppeltes Plasma

IEK: Institut für Energie- und Klimaforschung

IN738: auch „IN“ Inconel 738 - Materialbezeichnung

kol. = kolumnar

MCrAlY: M= Ni,Co...CrAlY (häufig verwendete Legierung(en))

ODS: engl. oxide dispersion strengthened - oxiddispersionsverstärkt

OES: engl. optical emission spectroscopy - optische Emissionsspektroskopie

PCA: engl. process control agent - Mittel zur Prozesskontrolle

PS-PVD: engl. plasma spray physical vapour deposition - Sinngemäß: Durch Plasmaspritzen unterstützte physikalische Gasphasenabscheidung

RE-Effekt: engl. reactive element effect - Effekt der reaktiven Elemente (in dieser Arbeit meist Yttrium)

REM: Rasterelektronenmikroskop

SFB: Sonderforschungsbereich

SPS: engl. suspension plasma spraying - Suspensionsplasmaspritzen

SX: engl. single crystal - Einkristall

STEM: engl. scanning transmission electron microscopy - Rastertransmissions-elektronenmikroskopie

TCP: engl. topologically closed packed - lokal dicht gepackte

TEM: Transmissionselektronenmikroskop

TGO: engl. Thermally grown oxide - thermisch gewachsene Oxidschicht

UpM : Umdrehungen pro Minute

Vol. % : Volumenprozent

VPS: engl. vacuum plasma spraying - Vakuumplasmaspritzen auch Niederdruck-plasmaspritzen

WDS: Wärmedämmschicht - engl. thermal barrier coating (TBC)

XX % „.....“: Die XX Prozentzahl (für X=2, 10, 30) bezieht sich soweit nicht explizit abweichend erwähnt auf Gewichtsprozent Aluminiumoxid im oxiddispersionsverstärkten Haftvermittlerschichtmaterial, X=0 beschreibt nicht gemahlenes herkömmliches Haftvermittlerschichtmaterial ohne Aluminiumoxidbeimischung.

YSZ: engl. yttria stabilized zirconia - Yttrium teilstabilisiertes Zirkoniumoxid

1 Einleitung und Zielsetzung

Wärmedämmschichtsysteme, bestehend aus einer keramischen Wärmedämmschicht auf einer metallischen Haftvermittlerschicht, werden zum Schutz von Turbinenmaterialien vor hohen Temperaturen sowie Korrosion und Oxidation eingesetzt. Ein Temperaturgradient in der Wärmedämmschicht erlaubt dabei eine Steigerung der Verbrennungstemperatur über die Einsatztemperatur des unbeschichteten Turbinenmaterials hinaus. Durch die höhere Verbrennungstemperatur kann die Energieumwandlungseffizienz der Gasturbine gesteigert werden. Die Motivation dieser Arbeit liegt darin, Wärmedämmschichtsysteme zu entwickeln, welche eine möglichst hohe Beständigkeit gegenüber thermischer Zyklierung aufweisen. Durch diese erhöhte Beständigkeit oder verlängerte Lebensdauer kann sowohl eine Steigerung der Verbrennungstemperatur bei gleichbleibender Lebensdauer der Gasturbinenschaufeln als auch eine Verlängerung der Wartungsintervalle erzielt werden. Damit verbunden sind ein geringerer Treibstoffverbrauch und geringere Standzeiten der Gasturbine, wodurch die Betriebskosten gesenkt werden können. Für die Herstellung der Wärmedämmschichtsysteme werden mehrere auf die Schichtanforderungen angepasste Verfahren des thermischen Spritzens eingesetzt.

Der Ansatz dieser Arbeit zur Steigerung der Zyklierbeständigkeit von Wärmedämmschichtsystemen liegt in der Weiterentwicklung des Haftvermittlermaterials. Neue oxiddispersionsverstärkte (kurz ODS) Haftvermittlermaterialien mit 2-30 Gew. % Aluminiumoxid in einer Matrix aus herkömmlichem CoNiCrAlY Haftvermittlermaterial werden dabei mit einer Yttrium teilstabilisierten Zirkoniumoxid (kurz YSZ) Wärmedämmschicht zu einem Wärmedämmschichtsystem kombiniert und mit einem Brennerzyklierstand unter betriebsähnlichen Bedingungen getestet. Ein weiterer Schritt zur Optimierung der Zyklierbeständigkeit der Wärmedämmschichtsysteme liegt in der Kombination der weiterentwickelten Haftvermittlerschichten mit leistungsfähigeren komplexeren doppelagigen oder kolumnaren Wärmedämmschichten.

Im Allgemeinen tragen viele Faktoren zum Versagen eines Wärmedämmschichtsystems bei. Dabei haben die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien und die Oxidationsbeständigkeit des Haftvermittlermaterials einen wesentlichen Einfluss auf die Zyklierbeständigkeit des Wärmedämmschichtsystems. Der Einsatz von dünnen zusätzlichen aluminiumoxiddispersionsverstärkten Haftvermittlerschichten mit 2 % Aluminiumoxid auf herkömmlichen Haftvermittlerschichten hat in vorangegangenen Studien zu einer Erhöhung der Zyklierbeständigkeit dieser Wärmedämmschichtsysteme geführt. In dieser Arbeit werden Wärmedämmschichtsysteme mit und ohne eine zusätzliche 2 % ODS-Haftvermittlerschicht verglichen und eine erhöhte Rauheit sowie eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit der Haftvermittlerschicht als Grund für die erhöhte Zyklierbeständigkeit identifiziert.

Der Ansatz dieser Arbeit zur Weiterentwicklung von Wärmedämmschichtsystemen mit einer zusätzlichen ODS-Haftvermittlerschicht richtet sich auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Haftvermittlerschicht. Durch eine erhöhte Aluminiumoxidkonzentration des oxiddispersionsverstärkten Haftvermittlermaterials wird der Wärmeausdeh-

nungskoeffizient des Haftvermittlermaterials an den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Wärmedämmschicht angepasst, wodurch das Spannungsfeld an der Grenzfläche zwischen Wärmedämmschicht und Haftvermittlerschicht positiv beeinflusst wird.

In dieser Arbeit wird auf die Herstellung der ODS-Haftvermittlermaterialien mittels Hochenergie-Mahlgängen sowie auf die Charakterisierung der Materialpulver eingegangen. Außerdem werden die thermisch gespritzten ODS-Haftvermittlerschichten zusammen mit herkömmlichen Haftvermittlerschichten charakterisiert. Hier wird detaillierter auf die Oxidationsbeständigkeit und ergänzend auf die Verschleißbeständigkeit der Haftvermittlerschichten eingegangen. Die dadurch gewonnenen Materialparameter der Haftvermittlerschichten werden dann für die Evaluation der Zyklierbeständigkeiten der Wärmedämmschichtsysteme mit und ohne zusätzlicher ODS-Haftvermittlerschicht verwendet. Des Weiteren werden die Zyklierbeständigkeiten von Wärmedämmschichtsystemen bei Kombination von ODS-Haftvermittlerschichten mit doppelagigen und kolumnaren Wärmedämmschichten diskutiert.

Diese Arbeit wurde im Rahmen der zweiten Förderphase des Sonderforschungsbereichs Transregio 103 „Vom Atom zur Turbinenschaufel“ durchgeführt. Der Fokus dieses Sonderforschungsbereichs liegt in der Weiterentwicklung von einkristallinen Superlegierungen, wobei das Teilprojekt B6 „Beschichtungstechnologie“ die Beschichtungen dieser Turbinenschaufelmaterialien untersucht. Die in dieser Arbeit hergestellten Wärmedämmschichtsysteme werden daher auf der einkristallinen Ni-basierenden Superlegierung ERBO 1 auf ihre Zyklierbeständigkeiten analysiert. Der positive Einfluss des Substratmaterials wird dabei auch näher erläutert.

2 Grundlagen

2.1 Gasturbinen

Die Umwandlung von chemischer Energie in eine andere Energieform kann mit einer Wärmekraftmaschine wie zum Beispiel einer Gasturbine erfolgen. Dabei bieten Gasturbinen ein großes und in kurzer Zeit aktivierbares Leistungsspektrum bei gleichzeitig hoher Energieumwandlungseffizienz. Dies eröffnet ein vielfältiges Anwendungsspektrum von Gasturbinen. Gasturbinen können zum Beispiel stationär zur Stabilisierung der Stromnetze beitragen, da sie schnell aktivierbar sind und damit kurzfristig benötigte Leistungen bereitstellen können. Kurzfristig benötigte Leistungen sind bei Spitzenlasten oder bei dem Wegfallen von nicht kontinuierlichen Energiequellen zu erwarten. Auch hat der Einsatz von Gasturbinen in der Luftfahrt das Reisen über größere Strecken wesentlich verändert. Hierbei führten die hohe Energieumwandlungseffizienz und Betriebsstabilität sowie das geringe Leistungsgewicht der Gasturbine zu immer niedrigeren Betriebskosten der Flugzeuge. Die Funktion und die Energieumwandlungseffizienz einer Gasturbine wird im Folgenden kurz anhand einer schematischen Darstellung (Abbildung 2.1 a)) und dem thermodynamischen Kreisprozess während des Betriebs (Abbildung 2.1 b)) dargestellt.

Eine Gasturbine nutzt die Expansion eines Gasgemisches bei Verbrennung. Eine vereinfachte Darstellung der Zustandsänderungen der Gase während des Betriebs der Gasturbine ermöglicht der ideale Joule Prozess (Abbildung 2.1 b)). Zur Energieumwandlung finden zwei isobare (konstanter Druck) und zwei isentrope (konstante Entropie) Zustandsänderungen des Gasgemisches statt. Zusammen werden diese Prozesse als Joule-Prozess bezeichnet. Im Betrieb wird die Umgebungsluft angesaugt und in einem Kompressor isentrop komprimiert (Punkt 1-2 in Abbildung 2.1). Anschließend wird in der Brennkammer bei konstantem Druck der komprimierten Umgebungsluft ein Energieträger zum Beispiel Kerosin oder Erdgas hinzugefügt und verbrannt. Damit wird dem komprimierten Luft-Energieträgergemisch Energie (Q_{zu}) hinzugefügt (2-3 Abbildung 2.1). Erneut isentrop expandiert das Gemisch und verrichtet Arbeit an den Turbinenschaufeln (3-4). Diese Arbeit teilt sich auf in nutzbare Arbeit und nicht nutzbare Arbeit. Zum Beispiel ist die an dem Generator verrichtete Arbeit nutzbare, während die für den Betrieb der Gasturbine notwendige Kompressionsarbeit der Kühlluft und die Arbeit für den Kühllufttransport nicht nutzbar sind. Der Kreisprozess schließt sich durch Abkühlen des Abgases (Q_{ab} 4-1).

Die Energieumwandlungseffizienz dieses Prozesses hängt von dem Druckverhältnis (Druck nach Verbrennung p_3 zum Druck nach Expansion p_4) ab und ist über das ideale Gasgesetz und den thermischen Wirkungsgrad $\eta_{th} = 1 - \frac{Q_{ab}}{Q_{zu}}$ mit der Verbrennungstemperatur verknüpft. Deshalb muss zum Beispiel bei Erhöhung der Verbrennungstemperatur das Druckverhältnis angepasst werden, damit dadurch auch die effektiv nutzbare Arbeit der Gasturbine erhöht wird. In Abbildung 2.2 ist zu erkennen, dass durch die Erhöhung der Verbrennungstemperatur von 1100 °C auf 1200 °C die Effizienz bei einem Druckverhältnis von 36 um 7 % (von 0,375 auf 0,4) gesteigert werden

könnte [1]. Ein Kompressionsverhältnis von 36 wird zum Beispiel bei der maximalen Leistung des GP7200 Triebwerks erzielt [2].

In einer neueren Generation von Gasturbinen gibt es weitere Ansätze zur Erhöhung der Energieumwandlungseffizienz. Einer dieser Ansätze ist es, zwischen der Turbine und dem Kompressor ein Getriebe einzufügen, um das Kompressionsverhältnis an den momentanen Leistungsbedarf anpassen zu können. Dieses zusätzliche Getriebe wird vor allem bei Flugtriebwerken eingesetzt. Ein großer Teil der Energie geht in den Transport von Kühlluft/Reibung des Gasstroms an den Turbinenoberflächen. Zur Minimierung der Reibungsverluste besteht die Möglichkeit zum Beispiel die Winkel der Turbinenschaufeln zu variieren um den Strömungswiderstand in der Gasturbine zu reduzieren. Betrachtet man die Steigerung der Energieumwandlungseffizienz über die Erhöhung der Verbrennungstemperatur, liegt es nahe, dass die Materialien der Gasturbine immer höheren Temperaturen ausgesetzt werden. Die Turbinenschaufeln direkt hinter der Brennkammer erfahren besonders hohe Temperaturen und begrenzen daher die maximale Verbrennungstemperatur.

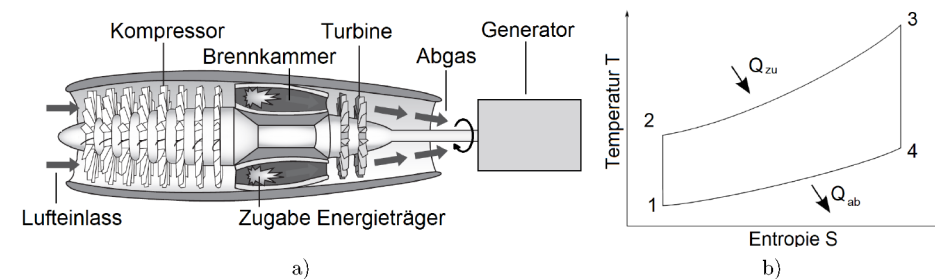


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Gasturbine a) nach [3] und vereinfachter Joule (oder Brayton) Prozess in einer Gasturbine mit zu/abgeführter Wärme Q b) nach [4]

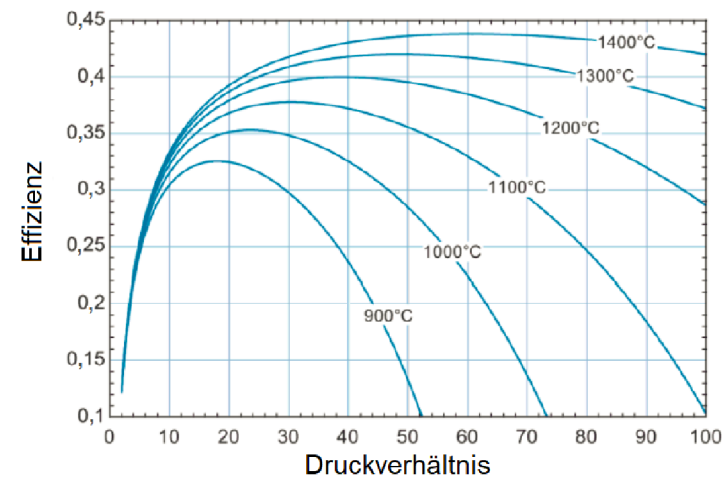


Abbildung 2.2: Effizienz einer Gasturbine in Abhängigkeit vom Druckverhältnis für verschiedene Verbrennungstemperaturen [1]

2.1.1 Turbinenschaufelmaterial

Das Turbinenschaufelmaterial (im Folgenden auch Substrat genannt) ist während des Betriebs hohen thermischen und mechanischen Lasten durch die heißen Gase aus der Brennkammer beziehungsweise die Fliehkräfte von der Rotation der Turbinenwelle ausgesetzt. Für eine lange Lebensdauer der Gasturbine sollte das Turbinenschaufelmaterial auch bei höheren Temperaturen eine möglichst hohe Kriechbeständigkeit, hohe E-Module und gleichzeitig eine hohe Streckgrenze aufweisen. Immer höhere Verbrennungstemperaturen erhöhen den Anspruch an die Materialien in der Gasturbine, da die Oberflächen bei hohen Temperaturen Oxidations-, Korrosions- und Erosionsprozessen unterliegen. Als Turbinenschaufelmaterial sind seit den 1980er Jahren Hochleistungsmaterialien wie gerichtet erstarrte einkristalline Superlegierungen im Einsatz [5]. Diese erlauben je nach Anwendung Einsatztemperaturen von bis zu 1050 °C [6].

Superlegierungen sind Legierungen mit einer hohen Anzahl von Elementen mit einer Co-, Ni-, oder Ni-Fe-Basis, welche bei hohen Temperaturen (nahe ihres Schmelzpunktes) eingesetzt werden können. Die Basis-Kristallstruktur ist für Ni- bei Raumtemperatur, für Fe oder Co erst bei hohen Temperaturen oder bei Anwesenheit von weiteren Legierungselementen normalerweise kubisch flächenzentriert [7]. Weitere Legierungselemente stabilisieren die Kristallstruktur, damit auch bei hohen Temperaturen Phasenumwandlungen und Ausscheidungen verhindert oder die Schmelztemperatur von Materialphasen nicht erreicht werden. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass Ausscheidungen auch gezielt gewünschte Materialeigenschaften verbessern können.

Der Ursprung von Superlegierungen liegt in der Weiterentwicklung von Stählen, woraus Ni-Fe-basierte Superlegierungen entstanden [7, 8]. Die Weiterentwicklung dieser Superlegierungen (Ni-Basis-Superlegierungen) bilden den heutigen Standard für Turbinenschaufelmaterialien. Die Entwicklung von Ni-Basis-Superlegierungen fokussiert sich seit den 1980er Jahren auf die Entwicklung von einkristallinen gerichtet erstarrten Legierungen, wofür seit Ende der 1970er Jahre die erforderliche Fertigungstechnik vorhanden ist [9]. Eine Übersicht über die Legierungsentwicklung, geordnet nach Erscheinungsjahr und Einsatztemperatur, gibt Abbildung 2.3. In Abbildung 2.3 ist auch die Entwicklung in der Fertigungstechnik von geschmiedeten, über gegossenen, zu einkristallin erstarrten Legierungen zu erkennen.

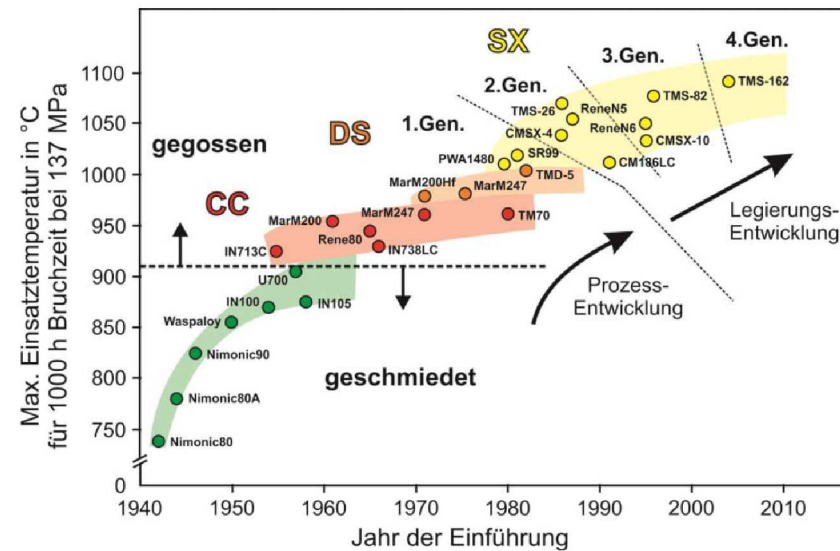


Abbildung 2.3: Darstellung der Legierungsentwicklung anhand der Einsatztemperatur und Erscheinungsjahr der Legierung; Abkürzungen aus dem Englischen SX „single crystal“ - einkristallin, DS „directionally solidified“ - gerichtet erstarrt, CC „conventionally cast“ - konventionell gegossen [5, 10]

CMSX-4 ist, wie in Abbildung 2.3 zu erkennen, eine einkristalline Ni-Basis-Superlegierung der zweiten Generation (Rheniumgehalt 3 %), wobei die einkristallinen Superlegierungen in der Literatur nach ihrem Anteil an Rhenium/Ruthenium eingeteilt werden (1.Gen ohne Re, 2.Gen circa 3 %, 3.Gen 6 %, 4.Gen 6%Re + Ru) [9, 10]. Die Rheniumbeimischung erfolgt hierbei zur Steigerung der Kriechfestigkeit bei hohen Temperaturen. Diese Legierung wurde von Canon Muskegon (Michigan USA) entwickelt und von dem SFB/Transregio 103 zu ERBO X (Erlangen, Bochum, X=Version) weiterentwickelt [11, 12]. Durch die Weiterentwicklung im Bereich der Fertigungstechnik kann diese Legierung nun auch über selektives Elektronenstrahlschmelzen einkristallin gefertigt werden [13]. Dadurch werden neue Möglichkeiten in der Schaufelgeometrie und Gewichtsreduktion geschaffen.

Die verbesserten Eigenschaften dieser Legierung basieren auf einer Phasenausscheidung und dem damit verbundenen und je nach Wärmebehandlung im Volumenverhältnis einstellbaren $\gamma - \gamma'$ -Gefüge (Abbildung 5.19 f)). Bei CMSX-4 bilden sich durch eine Wärmebehandlung aluminium- und nickelreiche kubische Ausscheidungen (γ' -Phase -stöchiometrisch $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{Ta}, \text{Ti}$) in der Nickelmischkristallmatrix (Ni, Co, Cr, W, Re). Diese kubischen Ausscheidungen in dem Gefüge erlauben, wenn auch Richtungsabhängig, eine erhöhte Belastbarkeit des Materials.

Das Substratmaterial ERBO 1 wurde von dem Service Projekt Z01 des SFB/Transregio 103 (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg) gegossen und mit einem Impfkristall gerichtet erstarrt. Eine weitere in dieser Arbeit zu Vergleichszwecken betrachtete polykristalline Superlegierung ist Inconel 738. Dieses Material ist kostengünstiger herzustellen (produziert von Doncaster Precision Castings-Bochum GmbH, Bochum, Deutschland) und wurde in dieser Arbeit verwendet um Vergleiche mit vorherigen Arbeiten herzustellen [14–16]. Die chemische Zusammensetzung der Ni-Basislegierungen

sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Ein zu den Superlegierungen alternatives Turbinenschaufelmaterial ist die faserverstärkte Keramik (engl. Ceramic Matrix Composites CMCs), welche zwar eine höhere Temperaturstabilität aufweist, jedoch mit wesentlich höheren Produktionskosten einhergeht [9]. Auch bei den faserverstärkten Keramiken ist die Korrosion in Verbindung mit Wasserdampf ein Lebensdauer beschränkender Faktor. Die passenden Schutzschichten gegen Umwelteinflüsse (engl. environmental barrier coating- EBC) befinden sich in einem im Vergleich zu den Wärmedämmschichtsystemen früheren Entwicklungsstadium. Dabei unterscheiden sich die Schutzschichten gegen Umwelteinflüsse wesentlich von den Wärmedämmschichten. Ein ausreichender Schutz gegen Umwelteinflüsse beinhaltet materialbedingt vor allem einen Schutz vor Wasserdampfkorrosion. Die dafür benötigten Schichten haben eine möglichst geringe Porosität. Ein Schutz des Turbinenschaufelmaterials gegen erhöhte Temperaturen ist aufgrund der Temperaturbeständigkeit von Keramiken nicht notwendig. Hingegen werden auf Superlegierungen sehr poröse Wärmedämmschichtsysteme eingesetzt.

2.2 Wärmedämmschichtsysteme

Die Verbrennungstemperatur kann durch den Einsatz von Wärmedämmschichtsystemen über die Einsatztemperatur des Turbinenschaufelmaterials hinaus gesteigert werden. Ein konventionelles Wärmedämmschichtsystem besteht aus mindestens zwei Schichten, einer keramischen Wärmedämmschicht auf einer metallischen Haftvermittlerschicht. Die keramische Wärmedämmschicht ermöglicht es, zusammen mit einem Kühlluftsystem innerhalb der Turbinenschaufel ein Temperaturgradient zwischen der Turbinenschaufeloberfläche und der darunterliegenden Haftvermittlerschicht zu erzeugen (Abbildung 2.4). Die Haftvermittlerschicht gewährleistet dabei eine gute Anbindung der keramischen Wärmedämmschicht und den Oxidationsschutz des Turbinenschaufelmaterials, in dem sie anstelle des darunterliegenden Materials mit einer langsam wachsenden Oxidschicht oxidiert.

Das Kühlluftsystem der Gasturbine schließt neben der Kühlung des Inneren der Turbinenschaufel, zur Aufrechterhaltung des Temperaturgradienten, einen Kühlgasstrom zur Wärmedämmschichtoberfläche mit ein (Kühlluftaustrittslöcher sichtbar in Abbildung 2.4). An der Oberfläche vermischt sich das Kühlgas mit dem auf die Turbinenschaufel geleiteten Verbrennungsgas. Das Gasgemisch an der Oberfläche hat damit im Vergleich zu den Verbrennungsgasen eine niedrigere Temperatur. Das Wärmedämmschichtsystem ist damit einer reduzierten Gastemperatur ausgesetzt, wodurch eine weitere Steigerung der Verbrennungstemperatur möglich ist.

Die in dieser Arbeit hauptsächlich betrachteten Wärmedämmschichtsysteme werden um eine zusätzliche oxiddispersionsverstärkte etwa 50 µm dicke Haftvermittlerschicht ergänzt (Abbildung 2.4). Die Gründe für den Einsatz dieser zusätzlichen Haftvermittlerschicht werden im Zusammenhang mit dem Verhalten eines Wärmedämmschichtsystems unter thermischer beziehungsweise mechanischer Zyklisierung deutlich. Daher wird im Folgenden detaillierter auf das Verhalten der Wärmedämmschichtsysteme unter thermischer/mechanischer Zyklisierung und die Eigenschaften beziehungsweise Alterung der einzelnen Schichten eingegangen.

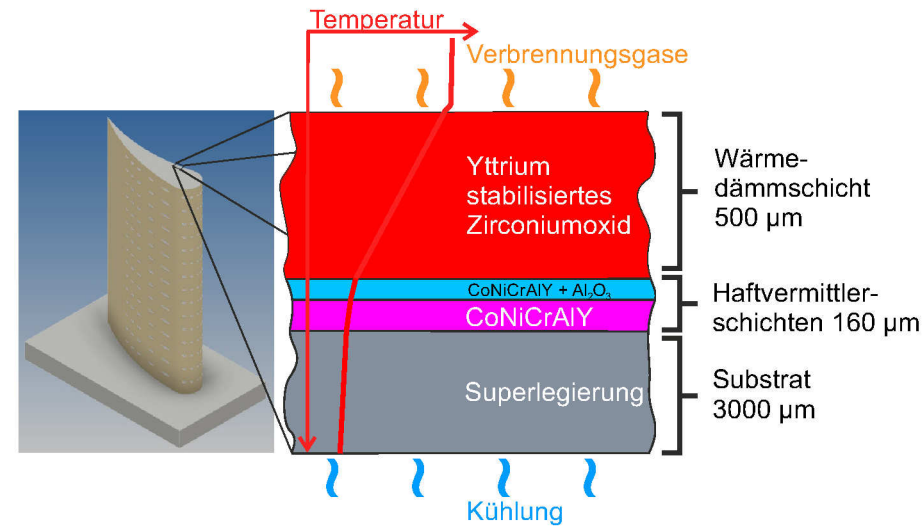


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer Turbinenschaufel und des in dieser Arbeit hauptsächlich betrachteten dreilagigen Wärmedämmschichtsystems

Das Versagen eines Wärmedämmschichtsystems kann durch viele Faktoren hervorgerufen werden. Eine umfassende Darstellung ist aufgrund der Vielfalt und Gleichzeitigkeit der Alterungsprozesse der Wärmedämmschicht nur bedingt möglich. In der Literatur gibt es mehrere Ansätze das komplexe Versagen eines Wärmedämmschichtsystems oder die Rissausbreitung in diesem zu kategorisieren beziehungsweise in Modellen zu beschreiben [17–21]. Eine Kategorisierung des Versagensverhaltens der Wärmedämmschichtsysteme kann dabei über die Farbe der Probe nach Versagen des Wärmedämmschichtsystems erfolgen. So existieren nach der optischen Beschaffenheit der Oxide/Wärmedämmschichtmaterialien die Begriffe blauer Fehler oder schwarzer Fehler („blue failure or black failure“) für ein Versagen an der Oxidschicht, sowie weißer Fehler („white failure“) für ein Versagen nahe oder innerhalb der Wärmedämmschicht. Generell kann jedoch zusammengefasst werden, dass ein Wärmedämmschichtsystem durch eine Kombination aus mechanischer und chemischer Interaktion mehrerer Schichten, mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung, unter thermischer und mechanischer Last altert beziehungsweise versagt. Dabei spielt die Oxidation der Haftvermittlerschicht, wie im Abschnitt Haftvermittlerschicht genauer erläutert, eine zentrale Rolle.

Ein wesentliches Problem bei einem Wärmedämmschichtsystem sind die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten α der Keramik ($\alpha \sim 10,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ [22]) und des Substrats ($\alpha \sim 16,1 \cdot 10^{-6}$ für ERBO 1 oder $18,2 \cdot 10^{-6}$ für Inconel 738 bei 60–1080 °C Abbildung 7.1). Wird dieses Schichtsystem aufgeheizt, steht die Keramik aufgrund des höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten des Substrats unter Zugspannung. Diese Spannungen können bei den hohen Temperaturen ($> 1200 \text{ °C}$) zum Beispiel über diffusionsgetriebene Kriechprozesse relaxieren. Nimmt man nun an, dass das System nach einiger Zeit spannungsfrei ist, steht die Wärmedämmschicht nach dem Abkühlen unter Druckspannung und speichert damit elastische Energie, was mit Hilfe der Energiefreisetzungsrate beschrieben wird. Überschreitet die Energiefreisetzungsra-

te die kritische Energiefreisetzungsrate des Wärmedämmschichtsystems, können sich Risse ausbreiten, welche das Versagen des Wärmedämmschichtsystems hervorrufen können [23]. Dabei hängt die Energiefreisetzungsrate der Wärmedämmschicht [24, 25] und damit die Zyklierbeständigkeit des Wärmedämmschichtsystems [15, 26] von der Porosität der Wärmedämmschicht ab. Niedrigere Porositäten haben dabei aufgrund der höheren E-Module höhere Energiefreisetzungsraten und versagen ebenso wie zu dicke Wärmedämmschichten nach verhältnismäßig kurzer Zeit. Sinterprozesse der Wärmedämmschicht können dabei auch Einfluss auf die Porosität während des Betriebs nehmen [27, 28].

Weitere damit gekoppelte Einflussfaktoren sind die Rissbeständigkeit des Wärmedämmschichtmaterials [29], aber auch die Rauheit beziehungsweise die Verklammerung der Wärmedämmschicht mit der darunterliegenden Haftvermittlerschicht [19, 30–33]. Die Rauheit, speziell die wellige Oberfläche, beeinflusst, wie in einem der folgenden Abschnitte beschrieben, auch die dem Rissfortschritt vorangehende Rissinitiierung, welche verstärkt an der Grenzfläche zwischen Haftvermittlerschicht und Wärmedämmschicht auftritt.

Ein weiterer gleichzeitig aktiver und wesentlicher Einflussfaktor ist eine während hoher Temperaturen wachsende Oxidschicht (engl. thermally grown oxide - TGO), welche unter anderem die Verklammerung der Wärmedämmschicht und die Rissinitiierung in dem Wärmedämmschichtsystem beeinflusst. Diese zwischen Wärmedämmschicht und Haftvermittlerschicht wachsende Oxidschicht bringt durch ihren niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten ($6,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ [34]) weitere Spannungen in das Wärmedämmschichtsystem, wodurch Risse und damit ein Versagen des Wärmedämmschichtsystems hervorgerufen werden kann.

Weitere Einflussfaktoren sind Phasenumwandlungen im Wärmedämmschichtmaterial [35] oder Spinellphasenbildung [36, 37] an der Wärmedämmschicht-Metall-Grenzfläche. Externe Einflüsse wie Korrosion der Wärmedämmschicht durch Kalzium Magnesium Aluminiumsilikate (CMAS) [38, 39] können auch zur deutlichen Verringerung der Zyklierbeständigkeit beitragen. Dies kann im realen Bezug bei einem Start in einer Wüstenregion oder nahe eines Vulkanausbruchs, sowie im stationären Betrieb einer Gasturbine durch Verunreinigungen des Brennstoffs auftreten.

Für die Beständigkeit, vor allem gegenüber externen Einflüssen, spielt die Wahl des Wärmedämmschichtmaterials eine zentrale Rolle.

2.2.1 Wärmedämmschicht

Eine ideale Wärmedämmschicht sollte nach den Anforderungen der Turbine einen hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten, eine hohe Porosität, eine hohe Phasenstabilität, hohe Bruchzähigkeit und gleichzeitig eine hohe Resistenz gegenüber CMAS besitzen. Ein weit verbreitetes Wärmedämmschichtmaterial ist Yttrium teilstabilisiertes Zirkoniumoxid ($\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$) kurz YSZ. YSZ wurde in den 1970er Jahren erstmals in Gasturbinen als Schutzschicht appliziert und ist seit Ende der 1980er Jahre der aktuelle Stand der Technik [40, 41]. Bei reinem Zirkoniumoxid würde trotz des hohen Schmelzpunktes (2700°C) ab 1150°C eine Phasenumwandlung von monoklin zu tetragonal und bei dem Abkühlvorgang die umgekehrte Phasenumwandlung ab 950°C auftreten [42]. Dabei nähme das molare Volumen von monoklin nach tetragonal um 3–5 % ab [35]. Durch die Volumenänderung können in der Schicht Spannungen entstehen, wodurch das Schichtversagen gefördert werden würde. Daher ist Zirkoniumoxid

nur durch Dotierung mit Yttriumoxid oberhalb von 1150 °C zu verwenden. Zirkoniumoxid kann mit unterschiedlichen Mengen and Yttriumoxid stabilisiert werden, womit Änderungen in den Materialeigenschaften einhergehen. Mit 2-3 Mol. % Yttriumoxid kann eine sehr hohe Bruchzähigkeit erzielt werden [43], wobei die Hochtemperaturstabilität nicht gegeben ist. Für Hochtemperaturanwendungen wird unter anderem aus diesem Grund das auch bei höheren Temperaturen stabile und zähe 7-8 % YSZ (4-4,6 Mol%) YSZ verwendet. In der Literatur wurde der zu dieser Stabilisierung beitragende Mechanismus als ferroelastic domain switching identifiziert [44]. Bei längerer Auslagerung bei hohen Temperaturen (1300 °C [28]) können jedoch trotz der Stabilisierung Phasenumwandlungen auftreten welche zum Versagen der Wärmedämmschicht beitragen können. Neben der Auslagerungszeit hat auch die Abkühlrate nach der Auslagerung bei hohen Temperaturen (1500 °C) Einfluss auf den Anteil an monokliner Phase nach dem Abkühlen [35]. Da die Proben in dieser Arbeit bei 1400 °C thermozykliert wurden, wird überprüft, ob die Abkühlrate ausreichend ist um die monokline Phase in der Wärmedämmschicht zu vermeiden (Kapitel 6.1.1). Auch sintert YSZ bei hohen Temperaturen wodurch ebenfalls ein Versagen des Wärmedämmschichtsystems beschleunigt wird. Daher werden unter anderem auch Alternativen zu YSZ gesucht [45].

Ein im Vergleich zu YSZ neueres Wärmedämmschichtmaterial ist Gadolinium-Zirkonat ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ein Pyrochlor) kurz GZO. Dieses Material zeigt im Vergleich zu YSZ eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit [42] und hat eine höhere Phasenstabilität bis zu 1500-1550 °C [46]. Nachteil dieses Materials ist die etwa um die Hälfte reduzierte Bruchzähigkeit im Vergleich zu YSZ [47]), sowie eine Mischphasenbildung zum Beispiel durch Reaktion mit Aluminium aus der thermisch gewachsenen Oxidschicht (auch TGO) [48]. In der Literatur wurde gezeigt, dass ein Doppellagensystem mit einer der GZO Schicht (400 µm) unterliegenden YSZ Schicht (100 µm) die Mischphasenbildung des GZO vermieden werden kann. Mit diesem Doppellagensystem kann im Vergleich zu einem einlagigen YSZ Wärmedämmschichtsystem eine bessere Zyklierbeständigkeit [15, 39, 49, 50] und CMAS Resistenz [38] erzielt werden.

Neben der Entwicklung des Wärmedämmschichtmaterials gibt es neuere Ansätze die Zyklierbeständigkeit von Wärmedämmschichten zu verbessern, indem kolumnar strukturierte Wärmedämmschichten verwendet werden. Diese haben eine erhöhte Dehnungstoleranz und können daher der Dehnung des Substrats besser folgen, wodurch über die damit verbundene geringere Rissbildung das Potential für höhere Zyklierbeständigkeiten besteht. Kolumnare Schichten, welche mittels PS-PVD (Plasma Spray Physical Vapour Deposition - durch Plasmaspritzen unterstützte physikalische Gasphasenabscheidung) abgeschieden wurden, weisen dabei eine sehr hohe Zyklierbeständigkeit auf, sodass die Lebensdauer des Wärmedämmschichtsystems durch die Zyklierbeständigkeit der Haftvermittlerschicht begrenzt scheint [37, 51]. Kolumnar strukturierte Wärmedämmschichten können ebenfalls durch das im Vergleich zu PS-PVD günstigere Suspensionsplasmaspritzen hergestellt werden [16].

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich APS gespritzte nicht kolumnare YSZ Wärmedämmschichten mit möglichst gleichen Eigenschaften hergestellt, damit der Einfluss der Haftvermittlerschicht-Doppellage auf die Zyklierbeständigkeit des Wärmedämmschichtsystems untersucht werden konnte. Zusätzlich wurde auch die Zyklierbeständigkeit eines YSZ/GZO Doppellagensystems und einer kolumnar strukturierten Wärmedämmschicht in Verbindung mit einer doppelagigen oxiddispersionsverstärkten Haftvermittlerschicht analysiert.

2.2.2 Haftvermittlerschicht

Eine ideale Haftvermittlerschicht sollte eine geringe Porosität, eine gute Anbindung zum Substratmaterial und zu der auf ihr wachsenden Oxidschicht (TGO), einen Wärmeausdehnungskoeffizienten nahe jenem des Substrats, sowie optimale Oxidationseigenschaften aufweisen. Ein weit verbreitetes Haftvermittlerschichtmaterial ist eine hoch legierte MCrAlY Legierung, wobei M für die Elemente Ni oder Co steht. Die Zusammensetzung der MCrAlY Haftvermittlerschicht ist so ausgelegt, dass sich schnell eine homogene und geschlossene Oxidschicht ausbildet. Mit dieser geschlossenen Oxidschicht wird eine Diffusionsbarriere für Sauerstoff generiert und somit die Oxidation reduziert. Hier kann unterschieden werden zwischen Chromoxid oder Aluminiumoxid bildenden Legierungen. Die MCrAlYs haben als nächstgelegene metallische Schicht auf dem Turbinenschaufelmaterial eine Einsatztemperatur, welche im Bereich der Einsatztemperatur des metallischen Turbinenschaufelmaterials von etwa 1000 °C liegt. Der Schmelzpunkt einer MCrAlY Legierung liegt nach THERMOCALC Berechnungen bei etwa 1350 °C [52]. Dieser errechnete Schmelzpunkt ist jedoch aufgrund der abweichenden chemischen Zusammensetzung nur bedingt vergleichbar mit dem in dieser Arbeit verwendeten Haftvermittlermaterial.

Eine ausreichende Menge an Yttrium an den Korngrenzen der Aluminiumoxidschicht trägt zu einer verringerten Sauerstoffdiffusion entlang der Korngrenzen und einer damit verbundenen langsameren Oxidation bei [53–56]. Auch beeinflusst das Yttrium die Mikrostruktur der Oxidschicht, wodurch eine verringerte Anzahl an Diffusionswegen und damit ebenfalls eine reduzierte Oxidation vorliegen kann. Dies wird in der Literatur allgemeiner als der „Reactive element effect“ kurz RE-Effekt beschrieben [57–60]. Der Effekt ist noch nicht im Ganzen verstanden. Es ist jedoch erwiesen, dass die reaktiven Elemente auf den Korngrenzen dazu beitragen die Sauerstoffdiffusion zu reduzieren und die Ausbildung einer homogenen geschlossenen Oxidschicht zu fördern. Zusätzlich wird durch den Effekt die Anhaftung der Oxidschicht zu darunterbeziehungsweise darüberliegenden Schichten verbessert. Auch besteht ein Effekt von Yttrium auf den Schwefelgehalt in der Oxidschicht, wobei ein geringer Schwefelgehalt (vermindert durch Yttrium) mit einer erhöhten Oxidschichtanhaftung [58] und damit mit einer gesteigerten Zyklierbeständigkeit in Verbindung steht.

Eine zu hohe reaktive Elementkonzentration kann hingegen zu einer reduzierten Zyklierbeständigkeit des Wärmedämmschichtsystems beitragen. Ab einer bestimmten Konzentration von Yttrium bilden sich zum Beispiel Yttrium-Aluminate in der Oxidschicht, welche zusätzliche Sauerstoffdiffusionswege und Spannungen in der Oxidschicht hervorrufen. Dieser Überdotierungseffekt (engl. „overdoping- effect“) führt zu einer verminderten Zyklierbeständigkeit des Wärmedämmschichtsystems [14,36,61,62]. Die Yttriumkonzentration in der standardisierten MCrAlY Legierung ist mit 0,4 Gew.% (Tabelle 4.3) theoretisch zu hoch gewählt und könnte zu Überdotierung führen. Bei dem Auftragen der Schicht mittels Plasmaspritzen oxidiert ein Teil dieses Yttriums, aber der verbleibende Yttrium-Anteil ist ausreichend um den RE-Effekt aufrecht zu erhalten.

Betrachtet man das Oxidwachstum in einem Wärmedämmschichtsystem, ist eine Begrenzung des Oxidschichtwachstums und damit auch der Zyklierbeständigkeit des Wärmedämmschichtsystems durch zwei Vorgänge gegeben. Einerseits hat die immer dicker werdende Oxidschicht Einfluss auf das Spannungsfeld in der Wärmedämmschicht und führt dadurch zu Rissbildung [63]. Andererseits verarmt die Haftvermittlerschicht an

Aluminium. Eine vollständig aluminiumverarmte Haftvermittlerschicht kann zu Mischoxidbildung (Spinellbildung) an der Grenzfläche zur Wärmedämmschicht führen und damit zum Versagen des Wärmedämmschichtsystems beitragen [64]. Das Aluminiumreservoir der Haftvermittlerschicht ist die β -Phase (Ni-Al-Phase). Daher wird in der Literatur oft der Begriff β -Verarmung oder β -Verarmungszone verwendet. In vorangegangenen Studien konnte sowohl eine kritische Oxiddicke [17, 20] als auch ein Versagen durch Spinellbildung (verbunden mit vollständiger Aluminiumverarmung) [36, 37] beobachtet werden. So sollte bei der Wahl eines Haftvermittlerschichtmaterials sowohl auf ein langsames Oxidwachstum als auch auf ein ausreichendes Aluminiumreservoir geachtet werden.

Des Weiteren ist bei der Wahl der Materialkombination darauf zu achten, dass eine geringe Interdiffusion und Fremdphasenbildung mit dem Substrat auftritt. So wurde in dieser Arbeit die Co-Basierende Haftvermittlerschicht (Amdry 995) mit dem ERBO 1 Substrat kombiniert, da die Interdiffusion und die Bildung von TCP-Phasen (aus dem Englischen topologically closed paced - lokal dicht gepackten) bei dieser Kombination geringer ist als bei der Kombination von ERBO 1 mit Amdry 386 [8]. Die Interdiffusion zwischen Substrat und Haftvermittlerschicht ist bei der Kombination von ERBO 1 mit Amdry 995 ebenfalls geringer. Die Interdiffusion zwischen Substrat und Haftvermittlerschicht kann zu einer zweiten β -Verarmungszone, beginnend an der Grenzfläche von Haftvermittlerschicht und Substrat [52], führen. Durch die im Vergleich zu Amdry 386 geringere Interdiffusion von Amdry 995 mit ERBO 1 ist die Ausbildung einer zweiten β -Verarmungszone für Amdry 995 reduziert.

Die Oxidation der Haftvermittlerschicht ist diffusionsgetrieben und steht damit in Verbindung mit der Temperatur der Haftvermittlerschicht während einer thermischen Zyklierung. Dabei genügt das Oxidwachstum einem exponentiellen Zusammenhang.

$$d_{\text{TGO}}[T_{\text{HS}}, t] = A_{\text{TGO}} \cdot t^p \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{TGO}}}{k_B T_{\text{HS}}}\right) \quad [19, 20]$$

Hierbei ist E_{TGO} die Aktivierungsenergie, welche zur Bildung von Aluminiumoxid notwendig ist. A_{TGO} , und p beschreiben ein parabolisches Oxidschichtwachstum, welches unter anderem durch Sauerstoffdiffusion durch die Oxidschicht beziehungsweise die Oxidationsbeständigkeit des Haftvermittlermaterials bestimmt wird. d_{TGO} beschreibt die Dicke der Oxidschicht, k_B die Boltzmannkonstante und T_{HS} die Temperatur der Haftvermittlerschicht am Wärmedämmschichtinterface. Wird das Wärmedämmschichtsystem bis zum Versagen zyklert, ist mit dieser Beschreibung des Oxidschichtwachstums die Temperatur der Haftvermittlerschicht verknüpft mit Zeit bis zum Versagen des Wärmedämmschichtsystems. Diese Beschreibung ist gültig unter der Annahme eines oxidationsinduzierten Versagens des Wärmedämmschichtsystems und erlaubt eine Linearisierung der Temperaturabhängigkeit in der logarithmischen Auftragung der Zeit bis zum Versagen des Wärmedämmschichtsystems (gegen die inverse Temperatur der Haftvermittlerschicht). Die Parameter zur Beschreibung des parabolischen Wachstums (p und A_{TGO}) tragen in der logarithmischen Auftragung zur Verschiebung des Y-Achsenabschnitts bei und sind in dieser Arbeit durch die Verwendung verschiedener Haftvermittlermaterialien variabel. Die Temperaturabhängigkeit des Oxidwachstums (die Geradensteigung nach Linearisierung) wird für alle Wärmedämmschichtsysteme und Temperaturbereiche als konstant angenommen.

So existiert ein linearer Zusammenhang zwischen der logarithmischen Zeit bis zum Versagen des Wärmedämmschichtsystems und der inversen Haftvermittlerschichttem-

peratur [20], wobei bei der Reduzierung um 30 °C eine Verdopplung der Zeit bis zum Versagen beobachtet wird. In dieser Arbeit wird die Zeit bis zum Versagen als „Anzahl der Zyklen“ bis zum Versagen ausgedrückt.

Die Temperatur der Haftvermittlerschicht während der Brennerzyklisierung ist über zuvor bekannte Probenparameter und durch die Heizleistung sowie die Probenkühlung regulierbar. Versuchs und probenbedingt unterliegen die zuvor eingestellten Werte Abweichungen. Mit den nach der Zyklisierung ermittelten genaueren Probenparametern und Temperaturen kann die Temperatur der Haftvermittlerschicht für jede Probe einzeln errechnet werden.

Proben mit gleichem Aufbau des Wärmedämmschichtsystems und leicht unterschiedlichen Temperaturen der Haftvermittlerschicht während der thermischen Zyklisierung können mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit (bei logarithmischer Auftragung mit einer Geraden) zu einer Zyklisierbeständigkeit dieses Wärmedämmschichtsystems zusammengefasst werden (Abbildungen 6.1, 6.10, 6.23). Die Temperaturabhängigkeit wird hierbei unter Annahme weiterer Gültigkeit auf den Temperaturbereich der Proben extrapoliert (Kapitel 6).

Ein weiterer Effekt, welcher die Zeit bis zum Versagen des Wärmedämmschichtsystems beeinflussen kann, ist das nachträgliche Aufrauen der Haftvermittlerschicht durch thermische Zyklisierung auch Haftvermittlerschicht „Rumpeln“ (engl. bond coat rumpling) genannt [65]. Das Haftvermittlerschicht „Rumpeln“ kann auftreten, wenn leicht unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten der Haftvermittlerschicht und des Substrats die Haftvermittlerschicht (während des Abkühlens des Wärmedämmschichtsystems) unter Zugspannung setzen, wobei entweder die Streckgrenze der Haftvermittlerschicht erreicht wird oder eine ausreichend hohe Kriechrate dieser vorliegt. Diese Zugspannungen relaxieren analog zu jenen in der Wärmedämmschicht und führen zu Kompressionsspannungen während des Aufheizens des Wärmedämmschichtsystems. Dies hat ein Aufrauen der Haftvermittlerschicht zur Folge. Dieses nachträgliche Aufrauen wirkt sich negativ auf die Anbindung der Wärmedämmschicht aus und kann daher zum Versagen des Wärmedämmschichtsystems beitragen. Dieser Effekt kann vor allem bei Wärmedämmschichtsystemen auf glatten Haftvermittlerschichten (schematisch dargestellt in Abbildung 2.5) die Zyklisierbeständigkeit beeinflussen. Eine kriechbeständige Haftvermittlerschicht könnte diesen Effekt einschränken [66].

Ein im Hinblick auf die Oxidationsbeständigkeit, die Kriechbeständigkeit und den Wärmeausdehnungskoeffizienten optimiertes Haftvermittlerschichtmaterial, ist eine oxiddispersionsverstärkte MCrAlY Legierung. Dieses Material wird nach der Beschreibung der Herstellung von oxiddispersionsverstärkten Werkstoffen im Folgenden erläutert.

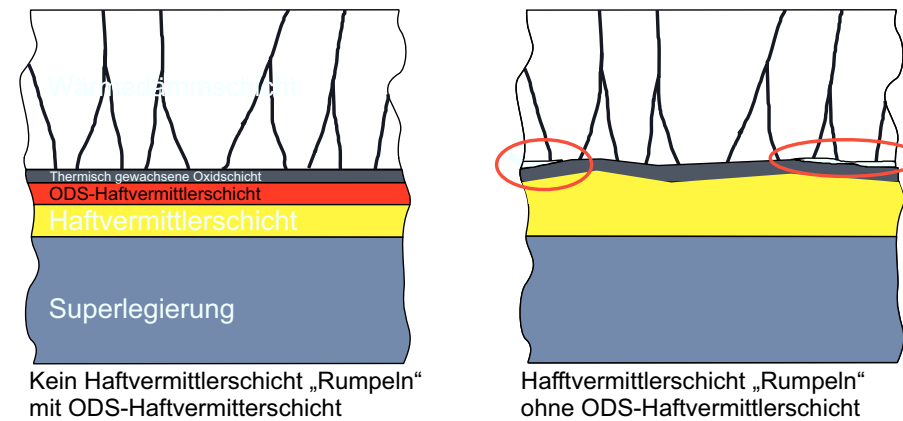


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Haftvermittlerschicht „Rumpeln“ am Beispiel eines kolumnaren Wärmedämmschichtsystems

2.3 ODS-Werkstoffe und mechanisches Legieren

Die kritische Schubspannung zur Deformation eines Materials nimmt mit steigender Fehlstellenkonzentration in der Kristallstruktur zu [9]. Erfolgt eine plastische Verformung des Materials bewegen sich diese Versetzungen. Die Bewegung der Versetzungen wird durch das Einbringen von Oxidpartikeln in den Werkstoff eingeschränkt. Daher ist es möglich die Härte eines Materials durch Einbringen eines Oxids zu erhöhen. Ein oxiddispersionsverstärktes (engl. Oxide Dispersion Strengthened kurz ODS) Material enthält fein verteilte nicht in der Legierung lösliche Oxidpartikel (Beispiel Aluminiumoxid Abbildung 2.6). Die fein verteilten Oxidpartikel tragen zu einer erhöhten Härte und zu verbesserten Kriecheigenschaften bei. ODS-Materialien werden aufgrund ihrer Kriechbeständigkeit und dem damit verbundenen langsameren Verschleiß vereinzelt als Turbinenschaufelmaterial eingesetzt. Ihr Marktanteil bleibt jedoch aufgrund der hohen Produktionskosten gering [7, 9]. Die Entwicklung von ODS-Materialien begann 1930 durch Einbringen von Oxiden durch innere Oxidation [67]. Später (1960er Jahre) wurde das vielseitigere Kugelmahlen zur Produktion eingesetzt. Kugelmahlen ermöglicht auch komplexere Legierungen mit mehreren auch reaktiven Bestandteilen zu verarbeiten [67–69]. Eine weitere Möglichkeit eine Art ODS-Material herzustellen besteht darin, einen Hybrid Spritzprozess anzuwenden, bei dem sowohl Suspension (für die feineren Aluminiumoxidpartikel) als auch Pulver (für das Haftvermittlermaterial) gleichzeitig für das Einbringen des Beschichtungsmaterials in die Brennerflamme verwendet wird [70].

