

Beitrag zur  
röntgenographischen Charakterisierung  
von Wärmedämmschichten

Von der Fakultät Maschinenbau  
der Universität Dortmund  
zur Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

**Ursula Selvadurai-Laßl**

aus Trincomalee, Sri Lanka

Tag der Promotion: 13. September 2002

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Qualitätswesen der Universität Dortmund und wurde nach der Geburt meiner beiden Kinder fortgeführt und beendet.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-A. Crostack, der die Arbeit anregte und betreute, für die gewährte Unterstützung und für die sachdienlichen und fördernden Diskussionen.

Ferner gilt mein Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-D. Steffens für sein Interesse an der Arbeit und die Übernahme des Koreferats.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei Herrn W. Czayka, Herrn Dr.-Ing. M. Wrobel, Herrn Dr. G. Fischer und Herrn Dr. Z. Babiak sowie allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Qualitätswesen, die mich bei der Durchführung der Arbeit unterstützt haben und die durch ihre Hilfe und ihr Engagement zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Außerdem danke ich meinen Eltern, meiner Tante Christa, meinem Mann Michael und all denen, die mich motiviert und unterstützt haben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>i</b>
<b>Liste verwendeter Symbole</b>	<b>ii</b>
<b>1 Einleitung und Problemstellung</b>	<b>I</b>
<b>2 Stand der Technik</b>	<b>3</b>
2.1    Herstellungsverfahren von Wärmedämmschichten mittels APS-Verfahren	3
2.2    Materialeigenschaften von Zirkoniumdioxid	7
2.3    Bestimmung der Phasenzusammensetzung	14
2.4    Eigenspannungen in polykristallinen Werkstoffen	16
2.5    Eigenspannungen in Wärmedämmschichten	17
2.6    Meßmethoden zur Eigenspannungsermittlung	20
2.7    Röntgenographische Eigenspannungsermittlung	24
<b>3 Zielsetzung</b>	<b>29</b>
<b>4 Versuchsaufbau und dessen Modifizierung</b>	<b>31</b>
4.1    Röntgendiffraktometer	31
4.2    Einsatz alternativer Strahlungsquellen	32
4.3    Ergänzung der Meßausstattung mit einem Ofen	32
4.4    Aufbau und Durchführung von Thermoschocktests	34
4.5    Sukzessives Abtragen der Keramikschichten	35
<b>5 Experimentelle Versuchsdurchführung und deren Optimierung</b>	<b>36</b>
5.1    Phasenanalysen an teilstabilisierten YPSZ-Schichten	36
5.2    Modifizierte Analyse der {400}-Reflexgruppe	38
5.3    Eigenspannungsermittlung an Wärmedämmschichten	41
<b>6 Phasenzusammensetzung und Eigenspannungen in Flachproben</b>	<b>44</b>
6.1    Herstellen von Flachproben	44
6.2    YPSZ-Schichten nach dem Beschichten	46
6.2.1    Einfluß des Spritzpulvers auf die Phasenzusammensetzung	47
6.2.2    Eigenspannungen in YPSZ-Schichten	50
6.2.3    Haftschichten in Flachproben	51
6.3    Einfluß der Substrattemperatur	52
6.3.1    Phasenzusammensetzung	52
6.3.2    Eigenspannungen	54
6.3.2.1    YPSZ- IN617- Verbunde	55
6.3.2.2    YPSZ-GG20-Verbund	56
6.4    Einfluß thermischer Behandlungen	56

6.4.1	Einfluß von thermischen Behandlungen bei 650 °C	57
6.4.1.1	Phasenzusammensetzung	58
6.4.1.2	Eigenspannungen	60
6.4.2	Einfluß von thermischen Behandlungen bei 1100 °C	64
6.4.2.1	Phasenzusammensetzung	64
6.4.2.2	Eigenspannungen	65
6.4.3	Einfluß von mehrfachen thermischen Behandlungen	66
6.4.3.1	Phasenzusammensetzung	66
6.4.3.2	Eigenspannungen	69
6.4.4	Einfluß von Thermoschocktests	69
6.5	Tiefenabhängige Untersuchungen an YPSZ-Schichten	71
6.5.1	Untersuchung der Tiefenabhängigkeit im Ausgangszustand	72
6.5.1.1	Phasenzusammensetzung	72
6.5.1.2	Eigenspannungen in Deck- und Haftschrift	75
6.5.2	Untersuchung der Tiefenabhängigkeit nach thermischen Behandlungen	79
6.5.2.1	Phasenzusammensetzung	79
6.5.2.2	Eigenspannungen	81
<b>7</b>	<b>Beschichtete Turbinenschaufeln</b>	<b>87</b>
7.1	Beschichtung der Turbinenschaufeln	87
7.2	Eigenspannungsermittlung an der MCrAlY- Haftschrift	89
7.3	Untersuchungen an mit YPSZ beschichteten Turbinenschaufeln	91
7.3.1	Phasenzusammensetzung	91
7.2.2	Eigenspannungen	94
<b>8</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse und Ausblick</b>	<b>98</b>
8.1	Phasenzusammensetzung und Eigenspannungen im Ausgangszustand	98
8.1.1	Phasenzusammensetzung	98
8.1.2	Eigenspannungen	98
8.2	Phasenzusammensetzungen und Eigenspannungen nach thermischen Behandlungen	101
8.2.1	Phasenzusammensetzung	101
8.2.2	Eigenspannungen	102
8.2.4	Schlußfolgerung zur Erhöhung der Lebensdauer	106
8.3	Ausblick	108
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>109</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>110</b>

## **Lebenslauf**

# Liste verwendeter Symbole

$\alpha_{th}$	Ausdehnungskoeffizient
$c/a$	Verhältnis der Gitterkonstanten c zu a
d	Netzebenenabstand
$d_0$	spannungsfreier Netzebenenabstand
$\partial d$	Änderung des Netzebenenabstands
$\partial \sin^2 \psi$	Änderung des Kippwinkels $\psi$
$\Delta T$	Temperaturdifferenz
$\varepsilon$	Dehnung
E	E-Modul
HB	Halbwertsbreite des Reflexes
(hkl)	Netzebene
{hkl}	Netzebenenchar bzw. Reflexgruppe
[hkl]	Kristallrichtung
I	Intensität
$I_{max}$	maximale Intensität
k	kubisch
$\lambda$	Wellenlänge
M	Molanteil
mkl	monoklin
$\nu$	Poisson-Konstante
$\omega$	Winkelfreiheitsgrad der Eulerwiege
$\varphi$	Winkelfreiheitsgrad der Eulerwiege
$\psi$	Winkel zwischen den Normalen der Netzebene und der Probenoberfläche
REK	röntgenographische Elastizitätskonstante
$s_1, 1/2s_2$	röntgenographische Elastizitätskonstante
$\sigma$	Spannung
$\sigma_\varphi$	Spannung in der Meßrichtung $\varphi$
$\theta$	Braggwinkel
$\theta_0$	spannungsfreier Braggwinkel
$2\theta$	Detektorwinkel
t	tetragonal
$T_{Sub}$	Substrattemperatur
YPSZ	mit Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid

# 1 Einleitung und Problemstellung

In Gasturbinen und Verbrennungsmaschinen werden metallische Bauteile eingesetzt, die neben mechanischen und korrosiven insbesondere hohen thermischen Belastungen ausgesetzt sind. In der Vergangenheit wurden für Gasturbinen spezielle Hochtemperaturwerkstoffe, wie z. B. Nickelbasissuperlegierungen entwickelt. Im Hinblick auf eine Steigerung des Wirkungsgrades sowie eine daraus resultierende Senkung des Kraftstoffverbrauches von Gasturbinen und Verbrennungsmaschinen ist eine erhöhte Temperaturbeständigkeit der Bauteile erforderlich. Bei einer erwünschten Turbineneintrittstemperatur von ca. 1300 °C werden jedoch auch diese Hochtemperaturwerkstoffe bis nahe an ihren Schmelzpunkt belastet. Dabei können Kriechprozesse auftreten, die zu einem frühzeitigen Versagen der Bauteile führen. Dieser unerwünschte Effekt kann durch den Einsatz von Wärmedämmschichten oder eine verstärkte Kühlung der Bauteile verhindert werden. Während eine verstärkte Kühlung der Turbinenschaufeln zu einem Leistungsverlust der Turbine führen würde und daher als ungeeignet angesehen wird, läßt sich durch den Einsatz von Wärmedämmschichten eine Betriebstemperatur von >1100 °C realisieren. Für diese Schutzschichten eignet sich teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid, das einen hohen Schmelzpunkt und eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweist. Mit Hilfe des atmosphärischen Plasmaspritzverfahrens lassen sich ca. 300 µm dicke Wärmedämmschichten aufbringen, die die Temperatur an der Oberfläche des gekühlten metallischen Bauteils um ca. 150 °C senken und somit seine Lebensdauer erhöhen. Eine Erhöhung der Turbineneintrittstemperatur um jeweils 100 °C führt zu einer Steigerung des spezifischen Wirkungsgrades um 6 % sowie zu einem Senken des Treibstoffverbrauches um 3 - 4 % [1,2]. Mit verbesserten Wärmedämmschichten wird zukünftig eine weitere Erhöhung der Betriebstemperatur bis auf 1500 °C angestrebt.

Im praktischen Einsatz von z. B. Fluggasturbinen unterliegen die metall-keramischen Verbunde beim Starten und Landen eines Flugzeuges Aufheiz- und Abkühlphasen. Diese Temperaturänderungen beeinflussen die Lebensdauer von Wärmedämmschichten. Daher stellt die Lebensdauer der Verbunde bei wechselnden Temperaturen ein wichtiges Qualitätsmerkmal dar. Die Thermoschockbeständigkeit dieser Schichten konnte durch verbesserte Prozeßparameter in den letzten Jahren deutlich erhöht werden. Im Hinblick auf einen kostengünstigeren Einsatz beschichteter Bauteile wird jedoch eine höhere Thermoschockbeständigkeit angestrebt. Somit sind weitere Optimierungen der Prozeßparameter erforderlich, um neben einem geeigneten Gefüge, z. B. Größe und Verteilung von Poren und Rissen, auch optimierte Phasenzusammensetzungen und Eigenspannungszustände einzustellen.

In den keramischen Wärmedämmschichten treten bei hohen Betriebstemperaturen trotz des hohen Schmelzpunktes thermische Belastungen auf, die zum Schichtversagen führen können und somit die Lebensdauer des Schichtverbundes begrenzen. Das Versagen des Schichtverbundes tritt dabei in der Regel innerhalb der Schicht nahe der Grenzfläche Deckschicht - Haftschiicht auf. Es entstehen schichtparallele Risse, die zu Delaminationen und schließlich zu Abplatzungen der Schutzschicht führen. Das Versagen wird zum einen auf Fehler der Haftung und des Gefüges (Poren- und Rißnester, unerwünschte Makrorisse, etc.) sowie auf Oxidations-

effekte an der Haftschrift und zum anderen auf ungünstige Eigenspannungen sowie mechanische und thermische Spannungen zurückgeführt. Durch Modifizierung der Spritzparameter können Haftungsfehler, Poren- und Rißnester sowie unerwünschte Makrorisse weitgehend ausgeschlossen werden. Diese Fehler lassen sich durch geeignete zerstörungsfreie Prüfverfahren, wie z. B. CS-Impulswirbelstromverfahren, holographische Schallfeldabbildung und Wärmewellenanalyse, nachweisen [3,4,5,6,7,8,9]. Eigenspannungen, die in allen Schichten vorliegen, können mit den genannten zerstörungsfreien Meßmethoden bisher nur unzulänglich erfaßt werden. Für den zerstörungsfreien Nachweis von Eigenspannungen wird die Röntgenbeugung als geeignetes Verfahren eingesetzt. Darüber hinaus erlaubt nur dieses Verfahren eine Bestimmung der Phasenzusammensetzung. Somit lassen sich die Eigenspannungen und Phasenzusammensetzungen vor und nach thermischen Behandlungen an derselben Probe und in demselben Probenausschnitt bestimmen.

Während des Beschichtens entstehen aufgrund von hohen Abkühlungsraten und unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat thermische Eigenspannungen. Diese können durch Spannungen überlagert werden, die während des Betriebs durch thermische und mechanische Belastungen verursacht werden [10]. Hierbei spielt insbesondere das zyklische Aufheizen und Abkühlen der Schicht eine wichtige Rolle. Weiterhin können Oxidations- und Korrosionsprozesse sowie Sintereffekte die Spannungen im hohen Maße beeinflussen [10]. Oxidations- oder Korrosionsschichten sind an der Haftschrift als eine weitere mögliche Ursache für das Schichtversagen zu betrachten [11], da sie durch Volumenvergrößerung Eigenspannungen erzeugen, die schließlich zu Rißbildungen und Delamination der Schutzschicht führen können [12]. Eine Volumenzunahme kann auch durch die martensitische Umwandlung der tetragonalen in die monokline Phase auftreten. Es können sich auch andere Phasen des polymorphen Werkstoffes bilden, die eine schlechtere Thermoschockbeständigkeit besitzen und sich ungünstig auf die Lebensdauer auswirken. Daher sind bei der Diskussion möglicher Versagens- bzw. Schadensursachen auch die Phasenzusammensetzung, Phasentransformationen und chemische Reaktionen mit Salzen und Verunreinigungen des Treibstoffs zu berücksichtigen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Kenntnisse über die Entstehung von herstellungsbedingten Phasenzusammensetzungen und Eigenspannungen vor, während und nach thermischen Behandlungen gewonnen. Der Einfluß der Herstellungsparameter auf die Phasenzusammensetzung und Eigenspannungen wird am Beispiel der Substrattemperatur und der Morphologie der Spritzpartikel erfaßt. Darüber hinaus wird der Spannungsverlauf während und nach einer thermischen Behandlung aufgezeigt. Somit lassen sich Zusammenhänge zwischen herstellungs- und belastungsbedingten Phasenzusammensetzungen, Eigenspannungen und Spannungen mit Thermoschockverhalten bzw. Lebensdauern darstellen. Daraus ergeben sich Ansätze für eine weitere Optimierung der Lebensdauer von Wärmedämmschichten.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Herstellungsverfahren von Wärmedämmschichten mittels APS-Verfahren

Wärmedämmschichten (WDS) werden u. a. mittels des atmosphärischen Plasmaspritzverfahrens (APS) auf metallische Bauteile aufgebracht. Dieses thermische Spritzverfahren ermöglicht es auch, Bauteile mit komplizierter Geometrie zu beschichten. Neben dem APS-Verfahren wird zunehmend auch das EB-PVD-Verfahren (Electro beam – physical vapor deposition) eingesetzt. Die unter Vakuum hergestellten EB-PVD-Schichten weisen gegenüber APS-Schichten ein stark verändertes Mikrogefüge auf [13,14]. Das APS-Verfahren erlaubt dagegen das Beschichten von Bauteilen unter atmosphärischen Bedingungen und benötigt daher kein Schutzgas oder Einstellen eines Vakuums. Es gehört aufgrund seiner relativ einfachen Handhabung und aus Kostengründen zu den am meist angewandten Spritzverfahren. Daher werden in dieser Arbeit ausschließlich APS-Wärmedämmschichten behandelt.

Eine Plasmaspritzanlage besteht im wesentlichen aus einer abgeschirmten Spritzkammer, einem Plasmabrenner, einer Kühlvorrichtung und einer Probenhalterung. Das Plasma wird im Plasmabrenner erzeugt, der eine stabförmige Wolframkathode und eine als Ringdüse ausgebildete Kupferanode enthält. Durch den Elektrodenraum strömt ein inertes Gas, z. B. Argon oder ein Gemisch aus Argon mit Helium, Stickstoff oder Wasserstoff, das durch einen Gleichstrombogen gezündet wird und so eine Volumenausdehnung erfährt. Das Gas verläßt mit hoher Geschwindigkeit den Elektrodenraum als Plasmastrahl und reißt das Spritzpulver mit sich, das bei einer Plasmatemperatur von 3000 °K bis 5000 °K aufgeschmolzen wird. Die Temperatur und Geschwindigkeit der Pulverpartikel sowie das Ausmaß ihrer chemischen Reaktionen während der Flugzeit werden durch Korngröße und –morphologie sowie Spritzparameter wie z.B. den Spritzabstand beeinflußt. Diese sind auch verantwortlich für den Grad der Viskosität der Partikel während der Auftreffphase. Die Partikel erstarren sobald sie auf das zu beschichtende Bauteil auftreffen [15]. Wegen des hohen Aufschmelzungsgrades kommt es insbesondere an den Oberflächen der Partikel zu einem Verschmelzen der Partikel, so daß nach dem Erstarren eine zusammenhängende Schicht vorliegt. Die Viskosität wirkt sich auf den Grad der Verschmelzung aus und bestimmt somit das Gefüge der Schicht.

Die Temperatur der Pulverpartikel hängt vom Wärmeübergang zwischen Plasma und Pulver sowie von der Oberflächenstruktur, der Partikelgröße, der Wärmekapazität und -leitfähigkeit ab. Die Fluggeschwindigkeit der Partikel wird durch den Gasdruck bestimmt. Eine zu hohe Geschwindigkeit führt zu einer stärkeren Abkühlung und zu einem z. T. unvollständigem Aufschmelzen der Partikel. Dadurch steigt die Viskosität der aufgeschmolzenen Partikel, was aufgrund der unzureichenden Benetzung des Untergrundes zu einer schlechteren Haftung, zu einer höheren Porosität und zu verringerten Schichtdicken führt. Die Temperatur der Pulverpartikel und die Abkühlung wirken sich auch auf die Eigenspannungsbildung aus.

Generell kühlen metallische Spritzpartikel mit einer Geschwindigkeit von  $10^6 - 10^8 \text{ Ks}^{-1}$  und nichtmetallische mit einer Geschwindigkeit von  $10^4 - 10^6 \text{ Ks}^{-1}$  auf dem Substrat ab [15]. Die Temperatur und Geschwindigkeit der Partikel bestimmen dabei die Form der Partikel nach dem Auftreffen auf das Substrat. Experimentelle Untersuchungen an Zirkoniumdioxidspritzpulvern ergaben z. B., daß das im ca.  $7000 \text{ }^\circ\text{C}$  heißen Plasmagas aus He-H<sub>2</sub>-Gemisch aufgeschmolzene Spritzpulver Temperaturen von  $<3000 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht. Für Spritzpulver mit einer mittleren Partikelgröße von  $20 - 30 \text{ } \mu\text{m}$  bei Verwendung einer Kornfraktion von  $20 - 45 \text{ } \mu\text{m}$  und einer mittleren Geschwindigkeit von ca.  $190 \text{ m/s}$  wurde eine Temperatur von ca.  $3400 \text{ }^\circ\text{C}$  während des Fluges ermittelt [16]. Während des Fluges kühlen die größtenteils aufgeschmolzenen Spritzpartikel ab und treffen mit einer Temperatur von ca.  $2800 \text{ }^\circ\text{C}$  [17] bis  $3700 \text{ }^\circ\text{C}$  [15] auf ein kaltes Substrat.

Nach dem Auftreffen auf dem Substrat bilden abgeschreckte Partikel typische Formen, die als „pancake“, „flower“ und „exploded“ Partikel bezeichnet werden und deren Haftung unterschiedlich ist. Je heißer das Partikel beim Auftreffen ist, desto besser breitet es sich auf dem kalten Untergrund aus und nimmt eine flache Form an, die als „pancake“ bezeichnet wird. Dies wurde an Nickel-, Molybdän-, Aluminiumoxid- [18] und Zirkoniumdioxidspritzpulvern [19] nachgewiesen. An den Rändern besitzen sie eine leicht höhere Dicke als im übrigen Bereich und ermöglichen eine gute Haftung. Der Durchmesser dieser Partikel beträgt ca.  $90 \text{ } \mu\text{m}$ , was in Anbetracht eines mittleren Ausgangsdurchmessers von  $30 \text{ } \mu\text{m}$  auf eine starke Plättung hindeutet. Der Grad der Plättung ist abhängig von der Geschwindigkeit der Partikel und wirkt sich auf die thermomechanischen Eigenschaften der Schicht aus [19]. Die Form der Partikel hängt auch von der Substrattemperatur ab. Damit wird die Temperatur des Substrates nahe der Haftschrift bezeichnet, die während des Spritzvorganges durch Kühlen oder Heizen konstant gehalten wird. „Pancake“-Formen bilden sich bei hohen Substrattemperaturen aus. Dagegen zerfällt das Partikel bei niedrigen Substrattemperaturen und sehr hohen Geschwindigkeiten in kleine Teile („exploded particle“) [19]. Ist die Geschwindigkeit und die Viskosität des Partikels sehr hoch, so breitet es sich mit einem unregelmäßigen Rand aus („flower particle“) [19]. Es entsteht ein zentraler Teil und eine Corona, die in Abhängigkeit von der Viskosität verschiedene Formen (Strahlen-, Saum- und Sterncoronen) annehmen kann [18]. Bei optimierten Spritzbedingungen kommt es aufgrund der hohen Auftreffgeschwindigkeit und der raschen Abkühlung zu einem lamellenförmigen, porösen Schichtaufbau, wobei die einzelnen Lamellen aus linsenförmig verformten „pancakes“ bestehen.

Wegen der raschen Abkühlung der heißen Partikel treten in den entstehenden Schichten starke Temperaturgradienten und somit hohe Dehnungsgradienten auf. Das bereits kalte Substrat behindert jedoch die Kontraktion der Schicht und induziert in die anhaftende Schicht hohe Zugeigenspannungen. Diese überschreiten die Zugfestigkeitswerte der plasmagespritzten Keramik und verursachen Mikrorißbildungen. Mikrorisse liegen in der Regel innerhalb der einzelnen Spritzpartikel vor. Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops kann nachgewiesen werden, daß diese Risse kleiner als  $10 \text{ } \mu\text{m}$  sind und hinsichtlich der Lebensdauer als unkritisch betrachtet werden können [15]. Neben diesen Mikrorissen können sich bei ungünstigen Spritzparametern auch Makrorisse parallel zur Schichtebene bilden, die sich bereits licht-

mikroskopisch erfassen lassen. Dagegen führen Makrorisse mit einem Verlauf senkrecht zur Schicht zu einer erhöhten Dehnungstoleranz und werden daher z. T. gezielt eingebracht. Diese Rißstrukturen werden auch Segmentierungsrisse genannt. Generell kann die hohe Abschreckgeschwindigkeit zu Eigenspannungen sowie zum Entstehen amorpher Schichtbildungen, amorpher Übergangszonen zwischen Substrat und Schicht und zu Nichtgleichgewichtsphasen führen [15].

Auf Grund der Mikrorißbildung und der Porosität von keramischen Schichten kann es bei hohen Temperaturen zur Oxidation des metallischen Bauteils kommen, die die Haftfestigkeit negativ beeinflussen kann. Um diese zu verhindern, wird vor dem Aufbringen der Deckschicht eine metallische, überwiegend oxidationsresistente Korrosionsschutzschicht aus NiCrAl oder MCrAlY (M = Ni, Co) mittels Vakuum-Plasmaspritzverfahrens (VPS) bzw. Niederdruck-Plasmaspritzens (LPPS) aufgetragen. Da sie gleichzeitig als Haftvermittler dient, wird sie auch Haftschiicht genannt. Bei den WDS handelt es sich somit um ein Zwei-Schicht-System aus einer metallischen Haftschiicht und einer keramischen Deckschiicht.

Die Haftung der WDS auf den metallischen Substraten wird neben der chemischen Affinität primär durch eine mechanische Verklammerung erzielt. Um die mechanische Verklammerung zu fördern, wird das Substrat durch Kugelstrahlen aufgeraut. Die anschließend aufgebraachte metallische Haftschiicht weist ebenfalls eine starke, durch den Spritzprozeß bedingte Oberflächenrauigkeit auf, die eine mechanische Verklammerung mit der keramischen Deckschiicht gewährleistet.

Neben den mechanischen Effekten tragen auch Adhäsionskräfte und chemische Reaktionen zur Haftung bei. Die Adhäsion wirkt sich durch Neben- und Hauptvalenzkräfte zwischen den Atomen aus. Diese Kräfte spielen jedoch bei der Haftung von thermisch gespritzten Schichten eine untergeordnete Rolle [18]. Der Einfluß der chemischen Reaktion wurde in der Vergangenheit kaum untersucht. Erste Untersuchungen mit Hilfe einer Mikrosonde belegen, daß chemische Reaktionen und Diffusionsvorgänge nur eine geringe Rolle für die Haftung spielen [20]. Weitere Untersuchungen weisen aber darauf hin, daß die Bildung von Reaktionszonen zu einer Verbesserung der Hafteigenschaften zwischen Keramikschichten aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und NiCr20-Substraten beiträgt [18].

Bei den in Gasturbinen angestrebten Betriebstemperaturen von  $>1100^\circ\text{C}$  kann eine Oxidation der Haftschiicht auftreten, die die Lebensdauer von WDS verkürzt. Die Oxidationsschiicht ist sehr unregelmäßig und besitzt viele Anhäufungen besonders dicker Oxidneubildungen speziell an den metallischen Spitzen, die in die Keramik hineinreichen [21]. An diesen Spitzen können horizontale Makrorisse auftreten, die zur Delamination und Abplatzung führen [21]. Der Einfluß des spannungsbedingten aneinander Vorbeigleitens entlang der Mikrorisse muß aber hinsichtlich des Mikrorißwachstums noch genauer untersucht werden [21]. Aufgrund der mit der Oxidation verbundenen Volumenzunahme kommt es zu Spannungen, die als eine Ursache für das Schichtversagen angesehen werden. Die Volumenzunahme einer sehr unregelmäßigen Oxidschiicht ist dabei höher als bei einer glatten Schicht. Da die Lebensdauer von WDS bei zunehmender Temperatur sinkt und das Schichtgewicht ansteigt, wird angenommen, daß die

Oxidation eine Hauptursache für das Schichtversagen darstellt [11]. Die Oxidationsschichten bilden sich in einer unter Vakuum gespritzten Ni-22Cr-10Al-1Y-Haftschrift bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffeinfluß [11]. Es entsteht zunächst eine schützende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf der Haftschrift. Außerdem diffundiert Aluminium ins Substrat. Dadurch kommt es zu einer raschen Abreicherung des Aluminiums in der Haftschrift, so daß später auch NiO oder  $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ -Spinelle an der Haftschriftoberfläche aufwachsen. Die Dicke der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht allein korreliert dabei nicht direkt mit der Lebensdauer, da auch die schlechten mechanischen Eigenschaften der zusätzlich gebildeten NiO und Spinelle zum Schichtversagen beitragen [11]. In APS-NiCrAlY-Schichten mit einem Al-Anteil von 5 % wurde dagegen nur die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nachgewiesen [22]. Auch unter Vakuum hergestellte EB-PVD-Schichten weisen nach thermischen Belastungen an der Haftschrift  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oxidschichten auf [23]. Dagegen können sich Oxidationsprodukte beim atmosphärischen Spritzen von Haftschriften bereits während des Herstellungsprozesses bilden. Da im Rahmen dieser Arbeit vergleichbare APS-Haftschriften verwendet wurden, kann eine herstellungsbedingte und thermische Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht ausgeschlossen werden.

Sowohl die Oxidationsrate als auch die thermischen Spannungen steigen mit der Temperatur an. Somit ist es schwer zu entscheiden, welcher Faktor mehr zum Versagen beiträgt [11]. Dagegen werden hauptsächlich die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Deck- und Haftschrift und die daraus resultierenden Spannungen beim Abkühlen der WDS in Luft für das Schichtversagen verantwortlich gemacht [10,24]. Das Fließen und die Oxidation der unregelmäßigen Haftschrift hat dabei nur eine beeinflussende Wirkung [10,24].

Neben dem Zwei-Schicht-System werden auch gradierte Wärmedämmschichten hergestellt. Solche Schichten bestehen aus sich abwechselnden metallischen und keramischen Lagen. Dabei nimmt die Schichtdicke der metallischen Lagen sukzessiv zur Schichtoberfläche ab und die der keramischen Lagen zu. Diese gradierten Schichten besitzen im Vergleich mit dem Zwei-Schicht-System eine verringerte Lebensdauer. Dies ist auf eine erhöhte Oxidation des Haftschriftmaterials, eine geringere Wärmeisolation und erhöhte Spannungen zwischen Haftschrift und Substrat zurückzuführen. Gradierte WDS wurden in dieser Arbeit nicht analysiert.

In dieser Arbeit wurden WDS untersucht, die im Hinblick auf die Spritzparameter Auftragrate, Pulverförderrate, Strom, etc. bereits optimiert wurden [25]. Sie gewährleisteten eine hohe Aufschmelzrate der Spritzpartikel, so daß eine gute Haftung der Partikel auf der Haftschrift und an den benachbarten Keramikpartikeln besteht. Dadurch liefern sie die erwünschten Schichteigenschaften. Dazu zählen eine Porosität  $<7\%$ , ein homogen ausgebildetes Mikrorißgefüge und das Fehlen von parallel und senkrecht zur Schicht verlaufenden Makrorissen sowie eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit.

Die in dieser Arbeit untersuchten WDS waren auch bereits im Hinblick auf die Kühlung während des Beschichtens optimiert worden [26]. Wird nicht gekühlt, nimmt die Temperatur in der Schicht mit jedem Überlauf zu und steigt bis auf ca.  $140\text{ }^\circ\text{C}$  an. Derart hergestellte Schichten zeigen bereits nach nur durchschnittlich 26 Zyklen einer thermischen Schockbelastung

(minimale Temperatur 250 °C, maximale Temperatur 550 °C) erste Delaminationen und Abplatzungen. Durch Vorwärmen und anschließendes Kühlen des Substrates auf eine konstante Substrattemperatur kann die Thermoschockbeständigkeit erhöht werden [26]. Die Zyklenzahl bei Thermoschocktests steigt auf >1000 Zyklen an und läßt auf eine deutlich höhere Lebensdauer schließen [26]. Im Hinblick auf ein kontrolliertes Einstellen der thermischen Eigenspannungen wird die Temperatur des Substrates nahe der Haftschrift während des Spritzvorganges durch Luftkühlung konstant gehalten. Hierzu existiert eine automatische Substrattemperaturregelung. Dieses System besteht aus einem NiCr-Ni-Thermoelement, einem Temperaturregler und einer Vorrichtung, die die Substrat- und Keramikoberfläche mit Druckluft anbläst. Diese wird durch ein Proportionalventil kontrolliert und steuert den erforderlichen Durchfluß des Kühlgases, um die vorgegebene Temperatur einzuhalten. Diese Temperatur wird in einer Bohrung mit Hilfe des Thermoelements im Substrat registriert. Die Bohrung hat einen Durchmesser von 1,6 mm und endet ca. 1 mm vor der Grenzfläche. Mit Hilfe dieser Druckluftvorrichtung sind konstante Substrattemperaturen zwischen 50 °C und 500 °C nahe der Grenzfläche einstellbar. Dabei beträgt die Temperaturschwankung lediglich  $\pm 6$  °C [27]. Aufgrund der Wärmeleitfähigkeit des Substrats ist die Temperatur an der Kontaktzone Substrat – Haftschrift geringfügig höher als die Substrattemperatur. Dagegen ist an der Schichtoberfläche von einer deutlich höheren Temperatur auszugehen, die wegen des Wärmestaus mit zunehmender Schichtdicke ansteigt.

## **2.2 Materialeigenschaften von Zirkoniumdioxid**

Keramiken aus Zirkoniumdioxid ( $ZrO_2$ ) werden in der Industrie wegen ihrer mechanischen und physikalischen Eigenschaften vielseitig eingesetzt [28]. Zirkoniumdioxid weist eine hohe Mohr'sche Härte von 8-8,5, einen hohen Schmelzpunkt von ca. 2680 °C und eine geringe Wärmeleitfähigkeit von 2-3 W/mC auf. Darüber hinaus besitzt es im gesinterten Zustand einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $10 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$  und einen hohen E-Modul von 210 GPa. Diese mit Stahl und Hochtemperaturlegierungen vergleichbaren Eigenschaften machen  $ZrO_2$  für viele industrielle Anwendungen interessant.

Reines Zirkoniumdioxid ist polymorph und kann in drei Modifikationen auftreten [29]. Unterhalb der Schmelztemperatur von 2680 °C kristallisiert Zirkoniumdioxid in der kubischen Phase mit der Fluoritstruktur  $CaF_2$  und mit der Symmetriegruppe  $Fm\bar{3}m$  aus. Bei Temperaturen unter 2370°C wandelt sich die kubische Phase, durch Diffusionsprozesse gesteuert, in die tetragonale Phase um. Das tetragonale Gitter besitzt die Symmetriegruppe  $P4_2/nmc$  [30]. Nach späteren Veröffentlichungen [31,32] liegt die tetragonale Phase dagegen als nicht-primitive Zelle mit einer flächenzentrierten Symmetrie vor, die einer verzerrten kubischen Zelle gleicht und dasselbe Volumen besitzt wie die kubische Zelle.

Die bei Raumtemperatur instabile, transformierbare tetragonale t-Phase unterliegt bei 1170 °C einer martensitischen Umwandlung in die monokline Phase, deren Kristallgitter in der Symmetriegruppe  $P2_1/c$  vorliegt. Diese martensitische Transformation ist mit einer Volumenzunahme von 5 % verbunden [33] und führt zu unerwünschten Spannungen und Rißbildungen. Zur Vermeidung dieser Effekte wird diese Umwandlung durch Zugabe von zwei- oder dreiwertigen Oxidverbindungen wie MgO, CaO,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$  etc. weitgehend unterdrückt und die tetragonale oder kubische Phase bei Raumtemperatur stabilisiert.

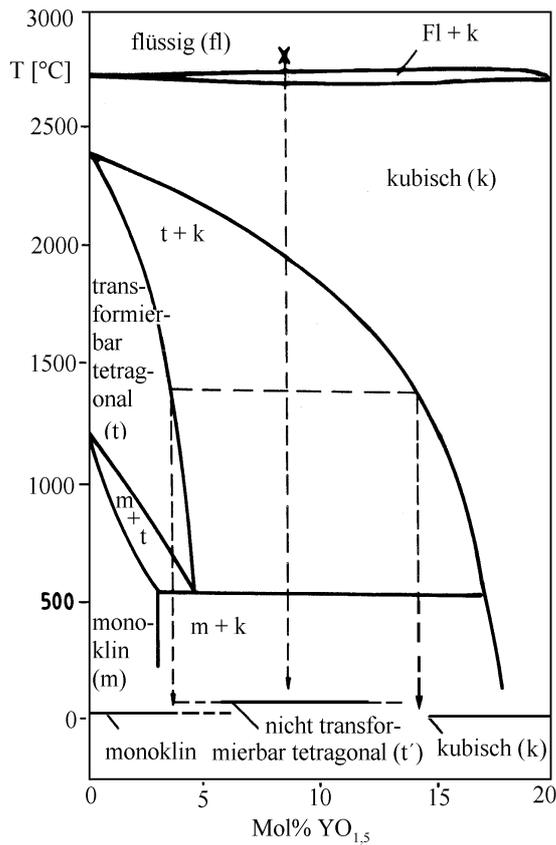


Abb. 2.1: Ausschnitt eines Phasendiagramms  $ZrO_2 * Y_2O_3$

vollstabilisiertes Zirkoniumdioxid bzw. Ytria Totally Stabilized Zirconia (YTSZ). In einigen Fällen wurde die kubische Phase auch beim Vorliegen von mehr als 8 %  $Y_2O_3$  beobachtet [34].

Die thermisch-mechanischen Eigenschaften von gesintertem Zirkoniumdioxid variieren mit der Phasenzusammensetzung. Die tetragonale Phase zeichnet sich gegenüber anderen Phasen und anderen Keramiken, wie z. B. Aluminiumoxid, durch höhere Biegefestigkeiten bis 1500 MPa aus [35,36,37], die an den Festigkeitsbereich von Stahl (1000 - 2000 MPa) heranreichen. Nach Reckziegel [35] liegt die Festigkeit der tetragonalen Phase in gesinterten Keramiken bei 600-700 MPa, während die der kubischen ca. 200 MPa und die der monoklinen nur 50-100 MPa beträgt [38]. Somit ist die Festigkeit der tetragonalen Phase dreimal höher als die der kubischen Phase [39,40]. Auch bei Temperaturen bis 1500 °C besitzt tetragonales

Durch Variation des Stabilisatoranteils kann die gewünschte Phase eingestellt werden. Für das Stabilisieren der verschiedenen Modifikationen mit Yttriumoxid können die notwendigen Stabilisatoranteile mit Hilfe des Phasendiagramms  $ZrO_2 * Y_2O_3$  (0 - 20 Mol %) [29], das in Abb. 2.1 dargestellt ist, quantitativ ermittelt werden. Wird weniger als 3 % des Stabilisators zugefügt, bildet sich die bei Raumtemperatur stabile monokline Phase aus. Mit ansteigendem Yttriumoxidanteil nimmt der monokline Anteil ab und die tetragonale Phase wächst. Im allgemeinen liegt bei einem Yttriumoxidanteil von 6 - 11 %  $Y_2O_3$  nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur die teilstabilisierte tetragonale Phase vor. Diese Keramik wird dann als teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid bzw. als Ytria Partially Stabilized Zirconia (YPSZ) bezeichnet. Werden dagegen Anteile über 12 % zugemischt, bildet sich nur die kubische Phase aus [29]. Dann handelt es sich um

Zirkoniumdioxid eine doppelt so hohe Festigkeit und Biegefestigkeit wie die kubische Phase [37]. Wegen dieser Eigenschaften wird es u. a. als Schneidewerkzeug sowie für Transportrollen in der Textilindustrie etc. eingesetzt [31]. Wegen seiner Ionenleitfähigkeit eignet es sich auch für die Elektroindustrie. Insbesondere wegen seiner geringen Temperaturleitfähigkeit wurde Zirkoniumdioxid in den letzten Jahren als Werkstoff für Wärmedämmschichten für thermisch hoch belastete Metallegierungen erprobt.

Für die ersten Wärmedämmschichten wurde bevorzugt mit 22 Gew. % MgO teilstabilisiertes, tetragonales Zirkoniumdioxid eingesetzt. Diese Schichten weisen eine geringe Porosität und einen sehr hohen Mikrorißanteil auf, der auf den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem in der Zirkoniumdioxidmatrix fein verteilten MgO und dem  $ZrO_2$  zurückgeführt wird [41]. Die Mikrorissigkeit bewirkt eine gute Toleranz gegenüber der Dehnung, der die Schichten in Verbrennungsmaschinen während der zyklisch auftretenden Aufheiz- und Abkühlphasen unterliegen. Da sich mit Magnesiumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid jedoch bei 954 °C zersetzt und die Verbrennungstemperatur von modernen Gasturbinen über 1100 °C liegt, wurde  $Y_2O_3$  als Stabilisator eingesetzt. Die mit 7 Gew. %  $Y_2O_3$  teilstabilisierten Zirkoniumdioxidschichten weisen gegenüber den mit 22 Gew. % MgO teilstabilisierten Schichten eine um den Faktor 4 höhere Thermoschockbeständigkeit auf [41].

Die Temperaturwechselbeständigkeit von mit Yttriumoxid teilstabilisierten Zirkoniumdioxidschichten ist deutlich höher als die von reinen Zirkoniumdioxidschichten [33,38]. Dies ist auf die geringere thermische Ausdehnung und höhere Wärmeleitfähigkeit von teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid zurückzuführen [42]. Daher eignet sich insbesondere die tetragonale Phase von YPSZ für den Einsatz von WDS [43]. In plasmagespritzten YPSZ-Schichten liegen gegenüber gesintertem YPSZ deutlich niedrigere Werte für die Festigkeit vor, die auf die Mikrostruktur zurückzuführen sind. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten YPSZ-Schichten besitzen eine Druckfestigkeit oberhalb von -300 MPa und eine Zugfestigkeit von ca. 15-30 MPa [26]. Die Zugfestigkeit liegt in der gleichen Größenordnung wie der in [44] aufgeführte Wert (56 MPa). Dies erklärt ihre ausgeprägte Neigung zur Mikrorißbildung. In Anbetracht der geringen Zugfestigkeit sind daher auch kleine Zugeigenspannungen als kritisch anzusehen, zumal sie mit thermisch bedingten Zugspannungen überlagert sein können.

Der E-Modul ist als Proportionalitätsfaktor bei der Eigenspannungsermittlung wirksam. Spannungen verhalten sich nach dem Hook'schen Gesetz (1) proportional zu den Dehnungen.:

$$\sigma = \varepsilon \times E \quad (1)$$

Daher nimmt er direkten Einfluß auf die absolute Größe der Eigenspannungen und durch externe Belastung induzierte Spannungen. In der Vergangenheit wurde der E-Modul und die Porosität von YPSZ-Schichten mehrfach bestimmt. Aufgrund der dichten Mikrorißstruktur und der erhöhten Porosität nimmt der E-Modul im thermisch gespritzten Zustand drastisch ab [43]. Der E-Modul sinkt um ca. 70 % und beträgt 40 bis 70 GPa. Er ist somit um den Faktor 3-4 kleiner als der von gesintertem Zirkoniumdioxid [44,45,46]. Die Poren besitzen eine Kerbwirkung, die bei der Belastung einer E-Modulbestimmung zu einer frühen Rißbildung führt und

so die Festigkeit reduziert [25]. Neben der Porosität gibt es eine zweite Besonderheit des Mikrogefüges, die eine Reduktion des E-Moduls bewirkt. Die Schicht besteht überwiegend aus radial orientierten säulenförmigen Kristalliten, deren Grenzflächen senkrecht zur Lastrichtung der E-Modulbestimmung verlaufen. Dadurch liegen in der Belastungsrichtung eine niedrige Festigkeit und Steifigkeit vor. Grenzflächen, die nicht senkrecht zur Lastrichtung liegen, wirken als Gleitebenen und wirken sich auf den E-Modul aus. Sie stellen günstige Pfade für Risse dar, wodurch der E-Modul und die Druckfestigkeit beeinflusst werden [25].