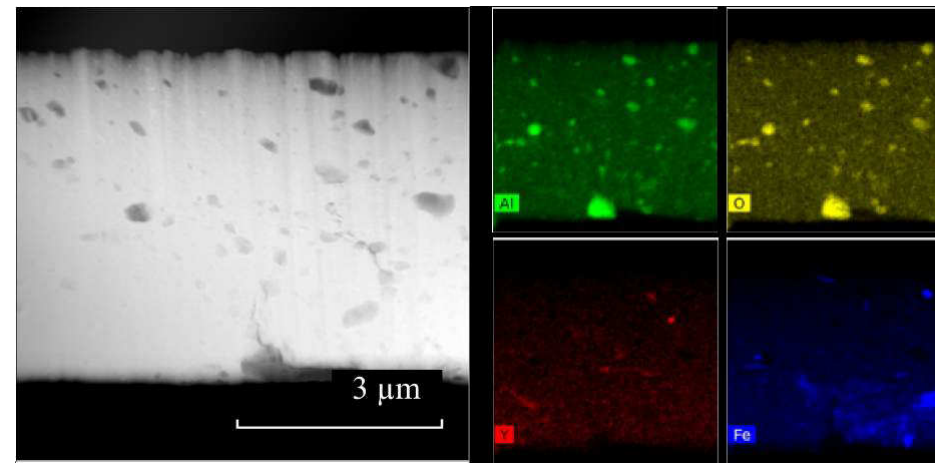


Abbildung 2.6: TEM-Aufnahme des ODS-Pulvers und EDX-Bild der Elementverteilung [14]

Ältere ODS-Legierungen sind zum Beispiel eine mit Thoriumoxid dotierte Wolframlegierung für Glühlampenwendel oder die von Du Pont 1958 patentierte TND-Ni (Thoriumdioxid dotierte Ni-Basislegierung) [9]. Heutige ODS-Legierungen können in ferritische Legierungen und Ni-Basislegierungen mit Dispersionshärtung und Ni-Basislegierungen mit Dispersions und zusätzlicher γ' -Härtung (zum Beispiel IN MA 6000) unterteilt werden. Dabei beruht die Härtung heutiger Dispersionslegierungen auf einer Härtung mit Yttriumoxid, welches als Yttrium Aluminiumoxid in der Legierung vorliegt. Dabei sind die Oxide durch den Hochenergiemahlprozess in der Legierung fein verteilt, da bei der Zugabe bei einer Schmelze Agglomeratbildung die feine Verteilung einschränken würden [9].

Bei dem mechanischen Legieren mit einer Kugelmühle befinden sich Mahlkugeln (hier Stahlkugeln) und Mahlgut in einer Mahlkammer, in der ein rotierender Stab die Stahlkugeln beschleunigt. Die Pulverteilchen werden verformt (zum Beispiel elongiert) bis die Energie der Kugeln ausreicht um die Pulverteilchen aufzubrechen. Kleinere Pulverteilchen können durch Schläge der Kugeln zu irregulären Partikeln kaltverschweißt werden. Es entsteht ein Gleichgewicht zwischen Kaltverschweißungen und Aufbrechen der Teilchen (Abbildung 2.7). Abhängig von den Mahl- und Materialparametern führt diese Einstellung eines Gleichgewichts zu einer bestimmten Pulvergrößenverteilung des gemahlten Pulvers. Auch finden Kaltverschweißungen an der Mahlkammer- und Kugeloberfläche statt, sodass sich an diesen Oberflächen Pulvermaterial anlagert. Bei duktilen Materialien überwiegen Kaltverschweißungen und die damit verbundenen Ablagerungen an den Kammerwänden. Dem kann durch die Verwendung eines Mahlhilfsmittels (engl. Process Control Agent PCA), welches Kaltverschweißungen verhindert, entgegengewirkt werden. Damit wird die Größenverteilung der Pulverteilchen anfangs zu kleineren Teilchen hin verschoben und dadurch das Pulvermaterial ausreichend durchmischt, bis das PCA aufgebraucht ist und die Partikel zu größeren irregulären Partikeln Kaltverschweißen [14]. Die Partikelgrößenverteilung des ausgemahlten Pulvers hängt von der Mahldauer und auch von der Partikelgrößenverteilung des eingegebenen Pulvers ab [69].

Da sich das Gleichgewicht zwischen Aufbrechen und Kaltverschweißen der Pulverpar-

tikel erst nach einer bestimmten Mahldauer einstellt, kann bei kurzen Mahldauern die eingegebene Pulvergrößenverteilung noch Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung des gemahlten Pulvers haben. Dieser Einfluss verringert sich mit zunehmender Durchmischung beziehungsweise längeren Mahldauern des Pulvers.

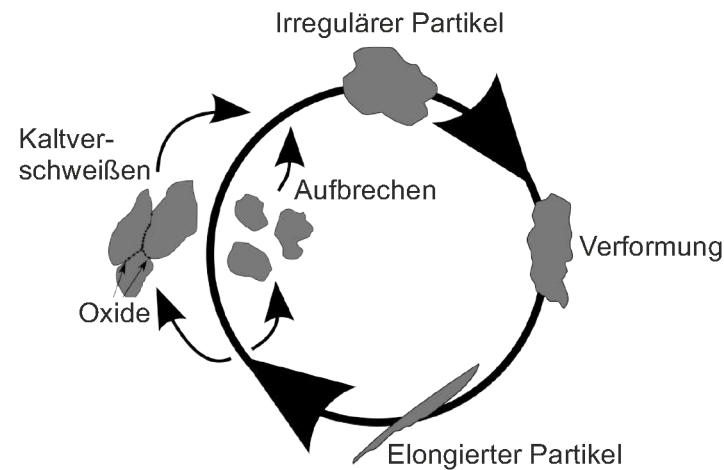


Abbildung 2.7: Skizze des mechanischen Legierens [14]

2.4 Oxiddispersionsverstärkte Haftvermittlerschicht

In der Literatur wurde gezeigt, dass aluminiumoxiddispersionsverstärkte Haftvermittlermaterialien mit 2 % Aluminiumoxid in einer CoNiCrAlY-Matrix im Vergleich zu herkömmlichen Haftvermittlermaterialien verbesserte Oxidationseigenschaften aufweisen [71–74]. Diese verbesserten Oxidationseigenschaften konnten mit dem Fehlen von Yttrium-Aluminaten in der Oxidschicht und den damit reduzierten Diffusionswegen für Sauerstoff durch die Oxidschicht in Verbindung gebracht werden [72]. Setzt man dieses ODS-Haftvermittlermaterial als zusätzliche 50 µm dicke Schicht auf einer 120 µm herkömmlichen Haftvermittlerschicht ein, führt dies zu einer Verbesserung der Zyklierbeständigkeit des Wärmedämmschichtsystems [14, 66]. In der Literatur wurden dabei mehrere Oxidbeimischungen wie zum Beispiel Hafniumoxid und Yttriumoxid getestet, wobei sich die Aluminiumoxidbeimischung als optimal herausgestellt hat. Wärmedämmschichtsysteme mit einer einlagigen dickeren ODS-Haftvermittlerschicht anstelle eines Doppellagensystems haben ebenfalls eine erhöhte Zyklierbeständigkeit. Ein Einsatz des ODS-Haftvermittlermaterials als dünne Doppellage ist jedoch durch den hohen Produktionsaufwand für das ODS-Haftvermittlermaterial zu bevorzugen. Der Ansatz dieser Arbeit ist es mit dem ODS-Haftvermittlermaterial den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Haftvermittlerschicht an jenen niedrigeren der Wärmedämmschicht anzupassen. In der Literatur wird beschrieben, dass in einem rauen Wärmedämmschicht-Haftvermittlerschicht-Interface die Rissinitiierung an der Spitze der Wellenberge beginnt [17, 18, 75, 76]. Diese Rissbildung ist begründet mit einem

höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten der Haftvermittlerschicht im Vergleich zur Wärmedämmschicht. Analog zu dem Gedankengang zu den Spannungen im gesamten Wärmedämmschichtsystem zieht sich bei dem Abkühlen aus einem spannungsfreien Zustand des Wärmedämmschichtsystems (nach längerer Auslagerung bei hohen Temperaturen) die Haftvermittlerschicht stärker zusammen als die Wärmedämmschicht. Daraus resultiert eine Zugspannung an den Wellenbergen der Haftvermittlerschicht, welche bei Überschreiten der kritischen Belastung des Oxids beziehungsweise der Oxidschichtgrenzflächen zu Rissinitiierung beziehungsweise zum Wachstum von vorhandenen Mikrorissen führt (Abbildung 2.8). Wird das Wärmedämmschichtsystem weiter zyklert, wächst die Oxidschicht weiter an. Der niedrige Wärmeausdehnungskoeffizient des wachsenden Oxids führt zur lokalen Umkehr des Spannungsfelds am Wärmedämmschicht-Haftvermittlerschicht-Interface, wodurch die Risse auch in den Tälern der welligen Grenzfläche wachsen können. Dieses Risswachstum kann letztendlich zum Ablösen/Versagen des Wärmedämmschichtsystems beitragen [63]. Für die Reduktion des Wärmeausdehnungskoeffizienten wurde der Aluminiumoxidgehalt in der ODS-Haftvermittlerschicht von 2 Gew. % über 10 Gew. % auf 30 Gew. % Aluminiumoxid erhöht.

Ein weiterer Effekt der ODS-Haftvermittlerschicht ist die Beständigkeit der Haftvermittlerschicht gegenüber Kriechen [77,78] und dem damit anzunehmenden geringeren „Rumpeln“ der Haftvermittlerschicht. In dieser Arbeit weisen die Oberflächen der Haftvermittlerschichten jedoch hohe Rauheitswerte auf, wodurch der Einfluss von einem weiteren Aufrauen während der thermischen Zyklierung auf die Zyklierbeständigkeit der Wärmedämmschichtsysteme als gering angenommen werden kann.

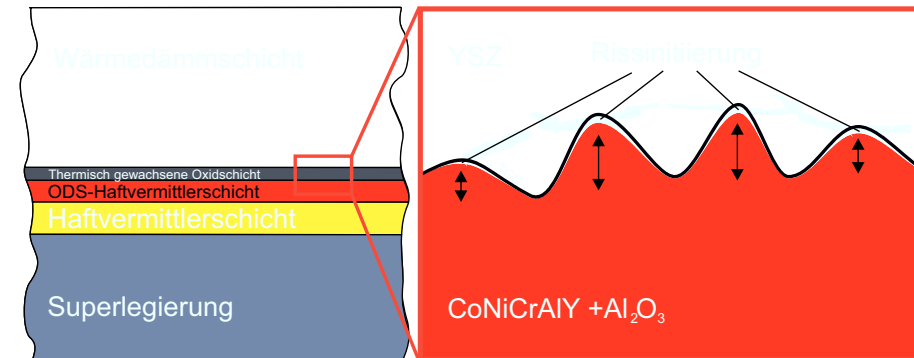


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Wärmedämmschichtsystems mit thermisch gewachsener Oxidschicht und initialer Rissbildung bei rauer Oberfläche der Haftvermittlerschicht, Pfeile deuten die stärkere Ausdehnung/Kontraktion der Haftvermittlerschicht an

2.5 Thermisches Spritzen

Thermisches Spritzen wird nach DIN 657 als das Aufbringen einer Schicht mittels besonderer Geräte/Anlagen durch Aufschmelzen oder Anschmelzen, Zerstäuben und Aufspritzen des Spritzwerkstoffs auf die gereinigte und vorbehandelte Bauteiloberfläche definiert. Entsprechend dieser allgemeinen Formulierung gibt es viele verschiedene

Arten des thermischen Spritzens. Diese können anhand der Art der Energie, welche auf die Teilchen übertragen wird, eingeteilt werden [79]. Die Energie kann zum Beispiel durch Verbrennungsprozesse (Flammspritzprozesse wie HVOF High-Velocity-Oxygen-Fuel) oder durch ein Plasma (Plasmaspritzen) als auch allein durch die hohe kinetische Energie der Gasströmung (Cold Gas Spraying - CGS) übertragen werden.

In Abbildung 2.9 ist eine schematische Darstellung des Plasmaspritzens dargestellt. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass nach der vollständigen Interpretation der Definition eines Plasmas [80] auch die elektrische Wechselwirkung in einem ionisierten Gas der Gaskinetik überwiegen müsste, um der Definition zu entsprechen. Damit genügt zum Beispiel durch einen zu geringen Ionisationsgrad ein großer Teil der verwendeten „Plasmen“ nicht dieser Definition. Auch durch Ausbilden einer Randschicht, in der die Definition eines Plasmas nicht erfüllt wird, können Bereiche in denen ein hoher Ionisationsgrad vorliegt erheblich eingeschränkt werden. Hinzu kommen Instabilitäten wie Schnüreffekte. Um diese Schnüreffekte einzuschränken, werden zum Beispiel kaskadierte Brenner eingesetzt, um die Leistung des Brenners ohne Verlust der Stabilität weiter erhöhen zu können. Im allgemeinen Gebrauch wird der Begriff Plasma jedoch verwendet, wenn große Teile der Definition erfüllt sind.

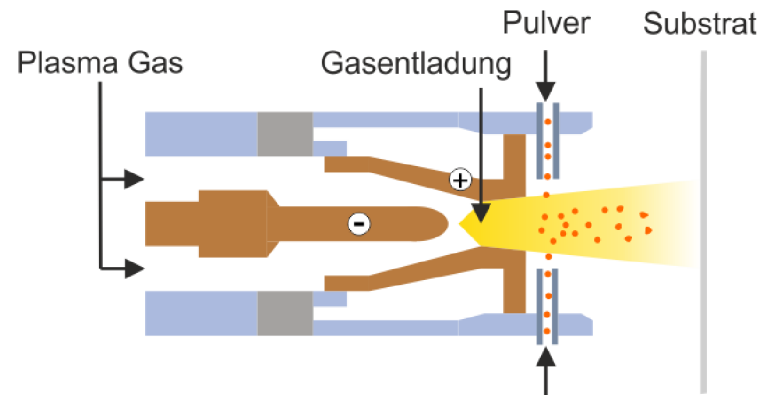


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Plasmaspritzens mit radialer Pulverzuführung nach [81]

Bei dem Plasmaspritzen wird zwischen zwei oder mehr Elektroden bei einem kontinuierlichen Plasmagasfluss, in Abbildung 2.9 mit Pfeilen gekennzeichnet, eine Gasentladung gezündet. In diesen ionisierten Gasstrom wird mit einem Trägergasfluss das zu spritzende Material in Pulverform eingeleitet. Ein Pulverförderer garantiert dabei eine kontrollierte Pulvermenge in dem Trägergasfluss. Durch Energieübertragung zwischen ionisiertem Gas und Pulverteilchen können die Pulverteilchen geschmolzen, angeschmolzen oder verdampft werden, bevor die Pulverteilchen auf das Substrat treffen und dort erstarren und eine Schicht bilden. An dieser Stelle ist die wesentliche Abhängigkeit des Prozesses von der Größenverteilung des Pulvers zu nennen. Diese ist gegeben, da unterschiedlich große Partikel eine unterschiedliche Wärmekapazität als auch ein unterschiedliches Volumen/Oberfläche Verhältnis aufweisen. Somit können sehr kleine Partikel aufgrund ihrer geringen Wärmekapazität in der kurzen Wechselwirkungszeit mit dem ionisierten Gas verdampft werden und tragen dadurch nicht zum Schichtwachstum bei. Größere Partikel hingegen können aufgrund der hohen Wärme-

kapazität nur angeschmolzen werden bevor diese auf das Substrat treffen. Die Schichtbildung und damit die Schichtstruktur variiert somit mit der Partikelgrößenverteilung. Plasmaspritzprozesse können durch den Prozess/Umgebungsdruck und die Art der Materialzugabe sowie die Anordnung der Elektroden unterteilt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Plasmaspritzprozesse fanden unter Atmosphärendruck oder bei Niederdruck statt (Atmosphärendruckplasmaspritzen APS - Niederdruckplasmaspritzen oder Vakuumplasmaspritzen VPS). Unter Atmosphärendruck ist die Stoßrate der Gasteilchen mit den Pulvertailchen sehr hoch und daher der Energieübertrag sehr effektiv, wodurch auch Materialien mit sehr hohen Schmelztemperaturen zum Beispiel Keramiken in kurzer Zeit aufgeschmolzen werden können. Da unter Atmosphärendruck die Pulverpartikel bei hohen Temperaturen schnell oxidieren können, werden zum Teil bei atmosphärischem Plasmaspritzen Schutzgassysteme verwendet.

Eine wesentlich geringere Oxidation ermöglicht das Vakuumplasmaspritzen, welches jedoch aufgrund der zusätzlich benötigten Vakuumsysteme deutlich teurer ist. Bei niedrigerem Druck ist die Ausdehnung des Plasmas größer und damit unter anderem die Wärmeübertragung geringer. Der Spritzabstand beziehungsweise die elektrische Leistung muss daher so angepasst werden, dass auch bei geringeren Stoßraten und schlechterem Energieübertrag die Pulvertailchen ausreichend für die Schichtbildung auf/angeschmolzen werden.

Bei dem atmosphärischen Plasmaspritzen oder dem Niederdruckplasmaspritzen wird das pulverförmige Material mit Hilfe eines Hilfgasstroms (Trärgasfluss) in das ionisierte Gas eingeleitet. Ein Transport des Pulvers ist durch die Pulverpartikelgröße beschränkt, da feine Pulver nicht mehr förderfähig sind. Für die Verwendung von feineren Pulvern kann alternativ Suspensionsplasmaspritzen eingesetzt werden, wobei das Materialpulver in einer Suspension (mit beispielsweise Ethanol) in das ionisierte Gas eingeleitet wird. Die feineren Materialpulver bleiben so lange von der Suspension umgeben, bis die Suspension in dem ionisierten Gas verdampft und die Materialpartikel, mit einer Größe im Sub-Mikrometerbereich, freigibt. Daher können auch oxidationsfreudige Materialien gespritzt werden. Durch die feineren Pulverpartikel bietet das Suspensionsplasmaspritzen ein breites Spektrum an einstellbaren Mikrostrukturen [82–84]. So können auch kolumnar strukturierte YSZ Schichten mit dem Suspensionsplasmaspritzen hergestellt werden [16, 39, 85]. Hier ist auch erkennbar, dass die Art der Materialpulverinjektion Einfluss auf die Auftragseffizienz des Prozesses haben kann [86].

Die Eigenschaften des Pulvermaterials haben auch einen wesentlichen Einfluss auf den Spritzprozess/die Schichtbildung. Da kleinere Partikel durch das kleinere Volumen/Oberfläche Verhältnis schnell oxidieren, bringen die Partikel Sauerstoff in die Schicht mit ein. Dies geschieht sogar trotz kontrollierter Niederdruckatmosphäre zum Beispiel in einer Vakuumkammer. Elongierte Partikel sind aus demselben Grund zu vermeiden [14]. Große Partikel können, da sie nicht aufgeschmolzen werden, zu Inhomogenitäten in der Schichtbildung führen. Daraus ist abzuleiten, dass beispielsweise für gemahlenes ODS-Materialpulver, mit 2 % Aluminiumoxid und einer breiten Pulvergrößenverteilung, ein Siebvorgang notwendig ist, um mit der Pulverfraktion 36-56 μm beziehungsweise 20-56 μm Schichten mit geringer Porosität und geringem zusätzlichem Oxidgehalt herstellen zu können [14]. Ebenfalls ist bei dieser Partikelgrößenverteilung eine ausreichende Förderfähigkeit gegeben.

3 Verfahren und Methoden

Generell wurden in dieser Arbeit sowohl kommerzielle als auch eigens produzierte (gemahlene und charakterisierte) Pulver auf Superlegierungs- oder Edelstahlsubstrate thermisch gespritzt. Es wurden sowohl die Eigenschaften der Pulver als auch die Materialeigenschaften der thermisch gespritzten Schichten analysiert. Für die Pulveranalyse wurden Pulverquerschliffe erstellt. Die Materialeigenschaften wurden an freistehenden Schichten (31x25x1 mm) analysiert, welche für verschiedene Analysemethoden auf die entsprechenden Probengeometrien zugeschnitten wurden. Für die Analysen im Schichtsystem wurden Zyklierproben aus zwei verschiedenen Superlegierungen (ERBO 1 und Inconel 738) mit einer in der Vergangenheit für Thermozyklierversuche festgelegten Probengeometrie [87] von 3 mm Höhe und 30 mm Durchmesser, mit auf der Oberseite abgerundeten Kanten, verwendet. Der Zuschnitt der Proben erfolgte größtenteils mittels Funkenerosion. Die abgerundeten Kanten wurden abgedreht. Einzelne Proben wurden mit einer Trennscheibe zugeschnitten und auf die exakte Probengeometrie geschliffen.

3.1 Hochenergiemahlen

Die Mahlvorgänge wurden bei konstanter Temperatur (Kühlwasserkreislauf) in einer Edelmahlkammer eines Simoloyer CM01 (ZoZ GmbH, Wenden, Deutschland) durchgeführt. Die Pulver Martoxid MR70 (Martinswerk, Bergheim, Deutschland) und Amdry 995 (Oerlicon Metco, Wholen, Schweiz) wurden abgewogen und in der Pulverflasche durch kurzes Schütteln der Flasche vermischt. Aufgrund des hohen Pulverbedarfs wurden Pulver mit gleicher chemischer Zusammensetzung jedoch unterschiedlichen Pulverfraktionen (Amdry 9954, Amdry 9951, Amdry 995C) verarbeitet. Das Pulvergemisch wurde in einen Transportbehälter mit Ventilverschluss umgefüllt. Die Mahlkammer wurde nach Befüllen über den Transportbehälter mit Pulvergemisch evakuiert und mit Argon gefüllt, um eine Oxidation zu verhindern. Die Mahlparameter für die unterschiedlichen Aluminiumoxidkonzentrationen (2 %, 10 % und 30 Gew.% Aluminiumoxid) konnten aus vorangegangenen Arbeiten [14] und internen Arbeitsberichten (Francesco Bozza) entnommen werden. Die für den wesentlichen Teil des Pulvers verwendeten Mahlparameter sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Für 30 % ODS-Haftvermittlermaterial (CVO DS 87-107) wurden, um den Pulverbedarf zu decken, auch abweichende jedoch ähnliche Mahlparameter verwendet.

Nach Beenden des Mahlvorgangs wurden die Pulver 15-60 Minuten ebenfalls unter kontrollierter Atmosphäre mit nach unten zum Transportbehälter geöffneter Mahlkammer durch ein Sieb ausgemahlen (Detaillierte Mahlparameter und Ausgemahlene Pulvermengen im Anhang Tabellen 7.8, 7.9 und 7.10). Pulver aus mehreren Mahlvorgängen (etwa 1-2 kg) wurden mit einer Retsch Vibro Sieving (Retsch GmbH, Haan, Deutschland) und Analysensieben (Haver und Boecker, Oelde, Deutschland) in mehreren Siebvorgängen (Anhang Tabelle 7.11) für 1-5 h bei kleiner Amplitude (30-40 %) auf die benötigte Pulverfraktion 20-56 µm beziehungsweise 36-56 µm gesiebt. Die Siebvor-

gänge wurden durch zwischenzeitliche Reinigung der Siebe unterbrochen. Ein erneuter Siebvorgang wurde gestartet, bis nur noch geringe Mengen ausgesiebt wurden. Bei dem Wechsel der Aluminiumoxidkonzentration wurden Zwischenmahlgänge durchgeführt bevor die Pulverchargen zur Weiterverarbeitung verwendet wurden. Auch erfolgte nach den ersten 2 % ODS-Mahlgängen eine Reinigung der Mahlkammer, bei der eine Mischung aus Holz Sägespänen (20 g) und Aluminiumoxid (150 g Fluka Chemika 06285, Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH, Seelze Deutschland) für 40 Minuten (bei 2 % Mahlparametern) gemahlen und für 1 h (Ausmahldrehzahl von 300 UpM) ausgemahlen wurden. Die Reinigung wurde mit mehreren Mahlängen mit je 200 g Ethanol für 5 min, 40 min und 30 min und einer anschließenden Demontage und weiterer Reinigung der Mahlkammer abgeschlossen.

Tabelle 3.1: Mahlparameter für die ODS-Haftvermittlermaterialien Mahlkammer 1 Liter, Kugeldurchmesser 5,0 mm, Kugelmasse 1200 g, Kugel/Pulver Gewichtsverhältnis 10/1

CVODS 1-47	Mahldauer 6 h	72x Mahlzyklen
2 Gew. % Al ₂ O ₃	PCA-Anteil 0,5 Gew. %	(1 min: 500 UpM, 4 Min.: 870 UpM)
CVODS 48-85	Mahldauer 4 h	48x Mahlzyklen
10 Gew. % Al ₂ O ₃	PCA-Anteil 0 Gew. %	(1 min: 500 UpM, 4 Min.: 870 UpM)
CVODS 108-127	Mahldauer 4 h	48x Mahlzyklen
30 Gew. % Al ₂ O ₃	PCA-Anteil 0 Gew. %	(1 min: 800 UpM, 4 Min.: 1600 UpM)

3.2 Thermisches Spritzen

Die Haftvermittlerschichten wurden mittels Niederdruckplasmaspritzen hergestellt. Zyklrierproben wurden mittels atmosphärischem Plasmaspritzen oder Suspensionsplasmaspritzen mit einer Wärmedämmschicht beschichtet.

3.2.1 Niederdruckplasmaspritzen

Die Haftvermittlermaterialien (ODS Amdry 9954 basierend oder nicht ODS - reines Amdry 9954) wurden auf verschiedene Substrate ERBO 1, Inconel 738 und Edelstahl gespritzt. Es wurde ein F4 Brenner von Oerlikon Metco (Pfäffikon, Schweiz) verwendet. Die Beschichtungsparameter sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Das Substrat wird mit dem Plasmabrenner ohne Pulverfluss auf etwa 700 °C aufgeheizt. Bei der Beschichtung werden die Substrate horizontal mit konstanter Geschwindigkeit hinter dem ruhenden Brenner verfahren. Nach einmaligem horizontalem Überstreichen aller Substrate werden die Substrate um 4 mm vertikal verfahren und ein erneuter Übergang mit einer Substratbewegung in die entgegengesetzte Richtung durchgeführt. Nach weiterem Verfahren um 4 mm wird die Bewegung wiederholt. Die Mäanderförmige Bewegung wird so oft wiederholt bis die Substrate vertikal vollständig überstrichen wurden. Der gesamte Vorgang, bis alle Substrate einmal überstrichen wurden, wird als ein Beschichtungszyklus bezeichnet. 2-50 Beschichtungszyklen ergeben die in dieser Arbeit benötigten Schichtdicken von 50-1200 µm. Es wurden fünf Zyklrierproben gleichzeitig beschichtet. Für Beschichtungstestläufe wurden kleine Geometrien und weniger Proben verwendet um die benötigte Pulvermenge zu minimieren. Proben mit Inconel 738 Substraten und Amdry 386 Haftvermittlerschichten (chemische Zusammensetzung im Anhang in

Tabelle 7.1) wurden aus [14] übernommen, wobei die Beschichtungsparameter den in dieser Arbeit verwendeten Parametern (Tabelle 3.2) entsprechen.

Tabelle 3.2: Spritzparameter für das Niederdruckplasmaspritzen zum Auftragen der herkömmlichen Amdry 9954 und Amdry 386 Haftvermittlerschichten und ODS-Haftvermittlerschichten (in Klammern Trägergasfluss)

Material	Kammerdruck [mbar]	Brennerstrom [A]	Brennerabstand [mm]	Argonfluss [nlpm]	Wasserstofffluss [nlpm]	Brennergeschwindigkeit [mm/s]	Förderrate [%]
Amdry	60	640	275	50 (1,8)	9	440	15
ODS	60	680	275	50 (1,8)	9	440	15

3.2.2 Atmosphärisches Plasmaspritzen

Für das Spritzen der Wärmedämmschicht wurde das YSZ Pulver 204NS (Oerlicon Metco, Pfäffikon, Schweiz) und optional das GZO-Pulver Amperit 835.956 (H.C. Stark, Goslar, Deutschland) verwendet. Die Größenverteilungen und chemische Zusammensetzungen der Pulver sind im Anhang in Abbildung 7.2 und Tabellen 7.1 und 7.2 dargestellt. Für das Auftragen der Schichten wird ein drei Kathodenbrenner TriplexProTM 210 an einer Multicoat Spritzanlage (Oerlicon Metco, Wholen Schweiz) betrieben. Die Bewegung zur Beschichtung erfolgte analog zur Niederdruckplasmabeschichtung, mit der Änderung, dass nur der Brenner verfahren wird. Bei der Beschichtung bewegt sich der Brenner horizontal mit konstanter Geschwindigkeit vor den Substraten. Nach einmaligem horizontalem Überstreichen aller Substrate wird der Brenner um 2 mm vertikal verfahren und ein erneuter Übergang mit einer Brennerbewegung in die entgegengesetzte Richtung durchgeführt. Nach weiterem Verfahren um 2 mm wird die Bewegung wiederholt. Diese Mäanderförmige Bewegung wird wiederholt bis die Substrate auch vertikal vollständig überstrichen wurden. Der gesamte Vorgang wird als ein Beschichtungszyklus bezeichnet. Mehrere Beschichtungszyklen ergeben die in dieser Arbeit benötigten Schichtdicken von etwa 500 µm. Es wurden in den meisten Fällen fünf Zyklierproben (oder begrenzt durch die Probenanzahl mit einer Art Wärmedämmschichtsystem auch drei) gleichzeitig beschichtet.

Tabelle 3.3: Spritzparameter für das atmosphärische Plasmaspritzen (in Klammern Trägergasfluss)

Material	Brenner-Strom [A]	Brenner-Abstand [mm]	Argon-fluss [slpm]	Helium-fluss [slpm]	Brenner-Geschwindigkeit [mm/s]	Förder-rate [%]
GZO	450	350	46 (2)	4	500	10
YSZ	450	350	50 (1,6)	4	500	20

3.2.3 Suspensionsplasmaspritzen

Mittels Suspensionsplasmaspritzen wurden kolumnar strukturierte Wärmedämmschichten gespritzt. Dabei wurde ein Axial III Brenner (Northwest Mettech Corporation, Vancouver, Canada) mit axialer Suspensionsinjektion verwendet. Die Suspension besteht aus Ethanol, Dispergiermittel (PEI) und YSZ Pulver (40 Gew. % YSZ in Ethanol). Das YSZ wurde gemischt aus 5 Mol % YSZ und 3 Mol % YSZ 50/50 Gew. % (ergeben 3,99 Mol % YSZ) (TZ-5Y, TZ 3Y, Tosoh Corporation, Tokyo, Japan). Die Suspension wurde unter Zugabe von Zirkoniumoxidmahlkugeln durch Niedrigenergiemahlen dispergiert. Die hochkonzentrierte Suspension wurde mit Ethanol auf eine Suspension mit 5 Gew. % YSZ verdünnt. Die Bewegung des Brenners erfolgte analog zum atmosphärischen Plasmaspritzen. Die Beschichtungsläufe sind in Tabelle 7.4 dokumentiert. Es wurden drei Zyklierproben gleichzeitig beschichtet.

Tabelle 3.4: Spritzparameter für das Suspensionsplasmaspritzen [16] (T-Gas= Pulver Trägergas), Temperatur Proben etwa 370 °C, 2,7-3,0 bar Rückseitenkühlung, 2,5 bar Topfdruck

Material	Strom	Abstand	Ar Gas	H ₂ /N ₂ Gas	Ar T-Gas	Brenner- geschw.	Förder- rate
	[A]	[mm]	[slpm]	[slpm]	[slpm]	[mm/s]	[g/min]
YSZ Ethanol Suspension	250	70	75	10/15	15	1000	ca. 30

3.3 Probenpräparation

3.3.1 Freistehende ODS-Materialschicht

Die auf Edelstahlsubstrat (35 mm x 30 mm) gespritzten 1 mm dicken Haftvermittlerschichten wurden durch Funkenerosion abgetrennt und in die Probengeometrien für das entsprechende Analyseverfahren geschnitten. Die Proben wurden aus einem homogen beschichteten Bereich herausgetrennt. Ein Rand mit geringen Abweichungen in der Schichtdicke verbleibt dadurch auf dem Edelstahlsubstrat.

3.3.2 Thermozyklierproben

Die Thermozyklierproben (oder kurz Zyklierproben) wurden zur Anbindungsverbesserung der Haftvermittlerschicht vor Aufspritzen der Wärmedämmschicht unter Argon wärmebehandelt (4 h bei 1140 °C und 16 h bei 870 °C). Vor oder nach Wärmebehandlung wurden die Probenoberflächen auf Rauheit überprüft. Eine Rauheitsänderung durch die Wärmebehandlung konnte nicht gemessen werden. Nach der Thermozyklisierung wurden die Proben fotografiert, die Wärmedämmschichtoberfläche mit Röntgendiffraktometrie untersucht und anschließend in Epoxidharz eingebettet. Die Zyklierproben werden nach dem Einbetten für den Querschliff mittig aufgetrennt. Damit gibt es zu jeder Zyklierprobe neben dem Querschliff einen weiteren zum Teil eingebetteten Teil.

3.3.3 Querschliffe

Proben und Pulver wurden unter Niederdruck in Epoxidharz blasenfrei eingebettet. Die Probenoberflächen wurden mit Schleifpapier bis 4000er Körnung geschliffen. Die finale Präparation erfolgte in mehreren Schritten mit Diamantsuspensionen auf Wasserbasis (3 μm , 1 μm , 50 nm). Die feinste Diamantsuspension ätzt die Oberfläche während der Präparation leicht an. Die Probenpräparation zu den an der Universität Erlangen-Nürnberg aufgenommenen REM Bildern der Thermogravimetrieproben ist in [88] beschrieben.

3.4 Materialcharakterisierung

3.4.1 Pulver

Laserdiffraktometrie

Bei der Laserdiffraktometrie werden die Pulverpartikel mittels Laserlicht beleuchtet und die Intensität des Rückstreulichts bei verschiedenen Streuwinkeln aufgezeichnet. Die Abhängigkeit des Rückstreuwinkels von der Partikelgröße ermöglicht dabei die Analyse der Partikelgröße. Unter Einbezug der Intensität kann auf die Partikelgrößenverteilung der Probe geschlossen werden. Bei der Berechnung wird die Rückstreuung nach der Mie-Theorie angewendet. Die Streutheorie gilt dabei für sphärische Partikel. Die in dieser Arbeit analysierten ODS-Pulver enthalten neben sphärischen Partikeln auch elongierte oder irreguläre Partikel. Eine Definition/Messung der Pulvergrößenverteilung ist daher nur bedingt möglich. Die Messungen werden in mehreren Iterationen mit und ohne Ultraschall durchgeführt.

Unter Verwendung von Ultraschall können Abweichungen durch Agglomerieren der Partikel eingeschränkt werden. Pulvergrößenverteilungen wurden mit einem Horiba LA-950 V2 (Horiba Ltd, Kyoto, Japan) gemessen. Für die theoretische Siebeffizienz wurde aus allen gemessenen Partikelgrößenverteilungen zu jeder Aluminiumoxidkonzentration der Mittelwert gebildet und mit Origin (OriginLabcorporation, Northhampton, USA) das Integral über die gesamte Verteilung berechnet. Der Integralwert über die gesamte Verteilung kann ins Verhältnis gesetzt werden mit dem Integralwert innerhalb der Siebfraction. Das Verhältnis wurde als theoretische Siebeffizienz angenommen.

Chemische Analyse

Für die Ermittlung der elementaren Zusammensetzung der ODS-Haftvermittlermaterialien wurden die Pulver in einer Flüssigkeit gelöst und anschließend als Aerosol in ein induktiv gekoppeltes Plasma eingeleitet. Durch Wechselwirkung mit dem Plasma werden die Atome/Moleküle in dem Aerosol angeregt. Die Lichtemission dieser Atome/Moleküle ist charakteristisch für die vorliegenden Elemente, daher kann die Zusammensetzung der Materialien mittels optischer Emissionsspektroskopie des induktiv gekoppelten Plasmas ermittelt werden [89] (engl. ICP-OES). Verwendet wurde ein TJA-Iris-Intrepi von Thermo Scientific GmbH (Deutschland). Für die Analyse auf den Kohlenstoffgehalt wird die Probe durch eine Hochfrequenzheizung in einem Sauerstoffstrom verbrannt. Dabei kann das Reaktionsprodukt - Kohlenstoffdioxid - im Gasstrom über Infrarotspektroskopie (Leco CS 600, Saint Joseph ,USA) quantifiziert

werden. Der Sauerstoffgehalt wird durch Erhitzen des Materials in einem Graphitiegel in einem Heliumgasstrom und der Quantifizierung des Kohlenstoffdioxidgehalts des Heliumgasstroms bestimmt (Leco TCH 600, Saint Joseph, USA). Die chemischen Analysen wurden von dem Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik 3 des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.

Pyknometrie

Die Pulverdichten wurden mit einem Ultrapyknometer 1000 (Quantachrome GmbH und Co. KG - 3P Instruments, Odelzhausen, Deutschland) bestimmt. Die Dichte der Füllung wird dabei durch Wägung des leeren und gefüllten Behälters mit exaktem Füllvolumen bestimmt. Unter Berücksichtigung der beigegebenen Gasmenge kann auf die Dichte des Pulvers in dem Behälter geschlossen werden. Die ermittelten Pulverdichten entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen. Aus den zugegebenen Gewichtsprozenten Aluminiumoxid wurden die Dichten der ODS-Haftvermittlermaterialien zusätzlich errechnet (verwendete Dichte des Aluminiumoxids: $3,98 \text{ g/cm}^3$ [34]).

3.4.2 Plasmagespritztes Material

Konfokale Weißlichttopographie

Die Rauheit der Haftvermittlerschichten wurde über Weißlichttopographie bestimmt. Oberflächenbeschaffenheit und Rauheit lassen sich mit Hilfe der Weißlichttopographie berührungsfrei untersuchen. Das Messgerät Cyberscan CT350 T (cyberTECHNOLOGIES GmbH, Ingolstadt, Deutschland) fokussiert dabei mit Linsen mit hoher chromatischer Aberration weißes Licht auf die Probe. Der Fokuspunkt dieses Linsensystems liegt somit bei verschiedenen Wellenlängen in unterschiedlichen Ebenen. Der Fokus läge bei einer bestimmten Wellenlänge in einer Ebene. Durch Analyse des Reflexionsspektrums kann damit aus der Lage des Peaks die Höheninformation gewonnen werden. Die Topographie wird erstellt, indem die Probe unter dem Sensor in konstanter Höhe verfahren wird und zu jeder Scan-Position ein Spektrum und damit die Höhe der Oberfläche aufgezeichnet wird. Der minimale Verstellweg des Positioniertisches liegt bei $1 \mu\text{m}$.

Um einen Gesamteindruck über die Probenoberfläche zu bekommen wird das Raster so gewählt, dass ein möglichst großer Teil der Probenoberfläche erfasst wird und gleichzeitig die Messzeit angemessen ist. Aus den aufgenommenen Profilen wird mit dem „roughness dir“ Script in dem Programm ScanCT die Rauheit der Probe bestimmt. Dabei wird das Verhältnis der Beurteilungslänge λ_c zur Messstrecke nach DIN Norm DIN EN ISO 4288:1998 beziehungsweise DIN EN ISO 3274:1998 gewählt. Dadurch wird die Beurteilungslänge dem Rauheitswert angepasst, sodass vermieden wird, dass zum Beispiel eine sehr hohe Rauheit auf einer zu kurzen Beurteilungslänge nicht sichtbar wäre. Für die in dieser Arbeit gemessenen Rauheiten des Substrats von $2\text{-}3 \mu\text{m R}_a$ und der Haftvermittlerschicht von $7\text{-}12 \mu\text{m R}_a$ ist die Beurteilungslänge $0,8 \text{ mm}$ beziehungsweise $2,5 \text{ mm}$ lang. Die Berechnung wird im Folgenden kurz erläutert.

Die mittlere arithmetische Rauheit R_a beschreibt die mittlere Abweichung des Profils von der mittleren Profilhöhe $\langle z \rangle$ einer bestimmten Beurteilungslänge λ_c . Die mittlere arithmetische Rauheit wird berechnet nach:

$$R_a = \frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N |z(x_m, y_n) - \langle z \rangle|$$

mit $\langle z \rangle = \frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N |z(x_m, y_n)|$ [90].

Die Zehn-Punkt-Höhe R_z nach DIN beschreibt die mittlere Abweichung der fünf höchsten (p_i) und fünf tiefsten Punkte (v_i) in dem Profil von der mittleren Profilhöhe $\langle z \rangle$. Dieser Wert ist wesentlich sensitiver zu gelegentlich auftretenden hohen Peaks beziehungsweise tiefen Tälern [90]. Die Zehn-Punkt-Höhe wird berechnet nach:

$$R_z = \frac{1}{2N} \left(\sum_{i=1}^N p_i + \sum_{i=1}^N v_i \right) [90].$$

Dilatometrie

Die Ausdehnungskoeffizienten der Haftvermittlermaterialien und der beiden Substratmaterialien wurden mit einem 402 C Dilatometer (Netzsch, Deutschland) in Argon gemessen. Die Länge der ODS-Haftvermittlerschichtproben (25 mm x 3 mm x 1 mm) wurde dabei an die Länge des Kalibrierstandards angepasst, um eine möglichst genaue Messung zu ermöglichen. Die Proben wurden nach dem Zuschnitt ohne weitere Behandlung analysiert. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten wurden von Raumtemperatur bis 1100 °C gemessen. Die Auswertung wurde auf den linearen Bereich der Ausdehnung 60-600 °C beschränkt. Die Substratmaterialien hatten abweichende Querschnittsflächen (etwa 5 mm x 5 mm) mit identischer Länge.

Thermogravimetrie

Die thermogravimetrische Analyse wurde in Kooperation an der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Die Proben (13 mm x 25 mm x 1 mm mit 1 mm Ø Aufhängerbohrung) wurden entweder beidseitig auf 1 µm poliert oder blieben unbehandelt. Die unbehandelten Proben haben eine funkenrodierte Seite und eine nach dem Plasmaspritzen unberührte Seite. Die Proben werden vor der Oxidation in einem Aceton (3 min) und Ethanol (3 min) Ultraschallbad gereinigt. Thermogravimetrie wurde bei 1100 °C mit einer SETSYS Evolution 1650 TGA (SETARAM Instrumentation, Caluire, Frankreich) unter kontrollierter Atmosphäre (20 % Sauerstoff, 80 % Argon) bei Umgebungsdruck durchgeführt und ist damit vergleichbar mit vorangegangenen Studien [72]. Der Abkühlvorgang wurde unter Argon durchgeführt. Die Gasflussraten wurden auf 20 ml/min eingestellt. Die Waage wurde bei Raumtemperatur genullt.

Zug-Kriechversuch

Für die Zug-Kriechversuche wurden an der Universität Erlangen-Nürnberg mit einer 402 F1 Hyperion TMA (Netzsch, Deutschland) bei 15 MPa Zugspannung und 950 °C unter kontrollierter Atmosphäre (4 % Wasserstoff, 2 % Wasser und 20 % Sauerstoff) durchgeführt. Die knochenförmigen Zugproben (Durchmesser minimal etwa 450 µm

vergleichbar [77, 78]) wurden aus freistehenden 1 mm dicken ODS-Haftvermittlermaterialien von der Firma Microsample GmbH (Österreich) im Auftrag der Universität Erlangen-Nürnberg herausgetrennt. Die Probenfertigung der 30 % ODS-Haftvermittlermaterialien stellte sich als nicht möglich heraus, da das Material sehr spröde war. Auch die Messungen von 10 % ODS-Haftvermittlermaterial konnte nicht fortgeführt werden, da die Probe beim Einspannen zerbrach. Daten von 2 % und 0 % wurden aus [77, 78] übernommen.

Laser Flash Messung

Die Temperaturleitfähigkeit des ODS-Haftvermittlermaterials wurde an freistehenden Haftvermittlerschichten mit 1 mm Dicke und 10 mm Durchmesser mittels Laser Flash Analyse bestimmt. Dabei wurde ein Nd-YAG-Laser mit einer Pulslänge von 0,1-2 ms in einer LFA 427 (Netzsch, Deutschland) verwendet. Bei der Messung wird in sehr kurzer Zeit eine Seite der Probe durch die Strahlungsenergie des Lasers erwärmt. Durch gleichzeitige zeitaufgelöste Messung der Temperatur auf der Rückseite kann nun die Diffusionszeit des Energiepulses durch die Probe bestimmt werden. Mit der Diffusionszeit kann die Temperaturleitfähigkeit a errechnet werden. Die Messungen der Temperaturleitfähigkeit wurden extern durch das IEK-2 des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. In Verbindung mit der Messung der Wärmekapazität c und der Dichte ρ der Proben kann mit $\lambda = a \cdot \rho \cdot c$ auf die Wärmeleitfähigkeit λ des ODS-Haftvermittlermaterials bei unterschiedlichen Temperaturen geschlossen werden. Dafür wurde anhand der Laser Flash Proben die Dichte bei Raumtemperatur bestimmt (Dichten bestimmt über Probengeometrie, Gewicht: 0 %/2 %/10 %/30 %: 6,79/6,52/6,14/5,03 [g/cm³]) und die temperaturabhängige Dichte über die linearen Ausdehnungskoeffizienten über $\frac{\rho_0}{\rho_1} = 1 + (\alpha(T_1 - T_0))^3$ mit einbezogen.

3-Punkt-Biegeversuch

Für die Biegeversuche wurde eine TMA 402 Hyperion F1 von Netzsch (Selb, Deutschland) verwendet. Die Proben (25 mm x 3 mm x 0,5 mm) für 3-Punkt-Biegeversuche wurden beidseitig mit 240er Schleifpapier angeschliffen. Die maximale Last L (3 N) wurde innerhalb von 10 Sekunden angelegt beziehungsweise nach 5 Minuten Haltezeit ebenso schnell entfernt, wodurch Kriecheffekte in den Phasen dynamischer Last, sowie Einflüsse von Temperaturschwankungen in dem Ofen minimiert werden können. Die Biegeversuche fanden unter einem konstanten Argonfluss von 30 ml/min statt. Die Probengeometrien wurden mit einer Mikrometerschraube an mehreren Stellen über die Probe verteilt gemessen. Der Mittelwert dieser Messungen (10 für die Höhe, 5 für die Breite und 3 für die Länge) wurden vor dem Beginn der Messung in die Netzsch Auswert-Software eingepflegt. Die Biegespannung σ und die Durchbiegungsdehnung ϵ kann anhand der Probengeometrie und der Durchbiegung nach $\sigma = L \cdot 3d/(2bh^3)$ und $\epsilon = D \cdot 6h/d^2$ (mit h =Probenhöhe, b =Probenbreite, d =20 mm=Abstand der Auflagepunkte, D =Durchbiegung, L = Last) bestimmt werden [27, 91]. Es wird angenommen, dass die Probe sich linear elastisch verhält. Die Extraktion der E-Module erfolgt hierbei aus der Kraft-Durchbiegungskurve beim Lastaufbringen/Entlasten. Die Netzsch Software erlaubt es hierbei ein „statistischen E-Modul“ = E-Modul' aus den Bereichen dynamischer Last zu extrahieren. Dieser E-Modul' schließt bei ausreichend schneller Belastung der Probe, welche mit 3 N in 10 s gegeben ist, eine Messung von Kriecheffekten aus. Der E-Modul' wird über den Bereich der Entlastung gemittelt, in dem

dieser möglichst konstant ist (exemplarisch dargestellt in Abbildung 7.3). Der Mittelwert (über 40 Werte) ergibt den E-Modul bei einer Temperatur. Die bei 3 N getesteten (0,5 mm Dicke und 3 mm Breite) Proben unterliegen bei diesem Versuch einer Biegespannung von etwa 120 MPa. Die Probengeometrien sind in Tabelle 7.3 im Anhang dargestellt.

Indentationsversuche

Für die Indentationen wurden zwei verschiedene Indenter verwendet. Die Indentationen wurden an polierten Oberflächen (1 µm Poliersuspension) durchgeführt. Die Indentationen für HV0,5 und HV20 erfolgten mit einem Duramin A300 Indenter (Struers, Willich, Deutschland) auf etwa 1,5 mm breiten ODS-Haftvermittlermaterialstreifen auf 1 cm dicken Edelstahlblöcken. Diese etwa 1,5 mm breiten und 1 mm dicken Materialstreifen verblieben nach dem Heraustrennen der Probengeometrien auf den Stahlblöcken. Es wurden pro Datenpunkt 10 Indentationen durchgeführt. Die Ergebnisse aus den 10 Indentationen wurden gemittelt. Der Fehler des Wertes entspricht der Standardabweichung der 10 Einzelmessungen. Die Indentationen hatten einen Abstand von etwa drei Indenterbreiten, um eine gegenseitige Beeinflussung der Messungen zu verhindern.

Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktogramme wurden mit einem D4 Endeavour (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland) mit Cu-K_α Strahlung im $\Theta/2\Theta$ -Modus aufgezeichnet. Diffraktogramme wurden an Haftvermittlerschichten (etwa 50 µm) auf den ERBO 1 Zyklierproben mit 30 mm Durchmesser und 3 mm Dicke durchgeführt. Auch wurde ein Diffraktogramm von jeder thermisch zyklisierten YSZ Schicht aufgezeichnet. Die in dieser Arbeit dargestellten Diffraktogramme zeigen die Rohdaten der Messungen.

Verschleißbeständigkeit

Zur Bestimmung der Verschleißbeständigkeit wurden ERBO 1 Reststücke (aus dem Zuschnitt der Zyklierproben) mit 30 mm Durchmesser und 5-7 mm Dicke mit etwa 360-440 µm Haftvermittlerschicht beschichtet (interne Spritznummer V18-129 bis 132-F4). Diese Platten wurden in einem Versuchsaufbau an der Universität in Modena auf Verschleißbeständigkeit getestet [99]. Ein Aluminiumoxidball mit 6 mm Durchmesser wird dabei mit 20 cm/s unter 5 N auf einem festen Radius (9 mm) über die Probe geschliffen. Dabei rotiert die Probe unter dem unter Druck aufliegenden Aluminiumoxidball bis der Aluminiumoxidball 2,5 km zurückgelegt hat. Die Versuche fanden bei 750 °C an Luft statt.

Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Wärmekapazität des ODS-Haftvermittlermaterials wurde von 40-1200 °C in 5 °C Schritten für 0 % und 30 % ODS-Haftvermittlermaterial mit einer DSC 404 F1 Pegasus (Netzsch, Deutschland) unter Argon Atmosphäre gemessen. Dazu wurden die Proben der Laser Flash Analyse mit 1 mm Dicke und 10 mm Durchmesser verwendet. Für diese Messung werden die Temperaturen von einer Referenzprobe, ein leeres Probengefäß, und von dem Gefäß mit Probe in einem Ofen mit bekannter Temperatur gemessen.

Verändert sich die Temperatur des Ofens, ist die Änderung der Proben­temperatur von dem Gefäß mit Probe und dem Leergefäß unterschiedlich, da die Wärmeströme zu den Gefäßen unterschiedlich sind. Aus diesem Unterschied kann auf die Wärmekapazität des in dem Gefäß befindlichen Materials geschlossen werden. Die Messungen der Wärmekapazität wurden extern durch das IEK-2 des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.

Durch Annahme einer mit steigender Aluminiumoxidkonzentration linear abfallenden Wärmekapazität wurden die Wärmekapazitäten des 2 % und 10 % ODS-Haftvermittlermaterials errechnet. Für die in einem gröberen Temperaturnaster gemessenen Temperaturleitfähigkeiten wurden die zu dem entsprechenden Temperaturdatenpunkt benötigten Wärmekapazitäten aus je 5 Werten gemittelt.

Porositätsmessung

Porositätsmessungen erfolgten durch drei verschiedene Methoden. Zum einen werden die Porositäten der Wärmedämmschichten nach thermischer Zyklierung bildanalytisch mit der AnalySIS Software (Olympus Soft imaging solutions GmbH) anhand von Querschliffen bestimmt. Für die Bildanalyse wurden mehrere Mikroskop­aufnahmen (Auflösung 800x für YSZ und GZO; 1000x für GZO im Doppellagensystem - aufgenommen mit dem Phenom REM) gleichmäßig über den Probenquerschliff aufgenommen und analysiert. Zu jeder Bildserie wurde ein Graustufenschwellwert händisch so festgelegt, dass anhand des Falschfarnebildes alle Poren erfasst werden. Aus den Falschfarnebildern konnte die Porosität zu jedem Bild ermittelt werden. Der Porositätswert entspricht dem Mittelwert und der Fehler des Mittelwertes beschreibt die Standardabweichung aus 10 Mikroskop­aufnahmen. Porositäten der Haftvermittlerschichten wurden nicht bildanalytisch bestimmt, da ein mögliches Verschmieren der Proben während des Polier­vorgangs die Messergebnisse erheblich beeinflussen könnte. Ein Verschmieren oder Ausbrechen der Wärmedämmschichten ist auch möglich, jedoch ist neben der Bildanalyse eine weitere verfügbare Analyse durch zum Beispiel Quecksilberporosimetrie für diese Proben aufgrund des Mehrschichtsystems nicht praktikabel.

Als zweite Möglichkeit wurde die Porosität über die Dichte der Schichten (gemessen Anhand der Probengeometrie - 31 mm x 25 mm x 1 mm und Gewicht) und der zuvor ermittelten Pulverdichten bestimmt

(Porosität [%]=100 (1- Schichtdichte/Pulverdichte). Die Probengeometrien wurden mittels Mikrometerschraube an mehreren Positionen auf der Probe gemessen und gemittelt.

Die dritte Messmethode war die Messung der Porosität der ODS-Haftvermittlermaterialien über die Archimedes-Methode in Wasser. Die Proben wurden dafür trocken an Luft, im Wasser und nass an Luft gewogen. Damit kann die Materialdichte berechnet werden über $\rho_{Material} = m_{trocken} / (m_{nass} - m_{in\ Wasser}) \cdot \rho_{H_2O}$. Für diese Messung wurde die Feinwaage XS204 Mettler Toledo (Columbus, USA) verwendet.

Schicht­dickenbestimmung

Erste Schicht­dicken wurden nach dem Beschichtungsvorgang mit der Mikrometerschraube bestimmt. Alle Schicht­dicken mit Fehlerangabe wurden aus Querschliffen ermittelt. Dabei kam die Software AnalySIS (Olympus Soft imaging solutions GmbH) zum Einsatz. Die Schichten wurden dabei von Hand in der Software markiert. Die Software errechnet aus den Grenzen der Schicht eine Faser (Mittellinie zwischen den Grenz-

flächen) der Schicht und misst an 20 gleichmäßig verteilten Positionen die Schichtdicke (senkrecht zur Faser). Für einen Schichtdickenmesswert wurden mehrere Bilder analysiert. Ein Schichtdickenmesswert mit Fehlerangabe entspricht dem Mittelwert beziehungsweise der Standardabweichung von Mittelwerten mehrerer Mikroskopaufnahmen. Es wurden 5 Lasermikroskopbilder (20x Objektiv) für die Dicke der β -Verarmungszone und für die Wärmedämmschichtdicke (10x Objektiv) verwendet; 10 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen wurden für die Haftvermittlerschichtdicken (Auflösung 800x) und die Oxidschichtdicke verwendet. Für einen Gesamteindruck wurden die Mikroskopaufnahmen gleichmäßig über die Probe gestreut. Da die Ausprägung der Beta-Verarmungszone von der Versagensposition in der TBC abhängt, wurde bei der Bestimmung dieser Schichtdicken Bildpositionen mittig auf der Probe nahe des Thermoelements und möglichst in Bereichen mit noch anhaftender TBC gewählt.

3.5 Thermozyklierverfahren

3.5.1 Brennerzyklrierstand

Zyklrierproben mit vollständigen Wärmedämmschichtsystemen wurden auf ihre Leistungsfähigkeit bei thermischer Zyklrierung mit thermischem Gradient in der Probe getestet. Das Substratmaterial der Zyklrierproben für diesen Test hat mit 3 mm Höhe und 30 mm Durchmesser und auf der Oberseite abgerundete Kanten. Die verwendete Probengeometrie ermöglicht einen Vergleich mit allen vorangegangenen Proben des vorhandenen Brennerzyklrierstands [87]. Bei dem Test heizt ein Gasbrenner, betrieben mit einem Erdgas-Sauerstoff-Gemisch, die keramische Oberseite der Probe auf, während die Rückseite mit Druckluft gekühlt wird. Der Temperaturgradient in der Wärmedämmschicht ähnelt dem in einer Gasturbine. Die Probenvorderseite wird auf 1400 °C aufgeheizt, während die Probenrückseite so gekühlt wird, dass ein Thermoelement in der Zyklrierprobe 1050 °C oder 1080 °C misst. Eine gegebenenfalls abweichende Oberflächentemperatur durch zum Beispiel eine verstärkte Kühlung wird über die Regulierung der Brennerleistung angepasst. Die Temperatur der Rückseite entspricht (bis auf die minimale Abweichung durch 1,5 mm Substratmaterial zwischen Probenrückseite und Thermoelement) etwa der Temperatur des Thermoelements in der Mitte der Zyklrierprobe. Die Temperatur der Vorderseite wird über ein Infrarotpyrometer (K1SII, Heitronics, Wiesbaden, Deutschland) mit einer 12 mm $\varnothing$ Detektionsfläche bei 8-10 μ m Wellenlänge gemessen. Die Emissivität der keramischen Oberfläche wird als $\epsilon = 1$ angenommen, womit die tatsächliche Temperatur leicht über dem gemessenen Wert liegt. Alle 5 Minuten wird der Heizvorgang für 2 Minuten, durch Entfernen des Gasbrenners, unterbrochen und die Probe wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Brenner wird für die automatische regelmäßige Unterbrechung über einen Verstellweg von mehreren Zentimetern verschoben, bleibt dabei jedoch in Betrieb. Die Zyklrierung läuft vollautomatisiert und kann bei Bedarf nach der Abkühlphase unterbrochen werden. Weichen während der Zyklrierung die Vorder-/Rückseitentemperaturen von den voreingestellten Werten ab, unterbricht das System automatisch die Zyklrierung. Diese Abweichungen werden durch die beschädigte/abgelöste Wärmedämmschicht hervorgerufen. Die Probe wird als beschädigt angenommen, wenn 4 mm der Wärmedämmschicht delaminiert sind oder die Wärmedämmschichteigenschaften des Wärmedämmschichtsystems nicht mehr gegeben sind [87]. Eine Sichtprüfung der Probe findet daher in regelmäßigen Intervallen zusätzlich statt. Die Temperaturen der Vorderseite und der Rückseite werden

kontinuierlich aufgezeichnet.

Wie eingangs erwähnt, hängt die Zeit bis zum Versagen des Wärmedämmschichtsystems von der Temperatur der Haftvermittlerschicht ab. Die Temperatur der Haftvermittlerschicht wurde über die Annahme einer linearen, homogenen und eindimensionalen Wärmeleitfähigkeit in der Mitte der Probe errechnet. Für die Berechnung werden die Temperaturen der Proben Vorder- und Rückseite, sowie die unterschiedlichen Dicken/Wärmeleitfähigkeiten der Haftvermittlerschichten und der Wärmedämmschichten berücksichtigt. Für die Wärmedämmschicht wird eine Wärmeleitfähigkeit bei 1000 °C von etwa 1 W/mK angenommen [92]. Die Temperatur der Haftvermittlerschicht (HS) T_{HS} errechnet sich dann nach:

$$T_{Haftvermittlerschicht} = T_{WDS} - \frac{(\frac{1}{\lambda_{WDS}} d_{WDS}) \cdot (T_{WDS} - T_S)}{\frac{1}{\lambda_{WDS}} d_{WDS} + \frac{1}{\lambda_S} \frac{d_S}{2} + \frac{1}{\lambda_{HS}} d_{HS}}$$

Mit d_x = Dicke Schicht x , λ_x = Wärmeleitfähigkeit Schicht x, T_X = Temperatur der Schicht X für X=S, WDS oder HS mit S=Substrat , WDS=Wärmedämmschicht, HS=Haftvermittlerschicht.

3.5.2 Ofenzyklisierung

Die Proben für den Ofenzykliertest haben dieselbe Probengeometrie wie die Brennerzyklrierproben (3 mm x 30 mm Ø). Der Ofen (Sonderanfertigung Firma Carbolite Gero GmbH und Co. KG, Neuhausen, Deutschland) für diesen Test enthält eine kontrollierte Atmosphäre (1100 °C) mit 4 Teilen Stickstoff und einem Teil Sauerstoff. Die Proben wurden alle 2 h für 15 min aus dem Ofen gefahren und gekühlt. Alle 10 Zyklen findet eine Sichtprüfung statt. Bei abgelöster Wärmedämmschicht ist die Probe defekt.

3.6 Mikroskopie

Konfokale Lasermikroskopie

Das konfokale Lasermikroskop nutzt einen Laser als Lichtquelle. Durch das monochromatische Licht kann der Fokus aufgrund der fehlenden chromatischen Aberration wesentlich genauer festgelegt werden. Mit Hilfe eines beweglichen Spiegels kann die Fokusebene im Scanbereich verfahren werden. Damit können aus der Verknüpfung von Lichtbild und Spiegel-/Fokusebenenposition zu dem Lichtmikroskopbild zusätzlich Höheninformationen aufgezeichnet werden. Für die Aufnahmen in dieser Arbeit wurde ein Lasermikroskop VK-9710 von Keyence (Neu-Isenburg, Deutschland) verwendet, welches zusätzlich Lichtmikroskopiebilder mit Weißlicht aufzeichnet.

Rasterelektronenmikroskopie

Die Funktion eines Rasterelektronenmikroskops wird im Folgenden kurz erläutert. Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Probe mit einem gebündelten Elektronenstrahl im Vakuum punktwise abgerastert. Die Ablenkung des Elektronenstrahls erfolgt dabei durch elektromagnetische Linsen. Die auf die Probe auftreffenden Elektronen haben Energien von mehreren Kiloelektronenvolt. Der durch den Elektronenstrahl entstehende Strom wird möglichst kontrolliert und effektiv über die Probenoberfläche

oder die Probe selbst abgeleitet. Die Ableitung der Elektronen verhindert ein Aufladen der Probenoberfläche und eine damit verbundene Änderung der Elektronenflugbahn. Durch die verschiedenen Wechselwirkungsmöglichkeiten der Elektronen mit der Probe gibt es mehrere Verfahren der Bildgebung, von denen ausgewählte im Folgenden erläutert werden. Generell können die Elektronen in der Probe elastische oder inelastische Stöße mit den Atomen des Probenmaterials erfahren, welche unter anderem zur Anregung der Atome in dem Probenmaterial führen können. Diese Stöße können Elektronen mit niedriger kinetischer Energie aus den Atomen des Materials herauslösen. Diese Sekundärelektronen sind aufgrund ihrer niedrigen Energie nur aus den obersten Nanometern der Probenoberfläche beziehungsweise aus einem nur kleinen Wechselwirkungsvolumen unter dem Elektronenstrahl detektierbar. Werden die Sekundärelektronen detektiert/quantifiziert können daher neben sehr hochauflösenden Bildern auch Oberflächenstrukturen, sichtbar durch Verschattungen, aufgezeichnet werden. Zurückgestreute Elektronen haben eine höhere Energie und können daher aus einem größeren Wechselwirkungsvolumen in der Probe stammen. Die Auflösung bei Detektion der zurückgestreuten Elektronen ist daher niedriger (verglichen mit der Detektion der Sekundärelektronen). Die Wechselwirkung der zurückgestreuten Elektronen hängt verstärkt von der Massenzahl der Atome in dem Probenmaterial ab. Der Elektronenstrahl wird an schwereren und somit größeren Atomkernen stärker gestreut, wodurch Elemente mit einer höheren mittleren Ordnungszahl im Rückstreuelektronenbild heller erscheinen. Dadurch liefert das Rückstreuelektronenbild neben der topografischen Information zusätzlich Informationen über die chemische Zusammensetzung. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen in dieser Arbeit wurden als Rückstreuelektronenbilder aufgezeichnet, da so die unterschiedlichen Materialien im Wärmedämmschichtsystem deutlich sichtbar sind, eine andere Aufzeichnungsmethode wird gegebenenfalls explizit erwähnt.

Genauere Informationen wie zum Beispiel eine orts aufgelöste chemische Zusammensetzung können dabei zusätzlich über die Spektralanalyse der charakteristischen Röntgenstrahlung ermittelt werden. Die charakteristische Röntgenstrahlung entsteht bei Rekombination von Atomen eines Elementes aus einem hoch angeregten Zustand. Das aufgezeichnete Strahlungsspektrum enthält dabei eine Überlagerung von Spektren mehrerer Elemente. Über dieses Spektrum kann die Elementverteilung in der Probe berechnet werden.

Über die Analyse der Rückstreurichtung (Elektronenrückstreubeugung) der Elektronen kann weitergehend auf die Kristallorientierung der Probenoberfläche geschlossen werden. Dies ist eingeschränkt auch über den Kristallorientierungskontrast, sichtbar in einem Rückstreuelektronenbild, möglich.

Die polierten und für erhöhte Leitfähigkeit mit Platin beschichteten (Beschichter: EM ACE200, Leica, Wetzlar Deutschland) Proben wurden mit vier unterschiedlichen Rasterelektronenmikroskopen analysiert. Serienbilder für die Schichtdickenanalyse/Porositätsanalyse wurden mit einem Phenom (Phenomworld B.V., Eindhoven, Niederlande) aufgenommen. Die Analyse der Oxidationsproben erfolgte mit einem LYRA3 (Tescan Orsay holdings, Brno - Kohoutovice, Tschechien) Rasterelektronenmikroskop. Weitere Aufnahmen entstanden mit einem Ultra 55 (Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Deutschland) oder einem Hitachi TM3000 (Hitachi High-Technologies Europe GmbH, Krefeld, Deutschland).

Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopie wurde in dieser Arbeit eingesetzt um genauere Informationen über die Elementverteilung in der thermisch gewachsenen Oxidschicht zu gewinnen. Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht im Vergleich zur Rasterelektronenmikroskopie höhere Auflösungen.

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie haben die Elektronen im Vergleich zur Rasterelektronenmikroskopie wesentlich höhere Energien und können daher die dünne Probenlamelle vollständig durchdringen. Bei einem Transmissionselektronenmikroskop gibt es mehrere Linsensysteme zur Fokussierung des Elektronenstrahls vor der Probe sowie weitere Linsen zur Projektion des Bildes auf den Fluoreszenzschirm/Detektor. Vergleichbar mit einem Rasterelektronenmikroskop können auch hier über die verschiedenen Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe unterschiedliche bildgebende Verfahren angewendet werden. Zusätzlich werden die bildgebenden Verfahren über den Strahlengang (zum Beispiel Streuung oder nicht Streuung - „dark field“ oder „bright field“ Aufnahmen) der Elektronen unterschieden. Die in dieser Arbeit dargestellten Mikroskopbilder sind für hohe Auflösungen im HAADF (engl. - high angle annular dark field - HAADF) Modus aufgenommen worden. Dabei werden nur die stark gestreuten Elektronen quantifiziert und zur Bildgebung verwendet [93]. Die Probenpräparation und Analyse wurde in Kooperation am MPI Düsseldorf durchgeführt. Für die Analyse der Oxidschicht wurden aus den Oxidationsproben einzelne Lamellen ($4\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$) durch einen Ionenstrahl mit 30 kV herausgetrennt (Helios G4 CY, FEI, Massachusetts, USA). Die Mikroskopaufnahmen wurden mit einem Super X-EDX Detektor in STEM-HAADF-Modus (Scanning Transmission Electron Microscope- HAADF) getätigt. Die Elementverteilungen und die Mikroskopaufnahmen wurden bei 300 kV an einem FEI Titan Themis mit Bildkorrektur durchgeführt.

4 Pulver aus ODS-Haftvermittlermaterial mit erhöhtem Aluminiumoxidgehalt

4.1 Herstellung

In dieser Arbeit wurden in 127 Mahlgängen (CVODS001- CVODS127 Mahlparameter im Anhang Tabellen 7.8, 7.9 und 7.10) insgesamt 15,6 kg oxiddispersionsverstärktes Pulver hergestellt. Durch nachträgliches Sieben (Anhang Tabelle 7.11) konnte die Pulverqualität erhöht werden, sodass eine Verwendung für das thermische Spritzen möglich war (Bezeichnung der Mahlgänge CVODS „Mahlgang(änge) von-bis“ Leerzeichen „Fraktion von-bis [μm]“). Zu feine Pulverpartikel können sich in der Förderanlage/den Schläuchen der Spritzanlage ablagern und diese damit verunreinigen. Auch würde ein zu hoher Anteil an feinen/elongierten Pulverpartikeln die Förderfähigkeit des Pulvers zu stark herabsetzen. Mit der Siebung konnten diese Probleme verhindert werden. Die bei der Produktion nach den einzelnen Mahlgängen ausgemahlene Pulvermenge hängt stark von der Ausmahldauer ab, da immer eine Restmenge an der Kammerwand verbleibt. Eine Ausmahldauer von etwa 1 h erwies sich als ausreichend, um das Pulver zu großen Teilen auszumahlen und die verbleibende Restmenge zu minimieren.

4.2 Pulvercharakterisierung

Für die Qualitätssicherung der Pulver wurden Proben aus einzelnen Mahlgängen mittels REM-Aufnahmen von Pulverquerschliffen/Draufsichten und Laserdiffraktometrie analysiert. Die gesiebten Pulver wurden zusätzlich auf ihre chemische Zusammensetzung analysiert.

4.2.1 Pulvergrößenverteilungen

Durch die unterschiedlichen Aluminiumoxidkonzentrationen verändert sich das Gleichgewicht von Kaltverschweißungen zu Partikelaufrüchen während des Mahlvorgangs. Damit verbunden sind Änderungen der gemessenen Pulvergrößenverteilung. Gemahlene Pulver mit höherem Aluminiumoxidgehalt haben feinere Partikel (Abbildung 4.1), da durch die höhere Härte des Materials (Abbildung 5.16) die Kaltverschweißungen bei gleichbleibendem Energieeintrag (gleicher Drehzahl) eingeschränkt werden. Auch wird das Material durch den höheren keramischen Anteil brüchiger und das Aufbrechen von Pulverpartikeln wird begünstigt.

Durch das begünstigte Aufbrechen ist ab 10 % kein Mahlhilfsmittel mehr nötig, um Kaltverschweißungen einzuschränken und damit genügend feine Partikel zu erhalten.

Für höhere Aluminiumoxidkonzentrationen wurde die Drehzahl erhöht, um den Mahl-
vorgang auch bei höherer Härte durch die höhere Aluminiumoxidkonzentration zu
ermöglichen (Tabelle 7.10). Nach den Siebvorgängen (Tabelle 7.11) können vergleich-
bare Pulvergrößenverteilungen der unterschiedlichen Aluminiumoxidkonzentrationen
erzielt werden (Abbildung 4.1 b c)). Die Siebvorgänge sind bei höheren Aluminium-
oxidkonzentrationen in der Durchführung erschwert, da die Siebe durch den hohen
Feinanteil schneller verstopfen. Es wurden entsprechend mehrere Siebvorgänge und
Reinigungen durchgeführt. Eine Verwendung von Siebhilfen (2 mm $\varnothing$ Stahlkugeln)
konnte eine Verstopfung der Siebe nicht verhindern. Pro Siebvorgang entsteht durch
die Reinigung und das Umfüllen ein Pulververlust von wenigen Gramm Pulver (bis zu
9 g).

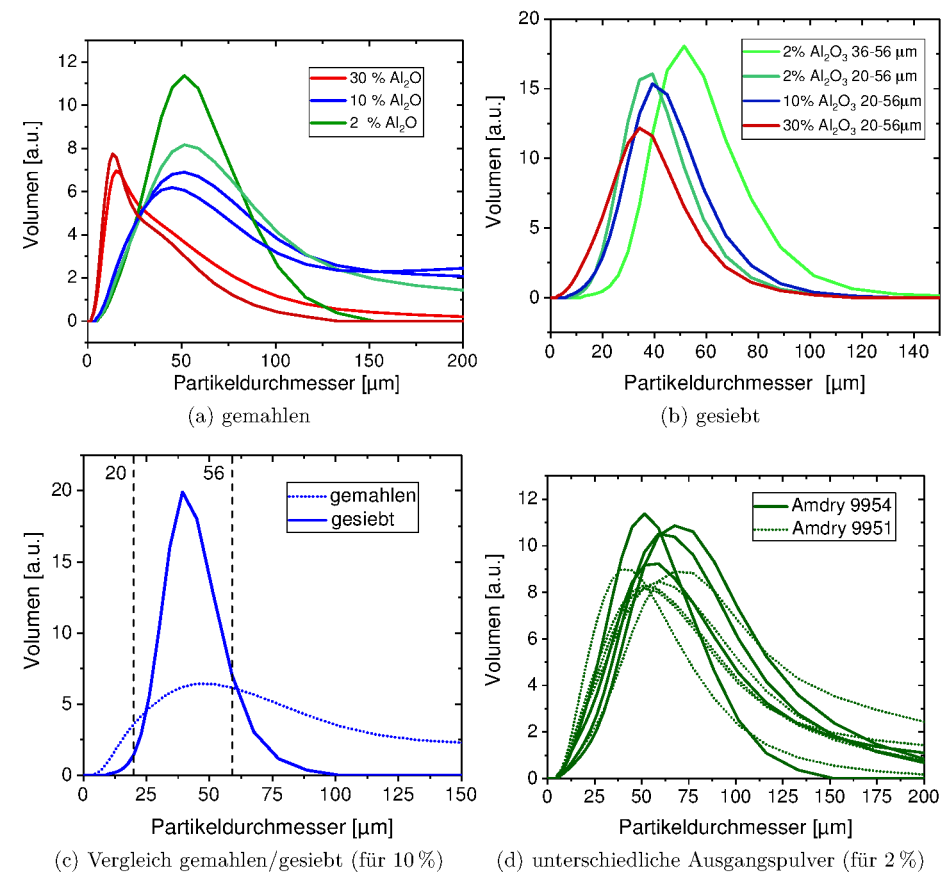


Abbildung 4.1: Pulver Größenverteilungen a,b) in Abhängigkeit vom
Aluminiumoxidgehalt vor und nach dem Sieben CVODS 87, 88 30%; 52, 60 10%; 14, 23
2% und CVODS15-9 36-56 μm ; CVODS23-34 20-56 μm , CVODS73-85 20-56 μm c) für 10 %
im direkten Vergleich ungesiebt (entspricht dem Mittelwert aus allen 10 % Pulvern) und
gesiebt Pulver (CVODS49-58 20-56 μm), d) in Abhängigkeit vom Ausgangspulver -
mehrere 2 % Pulver

Der nutzbare Anteil an Pulver variiert durch die unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen. Die damit verbundene theoretisch mögliche Herstellungseffizienz kann dabei über Integralrechnung für jede Aluminiumoxidkonzentration aus der mittleren Pulvergrößenverteilung zu jeder Aluminiumoxidkonzentration ermittelt werden. Für 2 % und 10 % sind die erzielten Herstellungseffizienzen ähnlich und liegen mit 36 % beziehungsweise 39 % über der theoretischen Herstellungseffizienz (Tabelle 4.1). Dies kann mit einem in dem Sieb verbleibenden Feinanteil in Zusammenhang stehen. Der Feinanteil ist im Vergleich zu 2 % bei 10 % größer, womit die größere Abweichung zu der theoretischen Effizienz begründet werden kann. In dem gesiebten Pulver verbleibende feine Pulverpartikel sind nur in geringem Anteil in den REM-Aufnahmen der Pulver sichtbar (Abbildung 4.2, im Anhang Abbildung 7.4). Es ist mit einem gewissen Anteil an verbleibendem Feinanteil eine effiziente Herstellung des 2 % und 10 % ODS-Materials anzunehmen. Wird der Feinanteil weiter ausgesiebt, kann die mittlere Herstellungseffizienz weiter absinken. An dieser Stelle sind mögliche Abweichungen in der Pulvergrößenverteilung durch die irreguläre Form der Partikel (Abbildung 4.2) zu erwähnen, welche die Interpretation in Zusammenhang mit der theoretischen Effizienz einschränken.

Für 30 % liegt aufgrund der zu 2 % und 10 % abweichenden Partikelgrößenverteilung eine hohe mögliche theoretische Effizienz von über 50 % vor. Diese konnte mit einer mittleren Herstellungseffizienz von 48 % annähernd erreicht werden. Der Feinanteil des Pulvers scheint dabei zu großen Teilen ausgesiebt worden zu sein, da die mittlere Herstellungseffizienz geringfügig unterhalb der theoretischen Effizienz liegt. Im Vergleich zu 2 % und 10 % kann das 30 % OSD-Pulver effizient hergestellt werden. Jedoch ist für die Siebung des 30 % OSD-Pulver ein aufwändigerer Siebvorgang notwendig, da durch das feinere Pulver die Siebe eine regelmäßige Reinigung erfordern.

2 % und 10 % ODS-Pulver können aufgrund der Pulvergrößenverteilung theoretisch weniger effizient hergestellt werden, eignen sich jedoch in Verbindung mit der einfacheren Siebung und der geringeren Mahlkammerabnutzung besser für eine Produktion größerer Pulvermengen. Dabei ist zu ergänzen, dass die Partikelgrößenverteilung von 30 % ODS-Pulver auch durch die Messung von Agglomeraten wesentlich feinerer Pulverpartikel in den optimalen Bereich von 20-56 μm verschoben sein kann. Die maximal erreichbare Effizienz des 30 % ODS-Pulvers kann daher praktisch geringer ausfallen als errechnet, da es möglich ist, dass diese Agglomerate während des Siebvorgangs durch die Vibration aufgetrennt werden und der Feinanteil ausgesiebt wird. Mit diesem Zusammenhang könnte die im Vergleich zur theoretischen Effizienz niedrigere mittlere Herstellungseffizienz des 30 % Pulvers begründet werden. Abweichungen in den Messungen durch Agglomeratbildung können durch die Verwendung von Ultraschall eingeschränkt jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 4.1: Herstellungseffizienzen ermittelt anhand der Pulvermengen aller Herstellungschargen und theoretische Effizienzen ermittelt aus der mittleren Pulvergrößenverteilungen für die drei Aluminiumoxidkonzentrationen in den Pulvern

Al ₂ O ₃ [%]	Mittlere Effizienz	Theoretische Effizienz
2	36	27
10	39	19
30	48	54

Die Pulver konnten mit einer mittleren Effizienz von 41 % hergestellt werden. Der hohe Pulverbedarf, speziell für die Herstellung dicker (1 mm) Schichten, erforderte das Erweitern der Pulverfraktion von 36-56 µm auf 20-56 µm sowie im Fall von 30 % das zusätzliche Verwenden von Pulvern aus Mahlvorgängen mit vergleichbarer Mikrostruktur jedoch leicht abweichenden Mahlparametern. Auch werden, um genügend Material bereitzustellen, Ausgangspulver mit unterschiedlichen Größenverteilungen, mit einem D₅₀ von 27 µm bis 71 µm (Anhang Abbildung 7.2), genutzt.

Ein Unterschied in der resultierenden Partikelgrößenverteilung durch die Verwendung unterschiedlicher Ausgangspulver ist, exemplarisch für 2 % in Abbildung 4.1 dargestellt, nicht sichtbar. Es ist daher anzunehmen, dass sowohl bei feinen, als auch bei gröberen Ausgangspulvern die verwendete Mahldauer von 4-6 h ausreicht, um ein Gleichgewicht zwischen Partikelkaltverschweißungen und -aufbrüchen sowie eine homogene Verteilung des Aluminiumoxids in den Pulverpartikeln einzustellen.

4.2.2 Mikrostruktur

Die Mikrostrukturen der verwendeten Pulver sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Anhand der Querschliffe konnte die Verteilung des Aluminiumoxids in den Pulverpartikeln und der Anteil an ungemahlten Partikeln überprüft werden. Für 2 % ist die in der Literatur beschriebene Verteilung von Aluminiumoxid zu erkennen [14,73]. Die Aluminiumoxidpartikel sind für 2 % homogen in den Pulverpartikeln verteilt. Auch sind nur gemahlene (sichtbar als irreguläre Pulverpartikel) Pulverpartikel zu erkennen. Für 10 % und 30 % ergibt sich ebenfalls eine gleichmäßige Aluminiumoxidverteilung. Bei 10 % scheint die Aluminiumoxidverteilung noch nicht vollständig abgeschlossen zu sein, da innerhalb eines Partikels noch Bereiche ohne eingebettetes Aluminiumoxid vorliegen. Dies kann mit der im Vergleich zu 30 % niedrigeren Mahldrehzahl zusammenhängen. Für 30 % sind teilweise noch Pulverpartikel enthalten, welche kein Aluminiumoxid beinhalten. Eine Verlängerung der Mahldauer könnte dies verhindern. Eine erhöhte Mahldauer und Mahldrehzahl erhöht jedoch die Abnutzung der Mahlkammer und verlängert die Produktionszeit, wodurch die Pulver in dieser Qualität verwendet und nicht weiter optimiert wurden. Auch wurden in der Dokumentation von vorangegangenen Produktionen in internen Berichten nach 4 h keine Änderungen in der Größenverteilung mehr beobachtet. Für 10 % ist eine Erhöhung der Mahldrehzahl jedoch zu empfehlen, um eine mit 30 % vergleichbare Aluminiumoxideinbettung zu erhalten. Der zuvor erwähnte erhöhte Feinanteil sichtbar in den Partikelgrößenverteilungen für 30 % ist hier auch in der Draufsicht des Pulvers sichtbar.

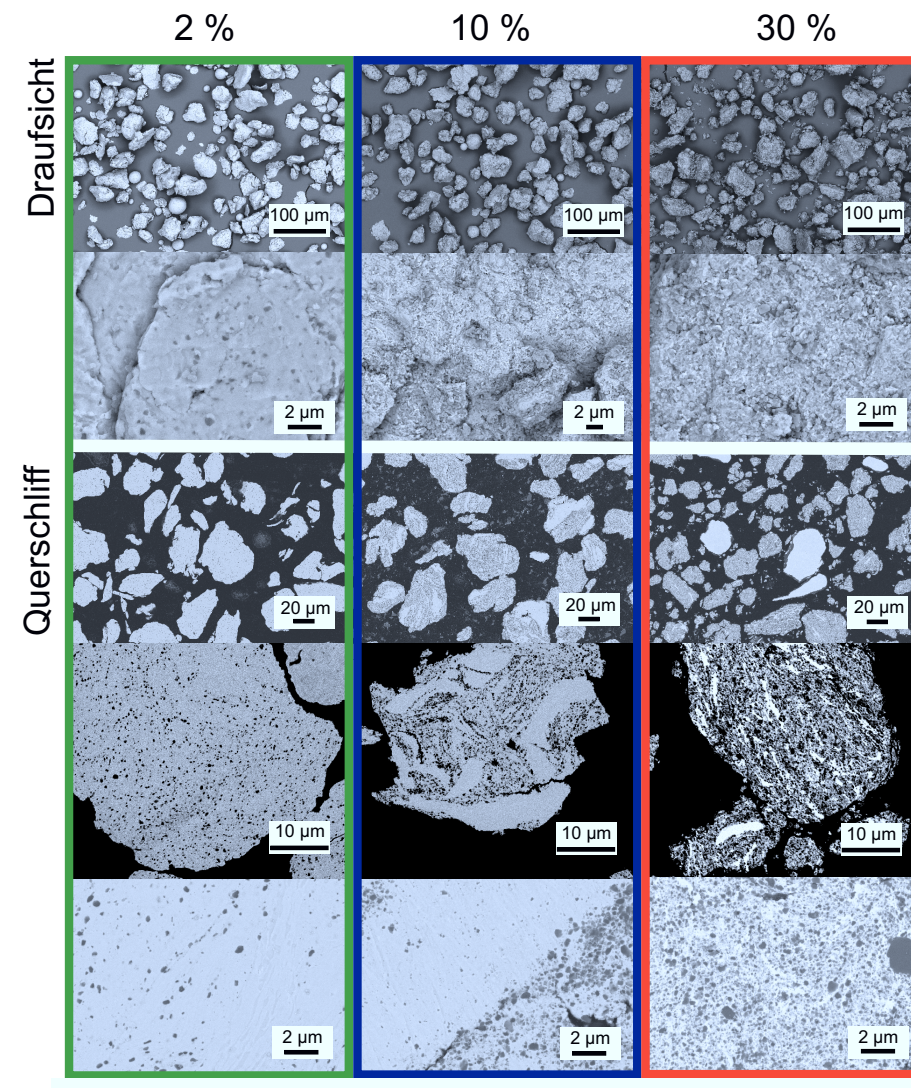


Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen der verwendeten Pulver mit unterschiedlicher Aluminiumoxidkonzentration nach dem Sieben auf 20-56 µm; oberen beiden Zeilen Draufsicht, untere drei Zeilen Querschliffe; Pulver: 2 % CVODS 23-34, 10 % 49-58, 10 % unten CVODS049, 30 % 108-116

4.2.3 Pulverdichte

Die Pulverdichte des herkömmlichen Haftvermittlermaterials wurde mittels Pyknometrie gemessen. Die Pulverdichten des ODS-Haftvermittlermaterials wurde über den zugegebenen Aluminiumoxid-Volumenanteil und die Dichte von Aluminiumoxid errechnet. Diese gemessenen/errechneten Pulverdichten sind mit der Klopfdichte und Schüttdichte in Tabelle 4.2 dargestellt. Die Pulverdichten von ODS-Haftvermittlermaterialien wurden zusätzlich berechnet, da damit mögliche Abweichungen durch die raue Partikeloberfläche und irreguläre Form der ODS-Pulver in der Pyknometriemessung vermieden werden. Die Werte der Pyknometriemessung gemessen an 20-56 µm Pulvern weichen nur geringfügig (<2 %) von den errechneten Werten ab. Die errechnete Pulverdichte wird als maximale Dichte zur Berechnung der Porosität der gespritzten Haftvermittlerschichten verwendet. Die Klopfdichten gehen in die Berechnung der Spritzeffizienzen zur Bestimmung des Pulververbrauchs über die Tellerdrehzahl mit ein.

Tabelle 4.2: Klopfdichte und Schüttdichte der oxiddispersionsverstärkten Pulver (Mahlgänge 2 % CVODS 8-2, 25-47, 10 % CVODS 73-85 und 30 % CVODS 108-116) mit 20-56 µm Siebung, Materialdichte der Haftvermittlermaterialien ermittelt über Pyknometrie und errechnete Materialdichten in Klammern

Pulver	Materialdichte [g/cm ³]	Schüttdichte [g/cm ³]	Klopfdichte[g/cm ³]
0 %	7,47 (-)	4,05	4,50
2 %	7,20 (7,34)	3,25	3,84
10 %	6,73 (6,86)	2,91	3,56
30 %	5,80 (5,89)	2,43	3,03

4.2.4 Chemische Zusammensetzung

Ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung des Ausgangsmaterials mit dem ODS-Haftvermittlermaterial unter Berücksichtigung der Aluminiumoxidkonzentration zeigt eine geringe Abweichung der Konzentrationen für Sauerstoff und Aluminium. Die relative Abweichung vom Sollwert bleibt unter 8 % und zu großen Teilen sogar unter 4 %. Damit wurde die gewünschte Aluminiumoxidkonzentration im gesiebten ODS-Pulver erzielt. Abweichungen durch eine ungleichmäßige Aluminiumoxidverteilung in den Pulverpartikeln können ausgeschlossen werden, da nur geringe Abweichungen der chemischen Zusammensetzung der unterschiedlichen Siebfractionen der Pulver erkennbar sind. Anhand des Eisenanteils kann der Verschleiß der eisenhaltigen Mahlkammerwand beurteilt werden. Dieser ist für 30 % Pulver erhöht. Diese Erhöhung kann mit der erhöhten Drehzahl in Verbindung mit der höheren Materialhärte zusammenhängen. Der erhöhte Kohlenstoffanteil für 2 % Pulver kann mit der Zugabe von Stearinsäure begründet werden.

Tabelle 4.3: Chemische Zusammensetzungen der ODS-Materialien in Gewichtsprozent für 2 %: CVODS23-34 20-56 μm , 10 %: CVODS49-58 20-56, <20 und >56 μm , 30 %: CVODS108-116 20-56 μm , Amdry 9954 aus Literatur [8], Werte in Klammern entsprechen theoretischen Aluminium- und Sauerstoffgehalten errechnet aus der Aluminiumoxidkonzentration und der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien

Pulver	Co	Al	Ni	Cr	Y	O
2 % 20 – 56 μm	37,7	8,7 (9,28)	31,5	20,8	0,4592	1,13 (0,94)
10 % 20 – 56 μm	35,6	12,7 (12,8)	29,8	19,7	0,42	4,62 (4,71)
10 % <20 μm	33,3	12,2 (12,8)	27,6	18,4	0,37	4,93 (4,71)
10 % >56 μm	33,4	12,4 (12,8)	27,6	18,4	0,37	4,68 (4,71)
30 % 20 – 56 μm	27,2	20,1 (21,7)	22,4	15,0	0,28	13,04 (14,10)
Amdry 9954	35,8	8,39 (-)	34	21,3	0,42	-
	W	Mo	Ta	Ti	Fe	C
2 % 20 – 56 μm	0,035	0,0035	0,0138	0,00084	0,282	0,32
10 % 20 – 56 μm	0,0467	0,00568	0,0091	0,001	0,118	0,025
10 % <20 μm	0,00132	0,0047	0,051	0,0076	0,115	0,022
10 % >56 μm	0,0136	0,0049	0,050	0,0077	0,136	0,021
30 % 20 – 56 μm	0,007	0,0041	0,0023	0,0002	1,58	0,046
Amdry 9954	-	-	-	-	-	-

5 Plasmagespritztes ODS-Haftvermittlermaterial mit erhöhtem Aluminiumoxidgehalt

Im Folgenden wird die Schichtentwicklung der ODS-Haftvermittlerschichten beschrieben. Aus der Schichtentwicklung geht hervor, dass eine Variation in den Spritzparametern trotz höherer Aluminiumoxidkonzentration aufgrund der guten Kompatibilität der verschiedenen Haftvermittlermaterialpulver nicht notwendig ist und die aus [14] entnommenen Spritzparameter (Tabelle 3.2) für alle ODS-Haftvermittlermaterialien verwendet werden können. Die mit diesen Spritzparametern plasmagespritzten Schichten werden als freistehende ODS-Materialschicht im Hinblick auf die Materialeigenschaften analysiert. Diese im Anschluss an die Schichtentwicklung dargestellten Materialeigenschaften werden genutzt, um im Anschluss an dieses Kapitel das Verhalten des Haftvermittlerschichtmaterials als dünne zusätzliche Haftvermittlerschicht im Wärmedämmschichtsystem möglichst genau beschreiben zu können.

5.1 Schichtentwicklung

5.1.1 Spritzeffizienz

Es sind für unterschiedliche Aluminiumoxidkonzentrationen ähnliche Spritzeffizienzen für die ODS-Haftvermittlermaterialien vorhanden. Die ODS-Pulver haben verglichen mit dem standardisierten Pulver bis zu 23 % geringere Spritzeffizienzen (Tabelle 5.1). Eine Korrelation der geringen Abweichungen mit der Größenverteilung oder der Pulverdichte ist nicht zu erkennen. Die Spritzeffizienz kann bei Berücksichtigung der Mäanderbewegung und unter Vernachlässigung der Pulververluste bei Bewegungen außerhalb der Probenfläche erfolgen mit:

$$\text{Effizienz}_{\text{mit Mäander}} = \frac{m_{\text{Schicht}} \cdot d_{\text{Mäander}} \cdot v_{\text{Brenner}}}{F_{\text{Pulver}} \cdot b_{\text{Probe}} \cdot h_{\text{Probe}} \cdot N}$$

$$\text{mit : } F_{\text{Pulver}} = \Phi_{\text{max}} \cdot \Phi_{[\%]} / 100 \cdot r_{\text{Mitte}} \cdot 2\pi \cdot (t_{\text{Rinne}} + h_{\text{Abstreifer}}) \cdot b_{\text{Rinne}} \cdot \rho_{\text{Klopf}}$$

Dabei ist m_{Schicht} = Schichtgewicht, $d_{\text{Mäander}}$ = Mäanderabstand = 4 mm, v_{Brenner} = Die Geschwindigkeit des Brenners = 440 mm/s, F_{Pulver} = Pulverförderrate, b_{Probe} = Probenbreite, h_{Probe} = Probenhöhe, N = Anzahl der Übergänge, Φ_{max} = Maximale Dosierscheibendrehzahl = 10 UpM, $\Phi_{[\%]}$ = Prozentuale Dosierscheibendrehzahl = 15 %, r_{Mitte} = Radius zur Rinnenmitte = 50 mm, t_{Rinne} = Tiefe der Rinne = 1,2 mm, $h_{\text{Abstreifer}}$ = Höhe des Abstreifers = 0,2 mm, b_{Rinne} = Breite der Rinne = 16 mm, N = Anzahl der Übergänge, ρ_{Klopf} = Pulverklopfdichte.

Eine Verwendung des ODS-Haftvermittlermaterials ist ohne größere Einschränkung in der Spritzeffizienz möglich. Bei Kalkulation der für die Beschichtungen benötigten Pulvermengen sollten die Pulververluste bei Bewegung des Brenners abseits der Probenoberfläche ebenfalls berücksichtigt werden. Zur groben Orientierung wurde die Spritzeffizienz unter Berücksichtigung dieser Pulververluste bei einem Beschichtungsvorgang ohne Mäanderbewegung mit einbezogen. Die Ergebnisse sind im Anhang Tabelle 7.5 dargestellt. Es besteht auch ohne Mäander und mit Pulververlusten keine Korrelation zwischen den Pulverparametern.

Tabelle 5.1: Beschichtungseffizienz (Effizienz_{mit Mäander}), Dicken gemessen mit Mikrometerschraube - Spritzläufe V17-119-121-F4 Probe 35 mm x 30 mm

Pulver	Effizienz _{mit Mäander} [%(µm pro Ü.)]	Schicht- gewicht [g]	Förder- rate [g/min]	Schicht- dicke [mm]	Über- gänge N []
0 %	64 (40)	15	59	2	50
2 %	50 (27,5)	8	57	1,1	40
10 %	56 (30)	8,3	53	1,2	40
30 %	51 (27,5)	6,5	45	1,1	40

5.1.2 Rauheit

Die Rauheit von thermisch gespritzten Oberflächen steht unter anderem in Zusammenhang mit der Verflachung der Pulverpartikel beim Auftreffen auf das Substrat [79]. Die Verflachung der Pulverpartikel hängt dabei wesentlich von den Eigenschaften der Pulverpartikel (Materialeigenschaften, Temperatur, Geschwindigkeit, Größe) ab. Im Falle der ODS-Haftvermittlermaterialien variieren mehrere Parameter gleichzeitig. Trotz der vielfältigen Abhängigkeiten lassen die Rauheiten, dargestellt in Abbildung 5.1, eine Abhängigkeit feststellen. Es ist für die ODS-Haftvermittlermaterialien eine Korrelation mit der Pulvergrößenverteilung anzunehmen, da die Oberflächen der ODS-Haftvermittlermaterialien für feinere Pulver eine geringere Rauheit aufweisen als bei gröberen. Die Rauheiten und Pulverpartikelgrößenverteilungen des herkömmlichen Haftvermittlermaterials korrelieren nicht mit jenen der ODS-Haftvermittlermaterialien. Die fehlende Korrelation des herkömmlichen Haftvermittlermaterials kann mit der irregulären Form der ODS-Pulverpartikel und den damit verbundenen möglichen Abweichungen bei der Messung der Pulvergrößenverteilung zusammenhängen. Der höhere Aluminiumoxidgehalt und die damit verbundene unterschiedliche Verformbarkeit der Pulverpartikel scheint einen nur geringen Einfluss zu haben, da für 2 % und 10 % ODS-Material (mit vergleichbaren Partikelgrößenverteilungen jedoch unterschiedlicher Verformbarkeit) eine vergleichbare Rauheit vorliegt.

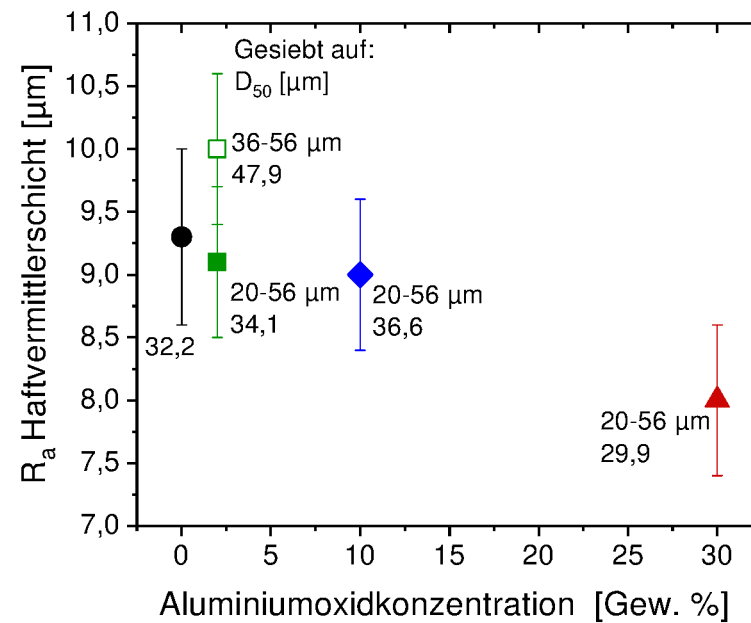


Abbildung 5.1: Mittlere Rauheit der mit einer Haftvermittlerschicht beschichteten Brennerzyklrierproben-Haftvermittlerschicht in Abhängigkeit von der ODS-Aluminiumoxidkonzentration [88]

Die Rauheiten aller Proben sind im Anhang in Abbildung 7.5 dargestellt. Die Rauheit der Zyklierproben für die Beschichtung mit einer kolumnaren Wärmedämmschicht sind in Tabelle 7.4 enthalten. Die Rauheiten dieser Proben sind vergleichbar und ergänzen die in Abbildung 7.5 dargestellten Daten. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass unterschiedliche Probengeometrien vermutlich zu unterschiedlichen Rauheitswerten führen. Dies ist zu vermuten, da kleinere Proben abweichende Rauheitswerte (sichtbar in Abbildung 7.5) aufweisen. In Abbildung 5.1 wurden daher nur Proben der Zyklierprobengeometrie zur Berechnung der Mittelwerte herangezogen.

5.1.3 Mikrostruktur

Aluminiumoxideinbettung

Die Aluminiumoxidverteilung in den Pulverpartikeln ist auf die niederdruck-plasmagespritzte Schicht (Abbildung 5.2) übertragbar. Das Aluminiumoxid ist auch in der gespritzten Haftvermittlerschicht homogen in dem Probenmaterial verteilt. Durch den Materialkontrast sind drei Bereiche der Aluminiumoxidverteilung sichtbar. Bereiche in dem im REM kein Aluminiumoxid erkennbar ist erscheinen hell, Bereiche in dem Aluminiumoxid fein verteilt vorliegt sind dunkelgrau und Bereiche in denen nur Aluminiumoxid vorhanden ist sind dunkel. Die Aluminiumoxidverteilung bei 2% ODS-Haftvermittlermaterial ist vergleichbar mit der Literatur [14]. Für die höheren Aluminiumoxidkonzentrationen steigt der Anteil der dunklen Oxidphase so weit an, dass bei 44,6 Vol. % Aluminiumoxid (30 Gew. %) zunehmend Bereiche in dem Material vorliegen welche nur Aluminiumoxid enthalten. Dunkle Bereiche in dem vermehrt Aluminium-

oxid vorhanden ist, könnten auch durch Entmischung von vollständig aufgeschmolzenen Partikeln entstehen. Feine, schneller aufzuschmelzende Pulverpartikel sind vermehrt bei 30 % vorhanden und könnten daher die verstärkt auftretenden dunklen Bereiche in dem Schichtmaterial erklären. Ein Vergleich der in REM-Aufnahmen sichtbaren Aluminiumoxidvolumenanteilen mit den aus der Beimischung errechneten Volumenanteilen zeigt deutlich mehr Aluminiumoxid in den REM-Aufnahmen (Tabelle 5.2).