Die Porosität von plasmagespritzten Zirkoniumdioxidschichten ist abhängig von dem Spritzabstand, der Partikelgröße und der Leistung des Plasmagases. Bei einem Abstand von 80 mm, einer Korngrößenverteilung von 20-75  $\mu\text{m}$  und einer Leistung von 28 KW wurde eine Porosität von 7,5 % nachgewiesen [46]. Darüber hinaus wurden Festigkeitswerte von 100 MPa und eine Querkontraktion von 0,2 festgestellt. Bei Zunahme des Spritzabstandes und des Mittelwertes der Korngrößenverteilung steigt die Porosität an. Je feinkörniger das Spritzpulver ist, desto kleiner ist die Porosität und um so größer wird die Festigkeit der Schicht [47]. Die Porosität in den hier untersuchten Proben liegt bei ca. 2-7 % [25].

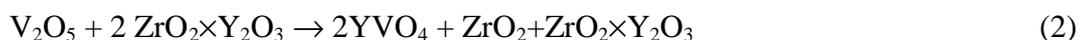
Da sich die Spritzbedingungen der Hersteller deutlich unterscheiden können und neben Änderungen in der Phasenzusammensetzung auch zu veränderten elastischen Konstanten führen können, wurden diese Konstanten anhand von Zugversuchen experimentell bestimmt. Hierzu wurden gespritzte Röhrchen herangezogen, die von demselben Hersteller unter den gleichen Spritzbedingungen hergestellt wurden, wie die in dieser Arbeit untersuchten Flachproben. Diese experimentellen Untersuchungen ergaben eine lineare Abnahme des E-Moduls mit zunehmender Porosität [25]. Die höchsten Werte von 70 GPa wurden bei 3-4 % Porosität, niedrige Werte von 40 GPa bei 7 % Porosität nachgewiesen. Für Schichten, die bei einem Spritzabstand von 80 mm hergestellt werden und eine durchschnittliche Porosität von 3-5 % aufweisen, wurde ein E-Modul von ca. 67 GPa und eine Poisson-Konstante von 0,17 ermittelt [26]. Dieser E-Modul liegt in der gleichen Größenordnung wie die in der Literatur genannten Werte von 43 bis 60 MPa [43,44,46,48].

Nicht exakt eingehaltene Parameter, z. B. Variation der Korngrößenverteilung, können zu leichten Änderungen der Porosität und des E-Moduls führen, so daß hierin eine mögliche Fehlerquelle für die Eigenspannungswerte liegt. Da in dieser Arbeit Proben aus denselben Chargen miteinander verglichen werden, können E-Modul-Änderungen ausgeschlossen werden. Die dabei aufgezeigten Veränderungen lassen sich auf andere YPSZ-Schichten übertragen, wengleich deren Spritzbedingungen und E-Moduli von den hier untersuchten Schichten abweichen.

Die Abhängigkeit des E-Moduls von der Temperatur wurde an mit 20 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  vollstabilisiertem YPSZ [49] und mit 4 bis 8 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  teilstabilisiertem YPSZ [46] untersucht. Der E-Modul sinkt bei einer Temperaturerhöhung bis ca. 550 °C wegen Rißausbreitung und Eigenspannungsrelaxation von 50 GPa auf ca. 43 GPa ab [46]. Er steigt dann deutlich bei 900 °C auf 75 GPa und bei 1400 °C auf 150 GPa an [46,49]. Eine Sinterung wurde jedoch bei den in der Literatur beschriebenen Temperaturuntersuchungen [46] an teilstabilisiertem tetragonalem

Zirkoniumdioxid, wie es hier untersucht wird, nicht beobachtet. Somit kann eine Zunahme des E-Moduls nach Temperaturbelastungen ausgeschlossen werden.

Auch der Stabilisator stellt unter praxisrelevanten Bedingungen, bei denen die mechanische und chemische Belastung ebenfalls eine Rolle spielt, einen wichtigen Faktor zur Lebensdauerbetrachtung dar. Im praktischen Einsatz können Salze, die durch die Luft in die Gasturbinen gelangen, aufschmelzen und zu Destabilisierungsprozessen führen. Insbesondere den  $\text{NaSO}_4$ - und  $\text{MgSO}_4$ -Salzen wird eine besondere Rolle beim Schichtversagen zugeschrieben. Diese Salze schmelzen bei Temperaturen  $< 800\text{ }^\circ\text{C}$  und dringen in die Risse und Poren der WDS ein. So können sie bis zur Haftschrift vordringen, wo sie zu einer Korrosion führen und ein Abplatzen fördern. Diese Sulfate können aber auch mit dem Stabilisator reagieren und ein hydriertes Natrium-Yttrium-Sulfat ( $\text{Na}_2\text{Y}_2(\text{SO}_4)_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) bilden [50]. Dadurch wird der Stabilisator der metastabilen tetragonalen  $t'$ -Phase entzogen. Sie dissoziiert daraufhin in die kubische und die transformierbare  $t$ -Phase, welche sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur unter einer Volumenzunahme von 5 % in die monokline Phase umwandelt und zum Schichtversagen beiträgt. Einen weiteren Faktor bilden Verunreinigungen, wie z. B. das im Treibstoff enthaltene flüssige Vanadiumoxid. Es verbindet sich mit dem  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (2) und entzieht es dadurch dem tetragonalen  $\text{ZrO}_2$ -Gitter [50]. Infolgedessen kann es zu einer verstärkten Destabilisierung und einer martensitischen Transformation kommen. Es wird angenommen, daß eine wesentliche Steigerung der Lebensdauer durch reinen Treibstoff erzielt werden kann [31].



Da die unter praktischen Einsatzbedingungen besser geeignete tetragonale Phase in der Regel durch Phasentransformation entsteht, konzentrieren sich die folgenden Ausführungen speziell auf die Ausbildung der Phasen von Zirkoniumdioxid.

Im Falle eines langsamen Abkühlungsprozesses unter Gleichgewichtsbedingungen, die im allgemeinen bei der Herstellung von Sinterkeramiken vorliegen, erfolgt im Zweiphasenfeld ( $t+c$ ) des Phasendiagramms eine Umwandlung der Yttriumoxid-reichen, kubischen Phase in die Yttriumoxid-arme, tetragonale  $t$ -Phase (Abb. 2.1). Diese Umwandlung wurde bei Kristallitgrößen über 30 nm [51,52,53] nachgewiesen.

Bei dieser diffusionsgesteuerten Transformation werden tetragonale Keime ausgefällt, die kohärent in die kubische Matrix hineinwachsen. Es bilden sich tetragonale Kolonien aus, die zwei verschiedene Zwillingsbildungen aufweisen. Die Energie des Kristallsystems wird durch Zwillingsbildung gesenkt, da die Grenzflächenenergie zwischen Zwillingen sehr niedrig ist. Ein weiterer Energieabbau erfolgt nach Khachaturyan [54] durch die Ausbildung von kohärenten, lamellenförmigen Ausscheidungen der jeweiligen Zwillingskolonien. Die Kolonien wachsen zusammen und ergeben eine für YPSZ typische Mikrostruktur, die mittels Trans-elektronenmikroskops (TEM) nachgewiesen werden kann [55]. Anhand dieser Analysen konnte belegt werden, daß die Morphologie der Lamellenstruktur durch die Wahl der Stabili-

satoren beeinflusst wird. Dies wird auf die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der Stabilisatoren zurückgeführt.

Verantwortlich für die Teilstabilisierung sind Matrix-Verspannungen, die chemische Zusammensetzung sowie Form, Größe und Ort der Keimbildung [56]. Nach Optimierung der beiden ersten Faktoren ist eine tetragonale Keimbildung in der kubischen Matrix möglich. Die tetragonale Phase bleibt solange metastabil, bis Spannungen oder Temperatur eine martensitische Umwandlung bewirken. Um Spannungen abzubauen, wandeln sich die tetragonalen Kristallite in monokline um, wobei die Netzebenen  $(110)_m // \{100\}_t$  und die Netzebenennormalen  $[100]_m // [001]_t$  der monoklinen (m) und tetragonalen (t) Phase kohärent entstehen, die eine spannungsfreie Umwandlung ermöglichen [57]. Dieser Spannungsabbau wird auch zur umwandlungsbedingten Erhöhung der Bruchzähigkeit ("transformation toughening") von Sinterkeramiken eingesetzt, um Spannungsüberhöhungen an Rißspitzen bzw. die mit ihnen verbundene Energie durch eine Phasenumwandlung abzubauen und das Rißwachstum zu beenden [51,58,59]. Dieser Mechanismus besitzt bei plasmagespritzten WDS z. Z. jedoch keine Bedeutung.

Eine diffusionsgesteuerte Transformation der kubischen in die tetragonale Phase ist aufgrund der hohen Abschreckgeschwindigkeiten beim thermischen Spritzen nicht möglich. Daher wandelt sich die kubische Phase nahezu displaziv [29,52] durch eine Verzerrung des kubischen Gitters in ein tetragonales Gitter um. Somit liegt Zirkoniumdioxid mit 7 Gew. %  $Y_2O_3$ , durch die Abschreckbedingungen des Plasmaspritzprozesses begünstigt [29], als teilstabilisiertes tetragonales Zirkoniumdioxid vor. Die tetragonale Phase, die durch das Abschrecken entsteht, enthält daher den gleichen  $Y_2O_3$ -Anteil wie das Spritzmaterial [45,46].

Aufgrund des relativ hohen Anteils an  $Y_2O_3$  im Kristallgitter weisen die Gitterkonstanten a und c des tetragonalen t'-Kristallgitters nur geringfügig unterschiedliche Werte auf. Aus den Gitterkonstanten a und c wird das c/a-Verhältnis bestimmt, das als Maß für die Tetragonalität gilt. Besitzt dieses Verhältnis den Wert 1, handelt es sich um ein kubisches Gitter. Mit zunehmendem Wert steigt die Tetragonalität an. Da das Yttriumoxid zu einer tetragonalen Verzerrung des kubischen Zirkoniumdioxidgitters führt, wurden in der Vergangenheit Untersuchungen zur Abhängigkeit der Tetragonalität vom Yttriumoxidanteil durchgeführt [29,34,60]. Es wurde ein proportionales Verhalten zwischen dem  $Y_2O_3$ -Gehalt und dem c/a-Verhältnis nachgewiesen. Aus dem experimentell ermittelten c/a-Verhältnis, das aus dem Abstand der tetragonalen Reflexe (400) und (004) von YPSZ berechnet wird, läßt sich daher der im Kristallgitter eingebaute Yttriumoxidanteil berechnen (3).

$$YO_{1,5} \text{ Gew. \%} = (1,10223 - c/a) / 0,001309 \quad [34] \quad (3)$$

Das c/a-Verhältnis weist bei diesem metastabilen tetragonalen t'-Gitter einen geringen Wert von  $<1,01$  auf. Dagegen liegen in der bei Raumtemperatur instabilen tetragonalen t-Phase [29] kleinere  $Y_2O_3$ -Anteile und ein c/a-Verhältnis von  $>1,01$  vor [29].

Der hohe Yttriumoxidanteil der optimal abgeschreckten tetragonalen  $t'$ -Phase verhindert eine diffusionslose Umwandlung in die monokline Phase. Die  $t'$ -Phase bleibt auch nach mechanischer Behandlung, z. B. Schleifen stabil [34,53,61]. In Yttriumoxid-armem Zirkoniumdioxid dagegen wurde nach dem Schleifen eine Phasenumwandlung der tetragonalen  $t$ -Phase in die monokline Phase beobachtet [61]. Ist die Kristallgröße jedoch größer als  $0,3 \mu\text{m}$ , tritt eine spontane Umwandlung der tetragonalen Phase in die monokline ein. Die veränderte Korngröße und Phasenzusammensetzung ( $>70\%$  monokline Phase) hat eine signifikante Abnahme der Festigkeit von 700 auf ca. 100 MPa zur Folge [38].

Die metastabile  $t'$ -Phase ist bei hohen Temperaturen instabil und kann sich dem Phasendiagramm entsprechend bei Temperaturen  $> 550 \text{ }^\circ\text{C}$  im Zweiphasenfeld durch Kationendiffusion in die Yttriumoxid-reiche kubische und in die Yttriumoxid-arme transformierbare tetragonale  $t$ -Phase zersetzen, welche auch nach Abkühlen auf Raumtemperatur stabil bleiben kann. Die entstandene  $t$ -Phase weist dann die oben beschriebene Zwillingsbildung auf. Die Zwillinge wachsen mit ihren  $c$ -Achsen parallel zu den  $a$ - und  $b$ -Achsen der  $t'$ -Kristallite [62].

Die Bedingungen für eine Phasentransformation von teilstabiliertem Zirkoniumdioxid wurde nach unterschiedlichen thermischen Belastungen untersucht [34,60]. Die Ergebnisse belegen, daß die  $t'$ -Phase über einen weiten Temperaturbereich stabil bleibt. Erst nach einer thermischen Belastung über 100 Stunden bei Temperaturen von  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  findet eine Umwandlung statt. Bei höheren Temperaturen von  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  tritt die Phasendissoziation bereits nach einer Stunde auf. Neben der tetragonalen Phase entsteht die kubische Phase, deren Anteil mit zunehmender Temperatur ansteigt (Abb. 2.2). Da die Gitterkonstante  $a$  der kubischen Phase eine Größe aufweist, die zwischen den Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  der tetragonalen Phase liegt, findet man bei Röntgenbeugungsuntersuchungen einen kubischen (400)-Reflex zwischen den beiden tetragonalen Reflexen (004) und (400/040). Mit zunehmender Temperatur steigt die Geschwindigkeit der Phasentransformation an. Nach Tempern über 100 Stunden bei  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  ist die Phasenumwandlung zu  $50\%$  abgeschlossen. Der Anteil an neugebildeter transformierbarer tetragonaler Phase liegt dabei jedoch unterhalb des theoretisch im Gleichgewichtszustand gebildeten Anteils [34].

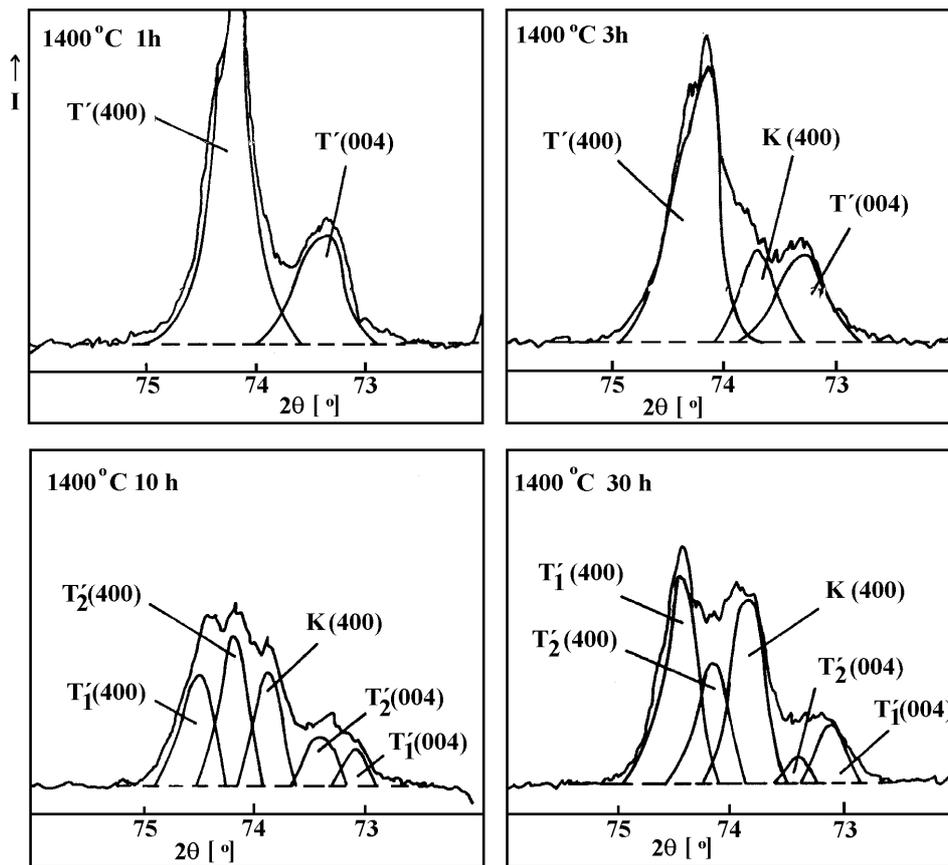


Abb. 2.2: Nachweis einer Phasentransformation anhand der {400}-Reflexgruppe (nach BRANDON [60])

In mit 4,5 Gew. % teilstabilisiertem  $ZrO_2$ , das bei 1400 °C hergestellt wurde und aus der t-Phase besteht, entstehen erst beim Sintern über 1600 °C kubische Kristallite, deren Größe zunimmt, während die der tetragonalen Kristallite sinkt und zu einer Steigerung der Festigkeit beiträgt [63]. Diese TEM-Untersuchungen belegen gleichzeitig eine Abnahme von  $Y_2O_3$ .

Aufgrund thermischer Einflüsse und inhomogener Abkühlungsprozesse lassen sich Phasentransformationen bei plasmagespritztem Zirkoniumdioxid nicht ausschließen. Da die thermischen Eigenschaften der tetragonalen Phase besser sind, müssen geeignete Prozeßparameter das Auskristallisieren der kubischen und monoklinen Phase verhindern. Für die Charakterisierung dieser Schichten ist daher eine Phasenanalyse notwendig.

### 2.3 Bestimmung der Phasenzusammensetzung

Für die Bestimmung der Phasenzusammensetzung von Zirkoniumdioxid werden die Lage und die Intensitätsverhältnisse der phasenspezifischen Reflexe untersucht. Hierbei werden Reflexe mit den stärksten Intensitäten bevorzugt. Die Analyse des monoklinen Phasenanteils von plasmagespritzten  $ZrO_2 \times 7Y_2O_3$  Keramiksichten erfolgt an der {111}-Reflexgruppe [34], da

hierbei die monoklinen Reflexe  $(11\bar{1})$  und  $(111)$  in ihrem Beugungswinkel  $2\theta$  deutlich getrennt von dem  $(111)$ -Reflex der kubischen und tetragonalen Phase vorliegen (Abb. 2.3).

Die  $(111)$  Reflexe der tetragonalen und kubischen Phase überlagern sich und können daher nicht für die Bestimmung des kubischen Phasenanteils herangezogen werden. Für eine möglichst genaue Beschreibung der tetragonalen Reflexprofile eignen sich bevorzugt Reflexe vom Typ  $(h00)$ . Solche Reflexe weisen naturgemäß eine deutlich größere Aufspaltung auf als Reflexe mit gemischten Indizes  $(hkl)$ . Für die quantitative Bestimmung der tetragonalen und kubischen Phasenanteile werden daher die tetragonalen  $(400)$ - und  $(004)$ -Reflexe sowie der kubische  $(400)$ -Reflex herangezogen [34]. Die Molanteile der jeweiligen Phasenanteile berechnen sich nach (4) und (5).

$$\frac{M_m}{M_{k,t}} = 0,82 \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_{k,t}(111)} \quad (4)$$

$$\frac{M_k}{M_t} = 0,88 \frac{I_k(400)}{I_t(400) + I_t(004)} \quad (5)$$

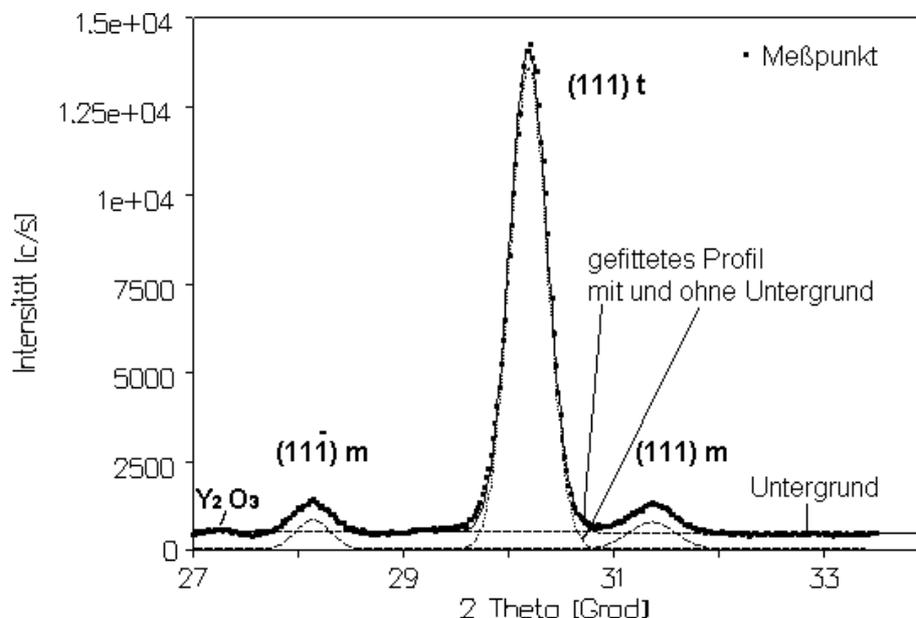


Abb. 2.3:  $\{111\}$ -Reflexgruppe von teilstabilisiertem  $ZrO_2$

Neben den Zirkoniumdioxidphasen wurden in gesinterten Proben mittels eines Transelektronenmikroskops auch  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$  nachgewiesen. Desweiteren war an den Korngrenzen und Kornzwickeln („Triple-Punkte“), wo mehrere Kristallite aufeinander treffen,  $Y_2O_3$  mit 30-50 Gew. % feststellbar [64]. Die Kristallphase  $Zr_3Y_4O_{12}$  wurde nur in Verbindungen mit mehr als 40 Mol %  $Y_2O_3$  nachgewiesen [65]. Diese Phase kann demnach bei den untersuchten Proben, die einen  $Y_2O_3$ -Anteil von ca. 7 Gew. % enthalten, nicht auftreten.

Bei den in der Literatur beschriebenen Aussagen über die Phasenzusammensetzungen handelt es sich um Pulverproben. Das Mörsern von Zirkoniumdioxid kann jedoch eine Phasenänderung bewirken, sofern instabiles tetragonales Zirkoniumdioxid bei Raumtemperatur vorliegt. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden nicht im gemörserten, sondern im gespritzten Ausgangszustand untersucht. Somit wird eine Beeinflussung durch die mechanische Behandlung der Probe vermieden. Darüber hinaus sind ergänzende Eigenspannungsanalysen vor und nach thermischer Belastung möglich.

## 2.4 Eigenspannungen in polykristallinen Werkstoffen

Eigenspannungen entstehen bei der Herstellung sowie Be- und Verarbeitung von Werkstoffen. Im Gegensatz zu Last eigenspannungen werden als Eigenspannungen solche Spannungen definiert, die bereits ohne Einwirkung äußerer Kräfte oder Momente vorliegen. Die inneren Kräfte und Momente befinden sich mit den Eigenspannungen im mechanischen Gleichgewicht, so daß die Summe der Momente bzw. der inneren Kräfte bezüglich der Achsen gleich Null sind. Die Eigenspannungen werden entsprechend ihrer „Reichweite“ in Eigenspannungen erster, zweiter und dritter Art unterschieden [66] (Abb. 2.4).

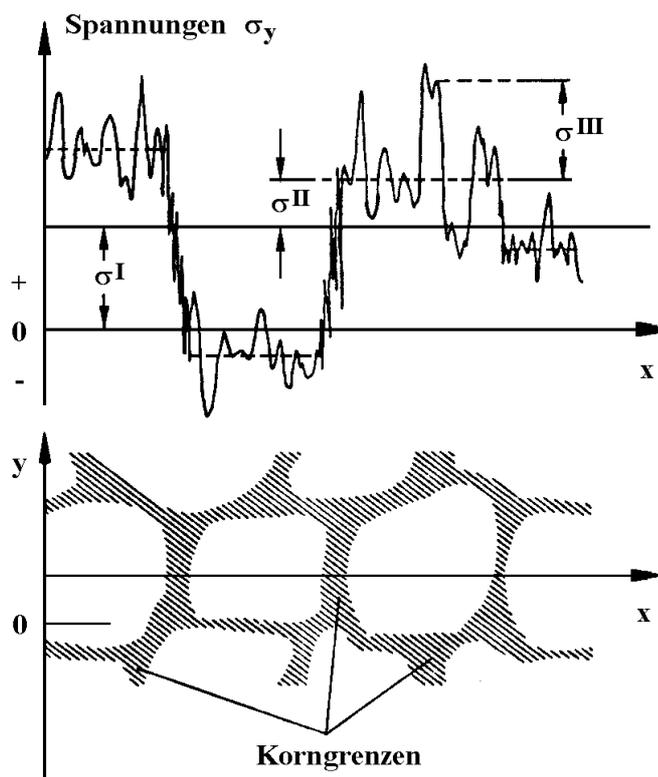


Abb. 2.4: Eigenspannungen 1., 2. und 3. Art [66]

Eigenspannungen 1. Art ( $\sigma^I$ ) sind über einen makroskopischen Werkstoffbereich weitgehend homogen. Die Eigenspannungen 2. Art ( $\sigma^{II}$ ) sind Spannungen, die eine Differenz zu denen der 1. Art aufweisen und ein Mittel über einen einzelnen Kristalliten darstellen. Liegt ein mehrpha-

siger Werkstoff vor, dessen Phasen aufgrund von unterschiedlichen Elastizitätskonstanten oder thermischen Ausdehnungskonstanten verschiedene Eigenspannungszustände einnehmen können, handelt es sich bei den Spannungen der jeweiligen Phase auch um Eigenspannungen 2. Art. Die Summe der phasenspezifischen Eigenspannungen sind wiederum Eigenspannungen 1. Art. Bei den Eigenspannungen 3. Art ( $\sigma^{\text{III}}$ ) liegen inhomogene Spannungszustände innerhalb eines Kristalliten vor und unterscheiden sich von denen der 2. Art. Sie werden durch Gitterfehler, Leerstellen und Versetzungen erzeugt. Darüber hinaus können auch Fremdatome dazu beitragen, wenn sich die Atomradien stark von denen des Matrixmaterials unterscheiden. So liegen, z. B. im Martensit, Fremdatome in Form von Kohlenstoffatomen vor, die zu einer tetragonalen Verzerrung des kubischen Eisengitters führen. Die Eigenspannungen 1. Art werden auch als Makroeigenspannungen bezeichnet, die der 2. und 3. Art stellen dagegen Mikroeigenspannungen dar.

Aufgrund der unterschiedlichen Entstehungsmechanismen werden die Eigenspannungen in thermische Eigenspannungen, Verformungs- und Umwandlungseigenspannungen etc. eingeteilt. In WDS bilden sich thermische und z. T. Umwandlungseigenspannungen aus.

Thermische Eigenspannungen entstehen aufgrund von Temperaturgradienten, die sich während des Abkühlens oder Abschreckens bilden. Während des Abkühlvorganges kühlt die Bauteiloberfläche schneller ab als das Bauteilinnere und unterliegt somit einer stärkeren Kontraktion. Kommt es dabei zu plastischen Verformungen, so findet eine Anpassung der unterschiedlich deformierten Bereiche statt und senkt die Eigenspannungen. Dies wird insbesondere durch die bei erhöhter Temperatur gesenkte Fließgrenze begünstigt. Kühlt sich dann das Bauteilinnere ab, setzt die Kontraktion im Bauteilinneren die Bereiche an der Oberfläche unter Druckeigenspannungen. Im Falle von WDS kontrahiert die heiße Schicht und setzt das Substrat unter Druckeigenspannungen, während die Schicht selbst Zugeigenspannungen unterliegt.

Umwandlungseigenspannungen bilden sich aufgrund von Phasentransformationen, die mit einer Volumenänderung verbunden sind. Diese können durch Änderung von Temperatur oder Druck ausgelöst werden. Im allgemeinen tritt dies bei einer martensitischen Umwandlung auf, die mit einer Volumenzunahme einhergeht. Im Fall des teilstabilisierten YPSZ würde sich die tetragonale t-Phase in die monokline Phase umwandeln. Die monokline Phase wird wegen ihres vergrößerten Volumens unter radiale und axiale Druckeigenspannungen gesetzt. Zur Aufrechterhaltung des Kräftegleichgewichts bilden sich in den umliegenden Bereichen axiale Zugeigenspannungen, die zu unerwünschten Rißbildungen führen können.

## **2.5 Eigenspannungen in Wärmedämmschichten**

Die Wärmedämmschichten unterliegen aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit der heißen Spritzpartikel einer starken Kontraktion. Die Kontraktion wird dabei durch die Differenz

zwischen der Teilchentemperatur und der Substrattemperatur sowie durch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten bestimmt.

Da es sich bei WDS um einen Verbund aus Werkstoffen mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten handelt, muß für die Beurteilung des Eigenspannungszustands der gesamte Schichtverbund herangezogen werden. Ein solcher Schichtverbund besteht aus einem metallischen Substrat, einer thermisch gespritzten metallischen Haftschrift und einer keramischen Deckschicht, deren unterschiedliche Kontraktionen zu Spannungen führen. Die Deckschicht weist einen kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf, besitzt aber anfangs eine deutlich höhere Temperatur als das auf 150 °C gekühlte Substrat. Als Schichttemperatur wird die Schmelztemperatur von 2680 °C herangezogen, bei der die Partikel partiell zu einer Schicht verschmelzen. Die daraus resultierende Dehnung berechnet sich für einen Verbund aus YPSZ und einer Nickelbasislegierung in erster Näherung nach (6):

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \alpha_{\text{th Keramik}} \times (T_2 - T_1)_{\text{Keramik}} - \alpha_{\text{th Substrat}} \times (T_2 - T_1)_{\text{Substrat}} \\ &= 10 \times 10^{-6} \times 2680 - 13,4 \times 10^{-6} \times 150 = 0,025 = 2,5 \text{ \%}\end{aligned}\quad (6)$$

Eigenspannungen in Schichten, die beim Beschichten und nach thermischen Belastungen entstehen, werden nach LEVIN [67] (zitiert in [49]) berechnet (7). Dabei werden vergleichsweise höhere Werte ermittelt.

$$\sigma = \frac{E_K (\alpha_{\text{th Substrat}} - \alpha_{\text{th Keramik}}) (T_2 - T_1)}{1 - \nu} = 254 \text{ MPa} \quad (7)$$

- $E_K$  = E-Modul der Keramikschrift YPSZ (67 GPa)
- $\alpha_{\text{th Keramik}}$  = Thermischer Ausdehnungskoeffizient der Keramikschrift ( $10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )
- $\alpha_{\text{th Substrat}}$  = Thermischer Ausdehnungskoeffizient des Substrates (IN617 =  $13,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )
- $\nu$  = Poisson-Konstante der Keramikschrift (0,17)
- $T_1$  = Umgebungstemperatur (20 °C)
- $T_2$  = Temperatur an der Grenze Schicht - Substrat (z. B. 950 °C)

Die thermische Kontraktion der Verbundpartner verursacht eine Dehnung von 2,5 %, die deutlich größer ist als die für vergleichbare Schichten ermittelte Bruchdehnung von 0,25 % [21]. Die nach (7) berechneten Spannungen betragen 254 MPa für  $T_2=950 \text{ }^\circ\text{C}$  und 295 MPa für  $T_2=1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sie überschreiten die Zugfestigkeitswerte von ca. 15-30 MPa [26], um ein Vielfaches [68]. Mittels Rasterelektronenmikroskops (REM) lassen sich kleine Mikrorisse in plasmagespritzten Keramikschriften nachweisen, die die hohen thermischen Zugeigenspannungen partiell abbauen. Sie weisen auf besonders hohe Schrumpfkraften während des Abkühlungsprozesses hin. Wegen der geringen Zugfestigkeit stellen die verbleibenden Eigenspannungen, trotz ihrer relativ kleinen Werte, eine wichtige Einflußgröße für die Lebensdauer dar.

In der Berechnung von Dehnungen und Spannungen nach (6) und (7) werden die Einflußfaktoren Temperaturdifferenz und thermischer Ausdehnungskoeffizient berücksichtigt. Liegt ein Substrat mit einer höheren thermischen Ausdehnung vor, schrumpft es stärker als die

Keramiksicht und setzt die Schicht unter Druckspannungen. In einem Verbund, dessen Komponenten unterschiedliche Ausgangstemperaturen aufweisen bzw. in dem ein Temperaturgradient vorliegt, ist die Bildung von Eigenspannungen vielschichtiger. Dieser Fall liegt vor, wenn die Schicht auf ein Substrat aufgebracht wird, dessen Temperatur deutlich unter der der aufgeheizten Spritzpartikel liegt. Dann reduzieren sich die Schrumpfkraft des Substrats und die dadurch in die Schicht eingebrachten Druckspannungen. Ein ähnlicher Fall liegt bei thermischen Behandlungen der Wärmedämmschicht vor.

Inwieweit diese theoretische Abschätzung der Eigenspannungen gültig ist, läßt sich an Verbunden mit unterschiedlichen und gleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten überprüfen. Im Vergleich eines YPSZ-Grauguß-Verbundes stimmen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat überein, während sie sich bei YPSZ-Nickelbasislegierung-Verbunden deutlich unterscheiden (s. Tab. 2.1). Dies führt nach (7) zu höheren Eigenspannungen als im Verbund YPSZ auf GG20.

Tab. 2.1: Eigenschaften der verwendeten Werkstoffe

Werkstoff	thermische Ausdehnung $\alpha_{th}$ [ $10^{-6}K^{-1}$ ]	Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ [W/mK]	E-Modul [GPa]	Poisson-Konstante
YPSZ*	10	1,8	67	0,17
Nickelbasisleg.: IN617	13,4	ca. 90	210	0,31
NiCrAl* (APS)	12,5	0,2	73	0,31
NiCrAlY* (LPPS) [69]	12,5	0,3	194	0,31
Grauguß: GG20	10	ca. 50	180	0,22

(\*: thermisch gespritzt)

Weitere Berechnungen zu den Temperaturzuständen und Spannungsdehnungsverhalten in WDS mittels Finite Element Berechnungen [70,71,72] weisen auf das Vorliegen von Zugeigenspannungen an den Schichtoberflächen. Die Temperatur in der Schicht wird an Poren deutlich gesenkt und beeinflusst die umliegenden Spannungen. Nahe der Haftsicht werden starke Druckspannungen berechnet, die innerhalb der Haftsicht deutlich kleinere Werte annehmen und durch Oxidhäute lokal beeinflusst werden. In WDS, die den in dieser Arbeit untersuchten Verbunden entsprechen und eine Substrattemperatur von 150 °C berücksichtigen, sinken die oberflächennahen, schichtparallelen Zugeigendehnungen zur Haftsicht hin ab und steigen in der Haftsicht wieder leicht an [72]. Bei einer thermischen Behandlung liegen dagegen gegenläufige Dehnungen vor. Mit zunehmender Tiefe steigen die Zug-Dehnungen an und überschreiten die Zugfestigkeit, während in der Haftsicht Druck-Dehnungen vorliegen. Für genaue Berechnungen werden exakte Materialeigenschaften benötigt. Wegen der Inhomogenität dieser WDS, insbesondere der Mikrorissigkeit und des nicht-linearen Verhaltens stellen diese Berechnungen aber nur einen Ansatz zur Spannungsermittlung in WDS dar. Die wahren Zustände lassen sich nur experimentell erfassen.

Bei ersten Ansätzen zur Entwicklung von Modellen über die Bestimmung der Lebensdauer wurden die Einflußfaktoren thermische Ausdehnungskoeffizienten, Sintern, Oxidation und Scherdehnungen berücksichtigt und diskutiert [10,11,24]. Dabei traten jedoch weitere Fragen hinsichtlich des Einflusses von Kriechen, Sintern, inelastischem Verhalten, Korrosion und Scherspannungen auf. Auch die Schichtdicken, der Temperaturgradient in der Schicht, die Phasenzusammensetzung, mögliche Phasenumwandlungen sowie Gefügeänderungen bleiben bei den theoretischen Betrachtungen unberücksichtigt. Somit handelt es sich bei den theoretisch bestimmten Eigenspannungen nur um Näherungswerte. Zuverlässige Aussagen über die Eigenspannungszustände können daher nur experimentelle Untersuchungen liefern.

## 2.6 Meßmethoden zur Eigenspannungsermittlung

Zu den ältesten Methoden der Eigenspannungsermittlung gehören die mechanischen Verfahren. Bei der Biegemethode wird zum einen das metallische Substrat durch chemisches Abätzen entfernt. Zum anderen wird die dünne Schicht der Bauteiloberfläche sukzessiv durch elektrolytisches Polieren abgetragen. Aus der hieraus resultierenden Biegeformänderung werden die Spannungen ermittelt.

Erste experimentelle Eigenspannungsermittlungen an YPSZ-Schichten wurden daher mit der Biegemethode durchgeführt [48]. Für diese Untersuchungen wurde YPSZ auf dünne Aluminiumplättchen mit einer Größe von  $100 \times 25 \text{ mm}^2$  aufgebracht, von denen Proben mit einer Größe von  $70 \times 5 \text{ mm}^2$  entnommen wurden. Bei dieser Methode wird das Substrat chemisch entfernt und aus dem Krümmungsradius der verbleibenden Schicht die Dehnungen an der Keramikoberseite und -unterseite bestimmt. Die lineare Dehnung wird aus den Längenänderungen der Schicht mit und ohne Substrat ermittelt. Hierbei wird angenommen, daß der E-Modul über die gesamte Schichtdicke konstant ist. Die Analysen ergaben kleine Druckeigenspannungen. Beschichten ohne konstante Substrattemperatur führt zu Druckeigenspannungen von -17 MPa an der Oberseite dieser Keramik. Bei konstanter Substrattemperatur stellte sich mit -12 MPa ein niedrigerer Wert ein. An der Schichtunterseite sinken sie auf -4 MPa bzw. -5 MPa ab. Bei der Interpretation dieser Daten werden etwas kleinere Druckeigenspannungen für die Haftschrift und tiefenabhängige Spannungsverläufe im Substrat angenommen. Mit derselben Prüfmethode wurden erste thermische Einflüsse in einer 0,25 mm dicken YPSZ-Schicht (8 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) nachgewiesen [73]. Demnach liegen negative Krümmungsänderungen bei Temperaturen zwischen 620 und 720 °C vor, die auf eine Oxidation und Sinterung der APS-NiCrAlY-Haftschrift weisen. Bei Temperaturen zwischen 900 und 1000 °C trat eine langsamere positive Änderung auf, die auf eine Dichteänderung und irreversible Phasentransformation der  $t'$ - in die  $t$ -Phase zurückgeführt wird. Belegen läßt sich dies aber nur mittels Röntgenbeugung. Sinterungen der YPSZ-Schicht wurden dagegen erst bei Temperaturen über 1200 °C nachgewiesen. Neuere Untersuchungen mit dieser Methode an WDS auf 1,3 mm dickem Hastelloy-X ergaben nach Langzeit-Temperung (6 Wochen, 1000 °C) bei den Zwei-Schicht-Systemen keine nennenswerte Krümmung, während gradierte Schichten einer deutlichen Biegung unterlagen [74]. Der Krümmungsradius

korreliert mit der Dicke der Oxidationsschicht. Die stärkere Oxidation von gradierten WDS, die auf die größere Metalloberfläche zurückgeführt wird, bewirkt eine frühere Delamination. Die gemessenen Zug-Dehnungen überschreiten die Zugfestigkeit und führen zu Rißbildungen und Abplatzungen. Bei einer abgeplatzten Probe wurden an der oxidierten NiCoCrAlY-Haftschiicht mittels Röntgenbeugung Fe-Cr-Oxid sowie Druck-Dehnungen von 0,7 % nachgewiesen [74]. An den Deckschichten liegen dagegen nur 0,3 % Druck-Dehnungen vor. Mangels E-Moduls wurde jedoch keine Aussage über die Eigenspannungen gemacht. Da an WDS mit dickeren oder kühleren Substraten keine Krümmungen und Dehnungen erwartet werden [74] und es sich bei diesen Proben um Substrate und Haftschiichten mit anderen Ausdehnungskoeffizienten und Probengeometrien handelt, können diese Ergebnisse nicht auf die in dieser Arbeit vorgestellten WDS übertragen werden. Auch das Schichtdickenverhältnis entspricht nicht den in der Praxis üblichen Verhältnissen. All diese Unterschiede können zu veränderten Abkühlungsprozessen und somit zu anderen Spannungszuständen führen.

Bei den mechanischen Methoden werden die Proben mechanisch und/oder chemisch behandelt und somit partiell zerstört. Dabei können auch die Eigenspannungen durch Einbringen von mechanischen Spannungen infolge des Fertigungsprozesses beeinflusst werden. Darüber hinaus können beim chemischen Abtragen der metallischen Substrate insbesondere die glasartigen, siliziumreichen Korngrenzen und Kornzwickel der säureresistenten Keramik gelöst werden, womit es zu Änderungen des Gefüges und der Spannungszustände kommt. Auch das elektrolytische Polieren eignet sich nicht für diesen Werkstoff, da es bei Vorversuchen dieser Arbeit zu erheblichen Änderungen der Phasenzusammensetzung und zu einer Zerstörung der Kristallstruktur kam. Dagegen erlaubt die röntgenographische Eigenspannungsermittlung genauere und detaillierte Untersuchungen, die auch vor, während und nach thermischen Behandlungen an identischen Proben eingesetzt werden können. Um tiefenabhängige Dehnungsänderungen in der WDS festzustellen, ist es vorteilhafter, die Schichten durch vorsichtiges mechanisches Abtragen sukzessiv zu entfernen.

Bei der Bohrlochmethode wird ein Loch bzw. eine ringförmige Vertiefung in das Bauteil gebohrt. Die dabei auftretenden Dehnungsänderungen werden mit Hilfe von Dehnungsmeßstreifen (DMS) erfaßt und für die Spannungsermittlung herangezogen. An dicken (> 1 mm) und mit Druckluft gekühlten WDS auf flachen, mit Eiswasser gekühlten Stahlproben konnten mit einer modifizierten Bohrlochmethode erste genauere Aussagen über den Tiefenverlauf der Dehnungen gemacht werden [75]. Demnach liegen kleine Zug-Dehnungen an der Oberfläche und in der Haftschiicht vor. Bei fehlender Luftkühlung stellen sich dagegen Druck-Dehnungen an der Oberfläche ein. Die Dicke dieser WDS bedingt andere Temperaturzustände beim Beschichten. Ein Vergleich mit den in dieser Arbeit untersuchten WDS ist daher nicht zulässig.