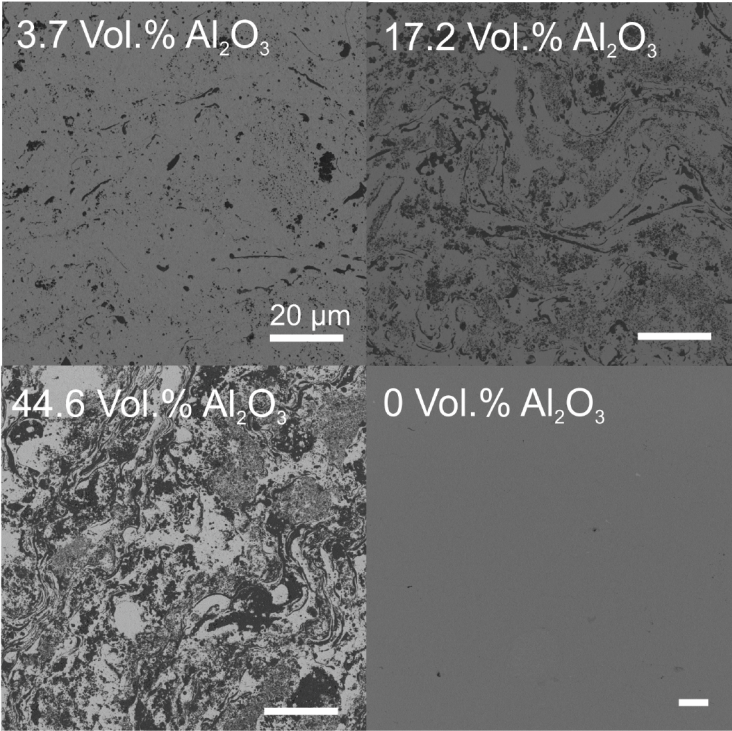


Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen eines Haftvermittlerschichtmaterialquerschliffs in Abhängigkeit von dem zugegebenen Volumenanteil Aluminiumoxid [88]

Tabelle 5.2: Phasenanalyse der Aluminiumoxidverteilung in freistehenden unbehandelten Haftvermittlerschichten in Abhängigkeit von dem zugegebenen Volumenanteil Aluminiumoxid

Al ₂ O ₃ [Gew.%) (Probe)	Al ₂ O ₃ [Vol.%)	Al ₂ O ₃ -Phasenanteil (im REM) [%]
30 (CV060)	44,6	56,9 ± 1,6
10 (CV56)	17,3	26,4 ± 2,0
2 (CV052)	3,7	9,6 ± 1,2
0 (CV048)	0	0,05 ± 0,03 (Poren/Verunreinigungen)

Der konstant zu hohe Anteil an Aluminiumoxid ermittelt aus den REM-Querschliffen deutet auf Poren innerhalb des ODS-Haftvermittlerschichtmaterials hin. Schmale gekrümmte dunkle Bereiche in den REM-Aufnahmen, welche nicht innerhalb der Pulverpartikel sichtbar sind, könnten Poren darstellen, welche durch den Beschichtungsprozess an der Splatgrenze auftreten können und vergleichbare Grauwerte in den REM-Aufnahmen haben können.

Porosität

Eine gewisse Porosität der Haftvermittlerschicht ist auch bei dem Niederdruckplasmaspritzen zu erwarten. Für herkömmliche 0 % Haftvermittlerschichten sind keine Oxide oder Poren sichtbar. Jedoch könnten durch den Spritzvorgang vorhandene Poren beim Schleifen durch Materialtransport des duktilen 0 % Haftvermittlerschichtmaterials verschlossen worden sein. Die sehr geringe Porosität von 0,05 % in den REM-Aufnahmen bei herkömmlichem 0 % Haftvermittlermaterial kann daher nur auf eine sehr dichte Schicht hindeuten, jedoch nicht die Herstellung einer porenfreien Schicht belegen.

Die Messung der Porosität über die Bildanalyse unterliegt dabei mehreren Einflussfaktoren. Die geringe Unterscheidbarkeit zwischen Aluminiumoxid und Poren erschwert hier zusätzlich eine genaue Messung. Im Zusammenhang damit wurde durch die in den REM-Aufnahmen teilweise fehlende erwartete Porosität des Haftvermittlerschichtmaterials die Porosität des Materials mittels weiteren Verfahren erneut bestimmt (Tabelle 5.3). Die dabei gemessenen relativen Dichten von 4-10 % ermittelt über die Archimedes Methode entsprechen einer für eine niederdruckplasmagespritzte Haftvermittlerschichten erwarteten Porosität.

Ein Laufen der Waage bei in Flüssigkeit (Wasser oder Ethanol) verbleibender Probe ist nicht zu erkennen. Auch ist keine Abweichung des Gewichts der unter Vakuum infiltrierten nassen Probe und der identischen trockenen Probe messbar. Die fehlenden Abweichungen des Gewichts und das zeitlich konstante Gewicht der Probe in Wasser lassen die Annahme einer geschlossenen Porosität der Haftvermittlerschichten zu. Geringere Porositäten der Archimedes Messungen im Vergleich mit jenen über die Probengeometrie ermittelten Porositäten können daher nicht mit der Infiltration offener Poren in Verbindung stehen.

Eine geringfügig höhere Porosität der über die Probengeometrie ermittelten Werte könnte durch die Messung der Schichtdicke mit einer Mikrometerschraube in Verbindung stehen. Bei dieser Schichtdickenmessung wird die Schichtdicke mit Kontakt der Mikrometerschraube an den Spitzen der Rauheit gemessen. Daher liegt die gemessene Materialdicke geringfügig über der tatsächlichen Materialdicke, womit eine höhere Porosität gemessen werden kann. Der R_z Wert (Abweichung der 5 höchsten Punkte der Oberflächenrauheit zu den 5 niedrigsten Punkten der Oberflächenrauheit) kann bis zu $75\text{ }\mu\text{m}$ betragen, womit eine Abweichung von über $35\text{ }\mu\text{m}$ in der Schichtdickenmessung vorliegen würde. Bei den hier vermessenen etwa 1 mm dicken Schichten kann dies zu einer Abweichung in der Dichte von etwa 3,5 % des Dichtewertes führen. Ein unterschiedliches Aufliegen der Probe bei der Messung der Schichtdicke kann durch die mehrfach über die Probe verteilte Schichtdickenmessung mit einer Mikrometerschraube ausgeschlossen werden.

Tabelle 5.3: Relative Dichte gemessen über die Geometrie und ermittelt über Archimedes (Platte 1 mm x 25 mm x 31 mm verwendete theoretischen Pulverdichten Tabelle 4.2, Abmessungen ermittelt mit einer Mikrometerschraube)

Al ₂ O ₃ [Gew. %]	Relative Dichte Archimedes [%]	gemessen mit: Geometrie [%]	Probe/interne Protokollnummer
0	95,6	87,9	CV051/V-17-119-F4
2	96,5	88,6	CV055/V-17-120-F4
10	95,3	89,9	CV059/V-17-121-F4
30	90,2	83,0	CV063/V-17-122-F4

Einfluss von Pulver und Wärmebehandlung

In dem Wärmebehandlungsschritt ist eine deutliche Verbesserung der Anbindung durch Interdiffusion zwischen Haftvermittlerschicht und Substrat erkennbar (Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4). Nach der Wärmebehandlung ist die β -Phase in den REM-Aufnahmen als dunklere Phase in der Haftvermittlerschicht sichtbar. Bei 2 % ist fast keine oder bei 10 % und 30 % ist eine nur geringe Porosität am Interface zwischen Substrat und Haftvermittlerschicht sichtbar. Damit ist eine optimale Anbindung der Haftvermittlerschicht an das Substrat gegeben. Diese gute Anbindung ist auch sichtbar zwischen ODS-Haftvermittlerschicht und Haftvermittlerschicht.

Die sichtbare geringere Porosität des 2 % ODS-Haftvermittlermaterials verglichen mit dem 10 % ODS-Haftvermittlermaterial könnte mit einer möglichen unterschiedlichen Präparation des Querschliffs und dem damit verbundenen Verschmieren der Proben in Verbindung gebracht werden. Abweichende Spritzparameter während der Beschichtungsvorgänge sind im Protokoll nicht zu erkennen. Um die Spritzeffizienz zu erhöhen, wurde die Siebfraction von 36-56 μm auf 20-56 μm erweitert. Ein Einfluss der Siebfraction auf die Mikrostruktur der Schicht ist, wie Abbildung 5.3 e) und f), dargestellt nicht erkennbar. Damit ist die erweiterte Siebfraction der Pulver verwendbar.

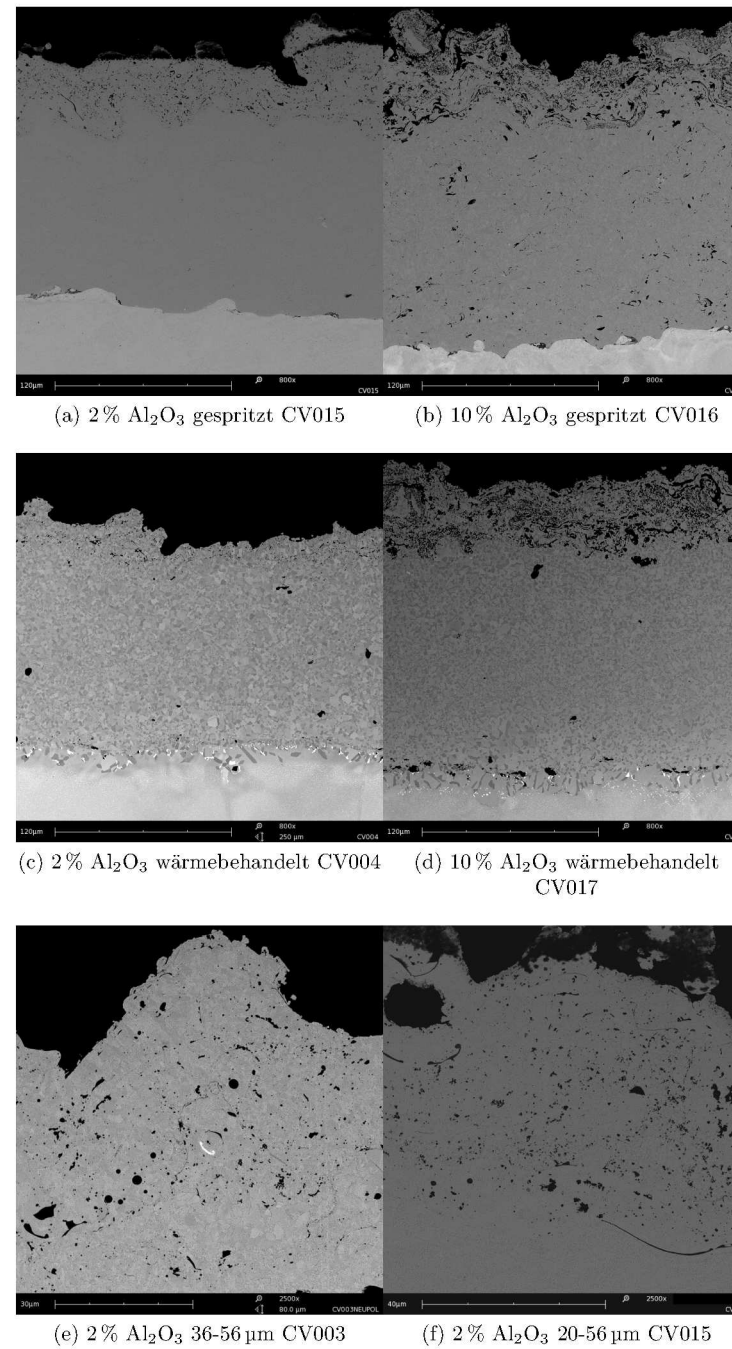


Abbildung 5.3: REM-Aufnahmen von ERBO 1 Substrat beschichtet mit 2 % und 10 % ODS-Haftvermittlerschichtmaterialien auf herkömmlicher Haftvermittlerschicht für unterschiedliche Pulverfraktionen des ODS-Haftvermittlermaterials e) 36-56 μm, f) 20-56 μm im a) b) gespritzten; c) d) wärmebehandeltem Zustand zur Überprüfung der Schichtqualität und Anbindung des ODS-Haftvermittlerschichtsystems bei Variation der Pulversiebfraktion und der Aluminiumoxidkonzentration

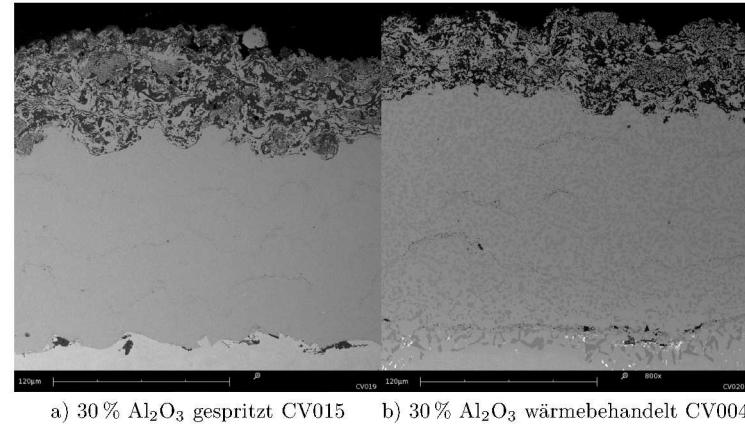


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen von ERBO 1 Substrat beschichtet mit 30 % ODS-Haftvermittlermaterial auf herkömmlicher Haftvermittlerschicht im a) gespritzten b) wärmebehandeltem Zustand zur Überprüfung der Schichtqualität und Anbindung des ODS-Haftvermittlerschichtsystems bei Variation der Aluminiumoxidkonzentration

5.2 Materialeigenschaften

5.2.1 Wärmeausdehnungskoeffizient

Der Wärmeausdehnungskoeffizient des Haftvermittlerschichtmaterials konnte durch die Zugabe von 30 % Aluminiumoxid um 16 % gesenkt werden. Durch die Vermischung von Aluminiumoxid und herkömmlichem Haftvermittlermaterial hat das ODS-Haftvermittlermaterial mit 2 % einen geringfügig niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten verglichen mit dem Wärmeausdehnungskoeffizienten welcher einer volumenteiligen Addition der Ausdehnungskoeffizienten entsprechen würde (gekennzeichnet durch Trendlinie in Abbildung 5.5). Dies hängt damit zusammen, dass die Materialien nicht in Blöcken separiert gemessen werden, sondern das Aluminiumoxid in dem Metall verteilt ist. In diesem Komposit hindern die im metallischen Matrixmaterial verteilten Aluminiumoxidpartikel das Metall daran sich thermisch zu dehnen. Eine mögliche Erklärung liefert die Betrachtung von internen Spannungen in dem ODS-Haftvermittlermaterial. Durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten entstehen im Material Spannungen zwischen der keramischen und der metallischen Materialphase. Diese Spannungen (etwa 1,6 GPa bei $\Delta T = 1000^\circ\text{C}$, E-Modul Metall 160 GPa $\Delta\alpha = 10 \cdot 10^{-6} 1/\text{K}$) reduzieren die Ausdehnung des umliegenden Metalls. Bei 10 % und 30 % Aluminiumoxidbeimischung bleibt dieser Effekt bestehen, jedoch bleibt der Wärmeausdehnungskoeffizient des oxiddispersionsverstärkten Materials über dem Wärmeausdehnungskoeffizienten bei volumetrischer Addition der Wärmeausdehnungskoeffizienten, da der Einfluss des metallischen Matrixmaterials überwiegt. Die materialinternen Spannungen werden in einem Wärmedämmschichtsystem zusätzlich durch externen Spannungen, vorgegeben durch den Ausdehnungskoeffizienten des Substrats, beeinflusst.

Die Auswertung des Wärmeausdehnungskoeffizienten wurde auf den Temperaturbereich von $60\text{--}600^\circ\text{C}$ beschränkt, da in diesem Bereich eine mit der Temperatur lineare

Dehnung des Haftvermittlermaterials vorliegt. Außerhalb dieses Temperaturbereichs treten Artefakte auf, welche einen nicht linearen Anstieg des Wärmeausdehnungskoeffizienten ab einer bestimmten Temperatur zur Folge haben (sichtbar in dem im Anhang dargestellten Temperatur Dehnungsverlauf, Abbildung 7.6).

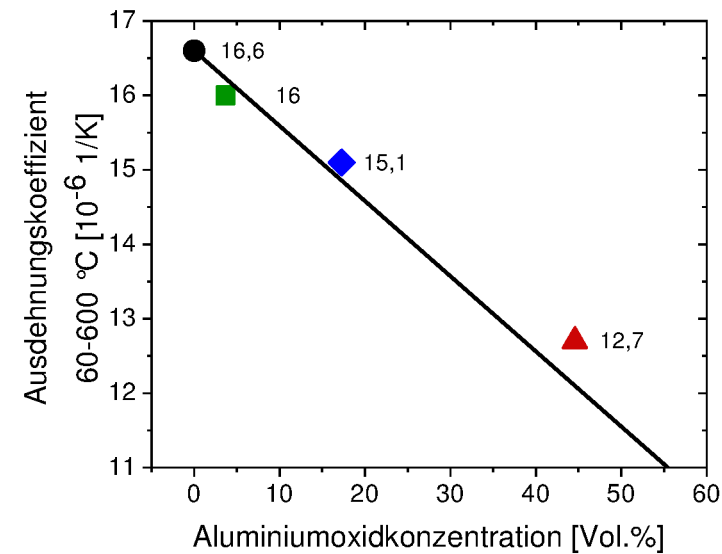


Abbildung 5.5: Wärmeausdehnungskoeffizienten der ODS-Haftvermittlermaterialien entnommen aus dem linearen Bereich (60-600 °C) der Ausdehnung im Aufheizvorgang [88], linearer Zusammenhang entspricht der volumenanteiligen Addition der Wärmeausdehnungskoeffizienten des Haftvermittlerschichtmaterials $16,6 \cdot 10^{-6}$ und von Aluminiumoxid $6,5 \cdot 10^{-6}$ 1/K [34]

5.2.2 Oxidation

Wie in Abbildung 5.6 gezeigt, hängt die Oxidation des Haftvermittlermaterials stark von der Aluminiumoxidkonzentration ab. Dabei weist das 2 % ODS-Haftvermittlermaterial wie erwartet (Kapitel 2.4) verbesserte Oxidationseigenschaften im Vergleich zu herkömmlichen Haftvermittlermaterial auf. 10 % ODS-Haftvermittlermaterial besitzt ähnlich gute Oxidationseigenschaften. 30 % ODS-Haftvermittlermaterial hat zwar im Vergleich zu herkömmlichem Haftvermittlermaterial eine bessere Oxidationsbeständigkeit, oxidiert jedoch schneller als 10 und 2 % ODS-Haftvermittlermaterial. Für die Erläuterung der Oxidation werden im Folgenden die Ergebnisse der polierten Oxidationsproben diskutiert. Oxidationsproben mit einer Oberfläche wie sie direkt nach dem Spritzen vorliegt (ohne Politur) weisen eine aufgrund der größeren Oberfläche schnellere Oxidation auf. Die Mikrostruktur der Oxidschicht ist anhand der REM-Aufnahmen vergleichbar mit den polierten Proben (Abbildung 5.8). Die spezifische Massenzunahme des 10 % ODS-Haftvermittlermaterials mit einer unpolierten Oberfläche wurde exemplarisch in Abbildung 5.6 dargestellt. Für die Erläuterung der Zusammenhänge der Oxidation ist ein detaillierter Blick auf die Oxidschichtbildung und -eigenschaften, wie in [88] dargestellt, notwendig.

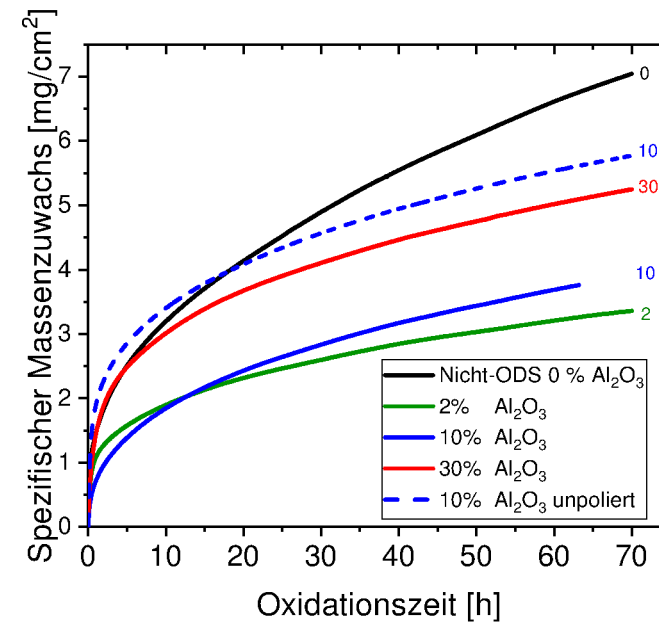


Abbildung 5.6: Spezifischer Massenzuwachs für ODS-Haftvermittlermaterialien mit unterschiedlichen Aluminiumoxidkonzentrationen bei 1100 °C in 20 % Sauerstoff 80 % Argon Atmosphäre [88]

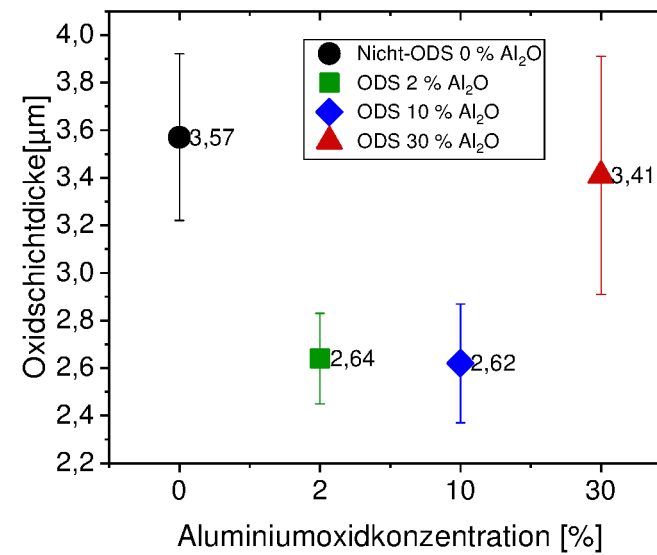


Abbildung 5.7: Oxidschichtdicken von Haftvermittlerschichtmaterialien gemessen an REM-Aufnahmen nach 70 h (62 h für 2 % ODS) bei 1100 °C in 20 % Sauerstoff 80 % Argon Atmosphäre [88]

Sobald eine geschlossene dichte Oxidschicht ausgebildet wurde ist die Sauerstoffdiffusion durch die Oxidschicht ein maßgebender Faktor für die Oxidationsgeschwindigkeit. Betrachtet man die qualitativ zu den TGA-Daten passenden Oxidschichtdicken (Abbildung 5.7) ist anzunehmen, dass nicht nur die Schichtdicke sondern auch weitere Eigenschaften der Oxidschicht ausschlaggebend für die Oxidationsbeständigkeiten sind, da hier im Fall von 30 % sichtbar wird, dass eine dicke Oxidschicht nicht immer eine schützende Funktion hat. Die Oxidationsbeständigkeiten stehen in Verbindung mit der Mikrostruktur (Abbildungen 5.8, 5.10) und der chemischen Zusammensetzung (Elementverteilung Abbildung 5.9) der Oxidschicht. Auch liegt explizit eine Abhängigkeit des Yttriumgehalts in der Oxidschicht von der Aluminiumoxidkonzentration vor.

Durch die Zugabe von Aluminiumoxid besteht die Möglichkeit einer Reaktion zwischen dem Yttrium in dem Haftvermittlermaterial und dem Aluminiumoxid. Durch diese Reaktion kann der für die Aluminiumoxidschichtbildung verfügbare Yttriumanteil beeinflusst werden. So wird im Falle von 2 % eine Überdotierung und die damit verbundene Yttriumaluminatbildung in der Oxidschicht (für 0 % gekennzeichnet mit Pfeilen in Abbildung 5.8) verhindert. Die fehlenden Aluminate für 2 % verringern die möglichen Diffusionswege (entlang von Korn/Phasengrenzen) im Vergleich zu einer Oxidschicht von herkömmlichem 0 % Haftvermittlermaterial. Daher ist die Oxidationsbeständigkeit des 2 % ODS-Haftvermittlermaterials wesentlich erhöht.

Auch schränkt ab einer bestimmten Konzentration das Yttrium auf den Korngrenzen der Oxidschicht die Sauerstoffdiffusion entlang der Korngrenzen ein [53]. Da die Sauerstoffdiffusion entlang der Oxidschichtkorngrenzen den Hauptteil der Sauerstoffdiffusion durch die Oxidschicht ausmacht, beeinflusst dies die Oxidation wesentlich. Anhand der Anreicherung von Yttrium an den Korngrenzen in der Oxidschicht bei 2 % ODS-Haftvermittlermaterial, welche in der Elementverteilung (Abbildung 5.9) in der Oxidschicht sichtbar ist, ist anzunehmen, dass für 2 % genügend Yttrium vorhanden ist um die Diffusion von Sauerstoff einzuschränken. Diese noch ausreichend vorhandene Anreicherung von Yttrium an den Korngrenzen ist daher ein weiterer Grund für die erhöhte Oxidationsbeständigkeit von 2 % ODS-Haftvermittlermaterial verglichen mit herkömmlichem Haftvermittlermaterial. Für herkömmliches 0 % Haftvermittlermaterial ist ebenfalls eine verringerte Diffusion durch das Aluminiumoxid der Oxidschicht anzunehmen, jedoch dominiert die verstärkte Diffusion hervorgerufen durch die Yttriumaluminatbildung.

Zusammenfassend liegt keine Yttriumaluminatbildung (Yttrium Überdotierung) für 2 % Haftvermittlermaterial vor, wobei gleichzeitig genügend Yttrium in die Oxidschicht gelangt, sodass der RE-Effekt erhalten bleibt und damit eine erhöhte Oxidationsbeständigkeit von 2 % ODS-Haftvermittlermaterial vorliegt. Die Aufrechterhaltung des RE-Effekts ist ebenfalls für 2 % ODS-Haftvermittlermaterial anhand der groben kolumnaren Aluminiumoxidschichtstruktur der Oxidschicht sichtbar. Die kolumnare Aluminiumoxidschichtstruktur reduziert zusätzlich die möglichen Sauerstoffdiffusionswege (Abbildung 5.10).

Betrachtet man die Kornstruktur und Elementverteilung der 10 % ODS-Haftvermittlermaterialoxidschicht, ist festzustellen, dass das 10 % ODS-Haftvermittlermaterial aus identischen Gründen eine vergleichbare Oxidationsbeständigkeit aufweist. Auch hier ist eine homogene Oxidschicht mit Yttrium an den Korngrenzen und ohne Aluminatbildung sichtbar.

Für 30 % Aluminiumoxid verändert sich die Oxidation wesentlich. Es scheint nun durch die vermehrte Reaktion von Yttrium mit dem nun höheren Volumenanteil Aluminiumoxid zu wenig Yttrium verfügbar zu sein, um eine ausreichende Konzentration auf den Oxidschichtkorngrenzen für die Aufrechterhaltung des RE-Effekts zu erreichen. Dieser Mangel an Yttrium wird verstärkt durch die nun gegebene feinere Kornstruktur der Oxidschicht. Die schnellere Oxidation von 30 % ODS-Haftvermittlermaterial wird damit zusätzlich von vielen nicht mit Yttrium angereicherten Diffusionswegen entlang der Oxidschichtkorngrenzen begünstigt. Die Bildung einer zusätzlichen Spinellschicht für 30 % ODS-Haftvermittlermaterial oberhalb der Aluminiumoxidschicht, sichtbar als hellere Oxidschicht in Abbildung 5.8, trägt zusätzlich zu einer verstärkten Oxidation vor allem im Anfangsstadium der Oxidation bei. Spinellbildung findet so lange statt, bis der Sauerstoffpartialdruck so niedrig ist, dass nur noch das bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken stabilere Aluminiumoxid gebildet wird.

Die Bildung einer in die Oxidschicht integrierten porösen Cr-haltigen Schicht ist für 2 % deutlicher ausgeprägt als für 10 %. Die Porosität für 2 % ist in Abbildung 5.8 in den Detailansichten hervorgehoben. Die chemische Zusammensetzung dieser porösen Oxidschicht ist anhand von Abbildung 5.9 zu erkennen. Diese Cr-haltige Schicht kann die zum Anfangsstadium der Oxidation bessere Oxidationsbeständigkeit von 10 % ODS-Haftvermittlermaterial im Vergleich zu 2 % erklären.

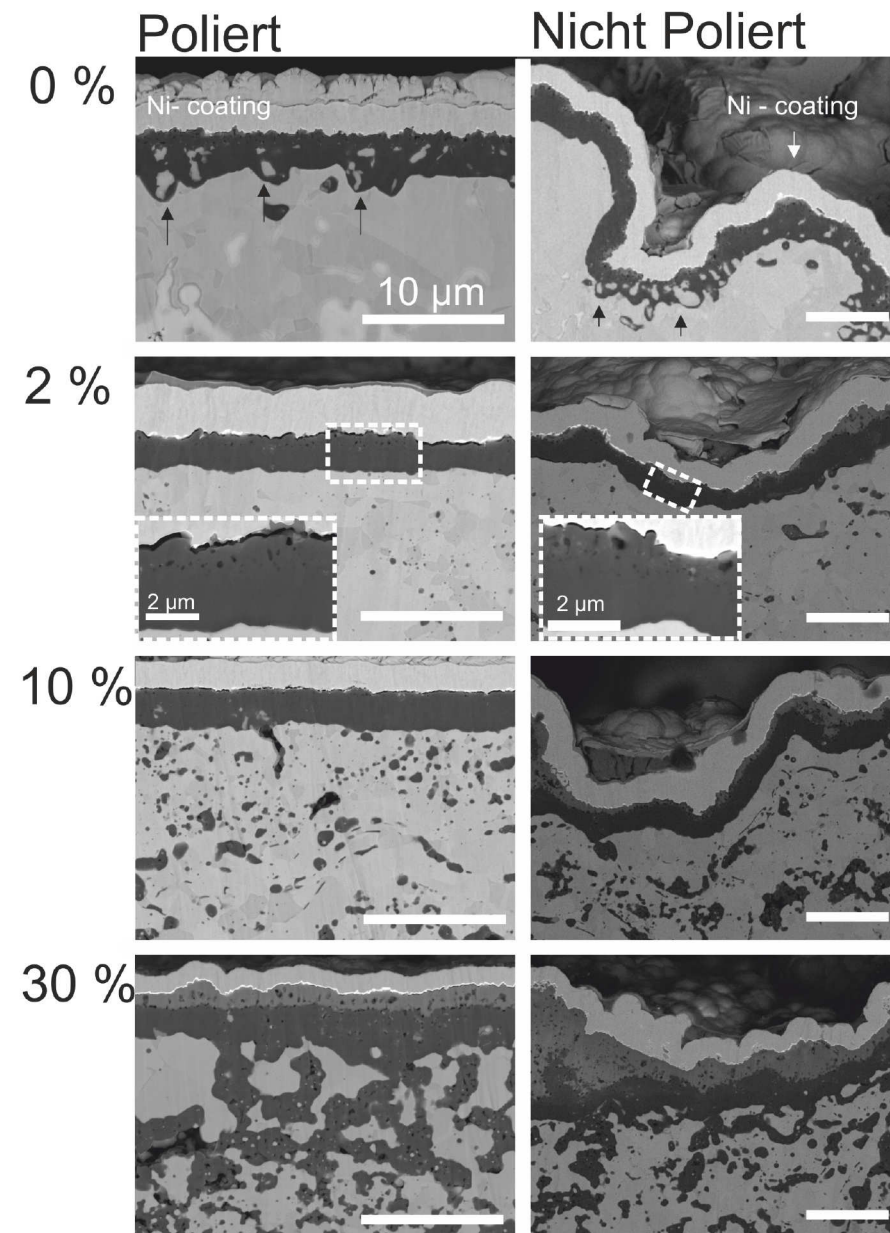
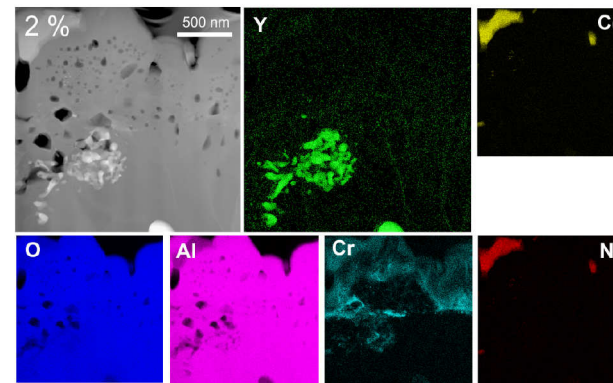
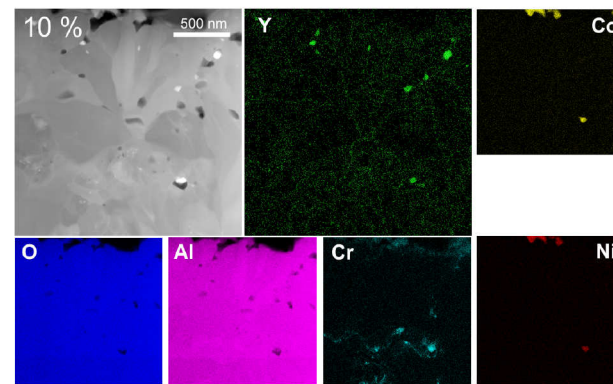


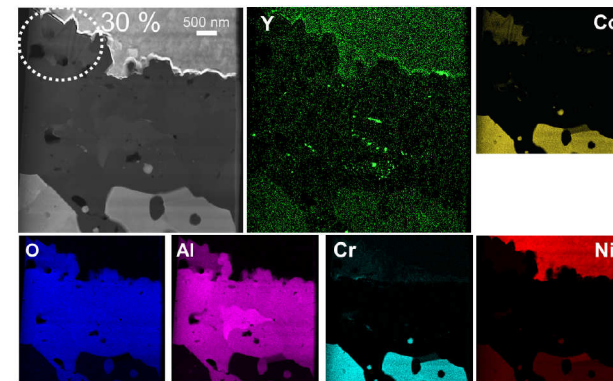
Abbildung 5.8: REM-Aufnahmen der Querschliffe von oxidierten Haftvermittlerschichtoxidationsproben nach 70 h (62 h für 2 % ODS) bei 1100 °C in 20 % Sauerstoff 80 % Argon Atmosphäre mit (links) polierter Oberfläche und (rechts) der Oberfläche im Ausgangszustand nach dem Spritzen; schwarze Pfeile kennzeichnen Yttriumaluminat [88]



(a) 2 % Al_2O_3



(b) 10 % Al_2O_3



(c) 30 % Al_2O_3

Abbildung 5.9: TEM HAADF und Elementverteilungen der Oxidschichten auf polierten Haftvermittlerschichtoxidationsproben nach 70 h (62 h für 2 % ODS) bei 1100 °C in 20 % Sauerstoff 80 % Argon Atmosphäre 2 % CV053, 10 % CV057, 30 % CV061 (Proben B) [88]

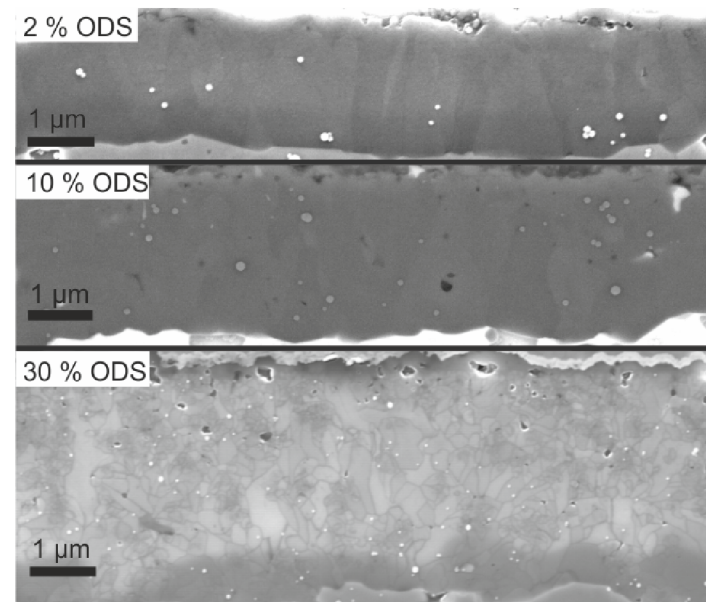


Abbildung 5.10: REM-Aufnahmen der polierten auf Haftvermittlermaterialien gebildeten Oxidschichten nach 70 h (62 h für 2 % ODS) bei 1100 °C in 20 % Sauerstoff 80 % Argon Atmosphäre 2 % CV053, 10 % CV057, 30 % CV061 (Proben B) [88]

5.2.3 Kriechbeständigkeit

Die erhöhte Kriechbeständigkeit von ODS-Haftvermittlermaterial mit 2 % im Vergleich zu Haftvermittlermaterial mit 0 % ist in der Literatur bekannt [77, 78]. Wie an ähnlichen Materialien festgestellt [94] kann die Kriechbeständigkeit auf eine Wechselwirkung der Oxidpartikel mit der zum Kriechen beitragenden Versetzungsbewegung in dem Metall in Verbindung gebracht werden und dies auf ODS-Haftvermittlermaterial mit Aluminiumoxid übertragen werden [77]. In Abbildung 5.11 ist das Kriechverhalten von ODS-Haftvermittlermaterial mit höherer Aluminiumoxidkonzentration (10 %) im Vergleich mit 2 % und 0 % dargestellt. Es ist durch die höhere Aluminiumoxidkonzentration erneut eine erhöhte Kriechbeständigkeit messbar. Die Versuche zu 10 % wurden nach 350 Stunden aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit des Messgeräts unterbrochen. Es ist zu vermuten, dass die minimale Kriechrate in dem Bereich von 10^{-8} 1/s und damit deutlich unter der von 2 % ($\sim 6 \cdot 10^{-6}$ 1/s) liegt. Die Probe konnte nicht weiter analysiert werden, da diese bei erneutem Einspannen beschädigt wurde. Die 30 % ODS-Probe brach ebenfalls beim Einspannen in die Messapparatur. Eine erhöhte Kriechbeständigkeit des 30 % ODS-Haftvermittlermaterial ist daher nur anzunehmen.

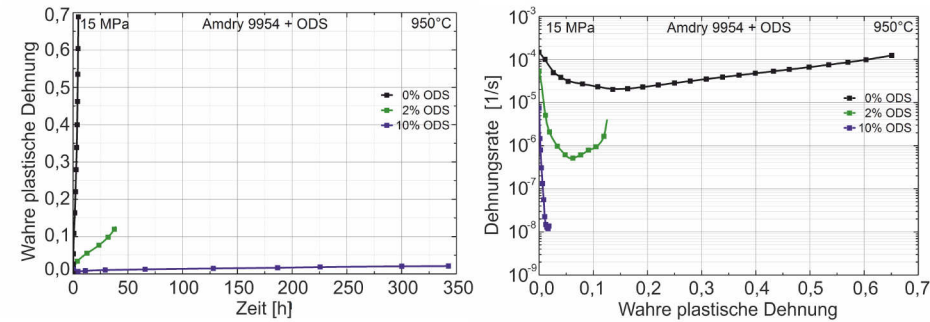


Abbildung 5.11: Kriechverhalten von 10 % ODS-Haftvermittlermaterial im Vergleich mit 2 % und herkömmlichem 0 % Haftvermittlermaterial (2 % und 0 % aus [77])

5.2.4 Wärmekapazität

Im Rahmen der Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurden Wärmekapazitätsmessungen durchgeführt. Nicht lineare Änderungen in der Wärmekapazität geben Auskunft über Phasenumwandlungen im Material. Eine Phasenumwandlung des Aluminiumoxids und damit ein Einfluss des Aluminiumoxids auf Phasenumwandlungen des Haftvermittlermaterials ist aufgrund der hohen Temperaturstabilität des Aluminiumoxids nicht zu erwarten. Betrachtet man die nicht linearen Änderungen der Wärmekapazität des Haftvermittlermaterials in Abbildung 5.12 sind diese bei etwa 600 °C, 800 °C und über 1000 °C sichtbar. Phasenumwandlungen können jedoch nur bei konstanter Masse der Probe angenommen werden. Beispielsweise würde eine Massenänderung durch Ausgasen von zum Beispiel Chrom oder eine Reaktion mit der umgebenden Atmosphäre ebenfalls eine messbare nicht lineare Änderung der Wärmekapazität beziehungsweise fälschlich gemessene Phasenumwandlung ergeben. Auch ist ein Peak, wie er bei einer Phasenumwandlung auftritt, anhand dieser Daten nur schwierig zu erkennen. Übereinstimmungen von möglichen Phasenumwandlungen mit Modellierungsdaten liegen vor, können jedoch ohne Gewichtsdaten und anhand von anderen Messungen nicht bestätigt werden.

Nach der Modellierung von Chen et al. [52] passt die Phasenumwandlung von 650 °C (bei einem Aluminiumgehalt von etwa 8,3 %) zu einer Auflösung der γ' -Phase sodass über 650 °C nur noch γ , β und σ Phase in dem Material vorliegt ($\gamma' \hat{=}$ Ni-Phase, γ und $\beta \hat{=}$ - NiAl-Phasen, $\sigma \hat{=}$ intermetallische Phase). Bei 800 °C löst sich dann nach den Berechnungen auch die intermetallische σ -Phase auf, welche bei Stählen nur negative Auswirkungen (zum Beispiel Versprödung) auf die Materialeigenschaften haben würde.

Für das Abfallen der Wärmekapazität ab 1000 °C wird ein Messartefakt die Ursache sein. Dies ist anzunehmen, da eine unbehandelte Probe mit 0 % kein Absenken der Wärmekapazität aufweist und in den Modellierungsdaten keine Phasenumwandlung in diesem Bereich auftreten könnte. Phasenumwandlungen bei 650 °C und 800 °C können nicht durch XRD-Spektren des Haftvermittlermaterials, in denen nur γ - und β -Phase zu erkennen ist (Abbildung 5.17), bestätigt werden.

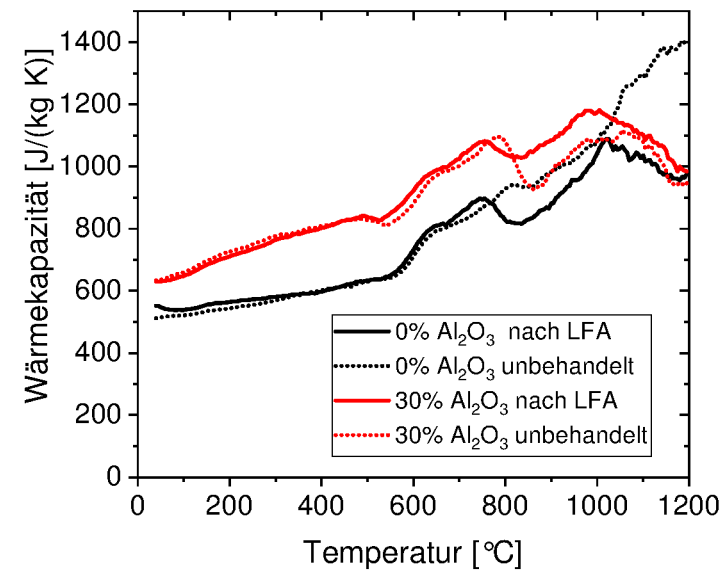


Abbildung 5.12: Temperaturabhängige Wärmekapazität für 0 % und 30 % ODS-Haftvermittlermaterial nach Laser-Flash-Analyse und im unbehandelten gespritzten Zustand (CV048, CV60 Probe 8, 7 V-17-119, 122-F4)

5.2.5 Wärmeleitfähigkeit

In Metallen wird die Wärmeleitfähigkeit hauptsächlich über den Transport von Ladungsträgern (Elektronen aus dem Leitungsband) bestimmt, wobei bei Legierungen der Wärmetransport über Phononen an Einfluss gewinnt und zum Beispiel bei Modellierungen berücksichtigt werden sollte. Dabei ist die Wärmeleitfähigkeit eines Materials über das Wiedemann-Franz-Gesetz mit der elektrischen Leitfähigkeit verknüpft [95]. Dies besagt, dass der Quotient aus der Wärmeleitfähigkeit λ und der elektrischen Leitfähigkeit σ mit der Lorentz-Zahl L proportional zur Temperatur ist ($\lambda/\sigma = \text{Lorentz-Zahl} \cdot T$). Die Wärmeleitfähigkeit steigt mit zunehmender Temperatur an, da durch die höhere Temperatur schnellere Elektronen über eine zunehmende Anzahl an Stößen besser Energie transportieren können. Dabei nimmt die elektrische Leitfähigkeit bei steigender Temperatur ab, da die Ladungsträger durch eben diese Stöße an ihrem Transport eingeschränkt werden. Eine mit der Temperatur ansteigende Wärmeleitfähigkeit ist für das Haftvermittlermaterial erkennbar (Abbildung 5.13). Die Wärmeleitfähigkeit nimmt mit zunehmendem Aluminiumoxidgehalt ab, jedoch liegt die Wärmeleitfähigkeit von Aluminiumoxid bei Raumtemperatur mit 25-30 W/mK über der des Metalls 11 W/mK [9]. Durch die feine Verteilung der Fremdphase (Aluminiumoxid) in der Metallmatrix wird die Wärmeleitung des Metalls verschlechtert. Dies kann nicht durch die bessere Wärmeleitung des Aluminiumoxids ausgeglichen werden. Auch die Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur ist für höhere Aluminiumoxidgehalte geringer. Dies steht mit der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit von Keramiken in Verbindung. Die Wärmeleitfähigkeit von Keramiken wird hauptsächlich durch die Wärmeleitung über Phononen dominiert. Diese Wärmeleitung über Phononen nimmt mit steigender Temperatur ab (Aluminiumoxid 20-1000 °C 25-

5 W/mK [96]). Daher weist das Aluminiumoxid ein gegensätzliches Temperaturverhalten, verglichen mit dem Metallanteil des Haftvermittlermaterials, auf. Durch den höheren Keramikanteil wird der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit bei steigender Temperatur eingeschränkt.

Die signifikant abfallenden Wärmeleitfähigkeiten bei 1200 °C sind mit Abweichungen in der Messung der Wärmekapazität in Verbindung zu setzen, da die Temperaturleitfähigkeit eine konstante Zunahme der Temperaturleitfähigkeit für steigende Temperaturen aufweist (Abbildung 5.14 a)). Die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten für herkömmliches und 30 % ODS-Haftvermittlermaterial weisen ein Abfallen der Wärmekapazität in diesem Temperaturbereich auf (Kapitel 5.2.4). Durch die Interpolation der Wärmekapazitäten für 2 % und 10 % ODS-Haftvermittlermaterial tritt diese absinkende Wärmekapazität und damit die abfallende Wärmeleitfähigkeit für alle Proben auf. Der Fehler der Wärmeleitfähigkeitsmessung kann mit über 10 % angenommen werden, da allein die Messungen der Temperaturleitfähigkeit Schwankungen in diesem Bereich unterliegen und Ungenauigkeiten in Zusammenhang mit der Messung der Probendichte und der Wärmekapazität hinzukommen. Auch kann die in den Proben verbleibende Restporosität von wenigen Prozent die Messung der Wärmekapazität beeinflussen.

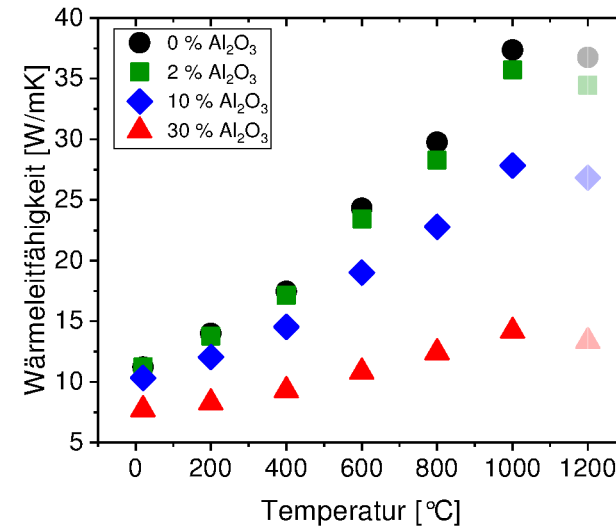


Abbildung 5.13: Wärmeleitfähigkeit der Haftvermittlermaterialien bei Temperaturen von Umgebungstemperatur bis 1200 °C [88]; Werte der Wärmeleitfähigkeit bei 1200 °C mit Transparenz abgebildet, da Ungenauigkeiten durch die Wärmekapazitätsmessung anzunehmen sind

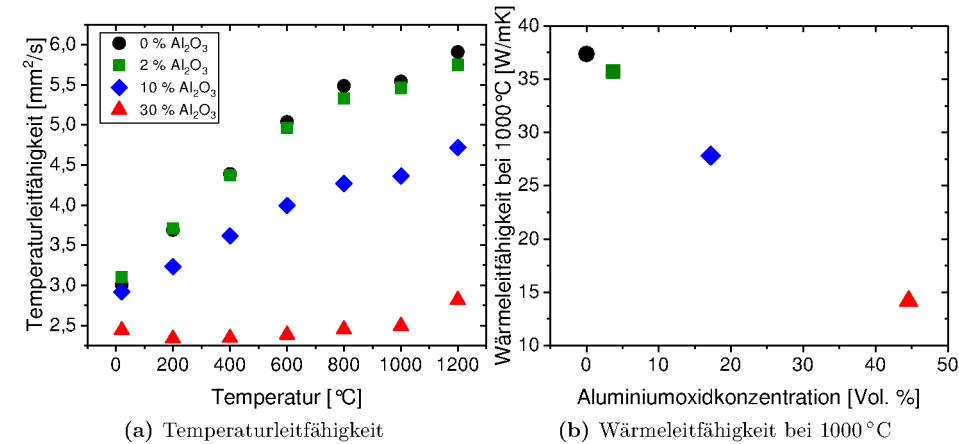


Abbildung 5.14: Temperaturleitfähigkeit der Haftvermittlermaterialien bei Temperaturen von Umgebungstemperatur bis 1200°C a) und Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Aluminiumoxidkonzentration für 1000°C b)

5.2.6 Temperaturabhängiges elastisch - plastisches Verhalten

Der E-Modul (E-Modul' - ohne Kriecheffekte) bei verschiedenen Temperaturen extrahiert aus 3-Punkt-Biegeversuchen ist in Abbildung 5.15 a) dargestellt. Es ist für die Haftvermittlermaterialien mit steigender Temperatur ein niedrigerer E-Modul (etwa 10 % geringer bei 400°C) ersichtlich. Ab etwa 450°C ist eine deutliche Änderung der mechanischen Eigenschaften des Haftvermittlermaterials anhand eines signifikant geringeren E-Moduls sichtbar. Diese deutliche Änderung steht in Verbindung mit dem Übergang von einer elastischen Verformung des Biegebalkens zu einer plastischen Verformung. Anhand der Kurve der Durchbiegung, dargestellt in Abbildung 5.15 b), bleiben die Proben bei den hier angelegten maximalen Biegespannungen von 120 MPa ab etwa 450°C plastisch verformt. Die Verformung (zu bemessen an der Abweichung zur Nulllinie nach Entlastung) ist für höhere Aluminiumoxidkonzentrationen geringer. Die Aluminiumoxidbeimischung erhöht damit die Temperaturstabilität des Haftvermittlermaterials. Über 450°C ist die Verformung so stark ausgeprägt, dass die Durchbiegung den Messbereich überschreitet. Die E-Module sind bis zu einer Temperatur von 300°C verwendbar. Über diese Temperatur hinaus kann die plastische Verformung der Probe die Messung des E-Moduls verfälschen.

Betrachtet man die E-Module bei niedriger Temperatur in Abhängigkeit von der Aluminiumoxidkonzentration nimmt der E-Modul durch die Aluminiumoxidbeimischung um bis zu 8 % zu, jedoch liegt der E-Modul für 2 % ODS-Haftvermittlermaterial über dem von 10 % ODS-Haftvermittlermaterial. Ein Vertauschen der Proben liegt in diesem Fall nicht vor. Ein Zusammenhang zwischen diesem Unterschied in dem E-Modul und der Mikrostruktur des Materials ist nicht auszuschließen, jedoch anhand der vorliegenden Daten nicht ersichtlich. Eine Veränderung der Mikrostruktur/Aluminiumoxidverteilung des Materials nach den Biegeversuchen konnte in Querschliffen nicht festgestellt werden.

Anhand der Verformung bei konstanter Last, deutlicher sichtbar in Abbildung 5.15 c), ist die Viskoelastizität/Plastizität des Materials sichtbar [27]. Die Viskosität der

Probe nimmt mit steigender Temperatur ab. Dies äußert sich in einer deutlich ausgeprägteren Dehnung der Probe bei konstanter Last. Die Abnahme der Viskosität und die damit verbundene Verformung entspricht zum Teil der dauerhaften Verformung der Probe nach Entlastung und tritt ebenfalls verstärkt ab 450 °C auf.

Anhand der bestehenden Daten ist ersichtlich, dass die Durchbiegung und damit die plastische Verformung der Probe ab etwa 700 °C zu groß wird, um ein E-Modul, die viskoplastischen und elastischen Parameter ohne größere Ungenauigkeiten auszulesen. Für eine erneute Versuchsreihe mit niedrigeren Lasten zur Extraktion der Viskositäten in dem für den Zyklertest relevanten Temperaturbereich von 1000 °C, lag zum Abschluss der Arbeit kein weiteres Probenmaterial in der passenden Geometrie vor.

Als Vergleichswerte können E-Module für niederdruckplasmagespritztes CoNiCrAlY Haftvermittlermaterial (5 % Porosität - 146 GPa ermittelt aus Zugversuchen bei 120 MPa Zugspannung [97]) und für Aluminiumoxid mit über 99,7 % Reinheit (350 GPa [98]) herangezogen werden. Mit diesen beiden Vergleichswerten und der Annahme einer Volumenanteil abhängigen linearen Addition der E-Module kann das E-Modul in Abhängigkeit von der Aluminiumoxidkonzentration zusammen mit den Messwerten dargestellt werden (Abbildung 5.15 b)).

Es ist ersichtlich, dass die Messwerte eine wesentlich geringere Zunahme des E-Moduls bei erhöhter Aluminiumoxidkonzentration aufweisen. Die E-Module von 0 %, 2 % und 10 % ODS-Haftvermittlermaterial weisen eine Abweichung von etwa 20 GPa zu dem aus der Literatur entnommenen Verlauf des E-Moduls des Haftvermittlermaterials mit steigender Aluminiumoxidkonzentration auf. Abweichungen der aus der Literatur entnommen E-Moduli und den in dieser Arbeit ermittelten Messwerten können zum Beispiel durch unterschiedliche Materialzusammensetzungen und Porositäten der untersuchten Materialien hervorgerufen worden sein. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die hier ermittelten Messwerte anhand nur einer Probe zu jeder Aluminiumoxidkonzentration ermittelt wurden und daher keiner statistischen Genauigkeit genügen, wodurch die Messwerte nur zur Abschätzung der E-Module genutzt werden sollten.

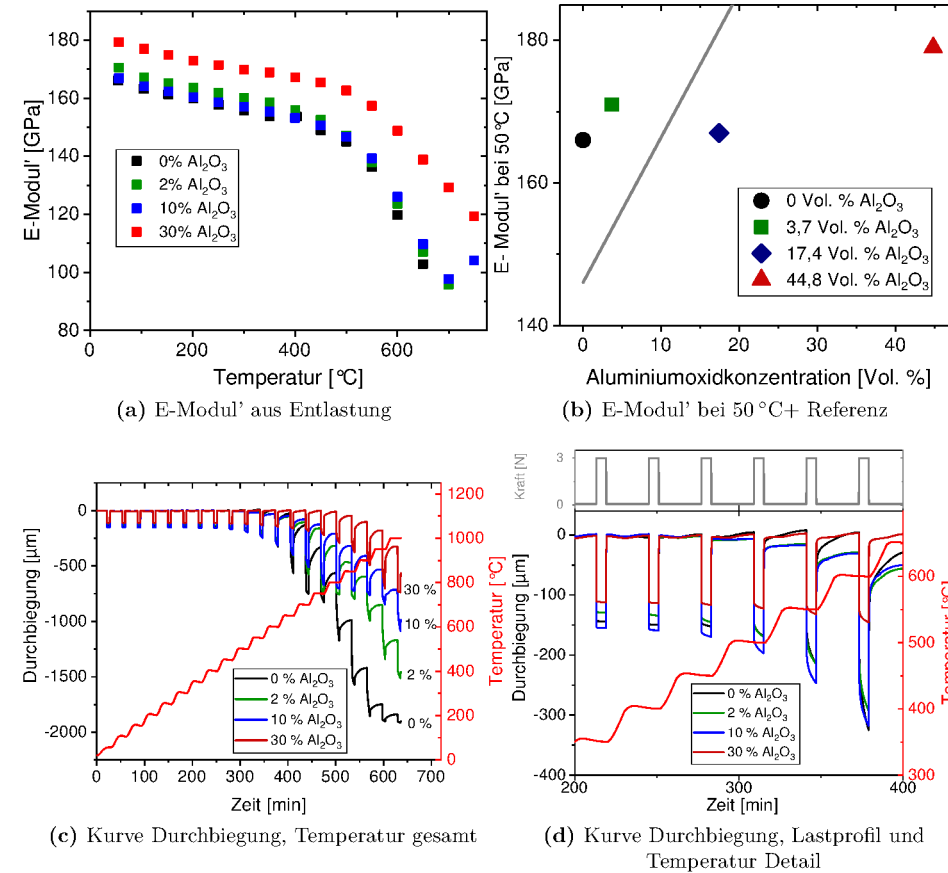


Abbildung 5.15: E-Modul' extrahiert aus der Entlastung der Biegebalken aus ODS-Haftvermittlermaterialien mit unterschiedlichen Aluminiumoxidkonzentrationen bei Durchführung mehrerer Biegeversuche bei steigender Temperatur a), in Abhängigkeit von der Aluminiumoxidkonzentration mit volumetrischer Addition als Referenz b) Temperatur c) - und Durchbiegungskurven c) und Kurven in Detailansicht mit Kraftverlauf d)

5.2.7 Härte

Die Härte des ODS-Haftvermittlermaterials wurde über Vickersindentation bei zwei unterschiedlichen Lasten durchgeführt. Die Messungen ergeben, dass durch Zugabe von Aluminiumoxid die Härte des ODS-Haftvermittlermaterials um bis zu 8 % erhöht werden kann (Abbildung 5.16). Bei niedrigeren Lasten ist die Streuung der Messwerte höher. Dies kann mit der Porosität des Materials erläutert werden, welche für kleinere Indentationen einen höheren Einfluss auf die Einzelmessung hat als bei größeren Eindrücken. Bei Eindrücken in der Größenordnung der Aluminiumoxidpartikel kann eine zusätzliche Streuung durch Treffen eines Aluminiumoxidpartikels oder der Grenzfläche von Aluminiumoxid und Metall verstärkt werden. Die Eindrücke bei den hier verwendeten Lasten liegen über der Größenordnung der Aluminiumoxidverteilung. Es ist zu erkennen, dass die Härte bei 10 % und 30 % gleich bleibt. Eine Erklärung da-

für ist eine mögliche Rissbildung während des Eindrucks, welche bei dem zunehmend spröden Material verstärkt auftreten kann. Der damit verbundene kleinere Eindruck ergibt einen zu kleinen Härtewert.

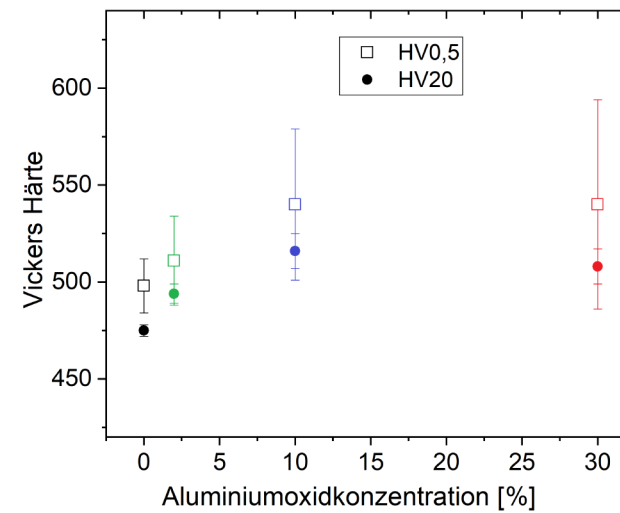


Abbildung 5.16: Vickershärten HV0,5 und HV20 für Haftvermittlermaterialien mit unterschiedlichen Aluminiumoxidkonzentrationen [99]

5.2.8 Phasen der ODS-Oberfläche

Die Phasenzusammensetzung der Haftvermittlerschicht wurde vor und nach der Wärmebehandlung auf Änderungen in der chemischen Zusammensetzung überprüft. Neben dem zunehmenden Anteil an Aluminiumoxid mit steigendem Anteil an beigemischem Aluminiumoxid ist keine Fremdphasenbildung in den Röntgendiffraktogrammen sichtbar (dargestellt in Abbildung 5.17). Eine Verunreinigung durch die Wärmebehandlung und eine damit verbundene Verfälschung der Zyklierergebnisse ist damit unwahrscheinlich. Nach Oxidation bei 750 °C ist anhand von Ramanspektren neben dem Aluminiumoxid auch Cr-Oxid vorhanden, welches bei niedrigerer Temperatur noch stabil ist, jedoch bei Temperaturen über 1000 °C verdampft. Cr-Oxid ist ebenfalls in den oberen Schichten zu finden [99].

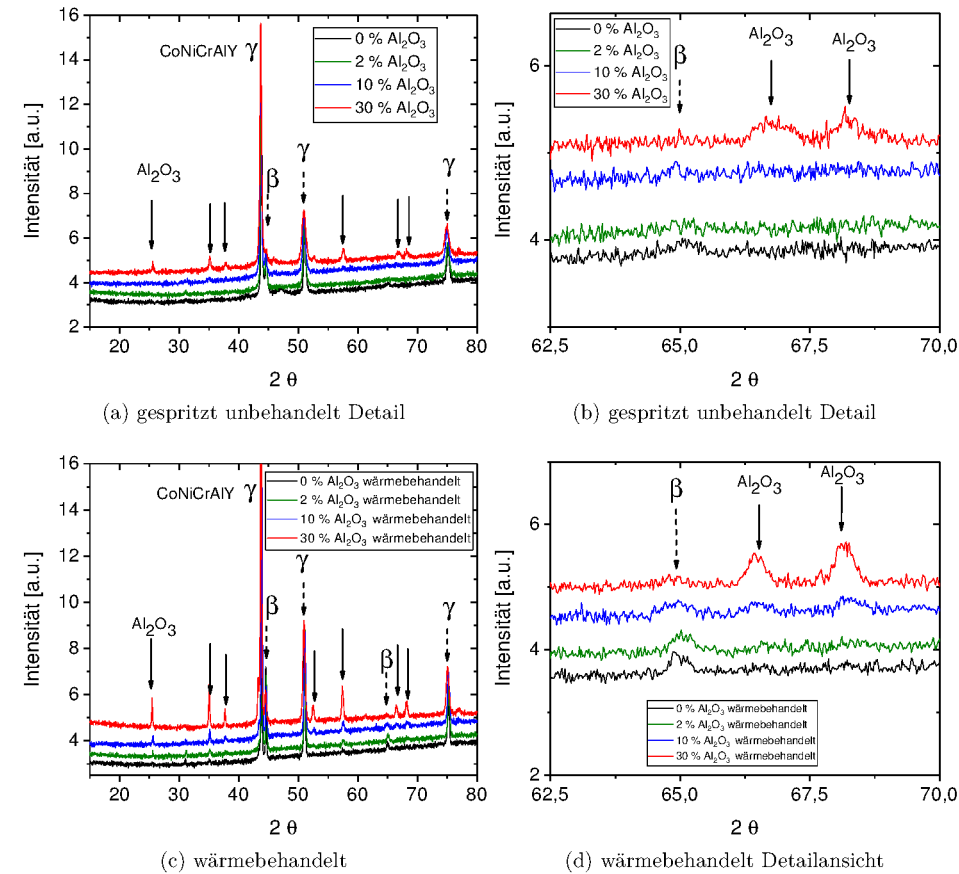


Abbildung 5.17: Röntgendiffraktogramme von ODS-Haftvermittlerschichten mit 2 %, 10 %, 30 % Aluminiumoxid und herkömmlichen (0 %) Haftvermittlerschichten von Zyklierproben vor a), b) und nach c), d) der Wärmebehandlung zur Anbindung, Zuordnung der Haftvermittlerschicht Peaks entnommen aus [100] und [101]

5.2.9 Verschleißverhalten

Das Verschleißverhalten des Haftvermittlermaterials kann bei extremen Bedingungen während des Betriebs einer Gasturbine eine Rolle spielen. So können zum Beispiel Gegenstände oder Sand, sowie Fragmente von abgelösten Schichten in der Turbine Schäden verursachen, soweit dessen Komponenten nicht genügend geschützt sind [102]. MCrAlY Legierungen eignen sich durch ihre Oxidationsbeständigkeit [71,88] und Erosionsbeständigkeit [103] als Schutzschicht für Gasturbinenkomponenten. In der Literatur konnten mit NiCoCrAlY Haftvermittlermaterialien durch bis zu 18 % Aluminiumoxidbeimischung höhere Verschleißbeständigkeiten erzielt werden [70,104]. So ist es naheliegend, die Aluminiumoxidkonzentration bei den in dieser Arbeit hergestellten Haftvermittlermaterialien weiter zu erhöhen, um damit die Verschleißbeständigkeit zu steigern.

Bei der Verschleißbeständigkeit spielt die Ausbildung eines Tribofilms eine entscheidende Rolle. Der Tribofilm ist ein Materialfilm zwischen der Probe und dem Reibwerkzeug (in diesem Fall eine Aluminiumoxidhalbkugel), welcher sich während des Reibvorgangs durch Materialabtragung aus der Probe ausbilden kann. Ein gut ausgebildeter (etwas dickerer) konstanter Tribofilm wird auch „Glaze“ genannt [105] und schützt das darunter liegende Material vor weiterem Abrieb, welcher zum Beispiel hervorgerufen wird durch Adhäsionskräfte zwischen Reibwerkzeug und Probe [99].

Eine Analyse der Verschleißrate der unterschiedlichen Haftvermittlermaterialien und des Substratmaterials ergibt eine erhöhte Verschleißbeständigkeit von herkömmlichem Haftvermittlermaterial im Vergleich zum Substrat und eine weitere Steigerung der Verschleißbeständigkeit bei 2 % und 30 % ODS-Haftvermittlermaterial (Abbildung 5.18). 10 % ODS-Haftvermittlermaterial hat hingegen einen sehr hohen Abrieb. Bei Auswertung der Draufsichten/Querschliffe der Proben in Abbildung 5.19 ergibt sich folgende Schlussfolgerung [99]:

Das Substratmaterial ERBO 1 bildet einen dünnen Tribofilm aus. Dieser Tribofilm beinhaltet Nickel und Chrom sowie Aluminiumoxide. Die Aluminiumoxide sind aufgrund der niedrigen Verschleißrate des Reibwerkzeugs nicht von dem Reibwerkzeug. Der Tribofilm für das Substratmaterial ERBO 1 ist dünn und nicht kontinuierlich, sodass dieser keinen Schutz vor dem Einschneiden des Aluminiumoxidballs durch Abrasion bietet. Dieser fehlende Schutz führt zu einer hohen Verschleißrate. Herkömmliches 0 % Haftvermittlermaterial erlaubt eine gute Ausbildung eines schützenden „Glaze“-Films und besitzt daher eine erhöhte Verschleißbeständigkeit. Bei 2 % ODS-Haftvermittlermaterial scheint diese „Glaze“-Bildung ebenfalls möglich zu sein, wobei aufgrund der höheren Materialhärte eine geringere Verschleißrate, verglichen mit herkömmlichem Haftvermittlermaterial erzielt wird. Bei 10 % ODS-Haftvermittlermaterial scheint die erhöhte Menge an Aluminiumoxid die kontinuierliche Ausbildung des Tribofilms zu verhindern, was trotz einer erhöhten Härte des 10 % ODS-Haftvermittlermaterials eine schlechtere Verschleißbeständigkeit hervorruft. Der Eintrag von Aluminiumoxid in den „Glaze“-Film scheint bei 10 % begünstigt und damit zum Abplatzen dieses Films zu führen. Die wiederholte Neubildung des Films erhöht dann folglich die Verschleißrate.

Der Einfluss der erhöhten jedoch nur bedingt messbaren Härte (Abbildung 5.16) des 30 % ODS-Haftvermittlermaterials scheint die schlechtere „Glaze“-Ausbildung bei 30 % zu kompensieren und führt damit zu der höchsten Verschleißbeständigkeit von 30 % ODS-Haftvermittlermaterial. Wobei diese geringste Verschleißrate des 30 % ODS-Haftvermittlermaterials im typischen Rahmen von HVOF gespritzten Chromcarbit-NiCr Schichten (getestet bei 700 °C) liegt [99, 106, 107].

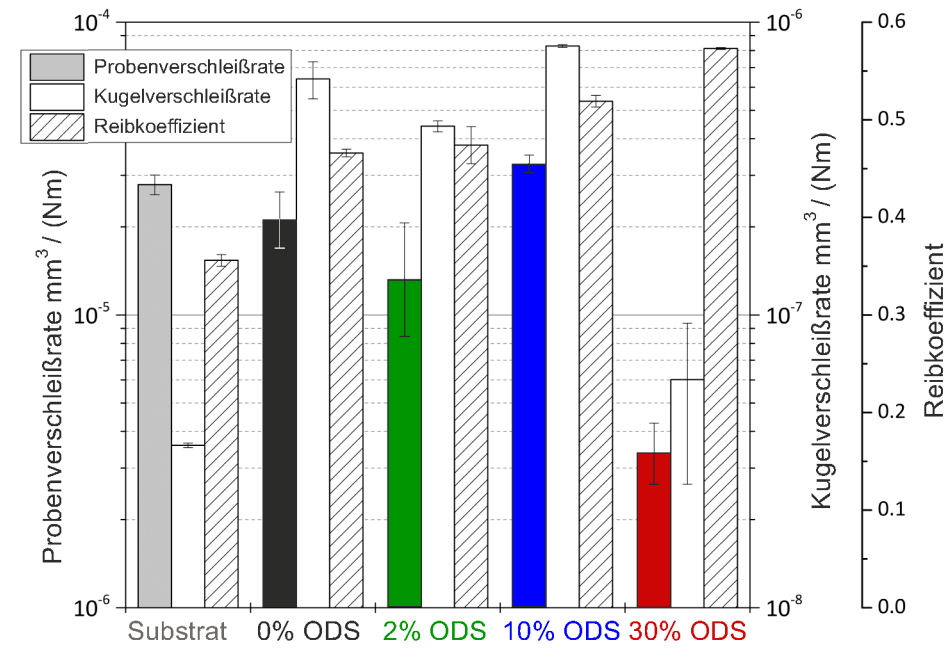


Abbildung 5.18: Verschleißraten bei 750 °C von ODS-Haftvermittlermaterial mit unterschiedlicher Aluminiumoxidkonzentration sowie herkömmlichem Haftvermittlermaterial und der einkristallinen Superlegierungen ERBO 1/CMSX-4 mit den entsprechenden Reibwerkzeugverschleißraten (Aluminiumoxid-Kugel) und Reibungskoeffizienten [99]

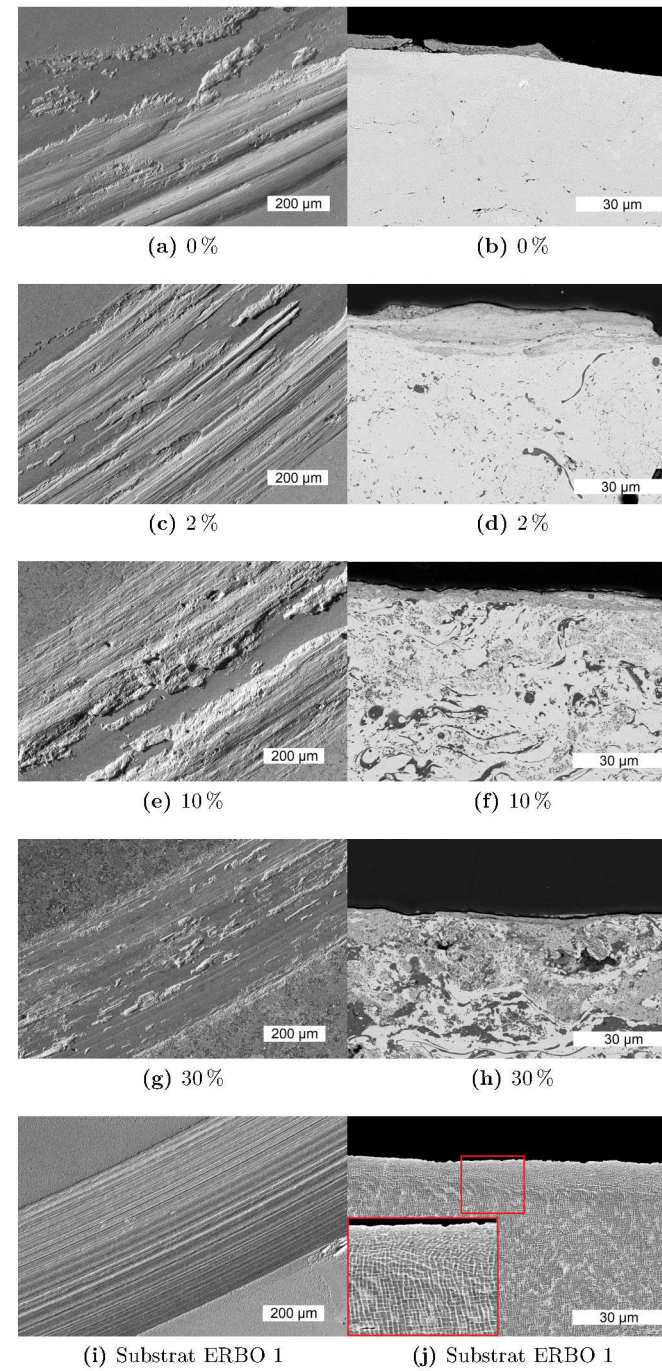


Abbildung 5.19: REM-Aufnahmen von ODS-Haftvermittlermaterial mit unterschiedlicher Aluminiumoxidkonzentration sowie herkömmlichem Haftvermittlermaterial und der einkristallinen Superlegierungen CMSX-4 nach Pin-Disk-Tests, Draufsicht (links) und Querschliff (rechts) [99]

6 Zyklrierbeständigkeit von Wärmedämmschichtsystemen mit ODS-Haftvermittlermaterial als zusätzliche Haftvermittlerschicht

6.1 YSZ Wärmedämmschicht

Zunächst werden die Ergebnisse der Zyklrierungen von Wärmedämmschichtsystemen mit 2 % ODS-Haftvermittlermaterial auf herkömmlicher Co-basierender Haftvermittlerschicht (doppellagig) und mit einlagiger Co-basierender Haftvermittlerschicht (Amdry 9954) auf ERBO 1 Substraten diskutiert. Die Diskussion wird dabei um Proben aus vorangegangenen Arbeiten mit abweichendem Substratmaterial (Inconel 738) und einer (doppellagigen) 2 % ODS-Haftvermittlermaterial/ Haftvermittlerschicht auf einer Ni-basierenden Haftvermittlerschicht (Amdry 386) erweitert [14]. Auch werden die Ergebnisse der Zyklrierungen aus einlagigen Ni-basierenden Haftvermittlerschichten mit in die Diskussion einbezogen.

Wärmedämmschichtsysteme mit herkömmlichen einlagigen Co-basierenden Haftvermittlerschichten und doppellagigen 2 % ODS-Haftvermittlerschichten aus dem ersten Diskussionsteil stellen dabei die Referenz für den Vergleich zu Wärmedämmschichtsystemen mit höheren Aluminiumoxidkonzentrationen in der ODS-Haftvermittlerschicht des zweiten Diskussionsteils dar. Die Diskussion über erhöhte Aluminiumoxidkonzentrationen in der Haftvermittlerschicht schließt Wärmedämmschichtsysteme mit 10 % und 30 % Aluminiumoxidkonzentration der ODS-Haftvermittlerschicht mit ein. Die in diesem Abschnitt verwendeten Daten der Zyklrierproben sind in den Tabellen 7.6 und 7.7 im Anhang dokumentiert.

6.1.1 Einfluss von Substratmaterial und 2 % ODS-Haftvermittlerschicht

In Abbildung 6.1 ist die Zyklenzahl bis zum Versagen von mehreren Wärmedämmschichtsystemen logarithmisch gegen die inverse Haftvermittlerschichttemperatur aufgetragen und in dieser Abbildung die lineare Abhängigkeit aus [20] ergänzt. Die lineare Abhängigkeit im Arrheniusplot erlaubt einen Vergleich von Zyklrierproben mit leicht unterschiedlicher Haftvermittlerschichttemperatur. Die in der Referenz verwendeten Wärmedämmschichtsysteme wurden bei niedrigerer Temperatur getestet. Durch die Annahme, dass diese Temperaturabhängigkeit auch bei höheren Temperaturen gültig ist, können die Zyklrierbeständigkeiten der Zyklrierproben aus dieser Arbeit untereinander und mit jener Zyklrierbeständigkeit der Zyklrierproben aus vorangegangenen Studien verglichen werden. Liegt die Zyklenzahl bis zum Versagen eines Wärmedämm-

schichtsystems oberhalb der Referenz-Zyklrierbeständigkeits-Linie, liegt im Vergleich zu Referenz-Wärmedämmschichtsystemen eine höhere Zyklrierbeständigkeit vor, da eine höhere Zyklenzahl bei vergleichbarer oder höherer Haftvermittlerschichttemperatur erzielt werden konnte. Extrapoliert man die lineare Abhängigkeit der Zyklenzahl von der inversen Haftvermittlerschichttemperatur über eine Verschiebung des Y-Achsenabschnitts zu der Zyklenzahl und inversen Temperatur dieser Probe, stellt die Gerade die Zyklrierbeständigkeit dieses Wärmedämmschichtsystems über ein breites Temperaturintervall dar. Diese extrapolierten Geraden sind als gestrichelte beziehungsweise gepunktete Linien dargestellt. Die gepunktete Linie in Abbildung 6.1 stellt die Zyklrierbeständigkeit von Wärmedämmschichtsystemen mit herkömmlichen einlagigen Ni-basierenden Haftvermittlerschichten auf Inconel 738 dar. Die gestrichelte Linie gibt die Zyklrierbeständigkeit von Wärmedämmschichtsystemen mit herkömmlichen einlagigen Co-basierenden Haftvermittlerschichten auf ERBO 1 wieder. Die durchgehende Linie beschreibt die lineare Abhängigkeit für Wärmedämmschichtsysteme mit einlagigen Haftvermittlerschichten auf Inconel 738, vorgestellt in vorangegangenen Studien [20].

Die hier dargestellten Wärmedämmschichtsysteme mit Inconel 738 Substrat und herkömmlicher einlagiger Ni-basierenden Haftvermittlerschicht weisen demnach eine im Vergleich zur vorangegangenen Studien [20] höhere Zyklrierbeständigkeit auf. Diese Erhöhung kann über eine im Verlauf der Forschung erhöhte Porosität der Wärmedämmschicht begründet werden.

Zyklrierproben mit ERBO 1 Substrat und einlagigen Co-basierenden Haftvermittlerschichten haben, verglichen mit einlagigen Inconel 738 Zyklrierproben, eine signifikant verbesserte Zyklrierbeständigkeit. Diese Erhöhung steht im Zusammenhang mit dem Einfluss des Wärmeausdehnungskoeffizienten des Substrats auf die Zyklrierbeständigkeit des Wärmedämmschichtsystems. Der Wärmeausdehnungskoeffizient von ERBO 1 ($16,1 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ für $60\text{-}1000^\circ\text{C}$) ist verglichen mit Inconel 738 ($18,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ für $60\text{-}1000^\circ\text{C}$) 12 % niedriger (Abbildung 7.1). Damit ist die im Wärmedämmschichtsystem während/nach Abkühlen des Wärmedämmschichtsystems zur Rissausbreitung zur Verfügung stehende Energie geringer, womit die Probe eine höhere Lebensdauer aufweist.

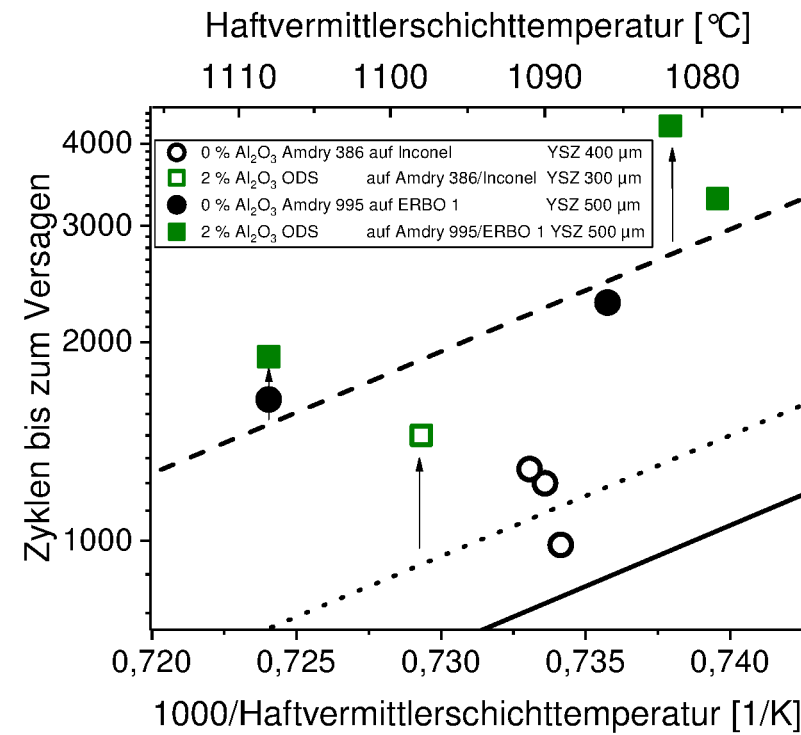


Abbildung 6.1: Zyklenzahl bis zum Versagen in Abhängigkeit von der inversen Haftvermittlerschichttemperatur für YSZ Wärmedämmschichtsysteme mit unterschiedlichen Haftvermittlerschichten, einlagig Amdry 386 auf Inconel 738 oder Amdry 995 auf ERBO 1 oder mit zusätzlicher 2 % ODS-Haftvermittlerschicht auf Amdry 995 Basis und mit unterschiedlicher Wärmedämmschichtdicke, ergänzt durch die Temperaturabhängigkeit der Zyklen bis zum Versagen (aus [20]) und die Extrapolation - dieser Temperaturabhängigkeit zur Zyklischerbeständigkeit von Wärmedämmschichtsystemen mit herkömmlichen Amdry 995 auf ERBO1 (gestrichelt) und mit Amdry 386 auf Inconel 738 (gepunktet) [33]

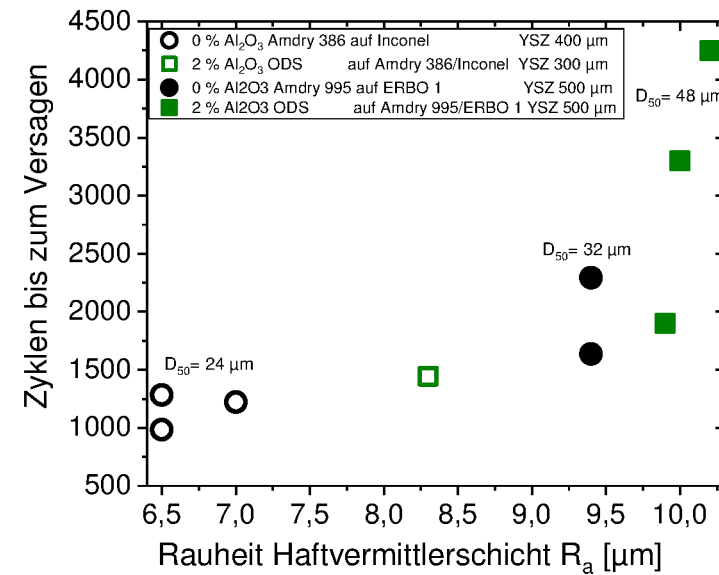


Abbildung 6.2: Zyklen bis zum Versagen der Zyklierproben in Abhängigkeit von der Rauheit der Haftvermittlerschicht für unterschiedliche Haftvermittlerschichten (einlagig Amdry 386 auf Inconel oder Amdry 995 auf ERBO 1 oder mit zusätzlicher 2 % ODS-Haftvermittlerschicht auf Amdry 995 Basis) ergänzt um die D_{50} Werte der Haftvermittlermaterialpulver [33]

Ein weiterer Einflussfaktor ist die verglichen mit Amdry 386 erhöhte Rauheit der Co-basierenden Haftvermittlerschicht (Abbildung 6.2). Eine erhöhte Rauheit verstärkt hier die Verklammerung zwischen Haftvermittlerschicht und Wärmedämmschicht wodurch eine Verbindung der Zyklen bis zum Ablösen/Versagen des Wärmedämmschichtsystems mit der Rauheit der Haftvermittlerschicht besteht [32]. Die erhöhte Rauheit und die damit verbundene erhöhte Zyklrierbeständigkeit könnte mit der größeren Pulvergrößenverteilung des Amdry 9954 zusammenhängen.

Betrachtet man die Menge an Yttriumaluminaten beziehungsweise im Fall von dem Hf-haltigen Haftvermittlermaterial Amdry 386 (Tabelle 7.1) zusätzlichen Hafniumaluminaten in der Oxidschicht der zyklerten Probe, ist eine geringere Dichte dieser Fremdphasen für das Co-basierende Amdry 995 verglichen mit dem Ni-basierenden Amdry 386 zu erkennen (dargestellt in Abbildung 6.3). Die Fremdphasendichte in der Oxidschicht könnte für das Co-basierende Amdry 995 reduziert sein, da Amdry 995 verglichen mit Amdry 386 weniger Yttrium und kein Hafnium enthält. Da diese Fremdphasen zusätzliche Spannungen in der Oxidschicht hervorrufen und damit das Versagen des Wärmedämmschichtsystems beschleunigen können, könnte die reduzierte Menge an Hafnium-/Yttriumaluminaten einen weiteren Grund für die erhöhte Zyklrierbeständigkeit darstellen.

Bei dem Vergleich von Wärmedämmschichtsystemen mit Inconel 738 Substrat und ERBO 1 Substrat ist zu erwähnen, dass die Wärmedämmschicht für die Wärmedämmschichtsysteme auf ERBO 1 dicker ist. Es wäre eine verringerte Zyklrierbeständigkeit der Wärmedämmschichtsysteme auf ERBO 1 zu erwarten, da eine dickere Wärmedämmschicht eine größere Menge an Energie zur Rissausbreitung bereitstellen kann.

Demnach würden die Wärmedämmschichtsysteme mit ERBO 1 (500 μm Wärmedämmschicht) eine niedrigere Zyklierbeständigkeit aufweisen als jene mit Inconel 738 (300 μm Wärmedämmschicht). Die genannten Effekte der unterschiedlichen Substratausdehnungskoeffizienten, der Rauheit und der verringerten Yttriumaluminatbildung (u. Hafniumaluminatbildung) scheinen jedoch dem negativen Effekt einer dickeren Wärmedämmschicht zu überwiegen.

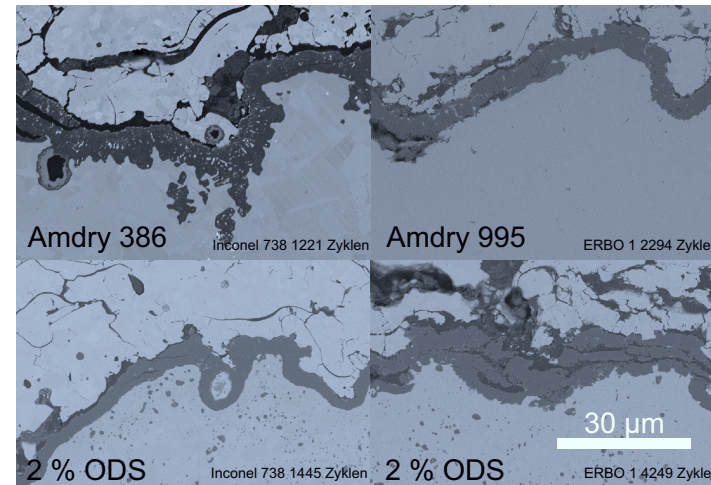


Abbildung 6.3: REM-Aufnahmen von Querschliffen von bis zum Versagen zyklerten YSZ Wärmedämmschichtsystemen mit den Haftvermittlerschichten Amdry 995 oder Amdry 386 ohne (oben) und mit (unten) zusätzlicher ODS-Haftvermittlerschicht [33]

Im Vergleich zu den Referenzsystemen mit einlagigen Haftvermittlerschichten erreichen doppelte Haftvermittlerschichten mit einer zusätzlichen ODS-Haftvermittlerschicht deutlich höhere Zyklierbeständigkeiten. Diese erhöhte Zyklierbeständigkeit ist sowohl für Wärmedämmschichtsysteme von vorangegangenen Studien auf Inconel 738 als auch für die in dieser Arbeit hergestellten Wärmedämmschichtsysteme auf ERBO 1 gegeben und ist in Abbildung 6.1 durch Pfeile gekennzeichnet.

Dieser Steigerung der Zyklierbeständigkeit liegen mehrere Einflussfaktoren zu Grunde. Ein erster Grund für die erhöhte Zyklierbeständigkeit ist, wie auch bei dem Vergleich der Wärmedämmschichtsysteme mit einlagigen Haftvermittlerschichten sichtbar, eine erhöhte Rauheit (25 % höher für ERBO 1, 35 % höher für Inconel 738 - Abbildung 6.2) der ODS-Haftvermittlerschicht, welche die Anbindung der Wärmedämmschicht erhöht.

Die erhöhte Rauheit hat einen weiteren Effekt in Zusammenhang mit dem Oxidwachstum zur Folge. Die während des thermischen Zyklierens aufgrund des niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten unter Spannung stehende Oxidschicht, hat auf einer ausreichend rauen ODS-Haftvermittlerschicht die Möglichkeit mehrfach durch Risse Spannungen abzubauen und weiter zu wachsen [17]. Dieser lokale Spannungsabbau kann eine Zeit lang ohne ein Ablösen der Wärmedämmschicht erfolgen und verzögert daher das Versagen der Wärmedämmschicht. Eine Erhöhung der Zyklierbeständigkeit kann daher auch von diesem lokal durch die erhöhte Rauheit möglichen Spannungsabbau

hervorgerufen werden. Die lokal verstärkte Oxidschichtbildung durch die Risse in der Oxidschicht scheint dabei die Zyklrierbeständigkeit nur unwesentlich zu beeinflussen. Die Oxidschicht hat, unter anderem aufgrund ihres niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten, einen wesentlichen Einfluss auf die Spannungen in dem Wärmedämmschichtsystem. Damit ist die Oxidationsbeständigkeit der Haftvermittlermaterialoberfläche ein wesentlicher Einflussfaktor der Zyklrierbeständigkeit. Daher besteht ein Zusammenhang zwischen der erhöhten Zyklrierbeständigkeit der ODS-Wärmedämmschichtsysteme und der erhöhten Oxidationsbeständigkeit des ODS-Haftvermittlerschichtmaterials. Wie an freistehenden Haftvermittlermaterialien beobachtet, ist die Bildung von Yttriumaluminaten in der Oxidschicht ein wesentlicher Einflussfaktor für die Oxidation. Analog zu den freistehenden Schichten ist in vollständigen 2 % ODS-Wärmedämmschichtsystemen auch nach der thermischen Zyklrierung nur in geringem Maße Yttriumaluminatbildung zu erkennen (Abbildung 6.3). So ist die Oxidationsbeständigkeit, wie an freistehenden Proben analysiert, auch in vollständigen Wärmedämmschichtsystemen für ODS-Wärmedämmschichtsysteme verbessert. Die Oxidationsbeständigkeit des ODS-Haftvermittlermaterials trägt daher wesentlich zur Steigerung der Zyklrierbeständigkeit bei. Eine kritische Oxidschichtdicke, ab der das Wärmedämmschichtsystem versagt, ist dabei nicht zu erkennen (Abbildung 6.5). Damit ist eine kritische Oxidschichtdicke nicht auszuschließen, da diese von vielen auch probenspezifischen Faktoren (z.B. genaue Schichtdicke) beeinflusst werden kann. Alle Einflussfaktoren könnten nur mit einer sehr hohen Probenanzahl mit identischen Parametern ausgeschlossen werden.

Die Zyklrierbeständigkeit der Wärmedämmschichtsysteme auf Inconel 738 Substrat mit Ni-basierender Haftvermittlerschicht (Amdry 386) könnte durch Porenbildung in der Haftvermittlerschicht verringert worden sein. Diese Porenbildung könnte mit Kirkendall-Diffusion zwischen der Ni-basierenden herkömmlichen Haftvermittlerschicht und der Co-basierenden zusätzlichen ODS-Haftvermittlerschicht erklärt werden. Die Porenbildung tritt somit bei gleichen Basismaterialien von ODS und herkömmlicher Haftvermittlerschicht (im Falle der Wärmedämmschichtsysteme auf ERBO 1) nicht auf (Abbildung 6.4).

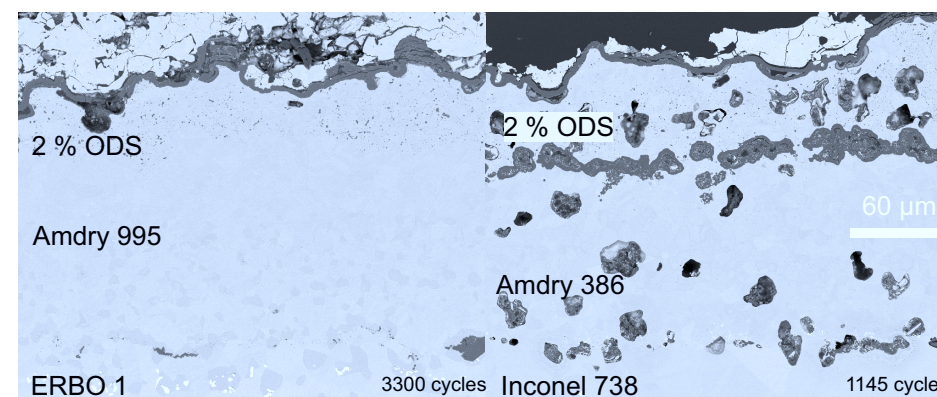


Abbildung 6.4: REM-Aufnahmen von Querschliffen von bis zum Versagen zyklrierten Wärmedämmschichtsystemen mit Co-basierender (links Amdry 995) oder Ni-basierender (rechts Amdry 386) Haftvermittlerschicht unter einer Co-basierenden 2 % Haftvermittlerschicht [33]

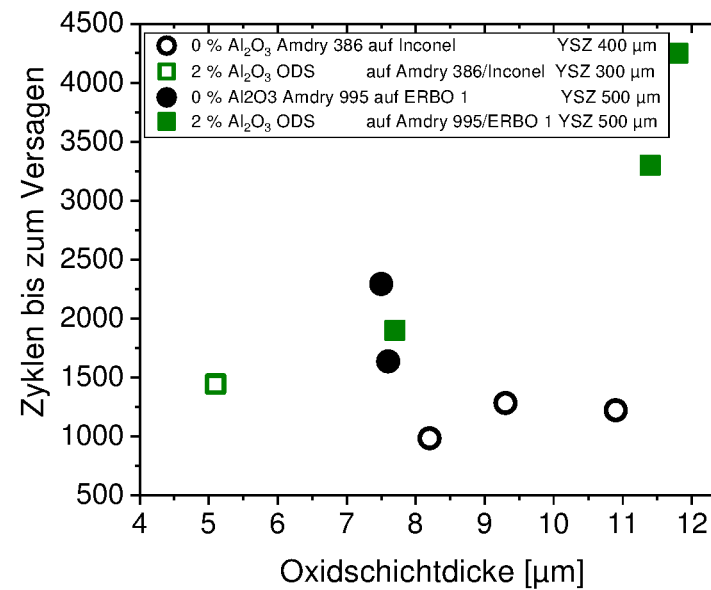


Abbildung 6.5: Zyklenzahl bis zum Versagen der Zyklierproben in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke für YSZ Wärmedämmschichtsysteme mit 2 % ODS-Haftvermittlerschicht und herkömmlicher (0 %) Haftvermittlerschicht auf unterschiedlichen Substratmaterialien und unterschiedlicher Wärmedämmschichtdicke [33]

Die unterschiedliche Materialbasis (Co oder Ni) des Haftvermittlermaterials beeinflusst zusätzlich das Verarmen der Haftvermittlerschicht (Abbildung 6.6). Durch die signifikant unterschiedliche Aluminiumkonzentration der Ni-basierenden Haftvermittlerschicht (Amdry 386) und des Substrats Inconel 738 tritt für diese Materialkombination die Bildung einer β -Verarmungszone zwischen Substrat und Haftvermittlerschicht auf. Die β -Verarmung von Wärmedämmschichtsystemen auf Inconel 738 Substrat kann daher in eine obere (zwischen Haftvermittlerschicht und Oxidschicht) und eine untere (zwischen Haftvermittlerschicht und Substrat) β -Verarmungszone eingeteilt werden. In Wärmedämmschichtsystemen mit ERBO 1 Substrat und Amdry 995 Haftvermittlerschicht liegt zwar eine zur besseren Anbindung notwendige Interdiffusion jedoch keine zusätzliche β -Verarmung vor. Für diese Wärmedämmschichtsysteme ist keine Unterteilung notwendig. Im Fall der ODS-Wärmedämmschichtsysteme ist nur eine Verarmung der herkömmlichen Haftvermittlerschicht und nicht jene der ODS-Haftvermittlerschicht sichtbar. Daher beginnt die Messung der Verarmungszone von ODS-Wärmedämmschichtsystemen ab der ODS-Haftvermittlerschicht und nicht ab der Oxidschicht. Für die Analyse der β -Verarmungszonendicke wurden 5 Lasermikroskopieaufnahmen in einer niedrigeren Vergrößerung verwendet, um eine möglichst großflächige Messung über der Probe zu ermöglichen. Bei dieser Auflösung sind die verarmten und nicht verarmten Bereiche durch die ODS-Partikel in der ODS-Haftvermittlerschicht nicht unterscheidbar, jedoch eine höhere Auflösung mit der dadurch benötigten höheren Bildanzahl nicht praktikabel. Auch ist die β -Verarmung bei fast allen Proben bis in den erkennbaren Bereich in der Haftvermittlerschicht fortgeschritten.

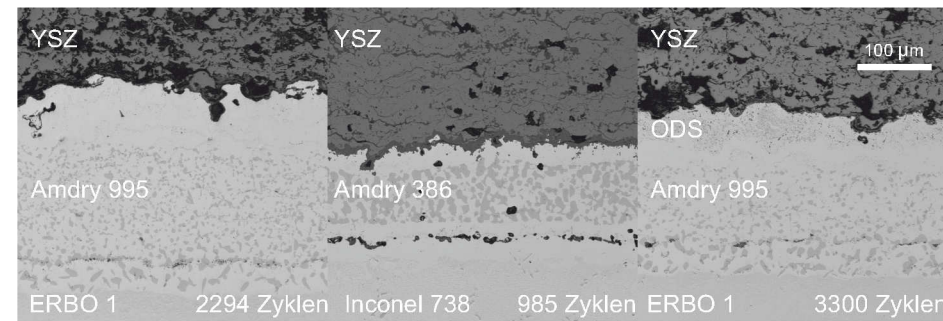


Abbildung 6.6: Lasermikroskopieaufnahmen von bis zum Versagen zyklerten YSZ Wärmedämmschichtsystemen mit einlagiger Ni- und Co-basierender Haftvermittlerschicht (links, mittig) und doppelagiger 2 % ODS-Haftvermittlerschicht (rechts) und unterschiedlichen Substraten [33]

Wenn die Haftvermittlerschicht vollständig verarmt ist und das Wärmedämmschichtsystem noch nicht versagt hat, kann es durch das fehlende Aluminiumoxidreservoir zur Spinellbildung kommen, wodurch ebenfalls ein Versagen des Wärmedämmschichtsystems hervorgerufen werden kann. Diese Spinellbildung bringt zusätzliche Spannungen in das Wärmedämmschichtsystem ein und kann damit ein Versagen des Wärmedämmschichtsystems hervorrufen. Damit versagt das Wärmedämmschichtsystem durch die Spinellbildung früher, da ohne diese zusätzlichen Spannungen (beziehungsweise mit einem größeren Aluminiumreservoir) noch weiteres Aluminiumoxidwachstum möglich wäre. Durch ein nicht durch das Aluminiumoxidwachstum hervorgerufenen Versagen wäre der Vergleich der Zyklrierbeständigkeiten mit der Extrapolation der von der Haftvermittlerschichttemperatur abhängigen Zyklenzahl nur noch eingeschränkt möglich. Wie jedoch in Abbildung 6.7 ersichtlich ist, sind die Haftvermittlerschichten der thermisch zyklerten Wärmedämmschichtsysteme nicht vollständig verarmt. Damit ist der Einfluss einer zu weit fortgeschrittenen β -Verarmung auf die Zyklrierbeständigkeit der Wärmedämmschichtsysteme als gering einzustufen. Eine Korrelation der oberen β -Verarmungszonendicke mit der Oxidschichtdicke ist nur für Wärmedämmschichtsysteme mit einlagigen Haftvermittlerschichten auf Inconel zu erkennen (markiert durch die gestrichelte Linie). An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die β -Verarmung über den Querschnitt der Probe, explizit in Bereichen von schon abgelöster Wärmedämmschicht, variiert und daher Abweichungen hervorgerufen werden können.

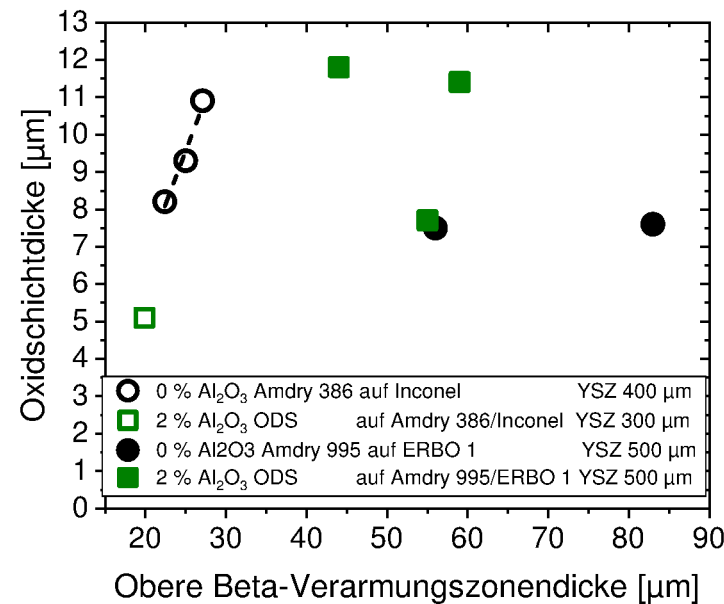


Abbildung 6.7: Dicke der Oxidschicht als Funktion der oberen β -Verarmungszonendicke von bis zum Versagen zyklerten YSZ Wärmedämmschichtsystemen mit 2 % ODS-Haftvermittlerschicht und herkömmlicher (0 %) Haftvermittlerschicht auf unterschiedlichen Substratmaterialien und unterschiedlicher Wärmedämmschichtdicke [33]

Die Eigenschaften der Wärmedämmschicht haben einen signifikanten Einfluss auf die Zyklrierbeständigkeit eines Wärmedämmschichtsystems. Damit die Zyklrierbeständigkeit der Haftvermittlerschicht beurteilt werden kann, müssen die Einflüsse der Wärmedämmschicht möglichst minimiert werden. Die dafür für alle Proben gleichen Beschichtungsparameter (Tabelle 3.3) der Wärmedämmschicht erlauben prozessbedingt kleine Abweichungen in den Schichtparametern. Auch sintert die Wärmedämmschicht während der thermischen Zyklrierung, wodurch die Porosität und damit das E-Modul der Wärmedämmschicht erhöht wird. Die Porosität der Wärmedämmschichten nach der thermischen Zyklrierung wurde daher anhand von Querschliffen analysiert.