Die Bohrlochmethode ist für dünne WDS (0,5 mm), wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, insbesondere für Analysen der oberflächennahen Schichthälfte nicht vorteilhaft. Darüber hinaus kann diese Methode bei Bauteilen mit komplizierten Geometrien, z. B. Turbinenschaukeln, nur begrenzt eingesetzt werden. Es können nur weitgehend flache Bereiche sowie Stellen untersucht werden, die sich nicht in der Nähe von Kühlkanälen befinden. Kritische Stellen einer

Turbinenschaufel, die Ein- und Austrittskanten bzw. direkt benachbarte Bereiche, können somit nicht auf Eigenspannungen hin geprüft werden. Ein wesentlicher Nachteil ergibt sich daraus, daß sie eine wiederholte Messung an derselben Stelle nach thermischen oder mechanischen Belastungen nicht erlaubt und darüber hinaus eine geringere Meßgenauigkeit als die Röntgenbeugung aufweist. Dadurch können keine Aussagen über den Einfluß thermischer Belastungen auf die Spannungszustände im kritischen Bereich von Turbinenschaufeln gemacht werden. Diese Methode eignet sich daher nicht für einen Vergleich zwischen Flachproben und Turbinenschaufeln.

Neben den genannten Meßmethoden wurden in der Vergangenheit auch andere Techniken entwickelt, um Spannungszustände zu ermitteln. In den letzten Jahrzehnten wurden magnetische Verfahren entwickelt. Sie beruhen auf der Messung von magnetostriktiven Ummagnetisierungsvorgängen im mikroskopischen Bereich. Für die Ermittlung von Eigenspannungen werden magneto-elastische, magnetinduktive und mechanischen Meßgrößen herangezogen. Das magnetische Verfahren kann nur bei magnetischen Werkstoffen eingesetzt werden und kommt somit für Untersuchungen an keramischen WDS nicht in Betracht.

Bei dem Ultraschall-Verfahren werden die Geschwindigkeiten elastischer Wellen gemessen. Liegen mechanische Spannungen vor, ändern sich die elastischen Eigenschaften des Festkörpers und beeinflussen die Wellenausbreitungsgeschwindigkeit. Es können nur gesinterte Keramiken mit sehr geringer Porosität geprüft werden. An den Poren und dem Rißgefüge von thermisch gespritzten Keramiken werden die Schallwellen jedoch gestreut. Es kann für quantitative Aussagen von Spannungszuständen in WDS nur eingeschränkt eingesetzt werden und bedarf daher einer weiteren Entwicklung des Meßsystems.

Für die Untersuchungen von Eigenspannungen in keramischen Spritzschichten eignet sich die röntgenographische Spannungsermittlung, die auf der Röntgenbeugung basiert. Dieses klassische, zerstörungsfreie Verfahren wurde in den dreißiger Jahren erstmals angewendet [76]. Es kann an kristallinen Werkstoffen durchgeführt werden, die eine weite Verbreitung in der Industrie gefunden haben [77]. Darüber hinaus liefert die Röntgenbeugung Aussagen über die Phasenzusammensetzung (Kap. 2.3). Somit sind auch phasen spezifische Spannungsermittlungen möglich. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn in einem mehrphasigen Werkstoff phasenspezifische Zug- und Druckeigenspannungen vorliegen, die bei der Bohrlochmethode gemittelt und somit nicht erkannt werden. Die Röntgenbeugung eignet sich daher insbesondere für mehrphasige Werkstoffe und für Verbundwerkstoffe. Wegen seiner zerstörungsfreien Eigenschaft wird es in der Industrie auch bei der Qualitätsprüfung von Produkten eingesetzt. Dieses Verfahren ist weitgehend unabhängig von der Bauteilgeometrie, es kann sowohl für metallische und keramische Werkstoffe eingesetzt werden und die Meßdatenerfassung wird durch Mikrorisse nicht beeinflußt. Es eignet sich daher in besonderer Weise für die Bestimmung von Eigenspannungen und Spannungen an thermisch gespritzten Schichtverbunden aus metallischen und keramischen Werkstoffen.

Erste röntgenographische Eigenspannungsermittlungen an Stahlschichten und an YPSZ-Schichten auf Turbinenschaufeln ergaben, daß vergleichsweise kleine Eigenspannungen vor-

liegen [78]. Es konnte ein Einfluß der Substratvorwärmung von 650 °C auf die Eigenspannungen nachgewiesen werden. Es bilden sich Druckeigenspannungen, während ohne Substratvorwärmung Zugeigenspannungen an den YPSZ-Oberflächen vorliegen. An konvexen Oberflächen wirken sich diese Druckeigenspannungen negativ aus, da sie bereits nach wenigen Thermoschockzyklen zu Delaminationen führen. Dies wird auf radiale Zugspannungen zurückgeführt. Für genauere Hinweise sind daher tiefenabhängige Analysen notwendig [78]. Auf die Notwendigkeit von tiefenabhängigen Untersuchungen weisen auch Ergebnisse hin, die an APS-Stahlschichten durchgeführt wurden [79]. Die nachgewiesenen Eigenspannungen stehen im Gegensatz zu den in [73] aufgeführten Ergebnissen und belegen, daß sie sich nicht auf die in dieser Arbeit untersuchten Proben übertragen lassen. In WDS auf Stahlscheiben wurden im Probenzentrum ebenfalls Druckeigenspannungen nachgewiesen, deren Werte aber deutlich über -20 MPa liegen [80]. Im Gegensatz zu dem in [78] beschriebenen Verhalten gehen die Eigenspannungen mit zunehmender Substrattemperatur in Zugeigenspannungen über. Sie werden auf die stark unterschiedlichen Verfahrensparameter zurückgeführt. Ein Übergang in Zugeigenspannungen wurde auch nach thermischen Behandlungen (bis max. 500 °C) beobachtet [80]. Dies stimmt aber nicht mit den Arbeiten über die Eigenspannungszustände bei definierten Temperaturgradienten überein [81]. Es wurden WDS untersucht, die von demselben Hersteller wie die in [78] und in dieser Arbeit untersuchten WDS des Typs 1 gespritzt wurden. Bei Temperaturen von 450 bis 600 °C wurde ein Anstieg von Druckeigenspannungen nachgewiesen. Dies wird auf eine martensitische Transformation zurückgeführt. Ab einer Temperatur von ca. 700 °C gehen die Spannungen wegen des sinkenden E-Moduls und der zunehmenden Plastizität der Haftschrift in Zugeigenspannungen über, bevor sie beim Abkühlen und Verfestigen der Haftschrift in Druckeigenspannungen übergehen. Die thermisch bedingte Druckeigenspannungszunahme stimmt gut mit den bereits in [82] vorgestellten Ergebnissen überein, während auf die genauen Zusammenhänge mit Änderungen der tetragonalen Phase nicht eingegangen wird.

Erste über die gesamte Schicht- und Substratdicke integral gemessene Eigenspannungen von WDS auf verschiedenen Substraten konnten mittels Neutronenbeugung realisiert werden [83]. Diese WDS stammen vom gleichen Hersteller wie die in dieser Arbeit untersuchten YPSZ-1-Schichten. Diese Analysen liefern erste Informationen über die schichtparallelen Eigenspannungen in der YPSZ-Schicht und über das Dehnungsverhalten der Deckschicht, des Substrats und des schichtnahen Substrats unter externer Druckbelastung. Die mittels Neutronenbeugung über die Schicht integral gemessenen Eigenspannungen unterscheiden sich von den mittels Röntgenbeugung erfaßten oberflächennahen Werten und deuten auf das Vorliegen von tiefenabhängigen Gradienten hin. Darüber hinaus wurden lokale Dehnungsinhomogenitäten nachgewiesen, die auf Scherdehnungen in der grenzflächennahen Deckschicht schließen lassen und als Ursache für die horizontale Makrorißbildung in Frage kommen.

Tiefenabhängige Untersuchungen wurden an Verbunden aus Kupferbarren mit Ni-haltiger Haftschrift und YPSZ-Wärmedämmschicht mittels Biegemethode und Neutronenbeugung an einer britischen Neutronenbeugungsquelle durchgeführt [84]. Bei einer auf einen dünnen Kupferbarren aufgespritzten Wärmedämmschicht werden die Reflexe der CoNiCrAlY-Haft-

schicht nicht durch Reflexe des Substrats überlagert und ermöglichen erste Aussagen über den Spannungszustand in der Haftschicht. Demnach liegen an der Probenoberfläche radiale Zugeigendehnungen, die mit der Tiefe in Druckeigendehnungen übergehen. An der Haftschicht liegen ebenfalls radiale Druckeigendehnungen vor. Dieser Wert ist jedoch mit einem vergleichsweise großen Fehler behaftet. Über die Zustände parallel zur Schichtebene gibt es jedoch keine Informationen. Bei diesen Ergebnissen muß berücksichtigt werden, daß Kupfer einen deutlich höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt ( $16,8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) als die in der Industrie und im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substrate. Daher muß bei den in dieser Arbeit untersuchten WDS von anderen Temperatur- und Spannungszuständen ausgegangen werden. Für diese Prüfproblematik, die ein hohes Auflösungsvermögen voraussetzt, eignen sich nicht alle Neutronenbeugungs-Prüfeinrichtungen. So war es an anderen Neutronenbeugungs-Prüfeinrichtungen nicht möglich, eine Haftschicht mit einer Schichtdicke zu messen, die den in dieser Arbeit verwendeten Haftschichten entspricht [85]. Daraufhin wurden mittels Synchrotronbeugung Spannungsänderungen bei unterschiedlichen externen Biegebelastungen in der Haft- und Deckschicht untersucht [81,85]. Tiefenabhängige Aussagen innerhalb der YPSZ-Schicht fehlen jedoch.

Das Prüfen an einer für diese Problematik geeigneten Neutronen- und Synchrotronbeugungseinrichtung ist nur bedingt möglich. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Röntgendiffraktometrie eingesetzt, die breiten Einsatz in der Industrie gefunden hat und Reihenuntersuchungen erlaubt. Die bisher durchgeführten röntgenographischen Arbeiten [73,78,80,81] liefern jedoch keine einheitlichen Aussagen über die Eigenspannungen. Vielmehr läßt sich aus den Arbeiten ableiten, daß die Kühlung und Temperaturzustände in den WDS wichtige Faktoren bei der Bildung von Eigenspannungen darstellen. Daher stellen sie einen Schwerpunkt bei den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen dar.

## **2.7 Röntgenographische Eigenspannungsermittlung**

Für die röntgenographische Spannungsermittlung können die Filmmethode oder Röntgendiffraktometrie herangezogen werden. Gegenüber der Filmmethode können die Meßdaten mittels Röntgendiffraktometer rechnergesteuert registriert und ausgewertet werden. Deswegen kommt überwiegend das Röntgendiffraktometer zum Einsatz. Wie in Abb. 2.5 schematisch dargestellt ist, besteht es im wesentlichen aus einer Röntgenröhre und einem Detektor. Die Röntgenröhre sendet nach dem Filtern der  $K\beta_1$ -Strahlung die  $K\alpha_1$ - und  $K\alpha_2$ -Strahlung des gewählten Anodenmaterials. Der Röntgenstrahl enthält somit die eng beieinander liegenden Wellenlängen  $K\alpha_1$  und  $K\alpha_2$ . Er trifft auf das im Zentrum der Anlage befindliche Bauteil. In der Probenoberfläche wird der Röntgenstrahl an einer Schar paralleler Netzebenen unter phasenspezifischen Winkeln gebeugt, sobald die Bragg'sche Gleichung (8) erfüllt ist. Winkel und Intensität des gebeugten Strahls werden von einem Detektor, der kreisförmig um die Probe mit der Winkelgeschwindigkeit  $2\theta$  gefahren wird, oder von einem stationären, ortsempfindlichen Detektor registriert. Dabei dreht sich die Probe mit einer Winkelgeschwindigkeit

von  $2\theta/2 = \omega$  und ermöglicht so eine symmetrische, fokussierende Geometrie, die die Bragg-Bretano-Bedingung erfüllt.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (8)$$

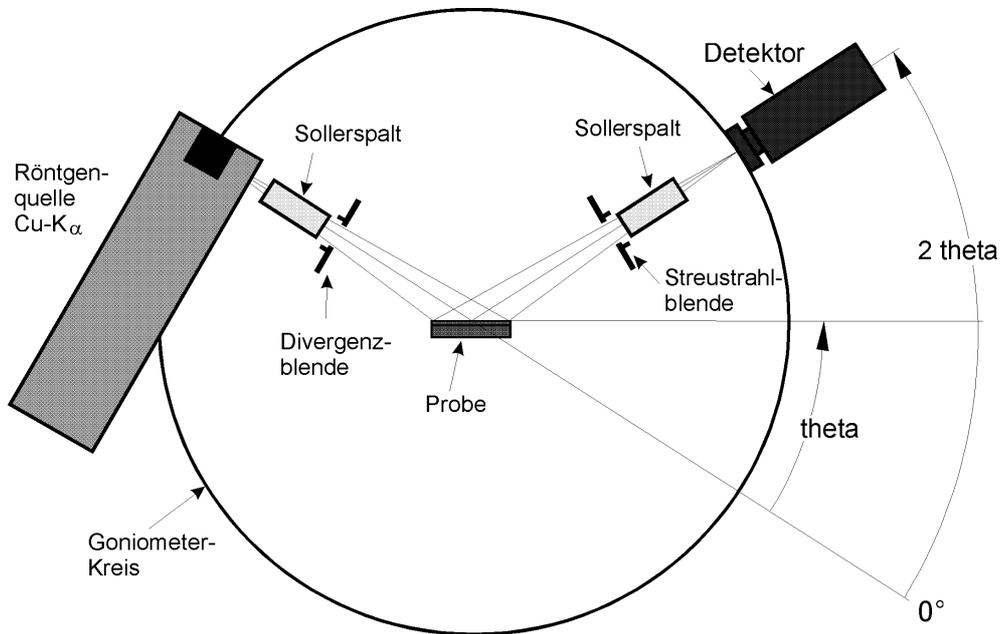


Abb. 2.5: Schematische Darstellung eines Diffraktometers

Der Beugungswinkel  $2\theta$  ist somit über die Bragg'sche Gleichung mit dem Netzebenenabstand  $d$  der reflektierenden Netzebenen verbunden (Abb. 2.6). Da die Netzebenenabstände charakteristisch für die jeweilige Kristallphase sind, lassen sich die vorliegenden Phasenzusammensetzungen bestimmen, insofern die Röntgenreflexe voneinander separierbar sind.

Da Dehnungen  $\epsilon$  in einem Kristallgitter zu Änderungen der Netzebenenabstände  $d$  führen, werden diese anhand von Reflexverschiebungen gemessen und aufgrund von elastizitätstheoretischen Beziehungen für die Ermittlung von Eigenspannungszuständen herangezogen [77]. Die Beugungswinkel stellen somit die Meßgröße dar, die für die Ermittlung von Phasenzusammensetzungen und Eigenspannungen nach dem  $\sin^2\psi$ -Verfahren (Abb. 2.7) eingesetzt wird. Aus den gemessenen Beugungswinkeln werden die Netzebenenabstände nach der Bragg'sche Gleichung berechnet. Aus den Reflexverschiebungen lassen sich dann die Dehnungen mit Hilfe des spannungsfreien Netzebenenabstandes  $d_0$  bzw. des spannungsfreien Beugungswinkels  $2\theta_0$  nach (9) ermitteln. Da in der Rückstrahlgeometrie ( $2\theta > 90^\circ$ ) stärkere Reflexverschiebungen auftreten, die eine erhöhte Meßgenauigkeit ermöglichen, wird ein Reflex bei möglichst hohen Winkeln herangezogen. Die Dehnungen werden richtungsabhängig gemessen und dem probenfesten Koordinatensystem zugeordnet (10) [86].

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = -\cot \vartheta_0 (\vartheta - \vartheta_0) \quad (9)$$

$$\varepsilon_{\varphi, \psi} \equiv \frac{1}{2} s_2 (\sigma_\varphi - \sigma_{33}) \sin^2 \psi + s_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22}) + s_1 + \frac{1}{2} s_2 \sigma_3 \quad (10)$$

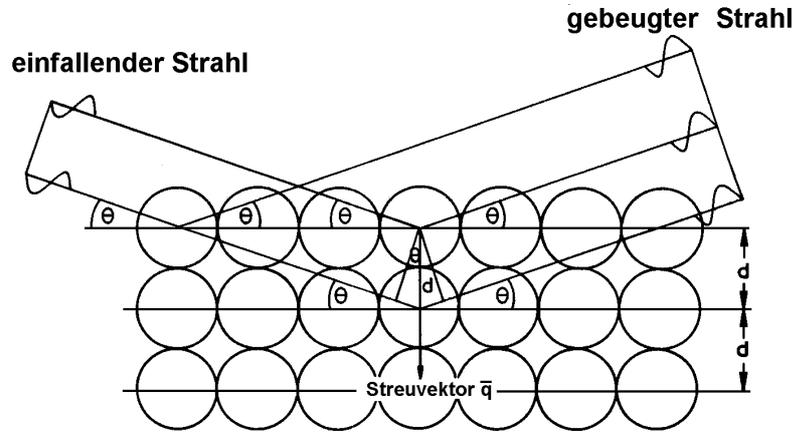


Abb. 2.6: Bragg'sche Reflexionsbedingung

Hierzu wird ein Reflex bei unterschiedlichen Probenorientierungen erfaßt. Durch das Drehen der Probe um den Winkel  $\psi$ , der den Winkel zwischen der Probenoberflächennormale (P) und der ausgewählten Netzebenennormale (N) darstellt, gelangen unterschiedlich orientierte Kristallitscharen in Reflexionsstellung (Abb. 2.7). Da die Deformation richtungsabhängig ist, erhält man unterschiedlich große Reflexlagenverschiebungen. Daher korreliert die Größe der Reflexlagenverschiebung mit dem Kippwinkel  $\psi$ . Aus den gemessenen Reflexlagen werden die Gitterebenenabstände und die Dehnungen errechnet. Trägt man die bei unterschiedlichen Probenorientierungen gemessenen Netzebenenabstände oder Dehnungen gegen  $\sin^2 \psi$  auf, liefert eine Regressionsanalyse eine Gerade, deren Steigung  $m$  sich proportional zur Spannung  $\sigma_\varphi$  verhält (11). Dieser Zusammenhang gilt für parallel zur Oberflächebene befindliche und oberflächennahe Spannungen (zweiachsiger linearer Fall), in denen die Spannungskomponenten  $\sigma_{33}$  senkrecht zur Probenoberfläche aufgrund mechanischer Gleichgewichtsbedingungen als Null anzusehen sind. Der zweidimensionale Spannungszustand wird bei den Winkeln  $\varphi = 0^\circ$  und  $\varphi = 90^\circ$  untersucht. Neben den so ermittelten Spannungskomponenten  $\sigma_{11}$  und  $\sigma_{22}$  wird die Scherkomponente  $\sigma_{12}$  bei einem  $\varphi$ -Winkel von  $45^\circ$  erfaßt.

Die Spannungszustände können mit Hilfe des  $\omega$ - oder  $\psi$ -Diffraktometerverfahrens ermittelt werden. Bei dem  $\omega$ -Verfahren werden die verschiedenen  $\psi$ -Winkel durch Drehen der Probe um die  $\theta$ -Achse erreicht [87]. Es werden somit Kristallitgruppen erfaßt, deren Reflexe in der horizontalen Ebene des Meßkreises liegen. Demgegenüber wird die Probe im  $\psi$ -Diffraktometerverfahren um einen Winkel senkrecht zur  $\theta$ -Achse gekippt, so daß die Kristallitscharen senkrecht zur Ebene des Meßkreises gemessen werden [88].

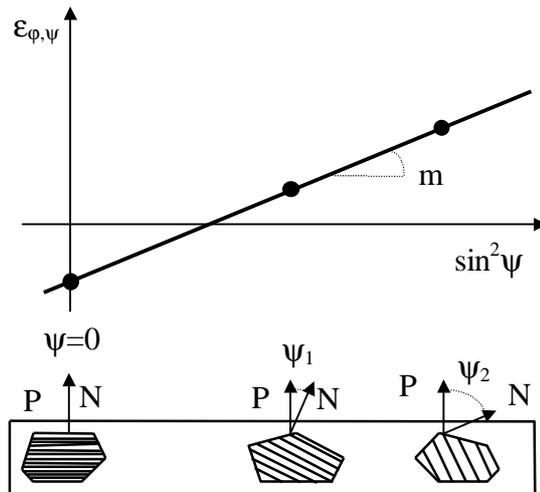


Abb. 2.7: Schematische Darstellung des  $\sin^2\psi$ -Verfahrens

Als Proportionalitätsfaktor werden die röntgenographischen Elastizitätskonstanten (REK)  $s_1$  und  $\frac{1}{2}s_2$  verwendet, die für gängige Werkstoffe bekannt sind oder experimentell anhand von Lastspannungsversuchen [77] bestimmt werden können. Werden nach der Voigt'schen Modellannahme gleiche Dehnungen in allen gemessenen Kristalliten vorausgesetzt, können auch reflexunabhängige Werte aus dem makroskopischen Elastizitätsmodul und der Poissonkonstanten berechnet werden [89,90,91]. Die REK nach der Voigt'schen Modellannahme werden nach (12) ermittelt [77].

$$\sigma_\varphi = \frac{\partial \epsilon_{\varphi,\psi}}{\partial \sin^2 \psi} \times \frac{1}{2}s_2 = \frac{m}{\frac{1}{2}s_2} \quad (11)$$

$$\frac{1}{2}s_2 = (1 + \nu) / E; \quad s_1 = -(\nu / E) \quad (12)$$

Wegen des nicht-linearen Deformationsverhaltens von thermisch gespritzten YPSZ- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten ist eine experimentelle Bestimmung der REKs nicht möglich [92]. Das Deformationsverhalten unterscheidet sich deutlich von dem kompakter Werkstoffe. Mittels REM wurde dieses Verhalten ebenfalls an thermisch gespritzten Chromoxid- und Molybdänoxidschichten beobachtet [93]. Dies läßt auf eine „passive Deformation“ schließen, die durch die anisotrope Lamellenstruktur in den Randzonen der einzelnen Partikel verursacht wird. Hier führt die externe Belastung zu feinen Brüchen, die ein Gleiten der einzelnen Partikel erlauben. Bei thermisch gespritzten Aluminiumoxidschichten konnten unter externer mechanischer Belastung Scherspannungen an den Lamellengrenzflächen beobachtet werden [94]. Auf Grund des nicht-linearen Verhaltens mußte auf die makroskopischen Elastizitätskonstanten (E-Modul und Poisson-Konstante) zurückgegriffen werden.

Bei einer linearen  $\partial d/\partial \sin^2 \psi$ -Kurve bzw. Gitterdehnungsverteilung kann eine Regressionsgerade berechnet und aus der Geradensteigung (Abb. 2.7) und der REK die Spannung  $\sigma_\phi$  nach Gleichung (11) ermittelt werden. Bei Texturen, tiefenabhängigen Spannungsgradienten oder gegenüber dem Probensystem geneigten Spannungshauptachsen liegen nicht-lineare  $\partial d/\partial \sin^2 \psi$ -Verläufe vor (Abb. 2.8), die andere Meß- und Auswerteverfahren erfordern [77].

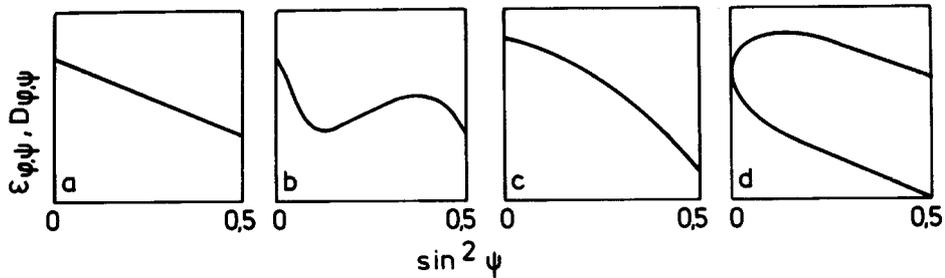


Abb. 2.8: Typen der Gitterdehnungsverteilungen  
a) linear, b) wellenförmig, c) gekrümmt, d) aufgespalten

Der lineare Verlauf entsteht bei isotropen Materialeigenschaften und bei zweiachsigen, ebenen Spannungen (Abb. 2.8.a).

Wellenförmige Verläufe ergeben sich, wenn eine Textur vorliegt (Abb. 2.8.b). Dann müssen z. B. elastisch isotrope Reflexe herangezogen oder eine texturunabhängige Meßrichtung experimentell bestimmt werden.

Gekrümmte Gitterdehnungsverteilungen zeigen einen steilen tiefenabhängigen Spannungsgradienten auf (Abb. 2.8.c). Dies kann nach einer starken Oberflächenbearbeitung wie z. B. Schleifen, Honen, Strahlen beobachtet werden. Für diese Verläufe wurden ebenfalls spezifische Auswertungsmethoden entwickelt [91,95,96].

Aufgespaltene Gitterdehnungsverteilungen entstehen, wenn die drei Spannungshauptachsen gegenüber der Probenoberfläche geneigt sind (Abb. 2.8.d). Diese Verteilungen können nach einer plastischen Verformung der Probenoberfläche durch z. B. Schleifen, Schneiden, Walzen etc. nachgewiesen werden. Eine Auswertung ist anhand einer erweiterten Theorie des  $\sin^2 \psi$ -Verfahrens möglich [96,97].

### 3 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluß ausgewählter Spritzparameter sowie verschiedener thermischer Behandlungen auf die Ausbildung der Phasenzusammensetzung und Eigenspannungen thermisch gespritzter WDS zu ermitteln und geeignete Werte zu definieren, die zu einer Erhöhung der Lebensdauer führen. Dadurch können die Betriebszeiten beschichteter Turbinenschaufeln verlängert und kostenintensives Instandsetzen (Strippen und Wiederbeschichtung) herausgezögert werden. Eine weitere Senkung der Betriebskosten soll zukünftig durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur und des Wirkungsgrades in Fluggasturbinen realisiert werden. Darüber hinaus ergeben sich hohe Ansprüche angesichts der steigenden Sicherheitsanforderungen dieser Schichtverbunde. Hinsichtlich dieser Anforderungen ist es notwendig, die Zusammenhänge zwischen der Herstellung, der thermischen Belastung und den Eigenspannungen, der Phasenzusammensetzung sowie der Lebensdauer darzustellen.

Für das Schichtversagen werden die Oxidation der Haftsicht, das Eindringen von Fremdmaterial in die Risse sowie ungünstige Eigenspannungen und Spannungen verantwortlich gemacht. Bei den bisherigen Betrachtungen über den theoretischen Einfluß von Eigenspannungen und Spannungen auf die Lebensdauer blieb aber der Einfluß des Mikrogefüges weitgehend unberücksichtigt. Aufgrund der vielfältigen Faktoren, wie z. B. Morphologie und Gefüge der erstarrten Spritzpartikel, Größe, Form und Anzahl der Poren sowie Anzahl, Größe und Verlauf von Mikro- und Makrorissen, mögliche Änderungen durch Sintern, Kriechprozesse, Phasenumwandlungen, etc. sind experimentelle Untersuchungen von Eigenspannungen in WDS unumgänglich. Nur so lassen sich die in realen Schichten vorliegenden Eigenspannungen und Phasen analysieren. Die Zusammenhänge zwischen Eigenspannungen, Phasenzusammensetzung, Mikrostruktur und Lebensdauer der Schicht mit ausgewählten Spritzparametern liefern geeignete Hinweise für eine Schichtoptimierung. Als Spritzparameter wurden exemplarisch die Kühlung und die Temperatur des Substrats während des Spritzens sowie die Morphologie der Spritzpartikel ausgewählt.

Bei diesen röntgenographischen Untersuchungen werden zunächst aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht Auswirkungen auf die Eigenspannungen erwartet. Die Substrattemperatur verändert die Temperaturzustände und Kontraktionen in dem Verbund und läßt auf unterschiedliche Phasenzusammensetzungen und Eigenspannungen schließen. Ähnliche Auswirkungen werden auch durch die Morphologie der Partikel und die dadurch veränderte Temperatur der Partikel während des Aufschmelzens im Plasmastrom und bei der Schichtbildung erwartet. Während die in der Praxis durchgeführten Untersuchungen zur Temperaturwechselbeständigkeit erste Aussagen über die Lebensdauer erlauben, liefern röntgenographischen Daten vor und nach thermischen Behandlungen wichtige Informationen über die Ursache des Schichtversagens.

Neben den Spritzparametern wird der Einfluß von unterschiedlich hohen und langen thermischen Behandlungen auf die Phasenzusammensetzungen und Eigenspannungen an ausgewählten Proben analysiert. Dabei ist es auch von Interesse, die Zustandsänderungen be-

schichteter Proben während einer thermischen Belastung in situ zu ermitteln. Die hieraus gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen eine modellhafte Beschreibung der Eigenspannungszustände vor, während und nach thermischen Behandlungen. Sie sollen auch Hinweise über eine mögliche Modifizierung der Eigenspannungen durch Einstellung der Spritzparameter liefern, um thermisch eingebrachten Spannungen entgegenzuwirken. Desweiteren sollen auch die Auswirkungen von höheren, angestrebten Betriebstemperaturen auf die Phasenzusammensetzung und die Eigenspannungen und Spannungen abgeleitet werden.

Informationen über die Ursache des Schichtversagens, insbesondere nahe der Haftschrift, geben möglicherweise tiefenabhängige Verläufe von Phasenzusammensetzungen und Eigenspannungen an ausgewählten Flachproben. Sie sollen den Einfluß von Substraten mit verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und von unterschiedlichen Spritzpulvermorphologien beschreiben und vor allem Informationen über das Schichtversagen nahe der Haftschrift liefern.

Inwieweit die gewonnenen Erkenntnisse auf reale Bauteile übertragbar sind, wird anhand beschichteter Turbinenschaufeln geprüft. Hierbei wird der Einfluß der Spritzparameter Kühlbedingungen und Substrattemperatur auf die Eigenspannungen und Phasenzusammensetzung untersucht. Anhand der Zustände vor und nach Thermoschockversuchen sind Aussagen über einen möglichen Einfluß dieser Spritzparameter möglich. Der Zusammenhang zwischen der Thermoschockbeständigkeit und den Phasenzusammensetzungen sowie Eigenspannungen liefert weitere wichtige Hinweise für eine Optimierung der Spritzparameter.

Darüber hinaus wird geprüft, inwieweit signifikante Änderungen der Eigenspannungen als Indikator für ein bevorstehendes Schichtversagen in Frage kommen können. Anhand von Stichproben könnten daher während einer Wartung von Gasturbinen auch die Eigenspannungen von beschichteten Bauteilen untersucht werden. Stellt die Ermittlung von Eigenspannungen ein geeignetes betriebsbegleitendes Prüfverfahren dar, ließe sich ggf. der Zeitpunkt einer kostenintensiven Neubeschichtung der Bauteile genau definieren und hinauszögern und somit die Instandhaltungskosten von Gasturbinen weiter senken.

## 4 Versuchsaufbau und dessen Modifizierung

### 4.1 Röntgendiffraktometer

Zur Durchführung der Experimente mit Röntgenstrahlung wurde eine Feinstrukturanlage der Firma SIEMENS (Typ D5000) mit einer fest installierten Röntgenröhre eingesetzt. Bei dieser Anlage wird der emittierte Röntgenstrahl zunächst durch ein Spaltsystem aus vertikaler Divergenzblende und horizontal ausgerichtetem Sollerspalt geführt, bevor er auf die Probe trifft. Der Abstand Röntgenröhre - Probe sowie Probe - Detektor beträgt 300 mm. Die Größe des Meßbereiches wird durch eine geeignete Divergenzblende gewählt. Mit Hilfe eines xyz-Tisches und einer Justiervorrichtung wird die Oberfläche des ausgewählten Probenbereiches in das Zentrum der offenen Eulerwiege gefahren. Für die Eigenspannungsermittlung an YPSZ-Schichten wird der  $\psi$ -Winkel durch Drehung der Probe um die  $2\theta/\theta$ -Achse bzw.  $\omega$ -Achse realisiert ( $\omega$ -Diffraktometer). Der an der Probenoberfläche gebeugte Strahl durchläuft erneut ein Spaltsystem aus Sollerspalt sowie ein Spaltsystem aus Streustrahlblende und Detektorblende, bevor er von einem Szintillationszähler registriert wird. Der Detektor bewegt sich in der horizontalen Meßebeine um eine  $2\theta/\theta$ -Achse mit einer minimal einstellbaren Schrittweite von  $0,005^\circ$ . Die Intensitäten des gebeugten Strahls werden für jede Probenorientierung und Detektorstellung rechnerintern erfaßt und stehen für weitere Auswertungen zur Verfügung.

Für die Untersuchungen an YPSZ eignet sich als Röntgenquelle eine Kupferröhre mit einer Nickelfolie als Filter für die  $\text{Cu-K}_\beta$ - und Bremsstrahlung. Ein Monochromator wurde aus Intensitätsgründen nicht eingesetzt. Die mittlere Wellenlänge der Kupferstrahlen  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  beträgt  $0,15418 \text{ nm}$ . In YPSZ ermöglicht die  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung wegen der höheren Eindringtiefe (bis  $7 \mu\text{m}$ ) ein besseres Reflex/Untergrund-Verhältnis und kürzere Meßzeiten als z. B. Chromstrahlen (bis  $2 \mu\text{m}$ ). Aufgrund des vergleichsweise geringen Reflexionsvermögens von plasmagespritztem YPSZ sind relativ lange Meßzeiten (bis  $120 \text{ s}$  pro Meßpunkt) erforderlich. Die Steckblenden, Divergenz-, Streustrahl- und Detektorblenden wurden so gewählt, daß ein ausreichend großer Bereich der Probenoberfläche bestrahlt wurde, um ein hohes Reflex/Untergrund-Verhältnis zu gewährleisten. Dabei erfordert das exakte Messen der verschiedenen, sich z. T. überlagernden Röntgenreflexe, das Modifizieren und Optimieren der Meßparameter Blendenbreite, Schrittweite und Meßzeit (s. Kap. 5, Tab. 5.1).

Für die Bestimmung der Reflexlagen und -intensitäten wird der Verlauf einer Verteilungsfunktion nach der Methode der kleinsten Quadrate an die gemessenen Reflexprofile angepaßt. Die Güte der Übereinstimmung zwischen den gemessenen und gefitteten Profilen wird durch den Korrelationskoeffizienten beschrieben. Für die gemessenen Reflexe eignen sich folgende Verteilungsfunktionen:

Gaußverteilung: 
$$I(x) = I_{\max} \exp \frac{x - x_0}{2HB^2} \quad (13)$$

Pearson-VII-Verteilung: 
$$I(x) = I_{\max} (1 + HB(x - x_0)^2)^{-m} \quad (14)$$

(mit  $x_0$  = Reflexlage,  $I_{\max}$  = Intensitätsmaximum, HB = Halbwertsbreite, m = Reflexformfaktor (m=1: Lorentz, m=∞: Gauss))

## 4.2 Einsatz alternativer Strahlungsquellen

Neben den klassischen Röntgenstrahlen können auch Synchrotronstrahlen eingesetzt werden. Synchrotronstrahlen entstehen im Speicherring eines Synchrotrons, in dem Elektronen oder Positronen auf Energien im GeV-Bereich beschleunigt werden. Diese Strahlung liegt im Wellenlängenbereich von ca. 0,02 – 0,3 nm und kann auch für Beugungsexperimente genutzt werden. Gegenüber der konventionellen Röntgenstrahlung zeichnet sie sich durch eine sehr geringe Divergenz von  $<0,01^\circ$  und eine um einige Größenordnungen höhere Intensität aus. Diese erlaubt den Einsatz von Monochromatoren. Dadurch kann die Wellenlänge selektiert werden, die zu einem für die Messung günstigen Reflexwinkel führt.

Wegen ihrer geringen Divergenz und hohen Intensität eignet sich die Synchrotronstrahlung für Phasenanalysen an YPSZ-Schichten. Da die tetragonalen Reflexe der {400}-Reflexgruppe sehr eng beieinander liegen und den kubischen Reflex partiell überlagern können, galt das besondere Interesse einer experimentellen Trennung des kubischen und der tetragonalen Reflexe. Hierzu stand das Fünfkreisdiffraktometer B2 mit Doppelmonochromator von HASYLAB am Speicherring DORIS zur Verfügung.

## 4.3 Ergänzung der Meßausstattung mit einem Ofen

Da das Versagen der Wärmedämmschichten während bzw. nach thermischen Belastungen erfolgt, sind die dabei ablaufenden Änderungen der Phasenzusammensetzung und Eigenspannungen von Interesse. Deshalb wurden in dieser Arbeit Phasen- und Eigenspannungsanalysen nach Thermoschocktests sowie während und nach des Temperns durchgeführt. Da die konventionellen Öfen für Diffraktometer nur Phasenanalysen von sehr kleinen Probenvolumen erlauben, war ein Eigenbau für die vorliegenden Proben unumgänglich. Zu diesem Zweck wurde ein zylindrischer Ofen mit einer Länge von 160 mm und einem Innendurchmesser von 38 mm konstruiert. Er kann die in dieser Arbeit verwendeten  $10 * 20 * 50 \text{ mm}^3$  großen Verbundkörper aufnehmen (Abb. 4.1 und 4.2). Der Ofen wird mittels Widerstandsheizung (NiCr-Heizdraht) erwärmt, der um ein speziell angefertigtes Keramikrohr aus Aluminiumoxid gewickelt ist. In der Mitte des Keramikrohres befindet sich eine Halterung für die Probe. Die an der Probe befindliche Temperatur wird mit einem Thermoelement aus NiCrNi registriert und über den Heizstrom mit Hilfe eines Steuergerätes geregelt. Um das ungehinderte Ein- und Austreten der Röntgenstrahlen für die in situ-Messung bei höheren Temperaturen und das

Einstellen der hierfür erforderlichen Winkelbereiche zu ermöglichen, wurde eine Öffnung mit einer Höhe von 30 mm und einem Öffnungswinkel von  $150^\circ$  in das Rohr eingearbeitet.

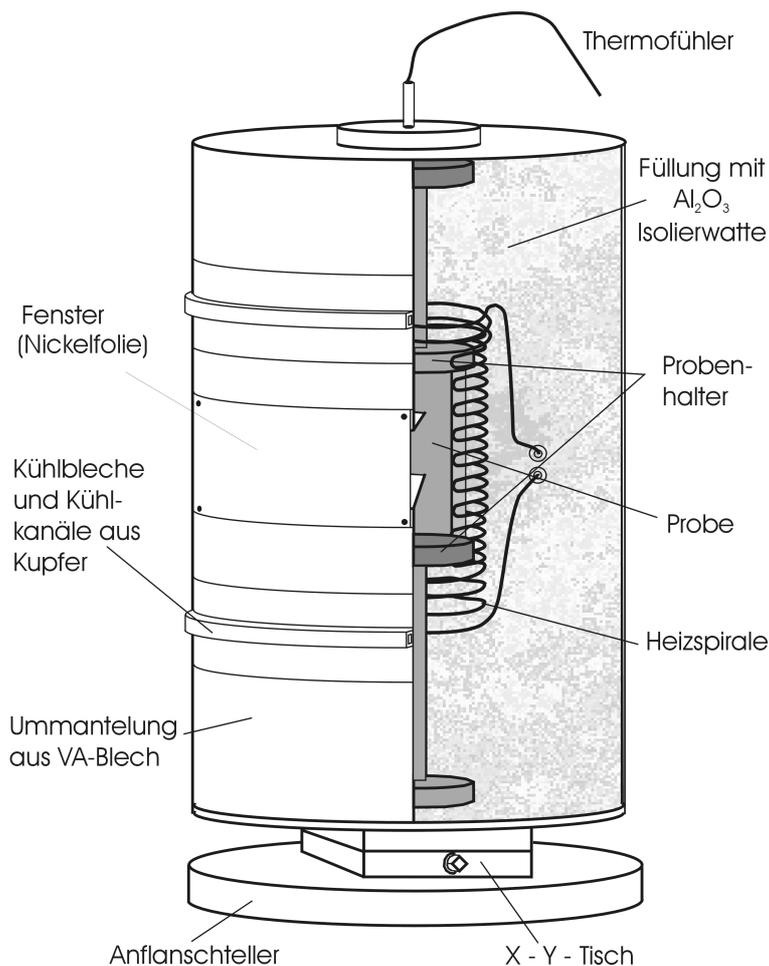


Abb. 4.1: Konstruktionszeichnung des Ofens für in situ Messungen im Diffraktometer

Um das Diffraktometer vor erhöhten Temperaturen zu schützen, wurde das Keramikrohr zunächst mit Keramikwatte aus Aluminiumoxid umhüllt. Schließlich wurde es mit einer wassergekühlten Ummantelung aus VA-Stahl versehen. Der Außendurchmesser des Ofens beträgt somit 150 mm. Um auch hier das ungehinderte Ein- und Austreten der Röntgenstrahlen zu ermöglichen, war es notwendig, eine weitere Öffnung mit einer Höhe von 22 mm und einem Öffnungswinkel von  $180^\circ$  in die Ummantelung einzubauen. Um das Diffraktometer vor unzulässiger Wärmeabstrahlung zu schützen, mußte ein für die verwendeten Röntgenstrahlen möglichst durchlässiges Fenster eingesetzt werden. Bei dem Einsatz von Cu-Strahlen eignet sich trotz seiner guten Wärmeleitfähigkeit nur Nickel, das auch als Filter der  $K\beta$ -Strahlen dient. Um eine möglichst geringe Absorption der  $K\alpha$ -Strahlen zu erzielen, wurde daher statt des konventionellen  $K\beta$ -Filters am Austrittsfenster der Röntgenröhre eine Nickelfolie mit derselben Dicke gewählt. Neben der Ummantelung wurde auch die Ofenhalterung wassergekühlt. Somit war gewährleistet, daß sich die Temperatur im Diffraktometerraum auch beim Aufheizen der Probe auf  $650^\circ\text{C}$  nicht erhöht.