Die Wärmedämmschichten der Wärmedämmschichtsysteme weisen auch nach der Zyklrierung Variationen der Wärmedämmschichtporosität auf (Abbildung 6.8). Für 2 % ODS-Wärmedämmschichtsysteme können diese Abweichungen mit dem Sintern der Wärmedämmschicht in Verbindung stehen, da bei diesen Zyklrierproben die Porosität mit zunehmender Zyklenzahl im Vergleich zu einer nicht zyklrierten Probe (Abbildung 6.8) abnimmt.

Abweichungen von fast 100 % (10-20 % Porosität) sind ebenfalls erkennbar. Abweichungen in der Porosität können auch durch Abweichungen in der Probenpräparation oder Bildanalyse auftreten. An dieser Stelle ist anzumerken, dass während der Probenpräparation Ausbrüche entstehen können, welche die Porosität wesentlich beeinflussen. Auch sind, obwohl bei der Schwellwertsetzung der Bildanalyse auf die Erfassung aller Poren im Falschfarbenbild geachtet wurde, Schwankungen durch abweichende Schwellwerte nicht auszuschließen. Diese durch die Analyse/Präparation möglichen Variationen schränken die Aussagekraft der Porositätsdaten ein. Aus Erfahrungswerten ist an-

zunehmen, dass die Porositäten der Wärmedämmschichtsysteme nach der Produktion geringeren Schwankungen unterliegen und daher der Einfluss der Haftvermittlerschichten auf die Zyklrierbeständigkeiten evaluiert werden kann.

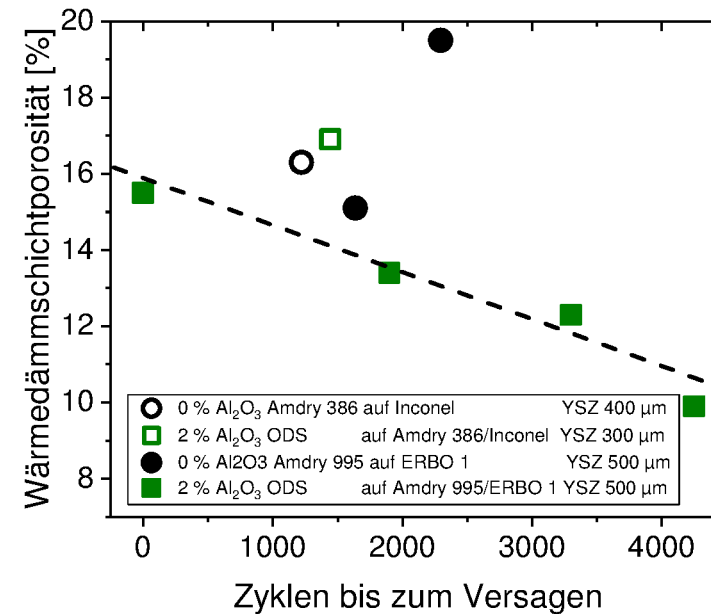


Abbildung 6.8: Porositäten der YSZ Wärmedämmschichten gegen die Zyklen bis zum Versagen von Wärmedämmschichtsystemen mit 2% ODS-Haftvermittlerschicht und herkömmlicher (0%) Haftvermittlerschicht auf unterschiedlichen Substratmaterialien und unterschiedlicher Wärmedämmschichtdicke [33]

Während der Zyklrierung können Phasenumwandlungen in der Wärmedämmschicht auftreten. Eine mögliche Phasenumwandlung für Yttrium teilstabilisiertes Zirkoniumoxid ist eine Umwandlung der tetragonalen Phase t' zur kubischen und tetragonalen Phase t bei Auslagerung bei hohen Temperaturen ($> 1200^\circ\text{C}$). Bei dem Abkühlen kann es zur Umwandlung der tetragonalen Phase t zur monoklinen Phase kommen [28, 45]. Durch die unterschiedlichen Dichten dieser Phasen können zusätzliche Spannungen im Wärmedämmschichtsystem auftreten, welche ein Versagen des Wärmedämmschichtsystems auslösen können. Ein von unterschiedlichen Veränderungen in der Wärmedämmschicht unabhängiges Versagen der Wärmedämmschichtsysteme kann durch zwei Erkenntnisse belegt werden. Erstens weisen alle Proben ein Probenversagen an der Wärmedämmschicht-Haftvermittlerschicht-Grenzfläche bzw. an der Oxidschicht auf. Wie zuvor erwähnt ist dabei nur geringfügige Spinellbildung und eine dicke Oxidschicht sowie lokales wiederholtes Reißen der Oxidschicht sichtbar. Dies lässt die Annahme eines Oxidationsinduzierten Versagens zu. Zweitens ist in der Wärmedämmschicht nach der thermischen Zyklrierung kein Anteil an monokliner Phase zu erkennen (Abbildung 6.9). Dies deutet auf eine ausreichend hohe Kühlrate und ausreichend kurze Heizzeiten während des Zyklrierens hin, womit eine Bildung der monoklinen Phase [35] und das damit verbundene Versagen des Wärmedämmschichtsystems innerhalb der Wärmedämmschicht weitgehend ausgeschlossen werden kann.

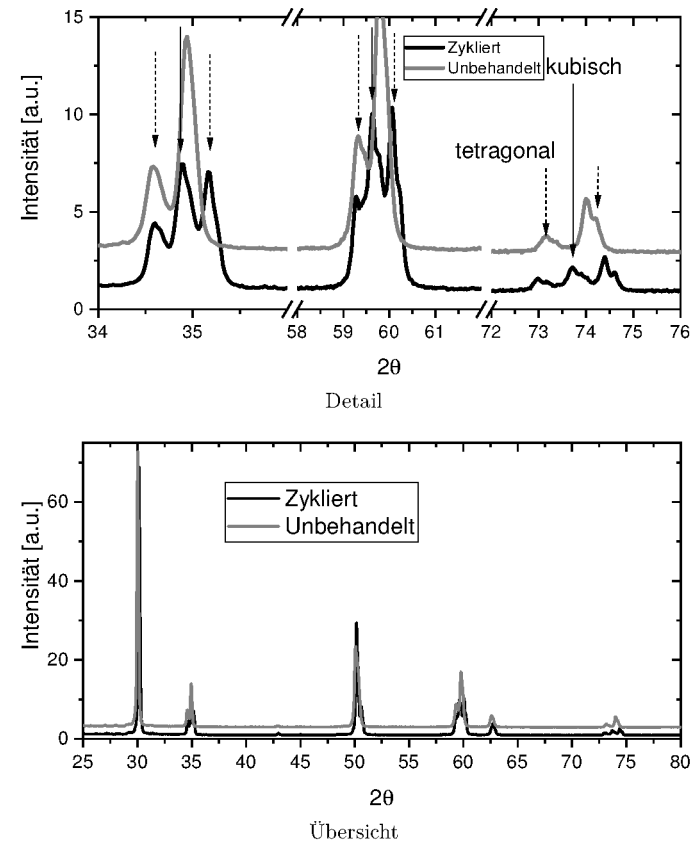


Abbildung 6.9: XRD-Diffraktogramme der Wärmedämmschicht eines unter 1400 °C bis zum Versagen zyklisierten YSZ Wärmedämmschichtsystems und eines unbehandelten Wärmedämmschichtsystems [33]

6.1.2 Einfluss der erhöhten Aluminiumoxidkonzentration (10 % und 30 %) der ODS-Haftvermittlerschicht

Wird die Aluminiumoxidkonzentration in der ODS-Haftvermittlerschicht erhöht treten, wie in Kapitel 5, mehrere Änderungen in den Materialeigenschaften auf. Die Effekte dieser variierenden Materialeigenschaften auf die Zyklierbeständigkeit der Wärmedämmschichtsysteme werden im Folgenden diskutiert. In Abbildung 6.10 sind neben den Zyklierbeständigkeiten von Wärmedämmschichtsystemen mit herkömmlichen einlagigen und doppellagigen 2 % ODS-Haftvermittlerschichten auch die Zyklierbeständigkeiten von Wärmedämmschichtsystemen mit 10 % und 30 % ODS-Haftvermittlerschichten dargestellt. Es ist eine Steigerung der Zyklierbeständigkeit für 10 % ODS-Wärmedämmschichtsysteme im Vergleich mit 2 % ODS-Wärmedämmschichtsystemen, jedoch eine wesentlich niedrigere Zyklierbeständigkeit von 30 % ODS-Wärmedämmschichtsystemen erkennbar. Eine Extrapolation des linearen Zusammenhangs zu 30 % ODS-Wärmedämmschichtsystemen ist, wie im weiteren Argumentationsverlauf erläutert wird, dabei nicht möglich.

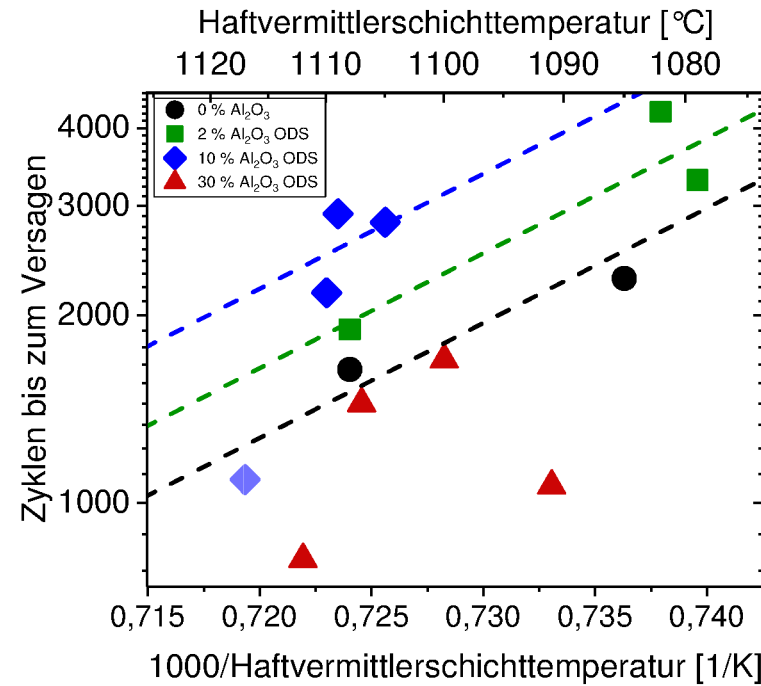


Abbildung 6.10: Zyklenzahl bis zum Versagen der Zyklierproben in Abhängigkeit von der inversen Temperatur der Haftvermittlerschicht (Arrhenius Darstellung) für Wärmedämmschichtsysteme mit 2 %, 10 %, 30 % ODS-Haftvermittlerschicht und herkömmlicher (0 %) Haftvermittlerschicht auf ERBO 1 Substrat und mit Amdry 995 Materialbasis [88]

2 % und 10 % ODS-Haftvermittlermaterialien weisen vergleichbare Oxidationseigenschaften auf, hingegen weist 10 % ODS-Haftvermittlermaterial eine höhere Zyklrierbeständigkeit auf. Damit steht die Ursache der Steigerung der Zyklrierbeständigkeit mit anderen Materialeigenschaften in Verbindung. Eine Ursache der Steigerung ist die Reduzierung des Wärmeausdehnungskoeffizienten der Haftvermittlerschicht. Hier wird die initiale Rissbildung an den Spitzen einer welligen Oxidschicht reduziert, da der Wärmeausdehnungskoeffizient des 10 % ODS-Haftvermittlermaterials näher an dem Wärmeausdehnungskoeffizienten der Wärmedämmschicht liegt als jener des 2 % ODS-Haftvermittlermaterials. Die damit verbundene spätere Rissverbindung zwischen den Rissen in den Tälern einer welligen Oxidschicht und den Rissen an den Spitzen dieser Oxidschicht führt zu einem späteren Ablösen der Wärmedämmschicht und damit zu einem späteren Versagen des Wärmedämmschichtsystems. Es ist möglich, dass dieser positive Effekt durch die etwas geringere Rauheit der 10 % ODS-Haftvermittlerschicht im Vergleich zu der 2 % ODS-Haftvermittlerschicht und der damit verbundenen schlechteren Anbindung der Wärmedämmschicht eingeschränkt wird. Ein nachträgliches Aufrauen der Haftvermittlerschicht ist vor allem für höhere Aluminiumoxidkonzentrationen aufgrund der hohen Kriechbeständigkeit dieses ODS-Haftvermittlermaterials nicht zu erwarten.

Dem Wärmeausdehnungskoeffizienten zur Folge müssten Wärmedämmschichtsysteme mit 30 % ODS-Haftvermittlerschichten eine weitere Steigerung der Zyklrierbeständig-

keit ermöglichen. Bei diesen Wärmedämmschichtsystemen kommt es jedoch aufgrund der schlechteren Oxidationseigenschaften des 30 % ODS-Haftvermittlermaterials zu einer wesentlich geringeren Zyklierbeständigkeit. Zusätzlich kann eine geringere Anbindung der Oxidschicht an die Wärmedämmschicht und schlechtere mechanische Eigenschaften der Oxidschicht, hervorgerufen durch einen zu geringeren Yttriumanteil in der Oxidschicht, ein Grund für diese niedrige Zyklierbeständigkeit sein. Ein Indiz für die schlechteren mechanischen Eigenschaften der Oxidschicht stellt hier das im Vergleich zu anderen Wärmedämmschichtsystemen frühe Versagen der 30 % ODS-Wärmedämmschichtsysteme dar, welches im Vergleich zu Oxidschichtdicken von langlebigeren Zyklierproben bei einer vergleichbaren oder dünneren Oxidschicht auftritt (Abbildung 6.11).

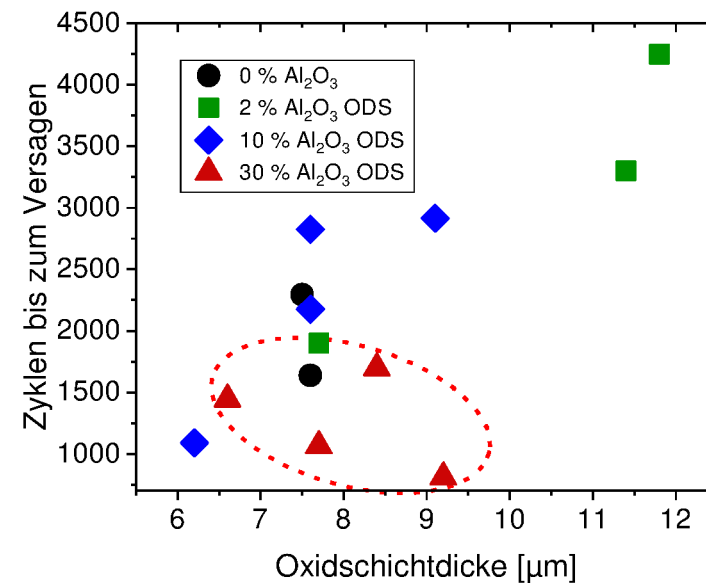


Abbildung 6.11: Zyklenzahl bis zum Versagen der Zyklierproben in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke für Wärmedämmschichtsysteme mit 2 %, 10 %, 30 % ODS-Haftvermittlerschicht und herkömmlicher (0 %) Haftvermittlerschicht auf ERBO 1 Substrat und mit Amdry 995 Materialbasis [88]

Des Weiteren führt der Einfluss des 30 % ODS-Haftvermittlermaterials auf das Spannungsfeld in dem Wärmedämmschichtsystem zu einer Verschiebung des Rissverlaufes. In Abbildung 6.12 ist ersichtlich, dass die Rissbildung für höhere Aluminiumoxidkonzentrationen im Haftvermittlermaterial in die Wärmedämmschicht hinein verschoben ist. Dies kann auch mit der bei 30 % ODS-Haftvermittlermaterial verstärkten lokalen Spinellbildung (Abbildung 6.12 Kasten unten rechts) in Zusammenhang stehen, welche lokal die Anbindung der Wärmedämmschicht verbessert und damit die Rissausbreitung in die Wärmedämmschicht hinein verschiebt, wobei die schnellere Oxidation des 30 % ODS-Haftvermittlermaterials trotz der lokalen besseren Verklammerung ein frühes Versagen des Wärmedämmschichtsystems hervorruft.

Der Einfluss des 30 % ODS-Haftvermittlermaterials auf das Spannungsfeld und das

Oxidwachstum in dem Wärmedämmschichtsystem wird auch Anhand von Rissbildung innerhalb der herkömmlichen Haftvermittlerschicht deutlich, welche nur für 30 % ODS-Wärmedämmschichtsysteme auftritt (Abbildung 6.12 Pfeile). Diese Rissbildung kann in Verbindung mit dem Unterschied der Wärmeausdehnungskoeffizienten von herkömmlichem, dem 30 % ODS-Haftvermittlermaterial und dem Substrat stehen.

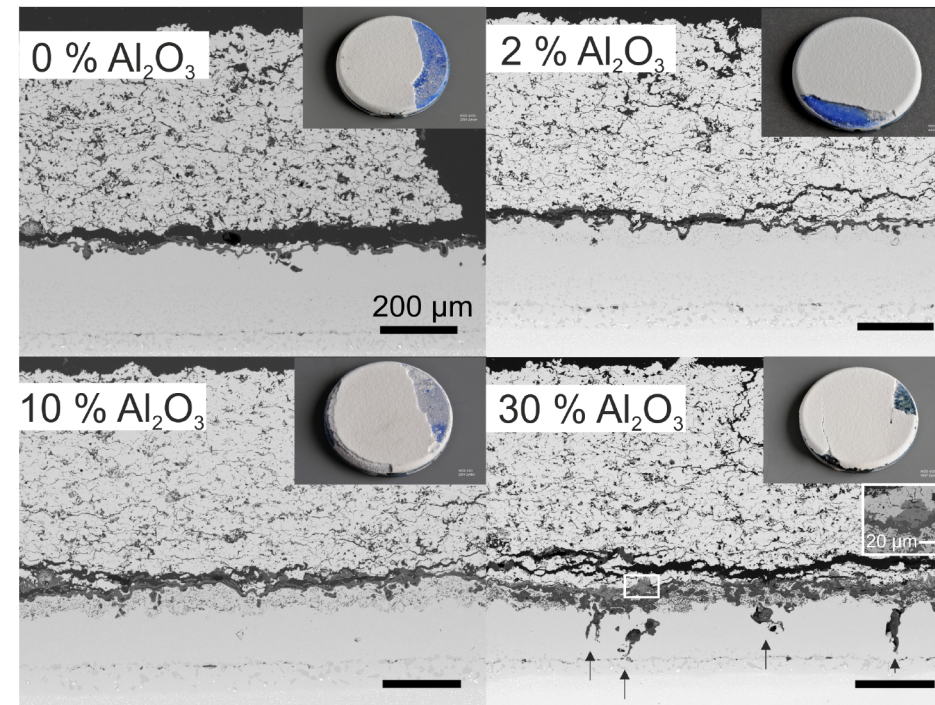


Abbildung 6.12: REM-Aufnahmen des Querschliffs und Draufsicht von Wärmedämmschichtsystemen mit 2 %, 10 %, 30 % ODS-Haftvermittlerschicht und herkömmlicher (0 %) Haftvermittlerschicht auf ERBO 1 Substrat und mit Amdry 995 Materialbasis nach thermischer Zyklierung bis zum Versagen [88]

Generell ist der Einfluss der ODS-Haftvermittlerschicht auf die Spannungen in der gesamten Haftvermittlerschicht gering, da das wesentlich dickere Substrat den Dehnungsverlauf vorgibt. Jedoch kann in Verbindung mit der Oberflächenstruktur und lokalem Spannungseinfluss Rissbildung vorkommen. So würde die herkömmliche Haftvermittlerschicht unter Zugspannung stehen, nachdem das Wärmedämmschichtsystem von einem spannungsfreien Zustand bei hohen Temperaturen abgekühlt wird und das Substrat sich langsamer zusammenzieht als die Haftvermittlerschicht. Bei einer welligen Grenzfläche zwischen ODS-Haftvermittlerschicht und herkömmlicher Haftvermittlerschicht kann der ebenfalls niedrige Wärmeausdehnungskoeffizient des 30 % ODS-Haftvermittlermaterials lokal Spannungen in die herkömmliche Haftvermittlerschicht einbringen. Mit diesen zusätzlichen Spannungen könnte es in Verbindung mit einer Art Schnür-Effekt zur Rissbildung innerhalb der herkömmlichen Haftvermittlerschicht kommen.

Gibt das Substrat die Dehnung vor steht die herkömmliche Haftvermittlerschicht durch

den im Vergleich zum Substrat und der ODS-Haftvermittlerschicht niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten bei dem Aufheizen des Wärmedämmschichtsystems unter Druckspannung. Diese Druckspannung kann (analog zu der Zugspannung der Wärmedämmschicht) bei hohen Temperaturen über zum Beispiel Kriechprozesse relaxieren. Bei Abkühlung dieses Schichtsystems steht die herkömmliche Haftvermittlerschicht unter Zugspannung, welche durch den niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Substrats und des 30 % ODS-Haftvermittlermaterials, hervorgerufen wird. Betrachtet man nun zusätzlich die wellige Grenzfläche zwischen herkömmlicher Haftvermittlerschicht und ODS-Haftvermittlerschicht zieht sich bei Abkühlung des Schichtsystems (nach Auslagerung bei hohen Temperaturen als spannungsfrei angenommen) die ODS-Haftvermittlerschicht weniger zusammen als die ihr unterliegende herkömmliche Haftvermittlerschicht. Durch diese geringere Dehnung können bei einer welligen (rauen) Haftvermittlerschicht in einem Wellental lokal zusätzliche Zugspannungen in der herkömmlichen Haftvermittlerschicht auftreten. An dieser Stelle ist erneut zu erwähnen, dass der niedrige Wärmeausdehnungskoeffizient der 30 % ODS-Haftvermittlerschicht nur geringfügig (nur lokal) Einfluss auf die Spannungszustände hat, da die Spannungszustände in dem gesamten Wärmedämmschichtsystem durch die Dehnung des verhältnismäßig dicken Substrats vorgegeben werden. Zusammen mit den durch das Substrat vorgegebenen Zugspannungen können in den Wellentälern mit einem Einschnüren der herkömmlichen Haftvermittlerschicht Risse in dieser entstehen.

Auch bei dem Vergleich von ODS-Wärmedämmschichtsystemen mit höheren Aluminiumoxidkonzentrationen wurde der Einfluss der Abweichungen durch Variationen in der Wärmedämmschicht minimiert. Die Porositäten weisen auch hier eine akzeptable Streuung auf (Abbildung 6.13). Hier sind erneut mögliche Abweichungen in den Porositäten durch Präparationsartefakte oder Variationen in der manuellen Schwellwertsetzung zu erwähnen.

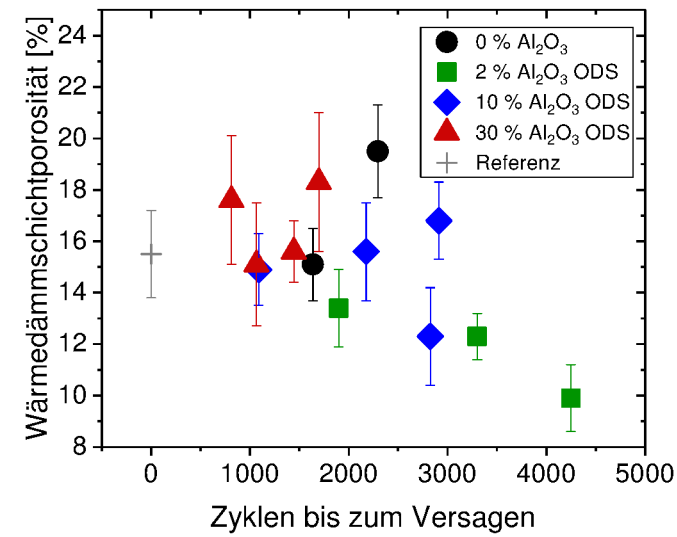


Abbildung 6.13: Porosität der Wärmedämmschicht nach thermischer Zyklierung in Abhängigkeit von der Zyklenzahl bis zum Versagen für Wärmedämmschichtsysteme mit 2 %, 10 %, 30 % ODS-Haftvermittlerschicht und herkömmlicher (0 %) Haftvermittlerschicht auf ERBO 1 Substrat und mit Amdry 995 Materialbasis [88]

Eine vollständig β -verarmte Haftvermittlerschicht kann zu Spinellbildung führen und damit das Versagen des Wärmedämmschichtsystems beschleunigen. Die Haftvermittlerschichten der thermisch zyklerten Wärmedämmschichtsysteme mit höheren Aluminiumoxidkonzentrationen sind nicht vollständig verarmt (Abbildung 6.14), wodurch der Einfluss auf das Versagen der Wärmedämmschichtsysteme trotz sichtbarer minimaler (2 % und 10 % ODS-Haftvermittlermaterial) und verstärkter (30 % ODS-Haftvermittlermaterial) lokaler Spinellbildung als nicht signifikant eingestuft werden kann.

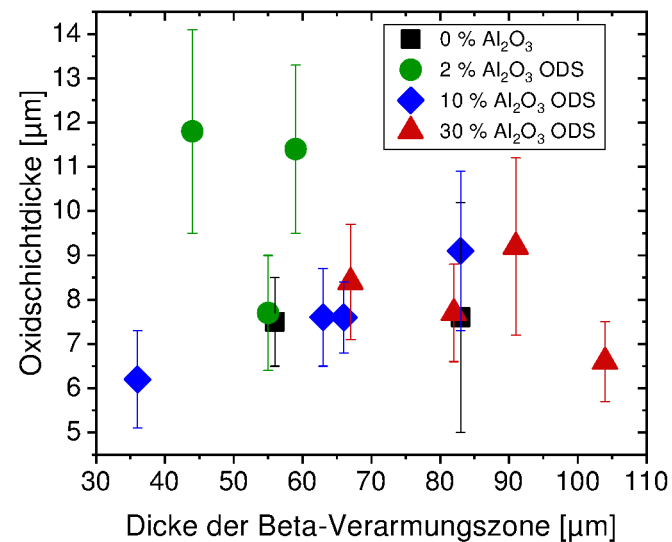


Abbildung 6.14: Oxidschichtdicke in Abhängigkeit von der Dicke der β -Verarmungszone für Wärmedämmschichtsysteme mit 2 %, 10 %, 30 % ODS-Haftvermittlerschicht und herkömmlicher (0 %) Haftvermittlerschicht auf ERBO 1 Substrat und mit Amdry 995 Materialbasis [88]

Für die zusätzliche Bestätigung der Ergebnisse aus den Brennerzyklierungen wurden je Aluminiumoxidkonzentration zwei Proben in Ofenzyklierversuchen bis zum Versagen zyklert. Die Ergebnisse (Tabelle 7.7) sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Bei isothermer Zyklisierung liegt ein anderes Spannungsfeld innerhalb des Wärmedämmschichtsystems vor. Bei der Brennerzyklisierung wird die Wärmedämmschicht aufgrund des Temperaturgradienten stärker erwärmt als die Haftvermittlerschicht. Damit wird der Einfluss des unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Wärmedämmschicht und Substrat eingeschränkt, da sich die Wärmedämmschicht mit niedrigerem Wärmeausdehnungskoeffizienten stärker erwärmt und damit vergleichbarer mit dem Substratmaterial dehnt. Auch wird, bedingt durch die Brennerflamme, die Mitte der Probe stärker erwärmt als der Rand der Zyklierprobe, wodurch das Spannungsfeld lokal beeinflusst ist.

Bei den Ofenzyklierversuchen treten diese Effekte nicht auf. Daher ist es nicht verwunderlich, dass auch die Art des Versagens einer ofenzyklierten Probe stark von der bei den Brennerzyklierungen abweichen kann. Ofenzyklrierproben weisen eine vollständige YSZ Ablösung an der TGO-YSZ-Grenzfläche auf (Abbildung 6.16). Teilweise sind auch Risse im Bereich nahe der TGO in das YSZ hinein sichtbar (Abbildung 6.17).

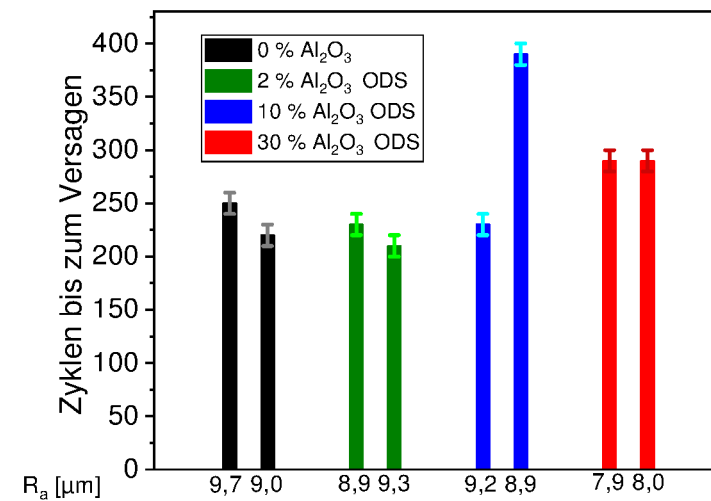


Abbildung 6.15: Zyklenzahl bis zum Versagen nach isothermer Zyklierung bei 1100 °C (2 h heizen 15 min kühlen) für Wärmedämmschichtsysteme mit herkömmlichen (0 %) und ODS-Haftvermittlerschichten mit unterschiedlichem (2 %, 10 % und 30 %) Aluminiumoxidkonzentration die mittlere Standardabweichung aller Probenpaare (40 Zyklen) entspricht dem Fehlerbalken der Zyklierungen



Abbildung 6.16: YSZ Wärmedämmschichtsystem mit 10 % ODS-Haftvermittlerschicht auf ERBO 1 Substrat und mit Amdry 995 Materialbasis nach Ofenzyklierung bei 1100 °C nach 230 Zyklen bei 2 h heizen 15 min kühlen (WDS4318 CV036)

Betrachtet man die isotherme Zyklierbeständigkeit der Wärmedämmschichtsysteme mit unterschiedlichen Aluminiumoxidkonzentrationen in der Haftvermittlerschicht, ist eine Steigerung der Zyklierbeständigkeit für 10 % und 30 % im Vergleich zu 2 % und 0 % sichtbar (Abbildung 6.15), wobei eine Steigerung für 10 % mit einer großen Abweichung der zwei Proben untereinander nicht genau definiert werden kann.

Die Wärmedämmschichtsysteme von 0 % und 2 % weisen eine vergleichbare Zyklierbeständigkeit jedoch unterschiedliche Oxidationseigenschaften auf. Dadurch erscheint der Einfluss der Oxidation auf die Zyklierbeständigkeit der Wärmedämmschichtsysteme geringer. Jedoch ist anzumerken, dass die Wärmedämmschichtsysteme mit 0 % bei einer wesentlich dickeren Oxidschicht versagen (Tabelle 7.7 im Anhang). Die Rauheit der Proben, mit dargestellt in Abbildung 6.15, könnte hier eine Rolle spielen. Diese Rauheit ist für die 0 % Proben leicht höher als jene der 2 % (Tabelle 7.7), wodurch eine bessere Verklammerung der Wärmedämmschicht und daher ein weiteres Oxidwachstum möglich sein könnte. Durch die verbesserte Verklammerung scheinen Zyklierbeständigkeit reduzierende Faktoren wie das Wachsen von Yttriumaluminaten in der TGO und die damit verbundene schnelle Oxidation ausgeglichen, sodass das 2 % ODS-Wärmedämmschichtsystem eine vergleichbare Zyklierbeständigkeit aufweist. Im Vergleich zu APS Wärmedämmschichtsystemen bleibt die erhöhte Rauheit für 2 % ODS-Haftvermittlerschichten und die damit verbundene Steigerung der Zyklierbeständigkeit dieser Wärmedämmschichtsysteme im Falle der Ofenzyklierproben aus, da für diese beiden 2 % Ofenzyklierproben ein anderes ODS-Pulver verwendet wurde als bei den Brennerzyklierproben.

Die Verwendung eines ODS-Pulvers mit einer anderen Siebfraktion (20-56 μm anstatt 36-56 μm) mit höherem Feinanteil kann hier die niedrigere und damit mit 0 % Material vergleichbare Rauheit hervorgerufen haben. Damit haben 0 % Haftvermittlerschichten im Falle der Ofenzyklierungsproben, wie erwähnt, eine leicht höhere Rauheit als 2 % Wärmedämmschichtsysteme. Die Rauheitswerte sind zusammen mit weiteren Probenparametern im Anhang Tabelle 7.7 aufgelistet.

Teile der Wärmedämmschicht von Wärmedämmschichtsystemen mit 10 % Haftvermittlerschicht haften noch an der TGO. Dieses Anhaften könnte durch eine lokal rauere Haftvermittlerschichtoberfläche auftreten. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die Bestimmung der TGO-Dicken durch dieses Anhaften fehlerbehaftet sein könnten, da ein nur kleiner Teil der TGO an der Haftvermittlerschicht zur Analyse der Schichtdicke anhand von SEM-Aufnahmen verbleibt.

Bei 30 % Haftvermittlerschichten ist anzunehmen, dass die Spinellbildung, lokal die Haftung der Wärmedämmschicht verstärkt und damit YSZ an der TGO verbleiben kann. Eine Haftung der Wärmedämmschicht ist hier immer an Stellen von Spinellbildung sichtbar (Abbildung 6.17). Diese Haftung scheint die Zahl der Zyklen bis zum Versagen des Wärmedämmschichtsystems trotz der schlechten Oxidationseigenschaften des 30 % ODS-Haftvermittlermaterials zu steigern.

Ein möglicher Einflussfaktor für die durch 10 % und 30 % ODS-Haftvermittlermaterial erhöhte Zyklierbeständigkeit ist der angepasste Wärmeausdehnungskoeffizient der Haftvermittlerschicht. Des weiteren könnte anhand der einen Ofenzyklierprobe mit 10 % ODS-Wärmedämmschichtsystem mit einer sehr hohen Zyklierbeständigkeit erneut der Einfluss der Oxidationsbeständigkeit des Haftvermittlermaterials auf die Zyklierbeständigkeit angenommen werden, da hier eine große Steigerung der Zyklierbeständigkeit vorliegt und dafür weitere Gründe (wie die langsamere Oxidation) wahrscheinlich sind. Im Zusammenhang damit ist zu erwähnen, dass die Messungen materialbedingt mit nur zwei Proben durchgeführt wurden und damit eine hohe Ungenauigkeit vorliegt, was die Ergebnisse in der Aussagekraft einschränkt.

Ein weiterer möglicher Zyklierbeständigkeit beeinflussender Faktor ist bei den Ofenzyklierungen die β -Verarmung der Haftvermittlerschicht. Die Ofenzyklierproben sind für 0 % fast vollständig und für höhere Aluminiumoxidkonzentrationen vollständig

verarmt (Abbildung 6.18). Bei 2 % und 10 % Aluminiumoxid in der Haftvermittlerschicht scheint diese Verarmung jedoch noch keine verstärkte Spinellbildung hervorzurufen (Abbildung 6.17), da keine Spinelle in/an der Oxidschicht sichtbar sind. Für 30 % ist die Spinellbildung und damit der Einfluss auf die Zyklrierbeständigkeit durch β -Verarmung nicht auszuschließen, da hier sowohl durch die Oxidation von 30 % ODS-Material als auch durch die vollständige β -Verarmung eine Spinellbildung auftreten kann. Es könnte möglich sein, dass bei einem größeren Aluminiumreservoir in der Haftvermittlerschicht noch eine weitere Steigerung der Ofenzyklrierbeständigkeit für 30 % ODS-Wärmedämmschichtsysteme erzielt werden kann.

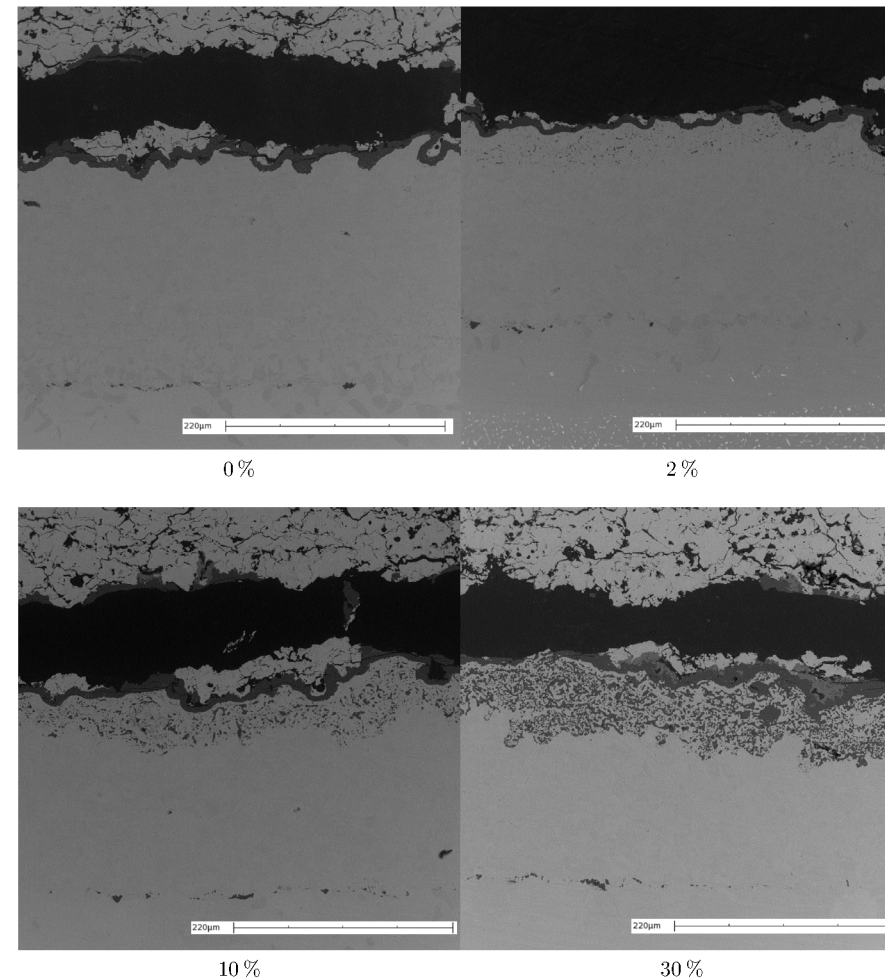


Abbildung 6.17: REM-Aufnahmen von isotherm zyklrierten Wärmedämmschichtsystemen mit 2 %, 10 %, 30 % ODS-Haftvermittlerschicht und herkömmlicher (0 %) Haftvermittlerschicht auf ERBO 1 Substrat und mit Amdry 995 Materialbasis, die Wärmedämmschicht wurde relativ zur Haftvermittlerschicht durch mögliches Verdrehen der vollständig abgelösten Wärmedämmschicht vor der Aufnahme bewegt

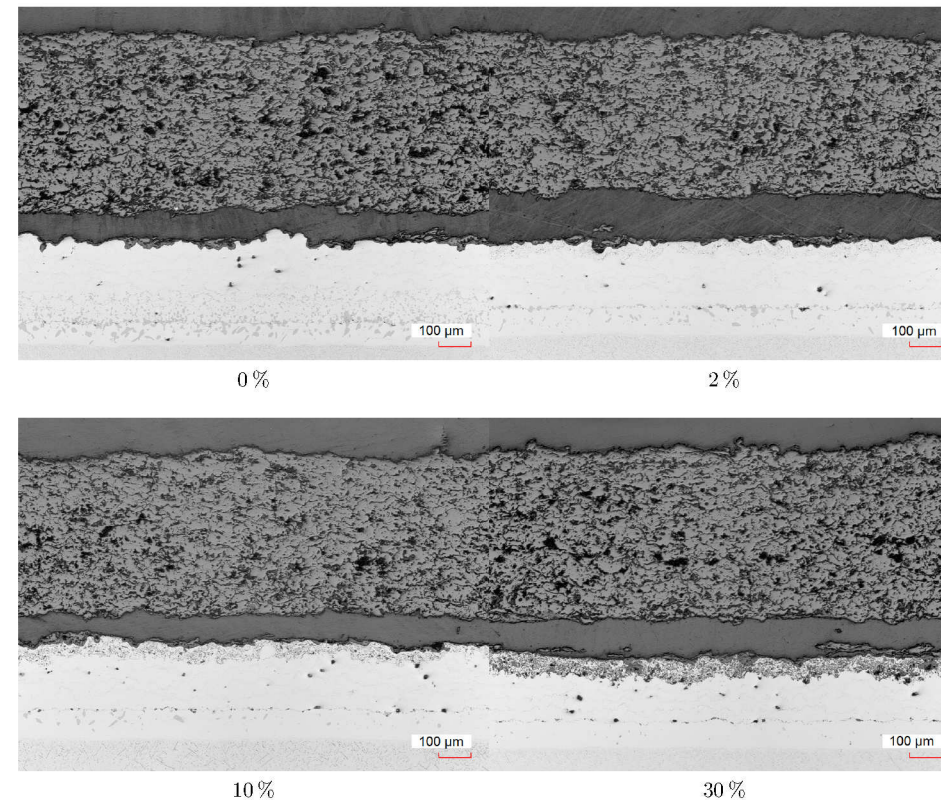


Abbildung 6.18: Lasermikroskop-Aufnahmen von isotherm zyklerten YSZ Wärmedämmschichtsystemen mit 2 %, 10 %, 30 % ODS-Haftvermittlerschicht und herkömmlicher (0 %) Haftvermittlerschicht auf ERBO 1 Substrat und mit Amdry 995 Materialbasis, die Wärmedämmschicht wurde relativ zur Haftvermittlerschicht durch mögliches Verdrehen der vollständig abgelösten Wärmedämmschicht vor der Aufnahme bewegt

6.2 Doppellagige GZO/YSZ Wärmedämmschicht

Bei einer aufgeteilten Wärmedämmschicht in Gadolinium-Zirkonat (GZO) und Yttrium teilstabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ) kann, neben dem Schichtversagen an/nahe der Oxidschicht, ein weiteres Schichtversagen an der GZO/YSZ-Grenzfläche auftreten. Ein Erklärungsansatz dafür ist die geringe Bruchzähigkeit von GZO. Wird das doppellagige Wärmedämmschichtsystem thermisch zyklert besitzt die gesamte Wärmedämmschicht bei dem Abkühlen eine bestimmte Energiefreisetzungsrate (Kapitel 2.2). Diese Energiefreisetzungsrate nimmt mit der Schichtdicke und damit mit größerer Entfernung von der Wärmedämmschichtoberfläche zu. Damit wird in dem Schichtsystem bei steigender Energiefreisetzungsrate der Wärmedämmschicht (durch zum Beispiel Alterung der Wärmedämmschicht durch Sintern) zuerst die niedrigere kritische Energiefreisetzungsrate des GZO (mit einer geringeren Bruchzähigkeit) überschritten. Damit tritt eine Delamination an der Grenzfläche zwischen YSZ und GZO auf.

Dieser Versagensmechanismus tritt verstärkt bei dichtem GZO auf, da eine dichte GZO Schicht (aufgrund des höheren E-Moduls) eine höhere Energiefreisetzungsrate hat [49].

Betrachtet man die auf ERBO 1 gespritzten doppelagigen Wärmedämmschichtsysteme ist ein Versagen an der Oxidschicht festzustellen (Abbildung 6.19). Daraus ist zu schließen, dass mit 15-28 % eine ausreichende Porosität des GZO vorhanden ist, um ein Versagen an dem YSZ/GZO Interface zu unterdrücken. Diese Porositätswerte liegen jedoch im Vergleich zu Literaturwerten, welche mittels Quecksilberporosimetrie (11,2 %) ermittelt wurden, weit über dem erwarteten Wert [43]. Im Fall von offenen Poren, wie sie in der Wärmedämmschicht vorliegen, ist Quecksilberporosimetrie im Vergleich zur Bildanalyse genauer. Daher könnten die hier vorliegenden Abweichungen möglicherweise durch die Bildanalyse hervorgerufenen worden sein. Mit dem Literaturwert ist die Porosität der GZO Schicht mit dem niedrigeren Wert von 15 % anzunehmen [43]. Ein Vergleich der doppelagigen Wärmedämmschichtsysteme in Verbindung mit der linearen Abhängigkeit der Zyklrierbeständigkeit in der Arrhenius Darstellung, ist mit einem Versagen an der Oxidschicht auch aussagekräftig (Abbildung 6.20).

Wärmedämmschichtsysteme mit einer doppelagigen Wärmedämmschicht können, wie in vorangegangenen Studien [15, 49, 108] beschrieben, eine höhere Zyklrierbeständigkeit aufweisen als jene mit einlagiger Wärmedämmschicht. Dies ist auch im Fall der doppelagigen Wärmedämmschichtsysteme auf ERBO 1 zu erkennen. Ein Vergleich der Zyklrierbeständigkeit von Wärmedämmschichtsystemen mit vergleichbaren doppelagigen Wärmedämmschichten aus vorangegangenen Studien auf Inconel 738 Substrat (Haftvermittlerschichttemperatur etwa 1066 °C Tabelle 7.6 [15]) enthält eine sehr deutliche Steigerung der Zyklrierbeständigkeit, sodass diese Systeme nicht in die Darstellung in Abbildung 6.20 aufgenommen wurden. Ein Vergleich der Zyklrierbeständigkeit mit einer Referenzprobe mit einer weiterentwickelten doppelagigen Wärmedämmschicht auf Inconel 738 zeigt immer noch einen deutlichen Anstieg der Zyklrierbeständigkeit. Dieser Anstieg zwischen Wärmedämmschichtsystemen auf ERBO 1 und Inconel 738 wird, ebenso wie bei den einlagigen YSZ Wärmedämmschichtsystemen, durch den niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten des Substratmaterials hervorgerufen.

Durch die Kombination von doppelagigen Wärmedämmschichten mit doppelagigen ODS-Haftvermittlerschichten konnte keine weitere Steigerung der Zyklrierbeständigkeit erzielt werden.

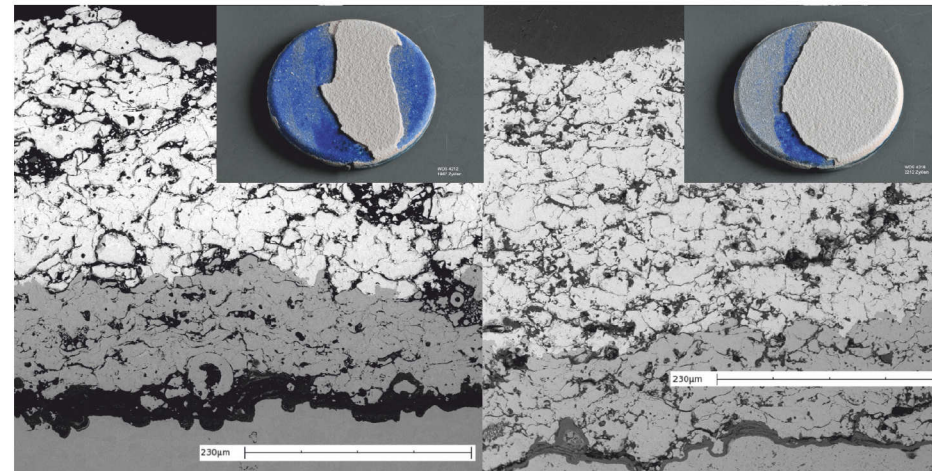


Abbildung 6.19: REM-Aufnahmen des Querschliffs und Draufsicht von doppellagigen YSZ/GZO Wärmedämmschichtsystemen mit herkömmlicher (links) und mit 2 % ODS-Haftvermittlerschicht (rechts) Haftvermittlerschicht auf ERBO 1 Substrat und mit Amdry 995 Materialbasis nach thermischer Zyklierung bis zum Versagen nach 1967 Zyklen (links WDS4212) beziehungsweise 2212 Zyklen (rechts WDS4218)

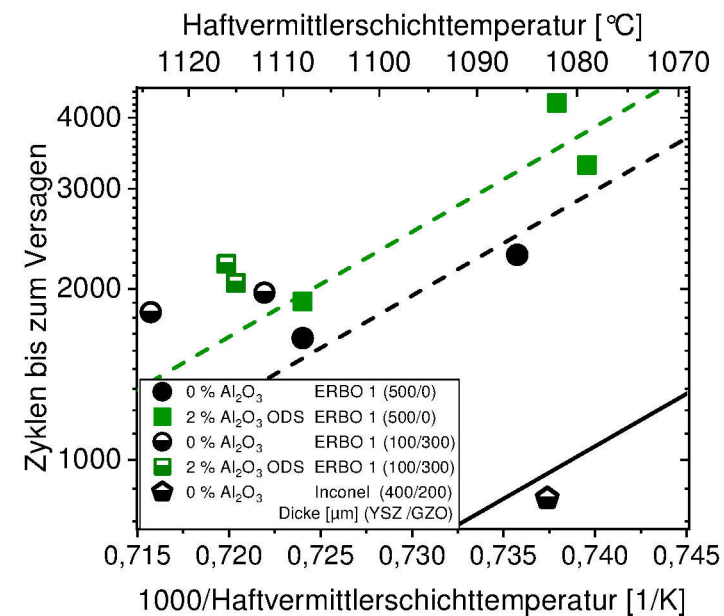


Abbildung 6.20: Zyklenzahl bis zum Versagen der Zyklierproben in Abhängigkeit von der inversen Temperatur der Haftvermittlerschicht (Arrhenius Darstellung) für Wärmedämmschichtsysteme mit 2 % ODS-Haftvermittlerschicht und herkömmlicher Haftvermittlerschicht und mit einlagigen YSZ oder mehrlagigen YSZ/GZO Wärmedämmschichten auf ERBO 1 Substrat und Amdry 9954 Materialbasis und zum Vergleich auf Inconel 738 und Amdry 386

6.3 Kolumnare YSZ Wärmedämmschichten

Es wurden Wärmedämmschichtsysteme mit kolumnarer Wärmedämmschicht mit 10 % und 30 % ODS-Haftvermittlermaterial hergestellt und thermisch zyklert. Betrachtet man die defekten Proben in der Draufsicht (Abbildung 6.21) und in den Querschliffen (Abbildung 6.22) ist zu erkennen, dass die SPS-Wärmedämmschichtsysteme auf ERBO 1 und Inconel 738 eine ähnliche Art des Versagens aufweisen wie kolumnare Wärmedämmschichtsysteme aus vorangegangenen Studien ohne ODS-Haftvermittlerschicht (Abbildung 7.7). So tritt, wie in den Querschliffen sichtbar, auch für die Wärmedämmschichtsysteme mit ODS-Haftvermittlerschicht eine Delamination in der Nähe der Oxidschicht auf.