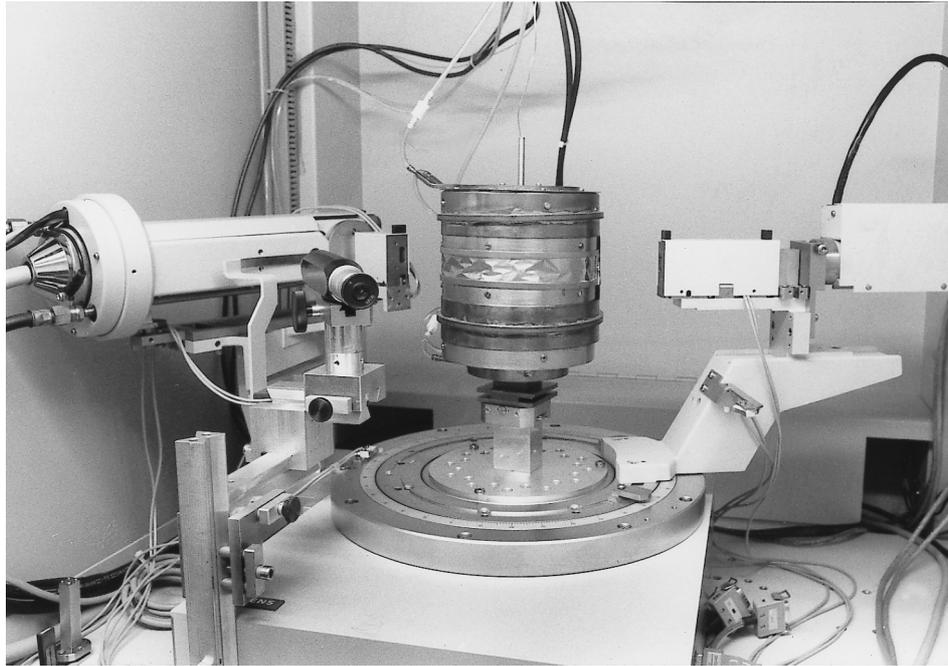


Abb. 4.2: In das Diffraktometer eingebauter Ofen

#### 4.4 Aufbau und Durchführung von Thermoschocktests

Anhand der Thermoschockbeständigkeit läßt sich die Lebensdauer von WDS ableiten. Bei dem verwendeten Thermoschockversuchsstand handelt es sich um einen Gasbrenner, der die zu untersuchende Probe frontal aufheizt. Die im Substrat vorliegende Temperatur, die den Schmelzpunkt nicht überschreiten darf, wird mit einem Thermostatfühler registriert und durch ein Regelsystem gesteuert. Für die Flachproben wurden mittels  $C_3H_8$ -Brenngases (1,5-2,0 bar) maximale Temperaturen ( $T_2$ ) von 900 °C für Keramiksichten auf IN617 und 550 °C für Zirkoniumdioxid auf GG20 eingestellt. Wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit ist die Temperatur an der Schichtoberfläche deutlich höher und beträgt bis zu 1100 °C. Nach einer definierten Standzeit von ca. 60 Sekunden (s) wird die heiße Probe mit Druckluft von seiten der Keramik und des Substrats innerhalb von 60 s auf eine vorgegebene Temperatur ( $T_1$ ) von 300 °C (YPSZ-IN617-Verbund) bzw. 250 °C (YPSZ-GG20-Verbund) abgekühlt.

Mit demselben Verfahren lassen sich auch beschichtete Turbinenschaufeln prüfen. Hierbei wird die Probe abwechselnd 30 Sekunden lang einem heißen Gasstrom und einem kalten Luftstrom ausgesetzt, bis Abplatzungen auftreten. Dabei trifft der Strom zuerst auf die Eintrittskante, so daß dort in der Regel die ersten Abplatzungen beobachtet werden. Während der thermischen Behandlung wird die Schaufel von innen mit Druckluft gekühlt. Die aufgebrachte Temperatur wird mittels PtRh-Pt-Thermoelement im Gasstrom selber gemessen. An Vergleichsproben während der Thermoschockversuche wurde die Temperatur nahe der Probenoberfläche mit einem NiCr-Ni-Thermoelement erfaßt. Sie ergaben bei einer Gastemperatur von 1485 °C eine Belastung von 1200 °C an der Eintrittskante und 1100 °C für die Austrittskante.

## 4.5 Sukzessives Abtragen der Keramikschichten

Um die tiefer gelegenen Schichtbereiche mittels Röntgendiffraktometer erfassen zu können, wurden die Schichtoberflächen sukzessiv durch Abtragen entfernt. Ein Abtragen durch Ionenätzen führte zu deutlichen Änderungen der Phasenzusammensetzung und ist daher nicht geeignet. Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch Makino und Iwamoto [98]. Aus diesen Gründen ist das mechanische Abtragen bei Keramikschichten unumgänglich. Beim Schleifen und Schneiden werden externe Kräfte in das Schichtsystem eingebracht, die den ursprünglichen Eigenspannungszustand verändern. Als Abtragverfahren wurde daher das Läppen ausgewählt, das bei geeigneter Parameterwahl die Eigenspannungen nicht beeinflusst [99].

Um einen homogenen und kontrollierbaren Abtrag zu gewährleisten, wurden die beschichteten Flachproben in einer automatischen Poliereinrichtung bearbeitet. In einer speziell für diese Flachproben konstruierten Probenhalterung können zwei Proben gleichzeitig geläppt werden. Durch möglichst exaktes planparalleles Läppen wird ein Höhenunterschied insbesondere an den problematischen Randbereichen weitgehend vermieden. Auf die Probenhalterung wurde eine Drucklast von 100 N aufgebracht, so daß auf die Proben ein Anpreßdruck von  $0,05 \text{ N/mm}^2$  wirkte. Erst bei einem Druck von über  $1 \text{ N/mm}^2$  ist mit einer Beeinflussung der Eigenspannungen zu rechnen [99]. Um einen Einfluß durch das Poliermittel zu verhindern, wurde zunächst eine Diamantpaste mit einem Korndurchmesser von  $6 \mu\text{m}$  und schließlich für den Abtrag der jeweils letzten  $\mu\text{m}$  eine Paste mit  $1 \mu\text{m}$  Korndurchmesser verwendet. Die Poliergeschwindigkeit lag bei 100 Umdrehungen pro Minute. Für einen Abtrag von  $20 \mu\text{m}$  waren mehreren Stunden erforderlich.

Da der Eigenspannungszustand in der jeweils aktuellen Oberfläche durch das Entfernen des darüberliegenden Materials verändert ist, muß der in der Tiefe  $z_1$  gemessene Wert  $\sigma_{xm}(z_1)$  nach Gleichung (15) korrigiert werden, um die ursprüngliche Eigenspannung  $\sigma_x(z_1)$  zu erhalten [100]:

$$\sigma_x(z_1) = \sigma_{xm}(z_1) + 2 \int_{z_1}^H \frac{\sigma_{xm}(z) dz}{z} - 6z_1 \int_{z_1}^H \frac{\sigma_{xm}(z) dz}{z^2} \quad (15)$$

( mit  $H$  = Ausgangsdicke )

# 5 Experimentelle Versuchsdurchführung und deren Optimierung

## 5.1 Phasenanalysen an teilstabilisierten YPSZ-Schichten

Die tetragonale Phase besitzt deutlich bessere thermische Eigenschaften als die kubische und monokline Phase (s. Kap. 2.2). Der Einfluß ausgewählter Spritzparameter auf die Höhe der tetragonalen Phasenanteile muß daher überprüft werden, um ggf. Rückschlüsse über die Lebensdauer zu liefern. Mögliche Phasenumwandlungen, insbesondere nach thermischen Behandlungen sind daher auch von großem Interesse. Somit ist eine genaue, quantitative Analyse des polymorphen YPSZ notwendig.

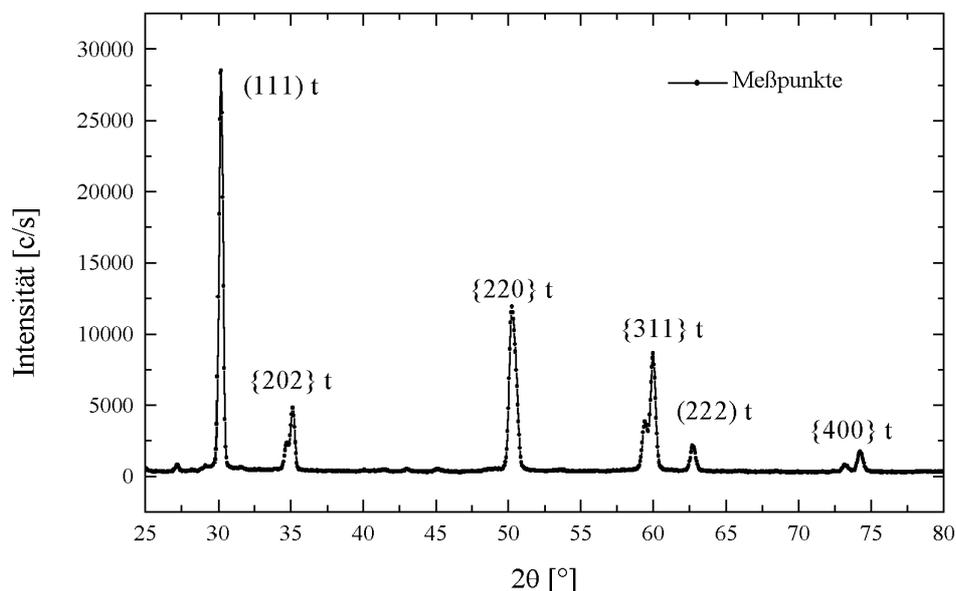


Abb. 5.1: Röntgendiffraktogramm einer YPSZ-Schicht

In dieser Arbeit werden Röntgendiffraktogramme wie in Abb. 5.1 dargestellt aufgenommen. In allen Fällen lassen sich die gemessenen Reflexe den tetragonalen Reflexlagen der ASTM-Kartei Nr. 14-534 zuordnen. Dagegen ist die Intensität der monoklinen Reflexe (ASTM-Nr.37-1484) bei diesen Schichten deutlich geringer. Demnach besteht die Hauptphase aus dem tetragonalen  $ZrO_2$ . Der monokline Anteil liegt unter 5 %. In den meisten der untersuchten Proben liegen kaum sichtbare monokline Reflexe vor und der monokline Phasenanteil ist  $< 1\%$  (Abb. 5.2). Nur in wenigen Fällen, wie am Beispiel von mit Ytterbium teilstabilisiertem Zirkoniumoxid, besitzen die beiden Hauptreflexe Intensitäten, die sich graphisch darstellen lassen (Abb. 2.2).

Für eine quantitative Analyse werden die {111}- und {400}-Reflexgruppe mit einer kleineren Schrittweite und höheren Meßzeiten untersucht (s. Tab. 5.1). Hohe Meßzeiten sind notwendig, um bei der hohen Untergrundstrahlung einen Reflex mit ausreichender Intensität zu messen, da

der Grad an Kristallinität von plasmagespritzten Keramiken wegen der hohen Abschreckgeschwindigkeit geringer ist als bei Sinterkeramiken. Die Anteile der Phasen von YPSZ werden anhand der Lage und Reflexintensität nach (4) und (5) berechnet. Der monokline Anteil läßt sich anhand der  $\{111\}$ -Reflexgruppe bestimmen (Abb. 5.2).

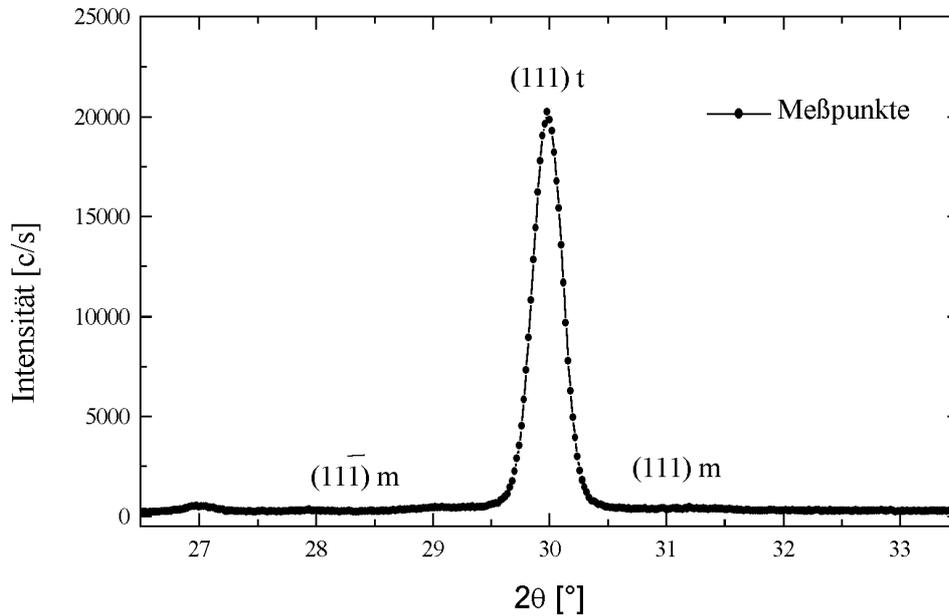


Abb. 5.2:  $\{111\}$ Reflexgruppe von YPSZ-Beschichtungen

Für die Bestimmung der tetragonalen und kubischen Phasenanteile wird die  $\{400\}$ -Reflexgruppe herangezogen, deren Reflexe sich partiell überlagern (Abb. 5.3). Die Aufspaltung der Reflexgruppe kann durch die Wahl von feinen Röntgendetektorblenden begünstigt werden. Für eine quantitative Analyse war daher auch ein Optimieren der Blendenöffnung notwendig. Selektiv wurden zur genaueren Messung der Reflexaufspaltung feinere Blenden eingesetzt (Divergenz- und Streustrahlblende = 0,5, Detektorblende = 0,2). Dies erforderte jedoch eine besonders hohe Meßzeit sowie kleine Schrittweiten. Nach dem Optimieren der Meßparameter (Blendenöffnung, Schrittweite, Meßzeit) auf die in Tab. 5.1 angegebenen Werte konnte die Meßzeit um 50 % auf 3 Stunden gesenkt und dennoch eine sehr hohe Genauigkeit bei der Bestimmung der Reflexlagen erzielt werden.

Tab. 5 1: Meßparameter für die Phasenanalyse von Wärmedämmschichten

Divergenz- /Streustrahl- / Detektorblende [mm]	2 / 2 / 1		
gemessener $2\theta$ -Bereich [°]	18-80	26,5-33,5	71,5-75,5
Schrittweite $2\theta$ [°]	0,05	0,02	0,02
Meßzeit pro Winkel [s]	4	4-20	40

Für die Auswertung der  $\{400\}$ -Reflexgruppe wurde die Pearson-VII-Funktion (14) eingesetzt, die sich wegen ihres variablen Reflexformfaktors  $m$  gut an die bei mittleren und hohen  $2\theta$ -Winkeln gemessenen Reflexe anpassen läßt. Darüber hinaus sind auch die  $K\alpha_1$ - und  $K\alpha_2$ -

Anteile berücksichtigt. In der Regel liegen die Reflexintensitätsverhältnisse der beiden Reflexe bei ca. 3,15 und stimmen gut mit dem theoretischen Wert von 3,14 überein [34]. Anhand der Reflexprofilanalyse mittels der von Siemens bereitgestellten Auswertesoftware läßt sich ein kubischer Reflex zwischen den beiden tetragonalen Reflexen nicht nachweisen.

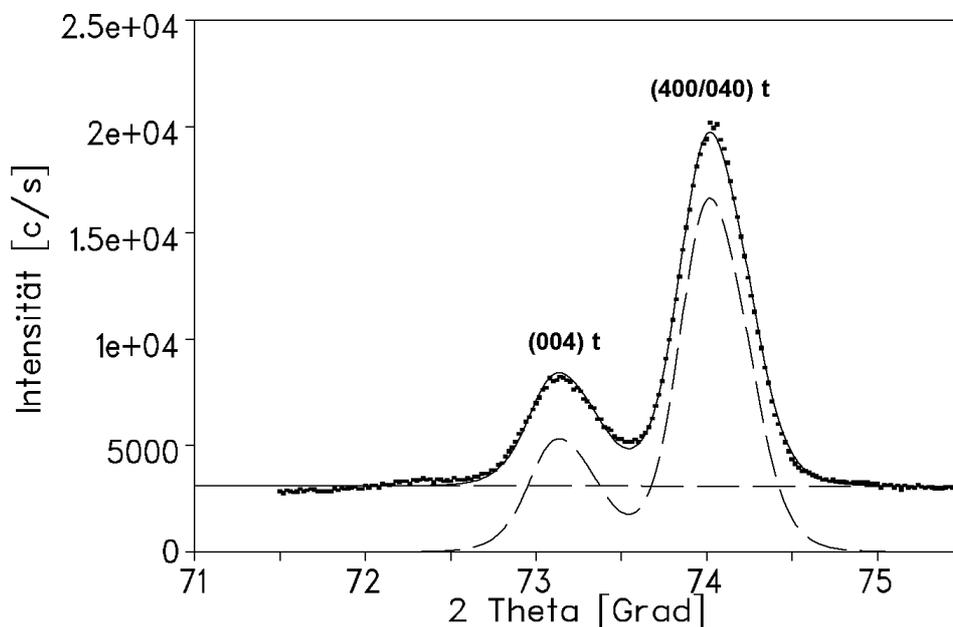


Abb. 5.3: {400}-Reflexgruppe einer YPSZ-Schicht

Aus dem Abstand der tetragonalen Reflexe (400) und (004) wird das  $c/a$ -Verhältnis (Verhältnis der Gitterkonstanten  $c$  zu  $a$ ; siehe auch Kap. 2.2) experimentell ermittelt, um den im tetragonalen Kristallgitter eingebauten Yttriumoxidanteil nach (3) zu berechnen. Ein von Brandon zwischen den tetragonalen Reflexen nachgewiesener kubischer Reflex (vgl. Abb. 2.3), ist bei diesen Reflexprofilen nicht zu erkennen und wird möglicherweise überlagert.

## 5.2 Modifizierte Analyse der {400}-Reflexgruppe

In der Reflexgruppe {400} kommt es neben der partiellen Überlagerung der beiden tetragonalen Reflexe (400) und (004) zu einer strahlungsbedingten Aufspaltung in  $K\alpha_1$ - und  $K\alpha_2$ -Reflexe. Darüber hinaus kann es zu einer Überlagerung mit einem kleinen kubischen (400)-Reflex kommen, der im Röntgendiagramm nicht direkt erkennbar ist. Um dennoch auch kleine kubische Phasenanteile erfassen zu können und genaue Angaben über eine mögliche Phasenumwandlung nach thermischen Behandlungen zu liefern, war eine Modifizierung der Auswertung erforderlich.

Für eine genauere Reflexprofilanalyse der {400}-Reflexgruppe wurde das Softwareprogramm „Peakfit“ der Fa. Jandel Scientific herangezogen, das ein Optimieren der für diese Prüfproblematik notwendigen Parameter erlaubt. Die Anpassung der Reflexprofile erfolgte mittels einer Pearson-VII-Funktion, die auch den  $K\alpha_1$ - und  $K\alpha_2$ -Anteil der einzelnen Reflexe berück-

sichtigt (16). Da der tetragonale Doppelreflex derselben Phase angehört, wurden identische Halbwertsbreiten (HB) und Reflexformfaktoren (m) angenommen. Darüber hinaus wurde das theoretische Intensitätsverhältnis der tetragonalen Reflexe (400, 040) zu (004) von 3,14 [34] berücksichtigt. Für den Untergrund der Reflexgruppe wurde eine lineare Funktion angenommen und den gemessenen Intensitäten angepaßt (17). Die für die tetragonale Phase verwendete Pearsonfunktion lautet daher:

$$I(x) = \{ [I_{\max} (1 + HB(x - 2\theta_{(004)}))^2]^{-m} + [0,514 \times I_{\max} ((-2\theta_{(004)} - F1)^2)^{-m}] \} \\ + \{ [3,14 \times I_{\max} (1 + HB \times (x - 2\theta_{(400)}))^2]^{-m} + [0,514 \times I_{\max} ((x - 2\theta_{(400)} - F2)^2)^{-m}] \} \quad (16)$$

$$F1 = 0,284152 \times \tan(2\theta_{(004)} \times 8,7266462 \times 10^{-3})$$

$$F2 = 0,284152 \times \tan(2\theta_{(400)} \times 8,7266462 \times 10^{-3})$$

$$I_{\text{Untergrund}}(x) = ax - b \quad (\text{lineare Funktion}) \quad (17)$$

Die Halbwertsbreite wird generell durch die Kristallitgrößen, innere Spannungen und plastische Deformation beeinflusst. Da nicht bekannt ist, ob die kubische Phase diesbezüglich die gleichen Werte aufweist wie die tetragonale Phase, wurden die Fitparameter Halbwertsbreite und Reflexformfaktor bei dieser Analyse unabhängig von denen der tetragonalen Reflexen angepaßt. Die Funktion für die Anpassung des kubischen Reflexes lautet (18):

$$I(x) = \{ [I_{\max} (1 + HB(x - 2\theta_{(400)}))^2]^{-m} + [0,514 \times I_{\max} ((-2\theta_{(400)} - F)^2)^{-m}] \} \quad (18)$$

Die im Rahmen der Phasenanalyse erfaßte {400}-Reflexgruppe wird darüber hinaus für weiterführende Untersuchungen herangezogen. Eine Reflexprofilanalyse liefert genaue Werte für die Abstände der beiden tetragonalen Reflexe (400, 040) und (004), aus denen das c/a-Verhältnis berechnet wird (s. Kap. 2.2). Da es linear mit dem im tetragonalen Kristallgitter eingebauten Yttriumoxidanteil korreliert, läßt sich der Stabilisatoranteil der tetragonalen Phase aus dem experimentell ermittelten c/a-Verhältnis berechnen (3).

Für eine genauere Untersuchung dieser Reflexgruppe wurden neben der Röntgenstrahlung exemplarisch auch Synchrotronstrahlen herangezogen (s. Kap. 4.2), die aufgrund ihrer geringen Divergenz und ihres monochromatischen Spektrums eine bessere Trennung der tetragonalen {400}-Reflexgruppe ermöglichen und somit zum Test der modifizierten Reflexprofilanalyse geeignet sind.

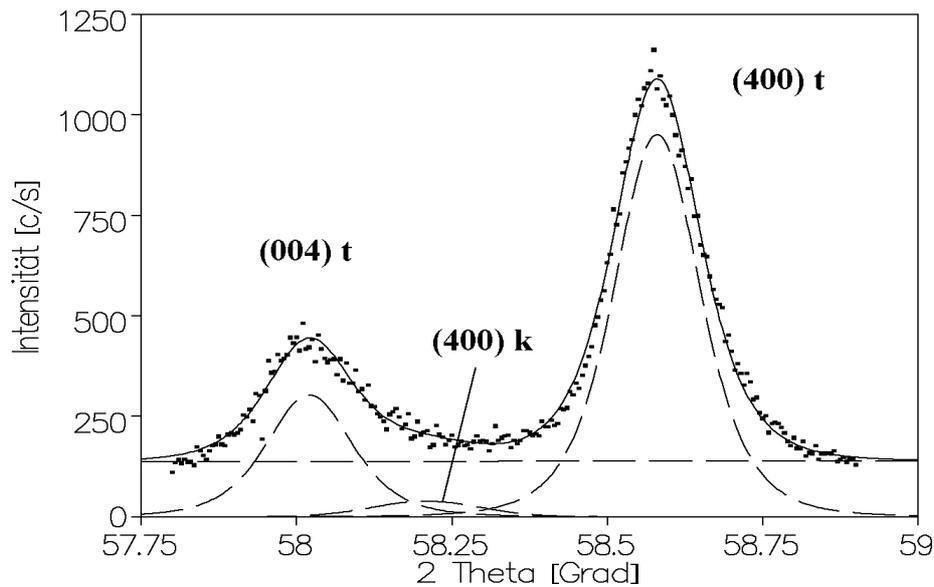


Abb. 5.4: Synchrotronmessung der {400}-Reflexgruppe

In der Abb. 5.4 ist diese Reflexgruppe einer auf GG20 aufbrachten YPSZ-Schicht deutlich zu erkennen. Wegen der kleineren Wellenlänge von  $1,25 \text{ \AA}$  liegen die untersuchten Reflexe, verglichen mit den Röntgendaten, die bei  $1,54 \text{ \AA}$  erfaßt wurden, bei kleineren  $2\theta$ -Werten. Die beiden tetragonalen Reflexe liegen vollkommen getrennt voneinander vor, so daß eine Analyse des Bereiches, in dem theoretisch der kubische Reflex auftreten müßte, möglich ist. In diesem Winkelbereich ist zunächst kein Reflex zu erkennen. Anhand der für diese Problematik modifizierten Profilanalyse konnte die Pearson-Funktion gut an die Meßdaten angepaßt und ein kleiner kubischer Reflex zwischen den beiden tetragonalen Reflexen nachgewiesen werden. Er entspricht einem kubischen Anteil von 3 Gew. %.

Auch für die röntgenographisch gemessenen Reflexintensitäten wurde eine gute Anpassung der tetragonalen Reflexlagen erzielt. Es ist daher anzunehmen, daß die experimentellen Daten weitgehend auf die tetragonale Phase zurückzuführen sind. In einigen Fällen schwanken die Intensitätsverhältnisse des tetragonalen Reflexpaares. Mittels der modifizierten Reflexprofilanalyse wurde auch hier insbesondere der Bereich zwischen den beiden tetragonalen Reflexen auf das Vorliegen eines kubischen Reflexes hin untersucht. Trotz der partiellen Überlagerung der beiden tetragonalen Reflexe kann ein kleiner kubischer Reflex nachgewiesen werden, wenn er einem Anteil von  $\geq 3 \%$  entspricht (Abb. 5.5). Es kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden, daß ein vernachlässigbar kleiner kubischer Phasenanteil ( $< 3 \%$ ) in thermisch gespritzten Zirkoniumdioxidschichten vorliegt, der jedoch von den Ausläufern der tetragonalen Reflexe vollständig überlagert wird.

Bei der Anpassung der Reflexe zeigte sich, daß sich für die {400}-Reflexgruppe die modifizierte Pearson-Funktion und für Reflexe mit kleineren Reflexionswinkeln, z. B. (111) die Gauss-Funktion eignet.

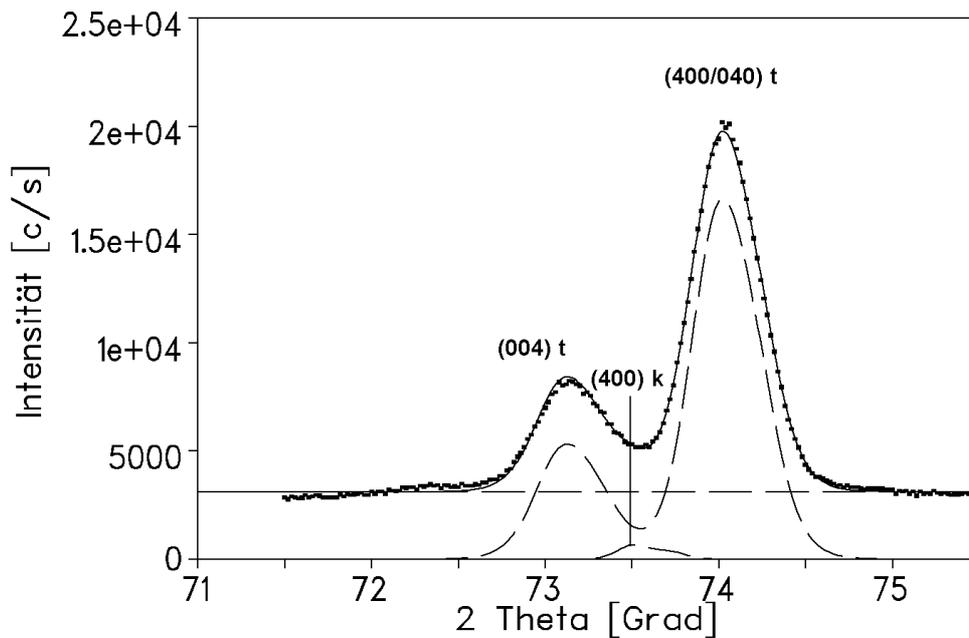


Abb. 5.5: {400}-Reflexgruppen mit modifizierter Auswertefunktion analysiert

### 5.3 Eigenspannungsermittlung an Wärmedämmschichten

Die Eigenspannung von Wärmedämmschichten wurde nach der  $\sin^2\psi$ -Methode ermittelt. Für die Bestimmung der Reflexverschiebungen eignet sich die {620}-Reflexgruppe von YPSZ, da diese bei der verwendeten Cu-K $\alpha$ -Strahlung unter einem ausreichend hohen Winkel von ca.  $144^\circ$  ( $2\theta$ ) gebeugt wird. Die geringe Intensität der Reflexgruppe wird durch eine lange Meßzeiten von 60 – 120 s / Meßpunkt ausgeglichen. Der Reflex wurde bei unterschiedlichen Kippwinkeln  $\psi$  gemessen (Tab. 5.2). Reflexlagenverschiebungen bei höheren  $\psi$ -Winkeln ( $> 45^\circ$ ) belegen, daß ein tiefenabhängiger Spannungsgradient in der Schichtoberfläche ausgeschlossen werden kann. Zur Reduzierung des Meßaufwands wurden daher im Verlauf der weiteren Untersuchungen Reflexlagen unter verschiedenen  $\psi$ -Winkeln im Bereich von  $-45^\circ < \psi < +45^\circ$  gemessen. Diese Messungen wurden für zwei Azimutrichtungen  $\phi = 0^\circ$  und  $90^\circ$  durchgeführt, um den zweidimensionalen Spannungszustand vollständig zu erfassen. Die  $\sigma_{12}$ -Komponente wurde exemplarisch, insbesondere im haftschichtnahen Bereich von geläppten Schichten, bei einem Azimutwinkel von  $45^\circ$  untersucht.

Tab. 5 2: Meßparameter für die Röntgenanalyse von Wärmedämmschichten

Divergenz- /Streustrahl- /Detektorblende [mm]	2 / 2 / 1
gemessener $2\theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]	139-149
Schrittweite $2\theta$ [ $^\circ$ ]	0,2
Anzahl der Meßpunkte	50
$\phi$ -Winkel [ $^\circ$ ]	0, (45), 90
$\psi$ -Winkel [ $^\circ$ ]	0, $\pm 10$ , 20, 30, 40, 45, (53, 60)
Meßzeit pro Meßpunkt [s]	60 (120)

Die Reflexlage kann auch anhand des Schwerpunktes bei einem Schwellwert  $> 50\%$  (ein kleinerer Schwellwert ist bei einem Doppelreflex ungünstig) oder des Reflexmaximums bestimmt werden. Dies erlaubt das Messen des Reflexes ohne Untergrund und führt somit zu kürzeren Meßzeiten. Bei diesen Methoden wirken sich jedoch die unterschiedlichen  $\psi$ -Winkel und der hohe Schwellwert ungünstig aus. Eine lineare Regressionsanalyse liefert größere Abweichungen der gemessenen Reflexlagen von der Geradenfunktion, die einem Fehler von  $> 10\text{ MPa}$  entsprechen. Daher wurde auf diese beiden Auswertemethoden verzichtet.

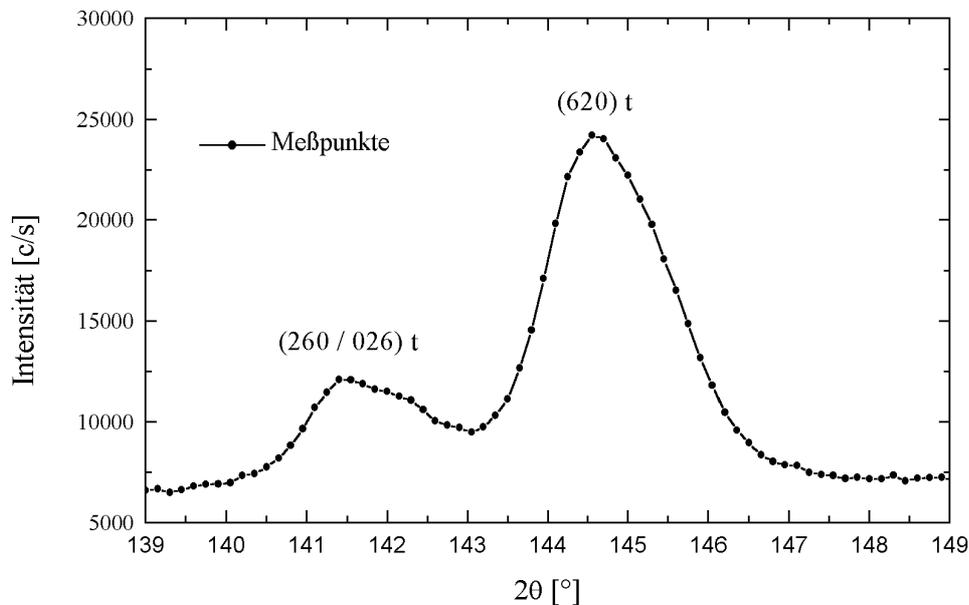


Abb. 5.6: Typische {620}-Reflexgruppe der untersuchten YPSZ-Schichten

Genauere Ergebnisse liefert dagegen der gesamte Reflex (Abb. 5.6). Hierzu wird auch der vor und nach der Reflexgruppe liegende Untergrund erfaßt, der als Meßgröße mit eingeht. An die so gemessenen Reflexprofile lassen sich Pearson-Funktionen mit einer geringen Abweichung vom Korrelationskoeffizienten (1-3 %) anpassen. Die hohe Übereinstimmung zwischen gemessenem und rechnerisch ermitteltem Reflexprofil ergibt nur kleine Meßfehler. Die Darstellung der so ermittelten Reflexlagen bzw. der Netzebenenabstände gegen  $\sin^2\psi$  liefert einen linearen Verlauf, deren Steigung und Schnittpunkt mit der Abszisse anhand einer Regressionsanalyse bestimmt werden [101]. Der Fehler der Steigung wird nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet und für die Bestimmung des Fehlers der gemessenen Spannung (1 bis 5 MPa) herangezogen.

Um die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse zu bestimmen, wurde eine Probe wiederholt eingebaut, justiert und untersucht (Abb. 5.7). Abweichungen  $\leq \pm 3\text{ MPa}$  belegen eine gute Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen. Dies ist insbesondere bei wiederholten Messungen an einer Probe nach thermischen Behandlungen oder Lappen von großer Bedeutung.

Als  $d_0$ -Wert wird der bei  $\psi = 30^\circ$  ermittelte d-Wert herangezogen, da der spannungsfreie Wert bei thermisch gespritzten Schichten nicht bekannt ist. Eine solche Vorgehensweise ist zulässig, da der hierbei auftretende Spannungsmeßfehler maximal 0,1 % beträgt [102].

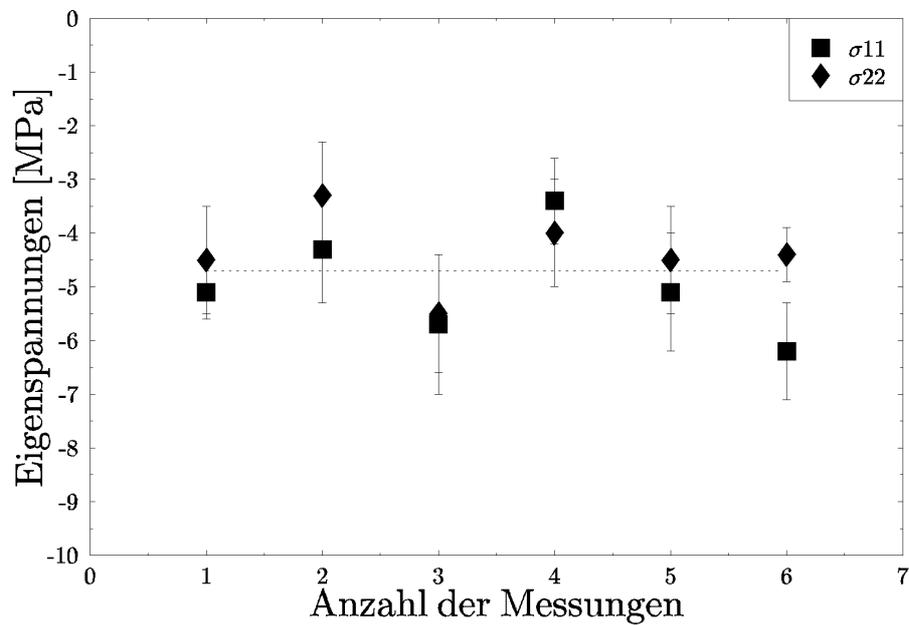


Abb. 5.7: Meßreihe zur Eigenspannungsermittlung an einer Probe

Der für die Spannungsermittlung von YPSZ-Schichten benötigte Proportionalitätsfaktor  $\frac{1}{2}s_2$  (siehe auch Gleichung (10)) wurde anhand von elastischen Kennwerten, dem E-Modul (67 GPa) und der Poisson-Konstanten  $\nu$  (0,17), berechnet und beträgt  $1,75 \times 10^{-5}$ . Für die Berechnung der REK von thermisch gespritzten Haftsichten aus NiCrAl wurden ein E-Modul von 73 GPa und eine Poisson-Konstante von 0,31 [103] herangezogen.

## 6 Phasenzusammensetzung und Eigenspannungen in Flachproben

Ein Großteil der Untersuchungen wurde an beschichteten Flachproben durchgeführt. Im Unterschied zu komplizierten Bauteilen (wie z. B. Turbinenschaufeln) haben sie den Vorteil, daß die Eigenspannungszustände weitgehend unbeeinflusst von verschiedenen Geometrieinflüssen erfaßt werden können. Darüber hinaus eignen sich einfache Probengeometrien bei tiefenabhängigen Untersuchungen, die ein Abtragen der Schichten erfordern. Der Einfluß durch den Probenrand und seine Kanten auf die Spannungen ist vernachlässigbar, da mit dem Röntgenstrahl nur ein ca.  $5 \times 10 \text{ mm}^2$  großer Bereich in der Probenmitte erfaßt wurde.

### 6.1 Herstellen von Flachproben

Für die Untersuchungen an Flachproben wurden zunächst  $10 \times 20 \times 50 \text{ mm}^3$  große Substrate aus Nickelbasislegierungen (IN617 und IN100) sowie Grauguß (GG20) hergestellt. Eine der  $20 \times 50 \text{ mm}^2$  großen Flächen wurde durch Kugelstrahlen mechanisch aufgeraut, anschließend mit einer  $100 \text{ }\mu\text{m}$  dicken NiCrAl-Haftschrift und schließlich mit einer Wärmedämmschicht durch atmosphärisches Plasmaspritzen beschichtet.

Als Haftschrift für YPSZ-1-Schichten wurde NiCrAl (Metco 443 NS) verwendet. Es besteht aus 18,7 % Cr, 6,0 % Al, 2,6 % anderen Elementen, Rest Ni und besitzt eine Korngrößenverteilung von  $22,5 - 125 \text{ }\mu\text{m}$ . Das NiCrAl-Pulver (Amperit 296.090) wird für YPSZ-2-Verbunde eingesetzt und besteht aus 18,7 % Cr, 6,1 % Al, 0,27 % FeO, 1,3 % Si, 0,0021 % Mn, 0,3 % C, Rest Ni und besitzt eine Korngrößenverteilung von  $45 - 125 \text{ }\mu\text{m}$ . Bei diesem kostengünstigen Spritzprozeß unterliegen die metallischen Spritzpartikel bereits während der Herstellung Oxidationsbedingungen. Auf diese Weise reduziert sich die Bildung von neuen Oxidprodukten (z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bei nachfolgenden thermischen Belastungen und die Eigenspannungen können weitgehend unbeeinflusst von den daraus resultierenden Spannungsänderungen erfaßt werden.

Es wurden zwei verschiedene keramische Spritzpulver verwendet (Tab. 6.1). Für YPSZ-1-Schichten wurde ein geschmolzenes und gebrochenes Pulver (FC-Pulver, Amperit 825.423) aus massiven, unregelmäßig geformten Partikeln mit einer glatten Oberfläche und Korngrößen von  $11 - 125 \text{ }\mu\text{m}$  verwendet. Ein agglomeriertes und gesintertes Spritzpulver (AS-Pulver, Amperit 827.090) aus porösen, runden Partikeln mit einer rauhen Oberfläche und einer Korngrößenverteilung von  $15 - 75 \text{ }\mu\text{m}$  diente zur Herstellung von YPSZ-2-Schichten.

Das geschmolzene und gebrochene Pulver weist einen etwas höheren Anteil an  $\text{SiO}_2$  auf.  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  treten konzentriert an den Korngrenzen auf [64]. Es erweicht bei Temperaturen über  $982 \text{ }^\circ\text{C}$  und senkt die Schmelztemperatur im System  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Dadurch ermöglicht es bei thermischen Belastungen ein Korngrenzgleiten [21].

Wie bei kompakten Keramiken kommt es deshalb in YPSZ-Schichten unter thermo-mechanischen Belastungen zu Kriechprozessen. Dadurch sinkt die Festigkeit und die Temperaturschockbeständigkeit, während die Eigenspannungen im abgekühlten Zustand der Probe ansteigen [104]. Sinterprozesse treten erst nach 70 Stunden langen thermischen Behandlungen >1350 °C auf [11] und können daher bei den in dieser Arbeit vorgenommenen thermischen Behandlungen (Kap. 6.4) ausgeschlossen werden.

Tab. 6.1: Zusammensetzung der verwendeten keramischen Spritzpulver

	$Y_2O_3$	$HfO_2$	$TiO_2$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	andere Oxide	$ZrO_2$
FC-Pulver	7,18	1,85	0,14	0,04	0,14	0,11	-	Rest
AS-Pulver	7,52	1,71	0,14	0,18	0,14	0,03	0,1	Rest

Tab. 6.2: Spritzparameter der untersuchten Wärmedämmschichten

Parameter	Einstellwert Haftschicht	Einstellwert Deckschicht
Primärgas [l/min]	Ar (39)	Ar (39)
Sekundärgas [l/min]	H <sub>2</sub> (10)	H <sub>2</sub> (10)
Trägergas [l/min]	Ar (5)	Ar (6)
Gasdruck [mbar]	110	175
Strom [A]	400	500
Spannung [V]	79,2	72-75
Vorschubgeschwindigkeit [m/s]	0,25-0,28	0,25-0,28
Spritzabstand [mm]	120	80
Pulverförderrate [g/min]	60	85
Kühlung Rückseite [bar]	---	5
Kühlung Frontseite [bar]	---	4,8
Substrattemperatur [°C]	---	150

Während des Spritzprozesses mit den in Tab. 6.2 angegebenen Spritzparametern bewegt sich die Spritzpistole mäanderförmig über die Proben, wobei die Hauptspritzrichtung senkrecht zur Probenlängsachse orientiert ist. Bei jedem Überlauf entsteht eine Schicht mit einer Dicke von 30 - 50 µm. Für die im allgemeinen erwünschte Schichtdicke von 450 µm werden daher 9 - 14 Überläufe benötigt. Während des Beschichtungsvorgangs wurde das vorgewärmte Substrat zur Einhaltung einer definierten Substrattemperatur von 150 °C gekühlt, wodurch eine deutliche Steigerung der Lebensdauer erzielt wird [26]. Darüber hinaus wurden auch Schichten untersucht, die bei anderen Substrattemperaturen hergestellt wurden, um den Einfluß des Spritzparameters Substrattemperatur auf die Phasenzusammensetzung und Eigenspannungen zu ermitteln.

## 6.2 YPSZ-Schichten nach dem Beschichten

Die Wärmedämmschichten von Flachproben besitzen eine beige-graue Farbe, obwohl reines Zirkoniumdioxid weiß und Yttriumoxid gelblich-weiß ist. Die graue Färbung des gespritzten Werkstoffes wird auf die partielle Reduktion der  $Zr^{4+}$ - in  $Zr^{3+}$ -Ionen [105,106] im Plasmastrahl aus  $ArN_2$  zurückgeführt. Möglicherweise reduzieren sich auch die aus Verunreinigungen stammenden  $Fe^{3+}$ -Ionen in  $Fe^{2+}$ -Ionen [107,108] und werden wegen des vergrößerten Ionenradius nicht in das  $ZrO_2$ -Gitter eingelagert. Sie reichern sich daher an den Korngrenzen an, wo es nahe der Kristalloberfläche zu einer Einlagerung und Verfärbung kommt [107]. Welcher der beiden Prozesse auftritt, konnte bisher nicht eindeutig belegt werden. Da bei diesem Spritzverfahren auch Sauerstoff anwesend ist, werden nur die im Zentrum des Plasmastrahls befindlichen Spritzpartikel reduziert, so daß eine Graufärbung entstehen kann. Nur bei einem völligen Ausschluß von Sauerstoff kommt es zu einer höheren Reduktion, die mit einer Schwarzfärbung verbunden ist (s. Kap. 7). Die experimentell erfaßten, sehr kleinen Röntgenreflexe konnten jedoch nicht eindeutig einer bekannten Verbindung wie z. B.  $Zr_2O_3$ ,  $Zr_3O$ ,  $Zr_3O_{1-x}$ , anderen Zr-Y-O-Verbindungen oder  $Fe_3O_4$  zugeordnet werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß es sich um andere (z. B. nicht-stöchiometrische) Verbindungen handelt, die noch nicht bestimmt und dokumentiert wurden. Das Vorliegen der Überstruktur  $Zr_3Y_4O_{12}$  kann dagegen ausgeschlossen werden, da sie nur bei Yttriumoxidanteilen von  $> 40$  Mol % auftritt [65].

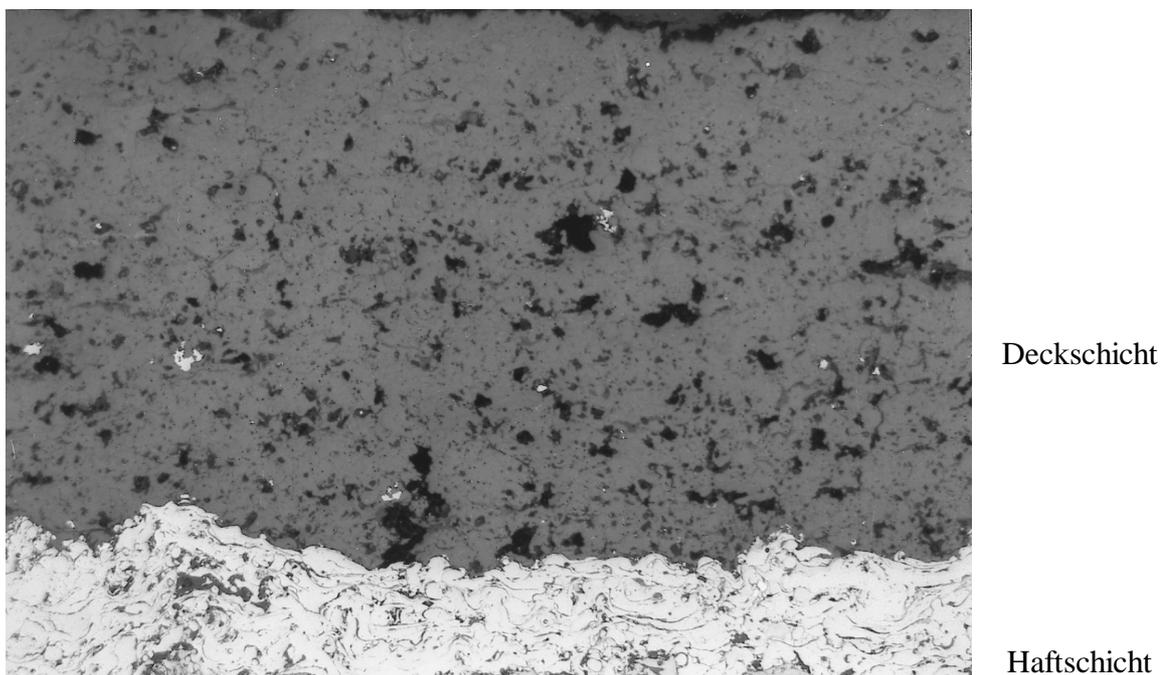


Abb. 6.1: Keramographischer Querschliff einer 450  $\mu m$  dicken Wärmedämmschicht (Vergr. 100:1)

Um das Gefüge der hergestellten Schichtverbunde sichtbar zu machen, wurden Querschliffe angefertigt (Abb. 6.1). Die rauhe Oberfläche der hellen Haftschicht weist eine gute Haftung auf. Die dunkle Keramikschiicht zeigt die für Spritzschichten typischen Inhomogenitäten. Es

treten offene und geschlossene Poren auf. Auch weitgehend homogen verteilte metalloxidische Partikel (kleine, helle Bereiche) werden sichtbar. Darüber hinaus wurde die YPSZ-Schichtoberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Hierbei zeigen sich die Mikrorisse der Schicht (Abb.6.2).

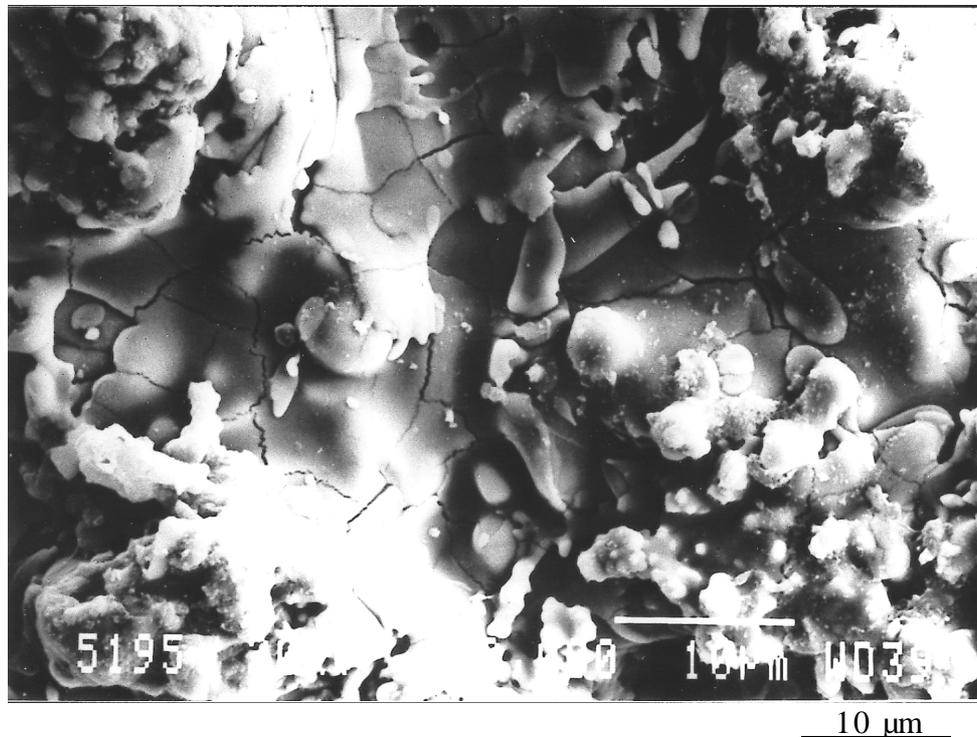


Abb. 6.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer YPSZ-Schichtoberfläche

### 6.2.1 Einfluß des Spritzpulvers auf die Phasenzusammensetzung

Für die untersuchten Schichtoberflächen wurden Proben herangezogen, die mit identischen Parametern hergestellt wurden. Zu diesen Parametern zählen insbesondere die Spritzpulvercharge, die Substrattemperatur und die Probengeometrie sowie die in Tab. 2.1 aufgeführten Spritzparameter. Die Phasenzusammensetzung wird vergleichend für Proben aus YPSZ-1-Schichten (FC-Pulver) und für Proben aus YPSZ-2-Schichten (AS-Pulver) auf jeweils zwei verschiedenen Substraten dargestellt (Tab. 6.3).

Die Phasenzusammensetzung der YPSZ-1- und YPSZ-2- Schichten weist einen sehr hohen Anteil an der erwünschten tetragonalen  $t'$ -Phase auf (Tab. 6.3). Der monokline Phasenanteil ist grundsätzlich  $< 1\%$ . Nur in wenigen Proben wurden Anteile bis  $3\%$  nachgewiesen. Auch der kubische Anteil ist sehr klein und liegt bei vielen Proben unter der Nachweisgrenze von  $2\%$ . Damit liegen Hinweise vor, daß eine völlige Abschreckung der tetragonalen Phase nicht gewährleistet war und partielle Gleichgewichtsbedingungen vorlagen, unter denen geringe monokline und kubische Phasenanteile gebildet wurden.

In den YPSZ-1-Schichten liegen im Vergleich zu den YPSZ-2-Schichten geringfügig geringere monokline und kubische Phasenanteile vor (s. Tab. 6.3). Darüber hinaus ist das  $c/a$ -Verhältnis der tetragonalen Phase kleiner und der Stabilisatoranteil mit  $> 6,2$  Gew. % um 0,7 Gew. %-Punkte größer. Zu dem gleichen Ergebnis führen die Berechnungen an mit Synchrotronstrahlung gemessenen Reflexen. Demnach handelt es sich bei der tetragonalen Phase um die bei Raumtemperatur stabile, Yttriumoxid-reiche  $t'$ -Phase.

In den YPSZ-2-Schichten korreliert das  $c/a$ -Verhältnis mit einem kleineren Stabilisatoranteil von 5,5 Gew. %. Es kann daher angenommen werden, daß eine geringe partielle Destabilisierung der Yttriumoxid-reichen  $t'$ -Phase in die Yttriumoxid-arme tetragonale  $t$ -Phase vorliegt, welche ein höheres  $c/a$ -Verhältnis aufweist und das gemittelte  $c/a$ -Verhältnis beeinflusst. Der im tetragonalen Gitter eingebaute Stabilisatoranteil sinkt bis ca. 20 % (rel.) unter den theoretisch maximalen Wert ab. Eine zweite tetragonale Phase mit einem etwas größeren  $c/a$ -Verhältnis (s. Abb. 2.3) konnte jedoch bei diesen Schichten auch mit kleineren Blenden und Schrittweiten nicht nachgewiesen werden. Der Anteil einer zweiten tetragonalen Phase ist demzufolge sehr klein. Darüber hinaus wirkt sich das Substratmaterial nicht auf die Phasenzusammensetzung aus und stellt somit keinen Einflußfaktor dar.

Tab. 6.3: Phasenzusammensetzung von YPSZ-Spritzschichten auf Ni- und Fe-Substraten

Substrat	tetragonal [Mol. %]	monoklin [Mol. %]	kubisch [Mol. %]	$c/a$ -Verh.	$Y_2O_3$ -Anteil [Gew. %]
YPSZ-1: geschmolzene und gebrochene Spritzpartikel (FC-Pulver)					
Ni	> 96	< 0,5	< 2	1,009	6,24
Fe	> 96	< 0,5	< 2	1,009	6,24
Fe, Synchr.	96,8	< 1	3,1	1,0089	6,28
YPSZ-2: agglomerierte und gesinterte Spritzpartikel (AS-Pulver)					
Ni	> 96	< 0,6	< 2	1,0105	5,54
Fe	> 96	< 0,8	< 2	1,0105	5,54

Der unterschiedliche Stabilisatoranteil in der tetragonalen Phase wird auf die Morphologie der Partikel zurückgeführt. Die größere, rauhe Oberfläche der runden und porösen Partikel des AS-Pulvers absorbiert mehr Luft als die kantigen, massiven, glatten Partikel des FC-Pulvers [109]. In den Hohlräumen der Partikel bilden sich kleine Luftbläschen, die das Aufschmelzen der Partikel im heißen Gasstrom wegen der sehr geringen Wärmeleitfähigkeit von Luft ( $\lambda < 0,003$  W/mK) behindern. Nach dem Beschichten werden durch den geringeren Abkühlungsgradienten Gleichgewichtsreaktionen begünstigt, die zu etwas erhöhten Anteilen der monoklinen und kubischen Phase führen und den Stabilisatoranteil senken. Auch der unterschiedliche Stabilisatoranteil wird auf die Morphologie des Spritzpulvers zurückgeführt. Die vergleichsweise kleinere spezifische Oberfläche des FC-Pulvers wird stärker aufgeheizt als die des AS-Pulvers [109]. Der höhere Stabilisatoranteil im tetragonalen Gitter von YPSZ-1-Schichten wird daher auf den höheren Aufschmelzgrad zurückgeführt, der einen nahezu vollständigen Einbau in das Kristallgitter erlaubt. Dagegen kommt es in YPSZ-2-Schichten zu

einer Vergrößerung des  $c/a$ -Verhältnisses, was eine geringere, partielle Destabilisierung der  $t'$ -Phase in die  $t$ -Phase belegt. Die tetragonale  $t$ -Phase kann sich in die monokline Phase umwandeln, insofern diese Kristallite sehr klein sind oder eine ausreichende Energie für die martensitische Umwandlung vorliegt. Um die monoklinen Partikel bilden sich Mikrorisse, die die Energie abbauen. Dadurch wird die Bildung von einzelnen Makrorissen erschwert und die Bruchzähigkeit erhöht („transformation toughening“). Somit weist eine leichte Destabilisierung auf eine lebensdauersteigernde Wirkung in thermisch gespritzten Keramiken durch Phasenumwandlungen hin. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis wurden bei YPSZ-2-Schichten anhand von Thermoschocktests höhere Lebensdauern nachgewiesen [109].

Aufgrund der starken Abkühlung der Spritzpartikel kann nicht ausgeschlossen werden, daß amorphe Anteile vorliegen. Breite, sich über mehrere Winkelgrade erstreckende Erhöhungen des Untergrundes im Röntgendiffraktogramm, die für amorphes Material charakteristisch sind, fehlen jedoch. Um auch das Vorliegen von amorphem Material im mikroskopischen Bereich ausschließen zu können, wurden exemplarisch Untersuchungen mit Hilfe des Trans-elektronenmikroskops CM 200 (TEM) durchgeführt. Durch Drehen der Probe im Elektronenstrahl kann amorphes Material bei diesem Gerät eindeutig von kristallinen Werkstoffen unterschieden werden. Amorphes Material zeigt keine Beugungseffekte und bleibt schwarz, während es in kristallinen Werkstoffen je nach Orientierung der einzelnen Kristallite zu Beugungseffekten des Elektronenstrahls kommt und der Kristall zwischen hell und dunkel variiert.



200  $\mu\text{m}$

Abb. 6.3: TEM-Abbildung von benachbarten Spritzpartikeln

Die Ergebnisse mittels TEM belegen, daß die in dieser Arbeit untersuchten plasmagespritzten Zirkoniumdioxidschichten nahezu vollständig auskristallisiert sind. Die Größe der Kristallite bewegt sich zwischen 0,1 und 80  $\mu\text{m}$ . Neben stengelförmigen wurden auch globulare, isometrische Kristallite beobachtet. An den Randbereichen der einzelnen Lamellen wurden amorphe Häute nachgewiesen. In der Abb. 6.3 ist eine solche amorphe Haut zwischen zwei aneinander grenzenden Lamellen erkennbar. Diese ist allerdings durch das Ionenätzen partiell zerstört worden, was sich durch eine starke Aufhellung äußert. Die einzelnen Lamellen bestehen im Inneren aus globularen und am Rand aus stengelförmigen Kristalliten. Aus den durchgeführten TEM-Untersuchungen geht auch hervor, daß es beim Tempern (24 Stunden, 1100 °C) in diesen Kristalliten nicht zur Zwillingsbildung kommt. Somit kann das Vorliegen der zweiten tetragonalen t-Phase, für die eine Zwillingsbildung charakteristisch ist, weitgehend ausgeschlossen werden [29]. Auch der röntgenographische Befund belegt, daß nur eine geringfügige Destabilisierung aufgetreten sein kann.

## 6.2.2 Eigenspannungen in YPSZ-Schichten

An beschichteten Flachproben (s. Kap. 2.6 und Kap. 4.1.2) wurden die Eigenspannungskomponenten  $\sigma_{11}$  (quer zur Probenlängsachse) und die  $\sigma_{22}$ -Komponente (in Richtung der Längsachse) gemessen. Ein Beispiel ist in Abb. 6.4 dargestellt.

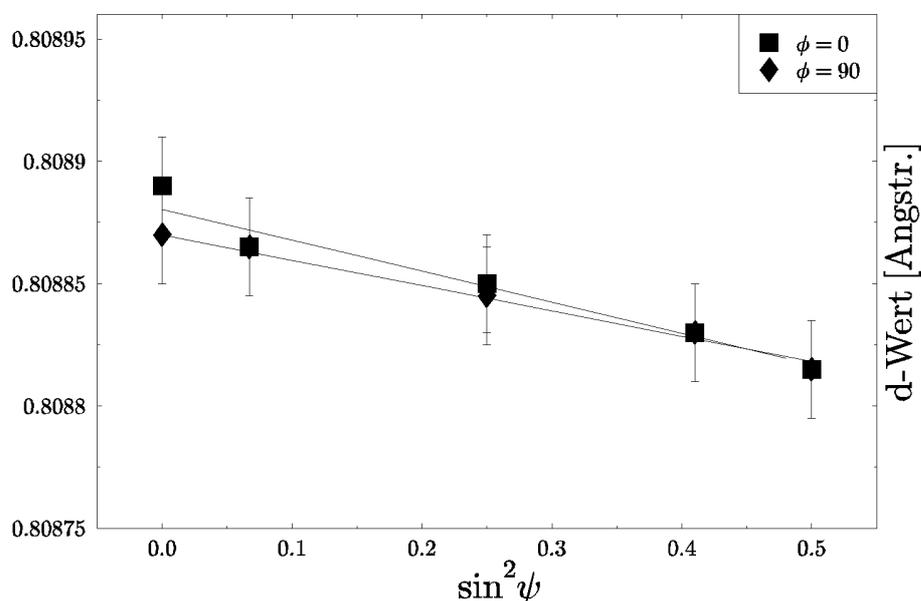


Abb. 6.4: Gemessene  $\partial d / \partial \sin^2 \psi$ -Kurven einer YPSZ-Schicht

Es wurden lineare  $\partial d / \partial \sin^2 \psi$ -Kurven festgestellt. Dieser Befund wurde auch durch  $\psi$ -unabhängige Intensitäten bestätigt. Der bei diesen Schichten nachgewiesene negative Anstieg und die sehr geringe Steigung weisen bereits auf das Vorliegen von kleinen Druckeigenstress hin. Die daraus berechneten Spannungen liegen deutlich unter -15 MPa. Unter-

suchungen an verschiedenen Stellen einer Probenoberfläche belegen, daß die Eigenspannungen innerhalb ihrer Fehlergrenzen streuen.

Tab. 6.4: Ermittelte Eigenspannungen in YPSZ-Schichten

Substrat	Schichttyp	$\sigma_{11}$ [MPa]	$\sigma_{22}$ [MPa]	$\sigma_{\text{gem.}}$ [MPa]
IN617	YPSZ-1	$-9 \pm 2$	$-8 \pm 2$	-9
GG20	YPSZ-1	$-1 \pm 2$	$-5 \pm 2$	-3
IN617	YPSZ-2	$-8 \pm 2$	$-8 \pm 2$	-8
GG20	YPSZ-2	$-7 \pm 2$	$-7 \pm 2$	-7

Die Druckeigenspannungen von Schichten auf IN617 sind nur geringfügig höher als die von Schichten auf GG20. Dies wird besonders deutlich an YPSZ-2-Schichten (Tab. 6.4). Die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Substrate wirken sich demnach nicht signifikant auf die Höhe der Druckeigenspannungen aus. Stärker wirkt sich dagegen der Temperaturgradient in der Schicht aus. Während des Beschichtens nimmt die Temperatur vom Substrat zur Oberfläche hin zu und führt beim Abkühlen aufgrund von inhomogenen Kontraktionen zu Druckeigenspannungen.

### 6.2.3 Haftschichten in Flachproben

Die als Haftvermittler durch Plasmaspritzen aufgebracht Schichten aus NiCrAl konnten zerstörungsfrei an einer nur mit einer Haftschicht beschichteten Probe untersucht werden. Röntgendiffraktogramme zeigen Nickel-Reflexe, die wegen der im Nickelgitter gelösten Chrom- und Aluminium-Anteile gegenüber reinem Nickel veränderte Netzebenenabstände besitzen. Andere Phasen wie z. B. NiO, NiCr, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnten nicht nachgewiesen werden.

Es liegen Zugeigenspannungen von  $+20 \pm 5$  MPa vor, die auf die Spritzparameter zurückgeführt werden. Der thermische Ausdehnungskoeffizient beträgt  $12,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  und ist mit dem des Substrates vergleichbar. Er nimmt daher keinen Einfluß auf die Eigenspannungsbildung. Die Haftschicht wurde aufgebracht, ohne das Substrat auf einer konstanten Temperatur zu halten. Die aufgebracht NiCrAl-Partikel treffen daher auf ein kaltes Substrat und kühlen wegen ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit und geringen Schichtdicke rasch ab. Aufgrund der Temperaturdifferenz zum Substrat wird die Kontraktion der Haftschicht während des Abkühlens durch das kalte Substrat behindert und es bilden sich Zugeigenspannungen in der Schicht aus.

Diese Eigenspannungsermittlung erfolgte aber ohne anschließend aufgebraute Deckschicht. Daher können sich die Eigenspannungen nach der Beschichtung mit der YPSZ-Schicht und den damit verbundenen thermischen Einflüssen noch verändern. Um die Eigenspannungen in der Haftschicht nach Aufbringen der Deckschicht zu untersuchen, ist es notwendig, die Keramiksicht durch Lappen abzutragen, um so die Haftschicht für die oberflächennahe Meßmethode zugänglich zu machen. Diese Untersuchungen werden in Kap. 6.6 vorgestellt.

## 6.3 Einfluß der Substrattemperatur

Bei der Eigenspannungsbildung während des Spritzvorgangs spielt die Substrattemperatur eine besondere Rolle. Um diesen Einfluß zu untersuchen, wurden Verbunde mit gezielt variierten Substrattemperaturen (75, 150, 300 und 500 °C) untersucht.

Die Schichtdicke der mittels Vakuum-Plasmaspritzens (VPS) hergestellten Haftschiicht aus NiCoCrAlY betrug bei diesen Proben 200 µm. Als Substrat wurde IN100 gewählt. Die Spritzparameter für die Keramiksichten sind in Tab. 6.5 aufgeführt.

Tab. 6.5: Spritzparameter

Parameter	Einstellwert für YPSZ-Schicht
Material	Amperit 827.423
Korngrößenverteilung	5,6 - 125 µm
Spritzverfahren	APS
Schichtdicke	300 µm
Primärgas	Ar (40 l/min)
Sekundärgas	H <sub>2</sub> (10 l/min)
Trägergas	Ar (6 l/min)
Gasdruck	150 mbar
Strom	500 A
Spannung	76,3 V
Vorschubgeschwindigkeit	0,3 m/s
Spritzabstand	80 mm
Pulverförderrate	60 g/min
Kühlung	Metallseite - Luft, 1,7 bar
Substrattemperatur	75, 150, 300, 500 °C

### 6.3.1 Phasenzusammensetzung

Die Substrattemperatur beeinflusst auch die Farbe der Keramiksichten. Mit zunehmender Substrattemperatur ändert sich die Farbe von dunkelgrau über hellgrau nach gelblich-weiß. Bei Temperaturen über 300 °C liegen gelblich-weiße Schichten vor. Daraus ist zu schließen, daß bei höheren Temperaturen keine Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verbindungen entstehen [105,107].

Die Phasenanalyse ergab einen tetragonalen Phasenanteil > 97 %. Spuren einer monoklinen Phase (< 0,5 Mol %) konnten in allen Fällen nachgewiesen werden (Tab. 6.6). Der kubische Phasenanteil steigt mit zunehmender Substrattemperatur an. Mit zunehmender Substrattemperatur werden die Spritzpartikel weniger stark abgeschreckt. Es können daher Zustände auftreten, die Gleichgewichtsreaktionen begünstigen und zu einer Erhöhung der kubischen Phasenanteile führen.

Tab. 6.6: Phasenzusammensetzung von Flachproben YPSZ - IN100

T-Substrat (°C)	tetragonal [Mol %]	monoklin [Mol %]	kubisch [Mol %]	c/a - Verh.	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew %]
75	97,7	0,3	2,0	1,0094	6,05
150	97,1	0,3	2,6	1,0095	6,01
300	97,1	0,3	3,6	1,0096	5,96
500	94,9	0,3	4,8	1,0099	5,81

Das mit einem Anteil von 7 Gew. % beigefügte Yttriumoxid bewirkt die erwünschte Teilstabilisierung der t'-Phase in dem Zirkoniumdioxidgitter. Eine Abnahme an Yttriumoxid führt daher zu einer Destabilisierung des tetragonalen t'-Gitters und zu einer Umwandlung in die kubische und monokline Phase, die schlechtere Eigenschaften (Festigkeit, thermische Ausdehnungskoeffizienten) aufweist [29,36]. Die für diese Proben berechneten c/a-Verhältnisse betragen ca. 1,0096. Mit zunehmender Substrattemperatur ist ein leichter Anstieg des c/a-Verhältnisses zu verzeichnen. Da sich dieses Verhältnis umgekehrt proportional zum Yttriumoxid-Anteil verhält, kann hieraus auf eine geringfügige Abnahme des Stabilisatoranteils bei zunehmender Substrattemperatur geschlossen werden. Es wird angenommen, daß der Stabilisator, durch die zunehmende Substrattemperatur begünstigt, aus dem tetragonalen ZrO<sub>2</sub>-Gitter an die SiO<sub>2</sub>-reiche Korngrenze diffundiert. Dort bildet sich eine SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verbindung, die wegen ihres zu geringen Volumenanteils röntgenographisch nicht nachweisbar ist. Da der Stabilisator um weniger als 1 %-Punkt abnimmt, wird der kritische Wert von 6 % nicht wesentlich unterschritten und die Destabilisierung der t'-Phase bleibt vernachlässigbar.

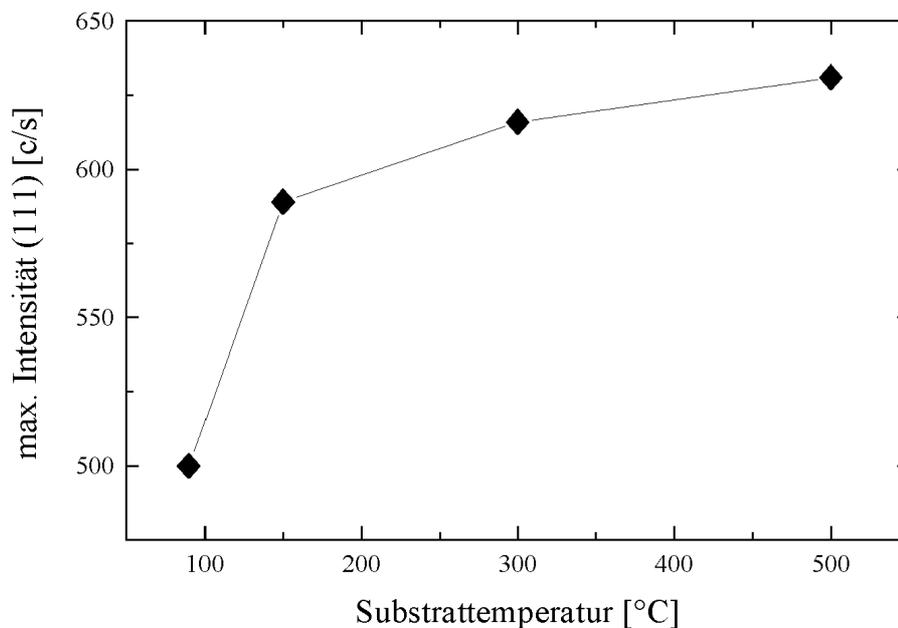


Abb. 6.5: Darstellung der Intensität des tetragonalen (111)-Reflexes in Abhängigkeit von der Substrattemperatur

Die Korrelation der Intensität des stärksten Reflexes (111) mit der Substrattemperatur zeigt einen deutlichen Intensitätsanstieg bei ca. 150 °C (Abb. 6.5). Die Reflexintensität wird generell u.a. durch den Strukturfaktor und Korrekturfaktoren, wie z. B. den Extinktionsfaktor und den Absorptionsfaktor ( $A=e^{-\mu x}$ ), beeinflusst [110]. Der Extinktionsfaktor besagt, daß kleinere Kristallite zu geringeren Intensitäten führen als große Kristallite. Da Kristalle bei höheren Temperaturen schneller wachsen können, wird das Kristallwachstum demnach mit zunehmender Substrattemperatur begünstigt. Beim Absorptionsfaktor wirkt sich neben den Dimensionen und dem Beugungswinkel der Massenschwächungskoeffizient  $\mu^*=\mu/\rho$  aus [110]. Der Massenschwächungskoeffizient des Stabilisators ist mit 151,3 ( $\lambda_{Cu}$ ) kleiner als der von  $ZrO_2$  (166,4 für  $\lambda_{Cu}$ ) [111]. YPSZ mit reduziertem  $Y_2O_3$ -Anteil besitzt daher einen größeren Massenschwächungsfaktor. Daraus läßt sich eine kleinere Eindringtiefe ableiten, die jedoch zu einer geringeren Reflexintensität führt. Der Einfluß der Substrattemperatur auf die Reflexintensität wird daher auf den Extinktionsfaktor zurückgeführt.

Ergänzend wurden Verbunde aus YPSZ-1-Schichten und GG20 untersucht, die aus einer anderen Charge stammen. Unabhängig von der Substrattemperatur bildet sich in diesen Schichten ein sehr hoher tetragonaler Phasenanteil von >99 % und ein sehr kleiner monokliner Phasenanteil (Tab. 6.7). Eine kubische Phase kann nicht eindeutig nachgewiesen werden. Auch das c/a-Verhältnis ist unverändert. Somit liegt kein Einfluß der Substrattemperatur auf dieses Verbundsystem vor.

Tab. 6.7: Phasenzusammensetzung von Flachproben YPSZ - GG20

$T_{Sub}$ [°C]	t [Mol %]	mkl [Mol %]	k [Mol %]	c/a - Verh.	$Y_2O_3$ [Gew %]
90	99,7	0,3	-	1,0087	6,4
190	99,7	0,3	-	1,0086	6,4
260	99,6	0,4	-	1,0086	6,4

YPSZ-Schichten auf IN617 und GG20 weisen vergleichbare monokline und kubische Phasenanteile auf. Sie zeigen aber systematisch unterschiedliche c/a-Verhältnisse der tetragonalen Phase auf. Das c/a-Verhältnis bei YPSZ auf GG20 ist deutlich kleiner als das von YPSZ auf IN617. Es kommt daher zu einer größeren Überlagerung der beiden tetragonalen Reflexe. Aufgrund des bekannten Zusammenhangs zwischen c/a-Verhältnis und Stabilisatoranteil kann ein höherer Yttriumoxidanteil für die auf GG20 aufgebrachten Schichten angenommen werden. Der Yttriumoxidanteil des Spritzpulvers ist somit vollständig in das tetragonale Gitter eingebaut, während es in dem Kristallgitter der Keramiken auf IN617 zu einem leicht verringerten Einbau des Stabilisators kommt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß die Wärmeleitfähigkeit von GG20 nahezu doppelt so hoch ist wie die von Nickelbasislegierungen. Die Wärme der auf den Grauguß auftreffenden Spritzpartikel kann besser abgeleitet werden und bewirkt dadurch eine schnellere Abkühlung. Infolgedessen wird die Diffusion des Stabilisators aus dem YPSZ-Gitter an die Korngrenzen behindert.

## 6.3.2 Eigenspannungen

### 6.3.2.1 YPSZ- IN617- Verbunde

In allen Schichten der Verbunde YPSZ-IN617 liegen Druckeigenspannungen  $< 20$  MPa vor. Bei einer Substrattemperatur von  $75$  °C entstehen Eigenspannungen von  $-10$  MPa. Wie Abb. 6.6 zeigt, ist der Anstieg der Substrattemperatur von  $75$  auf  $500$  °C mit einer kontinuierlichen Zunahme der Druckeigenspannungen verbunden.

Tab. 6.8: Eigenspannungen in Wärmedämmschichten YPSZ-IN617

$T_{\text{Sub}} [^{\circ}\text{C}]$	$\sigma_{11} [\text{MPa}]$	$\sigma_{22} [\text{MPa}]$	$\sigma_{\text{gem.}} [\text{MPa}]$
75	$-10 \pm 2$	$-10 \pm 2$	-10,0
150	$-11 \pm 2$	$-14 \pm 3$	-12,5
300	$-17 \pm 4$	$-18 \pm 6$	-17,5
500	$-18 \pm 2$	$-19 \pm 6$	-18,5

Diese Abhängigkeit der Eigenspannungen von der Substrattemperatur ist auf die Abkühlung während des Spritzprozesses und die damit verbundene Temperaturentwicklung in der Keramikschiicht und im Substrat zurückzuführen. Zunächst sinkt die Schichttemperatur auf die vorgegebene Substrattemperatur. Bei dieser Temperatur liegen in dem Verbund keine Spannungen vor. Sie wird daher als „spannungsneutrale Temperatur“ bezeichnet. Dann kühlen Schicht und Substrat mit einer etwa übereinstimmenden Geschwindigkeit ab. In dieser zweiten Phase hat das Substrat wegen seines größeren Ausdehnungskoeffizienten die Tendenz, stärker als die Schicht zu kontrahieren. Dadurch wird die Schicht unter Druck- und das Substrat unter Zugspannungen gesetzt. Je höher die Substrattemperatur ist, desto größer ist die Differenz zwischen „spannungsneutraler Temperatur“ und Raumtemperatur und es bilden sich größere Druckeigenspannungen aus.

Parallel zur Probenlängsachse liegen geringfügig höhere Eigenspannungen als senkrecht dazu vor. Dies wird auf das Achsenverhältnis dieser Proben (Längsachse / Querachse =  $5 / 2$ ) und die damit verbundenen Schrumpfkraft sowie auf den Randeffect der  $2$  cm breiten Proben zurückgeführt. Dies weist darauf hin, daß verschiedene Geometriefaktoren (Längsachse  $\neq$  Querachse, konkave und konvexe Krümmungen, Randeffecte, etc.) komplexer Bauteile die Eigenspannungszustände beeinflussen.

Bei den ebenfalls durchgeführten Thermoschocktests war die Zyklenzahl bei der Substrattemperatur von  $150$  °C am höchsten (s. Abb. 6.6 - oben) [109]. Demzufolge wurden bei nachfolgenden Beschichtungen von IN617 mit YPSZ-Schichten eine Substrattemperatur von  $150$  °C gewählt.

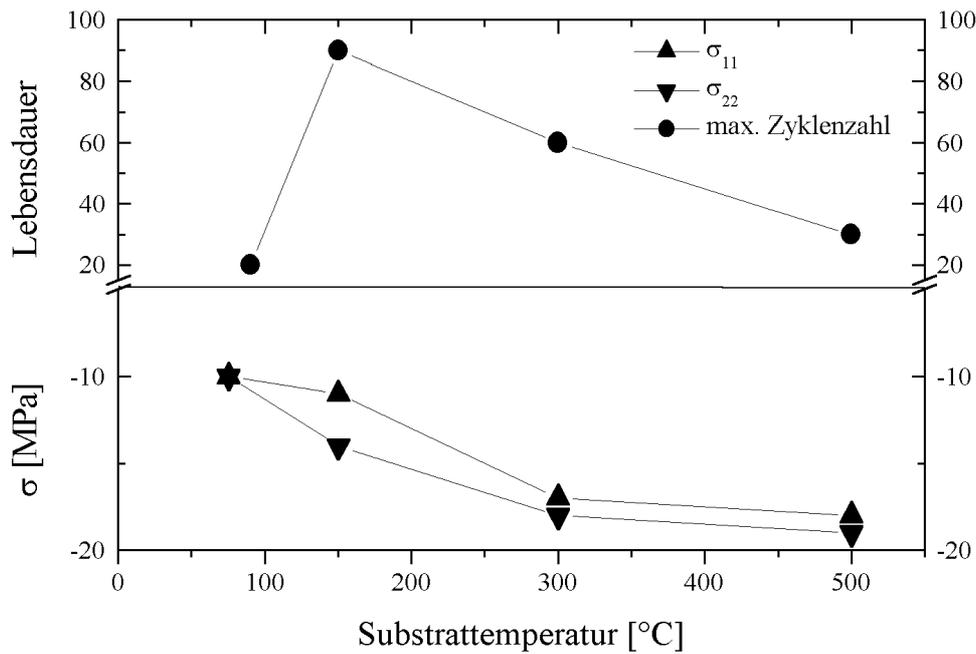


Abb. 6.6: Einfluß der Substrattemperatur auf die Eigenspannungen  $\sigma$  und Lebensdauer von YPSZ-Schichten auf IN100

### 6.3.2.2 YPSZ-GG20-Verbunde

Beim Verbundsystem YPSZ-GG20 hat die Substrattemperatur keinen erkennbaren Einfluß auf den Spannungszustand (Tab. 6.9). Die ermittelten Eigenspannungen liegen innerhalb der Fehlergrenze von  $\pm 5$  MPa. Die vergleichbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von YPSZ und GG20 führen zu einer homogenen Kontraktion des gesamten Verbunds, so daß vernachlässigbar kleine Eigenspannungen entstehen.

Tab. 6.9: Eigenspannungen in Verbunden YPSZ-GG20

$T_{\text{Substrat}}$ [°C]	$\sigma_{11}$ [MPa]	$\sigma_{22}$ [MPa]	$\sigma_{\text{gemittelt}}$ [MPa]
90	-4	+4	0
190	-1	+3	+1
260	+2	-4	-1

## 6.4 Einfluß thermischer Behandlungen

Starke thermische Belastungen führen in den meisten Wärmedämmschichten zu Rissen und Delaminationen. Als mögliche Ursache für das Abplatzen der Schicht kommen neben hohen Spannungen auch temperaturbedingte martensitische Phasenumwandlungen in Frage. Bei Temperaturen oberhalb von 550 °C (s. Abb. 2.1) kann die metastabile tetragonale  $t'$ -Phase in eine Yttriumoxid-reiche kubische Phase und eine Yttriumoxid-arme tetragonale  $t$ -Phase dissoziieren, welche sich nach erneutem Abkühlen martensitisch umwandeln kann (s. Kap. 2).

Um zu überprüfen, ob diese Prozesse auch in thermisch gespritzten Schichten ablaufen, wurden Verbundkörper der Systeme YPSZ1-IN617 und YPSZ1-GG20, die aus der gleichen Charge stammen, im Ausgangszustand bei Raumtemperatur (RT), bei einer Temperatur von 650 °C und nach einer Temperung bei 1100 °C (erneut RT) untersucht. Höhere Temperaturen wurden nicht eingestellt, um Zustandsänderungen unbeeinflusst von Kriecheffekten und plastischen Deformationen in dem Substrat zu erfassen. Während bei den Untersuchungen bei 650 °C der Einfluß einer martensitischen Phasenumwandlung im Vordergrund stand, wurde im Vergleich hierzu der Einfluß höherer Temperaturen von 1100 °C (Kap. 6.4.2) sowie höherer Temperaturgradienten auf die Phasenzusammensetzung, die Eigenspannungen und die Lebensdauer mittels Thermoschocktests (Kap. 6.4.3) analysiert.