Bei 10 % Wärmedämmschichtsystemen sind im Vergleich zu 30 % auch Risse in der Wärmedämmschicht sichtbar. Bei 10 % ist durch die längere Laufzeit auch ein Versagen in der Wärmedämmschicht möglich. Umgekehrt versagt das 30 % Wärmedämmschichtsystem durch die Oxidation so schnell, dass keine Risse in der Wärmedämmschicht auftreten.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass sich der Defekt von kolumnar strukturierten Wärmedämmschichtsystemen in der Draufsicht wesentlich von dem Defekt von nicht kolumnaren APS-Wärmedämmschichtsystemen unterscheidet. Während sich bei den APS-Wärmedämmschichtsystemen durch die thermische Zyklierung große Teile der Wärmedämmschicht vom Rand ausgehend ablösen, weisen kolumnar strukturierte Wärmedämmschichtsysteme meist mittig einen vergleichbar kleinen Bereich abgelöster Wärmedämmschicht auf. Die Verschiebung des Defekts der Wärmedämmschicht in die Mitte der Zyklrierprobe steht vermutlich in Zusammenhang mit der kolumnaren Strukturierung. Die kolumnare Strukturierung könnte eine erhöhte Toleranz der Wärmedämmschicht gegenüber den zusätzlichen Spannungen in dem abgerundeten Randbereich der Probe verursachen. Dadurch könnte sich der Beginn der Delamination in die Mitte der Probe verlagern. Für Wärmedämmschichtsysteme auf Inconel 738 Substrat ist die Delamination weniger ausgeprägt als für jene auf ERBO 1 Substrat. Das Versagen der Wärmedämmschichtsysteme mit nur geringfügiger Delamination wird von dem Brennerzyklrierstand zuverlässig über die Abweichungen in den Temperaturen detektiert. Bei Wärmedämmschichtsystemen auf ERBO 1 ist das Versagen neben den Abweichungen in der Temperaturmessung auch durch die Sichtprüfung erkennbar.

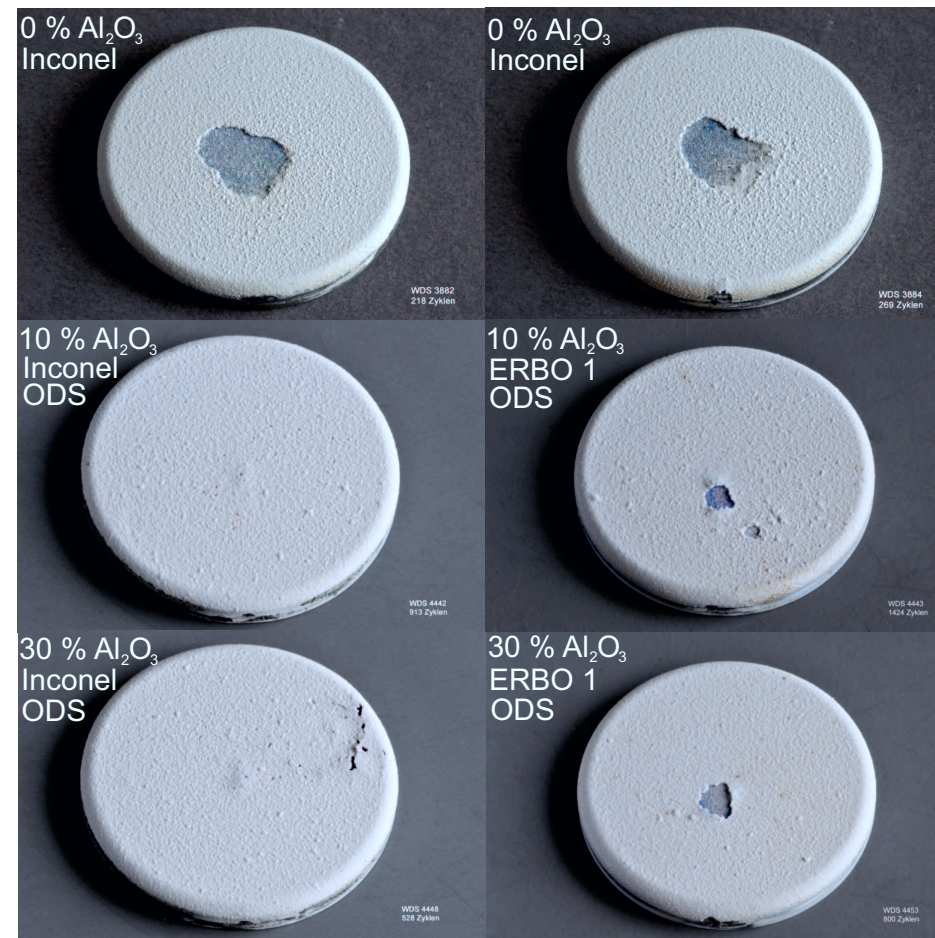


Abbildung 6.21: Bilder der bis zum Versagen zyklerten Wärmedämmschichtsysteme mit kolumnaren Wärmedämmschichten, 10 % (mittig) und 30 % (unten) ODS-Haftvermittlerschichten auf ERBO 1 Substrat und Amdry 995 Materialbasis und mit herkömmlicher Amdry 995 Haftvermittlerschicht (0 % oben) auf Inconel 738 Substrat

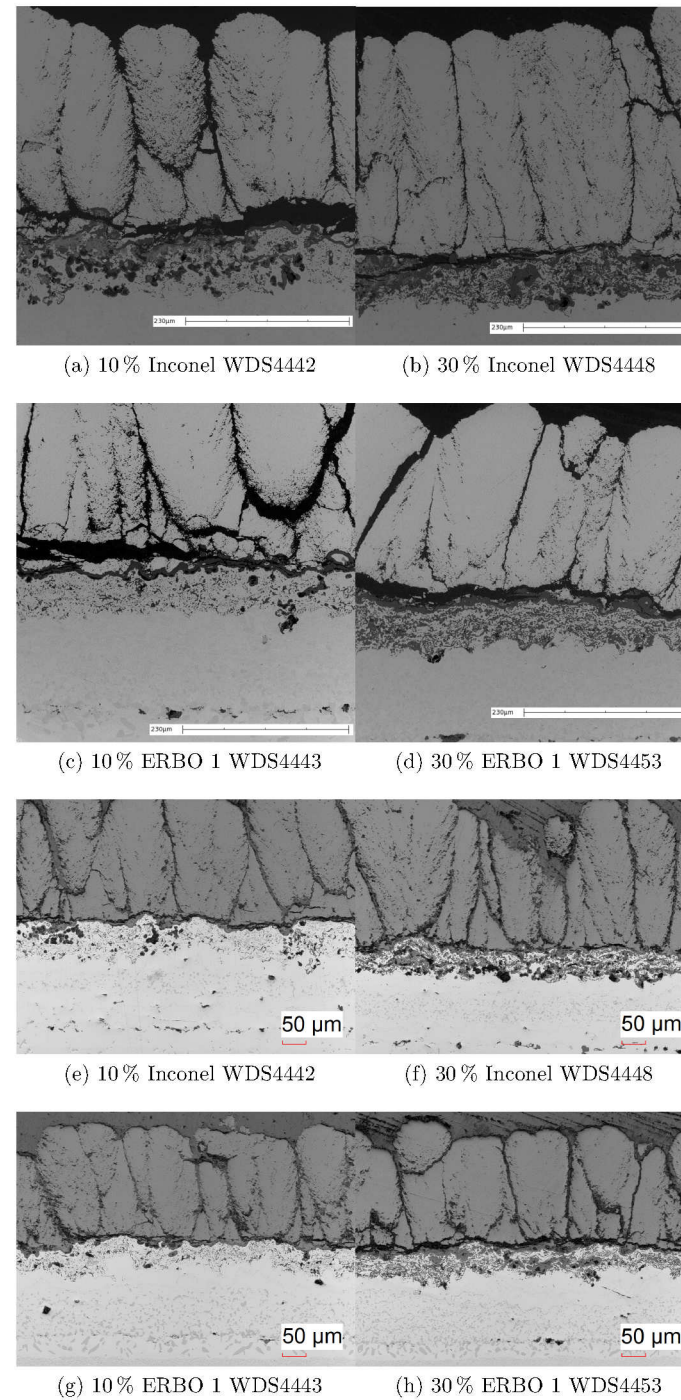


Abbildung 6.22: REM-Aufnahmen a-d) und Lasermikroskop-Aufnahmen e-h) von bis zum Versagen zyklerten kolumnaren (10 % und 30 %) ODS-Wärmedämmschichtsystemen auf Inconel 738 und ERBO 1 Substrat und Amdry 995 Materialbasis

Durch die Delamination an der Wärmedämmschicht-Oxidschicht-Grenzfläche wird ein oxidationsbestimmtes Versagen und damit ein Vergleich der Zyklierbeständigkeit anhand des Arrheniusplots möglich. Die Zyklierergebnisse in Abhängigkeit von der Haftvermittlerschichttemperatur sind in Abbildung 6.23 zusammen mit den Zyklierbeständigkeiten von Referenzproben mit kolumnaren Wärmedämmschichtsystemen [16] und APS-Wärmedämmschichtsystemen auf Inconel 738 und ERBO 1 dargestellt. Es ist analog zu APS-Wärmedämmschichtsystemen eine Steigerung der Zyklierbeständigkeit durch den Einsatz von ODS-Haftvermittlerschichten sowohl für Wärmedämmschichtsysteme auf ERBO 1 als auch auf Inconel 738 erkennbar. Diese Steigerung ist wie bei den APS-Wärmedämmschichtsystemen auf die erhöhte Oxidationsbeständigkeit und den reduzierten Wärmeausdehnungskoeffizienten der Haftvermittlerschicht zurückzuführen. Erneut liegt die Zyklierbeständigkeit von Wärmedämmschichtsystemen auf Inconel 738 aufgrund des höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten von Inconel 738 unter jener von ERBO 1. Erstmals konnte mit 10 % ODS-Wärmedämmschichtsystemen auf Inconel eine Zyklierbeständigkeit über jener von nicht kolumnaren APS-Wärmedämmschichtsystemen mit herkömmlichen Haftvermittlerschichten erzielt werden.

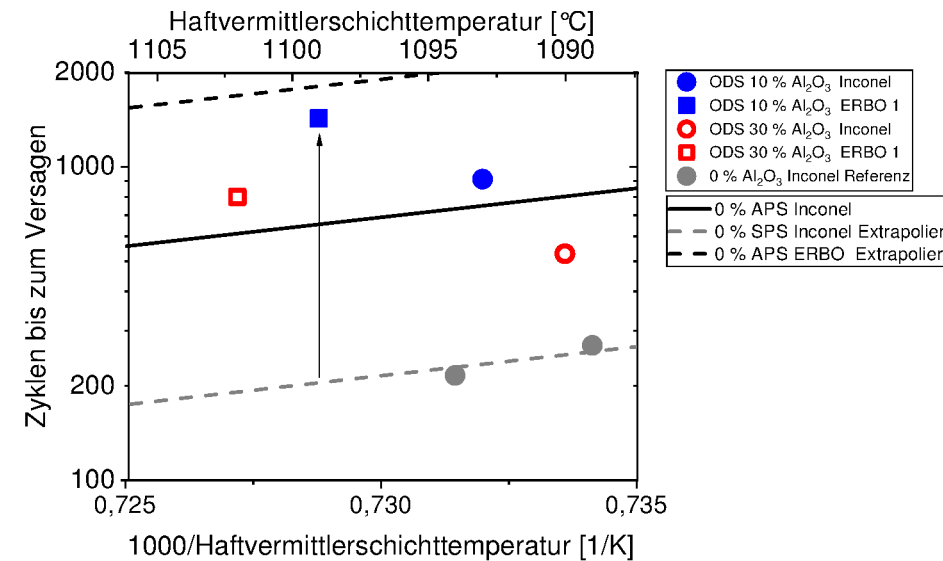


Abbildung 6.23: Zyklenzahl bis zum Versagen der Zyklierproben mit kolumnarer Wärmedämmschicht in Abhängigkeit von der inversen Temperatur der Haftvermittlerschicht (Arrhenius Darstellung) für Wärmedämmschichtsysteme mit herkömmlichen (Sample(s) O aus [16, 86]) sowie 10 % und 30 % ODS-Haftvermittlerschichten, Temperaturabhängigkeit (Linie) von nicht kolumnaren APS-Wärmedämmschichtsystemen mit herkömmlicher Haftvermittlerschicht auf Inconel 738 Substrat (0 % APS Inconel 738) entnommen aus [20] und die Extrapolation dieser temperaturabhängigen Zyklierbeständigkeit zu Sample(s) O (gestrichelte Linie grau) und zur Zyklierbeständigkeit von nicht kolumnaren APS-Wärmedämmschichtsystemen auf ERBO 1 aus [33] (gestrichelte Linie schwarz)

Bei der Betrachtung der Zyklrierbeständigkeit von kolumnaren ODS-Wärmedämmschichtsystemen ist auffällig, dass auch für 30 % die Zyklrierbeständigkeit im Vergleich zu herkömmlichen Haftvermittlerschichten deutlich gesteigert werden konnte. Diese ähnliche Steigerung der Zyklrierbeständigkeit steht im Kontrast zu den Befunden an nicht kolumnaren Wärmedämmschichtsystemen, bei denen die verstärkte Oxidation des 30 % ODS-Haftvermittlermaterials eine im Vergleich zu herkömmlichen und anderen ODS-Wärmedämmschichtsystemen schlechtere Zyklrierbeständigkeit hervorruft. Dieser Unterschied kann im Zusammenhang mit dem Einfluss der kolumnaren Struktur auf die Spannungen im Wärmedämmschichtsystem stehen.

Die auftretende lokale Delamination und die hohen Zyklrierbeständigkeiten (von ODS-Wärmedämmschichtsystemen) lassen darauf schließen, dass lokale Einflüsse auf die Spannungen im Wärmedämmschichtsystem, zum Beispiel der Effekt des niedrigen Ausdehnungskoeffizienten an der Wärmedämmschicht-Haftvermittlerschicht-Grenzfläche, einen verstärkten Effekt haben, da Spannungen durch die vertikale Trennung der Säulen schlechter übertragen werden können. Daher ist der Einfluss des reduzierten Wärmeausdehnungskoeffizienten der Haftvermittlerschicht deutlich stärker als bei den herkömmlichen nicht kolumnaren APS-Wärmedämmschichtsystemen. So ist anzunehmen, dass trotz der geringeren Oxidationsbeständigkeit unter anderem aufgrund des niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten des 30 % ODS-Haftvermittlermaterials eine vergleichbar hohe Zyklrierbeständigkeit der 30 % ODS-Wärmedämmschichtsysteme vorliegt.

Im Gegensatz dazu ist für APS Wärmedämmschichtsysteme anzunehmen, dass die Spannungsweiterleitung durch die Wärmedämmschicht dazu beiträgt, dass eine Rissbildung unter flachem Winkel in die Wärmedämmschicht hinein möglich ist und dadurch der lokale Effekt des Wärmeausdehnungskoeffizienten an der Wärmedämmschicht-Haftvermittlerschicht-Grenzfläche abgeschwächt wird.

Die niedrigere Zyklrierbeständigkeit von 30 % ODS-Wärmedämmschichtsystemen verglichen mit 10 % ODS-Wärmedämmschichtsystemen, kann durch die schnelle Oxidation des 30 % ODS-Haftvermittlermaterials hervorgerufen worden sein. So haben Wärmedämmschichtsysteme mit 10 % ODS-Haftvermittlerschichten die höchste Zyklrierbeständigkeit, da 10 % ODS-Material eine signifikant langsamere Oxidation aufweist als 30 % ODS-Haftvermittlermaterial. Hier scheint die bessere Oxidation dem im Vergleich zu 30 % etwas weniger angepassten Wärmeausdehnungskoeffizienten beziehungsweise den damit verbundenen Effekten zu überwiegen.

Anhand der vergleichbar geringen Dicke der Verarmungszone ist zu erkennen, dass noch eine weitere Steigerung der Zyklrierbeständigkeit und eine damit verknüpfte weitere Aluminiumoxidbildung möglich ist, da die Haftvermittlerschichten noch nicht vollständig β -Verarmt sind. Folglich liegen die Oxidschichtdicken (Tabelle 7.6) der kolumnaren Wärmedämmschichtsysteme noch unter jenen von nicht kolumnaren Wärmedämmschichtsystemen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Wärmedämmschichtsysteme bestehen aus einer keramischen Wärmedämmschicht auf einer metallischen Haftvermittlerschicht und werden zum Schutz von Bauteilen vor hohen Temperaturen sowie Oxidation und Korrosion eingesetzt. Spannungen im Schichtsystem auch aufgrund der Oxidation der Haftvermittlerschicht tragen, neben vielen weiteren Faktoren, wesentlich zum Versagen dieser Wärmedämmschichtsysteme bei. Eingesetzt zum Beispiel auf Gasturbinenschaufeln können belastbarere Wärmedämmschichtsysteme eine Steigerung der Energieumwandlungseffizienz und eine Reduktion der Wartungsintervalle der Gasturbine ermöglichen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden aluminiumoxiddispersionsverstärkte Haftvermittlermaterialien für den Einsatz in Wärmedämmschichtsystemen auf Superlegierungen weiterentwickelt und charakterisiert. Auch wurde die Zyklierbeständigkeit von Wärmedämmschichtsystemen mit diesen weiterentwickelten Haftvermittlerschichten in Zusammenhang mit den Materialparametern der Haftvermittlerschicht evaluiert.

Der grundlegende Ansatz dieser Arbeit zur Weiterentwicklung der Haftvermittlerschichten liegt in der Anpassung des Wärmeausdehnungskoeffizienten der oberen dünnen oxiddispersionsverstärkten Haftvermittlerschicht an den Wärmeausdehnungskoeffizienten der keramischen Wärmedämmschicht. Die damit verbundene Reduktion der durch thermische Zyklierung hervorgerufenen Spannungen an der rauen Grenzfläche zwischen Haftvermittlerschicht und Wärmedämmschicht führt zu einer erhöhten Zyklierbeständigkeit der Wärmedämmschichtsysteme. Die Oxidationsbeständigkeit der mit 2-30 Gew. % Aluminiumoxid oxiddispersionsverstärkten Haftvermittlermaterialien hat ebenfalls Einfluss auf die Zyklierbeständigkeit der Wärmedämmschichtsysteme.

Zur Herstellung der Materialpulver und Haftvermittlerschichten wurden oxiddispersionsverstärkte Haftvermittlermaterialien durch mehrere Hochenergie-Mahlgänge mit je nach Aluminiumoxidkonzentration angepassten Mahlparametern und mit einem nutzbaren Pulveranteil von 36-48 Gew. % (bei einer Siebfraktion von 20-56 μm) hergestellt. Für höhere Aluminiumoxidkonzentrationen nimmt die Abnutzung der Mahlkammer sowie der Feinanteil des Pulvers zu. Das Materialpulver mit höheren Aluminiumoxidkonzentrationen kann mit nur geringfügigen Änderungen mit gängigen Beschichtungsparametern verarbeitet werden. Dabei haben oxiddispersionsverstärkte Haftvermittlermaterialien im Vergleich zu herkömmlichen Haftvermittlermaterialien eine maximal 10 % geringere Auftragseffizienz. Die homogene und feine Aluminiumoxidverteilung in den Pulverpartikeln ist auf die Schicht übertragbar. Der Wärmeausdehnungskoeffizient des ODS-Haftvermittlermaterials konnte durch Beimischung von 30 Gew. % Aluminiumoxid um 16 % gesenkt werden.

Eine erhöhte Oxidationsbeständigkeit von ODS-Haftvermittlermaterialien liegt, wie aus der Literatur bekannt, bei 2 % Aluminiumoxid vor. Bei 10 % Aluminiumoxid ist die Oxidationsbeständigkeit vergleichbar, wobei 30 % zu einer wesentlich geringeren Oxidationsbeständigkeit führt. Das Oxidationsverhalten hängt mit der für die Oxidschichtbildung zur Verfügung stehenden Yttriumkonzentration sowie deren Abhängigkeit von der Aluminiumoxidkonzentration in der Haftvermittlerschicht zusammen. Durch eine mögliche Reaktion von Aluminiumoxid mit dem Yttrium in der Haftvermittlerschicht ist für 30 % Aluminiumoxid die Reaktion des Aluminiumoxids mit dem Yttrium in der Haftvermittlerschicht so ausgeprägt, dass die Yttriumkonzentration zu gering ist, um die positiven Effekte von Yttrium auf den Korngrenzen der Oxidschicht aufrecht zu erhalten. Tritt der Effekt nicht ein, führen feinere Körner der Oxidschicht, eine erhöhte Sauerstoffdiffusion entlang der Oxidschichtkorngrenzen und zusätzliche Spinellbildung zu einer niedrigeren Oxidationsbeständigkeit von 30 % ODS-Haftvermittlermaterial. Bei 2 % und 10 % ist noch eine ausreichende Yttriumkonzentration vorhanden. Damit kann der positive Effekt von Yttrium, auch „Reactive element effect“ genannt, eine vergleichbar gute Oxidationsbeständigkeit der beiden ODS-Haftvermittlermaterialien gegenüber herkömmlichem Haftvermittlermaterial hervorrufen. Die Zyklierbeständigkeiten der Wärmedämmschichtsysteme mit standardisierten Yttrium teilstabilisierten Zirkoniumoxid Wärmedämmschichten, unterschiedlichen doppelagigen oxiddispersionsverstärkten Haftvermittlerschichten und herkömmlichen einlagigen Haftvermittlerschichten wurden in einem Brennerzyklierstand ermittelt. Die Zyklierbeständigkeiten sind abhängig von der Aluminiumoxidkonzentration in der Haftvermittlerschicht. In Bezug auf die Materialeigenschaften des Haftvermittlermaterials ist die Zyklierbeständigkeit im Wesentlichen von der Oxidationsbeständigkeit und dem Wärmeausdehnungskoeffizienten des Haftvermittlermaterials abhängig. Damit ist eine erfolgreiche Reduktion der Spannungen an der rauen Grenzfläche zwischen Haftvermittlerschicht und Wärmedämmschicht durch Anpassen des Wärmeausdehnungskoeffizienten zu erkennen. Zusätzliche Einflussparameter sind eine erhöhte Oberflächenrauheit des Haftvermittlermaterials. Für die in der Literatur bekannten 2 % ODS-Wärmedämmschichtsysteme konnte eine erhöhte Rauheit der Haftvermittlerschicht als auch die verbesserten Oxidationseigenschaften der Haftvermittlerschicht als leistungssteigernde Faktoren identifiziert werden.

Bei der Steigerung der Aluminiumoxidkonzentration in dem ODS-Haftvermittlermaterial weisen Wärmedämmschichtsysteme mit ODS-Haftvermittlerschichten mit 10 % Aluminiumoxid die höchste Zyklierbeständigkeit auf und können bei 1400 °C Oberflächentemperatur und 1050 °C Haftvermittlerschichttemperatur über 4000 Zyklen standhalten. Dies kann auf einen reduzierten Wärmeausdehnungskoeffizienten sowie eine erhöhte Oxidationsbeständigkeit des ODS-Haftvermittlermaterials zurückgeführt werden.

Der Einsatz von ODS-Haftvermittlermaterialien mit einer Aluminiumoxidkonzentration von 30 Gew. % führt vor allem durch die wesentlich schlechteren Oxidationseigenschaften im Vergleich zu den 2 % und 10 % ODS-Haftvermittlermaterialien zu einer geringeren Zyklierbeständigkeit.

Bei Kombination des ODS-Haftvermittlermaterials mit einer doppelagigen Wärmedämmschicht aus Yttrium teilstabilisiertem Zirkoniumoxid und Gadolinium-Zirkonat kann keine Steigerung der Zyklierbeständigkeit durch die Verwendung von ODS-Haftvermittlermaterial mit 2 % Aluminiumoxid im Vergleich zu herkömmlichen Haftvermittlerschichten erzielt werden. Wärmedämmschichtsysteme mit einer doppelagigen

Wärmedämmschicht weisen, wie in vorangegangenen Studien und in dieser Arbeit erwiesen, eine im Vergleich zu Wärmedämmschichtsystemen mit einlagigen YSZ Wärmedämmschichten erhöhte Zyklierbeständigkeit auf.

Vielversprechend ist die Kombination von ODS-Haftvermittlermaterialien mit kolumnaren YSZ Wärmedämmschichten. Wärmedämmschichtsysteme mit dieser Schichtkombination haben, verglichen mit vorangegangenen Wärmedämmschichtsystemen auf herkömmlichen Haftvermittlerschichten, eine wesentlich höhere Zyklierbeständigkeit. Der Wärmeausdehnungskoeffizient des ODS-Haftvermittlermaterials scheint verglichen mit nicht kolumnaren APS-Wärmedämmschichtsystemen einen verstärkten Einfluss auf die Zyklierbeständigkeit von kolumnaren SPS-Wärmedämmschichtsystemen aufzuweisen.

Zu weiteren Materialparametern des ODS-Haftvermittlermaterials ist zu erwähnen, dass mit steigender Aluminiumoxidkonzentration eine zunehmende jedoch für 10 % Aluminiumoxid niedrigere Verschleißbeständigkeit des Haftvermittlerschichtmaterials vorliegt. Die Verschleißbeständigkeit konnte mit der Ausbildung eines „Glaze“-Films zwischen Reibwerkzeug und Probenoberfläche und dem Eintrag von Aluminiumoxid in diesen „Glaze“-Film in Verbindung gesetzt werden.

Die Forschungsarbeiten dieser Arbeit fanden im Rahmen des Teilprojekts B6 des Sonderforschungsbereichs Transregio 103 statt, wodurch die Wärmedämmschichtsysteme auf einer einkristallinen Superlegierung ERBO 1 auf ihre Zyklierbeständigkeit analysiert wurden. Dieses Material bietet, verglichen mit dem Material vorangegangener Studien, Inconel 738, einen niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten, wodurch im Vergleich höhere Zyklierbeständigkeiten der Wärmedämmschichtsysteme erzielt wurden.

Eine weitere Steigerung der Zyklierbeständigkeit über die Zyklierbeständigkeit der Wärmedämmschichtsysteme der vorliegenden Arbeit hinaus, könnte mit einer doppel-lagigen Wärmedämmschicht bestehend aus einer kolumnaren Gadolinium-Zirkonat-Schicht auf einer selbstheilenden Yttrium teilstabilisierten Zirkoniumoxid-Schicht und einer 10 % ODS-Haftvermittlerschicht möglich sein. Auch könnte ein Haftvermittlermaterial mit einer noch höheren Yttriumkonzentration verarbeitet werden, womit auch bei 30 % ODS-Haftvermittlermaterial genügend Yttrium für die Korngrenzen der Oxidschicht und damit eine gute Oxidationsbeständigkeit zu erwarten wäre. Mit einer zu 2 % und 10 % vergleichbaren Oxidationsbeständigkeit des 30 % ODS-Haftvermittlermaterials könnte der niedrigere Wärmeausdehnungskoeffizient dieses Haftvermittlermaterials die Zyklierbeständigkeit noch weiter erhöhen.

Weitere Studien an Wärmedämmschichtsystemen mit ODS-Haftvermittlerschichten und kolumnaren Wärmedämmschichten sind im Projekt T5, einer Fortführung des Projektes B6 des Sonderforschungsbereichs Transregio 103, in Kooperation mit Industriepartnern geplant.

Anhang

Ergänzende Tabellen:

Tabelle 7.1: Chemische Zusammensetzungen der Substratmaterialien und eines (neben Tabelle 4.3) herkömmlichen Haftvermittlermaterials

Bez./Quelle	Ni	Co	Cr	W	Re	Mo	Al	Ti
CMSX-4/ [11]	bal.	9,6	6,5	6,4	3	0,6	5,6	1
ERBO 1/ [12]	bal.	9	6,5	6	3	0,6	5,6	1
Inconel 738 LC/ [7]	bal.	8,5	16	2,6	-	1,75	3,4	3,4
Amdry 386 [8]	bal	22,2	16,7	-	-	-	13	-
	Ta	Hf	C	Nb	O			
CMSX-4/ [11]	6,5	0,1	-	-	-			
ERBO 1/ [12]	6,5	-	-	-	-			
Inconel 738 LC/ [7]	1,75	-	0,11	0,6	-			
Amdry 386 [8]	-	0,29	-	-	-			

Tabelle 7.2: Chemische Zusammensetzung der Wärmedämmschichtmaterialpulver entnommen aus interner Dokumentation bestimmt mit Analysemethoden wie in Tabelle 4.3

Pulver	Al	Ca	Fe	Gd	Hf	La
GZO 365H	<0,01	<0,01	<0,01	52,1	0,70	<0,01
YSZ 412 M	<0,01	<40,01	<0,01	<0,01	1,44	<0,01
	Mg	Si	Ti	Y	Zr	O
GZO 365H	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	28,6	18,1
YSZ 412 M	<0,01	0,02	0,06	5,9	65,9	25,4

Tabelle 7.3: Probengeometrien der 3-Punkt Biegeversuche gemessen mit Mikrometerschraube

Probe	Länge [mm]	Breite [mm]	Höhe [mm]
CV048 Probe 3 0 %	24,977	2,975	0,451
CV052 Probe 3 2 %	24,976	2,969	0,462
CV056 Probe 3 10 %	25,986	2,963	0,438
CV060 Probe 5 30 %	25,050	2,941	0,478

Tabelle 7.4: Dokumentation der Suspensionsplasmaspritzläufe für die Zyklierproben mit kolumnar strukturiertem YSZ; mit „*“ versehende Proben für Brennerzyklisierung, mit „**“ zum Vergleich mit Dapeng sample O [16, 86], Förderrate=FR gemittelt über den Beschichtungszeitraum, Protokoll Nummer(X)=A-19-00X-A3, HS= Haftvermittlerschicht, SUB=Substrat, Abw.= Abweichung

Probe []	WDS Nr. []	Substrat (ODS-Schicht) []	Über- gänge []	Protokoll X (FR [g/min])	Bemerkungen []	Gew. [g]	Dicke [µm]	R _a HS [µm]
CV095**	4442	Inconel (10 %)	200	5(28,1)	lief durch	0,91	290	8,4
CV096*	4443	ERBO (10 %)	200	5(28,1)	lief durch	0,80	260	8,0
CV097*	4444	ERBO (10 %)	200	5(28,1)	lief durch	0,89	293	8,3
CV098	4445	ERBO (10 %)	170	6(27,5)	stop nach 170 (Abw. FR)	0,70	243	8,0
CV099	4446	ERBO (10 %)	170	6(27,5)	stop nach 170 (Abw. FR)	0,63	232	8,2
CV100	4447	ERBO (10 %)	200	4(25,8)	lief durch	0,85	265	7,8
CV101 **	4448	Inconel (30 %)	50+200	2 u.3(12,1;29,7)	50 Zyklen wenig	1,05	352	7,4
CV102	4449	ERBO (30 %)	50+200	2 u.3(12,1;29,7)	FR, dann	0,91	324	7,4
CV103	4450	ERBO (30 %)	50+200	2 u.3(12,1;29,7)	200 normal	1,00	358	7,4
CV104*	4451	ERBO (30 %)	~ 3 +200	1 u. 4(25,8)	nach 3 abgefallen dann 200	0,75	257	7,3
CV105	4452	ERBO (30 %)	149	1(29,4)	stop nach 149 (Abw. FR)	0,64	244	7,4
CV106*	4453	ERBO (30 %)	200	4(25,8)	lief durch	0,82	242	7,3
CV107	-	Inconel F36 (-)	149	1(29,4)	stop nach 149 (Abw. FR)	-	292	(2-3 SUB)
CV108	-	Inconel F36 (-)	170	6(27,5)	stop nach 170 (Abw. FR)	-	302	(2-3 SUB)

Tabelle 7.5: Spritzeffizienz und Pulververbrauch gemessen/errechnet anhand Pulverförderergewicht vor/nach dem Beschichtungsvorgang und Schichtgewicht (nach Effizienz_{ohne Mäander} = $\frac{m_{Schicht}}{m_{Vor}-m_{Nach}}$ mit m_{Schicht} = Schichtgewicht, m_{Vor}= Gewicht des Pulverförderers vor der Beschichtung, m_{Nach}= Gewicht des Pulverförderers nach der Beschichtung), Dicke gemessen mit Schieblehre (keine Mäanderbewegung, Pulververbrauch= m_{Vor} – m_{Nach}), X=Anzahl des linearen Überstreifens der Probenmitte (Stahl Block 200 mm breit), Spritzläufe V18-125-128-F4: CV85-89

Pulver	Effizienz [% (µm pro N.)]	Schicht- gewicht [g]	Pulver- verbrauch [g]	Schicht- dicke [mm]	Über- streifen X []
0%	26 (14)	63	242	2,100	150
2%	23 (9,7)	53	231	1,2	180
10%	25 (10,2)	51	205	1,8	180
30%	28 (11,1)	48	168	2	180

Tabelle 7.6: Daten der Thermozyklrierproben getestet bei 1400°C Oberflächentemperatur (kolumnar bei 1300 °C) IN=Inconel 738, SUB=Substrat, [A]= Quelle Wärmedämmschicht-Archiv, „*“= ermittelt über Bildanalyse von Querschliffen nach thermischer Zyklierung, HS= Haftvermittlerschicht=Amdry 995, kursive Werte entsprechen Amdry 386 Schichten, kol.= kolumnar

Probe (WDS Nr.) Substrat Bezeich- nung	β -Ver- armungs- zone TGO-HS [µm]*	Zyklen bis zum Ver- sagen []	Oxid- schicht- dicke (TGO) [µm]*	ODS- Haftver- mittler- schicht- dicke [µm]*	Haft- ver- mittler- schicht- dicke [µm]*	Rau- heit R _a HS [µm]	Wärme- dämm- schicht- dicke [µm]*	Haftver- mittler- schicht- temper- atur [° C]*	GZO- schicht Poro- sität (Dicke)* [%]([µm])	YSZ- schicht- Poro- sität (Dicke)* [%]([µm])
0% (4309) ERBO 1 CV027	83±7	1673	7,6±2,6	-	170±60	9,4	578±6	1108	-	15,1± 1,5
0% (4310) ERBO 1 CV028	56±2	2294	7,5±1	-	238±4	9,4	534±6	1085	-	19,5± 1,8
0% (3644) IN [A]	<i>27,1±1,6 (20,0±0,8)</i>	1193	10,9±1,7	0	<i>134±6</i>		405±26	1090	-	
0% (3627) IN [A]	<i>25,1±0,6 (22,1±2,1)</i>	1284	9,3±1,2	0	<i>125±6</i>		400±50	1091	-	
0% (3628) IN738 [A]	<i>22,4 ±1,2 (23,6±1,4)</i>	985	8,2±0,7	0	<i>132±6</i>		386±24	1089	-	
2% (4213) ERBO 1 CV008	55±13	1899	7,7± 1,3	45±6	147±7	9,9	507±12	1108	-	13,4± 1,5
2% (4214) ERBO 1 CV009	59±9	3300	11,4± 1,9	44±4	126±6	9,9	533±8	1077	-	12,3± 0,9
2% (4215) ERBO 1 CV010	44±9	4249	11,8±2,1	43±4	162±4	10,2	511±6	1082	-	9,9± 1,3
2% (2048) IN [14]	<i>19,9±2,8 (22,1±1,4)</i>	1445	5,1±1,0	55±7	<i>111±8</i>	8,3	324±14	1100	-	
2% (2049) IN [14]	<i>0 (16,4±1,7)</i>	791	4,6±0,22	59±13	<i>116±6</i>	9,1	323±14	1100	-	
10% (4319) ERBO 1 CV037	63±7	2825	7,6±1,1	54±6	136±7	9,0	581±11	1105	-	12,3± 1,9
10% (4321) ERBO 1 CV039	83±4	2914	9,1±1,8	55±5	130±11	8,9	557±11	1109	-	16,8± 1,5
10% (4322) ERBO 1 CV040	36±7	1089	6,2±1,1	50±5	143±8	8,8	560±7	1118	-	14,9± 1,4
10% (4320) ERBO 1 CV038	44±9	2176	7,6±0,8	56±9	149±8	9	576±4	1111	-	15,6± 1,9
30% (4326) ERBO 1 CV044	104±6	1445	6,6±0,9	60±6	135±12	8,0	564±9	1107	-	15,6± 1,2
30% (4328) ERBO 1 CV046	67±18	1697	8,4±1,3	44±8	134±12	8	551±12	1100	-	22,9± 2,2
30% (4329) ERBO 1 CV047	82±11	1065	7,7±1,1	46±9	137±11	7,7	566±13	1088	-	15,1± 2,4
30% (4327) ERBO 1 CV045	91±27	812	9,2±2,0	54±4	143±8	8	556±6	1111	-	11,4± 0,6
0% (4212) ERBO 1 CV007	100±5	1967	7,8±1,1	-	199±13	8,4	419±12	1118	22,3± 1,8 (261± 17)	20,3± 2,1 117±8
0% (4211) ERBO 1 CV006	89±10	1818	8,7±1,1	-	188±6	8,2	426±26	1123	15,5± 1,7 (286± 13)	19± 3 (136±7)
2% (4217) ERBO 1 CV012	-	2047	5,8±0,5	49±7	137±6	10	434±40	1115	16± 3 (260± 22)	13,2± 1,8 (125±11)
2% (4218) ERBO 1 CV013	53±7	2212	7,7±0,8	50 ±6	121±7	10	409±7	1116	28± 3 (274± 14)	26± 6 (110±7)
0% (3570) IN [A]	-	855	-	-	-	-	(~ 600)	1083	(~ 200)	(~ 400)
0% (2532) IN [15]	-	1602				-	(~ 400)	1066	(~ 300)	(~ 100)
10% (4442) IN CV095	63±7	913	4,8±0,7	66±11	143±9	8,3	271±21	1093	-	- kol.
10% (4443) ERBO 1 CV096	104±6	1424	5,2±0,6	48±8	128±5	8,0	233±12	1099	-	- kol.
30% (4448) IN738 CV101	100±5	528	4,8±0,4	58±5	145±4	7,4	303±18	1090	-	- kol.
30% (4453) ERBO 1 CV106	89±10	800	5,3±0,6	56±6	131±6	7,4	234±12	1102	-	- kol.
0% (3882) IN [16, 86] Sample O1	-	218	-	-	~200	-	289	1094	-	- kol.
0% (3884) IN [16, 86] Sample O2	-	269	-	-	~200	-	317	1089	-	- kol.

Tabelle 7.7: Daten der isotherm zyklerten Wärmedämmschichtsysteme mit 10 % und 30 % Haftvermittlerschicht und herkömmlicher (0 %) Haftvermittlerschicht), „*“= ermittelt über Bildanalyse von Querschliffen nach thermischer Zyklierung, HS= Haftvermittlerschicht

Proben (WDS Nr.) Substrat	β -Ver- armungs- zone TGO-HS	Zyklen bis zum Ver- sagen []	Oxid- schicht- dicke [μm]*	ODS- Haftver- mittler- schicht- dicke [μm]*	Haft- ver- mittler- schicht- dicke [μm]*	Rau- heit R_a HS [μm]	Wärme- dämm- schicht- dicke [μm]*	Halte- temperatur (2 h heizen, 15 min kühlen RT) [°C]	YSZ- schicht- poro- sität [%]*
0% (4306) ERBO 1 CV024	155±4	250	9,9±0,8	-	228±12	9,7	556±11	1100	21
0% (4305) ERBO 1 CV023	153±13	220	8,7±1,2	-	179±5	9,0	565±13	1100	22
2% (4313) ERBO 1 CV031	154 vollständig	210	7,3±1,1	39±3	168±11	9,3	499±13	1100	22
2 % (4312) ERBO 1 CV030	136 vollständig	230	7,2±0,7	39±4	136±5	8,9	541±8	1100	21
10% (4318) ERBO 1 CV036	146 vollständig	230	8,6±0,9	66±11	148±7	9,2	504±4	1100	18
10% (4317) ERBO 1 CV035	136 vollständig	390	7,6±0,8	44±5	136±8	8,9	559±13	1100	24
30% (4325) ERBO 1 CV043	138 vollständig	290	10±1,2	66±11	143±9	7,9	539±1	1100	18
30% (4324) ERBO 1 CV042	129 vollständig	290	12,5±1,3	53±5	129±7	8,0	557±6	1100	24

Tabelle 7.8: Mahlgänge 2% Aluminiumoxid ODS-Haftvermittlermaterial T= Mahldauer, V= Kammergröße, Dreh= Drehzahl, T_{aus}= Ausmahldauer, m_{aus}= ausgemahlene Pulvermenge, Δ = Differenz zur eingegebenen Pulvermenge, V=Mahlkammervolumen, D_x= Partikelgrößenverteilung, Q= Querschleiff

Mahlvorgang CVODS	T [h]	V [Liter]	Dreh [UpM]	T _{aus} [h]	m _{aus} [g]	Δ [g]	D ₁₀ [μm]	D ₅₀ [μm]	D ₉₀ [μm]	Q
1	6	1	870	0,25	91,3	29,3				
2	6	1	870	0,25	141,4	-20,8				
3	6	1	870	0,25	165,3	-44,7	19,5	49,9	109,9	✓
4	6	1	870	0,25	119,9	0,7				
5	6	1	870	0,25	125	-4,4				
6	6	1	870	0,25	127,4	-6,8				
7	6	1	870	0,25	117,6	3	28	60	112	✓
8	6	1	870	0,25	118,8	1,8				
9	6	1	870	0,25	126,2	-5,6				
10	6	1	870	0,25	136,4	-15,8				
11	6	1	870	0,25	117,1	3,5				
12	6	1	870	0,25	116,9	3,7	24	55,4	105,5	✓
13	6	1	870	0,25	126,1	-5,5				
14	6	1	870	0,25	124,4	-3,8	19,1	43	75,2	✓
15	6	1	870	0,25	129,8	-9,2				
16	6	1	870	0,5	216,8	-96,2	15,9	42,7	84,7	✓
16					Mess-	ung 2:	17,4	48,5	104,3	
17	6	1	870	0,66	73,4	47,2				
18	6	1	870	0,58	115,1	5,5				
19	6	1	870	0,5	112,8	7,8				
20	6	1	870	1	177,6	-57				
Reinigung										
21	6	1	870	1	115,8	4,8				
22	6	1	870	1	118,4	2,2				
23	6	1	870	1	115,8	4,8	17,9	47,3	120,3	✓
24	6	1	870	1	115,5	5,1				
25	6	1	870	1	114,1	6,5				
26	6	1	870	1	137,9	-17,3				
27	6	1	870	1	113,0	7,6				
28	6	1	870	0,8	110,6	10				
29	6	1	870	1	118,6	2				
30	6	1	870	1	129,8	-9,2				
31	6	1	870	1	115,5	5,1				
32	6	1	870	1	132,7	-12,1				
33	6	1	870	1	117,0	3,6	15,9	36,2	75,4	✓
34	6	1	870	0,8	101	19,6				
35	6	1	870	1	125,1	-4,5				
36	6	1	870	1	137,1	-16,5				
37	6	1	870	0,83	108,6	12,0				
38	6	1	870	1	117,5	3,1				
39	6	1	870	1	130,0	-19,4				
40	6	1	870	1	110,2	10,4				
41	6	1	870	1	117,1	3,5	25,7	64,3	152,4	✓
42	6	1	870	1	129,0	-8,4				
43	6	1	870	0,9	128,9	-8,3				
44	6	1	870	0,93	124,5	-3,9	17,5	64,3	100,7	
45	6	1	870	1	122	-1,4				
46	6	1	870	1	122,5	-1,9				
47	6	1	870	0,83	115,9	8,7				

Tabelle 7.9: Mahlgänge 10 % Aluminiumoxid ODS-Haftvermittlermaterial T= Mahldauer, V= Kammergröße, Dreh= Drehzahl, T_{aus}= Ausmahldauer, m_{aus}= ausgemahlene Pulvermenge, Δ = Differenz zur eingegebenen Pulvermenge, V=Mahlkammervolumen, Dreh_x= Partikelgrößenverteilung, Q= Querschliff

Mahlvorgang CVIDS	T [h]	V [Liter]	D [UpM]	T _{aus} [h]	m _{aus} [g]	Δ [g]	D ₁₀ [μm]	D ₅₀ [μm]	D ₉₀ [μm]	Q
48	4	1	870	1	100,0	20				
49	4	1	870	1	116,9	3,1	16,9	55,4	333	✓
50	4	1	870	0,75	109,3	10,7				
51	4	1	870	1		127,5				
52	4	1	870	1	122,4	-2,4	16	46,4	151,2	
53	4	1	870	1	115,5	4,5				
54	4	1	870	1	124,9	-4,9				
55	4	1	870	1	124,2	-4,2				
56	4	1	870	1	126,0	-6				
57	4	1	870	1	113,4	6,6				
58	4	1	870	1	127,1	-7,1	15,3	42	129,5	
59	4	1	870	1	112,3	7,7				
60	4	1	870	0,87	106,8	13,2	15,7	47,3	220	✓
61	4	1	870	1,3	149,9	-29,9				
62	4	1	870	1	104,4	15,6				
63	4	1	870	1	112,4	7,6				
64	4	1	870	1	128,4	-8,4	15,8	45,5	47,9	
65	4	1	870	1	120,4	-0,4				
66	4	1	870	1	121,8	-1,8				
67	4	1	870	1	116,1	3,9				
68	4	1	870	1	115,5	4,5				
69	4	1	870	1	116,3	3,7				
70	4	1	870	1	121,3	-1,3	15,6	47,9	145,9	✓
71	4	1	870	1	132,0	-12				
72	4	1	870	1	108,4	11,6				
73	4	1	870	1	118,5	1,5				
74	4	1	870	1	124,6	-4,6				
75	4	1	870	1	116,4	3,6				
76	4	1	870	1	116,8	3,2				
77	4	1	870	1	125	-5				
78	4	1	870	1	119,5	0,5				
79	4	1	870	1	118,7	1,3				
80	4	1	870	0,91	112,0	8	16,2	43,2	105,83	✓
81	4	1	870	1	128,9	-8,9				
82	4	1	870	1	116,6	3,4				
83	4	1	870	1	118,8	1,4				
84	4	1	870	1	117,9	2,1				
85	4	1	870	1	120,5	-0,5				

Tabelle 7.10: Mahlgänge 30 % Aluminiumoxid ODS-Haftvermittlermaterial T= Mahldauer, V= Kammergröße, Dreh= Drehzahl, T_{aus}= Ausmahldauer, m_{aus}= ausgemahlene Pulvermenge, Δ = Differenz zur eingegebenen Pulvermenge, V=Mahlkammervolumen, D_x= Partikelgrößenverteilung, Q= Querschleiff

Mahlvorgang CVODS	T [h]	V [Liter]	Dreh [UpM]	T _{aus} [h]	m _{aus} [g]	Δ [g]	D ₁₀ [μm]	D ₅₀ [μm]	D ₉₀ [μm]	Q
86	4	1	870	1	158,3	-38,3				
87	4	1	870	1	123,8	-3,8	7,2	18,5	58,4	✓
88	6	1	870	1	105,4	14,6	1,9	19,4	50,3	✓
89	7	1	870	0,91	127,2	-7,2	1,8	16,2	44,4	✓
90	8	1	870	1	152,9	-32,9	7,3	16,8	49	✓
91	4	1	870	1	139,8	-19,8				
92	4	1	870	1	118,0	2				
94	4	1	870	1	122,0	-2				
95	4	1	870	1	121,6	-1,6				
96	4	1	870	1	121,5	-1,5				
97	4	1	870	1	122,5	-2,5				
98	4	0,5	1600	2	158,3	-38,3				
99	4	0,5	1600	2	123,8	-3,8	7,2	18,5	58,4	✓
100	4	0,5	1600	2	105,4	14,6	1,9	19,4	50,3	✓
101	4	0,5	1600	2	127,2	-7,2	1,8	16,2	44,4	✓
102	4	0,5	1600	2	152,9	-32,9	7,3	16,8	49	✓
103	4	0,5	1600	2	139,8	-19,8				
104	4	0,5	1600	2	118,0	2				
105	4	0,5	1600	2	121,5	-1,5				
106	4	1	870	1	122,0	-2				
107	4	1	870	1	121,6	-1,6				
108	4	1	1600	1	121,5	-1,5				
109	4	1	1600	1	122,5	-2,5				
110	4	1	1600	1	125,3	-5,3				
111	4	1	1600	1,1	125,7	-5,7				
112	4	1	1600	1,8	126,2	-6,2				
113	4	1	1600	1	122,2	-2,2				
114	4	1	1600	1	123,6	-3,6				
115	4	1	1600	1	99,3	20,7				
116	4	1	1600	1	142,4	-22,7				
117	4	1	1600	1	127,6	-7,6	7,9	17,8	51,5	✓
118	4	1	1600	1	114,4	5,6				
119	4	1	1600	1	128,1	-8,1				
120	4	1	1600	1	117,2	2,8				
121	4	1	1600	1	112	8				
122	4	1	1600	1	118,9	1,1				
123	4	1	1600	1	113,3	6,7				
124	4	1	1600	1	118,8	1,2				
125	4	1	1600	1	117,9	2,1				
126	4	1	1600	1	111,7	8,3				
127	4	1	1600	1	69,3	50,7				

Pro

Tabelle 7.11: Siebvorgänge der ODS-Haftvermittlermaterialpulver für 2 %, 10 % und 30 % Aluminiumoxid, m_{vorher} = Gesamtmasse der Pulvercharge vorher, m_{XX} = Masse der Siebfraction XX beziehungsweise Pulververlust durch den Siebvorgang, Eff. = Effizienz $\hat{=}$ Masse der nutzbaren Pulverfraction/Pulvergesamtmasse der Pulvercharge

Siebvorgang/ Mahlvorgänge	Dauer [h](Reinigung)	m_{vorher} [g]	$m_{>56\text{ }\mu\text{m}}$ [g]	$m_{>36-56\text{ }\mu\text{m}}$ [g]	$m_{<36\text{ }\mu\text{m}}$ [g]	m_{Verlust} [g]	Eff. [%]
2 %							
1/20-16	1,5(0)	678,2	218,9	211,5	241,6	6,2	31
2/15-9	1,5(0)	857,7	336,8	341,0	176,9	3	40
			$m_{>56\text{ }\mu\text{m}}$	$m_{>20-56\text{ }\mu\text{m}}$	$m_{<20\text{ }\mu\text{m}}$		
3/8-2	1,5(0)	902,2	565,9	278,1	56	2,2	31
4/8-2	2,5 (0)	900,0	408	419	1,6	1,16	46
5/23-34	3,75(0)	1402,6	883,8	441,0	72,8	5	31
6/35-47	3,5(0)	1562,9	933,1	511,8	114,1	3,9	33
10 %							
7/49-58	6,3 (0)	1179,3	541,8	509,4	125,3	2,8	43
8/59-72	5,25(0)	1644,3	1042,8	507,7	86	7,8	31
9/73-85	6 (0)	1546,1	1113,8	404,1	18,8	9,4	26
16/73-85V2	1 (1)	1536,7	731,4	693,2	97,1	15	45
30 %							
10/86-93	4,5 (0)	822,6	742,5	77,7	1,6	0,8	9
11/86-93	3,5 (0)	821,8	544,4	249,2	23,8	4,4	30
12/108-116	2,8 (0)	1099,3	95,2	770,1	231	3	70
13/108-116	3(1)	1096,3	95,2	691,3	307,3	2,5	63
14/108-116	1(1)	1099,3	95,2	655,9	340,6	2,1	59
15/108-116	1(1)	1099,3	95,2	640,0	355,0	1,5	58
17/117-127	4(3)	1222,3	95,2	640,0	355,0	1,5	58

Ergänzende Abbildungen:

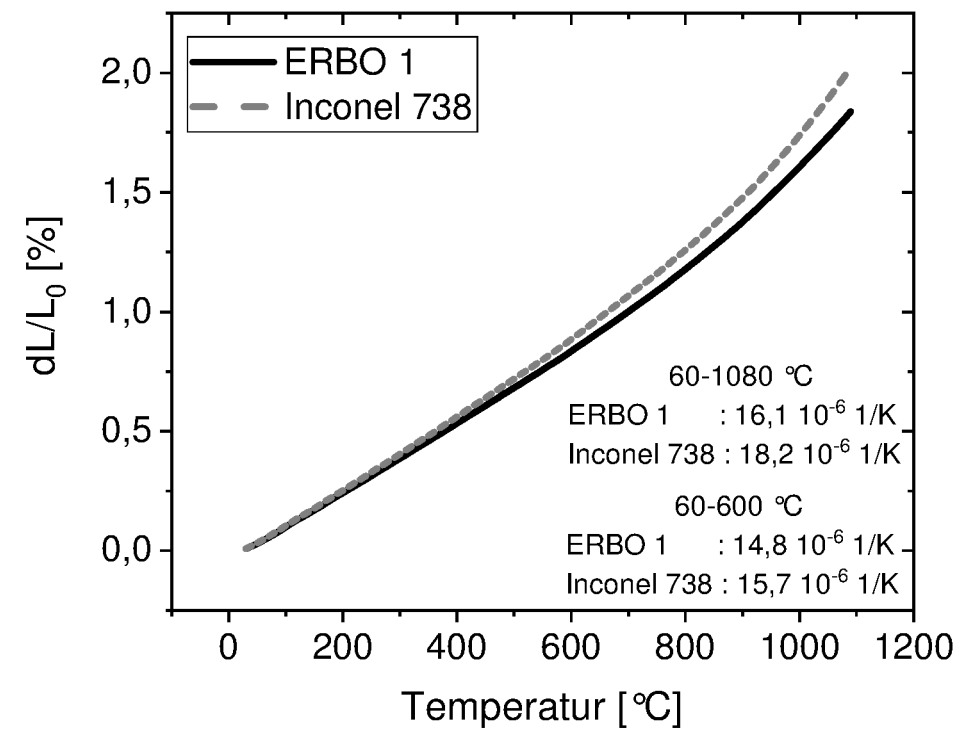


Abbildung 7.1: Temperatur Dehnungsdiagramm für die Nickelbasislegierungen Inconel 738 und ERBO 1 (CMSX-4)

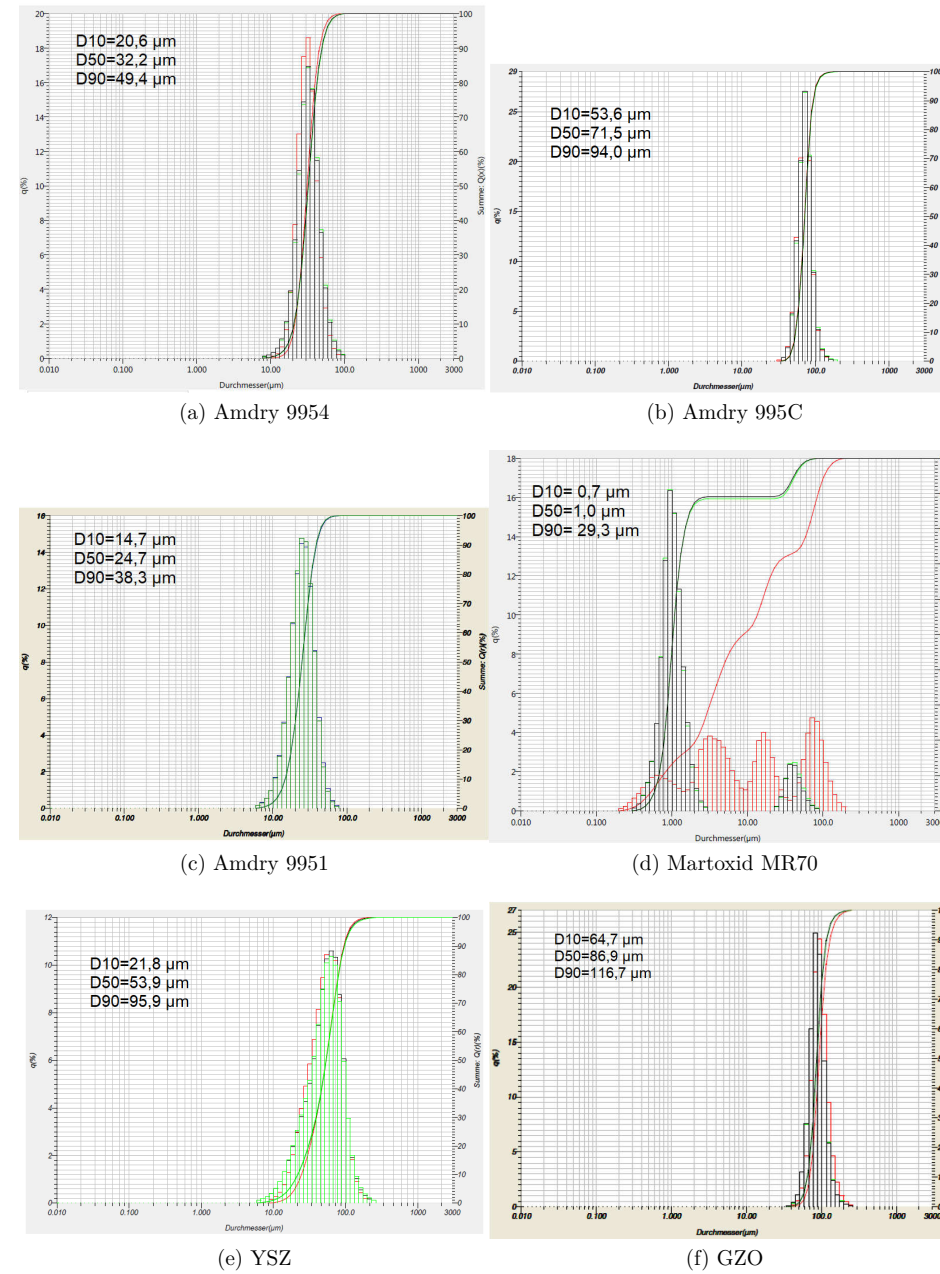


Abbildung 7.2: Größenverteilungen der Ausgangsmaterialpulver a) Amdry 9954, b) Amdry 995C, c) Amdry 9951, d) Martoxid MR70 intern BCM414 M, BCM406 M, BCM341 H, e) YSZ 204NS intern BCM 412M, f) Amperit 835 intern GZO 365 H

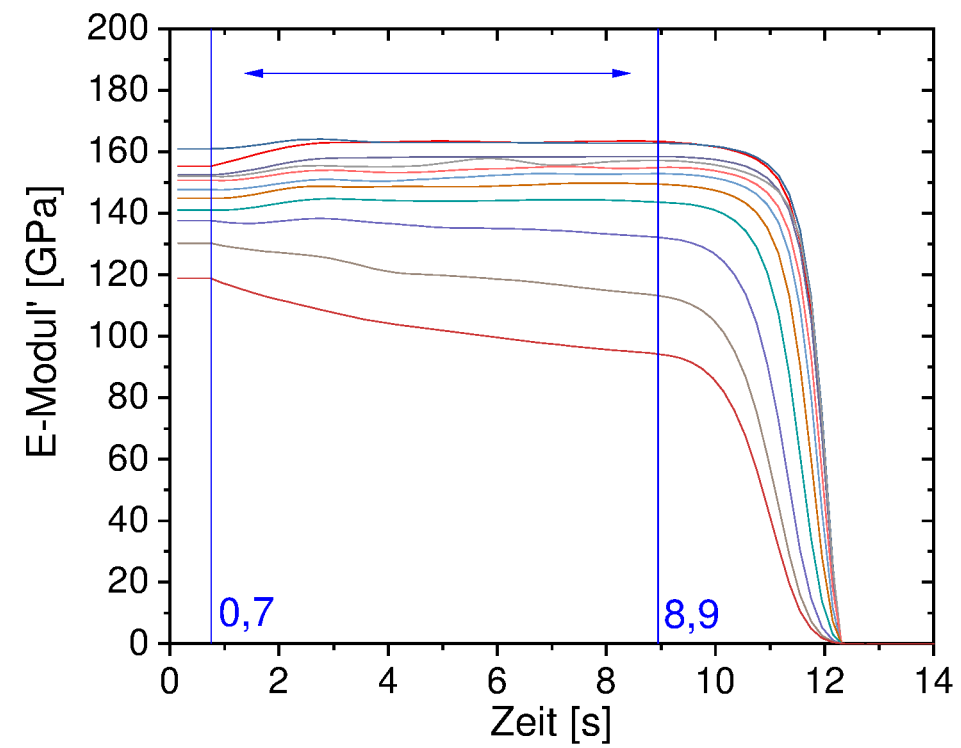


Abbildung 7.3: Exemplarische Kurven des statistischen E-Moduls bei Probenentlastung für unterschiedliche Temperaturen, eingezeichnetes Intervall mit möglichst konstantem statistischem E-Modul entspricht Bereich der Mittelwertbildung, Grafik zur Veranschaulichung der Analyse der E-Moduli

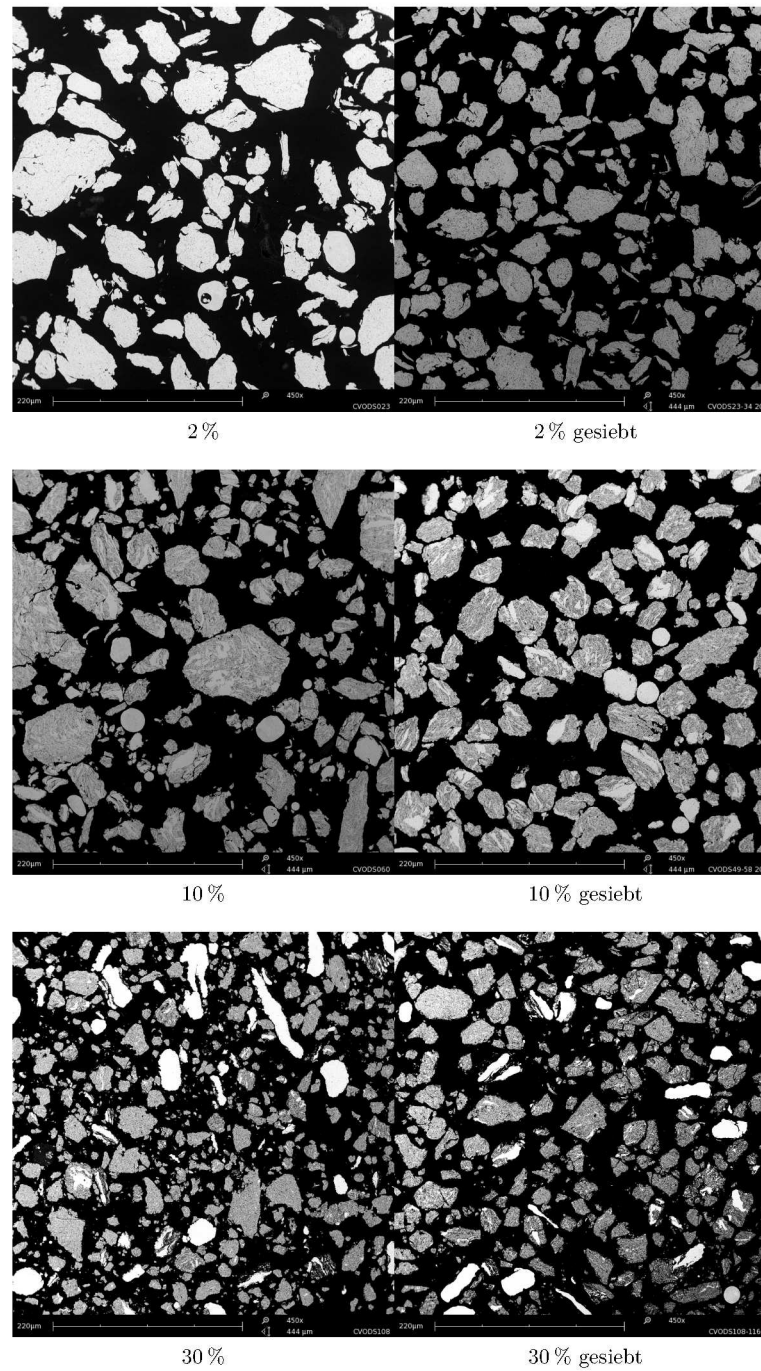


Abbildung 7.4: REM-Aufnahmen von Querschliffen von aluminiumoxiddispersionsverstärkten Pulvern (Amdry 995 mit 2-30 % Aluminiumoxid) links gemahlen (CV00523, 60, 108), rechts gesiebt (20-56 µm CVDOS23-34, 49-58, 108-116)

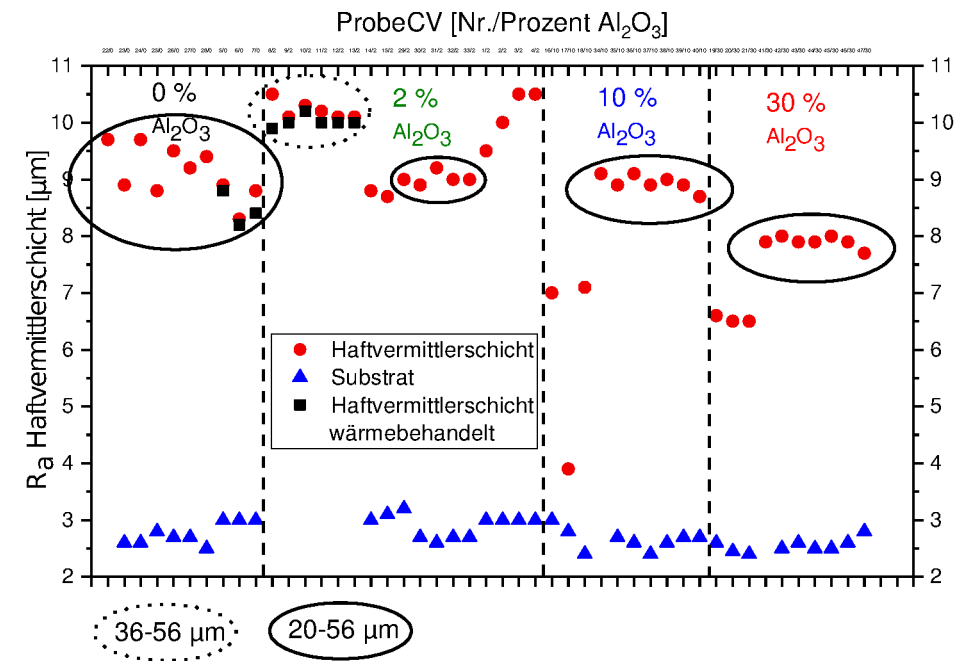


Abbildung 7.5: Haftvermittlerschichtrauheiten und Rauheiten der Substratmaterialien aller APS-ODS-Proben, teilweise ergänzt um die Rauheit vor und nach Wärmebehandlung, umringte Proben = Proben mit Zyklierprobengeometrie, nicht umringte Proben haben verschiedene unter anderem kleinere Probengeometrien.

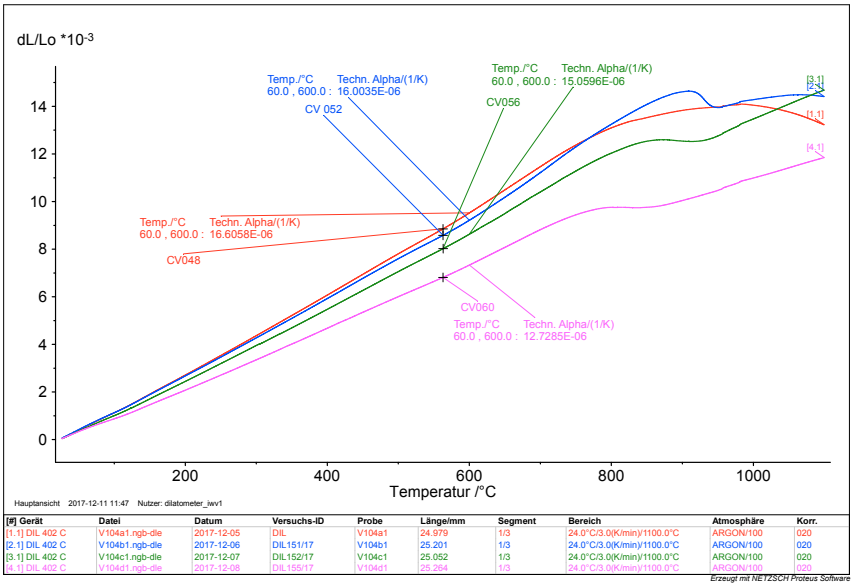


Abbildung 7.6: Temperatur Dehnungsdiagramm für Haftvermittlerschichtmaterialien mit unterschiedlichen Aluminiumoxidkonzentrationen genutzt zur Extraktion der Daten für Abbildung 5.5, 0 % CV048, 2 % CV052, 10 % CV056, 30 % CV060

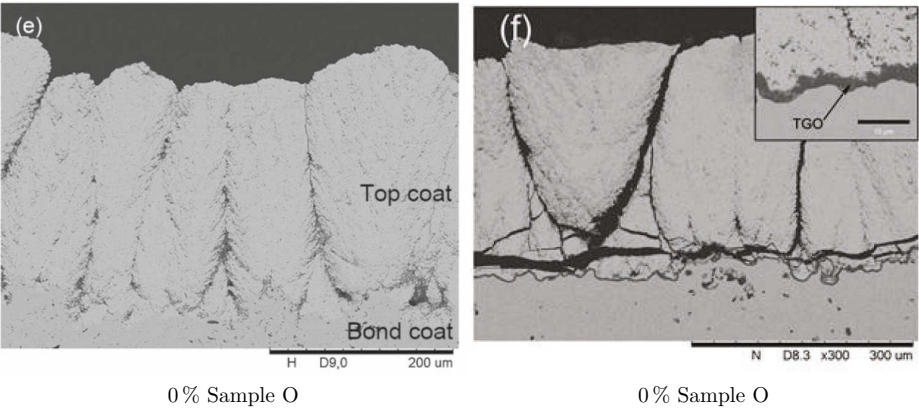


Abbildung 7.7: REM- und Lasermikroskop-Aufnahmen von kolumnaren Wärmedämmschichtsystemen mit Inconel 738 Substrat und herkömmlicher Haftvermittlerschicht aus [16, 86]

Literaturverzeichnis

- [1] S. A. Klein & G. Nellis. *Thermodynamics*. Cambridge University Press, New York, 2012.
- [2] Pratt and Wittney. *GP7200 fact sheet: (zuletzt geprüft am 29.10.2019)*. URL <http://newsroom.pw.utc.com/download/ce-gp7200-fact.pdf>.
- [3] D. J. Young. *High temperature oxidation and corrosion of metals: David J. Young*. Elsevier, Amsterdam and Oxford and Cambridge, 2nd ed. Aufl., 2016.
- [4] K. Strauß. *Kraftwerkstechnik: Zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen*. VDI. Springer, Berlin und Heidelberg, 6. aktualisierte Aufl., 2013.
- [5] R. C. Reed. *The superalloys: Fundamentals and applications*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [6] T. M. Pollock & S. Tin. *Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure and Properties*. Journal of Propulsion and Power, Bd. 22(2):361–374, 2006. doi:10.2514/1.18239.
- [7] Donachie, Matthew J., Donachie, Stephen James. *Superalloys: A technical guide*. ASM International, Materials Park OH, 2nd ed. Aufl., 2002.
- [8] Philipp J. Terberger. *Alterung von Vakuum-plasmagespritzten MCrAlY-Schutzschichten und ihre Wechselwirkung mit Nickel- und Cobalt basierten γ - γ' -Superlegierungen*. Dissertation, Bochum, 2015. URL <http://hdl.handle.net/2128/10016>.
- [9] R. Bürgel; H. Jürgen Maier; & T. Niendorf. *Handbuch Hochtemperatur- Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen ; mit 66 Tab. Praxis*. Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, 4., überarb. Aufl. Aufl., 2011. doi:10.1007/978-3-8348-9907-1.
- [10] Markus Daniel Ramsperger. *Selektives Elektronenstrahlschmelzen der einkristallinen Ni-Basis Superlegierung CMSX-4*. Dissertation, Nürnberg.
- [11] K. Harris & J. B. Wahl. *Improved Single Crystal Superalloys, CMSX-4 (SLS)[La+Y] and CMSX-486*. In *Superalloys*, 45–52. doi:10.7449/2004/Superalloys.
- [12] G. Eggeler R.F. Singer, K. Gröske. *SFB / Transregio 103 Finanzierungsantrag für die Periode 2016 – 2019*, 2015.

- [13] M. Ramsperger; R. F. Singer; & C. Körner. *Microstructure of the Nickel-Base Superalloy CMSX-4 Fabricated by Selective Electron Beam Melting*. Metallurgical and Materials Transactions A, Bd. 47(3):1469–1480, 2016. doi:10.1007/s11661-015-3300-y.
- [14] Jan Bergholz. *Herstellung und Charakterisierung oxiddispersionsverstärkter Haftvermittlerschichten*. Dissertation, Bochum, 2017.
- [15] E. Bakan. *Yttria-stabilized zirconia/gadolinium zirconate double-layer plasma-sprayed thermal barrier coating systems (TBCs)*. Dissertation, Bochum, 2015.
- [16] Dapeng Zhou. *Columnar Structured Thermal Barrier Coatings Deposited by Axial Suspension Plasma Spraying: Dissertation*. Bochum, 2018.
- [17] D. Naumenko; V. Shemet; L. Singheiser; & W. J. Quadakkers. *Failure mechanisms of thermal barrier coatings on MCrAlY-type bondcoats associated with the formation of the thermally grown oxide*. Journal of Materials Science, Bd. 44(7):1687–1703, 2009. doi:10.1007/s10853-009-3284-3.
- [18] K. Schlichting; N. Padture; E. Jordan; & M. Gell. *Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings*. Materials Science and Engineering: A, Bd. 342(1-2):120–130, 2003. doi:10.1016/S0921-5093(02)00251-4.
- [19] F. Traeger; M. Ahrens; R. Vaßen; & D. Stöver. *A life time model for ceramic thermal barrier coatings*. Materials Science and Engineering: A, Bd. 358(1-2):255–265, 2003. doi:10.1016/S0921-5093(03)00300-9.
- [20] R. Vaßen; S. Giesen; & D. Stöver. *Lifetime of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Comparison of Numerical and Experimental Results*. Journal of Thermal Spray Technology, Bd. 18(5-6):835–845, 2009. doi:10.1007/s11666-009-9389-z.
- [21] A. G. Evans; D. R. Mumm; J. W. Hutchinson; G. H. Meier; & F. S. Pettit. *Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings*. Progress in Materials Science, Bd. 46(5):505–553, 2001. doi:10.1016/S0079-6425(00)00020-7.
- [22] R. Morrell. *Handbook of properties of technical & engineering ceramics*. H.M.S.O, London, [rev. ed.] Aufl., 1989.
- [23] W. Bleck. *Werkstoffprüfung in Studium und Praxis*. Verlagshaus Mainz, Aachen, 15., überarb. Aufl. Aufl., 2011.
- [24] C. Nordhorn; R. Mücke; D. E. Mack; & R. Vaßen. *Probabilistic lifetime model for atmospherically plasma sprayed thermal barrier coating systems*. Mechanics of Materials, Bd. 93:199–208, 2016. doi:10.1016/j.mechmat.2015.11.002.
- [25] J. F. Knott. *Fundamentals of fracture mechanics*. Pe Men Book Co, Taipei, 1981.
- [26] M. A. Helminiak; N. M. Yanar; F. S. Pettit; T. A. Taylor; & G. H. Meier. *Factors affecting the microstructural stability and durability of thermal barrier coatings fabricated by air plasma spraying*. Materials and Corrosion, Bd. 63(10):929–939, 2012. doi:10.1002/maco.201206646.

- [27] M. Ahrens; S. Lampenscherf; R. Vaßen; & D. Stöver. *Sintering and Creep Processes in Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, Bd. 13(3):432–442, 2004. doi:10.1361/10599630420434.
- [28] G. Witz; V. Shklover; W. Steurer; S. Bachegowda; & H.-P. Bossmann. *Phase Evolution in Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Studied by Rietveld Refinement of X-Ray Powder Diffraction Patterns*. Journal of the American Ceramic Society, Bd. 90(9):2935–2940, 2007. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01785.x.
- [29] A. Ganvir; S. Joshi; N. Markocsan; & R. Vassen. *Tailoring columnar microstructure of axial suspension plasma sprayed TBCs for superior thermal shock performance*. Materials & Design, Bd. 144:192–208, 2018. doi:10.1016/j.matdes.2018.02.011.
- [30] R. Eriksson; S. Sjöström; H. Brodin; S. Johansson; L. Östergren; & X.-H. Li. *TBC bond coat–top coat interface roughness: Influence on fatigue life and modelling aspects*. Surface and Coatings Technology, Bd. 236:230–238, 2013. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.09.051.
- [31] R. Vaßen; G. Kerkhoff; & D. Stöver. *Development of a micromechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings*. Materials Science and Engineering: A, Bd. 303(1-2):100–109, 2001. doi:10.1016/S0921-5093(00)01853-0.
- [32] K. Yuan; Y. Yu; & J.-F. Wen. *A study on the thermal cyclic behavior of thermal barrier coatings with different MCrAlY roughness*. Vacuum, Bd. 137:72–80, 2017. doi:10.1016/j.vacuum.2016.12.033.
- [33] C. Vorkötter; D. E. Mack; O. Guillon; & R. Vaßen. *Superior cyclic life of thermal barrier coatings with advanced bond coats on single-crystal superalloys*. Surface and Coatings Technology, Bd. 361:150–158, 2019. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.01.001.
- [34] K. K. Kar. *Composite materials: Processing, applications, characterizations*. Springer Berlin Heidelberg, New York NY, 1st ed. Aufl., 2016.
- [35] J. Moon; H. Choi; H. Kim; & C. Lee. *The effects of heat treatment on the phase transformation behavior of plasma-sprayed stabilized ZrO₂ coatings*. Surface and Coatings Technology, Bd. 155(1):1–10, 2002. doi:10.1016/S0257-8972(01)01661-9.
- [36] A. Gil; D. Naumenko; R. Vassen; J. Toscano; M. Subanovic; L. Singheiser; & W. J. Quadakkers. *Y-rich oxide distribution in plasma sprayed MCrAlY-coatings studied by SEM with a cathodoluminescence detector and Raman spectroscopy*. Surface and Coatings Technology, Bd. 204(4):531–538, 2009. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.08.034.
- [37] S. Rezanka; G. Mauer; & R. Vaßen. *Improved Thermal Cycling Durability of Thermal Barrier Coatings Manufactured by PS-PVD*. Journal of Thermal Spray Technology, Bd. 23(1-2):182–189, 2014. doi:10.1007/s11666-013-9971-2.

- [38] C. Jiang; E. H. Jordan; A. B. Harris; M. Gell; & J. Roth. *Double-Layer Gadolinium Zirconate/Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Deposited by the Solution Precursor Plasma Spray Process*. Journal of Thermal Spray Technology, Bd. 24(6):895–906, 2015. doi:10.1007/s11666-015-0283-6.
- [39] S. Mahade; N. Curry; S. Björklund; N. Markocsan; P. Nylén; & R. Vaßen. *Functional performance of Gd₂Zr₂O₇/YSZ multi-layered thermal barrier coatings deposited by suspension plasma spray*. Surface and Coatings Technology, 2016. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.12.062.
- [40] L. J. Gauckler. *Ceramic materials in energy systems for sustainable development: Discussions of the World Academy of Ceramics Forum 2008, Chianciano Terme, Italy*, Bd. 8 von *Monographs in materials and society*. Techna Group, Faenza, 2009.
- [41] R. A. Miller. *Current status of thermal barrier coatings — An overview*. Surface and Coatings Technology, Bd. 30(1):1–11, 1987. doi:10.1016/0257-8972(87)90003-X.
- [42] R. Vassen. *Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen*, Bd. Bd. 33 von *Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energietechnik = Energy technology*. Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Jülich, 2004.
- [43] R. Vaßen; E. Bakan; D. Mack; S. Schwartz-Lückge; D. Sebold; Y. Jung Sohn; D. Zhou; & O. Guillon. *Performance of YSZ and Gd₂Zr₂O₇/YSZ double layer thermal barrier coatings in burner rig tests*. Journal of the European Ceramic Society, 2019. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.021.
- [44] A. V. Virkar & R. L. K. Matsumoto. *Ferroelastic Domain Switching as a Toughening Mechanism in Tetragonal Zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, Bd. 69(10):C-224–C-226, 1986. doi:10.1111/j.1151-2916.1986.tb07341.x.
- [45] R. Vassen; X. Cao; F. Tietz; D. Basu; & D. Stöver. *Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings*. Journal of the American Ceramic Society, Bd. 83(8):2023–2028, 2000. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01506.x.
- [46] A. V. Shlyakhtina; L. G. Shcherbakova; A. V. Knotko; & A. V. Steblevskii. *Study of the fluorite-pyrochlore-fluorite phase transitions in Ln₂Ti₂O₇ (Ln=Lu, Yb, Tm)*. Journal of Solid State Electrochemistry, Bd. 8(9), 2004. doi:10.1007/s10008-003-0491-8.
- [47] G. Dwivedi; V. Viswanathan; S. Sampath; A. Shyam; E. Lara-Curzio; & K. Faber. *Fracture Toughness of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Ceramics: Influence of Processing, Microstructure, and Thermal Aging*. Journal of the American Ceramic Society, Bd. 97(9):2736–2744, 2014. doi:10.1111/jace.13021.
- [48] R. M. Leckie; S. Krämer; M. Rühle; & C. G. Levi. *Thermochemical compatibility between alumina and ZrO₂-GdO_{3/2} thermal barrier coatings*. Acta Materialia, Bd. 53(11):3281–3292, 2005. doi:10.1016/j.actamat.2005.03.035.

- [49] E. Bakan; D. E. Mack; G. Mauer; R. Vaßen; & T. Troczynski. *Gadolinium Zirconate/YSZ Thermal Barrier Coatings: Plasma Spraying, Microstructure, and Thermal Cycling Behavior*. Journal of the American Ceramic Society, Bd. 97(12):4045–4051, 2014. doi:10.1111/jace.13204.
- [50] R. Vassen; A. Stuke; & D. Stöver. *Recent Developments in the Field of Thermal Barrier Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, Bd. 18(2):181–186, 2009. doi:10.1007/s11666-009-9312-7.
- [51] G. Mauer; M. O. Jarligo; D. Marcano; S. Rezanka; D. Zhou; & R. Vaßen. *Recent developments in plasma spray processes for applications in energy technology*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Bd. 181:012001, 2017. doi:10.1088/1757-899X/181/1/012001.
- [52] H. Chen & T. Barman. *Thermo-Calc and DICTRA modelling of the beta-phase depletion behaviour in CoNiCrAlY coating alloys at different Al contents*. Computational Materials Science, Bd. 147:103–114, 2018. doi:10.1016/j.commatsci.2018.02.013.
- [53] D. Delaunay & A. M. Huntz. *Mechanisms of adherence of alumina scale developed during high-temperature oxidation of Fe-Ni-Cr-Al-Y alloys*. Journal of Materials Science, Bd. 17(7):2027–2036, 1982. doi:10.1007/BF00540420.
- [54] B. A. Pint; A. J. Garratt-Reed; & L. W. Hobbs. *Possible Role of the Oxygen Potential Gradient in Enhancing Diffusion of Foreign Ions on alpha-Al₂O₃ Grain Boundaries*. Journal of the American Ceramic Society, Bd. 81(2):305–314, 1998. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02335.x.
- [55] B. A. Pint; A. J. Garratt-Reed; & L. W. Hobbs. *The reactive element effect in commercial ODS FeCrAl alloys*. Materials at High Temperatures, Bd. 13(1):3–16, 1995. doi:10.1080/09603409.1995.11689496.
- [56] B. A. Pint; K. L. More; & I. G. Wright. *The use of two reactive elements to optimize oxidation performance of alumina-forming alloys*. Materials at High Temperatures, Bd. 20(3):375–386, 2003. doi:10.1179/mht.2003.044.
- [57] D. P. Whittle & J. Stringer. *Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions*. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, Bd. 295(1413):309–329, 1980. doi:10.1098/rsta.1980.0124.
- [58] B. A. Pint. *Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect*. Oxidation of Metals, Bd. 45(1-2):1–37, 1996. doi:10.1007/BF01046818.
- [59] B. A. Pint, Hg. *Progress in understanding the reactive element effect since the Whittle and Stringer literature review*. ASM International Materials Park, Ohio, 2003. URL <https://pdfs.semanticscholar.org/c901/6b1535566654c0fe07605f794f4cb1502835.pdf>.
- [60] D. Naumenko; B. A. Pint; & W. J. Quadakkers. *Current Thoughts on Reactive Element Effects in Alumina-Forming Systems: In Memory of John Stringer*. Oxidation of Metals, Bd. 86(1-2):1–43, 2016. doi:10.1007/s11085-016-9625-0.

- [61] J. Toscano; R. Vassen; A. Gil; M. Subanovic; D. Naumenko; L. Singheiser; & W. J. Quadakkers. *Parameters affecting TGO growth and adherence on MCrAlY-bond coats for TBC's*. Surface and Coatings Technology, Bd. 201(7):3906–3910, 2006. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.07.247.
- [62] E. Hejrani; D. Sebold; W. J. Nowak; G. Mauer; D. Naumenko; R. Vaßen; & W. J. Quadakkers. *Isothermal and cyclic oxidation behavior of free standing MCrAlY coatings manufactured by high-velocity atmospheric plasma spraying*. Surface and Coatings Technology, Bd. 313:191–201, 2017. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.01.081.
- [63] C. Nordhorn; R. Mücke; & R. Vaßen. *Simulation of the effect of realistic surface textures on thermally induced topcoat stress fields by two-dimensional interface functions*. Surface and Coatings Technology, Bd. 258:181–188, 2014. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.09.032.
- [64] N. Schlegel. *Untersuchungen zu suspensionsplasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen*. Dissertation, Bochum, 2015.
- [65] V. K. Tolpygo & D. R. Clarke. *On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings*. Acta Materialia, Bd. 52(17):5115–5127, 2004. doi:10.1016/j.actamat.2004.07.019.
- [66] R. Vassen; J. Bergholz; D. E. Mack; & W. J. Quadakkers. *Haftvermittlerschicht zur Anbindung einer Hochtemperaturschutzschicht auf einem Substrat, sowie Verfahren zur Herstellung derselben*, Patent Nr. : WO/2017/152891 angemeldet am 03.02.2017.
- [67] P. R. Soni. *Mechanical alloying: Fundamentals and applications*. Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2001.
- [68] J. S. Benjamin. *Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying*. Metallurgical Transactions, 2943–2952, 1970.
- [69] P. S. Gilman & J. S. Benjamin. *Mechanical Alloying*. Annual Review of Materials Science, Bd. 13(1):279–300, 1983. doi:10.1146/annurev.ms.13.080183.001431.
- [70] G. Bolelli; A. Candeli; L. Lusvarghi; T. Manfredini; A. Denoirjean; S. Valette; A. Ravoux; & E. Meillot. *“Hybrid” plasma spraying of NiCrAlY+Al₂O₃+h-BN composite coatings for sliding wear applications*. Wear, Bd. 378-379:68–81, 2017. doi:10.1016/j.wear.2017.02.027.
- [71] K. A. Unocic; J. Bergholz; T. Huang; D. Naumenko; B. A. Pint; R. Vaßen; & W. J. Quadakkers. *High-temperature behavior of oxide dispersion strengthening CoNiCrAlY*. Materials at High Temperatures, Bd. 35(1-3):108–119, 2017. doi:10.1080/09603409.2017.1389423.
- [72] T. Huang; J. Bergholz; G. Mauer; R. Vassen; D. Naumenko; & W. J. Quadakkers. *Effect of test atmosphere composition on high-temperature oxidation behaviour of CoNiCrAlY coatings produced from conventional and ODS powders*. Materials at High Temperatures, Bd. 2:97–107, 2018. doi:10.1080/09603409.2017.1389422.

- [73] J. Bergholz; B. A. Pint; K. A. Unocic; & R. Vaßen. *Fabrication of Oxide Dispersion Strengthened Bond Coats with Low Al₂O₃ Content*. Journal of Thermal Spray Technology, Bd. 26(5):868–879, 2017. doi:10.1007/s11666-017-0550-9.
- [74] F. tang; L. Ajdelsztajn; G. E. Kim; V. Provenzano; & J. M. Schoenung. *Improvement in Oxidation Behaviour of Nanostructured CoNiCrAlY Bond Coats with Nano-size Alumina Particles*, 2002 zuletzt geprüft am. 09.10.2019. URL <https://escholarship.org/uc/item/39k7791g>.
- [75] N. P. Padture; M. Gell; & E. H. Jordan. *Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications*. Science (New York, N.Y.), Bd. 296(5566):280–284, 2002. doi:10.1126/science.1068609.
- [76] W. Nowak; D. Naumenko; G. Mor; F. Mor; D. E. Mack; R. Vassen; L. Singheiser; & W. J. Quadakkers. *Effect of processing parameters on MCrAlY bondcoat roughness and lifetime of APS-TBC systems*. Surface and Coatings Technology, Bd. 260:82–89, 2014. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.06.075.
- [77] S. Giese; S. Neumeier; J. Bergholz; D. Naumenko; W. J. Quadakkers; R. Vaßen; & M. Göken. *Influence of Different Annealing Atmospheres on the Mechanical Properties of Freestanding MCrAlY Bond Coats Investigated by Micro-Tensile Creep Tests*. Metals, Bd. 9(6):692, 2019. doi:10.3390/met9060692.
- [78] S. Giese; S. Neumeier; D. Amberger-Matschkal; J. Bergholz; R. Vaßen; & M. Göken. *Microtensile creep testing of freestanding MCrAlY bond coats*. Journal of Materials Research, Bd. 108:1–10, 2019. doi:10.1557/jmr.2019.169.
- [79] P. Fauchais; M. I. Boulos; & J. V. Heberlein. *Thermal spray fundamentals: From powder to part*. Springer, New York, NY [u.a.], 2014.
- [80] F. F. Chen. *Introduction to plasma physics and controlled fusion*. Springer, Cham and New York, third edition Aufl., 2016.
- [81] Oerlikon Metco. *Einführungen Thermisches Spritzen*. 6. Ausgabe - Juli 2016 - zuletzt geprüft am 09.10.2019. URL https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiZw-b41Y71AhXR26QKHTVoA_OQFjAAegQIARAC&url=https%3A%2F%2Fwww.oerlikon.com%2FecomaxL%2Ffiles%2Fmetco%2Foerlikon_BR0-0005.6_Thermal_Spray_Brochure_DE.pdf%26download%3D1&usg=AOvVaw2afHWdFo0-WC0DbAZDvSVG.
- [82] R. Vaßen; H. Kaßner; G. Mauer; & D. Stöver. *Suspension Plasma Spraying: Process Characteristics and Applications*. Journal of Thermal Spray Technology, Bd. 19(1-2):219–225, 2010. doi:10.1007/s11666-009-9451-x.
- [83] A. Guignard; G. Mauer; R. Vaßen; & D. Stöver. *Deposition and Characteristics of Submicrometer-Structured Thermal Barrier Coatings by Suspension Plasma Spraying*. Journal of Thermal Spray Technology, Bd. 21(3-4):416–424, 2012. doi:10.1007/s11666-012-9762-1.

- [84] H. Kassner; R. Siegert; D. Hathiramani; R. Vassen; & D. Stoever. *Application of Suspension Plasma Spraying (SPS) for Manufacture of Ceramic Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, Bd. 17(1):115–123, 2008. doi:10.1007/s11666-007-9144-2.
- [85] E. Bakan & R. Vaßen. *Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes, and Properties*. Journal of Thermal Spray Technology, Bd. 26(6):992–1010, 2017. doi:10.1007/s11666-017-0597-7.
- [86] D. Zhou; O. Guillon; & R. Vaßen. *Development of YSZ Thermal Barrier Coatings Using Axial Suspension Plasma Spraying*. Coatings, Bd. 7(8):120, 2017. doi:10.3390/coatings7080120.
- [87] F. Traeger; R. Vaßen; K.-H. Rauwald; & D. Stöver. *Thermal Cycling Setup for Testing Thermal Barrier Coatings*. Advanced Engineering Materials, Bd. 5(6):429–432, 2003. doi:10.1002/adem.200300337.
- [88] C. Vorkötter; S. P. Hagen; G. Pintsuk; D. E. Mack; S. Virtanen; O. Guillon; & R. Vaßen. *Oxide Dispersion Strengthened Bond Coats with Higher Alumina Content: Oxidation Resistance and Influence on Thermal Barrier Coating Lifetime*. Oxidation of Metals, Bd. 93:199, 2019. doi:10.1007/s11085-019-09931-z.
- [89] J. W. Olesik. *Elemental analysis using ICP-OES and ICP/MS*. Analytical Chemistry, Bd. 63(1):12A–21A, 1991. doi:10.1021/ac00001a001.
- [90] E. S. Gadelmawla; M. M. Koura; T. Maksoud; I. M. Elewa; & H. H. Soliman. *Roughness parameters*. Journal of Materials Processing Technology, Bd. 123(1):133–145, 2002. doi:10.1016/S0924-0136(02)00060-2.
- [91] W. Weizel. *Lehrbuch der Theoretischen Physik: Erster Band Physik der Vorgänge Bewegung · Elektrizität · Licht · Wärme*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 3rd ed. Aufl., 2013.
- [92] H.-J. Rätzer-Scheibe & U. Schulz. *The effects of heat treatment and gas atmosphere on the thermal conductivity of APS and EB-PVD PYSZ thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology, Bd. 201(18):7880–7888, 2007. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.03.028.
- [93] B. Fultz & J. Howe. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg and Imprint: Springer, Berlin, Heidelberg, 4th ed. 2013 Aufl., 2013.
- [94] E. Arzt & P. Grahle. *High temperature creep behavior of oxide dispersion strengthened NiAl intermetallics*. Acta Materialia, Bd. 46(8):2717–2727, 1998. doi:10.1016/S1359-6454(97)00474-6.
- [95] T. M. Tritt. *Thermal conductivity: Theory, properties, and applications*. Physics of solids and liquids. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2004.
- [96] M. Parchovianský; D. Galusek; P. Švančárek; J. Sedláček; & P. Šajgalík. *Thermal behavior, electrical conductivity and microstructure of hot pressed Al₂O₃/SiC nanocomposites*. Ceramics International, Bd. 40(9):14421–14429, 2014. doi:10.1016/j.ceramint.2014.06.038.

- [97] H. Waki; K. Ogura; I. Nishikawa; & A. Ohmori. *Monotonic and cyclic deformation behavior of plasma-sprayed coatings under uni-axial compressive loading*. Materials Science and Engineering: A, Bd. 374(1-2):129–136, 2004. doi:10.1016/j.msea.2004.02.040.
- [98] W. Martienssen & H. Warlimont. *Springer handbook of condensed matter and materials data*. Springer, Heidelberg and New York, 2005.
- [99] G. Bolelli; C. Vorkötter; L. Lusvarghi; S. Morelli; V. Testa; & R. Vaßen. *Performance of wear resistant MCrAlY coatings with oxide dispersion strengthening*. Wear, 2019. doi:10.1016/j.wear.2019.203116.
- [100] S. Saeidi; K. T. Voisey; & D. G. McCartney. *Mechanical Properties and Microstructure of VPS and HVOF CoNiCrAlY Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, Bd. 20(6):1231–1243, 2011. doi:10.1007/s11666-011-9666-5.
- [101] S. M. Bababdani & F. S. Nogorani. *Overaluminizing of a CoNiCrAlY Coating by Inward and Outward Diffusion Treatments*. Metallurgical and Materials Transactions A, Bd. 45(4):2116–2122, 2014. doi:10.1007/s11661-013-2138-4.
- [102] F. Cernuschi; C. Guardamagna; S. Capelli; L. Lorenzoni; D. E. Mack; & A. Moscatelli. *Solid particle erosion of standard and advanced thermal barrier coatings*. Wear, Bd. 348-349:43–51, 2016. doi:10.1016/j.wear.2015.10.021.
- [103] K. Bobzin; T. Schläfer; K. Richardt; & M. Bruehl. *High temperature behavior of newly developed oxide dispersion strengthened NiCoCrAlY coatings*. Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 2009. doi:10.1361/cp2009itsc1030.
- [104] G. Bolelli; A. Candeli; L. Lusvarghi; A. Ravaux; K. Cazes; A. Denoirjean; S. Vallette; C. Chazelas; E. Meillot; & L. Bianchi. *Tribology of NiCrAlY+Al₂O₃ composite coatings by plasma spraying with hybrid feeding of dry powder+suspension*. Wear, Bd. 344-345:69–85, 2015. doi:10.1016/j.wear.2015.10.014.
- [105] F. H. Stott; D. S. Lin; & G. C. Wood. *The structure and mechanism of formation of the ‘glaze’ oxide layers produced on nickel-based alloys during wear at high temperatures*. Corrosion Science, Bd. 13(6):449–469, 1973. doi:10.1016/0010-938X(73)90030-9.
- [106] V. Matikainen; G. Bolelli; H. Koivuluoto; P. Sassatelli; L. Lusvarghi; & P. Vuoristo. *Sliding wear behaviour of HVOF and HVAF sprayed Cr₃C₂-based coatings*. Wear, Bd. 388-389:57–71, 2017. doi:10.1016/j.wear.2017.04.001.
- [107] G. Bolelli; B. Bonferroni; J. Laurila; L. Lusvarghi; A. Milanti; K. Niemi; & P. Vuoristo. *Micromechanical properties and sliding wear behaviour of HVOF-sprayed Fe-based alloy coatings*. Wear, Bd. 276-277:29–47, 2012. doi:10.1016/j.wear.2011.12.001.
- [108] R. Vaßen; F. Traeger; & D. Stöver. *New Thermal Barrier Coatings Based on Pyrochlore/YSZ Double-Layer Systems*. International Journal of Applied Ceramic Technology, Bd. 1(4):351–361, 2004. doi:10.1111/j.1744-7402.2004.tb00186.x.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Menschen herzlich bedanken, die mich während der Promotionszeit begleitet/unterstützt haben und damit dazu beigetragen haben, dass ich diese Arbeit erfolgreich durchführen konnte :-).

Vielen lieben Dank!

Ich denke wenn ihr dies lest findet ihr euch hier bestimmt wieder :-). Mit eurer Unterstützung:

- war ich schnell eingearbeitet
- gab es Zuhörende bei Nachfragen
- war ich fachlich immer gut beraten und wurde gefordert
- wurden Messungen/Zugänge zu Messmethoden/Herstellungsverfahren erst möglich
- konnten Proben hergestellt werden
- waren SFB/Transregio treffen interessant und angenehm
- gab es gute Anmerkungen für geschriebenes/präsentiertes/zu präsentierendes
- war ich (und bin ich ;-) fast immer gut gelaunt und es waren immer Zuhörende da, die einen wieder aufmuntern
- konnte/n ich/wir eine abwechslungsreiche und sportliche Freizeitgestaltung erfahren

Da viele von euch in mehreren Punkten beigetragen haben, seid Ihr einfach in einer geordneten Liste. Noch etwas nicht auf diese Arbeit bezogenes: Da ich zu vielen Anlässen zum Beispiel wenn es um alphabetische Listen ging es immer erheiternd fand, wenn jemand etwas sagte wie „Heute mal andersherum“ - mache ich das auch mal „Jetzt mal andersherum“ :-D. Ein Dank geht explizit an:

Markus Wolf, Robert Vaßen, das IEK-1 Team, Sigrid Schwartz-Lückge, Sandra Schädel, Felicitas Scholz, Walter Scheld, Karl-Heinz Rauwald, Martin Tandler, Gerald Pintuk, Joao Pereira da Silva, Norbert Menzler, Georg Mauer, Daniel Mack, Ralf Laufs, Frank Kurze, Alexander Kostka, Moritz Kindelmann, Mark Kappertz, Tobias Kalfhaus, Sebastian Hagen, Nikolas Grünwald, Fabian Grimm, Friedel Gormann, Theresa Go, Caren Gatzen, Marie-Theres Gerhards, Jochen Fiebig, meine Familie!, Sabrina Ecker, Hannah Dommann, Martin Bram, Jan Bergholz, Emine Bakan und das SFB/Transregio 103 Team

Schön, dass es Jemanden gibt der die Dissertation/Teile der Dissertation liest und auch bis zu einem wichtigen Punkt - bis hierhin - liest.

Band / Volume 474

Einfluss der klimatischen Fertigungsumgebung auf die Mechanik und Rissstrukturierung der elektrodenbeschichteten Membran einer PEM-Brennstoffzelle

B. Wienk-Borgert (2019), IV, 141 pp
ISBN: 978-3-95806-428-7

Band / Volume 475

Reversible wasserstoffbetriebene Festoxidzellensysteme

M. H. Frank (2019), 187 pp
ISBN: 978-3-95806-430-0

Band / Volume 476

**Partitioning of carbon dioxide exchange
in rapidly and slowly changing ecosystems**

P. Ney (2019), xvi, 95 pp
ISBN: 978-3-95806-431-7

Band / Volume 477

Massentransportphänomene in Schichtsystemen eines Elektrolyseurs

U. Panchenko (2019), 107 pp
ISBN: 978-3-95806-433-1

Band / Volume 478

Mechanische Eigenschaften von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen

P. Irmischer (2019), vii, 177 pp
ISBN: 978-3-95806-435-5

Band / Volume 479

**Morphology and Degradation of High Temperature
Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes**

S. Liu (2019), III, 162 pp
ISBN: 978-3-95806-436-2

Band / Volume 480

**Structural uptake and retention of safety relevant radionuclides by
cementitious materials**

S. Lange (2019), 133 pp
ISBN: 978-3-95806-437-9

Band / Volume 481

**Quantifying the Impact of Inhomogeneity, Transport and
Recombination in Emerging Thin-Film Solar Cells**

P. Kaienburg (2019), vii, 258 pp
ISBN: 978-3-95806-440-9

Band / Volume 482

**Studies of oxidation resistant tungsten alloys
at temperatures of 1100K to 1475K**

F. Klein (2019), 158 pp
ISBN: 978-3-95806-444-7

Band / Volume 483

**Impact Assessment of Land-Use Change and Agricultural Treatments on
Greenhouse Gas Emissions from Wetlands of Uganda and Tanzania**

K. X. X. Wagner (2019), 144 pp
ISBN: 978-3-95806-447-8

Band / Volume 484

IEK-3 Report 2019

Tailor-Made Energy Conversion for Sustainable Fuels

D. Stolten, B. Emonts (Eds.) (2020), 162 pp
ISBN: 978-3-95806-451-5

Band / Volume 485

Multiskalare Modellierung integrierter Energie- und Elektrizitätssysteme

T. C. Pesch (2019), XXV, 384 pp
ISBN: 978-3-95806-452-2

Band / Volume 486

**Quantitative Untersuchung des Laserablationsprozesses mittels
Kombination von optischer Spektroskopie und Massenspektrometrie**

J. Oelmann (2020), vii, 141 pp
ISBN: 978-3-95806-453-9

Band / Volume 487

**Leistungssteigerung metallgestützter Festelektrolyt-Brennstoffzellen
(MSCs) durch gezielte Optimierungen des Anoden/Elektrolytverbunds**

C. Bischof (2020), X, 176 pp
ISBN: 978-3-95806-455-3

Band / Volume 488

**Aluminiumoxiddispersionsverstärkte Haftvermittlermaterialien in
Wärmedämmschichtsystemen**

C. Vorkötter (2020), VIII, 99, XXXIII pp
ISBN: 978-3-95806-457-7

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 488
ISBN 978-3-95806-457-7