### 6.4.1 Einfluß von thermischen Behandlungen bei 650 °C

Um eine temperaturbedingte Phasenumwandlung und die damit verbundene Spannungsänderung zu erfassen, wurde die in Kap. 5.2 beschriebene Ofenkonstruktion verwendet, mit der eine Messung bei erhöhter Temperatur möglich ist. Dabei wurde der Einfluß des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrats (IN617, GG20, vgl. Tab. 2.3) und der Schichtdicke (20, 60 und 450 µm) auf die Phasenzusammensetzung und den Eigenspannungszustand der Spritzschicht ermittelt. Die Proben wurden zunächst bei Raumtemperatur, dann bei 650 °C und schließlich nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur untersucht.

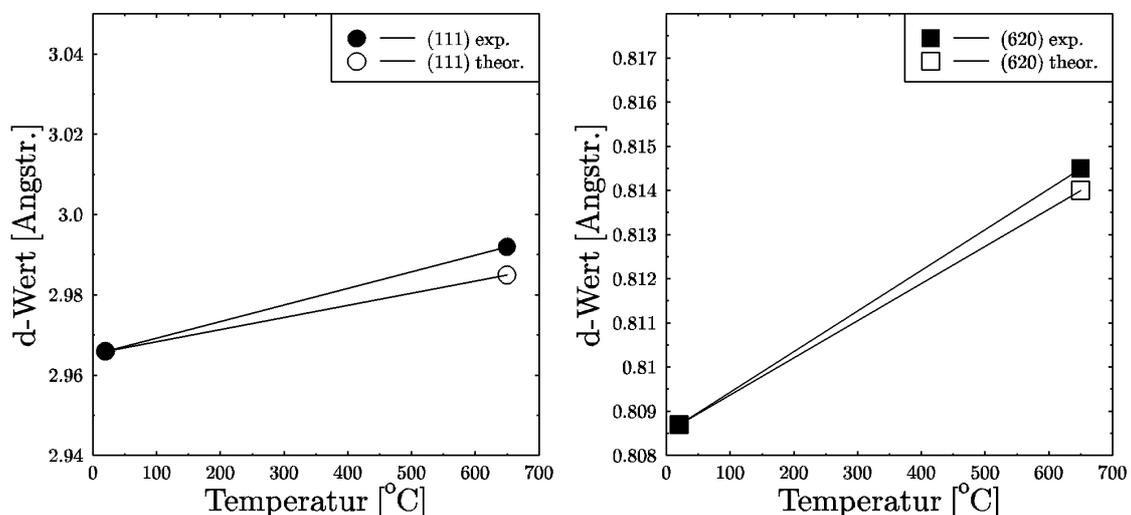


Abb. 6.7: Vergleich der Gitterebenenabstände (111) und (620) bei Raumtemperatur und 650 °C

Die temperaturbedingte Änderung der Reflexpositionen bzw. Abstände der Gitterebenen (111) und (620) wurde auch theoretisch anhand des thermischen Ausdehnungskoeffizienten für 25 °C und 650 °C berechnet. Ein Vergleich der experimentellen und theoretischen Werte zeigt geringfügige Abweichungen (Abb. 6.7). Sie weisen darauf hin, daß in den Keramikkralliten ein höherer thermischer Ausdehnungskoeffizient als in der Keramikschicht ( $10 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ )

vorliegt. Während das Röntgenverfahren nur kristalline Materialien erfaßt, messen die DMS bei der Längenänderung auch die Poren und Risse mit. Die Differenz ist daher auf die verschiedenen Meßtechniken zurückzuführen.

### 6.4.1.1 Phasenzusammensetzung

Nach einer thermischen Behandlung im Ofen änderte sich die Farbe der Keramikschiicht, und statt einer grauen Färbung lagen beige Schichten vor. Dies weist auf eine Oxidation der Kationen  $Zr^{3+}$  bzw.  $Fe^{2+}$  in die normale Valenzstufe  $Zr^{4+}$  bzw.  $Fe^{3+}$  hin. Röntgenographisch tritt aber keine Änderung der Diffraktogramme auf. Dies bestätigt, daß die Verfärbung durch in das  $ZrO_2$ -Gitter fein verteilt eingelagerte Verbindungen verursacht wird, die in so geringen Volumenanteilen vorhanden sind, daß sie das Kristallgitter nicht beeinflussen und somit röntgenographisch nicht nachweisbar sind.

Tab. 6.10: Phasenzusammensetzung vor, während und nach einer Temperung bei 650 °C

#### YPSZ auf IN617

Schicht- dicke [ $\mu\text{m}$ ]	vorher Mol. %			650 °C Mol. %			nachher Mol. %		
	t	mkl	k	t	mkl	k	t	mkl	k
d	t	mkl	k	t	mkl	k	t	mkl	k
20	99,3	0,7	< 2	99,2	0,8	< 2	98,9	1,1	< 2
60	99,3	0,7	< 2	99,4	0,6	< 2	99,7	0,3	< 2
450	99,5	0,46	< 2	99,5	0,51	< 2	99,4	0,61	< 2

#### YPSZ auf GG20

Schicht- dicke [ $\mu\text{m}$ ]	vorher Mol. %			650 °C Mol. %			nachher Mol. %		
	t	mkl	k	t	mkl	k	t	mkl	k
d	t	mkl	k	t	mkl	k	t	mkl	k
20	99,6	0,4	< 2	99,6	0,4	< 2	99,7	0,3	< 2
60	99,5	0,5	< 2	99,4	0,6	< 2	99,5	0,5	< 2
450	99,5	0,5	< 2	99,7	0,3	< 2	99,7	0,3	< 2

Die Phasenzusammensetzung der Schichten ändert sich bei den eingestellten Temperaturen nur unwesentlich (Tab. 6.10). In allen YPSZ-1-Schichten wurde unabhängig von der Temperatur ein tetragonaler Phasenanteil von über 96 % ermittelt. Die Reflexprofile weisen keinen dritten Reflex auf, so daß nur ein nicht nachweisbar kleiner kubischer Phasenanteil von < 2 Mol% angenommen werden kann. In allen geprüften Schichten liegt somit ein hoher tetragonaler Anteil und Spuren an monokliner Phase vor, die durch die Temperatur nicht beeinflußt werden.

Dagegen steigt jedoch das aus dem Abstand der (400)- und (004)-Reflexe (Abb. 6.8) berechenbare c/a-Verhältnis der tetragonalen Phase um ca. 0,1 % an (Tab. 6.11). Da eine anisotrope Ausdehnung bei 650 °C, die zu verfälschten c/a-Verhältnissen führen kann, nicht

ausgeschlossen werden kann, sind die bei Raumtemperatur, vor und nach der thermischen Belastung, gemessenen Verhältnisse interessant.

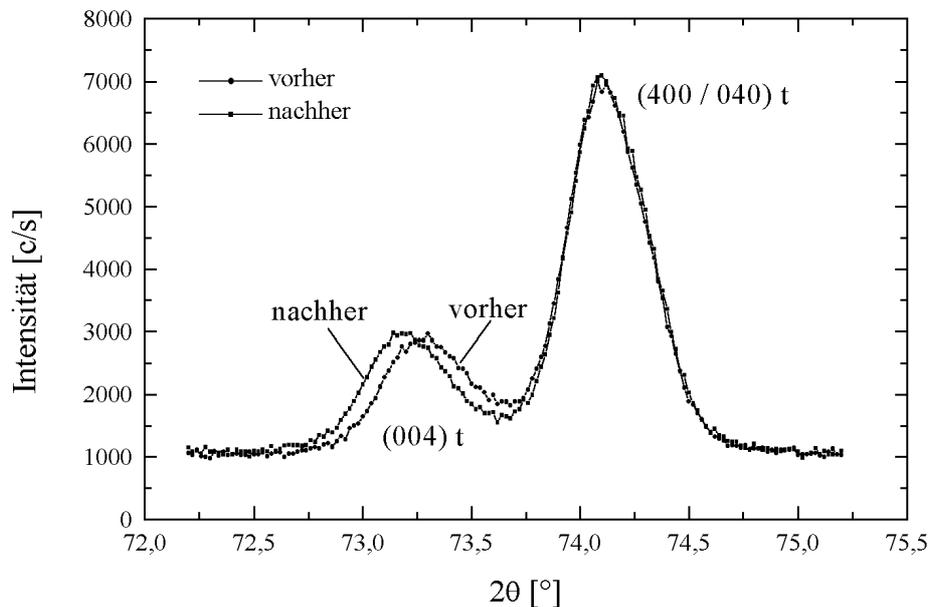


Abb. 6.8: Darstellung der {400}-Reflexgruppe vor und nach einer Behandlung bei 650 °C

Tab. 6.11: c/a-Verhältnis der tetragonalen Phase vor und nach einer Temperung bei 650 °C

Substrat	c/a-Verhältnis					
	IN617			GG20		
Schichtdicke [µm]	20	60	450	20	60	450
vorher	1,0097	1,0097	1,0097	1,0097	1,0098	1,0099
nachher	1,0108	1,0105	1,0108	1,0105	1,0105	1,0108

Die Änderung der c/a-Verhältnisse läßt auf einen Einfluß höherer Temperaturen auf die Kristallstruktur schließen. Umgerechnet auf den Stabilisatoranteil bedeutet dies eine Abnahme von 5,9 auf 5,5 Gew.% durch die Temperung (Abb. 6.9). Das stimmt mit den Ergebnissen der Arbeit [63] überein. Da das Yttriumoxid nur dann eine Teilstabilisierung der tetragonalen Phase bewirkt, wenn der Stabilisator mit einem Anteil von 6 - 11 Mol % vorliegt [29,34], ist in den thermisch behandelten Schichten mit einem Anteil von 5,5 Gew. % eine Teilstabilisierung nicht vollständig gewährleistet.

Somit kann die tetragonale Phase einer partiellen Umwandlung und Destabilisierung der Yttriumoxid-reichen tetragonalen t'-Phase in die Yttriumoxid-arme tetragonale t-Phase unterliegen. Eine martensitische Umwandlung in die monokline Phase, die bei Kristallitgrößen von < 30 nm bis 1 µm beobachtet wird [51,52,53], tritt bei diesen Schichten nicht auf. Dies läßt auf eine Größe der Yttriumoxid-armen Kristallite > 1 µm schließen. Die tetragonale Phase der hier vorliegenden Schichten ist daher auch bei einer hohen und langen thermischen Behandlung (1100 °C, 75 Stunden) weitgehend stabil. Die bessere Temperaturwechselbeständigkeit der

tetragonalen Phase kommt der Lebensdauer und der Sicherheit von beschichteten Bauteilen wie Turbinenschaufeln zugute.

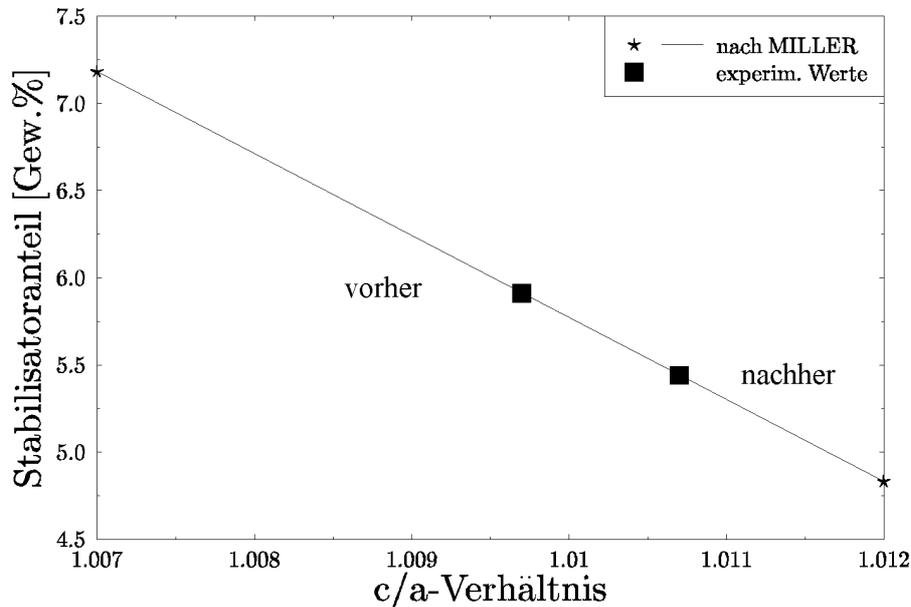


Abb. 6.9: Einfluß einer Wärmebehandlung bei 650 °C auf das c/a-Verhältnis und den Stabilisatoranteil in der t'-Phase (YPSZ-IN617)

### 6.4.1.2 Eigenspannungen

Der für die Beugungsexperimente bei erhöhter Temperatur entwickelte Ofen erlaubte das Messen von Eigenspannungsmessungen quer zur Probenlängsachse. Die Eigenspannungen der Schichten weisen vor der Temperaturbehandlung kleine Werte auf, die unabhängig von der Schichtdicke sind (Tab. 6.12). Dies wird darauf zurückgeführt, daß jeweils der letzte Überzug analysiert wird, der unabhängig von der Schichtdicke vergleichbaren Abkühlungsprozessen unterliegt.

Während der Temperaturbehandlung ändern sich die Dehnungs- und Spannungszustände in den Verbunden YPSZ auf IN617. Zunächst werden die Ergebnisse bei unverändertem E-Modul bzw. REK betrachtet. Nach Einstellen der erwünschten Temperatur von 650 °C steigen die Druckeigenspannungen in den Schichten auf IN617 mit zunehmender Dicke bis zu 100 % des Ausgangswertes an. In Schichten auf GG20 wurde unabhängig von der Schichtdicke ein leichter Anstieg verzeichnet.

Nach einer Abkühlung auf Raumtemperatur sind die Eigenspannungszustände abhängig von der Schichtdicke. Es ist ein genereller Anstieg der Druckeigenspannung zu beobachten, der bei den 20 µm dicken Schichten bei nahezu 100 % liegt und mit zunehmender Schichtdicke abnimmt (Tab. 6.12).

Tab. 6.12: Einfluß einer Wärmebehandlung bei 650 °C auf die Eigenspannungen der Schicht (ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der E-Moduli)

verwendetes Substrat	Schichtdicke [µm]	$\sigma_{11}$ vorher E = 67 GPa	$\sigma_{11}$ 650 °C E= 67 GPa	$\sigma_{11}$ nachher E = 67 GPa
IN617	20	- 9 ± 2	- 10 ± 2	-20 ± 1
IN617	60	-9 ± 3	-15 ± 2	-18 ± 3
IN617	450	-9 ± 2	- 18 ± 2	-14 ± 3
IN617	Mittelwert	-9	-14	-17
GG20	20	- 9 ± 2	- 11 ± 3	-16 ± 2
GG20	60	- 9 ± 2	-13 ± 2	-13 ± 2
GG20	450	-5 ± 3	- 7 ± 3	-10 ± 3
GG20	Mittelwert	-8	-10	-13

Bei der Berechnung der in Tab. 6.12 angegebenen Eigenspannungen wurde die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls nicht berücksichtigt. Deshalb wurde eine zweite Eigenspannungsberechnung vorgenommen, in die der von Boch [46] ermittelte Zusammenhang zwischen Temperatur und E-Modul einging. Die von Boch untersuchten Schichten weisen bei 650 °C einen um 13 % reduzierten E-Modul auf. Daher wird dieselbe relative Abnahme auf die Werte der untersuchten Schichten übertragen, um eine theoretische Berechnung der Spannungen bei hohen Temperaturen zu ermöglichen. Wird auch hier eine relative Abnahme des E-Moduls um 13 % angenommen, so nimmt der E-Modul einen Wert von 58 GPa an. Mit diesem modifizierten E-Modul beträgt die REK  $\frac{1}{2}s_2$   $2,017 \cdot 10^{-5}$  MPa.

Für die Eigenspannungsermittlungen nach der Temperaturbehandlung bei 650 °C wurde derselbe E-Modul wie im Ausgangszustand herangezogen. Wärmebedingte Änderungen des E-Moduls sind bei Temperaturen zu erwarten, bei denen es zum Sintern kommt. Bei teilstabilisiertem  $ZrO_2$ 7Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden Sinterprozesse erst bei Temperaturen über 1100 - 1200 °C [46,73,112] bzw. über 1300 °C [11] nachgewiesen. Demzufolge tritt nach diesen thermischen Behandlungen keine bleibende Zunahme des E-Moduls auf.

In Abb. 6.10 ist der Eigenspannungsverlauf von YPSZ-Schichten auf IN617 und auf GG20 dargestellt. Im aufgeheizten Zustand der Proben tritt wegen des kleineren E-Moduls eine nur leichte Zunahme der Druckeigenspannungen auf, während die vom E-Modul unabhängigen Dehnungen deutlicher ansteigen. Hohe Temperaturen führen somit zu etwas erhöhten Druckeigenspannungen, während die Druckeigenspannungen nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur deutlich zunehmen.

Die Eigenspannungsänderung der YPSZ-Schichten auf GG20 verläuft parallel zu YPSZ-Schichten auf IN617. Die Druckeigenspannungswerte sind allerdings jeweils um 30% kleiner (Abb. 6.10). Diese Differenz entspricht dem Unterschied zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Substrate.

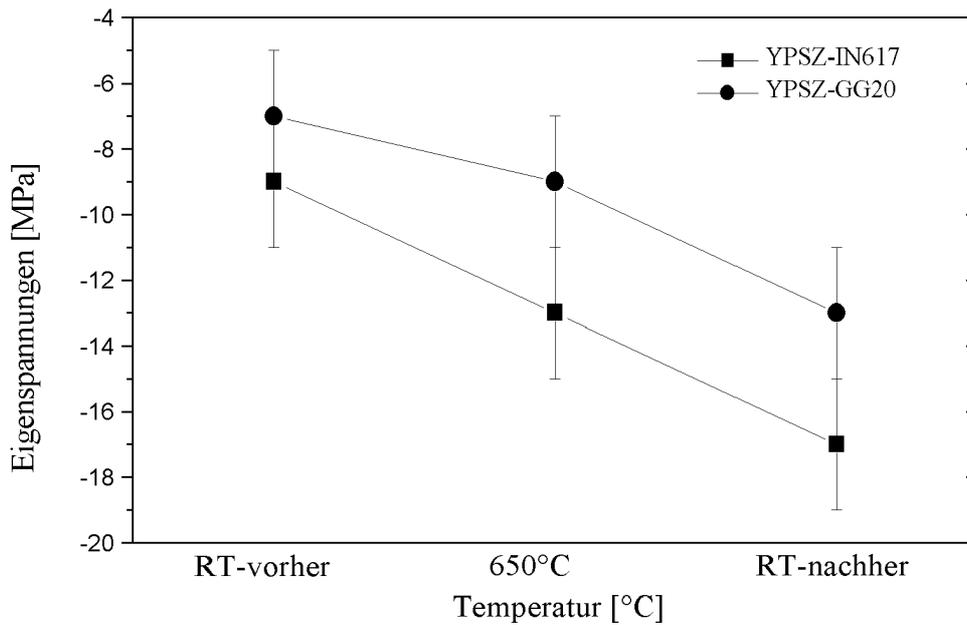


Abb. 6.10: Eigenstressen zweier Verbundtypen vor, während und nach einer Temperaturbehandlung bei 650 °C

Tab. 6.13: Einfluß der thermischen Behandlung auf die Eigenstressen der Schicht unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der E-Moduli

Verwendetes Substrat	Schichtdicke [µm]	$\sigma_{11}$ vorher E = 67 GPa	$\sigma_{11}$ 650 °C E = 58 GPa	$\sigma_{11}$ nachher E = 67 GPa
IN617	20	- 9 ± 2	- 9 ± 2	- 20 ± 1
IN617	60	- 9 ± 3	- 13 ± 2	- 18 ± 3
IN617	450	- 9 ± 2	- 16 ± 2	- 14 ± 3
IN617	20-450	- 9	- 13	- 17
GG20	20	- 6 ± 2	- 10 ± 2	- 16 ± 2
GG20	60	- 9 ± 2	- 11 ± 2	- 13 ± 2
GG20	450	- 4 ± 3	- 6 ± 3	- 10 ± 3
GG20	20-450	- 7	- 9	- 13

Die Eigenstressen ändern sich während der Temperaturbehandlung infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit auch in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Diese Tendenz verstärkt sich insbesondere bei den Verbunden YPSZ-IN617, wenn die aus den Eigenstressen (Tab. 6.12) abgeleiteten, vom E-Modul unabhängigen, Eigendehnungen betrachtet werden. Eine dickere YPSZ-Schicht wärmt sich wegen der geringen thermischen Leitfähigkeit langsamer auf als eine dünne. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt auch der kühlere Bereich zu und die Ausdehnung

der bereits aufgewärmten Oberfläche und des haftschichtnahen Bereichs wird zunehmend behindert. Es bilden sich Druckspannungen, deren Größe mit der Schichtdicke ansteigt (Abb. 6.11). Sehr dünne, 20  $\mu\text{m}$  dicke Schichten, heizen sich schnell auf und es tritt anfangs ein steiler Temperaturgradient auf, bis die gesamte Schicht aufgeheizt ist. Daher bleiben die Dehnungen in sehr dünnen Schichten weitgehend konstant und es bilden sich keine weiteren Druckdehnungen aus. Bei 60  $\mu\text{m}$  dicken Schichten entsteht im Schichtinneren ein schmaler Bereich mit reduzierter Temperatur, der in der Schichtoberfläche zusätzliche Stauchungen verursacht. Bei 450  $\mu\text{m}$  dicken Schichten ist der Anteil an kühleren Schichtvolumina größer. Die Schichtoberfläche und -grenzfläche wird stärker in ihrer Dehnung behindert. Es bilden sich starke Stauchungen aus, die durch den geringeren E-Modul nicht vollständig kompensiert werden und zu etwas höheren Druckeigenstressungen führen.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur steigen die Druckeigenstressungen in allen Schichten deutlich an. Der stärkste Anstieg mit  $> 100\%$  liegt in den 20  $\mu\text{m}$  dicken Schichten unabhängig vom Substrat vor. Mit zunehmender Schichtdicke verringert sich dieser Anstieg leicht (Abb. 6.11), so daß die Eigenstressungen bei den 450  $\mu\text{m}$  dicken Schichten nur um 50 -100 % zunehmen (Tab. 6.16). Der Anstieg der Eigenstressungen ist auf thermisch bedingte Gefügeänderungen zurückzuführen. Die bei 600  $^{\circ}\text{C}$  auftretende plastische Verformung der Haftschiicht wirkt sich in den dünnen Schichten stärker aus und es entstehen nach dem Abkühlen signifikant höhere Druckeigenstressungen als bei 450  $\mu\text{m}$  dicken Schichten. Schließlich induziert das schneller abkühlende und stärker kontrahierende Substrat mit abnehmender Schichtdicke zusätzlich Druckeigenstressungen in die Schicht.

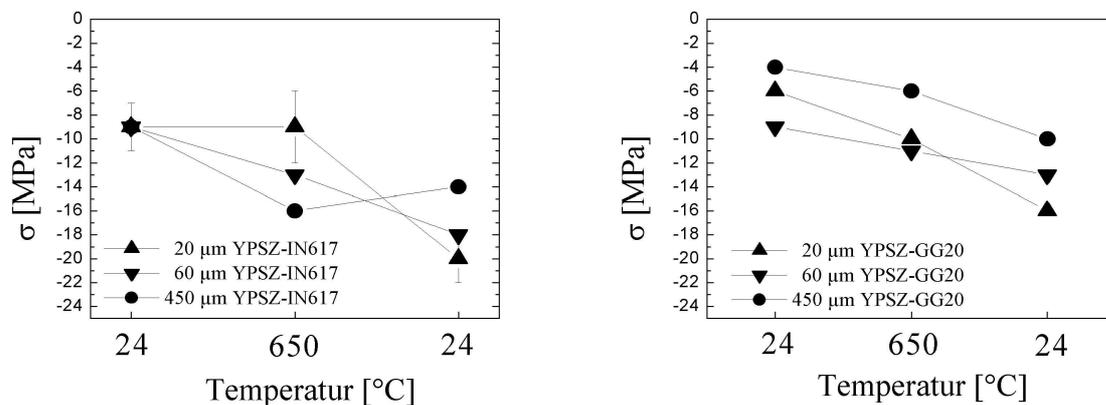


Abb. 6.11: Einfluß der Schichtdicke auf die Eigenstressausbildung der Schicht infolge einer Temperaturbehandlung bei 650  $^{\circ}\text{C}$

## 6.4.2 Einfluß von thermischen Behandlungen bei 1100 °C

Da die Wärmedämmschichten in Fluggasturbinen einer Temperatur von ca. 1100 °C unterliegen, wurde die Auswirkung einer Temperaturbehandlung in diesem Temperaturbereich auf die Phasenzusammensetzung und die Eigenspannungen untersucht. Während bei Temperaturen von 650 °C keine signifikante, auf einer unvollständigen Teilstabilisierung beruhende, Änderung der tetragonalen und monoklinen Phase aufgetreten ist, ist sie bei höheren Temperaturen nicht ausgeschlossen.

Für diese Untersuchungen konnten nur YPSZ-1- und YPSZ-2-Schichten auf IN617 herangezogen werden, da Grauguß eine zu niedrige Schmelztemperatur besitzt. Die thermische Behandlung erfolgte in einem konventionellen Ofen. Die Proben wurden innerhalb von 3 Stunden auf 1100 °C aufgeheizt und über 75 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Höhere Temperaturen, die die Umwandlungsprozesse beschleunigen können, sind bei diesen Verbunden nicht angewandt worden, um Kriecheffekte der Nickelbasislegierung zu vermeiden. Anschließend kühlten die Proben im Ofen über mehrere Stunden ab.

### 6.4.2.1 Phasenzusammensetzung

Die monoklinen und kubischen Phasenanteile der thermisch behandelten YPSZ-1-Schichten weichen nur geringfügig von denen im unbelasteten Zustand ab. Der monokline Phasenanteil beträgt 0,6 %, während die kubische Phase nicht nachweisbar ist. Auch hier stellt die tetragonale  $t'$ -Phase den Hauptphasenanteil dar. Das  $c/a$ -Verhältnis der tetragonalen Phase steigt jedoch und der damit korrelierende Yttriumoxidanteil sinkt um 1,5 %-Punkte (Tab. 6.14). Dies belegt eine partielle Umwandlung der tetragonalen  $t'$ -Phase in die tetragonale  $t$ -Phase.

Tab. 6.14: Stabilisatoranteil der tetragonalen Phase vor und nach der thermischen Behandlung bei 1100 °C

Zustand	YPSZ-1-Schichten		YPSZ-2-Schichten	
	vor	nach	vor	nach
$c/a$ -Verhältnis	1,008	1,0113	1,0105	1,0122
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Anteil [Gew.%]	6,7	5,2	5,5	4,7

Im Vergleich hierzu weisen auch aus AS-Pulvern hergestellte Schichtverbunde (YPSZ-2) Änderungen der Phasenzusammensetzung auf. Der aus dem  $c/a$ -Verhältnis ermittelte Yttriumoxidanteil sinkt um 0,8 %-Punkte (Tab. 6.14). Dabei ist der Stabilisatoranteil im Ausgangszustand kleiner als bei den YPSZ-1-Schichten (s. Kap. 6.1.1). Die Änderung des Stabilisatoranteils ist deutlich geringer als bei YPSZ-1-Schichten. Unterliegen YPSZ-1-Schichten dagegen nur einer geringeren Temperatur von 650 °C, so nimmt der Stabilisator um 0,5 %-Punkte ab. Die Änderung des Stabilisatoranteils ist daher abhängig von den

Spritzbedingungen und der Höhe der aufgetragenen Temperatur. Diese Untersuchungen belegen, daß auch nach einer 75 Stunden langen Temperung bei 1100 °C keine Umwandlung der tetragonalen Phase in die kubische Phase [60] stattfindet. Dagegen unterliegt die tetragonale Phase selbst einer partiellen Destabilisierung.

Die Verteilung des Yttriumoxids an der Schichtoberfläche vor und nach einer thermischen Behandlung (75 h, 1100 °C) wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop und der damit angeschlossenen energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) untersucht. Es wurde eine rauhe Oberflächenstruktur nachgewiesen, die typisch für eine gute Aufschmelzung der Partikel ist. Darüber hinaus existieren vereinzelt runde, unaufgeschmolzene Spritzpartikel mit einer Größe von ca. 18 µm. Für die energiedispersive Elementanalyse wurden elementspezifische  $L\alpha_1$ -Linien von Zr, Y und Au herangezogen. Da die Probenoberfläche für diese Untersuchung mit Gold beschichtet werden mußte, tritt bei der elementspezifischen Analyse auch Gold (Au) auf. Die zweidimensionale Darstellung der Elementverteilung ergab in beiden Fällen eine homogene Verteilung der Elemente Zr und Y. Ein Intensitätsvergleich der Zr- und Y-Linien vor und nach der thermischen Behandlung, korrigiert anhand der Intensität der Au-Linie, belegt eine relative Abnahme des Y/Zr-Verhältnisses von 6,8 %. Bezogen auf einen  $Y_2O_3$ -Anteil von 7 % bedeutet dies eine Abnahme von ca. 0,8 %-Punkten. Dies stimmt mit den Ergebnissen überein, die anhand des c/a-Verhältnisses gewonnen wurden.

Anhand keramographischer Untersuchungen des Gefüges der in dieser Arbeit thermisch behandelten Schichten konnten keine Reaktionssäume an der Haftschrift-Deckschrift-Übergangszone nachgewiesen werden. Dies steht im Gegensatz zu den Befunden anderer Autoren an ähnlichen Schichten [11,21]. Das Gefüge bleibt nahezu unverändert, was auf eine gute thermische Stabilität bei einer Temperung von 1100 °C (75 Stunden) hinweist.

#### **6.4.2.2 Eigenspannungen**

Die Untersuchungen zum Einfluß der Wärmebehandlung bei 1100 °C auf die Eigenspannungen wurden sowohl an YPSZ-1- als auch YPSZ-2-Schichten durchgeführt. Im Ausgangszustand betragen die Druckeigenspannungen in YPSZ-1-Schichten ca.  $-7 \pm 2$  MPa (Abb. 6.12).

Nach dem Tempern und Abkühlen auf Raumtemperatur steigen die Druckeigenspannungen gegenüber dem Ausgangszustand um den Faktor 2 - 3 auf Werte von -17 und -21 MPa an (Abb. 6.12). Dabei werden parallel zur Probenlängsachse aufgrund der Geometrieeffekte höhere Werte nachgewiesen. Diese Zunahme stimmt mit den bei 650 °C behandelten Schichten überein. Demnach führt eine thermische Behandlung von YPSZ-1-Schichten unabhängig von der Höhe der Temperatur zu einer signifikanten Zunahme der Druckeigenspannungen. Dagegen besitzen YPSZ-2-Schichten mit -8 MPa im Ausgangszustand die gleichen Druckeigenspannungen wie YPSZ-1-Schichten, weisen aber nach der thermischen Behandlung eine geringere Zunahme der Druckeigenspannungen auf.

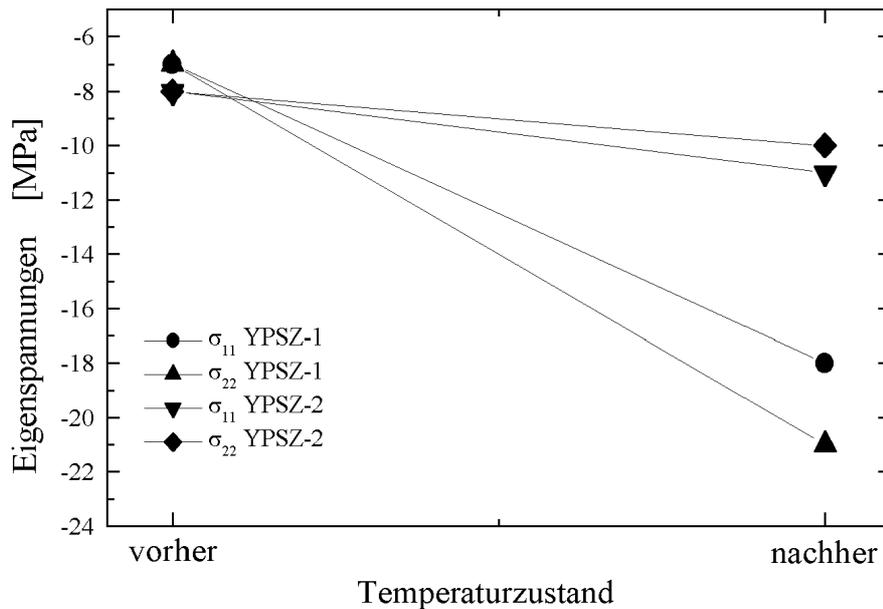


Abb. 6.12: Einfluß einer Temperung (1100 °C) auf die Eigenspannungen von YPSZ-1 und YPSZ-2 Schichten

### 6.4.3 Einfluß von mehrfachen thermischen Behandlungen

Da es im praktischen Einsatz von WDS erst nach vielfach wiederholten thermischen Belastungen zu Delaminationen und Abplatzungen kommt, ist es von Interesse, diesen Versagensprozeß auch anhand der Phasenzusammensetzungs- und Eigenspannungsänderungen zu analysieren. Daher wurden 450 µm dicke Keramikschichten bei der betriebsnahen Temperatur von 1100 °C in einem Ofen 24 Stunden lang getempert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Schichten röntgenographisch untersucht und anschließend erneut thermisch belastet. Auf diese Weise wurde eine zyklische thermische Langzeitbelastung simuliert, die denen von Fluggasturbinen bei Langstreckenflügen nahe kommt. Die thermische Langzeitbehandlung unterscheidet sich von den Thermoschockbehandlungen durch die zeitliche Länge der Heiz- und Kühlphasen sowie der Aufheizungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit.

#### 6.4.3.1 Phasenzusammensetzung

Die für diese Untersuchungen auf IN617 aufgetragenen YPSZ-2-Schichten besitzen im Ausgangszustand einen kleinen monoklinen Anteil von 0,4 %. Der kubische Phasenanteil liegt bei < 3 %. Das c/a-Verhältnis der tetragonalen Phase, deren Anteil > 96 % ausmacht, beträgt 1,01043, was einem Yttriumoxidanteil von 5,6 % entspricht. Es handelt sich somit um ein teilstabilisiertes t'-Gitter, bei dem der Großteil des Stabilisators in das tetragonale Gitter eingebaut ist.

Wie Abb. 6.13 zeigt, kommt es im Verlauf dieser thermischen Behandlungen zu keiner Änderung des monoklinen Phasenanteils. Der nahezu konstante monokline Anteil zeigt, daß keine meßbare martensitische Phasentransformation stattgefunden hat.

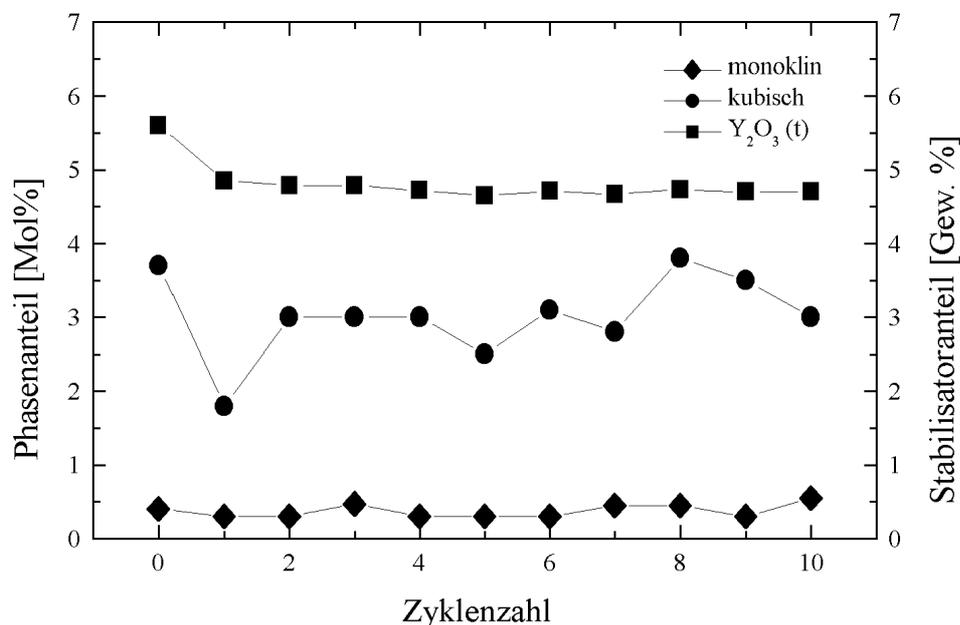


Abb. 6.13: Einfluß einer wiederholten thermischen Langzeitbelastung auf die Phasenanteile und den Stabilisatoranteil in der t'-Phase

Eine deutliche Änderung tritt bei dem c/a-Verhältnis auf. Nach dem ersten Zyklus steigt das c/a-Verhältnis deutlich an, während es nach weiteren thermischen Behandlungen nur leicht zunimmt. Der mit diesem Verhältnis verknüpfte Yttriumoxidanteil sinkt zunächst um ca. 1 Gew. %-Punkt ab und im späteren Verlauf nach jedem Zyklus um weitere 0,05 - 0,1 %-Punkte. Demnach führt nur die erste thermische Belastung zu einer deutlichen Änderung der Kristallstruktur, während sich die weiteren Behandlungen geringer auswirken.

Lange thermische Behandlungen von 1000 Stunden bei 1100 °C bewirken eine deutliche Steigerung der Thermoschockbeständigkeit [68,113]. Auf diese Weise thermisch nachbehandelte Proben weisen nach einer Thermoschockbehandlung mit > 1000 Zyklen nur in Ausnahmefällen Abplatzungen der Schicht nahe der Haftschrift auf. Eine solche abgeplatzte Schicht wurde an der Unterseite im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen auf ihre Phasenzusammensetzung hin untersucht. Die Phasenzusammensetzung stimmt mit der an der Oberfläche gemessenen überein. Der monokline Anteil liegt unverändert bei 0,8 Mol %, während kein kubischer Anteil detektiert werden konnte. Ein Anstieg der monoklinen Phase nahe der Haftschrift kommt somit nicht als Ursache für das Abplatzen in Betracht. Auch neu gebildetes Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oder ein anderes Nickel-Chrom-Oxid, das als eine wichtige Ursache für das Schichtversagen diskutiert wird [11,22], konnte an der Bruchfläche der abgeplatzten Schicht mittels Diffraktometer nicht nachgewiesen werden. Das Schichtversagen muß daher andere Ursachen haben.

Das  $c/a$ -Verhältnis des tetragonalen Gitters hat sich gegenüber dem Ausgangszustand auf 1,0124 erhöht. Dem entspricht ein Stabilisatoranteil von 4,6 Gew. %. Diese Phasenzusammensetzung unterscheidet sich nicht von denen, die nach mehrfachen Behandlungen ( $\Sigma$  140 Stunden, 1100 °C) gemessen wurden. Demnach kommt es bereits nach ca. 140 Stunden zu einer Reduzierung des Stabilisatoranteils und zu einer partiellen Destabilisierung, die nach weiteren Behandlungen keiner weiteren signifikanten Änderung unterliegt. Es läßt sich jedoch nicht ausschließen, daß sehr lange Temperaturbehandlungen ( $\gg$  1000 Stunden) zu weiteren Änderungen des Stabilisatoranteils führen.

Eine Analyse der Reflexprofile ergab, daß die Intensität der Reflexmaxima bei gleichen Meßbedingungen mit zunehmender Zyklenzahl abnimmt (Abb. 6.14). Dabei wird nach dem ersten Zyklus die deutlichste Abnahme registriert. Dieses Verhalten läßt sich sowohl für den tetragonal-kubischen (111) und den monoklinen ( $11\bar{1}$ )-Reflex, die Hauptreflexe der jeweiligen Phasen, als auch für die anderen Reflexe nachweisen. Die Zunahme eines anderen Reflexes liegt dagegen nicht vor, so daß eine Textur ausgeschlossen werden muß. Darüber hinaus kann keine Intensitätszunahme des freien Yttriumoxidreflexes registriert werden. Die Abnahme der Intensitäten betrifft alle Reflexe gleichermaßen.

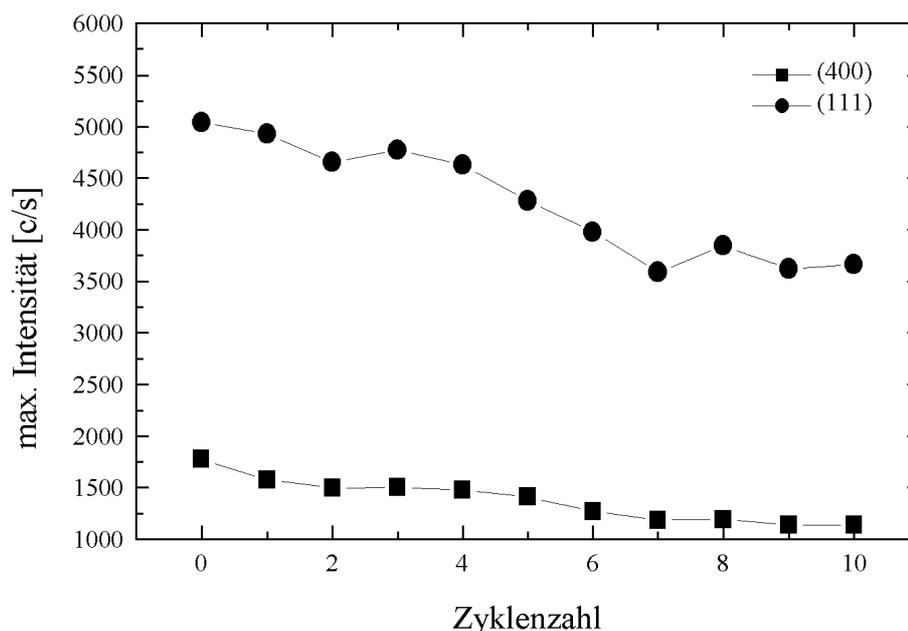


Abb. 6.14: Einfluß von wiederholten Behandlungen bei 1100 °C auf die Reflexintensitäten

Vergleichbare Untersuchungen an Sinterkörpern aus YPSZ weisen auf eine Abnahme der tetragonalen Reflexintensitäten aufgrund eines sinkenden Stabilisatoranteils hin [114]. Daher ist die Intensitätsabnahme auch bei thermisch gespritzten YPSZ-Schichten infolge einer partiellen Destabilisierung der Yttriumoxid-reichen tetragonalen  $t'$ -Phase in die  $Y_2O_3$ -arme  $t$ -Phase nicht auszuschließen. Diese Änderung ist möglicherweise ein Indiz für eine Änderung der Kristallstruktur, wie z. B. Austausch eines Kristallgitterplatzes durch ein anderes Ion oder eine Leerstelle, Besetzung bzw. Fehlen von Zwischengitterplätzen. Änderungen der Kristallstruktur

wirken sich auf die kristallographische Strukturamplitude aus und beeinflussen die Reflexintensität. Die Ursache für die Intensitätsabnahme der Reflexe konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden und liefert eine neue Fragestellung für weitere Arbeiten.

### 6.4.3.2 Eigenspannungen

Die Eigenspannungen der YPSZ-Schichten liegen im Ausgangszustand bei -8 MPa. Mit zunehmender Anzahl der thermischen Behandlungen steigen die Druckeigenspannungen um 50 % an und erreichen Werte von -12 MPa.

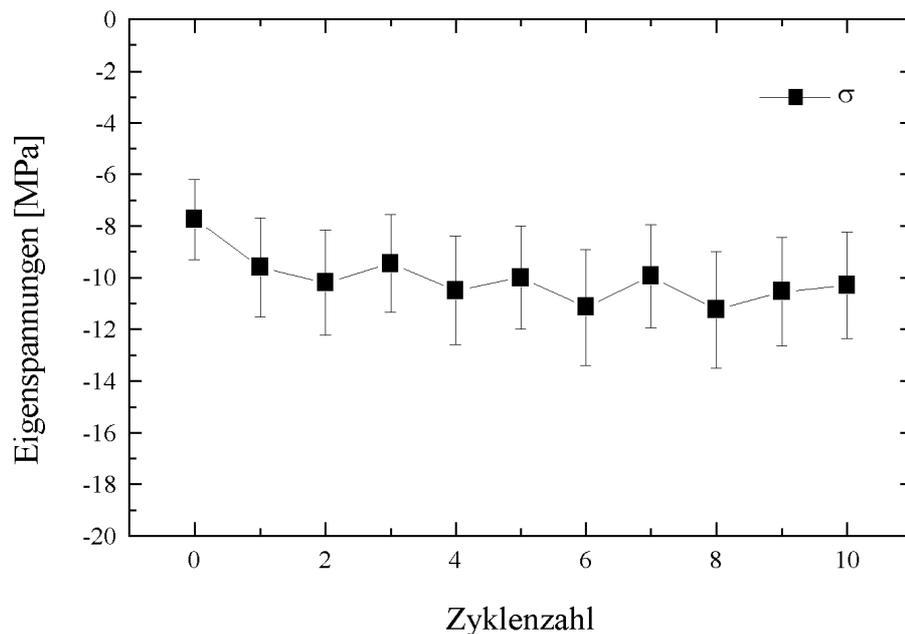


Abb. 6.15: Einfluß wiederholter Temperaturbehandlungen (24 h, 1100 °C) auf die Eigenspannungen von YPSZ-2-Schichten

Während bei YPSZ-1-Schichten nach der ersten Behandlung ein signifikanter Anstieg der Eigenspannungen auftritt, kann bei diesen YPSZ-2-Schichten nur eine geringe Zunahme um 20 - 30 % nachgewiesen werden. Nachfolgende thermische Behandlungen führen zu keiner signifikanten Veränderung der Eigenspannungen (Abb. 6.15).

### 6.4.4 Einfluß von Thermoschocktests

Die Phasenzusammensetzungen und Eigenspannungen wurden nicht nur an YPSZ-Schichten nach thermischen Langzeitversuchen sondern auch nach Kurzzeitversuchen untersucht. Hierzu wurden YPSZ-2-Schichten auf IN617 und GG20 Thermoschocktests ausgesetzt und nach einer definierten Zyklanzahl röntgenographisch analysiert. Dabei kamen auch YPSZ-2-Schichten auf IN617 mit einer VPS-CoNiCrAlY-Haftschiicht zum Einsatz.

Die YPSZ-2-Schichten auf GG20 wurden an der Oberfläche poliert, um einen möglichen Einfluß der Oberflächenrauigkeit zu vermeiden, und dabei um 110 µm abgetragen. Nach 136 Thermoschockzyklen ( $T_1 = 300\text{ °C}$ ,  $T_2 = 550\text{ °C}$ ) bleibt die Phasenzusammensetzung nahezu konstant. Der monokline Anteil steigt jedoch während der letzten Thermoschockzyklen geringfügig an. Auch bei vergleichbaren YPSZ-Schichten wurde nach Thermoschocktests eine leichte Zunahme der monoklinen Phase und eine daraus resultierende Delamination nachgewiesen [21]. Wie bei den anderen thermisch behandelten Schichten wurde auch hier eine Zunahme des c/a-Verhältnisses festgestellt, die auf eine Abnahme des Stabilisatoranteils von 5,5 auf 5,2 Gew. % hinweist.

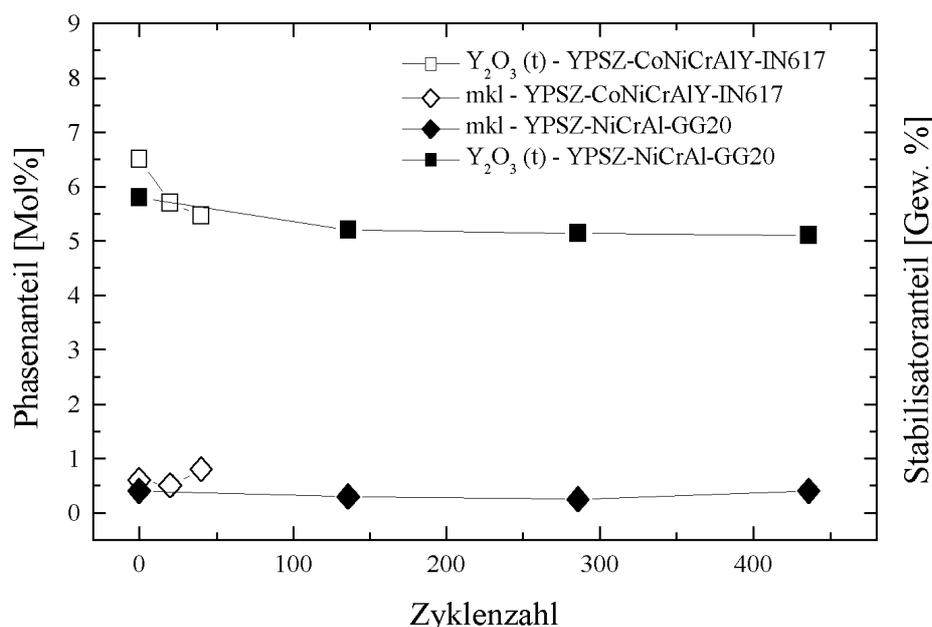


Abb. 6.16: Phasenzusammensetzung und Stabilisatoranteil nach Thermoschocktests

YPSZ-2-Schichten auf IN617 besitzen im Ausgangszustand einen monoklinen Anteil von  $< 1$  Mol %. Dagegen ist keine kubische Phase nachweisbar. Nach 40 Thermoschockzyklen ( $T_1 = 300\text{ °C}$ ,  $T_2 = 900\text{ °C}$ ,  $t = 60\text{ s}$ ) treten vergleichbare Änderungen wie nach thermischen Langzeitbehandlungen auf. In Übereinstimmung mit anderen Arbeiten [21] konnte vor dem Abplatzen ein leichter Anstieg des monoklinen Anteils verzeichnet werden. Wie bei den statisch behandelten Proben wurde auch hier die Änderung des c/a-Verhältnisses von 1,0097 auf 1,0107 und der damit verbundene Abbau des Stabilisators von 5,9 % auf 5,4 % in der tetragonalen t'-Phase bestätigt (Abb. 6.16). Die relativ niedrige Temperatur von  $900\text{ °C}$  und die kurze Verweildauer von je 60 s wirken sich auf eine Abnahme des Stabilisators von 0,5 %-Punkte aus und stimmen mit den Ergebnissen an mit  $650\text{ °C}$  thermisch behandelten Schichten (Kap. 6.4.1) überein (Abb. 6.9).

Der Abfall der Zugeigenspannungen von Schichten auf GG20 (Abb. 6.17) weist auf eine Überlagerung mit Druckeigenspannungen hin. Aufgrund der niedrigen Temperatur von  $550\text{ °C}$  beträgt die thermisch induzierte Druckspannungskomponente nur ca.  $-5\text{ MPa}$ . Nachfolgende

zyklische Behandlungen bewirken eine weitere, leichte Abnahme der Zugeigenspannungen (Abb. 6.17). Auch im Ausgangszustand der YPSZ-2-Schichten auf IN617 liegen kleine Zugeigenspannungen von 3 MPa vor, die nach 20 Zyklen geringfügig auf 2 MPa und nach 40 Zyklen auf  $< 0,5$  MPa sinken.

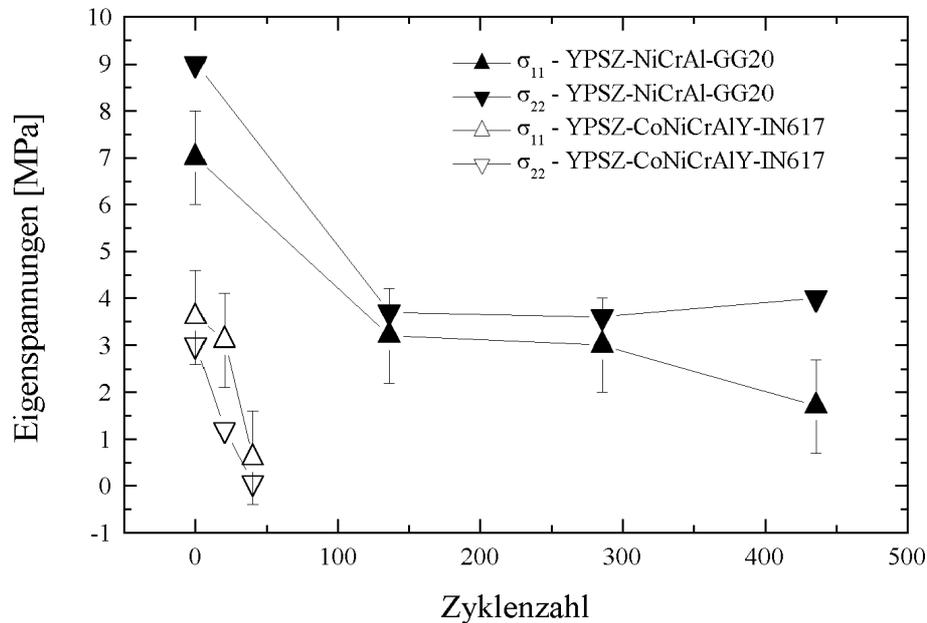


Abb. 6.17: Eigenstressungen nach Thermoschocktests

Ergänzende lichtmikroskopische Untersuchungen an Querschliffen belegen, daß sich nach Thermoschocktests Segmentierungsrisse mit einer an Honigwaben erinnernden Anordnung senkrecht zur Schichtebene ausbilden. Der Durchmesser der einzelnen Segmente beträgt ca. 400 - 500  $\mu\text{m}$ . Eine Reaktionszone zwischen der vakuum-plasmagespritzten CoNiCrAlY-Haftsicht und der Decksicht nach einer Thermoschockbehandlung konnte nicht nachgewiesen werden. Auch andere Gefügeänderungen sind nicht sichtbar. Eine Oxidation der Haftsicht kann daher für das Schichtversagen bei diesen Verbunden nicht verantwortlich gemacht werden. Für Sinterprozesse ist die aufgebrauchte Temperatur zu klein.

## 6.5 Tiefenabhängige Untersuchungen an YPSZ-Schichten

Die an der Schichtoberfläche gemessenen Eigenstressungen liefern keine eindeutigen Hinweise auf eine bevorstehende Abplatzung. Es ist eher davon auszugehen, daß der Spannungszustand in tiefer liegenden Bereichen der Schicht für das Versagen verantwortlich ist. Insbesondere der haftsichtnahe Bereich hat sich als kritische Zone erwiesen. Da die Phasenzusammensetzung einen entscheidenden Einfluß auf den Spannungszustand hat, ist eine tiefenabhängige Untersuchung von Phasenzusammensetzung und Eigenstressungen von grundlegender Bedeutung für ein Verständnis des Versagens in der Schicht.

Hierzu wurden die Schichtoberflächen sukzessiv durch Lappen entfernt (s. Kap. 4.5) und nach jedem Abtrag röntgenographisch analysiert. Eine Darstellung der d-Werte gegen  $\sin^2\psi$  belegt, daß die Linearität der Kurve  $\partial d/\partial \sin^2\psi$  durch die gewählten Läppparameter nicht beeinflusst wird und somit in dem röntgenographisch erfaßten Tiefenbereich von  $< 7 \mu\text{m}$  kein tiefenabhängiger Spannungsgradient vorliegt (Abb. 6.18). Dies weist bereits darauf hin, daß nur ein kleiner Spannungsgradient vorliegen kann, der sich jedoch innerhalb von wenigen  $\mu\text{m}$  nicht auswirkt.

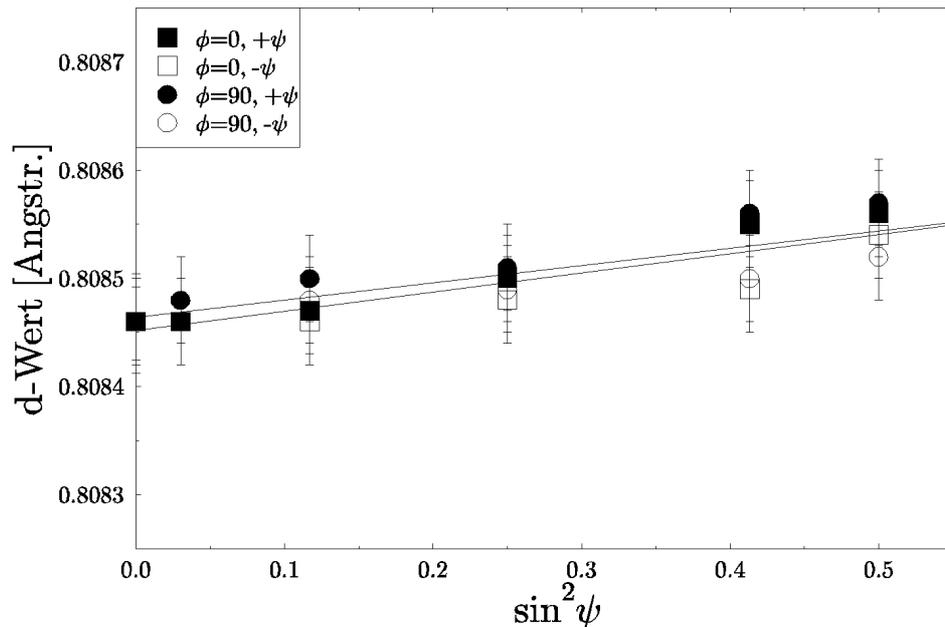


Abb. 6.18: Linearer  $\partial d/\partial \sin^2\theta$ -Verlauf bei der Eigenspannungsermittlung an geläppten YPSZ-Schichten

Die nach (16) durchgeführten Korrekturen liefern nur geringe Änderungen der Spannungswerte. Dies ist auf das geringe Substrat-Schicht-Dickenverhältnis zurückzuführen, das zwischen 20 und 100 liegt.

An ausgewählten YPSZ-Schichten, die in Schritten von 10 bis 80  $\mu\text{m}$  abgetragen wurden, konnten die vorliegenden Phasenzusammensetzungen, die  $c/a$ -Verhältnisse und die Spannungszustände für jede Tiefenlage bestimmt werden.

## 6.5.1 Untersuchung der Tiefenabhängigkeit im Ausgangszustand

### 6.5.1.1 Phasenzusammensetzung

Die Phasenzusammensetzung der YPSZ-1-Schichten auf IN617 bzw. GG20 variiert mit der Tiefe nur geringfügig. Der monokline Anteil beträgt für beide Verbunde  $< 1 \%$ . Er nimmt mit zunehmendem Abtrag stetig ab und läßt sich im unteren, der Haftschrift zugewandten Schichtbereich, nicht mehr nachweisen (Abb. 6.19).

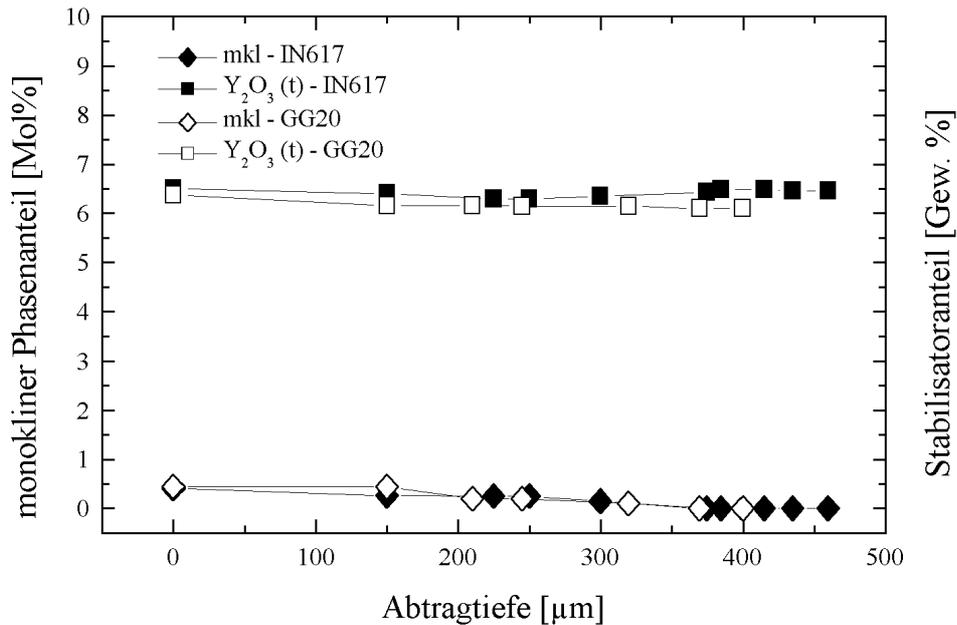


Abb. 6.19: Tiefenverlauf des Anteils der monoklinen Phase und des Stabilisators

Im {400}-Reflexbereich wurde kein kubischer Reflex nachgewiesen. Das  $c/a$ -Verhältnis der tetragonalen Phase weist eine nur geringfügige Zunahme mit der Tiefe auf. Daher sinkt der damit verbundene Yttriumoxidanteil geringfügig. Damit ist belegt, daß die Keramiksicht über die gesamte Schichtdicke zu  $>96\%$  aus der tetragonalen  $t'$ -Phase besteht. Der Stabilisatoranteil in Schichten auf IN617 ist dabei systematisch geringfügig höher als in Schichten auf GG20 (Abb. 6.19).

Der monokline Anteil an der Oberfläche ist in YPSZ-1-Schichten höher als in YPSZ-2-Schichten. Er beträgt  $0,5\%$  und sinkt nahezu linear bis in eine Tiefe von  $380\ \mu\text{m}$  ab. Im weiteren Tiefenverlauf ist keine monokline Phase nachweisbar. Dagegen liegt in YPSZ-2-Schichten an der Oberfläche keine monokline Phase vor. Ihr Anteil steigt aber bis in eine Tiefe von ca.  $350\ \mu\text{m}$  auf ca.  $0,3\%$ . Nahe der Haftsicht steigt er dann deutlich auf  $1\%$  an (Abb. 6.20). Ein kleiner kubischer Phasenanteil von  $2-3\%$  ist in der Oberfläche und in der oberen Schichthälfte nachweisbar. In der unteren Schichthälfte steigt er auf Werte zwischen  $3,5$  und  $5\%$  an. Da diese Werte mit einem Fehler von  $3\%$ -Punkten behaftet sind, kann nur von einer tendenziellen Zunahme des kubischen Anteils gesprochen werden. Das  $c/a$ -Verhältnis und der damit verbundene Yttriumoxidanteil im tetragonalen Gitter ist über die Tiefe konstant.

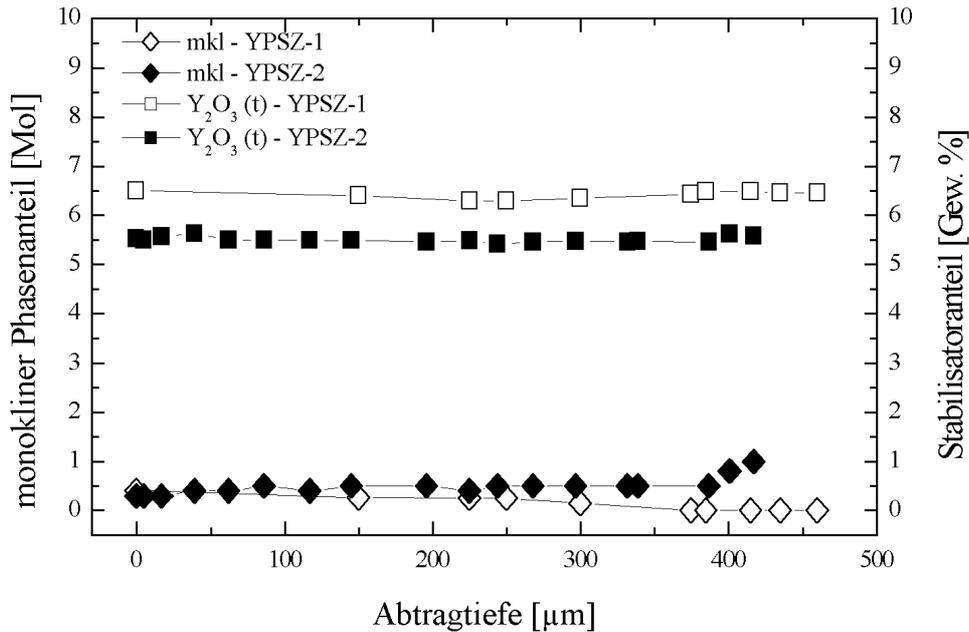


Abb. 6.20: Einfluß des Spritzpulvers auf die monokline Phase und den Stabilisatoranteil der t'-Phase von YPSZ-Schichten auf IN617

Ein Vergleich der Phasenzusammensetzung von YPSZ-1- und YPSZ-2-Schichten zeigt, daß ein Einfluß des Spritzpulvers auf die Phasenzusammensetzung der Schicht während des Spritzens vorliegt (Abb. 6.20). Poröse Partikel werden während des Beschichtens weniger stark aufgeheizt als massive Partikel (s. Kap. 6.2.1) und unterliegen einer geringeren Abschreckung. Dies begünstigt partielle Gleichgewichtsreaktionen und es bilden sich kleine monokline und kubische Phasenanteile aus. Die Vergrößerung des c/a-Verhältnisses der tetragonalen Phase und der kleinere Stabilisatoranteil lassen auf einen höheren Anteil an der instabilen tetragonalen t-Phase schließen. Mit zunehmender Beschichtungsdauer steigt die Temperatur der Schicht wegen des Wärmestaus an. Somit steigt die Abkühlungsgeschwindigkeit zur Oberfläche der Schicht hin an und Gleichgewichtsreaktionen nehmen ab. Darüber hinaus liegen in YPSZ-2-Schichten nahe der Haftschrift kleine monokline und kubische Phasenanteile vor, die zur Oberfläche hin sinken. Die stärkere Abkühlungsgeschwindigkeit der massiven Partikel von YPSZ-1-Schichten führt dazu, daß über die Tiefe ein sehr kleiner, homogen verteilter monokliner Phasenanteil in der Schicht vorliegt, der infolge des Wärmestaus nur nahe der Haftschrift etwas ansteigt und höhere Werte als bei den YPSZ-2-Schichten einnimmt.

Auch 100 µm dicke YPSZ-2-Keramiksichten, die auf IN617 und GG20 unter identischen Bedingungen aufgebracht wurden, besitzen über die gesamte Tiefe einen monoklinen Phasenanteil zwischen 0,8 und 1,7 Mol. %. Der kubische Phasenanteil liegt unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze. Das c/a-Verhältnis des tetragonalen Gitters ist mit einem Stabilisatoranteil von 6,2 - 6,3 Gew. % verbunden, der ebenfalls über die Tiefe konstant bleibt. Der Werkstoff des Substrats wirkt sich nicht auf die Phasenzusammensetzung der Schicht aus.

### 6.5.1.2 Eigenspannungen in Deck- und Haftschrift

Der tiefenabhängige Spannungsverlauf in YPSZ-1-Schichten zeigt, daß die Druckeigenspannungen an der Oberfläche bis in eine Tiefe von 250  $\mu\text{m}$  nahezu linear in Zugeigenspannungen übergehen. In dem Tiefenbereich von 250 bis 400  $\mu\text{m}$  wurden konstante Zugeigenspannungen mit Werten  $< +5$  MPa ermittelt. Nahe der Haftschrift, ab einer Tiefe von 400  $\mu\text{m}$ , steigen die Werte auf +10 MPa (Abb. 6.21).

Da die Oberfläche der Haftschrift rauh ist, findet man in einem horizontalen Anschliff in ca. 480  $\mu\text{m}$  Tiefe sowohl Haftschrift- als auch Keramikbereiche. So können neben den Zirkoniumdioxidreflexen auch Nickelreflexe der Haftschrift registriert werden. Liegt eine für Spannungsermittlungen ausreichend hohe Reflexintensität vor, ist eine phasenabhängige Spannungsermittlung in derselben Tiefe möglich. Während die Eigenspannungen der Keramik an der Keramik-Haftschrift-Grenze Werte von ca. +9 MPa aufweisen, existieren in der Haftschrift bis zu fünffach höhere Zugeigenspannungen ( $\sigma_{11} = +43$  und  $\sigma_{22} = +20$  MPa).

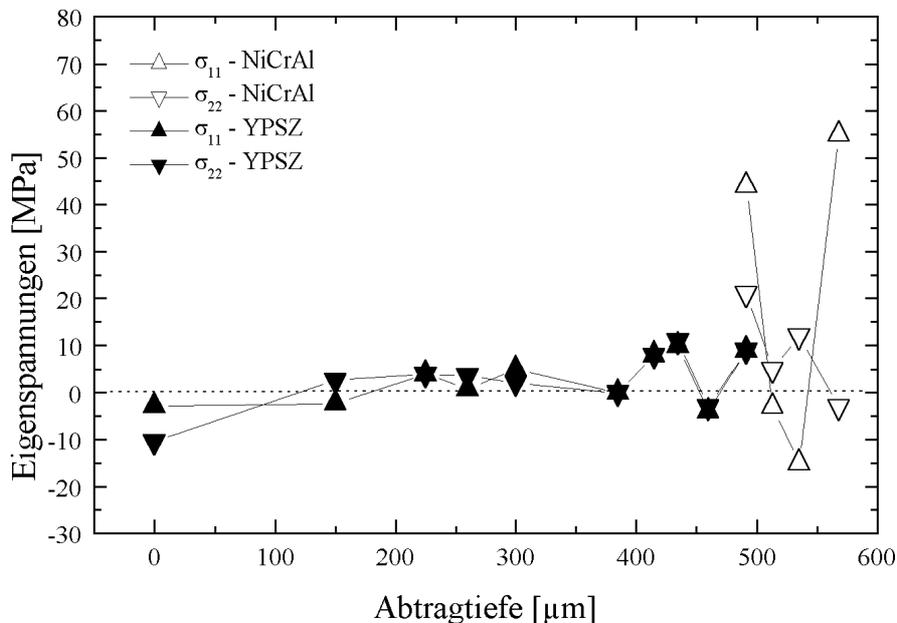


Abb. 6.21: Tiefenverlauf der Eigenspannungen in YPSZ-1-Schichten auf IN617

Diese unterschiedlich hohen Zugeigenspannungen an der Werkstoffgrenze können zu Scherspannungen führen, die für die Delamination verantwortlich gemacht werden. Daher wurden die Spannungskomponenten  $\sigma_{11}$  und  $\sigma_{22}$  sowie die Scherspannungskomponente  $\sigma_{12}$  genauer untersucht. Im Deck-Haftschrift-Übergangsbereich (bis 50  $\mu\text{m}$  von der Grenzfläche entfernt) können die Spannungskomponenten  $\sigma_{11}$  und  $\sigma_{22}$  unterschiedliche Werte aufweisen. In diesem Tiefenbereich ist auch die Scherspannungskomponente  $\sigma_{12}$  ungleich Null und nimmt Werte kleiner 10 MPa ein. Außerhalb des Einflußbereiches der Haftschrift tritt dieser Effekt in der Keramik nicht auf. Die Scherspannungskomponente  $\sigma_{12}$  liegt dort unterhalb der Fehlergrenze und kann

vernachlässigt werden. Während an der Oberfläche der Haftschrift hohe Zugeigenspannungen vorliegen, wurden im Inneren der Haftschrift relativ kleine Spannungen nachgewiesen. Nahe des Übergangsbereiches Haftschrift-Substrat sind wiederum höhere Zugeigenspannungen zu verzeichnen.

In den Haftschriften liegt ein inhomogener, zweiachsiger Spannungszustand vor, der sich von dem Zustand vor dem Aufbringen der keramischen Schicht unterscheidet. Diese Differenz wird darauf zurückgeführt, daß die Haftschrift bei diesem Beschichtungsprozeß erneut aufgeheizt wird. Die Kontraktion des Substrats nach dem Beschichten führt zu einer Überlagerung mit Druckeigenspannungen. Dadurch werden die Zugeigenspannungen insbesondere parallel zur Probenlängsachse ( $\sigma_{22}$ ) reduziert.

Aussagen über die Spannungszustände in dem Substrat können nicht gemacht werden, da sich wegen der Grobkörnigkeit nicht genügend Kristallite in Reflexionsstellung befinden und somit die Voraussetzungen zur Anwendung des  $\sin^2\psi$ -Verfahrens nicht gegeben sind.

YPSZ-2-Schichten weisen an der Oberfläche ebenfalls Druckeigenspannungen auf. Sie sinken jedoch bereits ab einer Tiefe von ca. 50  $\mu\text{m}$  unter Berücksichtigung des Fehlers von  $\pm 3$  MPa auf Werte um 0 MPa ab (Abb. 6.22). Dieser neutrale Spannungszustand bleibt bis in eine Tiefe von ca. 220  $\mu\text{m}$  konstant. Der obere Teil der Keramikschicht enthält demnach keine, bzw. nur geringfügige Eigenspannungen. In der Mitte der Deckschicht steigt die Zugeigenspannungskomponente sprunghaft an. In der unteren haftschriftnahen Hälfte existieren Zugeigenspannungen zwischen 3 und 12 MPa, die im weiteren Tiefenverlauf bis zur Haftschrift keinen tiefenabhängigen Änderungen unterliegen.

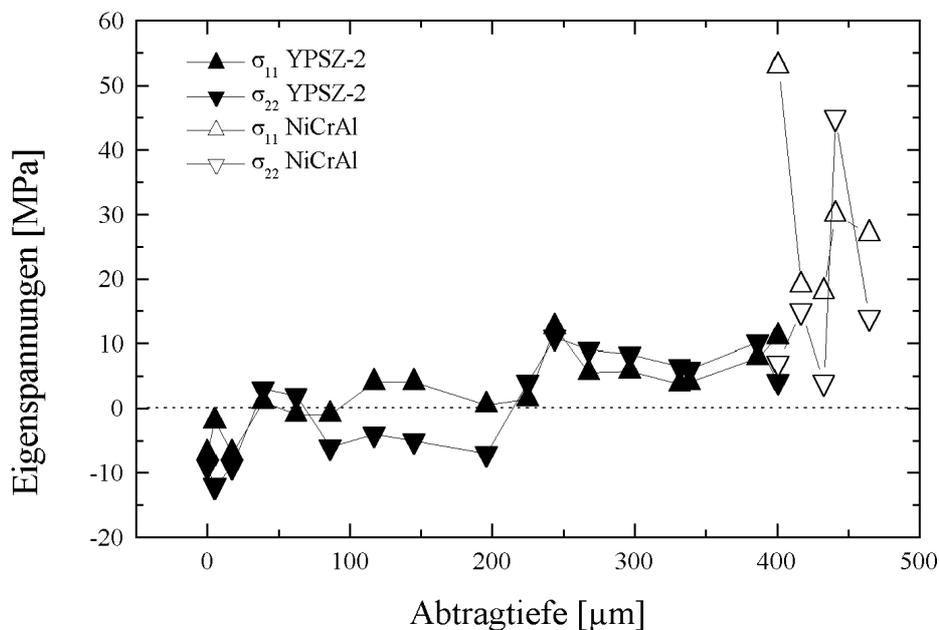


Abb. 6.22: Tiefenverlauf der Eigenspannungen in YPSZ-2-Schichten auf IN617

Dagegen weist die Haftschrift an der YPSZ-NiCrAl-Grenzfläche z. T. deutlich höhere Zugeigenspannungen auf. Senkrecht zur Längsachse der Probe liegen hohe Zugeigenspannungen bis 53 MPa vor, während in der senkrecht dazu liegenden Richtung kleinere Zugeigenspannungen existieren. Wie in den vorherigen Fällen treten hier auch Spannungskomponenten  $\sigma_{12}$  auf, die Werte bis +20 MPa besitzen. Somit liegen deutliche Scherspannungen innerhalb der Haftschrift vor. Kleinere Scherspannungen ( $< 10$  MPa) wurden in der Deckschicht nahe der Grenzfläche beobachtet.

Während die mittleren Eigenspannungen der YPSZ-1- und der YPSZ-2-Schichten an der Oberfläche vergleichbar sind, ist ihr Tiefenverlauf unterschiedlich (Abb. 6.23). Bei den aus FC-Pulvern gespritzten YPSZ-1-Schichten gehen die Druckeigenspannungen in der oberen Schichthälfte in Zugeigenspannungen über, während die in der unteren Hälfte konstant bleiben und im Einflußbereich der Haftschrift erneut ansteigen. In den mit AS-Pulvern hergestellten YPSZ-2-Schichten liegen dagegen in der oberen und unteren Schichthälfte zwei Tiefenbereiche mit nahezu konstanten Spannungszuständen vor. Zwischen den Schichthälften sowie an der Oberfläche treten dagegen steile Spannungsgradienten auf.

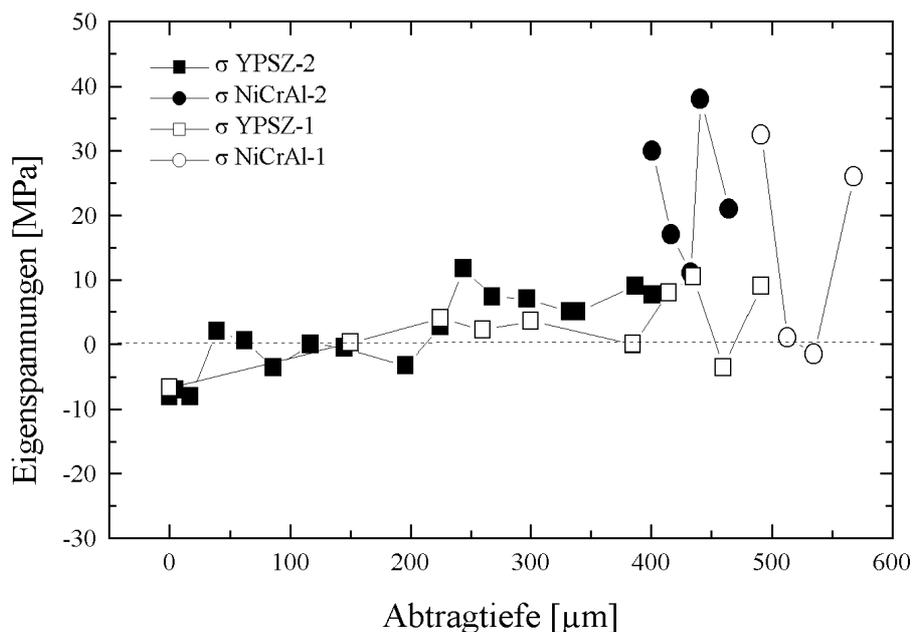


Abb. 6.23: Tiefenverlauf der gemittelten Eigenspannungen von YPSZ-1 und YPSZ-2-Schichten

Der beobachtete inhomogene Tiefenverlauf kann nicht auf die Phasenzusammensetzung zurückgeführt werden, da diese nicht tiefenabhängig ist. Der veränderte tiefenabhängige Spannungsverlauf der YPSZ-2-Schichten weist auf veränderte Temperaturbedingungen während des Beschichtens hin. So konnte nachgewiesen werden, daß zur Einhaltung der gewünschten Schichtdicke von 450 µm der Spritzprozeß unterbrochen wurde, um die notwendige Anzahl an noch fehlenden Überzügen zu ermitteln [115]. Die dadurch veränderten Abkühlungsbedingungen führen zu Eigenspannungssprüngen. Auf diese Weise wurden zwei

Bereiche mit homogenen Temperaturzuständen und konstanten Eigenspannungen eingebracht. Wegen der schnelleren Abkühlung an der Oberfläche und in der mittleren Lage entstand in diesen Tiefenbereichen ein steiler Spannungsverlauf.

Ergänzende Untersuchungen an 100  $\mu\text{m}$  dicken Deckschichten auf IN617 und GG20 zeigen, daß an der Oberfläche zunächst Eigenspannungen nahe Null vorliegen (Abb. 6.24). In einer Tiefe von 20  $\mu\text{m}$  bilden sich Zugeigenspannungen, die mit zunehmender Tiefe weiter ansteigen. In dem mittleren Tiefenbereich von 30 - 70  $\mu\text{m}$  treten dagegen kaum Änderungen auf. Mit zunehmender Tiefe steigen die Zugeigenspannungen wieder erneut signifikant an. Nahe der Haftschiicht liegen Zugeigenspannungen von ca. +15 MPa vor. In dem Einflußbereich der Haftschiicht tritt eine kleine Scherspannungskomponente von +4 MPa auf. Der Verlauf der Eigenspannungen in die Tiefe wird durch das Substrat kaum beeinflußt.

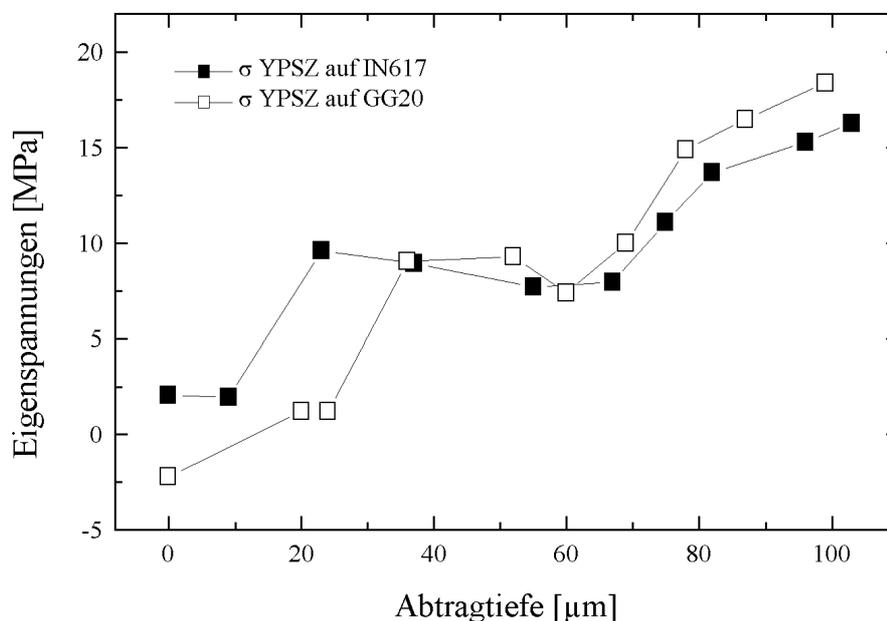


Abb. 6.24: Tiefenabhängigkeit der Eigenspannungen in dünnen Wärmedämmschichten auf IN617 und GG20

Beim Vergleich der 100  $\mu\text{m}$  und 450  $\mu\text{m}$  dicken Schichten zeigt sich eine Übereinstimmung. Auch hier wurden nahe der Oberfläche die größten tiefenabhängigen Änderungen nachgewiesen, während in dem mittleren Tiefenbereich keine Änderungen vorlagen. Jedoch ist dieser mittlere Bereich bei den 100  $\mu\text{m}$  dicken Schichten im Vergleich zu den 450  $\mu\text{m}$  dicken Schichten etwas in den Zugspannungsbereich verschoben. Dies wird auf die Schichtdicke zurückgeführt. Dünne Schichten kühlen sich schneller ab, da der Wärmestau abnimmt. Es entstehen daher höhere Zugeigenspannungen. Auch hier wirken sich die Grenzflächen auf die Eigenspannungen aus.

## 6.5.2 Untersuchung der Tiefenabhängigkeit nach thermischen Behandlungen

Da das Schichtversagen der Schichtverbunde nahe der Haftschrift erst nach thermischen Behandlungen auftritt, ist der tiefenabhängige Zustand der Phasenzusammensetzung und Eigenspannungen von besonderem Interesse. Die Schichtverbunde wurden deshalb in einem Ofen bei definierten Temperaturen von 1100 °C und einem normalen Atmosphärendruck ausgesetzt. Auf eine Belastung mittels Thermoschocktest wurde, wegen der nicht konstant einstellbaren und schwer zu messenden Temperatur in der Schicht während des Tests, verzichtet. Um den Einfluß von thermischen Behandlungen zu erfassen, wurden Proben herangezogen, die aus denselben Chargen stammen, wie die im Ausgangszustand untersuchten Schichten (s. Kap. 6.5.1).

### 6.5.2.1 Phasenzusammensetzung

Der monokline Anteil der thermisch unbehandelten YPSZ-1-Schichten nimmt mit der Tiefe leicht ab. Nach einer thermischen Behandlung (1100 °C, 75 bzw. 96 Stunden) liegt dagegen ein etwas erhöhter monokliner Anteil vor. In YPSZ-2-Schichten wird dagegen der monokline Anteil von < 0,5 % nicht durch eine thermische Behandlung beeinflusst. Nahe der Haftschrift steigen die Werte in beiden Schichttypen deutlich an. Auch der kubische Anteil ist nach dem Tempern bei 1100 °C sehr klein. Er schwankt zwischen 1 und 6 Mol % und steigt mit zunehmender Tiefe leicht an. In thermisch behandelten Schichten ist der Anteil dabei systematisch um ca. 1 - 2,5 %-Punkte höher als in unbehandelten.

Das  $c/a$ -Verhältnis der tetragonalen Phase weist bereits an der Oberfläche von YPSZ-1- und YPSZ-2-Schichten unterschiedliche Werte auf (s. Kap. 6.5). Nach der thermischen Behandlung kommt es in YPSZ-1-Schichten zu einer deutlich stärkeren Abnahme des Stabilisators als in YPSZ-2-Schichten. In YPSZ-1-Schichten besitzt der Stabilisator über die Tiefe in der Regel konstante Werte, während er in YPSZ-2-Schichten schwankt. Legt man in die entsprechenden Daten der thermisch behandelten YPSZ-2-Schichten eine Ausgleichsgerade, wird deutlich, daß der Yttriumoxidanteil mit der Tiefe weiterhin leicht abnimmt (Abb. 6.25). Es konnte aber keine tiefenabhängige Zunahme der Reflexintensität von Yttriumoxid nachgewiesen werden.

Auch bei ergänzenden Untersuchungen mittels EDX wurde an der geschliffenen Seitenfläche einer getemperten WDS keine tiefenabhängige Abnahme des Elementes Yttrium festgestellt. Yttrium ist demnach homogen verteilt. Somit unterliegt das Yttriumoxid nicht nur an der Probenoberfläche lokalen Diffusionsprozessen, sondern reichert sich an den Korngrenzen der gesamten Schicht an [64], wo es wegen seines geringen Volumens mittels Diffraktometer nicht erfaßt werden kann.

Damit ist belegt, daß die thermisch bedingte Destabilisierung der tetragonalen  $t'$ -Phase nicht auf die Oberfläche der Keramikschicht begrenzt ist. Nahe der Haftschrift kommt es in YPSZ-

2-Schichten zu einer weiteren Abnahme des Stabilisatoranteils. Zwischen diesem Meßbefund und dem Schichtversagen nahe der Haftschrift dürfte ein Zusammenhang bestehen. In YPSZ-1-Schichten ist die Änderung des Stabilisatoranteils besonders stark und von einer martensitischen Transformation begleitet. Die  $t'$ -Phase wandelt sich partiell in die kubische und in die tetragonale  $t$ -Phase um. Im Gegensatz hierzu bleibt die monokline Phase in YPSZ-2-Schichten unverändert klein, während der Stabilisatoranteil sinkt und der kubische Anteil steigt.

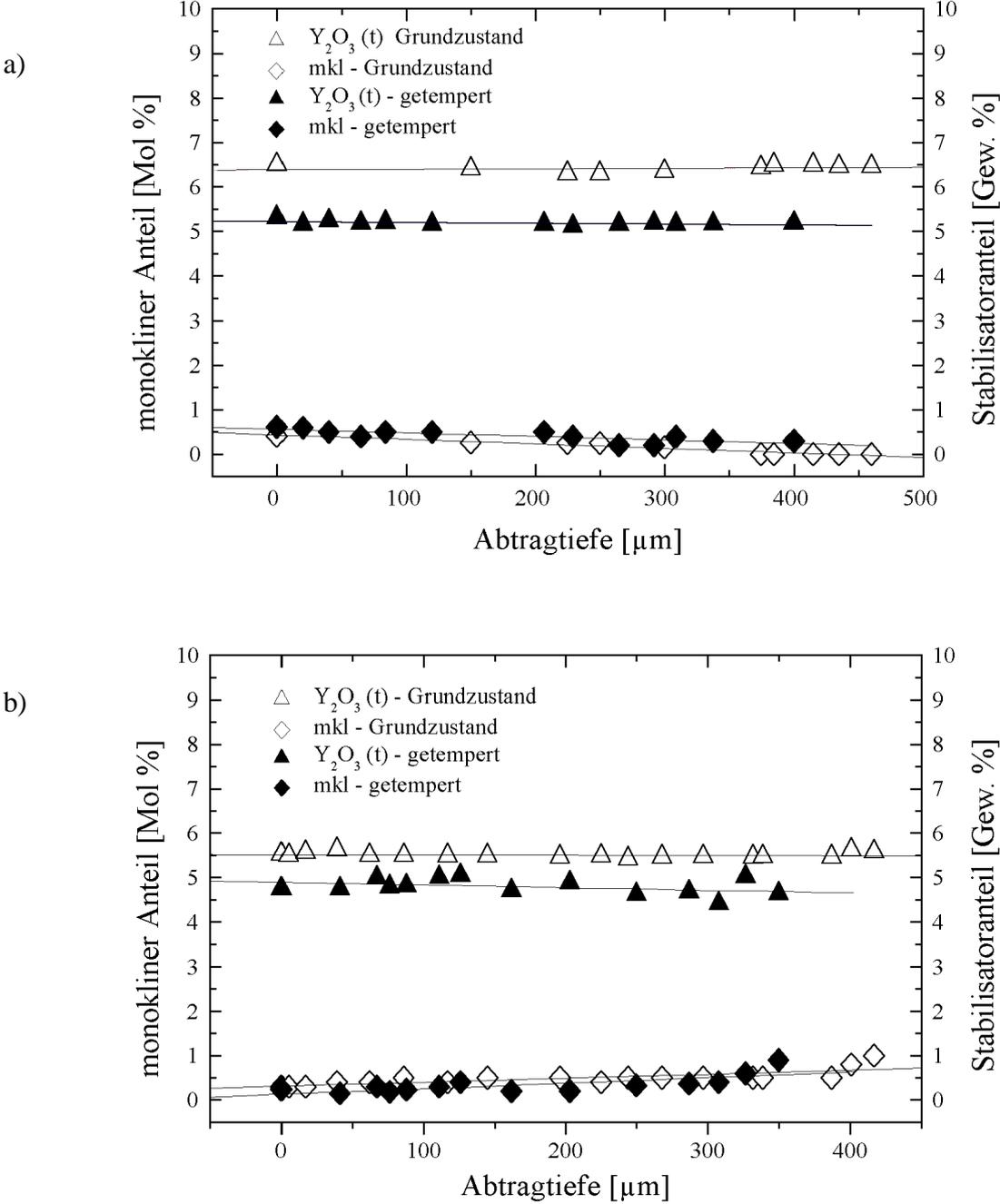


Abb. 6.25: Monokliner Phasenanteil und Stabilisatoranteil der  $t'$ -Phase in Abhängigkeit von der Tiefe vor und nach einer thermischen Behandlung; a) YPSZ-1, b) YPSZ-2

Diese röntgenographischen Analysen bestätigen im wesentlichen die mittels Rasterelektronenmikroskopie bestimmten Ergebnisse, sie besitzen aber eine höhere Genauigkeit und belegen somit eine leichte, tiefenabhängige Abnahme des Stabilisatoranteils in der tetragonalen Phase.

### 6.5.2.2 Eigenspannungen

Nach den in dieser Arbeit durchgeführten thermischen Behandlungen liegen an der Schichtoberfläche um ca. 250 % erhöhte Druckeigenspannungen vor. Diese könnten theoretisch wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit auf die Oberfläche begrenzt sein. Die Untersuchungen zur Tiefenabhängigkeit belegen jedoch, daß in YPSZ-1-Schichten die erhöhten Druckeigenspannungen nicht nur auf die Oberfläche beschränkt sind, sondern auch in den oberflächennahen Lagen vorliegen (Abb. 6.26). Mit zunehmender Tiefe sinken die Druckeigenspannungen und gehen in Zugeigenspannungen über. In diesen Tiefenbereichen liegt jedoch kein Unterschied gegenüber den nicht getemperten Schichten vor. Diese Schichten zeigten ab einer Tiefe von ca. 350  $\mu\text{m}$  Delaminationserscheinungen, die ein weiteres Abtragen unmöglich machten und somit keine Aussagen über den weiteren Tiefenverlauf von getemperten YPSZ-1-Schichten zulassen. Frühzeitige Delaminationserscheinungen wurden auch an Verbunden nach Thermoschockbehandlungen beobachtet, so daß auch hier der tiefenabhängige Verlauf der Phasenzusammensetzung und der Eigenspannungen nahe der Haftschrift nicht über die gesamte Schichtdicke erfaßt werden konnte.

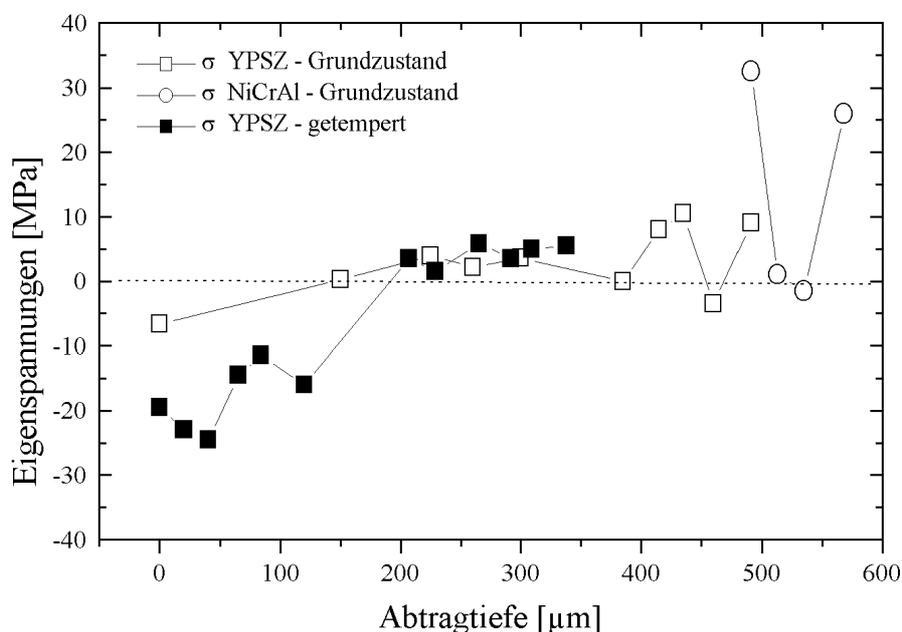


Abb. 6.26: Einfluß des Temperns auf die Tiefenabhängigkeit der Eigenspannungen in YPSZ-1-Schichten

Auch in YPSZ-2-Schichten sind die um 80 % erhöhten Druckeigenstressungen nicht auf die Oberfläche beschränkt (Abb. 6.27), sondern reichen bis in eine Tiefe von 100  $\mu\text{m}$ . Ab dieser Tiefe liegt ein spannungsfreier Zustand vor. Im Ausgangszustand beginnt dieser Bereich dagegen bereits bei 50  $\mu\text{m}$  und bleibt auch in getemperten Schichten bis in eine Tiefe von 250  $\mu\text{m}$  stabil. Im Gegensatz zum Ausgangszustand ändert sich der weitere Tiefenverlauf gravierend. Es bilden sich erneut Druckeigenstressungen, die mit der Tiefe stetig ansteigen und schließlich im Keramik-Haftschrift-Übergangsbereich gemittelte Druckeigenstressungen über - 80 MPa erreichen. In dieser Tiefe liegen somit um einen Faktor > 4 höhere Druckeigenstressungen vor als im Ausgangszustand. Auch die Haftschrift nahe der Grenze des Keramik-Haftschrift-Überganges zeigt sehr hohe Druckeigenstressungen, die mit den Werten in der Keramik vergleichbar sind.

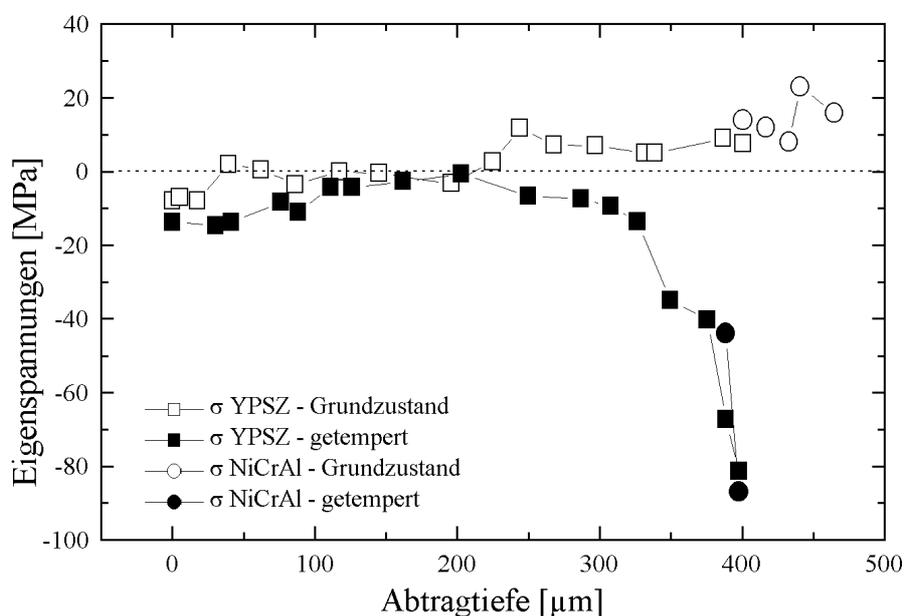


Abb. 6.27: Einfluß des Temperns auf die Tiefenabhängigkeit der Eigenstressungen in YPSZ-2-Schichten

Diese hohen Eigenstressungen werden auf die Gefügeänderung der Haftschrift während der thermischen Behandlung zurückgeführt. Sie sind im keramographischen Schliffbild eines ausgewählten Verbundes aus YPSZ auf IN617, der einer Temperung bei 1100  $^{\circ}\text{C}$  (10 Zyklen á 24 Stunden) unterzogen wurde, erkennbar (Abb. 6.28). Im Gegensatz zum Ausgangszustand haben sich Oxidationsprodukte gebildet, die an Rissen und Poren konzentriert sind und diese auffüllen. Dadurch kommt es zu einem überwiegend dichten, schichtparallelen, schlierenartigen Gefüge aus Haftschrift und Ausscheidungsprodukten. Die von Miller [24] untersuchten keramischen Querschliffe an vergleichbaren Verbunden, die ebenfalls einer thermischen Behandlung bei Temperaturen > 600  $^{\circ}\text{C}$  über mehr als 20 Stunden ausgesetzt waren, bestätigen diese Gefügeänderungen in der Haftschrift. Darüber hinaus wird eine plastische Deformation der Haftschrift bei 600  $^{\circ}\text{C}$  diskutiert. Dann können unter Wirkung der thermi-

schen Spannungen Kriechprozesse stattfinden, die nach der Abkühlung zu einer Erhöhung der Eigenspannungen führen.

Werden unter der Annahme, daß bei einer Temperatur von 600 °C keine Spannungen vorliegen, die nach Abkühlung auf Raumtemperatur vorliegenden Eigenspannungen nach (7) berechnet, erhält man einen Wert von -55 MPa für die NiCrAl-Schicht und von -159 MPa für die Deckschicht. Ein Vergleich mit den gemessenen Werten weist aber darauf hin, daß die Temperatur der spannungsfreien Haftschrift höher gewesen sein muß oder/und daß die verwendete Formel die tatsächlich vorliegenden Bedingungen nicht richtig beschreibt.

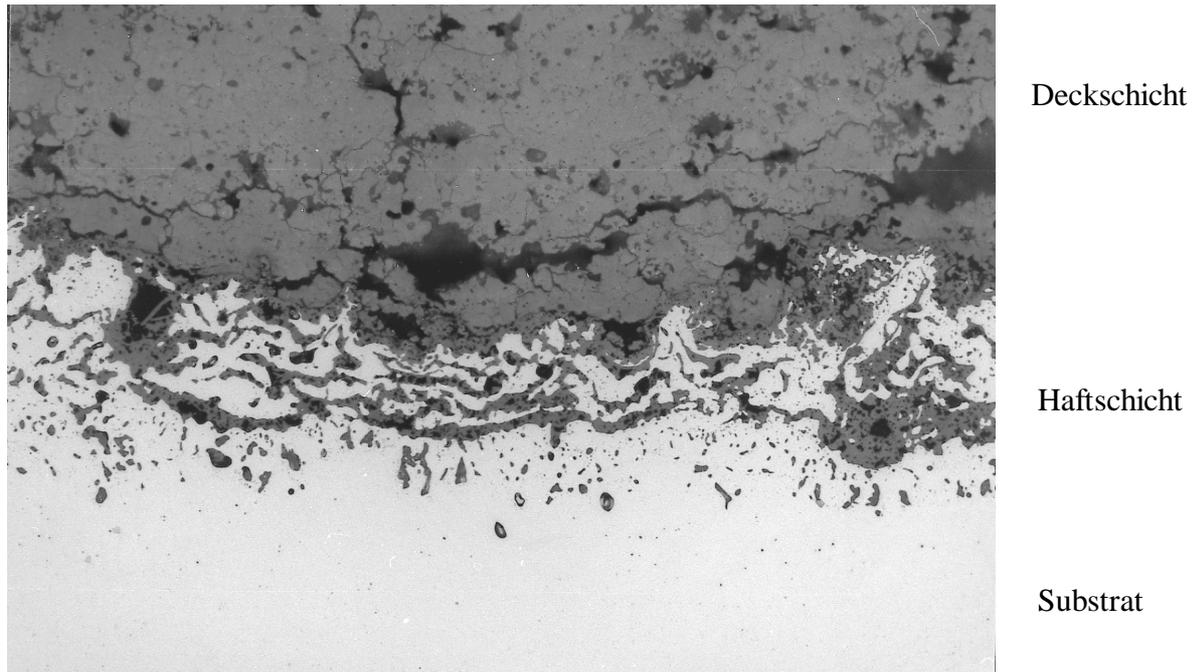


Abb. 6.28: Keramographischer Querschliff eines Schichtverbundes nach dem Tempern (YPSZ - NiCrAl - IN617, 240 Stunden, 1100 °C, Vergr. 200:1)

An Proben, die einem Thermoschocktest von 40 Zyklen bei Temperaturen zwischen 250 und 550 °C unterlagen und anschließend partiell Abplatzungen aufwiesen, zeigen keramographische Querschliffe weder Gefügeänderungen noch neue Oxidationsprodukte in der Haftschrift (Abb. 6.29). Demnach ist die Verweildauer bei diesen kurzen thermischen Behandlungen für derartige Gefügeänderungen zu kurz. Das Schichtversagen kann daher nicht auf eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung zurückgeführt werden. Beim Aufheizen kommt es zu einem Öffnen und Anwachsen der Mikrorisse, die die thermisch induzierten Zugspannungen weitgehend abbauen. Während der Abkühlungsphase induziert das kontrahierende Substrat Druckeigenspannungen in die Schicht. Da diese Spannungserhöhung vor und nach dem Schichtabplatzen keine deutliche Änderung erfährt, lassen sich daraus keine generellen Hinweise auf eine bevorstehende Abplatzung ableiten. Demnach ist die Verweildauer bei diesen kurzen thermischen Behandlungen für derartige Gefügeänderungen zu kurz. Es kommt auch hier zu einem Öffnen und Anwachsen der Mikrorisse, die die thermisch induzierten Zugspannungen abbauen.

Durch lange Temperungen an Luft kann das Aluminium in der Haftschrift zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxidieren [24,116]. Dabei reichert es sich an der Grenze zur Deckschicht an und induziert wegen der Volumenvergrößerung Druckeigenspannungen, die zum Schichtversagen führen können. Um eine neu gebildete  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Reaktionszone auch bei den thermisch behandelten YPSZ-2-Schichten (1100 °C, 240 h) nachzuweisen, wurde die Haftschrift mittels EDX untersucht. Die Elementverteilung wurde entlang einer Linie (Abb. 6.30) und zweidimensional in einem Oberflächenausschnitt (Abb. 6.31) bestimmt. Anhand der Intensität können jeweils Rückschlüsse auf die Existenz und den Anteil des Elements gezogen werden. In den hellen Bereichen liegt das gesuchte Element vor, während es in den dunklen fehlt. Demnach kommt es an der Oberfläche der APS-Haftschrift nicht zur Ausbildung einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht. Dagegen wurden Al oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nahe des Substrats tröpfchenförmig ausgeschieden. Die dunkleren lamellaren Ausscheidungen bestehen aus einer Chrom-reichen, Aluminium- und Sauerstoffhaltigen, Nickel-freien Verbindung. Diese Zusammensetzung weist auf eine Spinellbildung (möglicherweise  $\text{M}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ -Spinell) hin. Auch mittels Transelektronenmikroskopie an 24 Stunden lang getemperten Verbunden wurde eine Spinellbildung beobachtet.

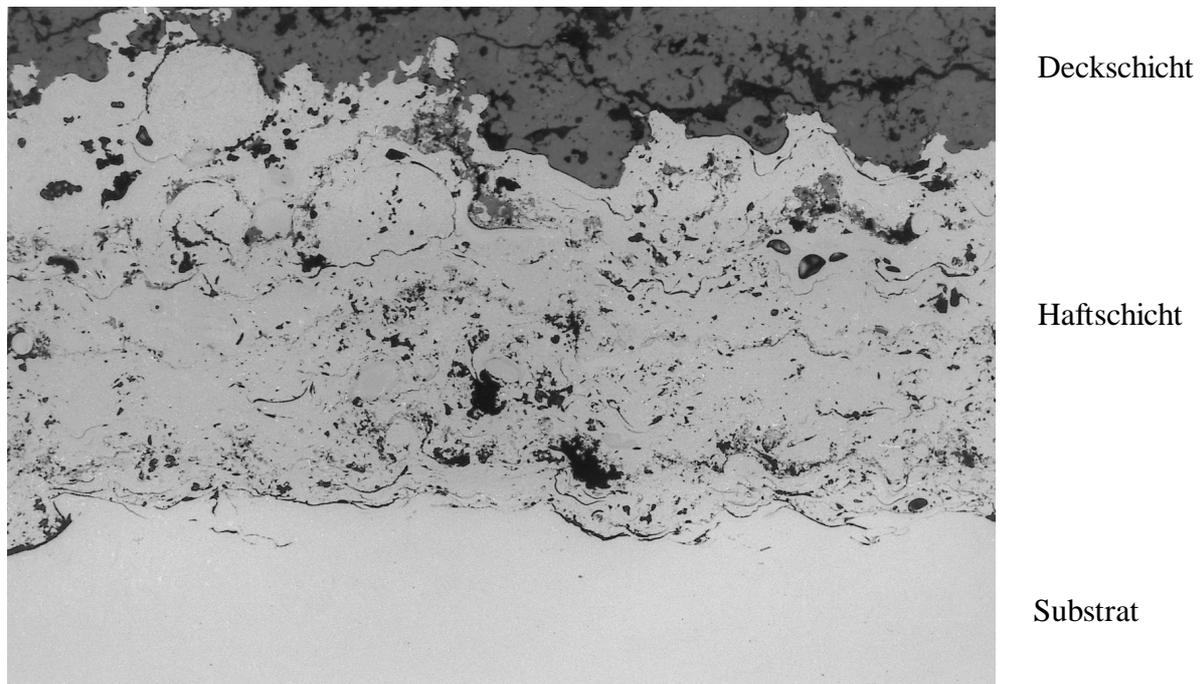


Abb. 6.29: Keramographischer Querschliff eines YPSZ-CoNiCrAlY-IN617-Verbundes (Haftschriftbereich nach 40 Zyklen (60s,  $T_1=250$  °C,  $T_2=550$  °C, Vergr. 200:1))

Die mit den Neubildungen verbundene Volumenvergrößerung wird als wichtige Ursache für die Bildung von Druckeigenspannungen angesehen. Das durch Tempern veränderte Gefüge der Haftschrift und die vergleichbaren Druckeigenspannungen im Übergangsbereich gehen mit einer deutlich erhöhten Lebensdauer einher. Somit wird die Lebensdauererhöhung auf das thermisch beeinflusste Gefüge zurückgeführt. Zum einen wird die Bildung von Druckeigenspannungen in Deck- und Haftschrift und eine daraus resultierende, vernachlässigbar kleine

Eigenspannungsdiskrepanz bewirkt. Zum anderen wird die Haftung der Schichtmaterialien im kritischen Tiefenbereich verbessert.

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich bereits nach 240 Stunden thermischer Behandlung neue Oxidationsprodukte bilden und somit die 1000 Stunden lange thermische Nachbehandlung hinsichtlich einer Schichtoptimierung deutlich reduziert werden kann.

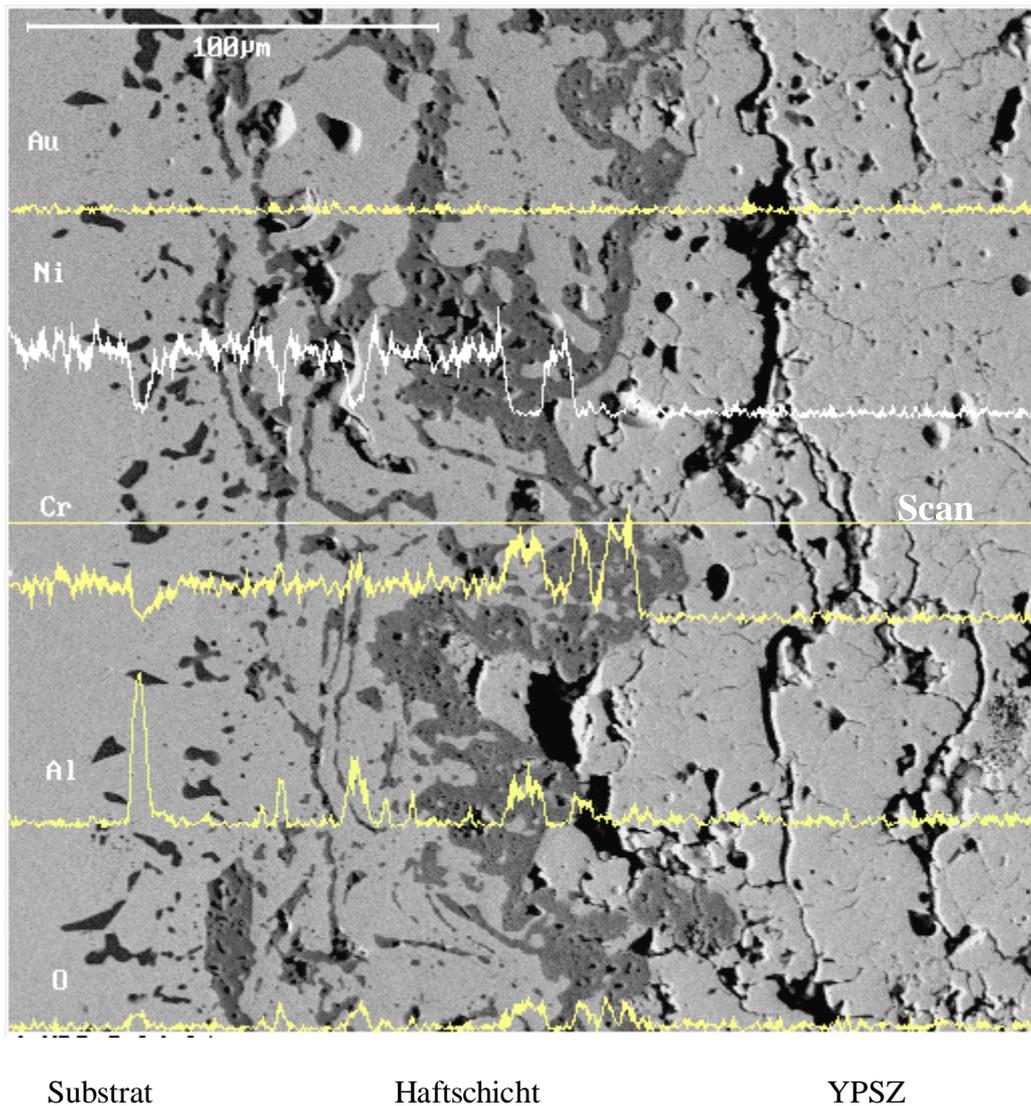
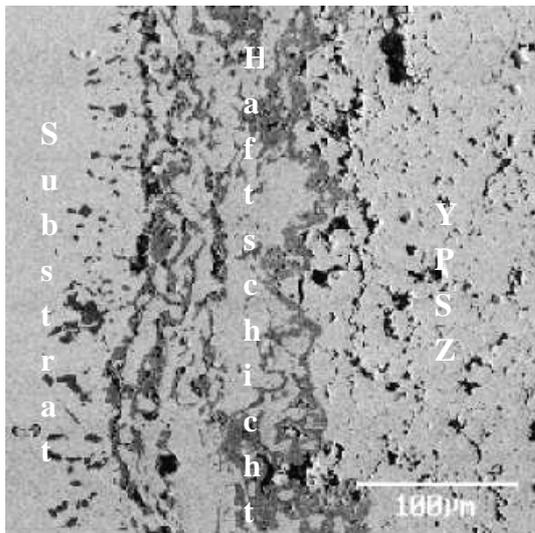
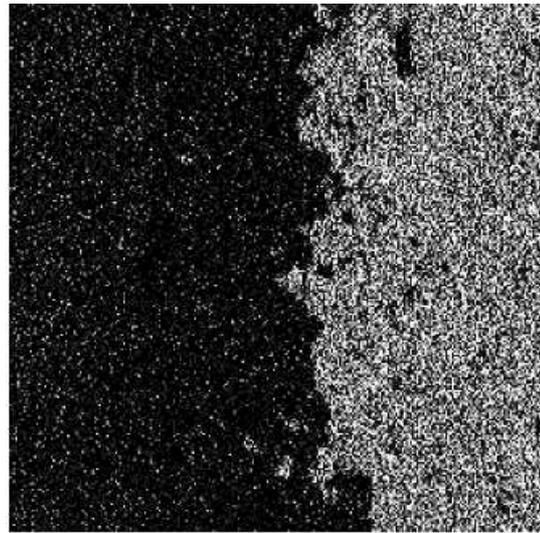


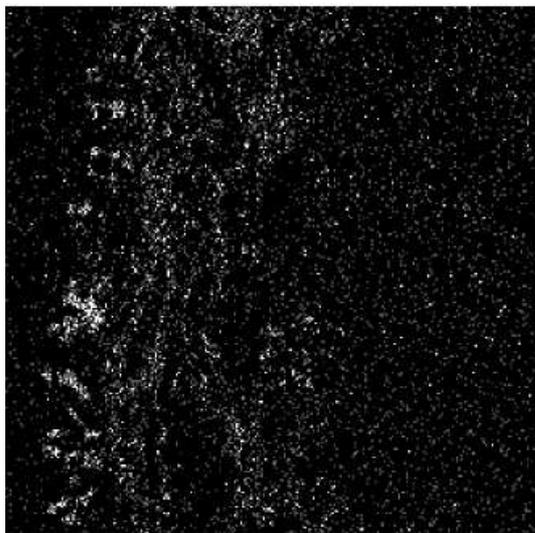
Abb. 6.30 Verteilung der Elemente Au, Ni, Cr, Al und O entlang einer Linie nach Temperung des Verbundes YPSZ-2 / NiCrAl / IN617 (240 h, 1100 °C)



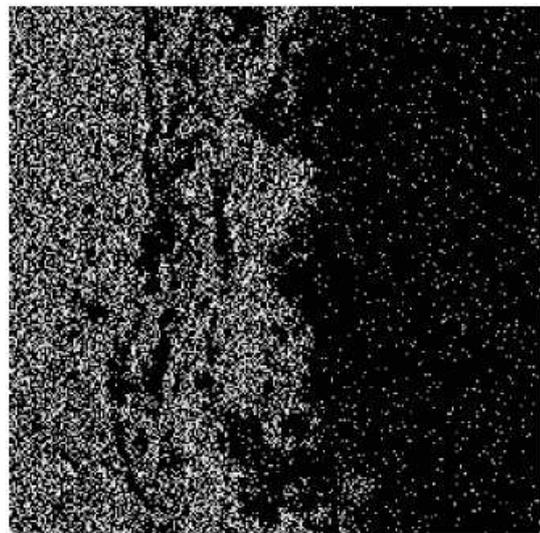
Probenausschnitt



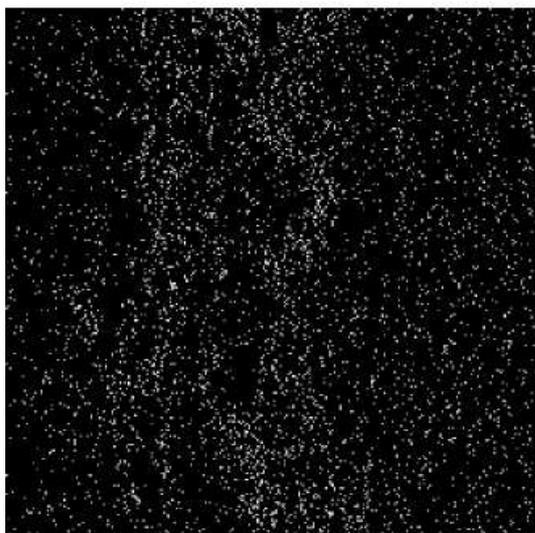
Zr



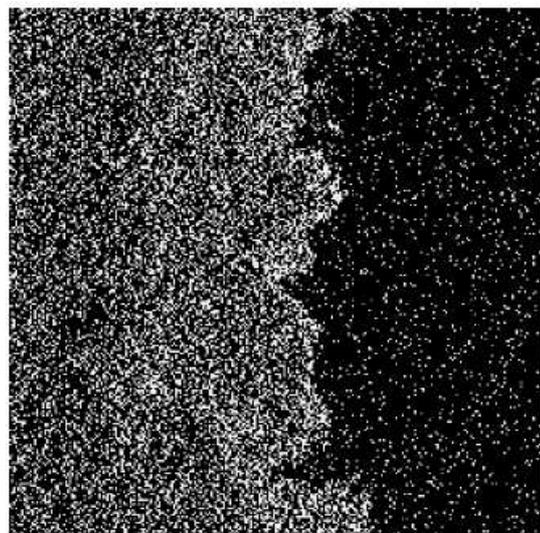
Al



Ni



O



Cr

Abb. 6.31: Flächenverteilung der Elemente Zr, Al, Ni, O und Cr an einem ausgewählten Bereich der Haftschicht nach dem Tempern (240 h – 1100 °C)

## 7 Beschichtete Turbinenschaufeln

Neben Proben einfacher Probengeometrie wurden auch reale Bauteile auf ihre Phasenzusammensetzungen und Eigenspannungen untersucht. Hierzu standen exemplarisch beschichtete Turbinenschaufeln für Fluggasturbinen zur Verfügung, die in der Praxis hohen Temperaturen  $\geq 1100$  °C ausgesetzt sind. Die Beschichtung der hier untersuchten Turbinenschaufeln erfolgte unter überwiegend firmeninternen Spritzbedingungen. Um zu überprüfen, inwieweit die an Proben festgestellten Ergebnisse auch für Bauteile zutreffen, wurde der Einfluß der Spritzparameter am Beispiel von Substrattemperatur und Kühlung auf die Phasenzusammensetzungen und Eigenspannungen untersucht.

### 7.1 Beschichtung der Turbinenschaufeln

Die aus einer Nickelbasis-Legierung (IN100) gefertigten Turbinenschaufeln besitzen eine Länge von 10 cm. Zur Vorbehandlung wurden die Schaufeln kugelgestrahlt und zunächst mit einer 100-150  $\mu\text{m}$  dicken und dichten, oxidationsresistenten Haftschrift aus CoNiCrAlY (MTS1262/1273) mittels Vakuum-Plasmaspritzverfahren (LPPS = Low Pressure Plasma Spraying) beschichtet. Das verwendete Spritzpulver setzt sich aus folgenden Elementen zusammen: 21 % Cr, 8 % Al, 0,5 % Y, 0 % Re, 0 % Si, 32 % Ni und 38,5 % Co. Dabei wurde zuerst eine feinkörnige Lage und anschließend eine grobkörnige Lage aufgebracht, um aufgrund der hohen Oberflächenrauigkeit eine verbesserte mechanische Verklammerung der Deckschrift mit der Haftschrift zu ermöglichen. Anschließend wurde die Haftschrift thermisch nachbehandelt.

Auf die so vorbereiteten Schaufeln wurden anschließend YPSZ-Wärmedämmschichten mit Hilfe des atmosphärischen Plasmaspritzens aufgebracht. Als Spritzpulver kam hierbei agglomeriertes und gesintertes  $\text{ZrO}_2\text{7Y}_2\text{O}_3$  (Amperit 827.423) zum Einsatz. Dieses Pulver besteht aus 7,52 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 1,71 %  $\text{HfO}_2$ , 0,14 %  $\text{TiO}_2$ , 0,18 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,14 %  $\text{SiO}_2$ , 0,03 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,02 %  $\text{CaO}$ ,  $<0,01$  %  $\text{MgO}$ , 0,04 % U-Th-Oxid, Rest  $\text{ZrO}_2$ . Die Korngrößenverteilung beträgt 5,6 – 125  $\mu\text{m}$ , wobei der Hauptanteil des Pulvers im Korngrößenbereich von 20 - 90  $\mu\text{m}$  liegt.

Die Beschichtung der Turbinenschaufeln bedarf eines aufwendigeren Prozesses als bei Flachproben, die nur von einer Seite beschichtet werden. Durch Drehen, Senken und Heben werden die Turbinenschaufeln in Positionen gebracht, die eine gleichmäßige Beschichtung aller Bereiche ermöglichen. Beim Beschichten der 270 - 350  $\mu\text{m}$  dicken Deckschrift wurde vier verschiedene Kühlvarianten angewandt (Typ 1 – 4, vgl. Tab. 7.1). Die verwendeten Parameter der Typen 1 - 4 sind in Tab. 7.1 aufgeführt. Für die Kühlung von innen wurde flüssige Luft durch die Kühlkanäle der Turbinenschaufeln geschickt. Die Kühlung von außen erfolgte durch mindestens eine Kühldüse, die an der Spritzdüse fest installiert war.



Abb. 7.1: Beschichtete Turbinenschaufel

Die aufgetragenen Keramikschichten besitzen unterschiedliche Farben. Eine beige-graue Färbung, die auch für die Flachproben typisch ist, findet sich in den Schichten des Typs 3 und 4 wieder (Abb. 7.1). Die von innen mit Luft gekühlten Schichten des Typs 1 sind hellgrau bis weiß und weisen somit die für Zirkoniumdioxid typische Farbe auf. Bei der Herstellung der Schichten wurde eine niedrigere Gastemperatur als bei Typ 3 und 4 eingestellt, die sich in einer niedrigeren Oberflächentemperatur der Spritzpartikel ( $< 2000\text{ °C}$ ) auswirkt [117]. Dabei kommt auch die vergleichsweise langsame Abkühlung der Schicht zum Tragen, da das Substrat von innen gekühlt wurde und keine Abschreckung der Schicht von außen erfolgte. Dagegen führt eine extrem starke Kühlung von außen mit einem Gasmisch aus flüssigem und gasförmigem Argon unter Ausschluß von Sauerstoff bei Schichten des Typs 2 zu einer schwarzen Färbung. Diese Färbung wird auf Veränderungen in der Gitterstruktur zurückgeführt, die sich bei der Reduktion des Oxides in einer sauerstofffreien Atmosphäre ergeben [106,108]. Nach einer anschließenden Thermoschockbehandlung an Luft wird infolge einer Oxidation der Ionen keine schwarze Färbung mehr beobachtet.

Tab. 7.1: Kühlparameter beim Beschichten der Turbinenschaufeln mit YPSZ

Typ	T <sub>sub</sub>	Kühlung	Kühlmittel
1	80 °C	innen	Luft (flüssig)
2	80 °C	außen	Argon (fl.-gas)
3	150 °C	außen	Luft
4	260 °C	außen	Luft

Während der Abkühlprozesse können insbesondere in Schichten des Typs 1 partielle Gleichgewichtsreaktionen innerhalb der Schicht auftreten, die zur Bildung der monoklinen und kubischen Phase führen. Zum anderen können die Abkühlbedingungen aber auch unterschiedliche Eigenspannungen bewirken, die für das Schichtversagen mitverantwortlich sind. Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde das Schichtversagen durch Thermoschocktests herbeigeführt, um eine mögliche Korrelation der Phasenzusammensetzung und den Eigenspannungen mit der Thermoschockbeständigkeit und den Kühlbedingungen zu liefern und so geeignete Hinweise für eine Lebensdauererhöhung zu geben.

Im praktischen Einsatz unterliegen beschichtete Turbinenschaufeln wegen der hohen Drehzahl der Turbinen und aufgrund des heißen Brennstoffes mechanischen und thermischen Belastungen. Liegen bereits nach dem Herstellungsprozeß ungünstige Eigenspannungen vor und werden diese durch nachfolgende thermische Belastungen erhöht, so kommt es zu vorzeitigen Rißbildungen und zum Schichtversagen.

## 7.2 Eigenspannungsermittlung an der MCrAlY- Haftschrift

Erste Eigenspannungsermittlungen an beschichteten Turbinenschaufeln wurden an der MCrAlY-Haftschrift durchgeführt, die nicht mit einer YPSZ-Schicht bedeckt war. Diese CoNiCrAlY-Schichten besitzen einen E-Modul von 194 GPa, einen Schermodul von 74 GPa, eine Poisson-Konstante von 0,31 und einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 12 mm/K bei 25 °C [69]. Aus den mechanischen Eigenschaften dieses gespritzten Werkstoffs wurden die röntgenographischen Elastizitätskonstanten ermittelt und für die quantitative Spannungsermittlung herangezogen. Die hieraus berechneten röntgenographischen Elastizitätskonstanten betragen:  $s_1 = -1,60 \cdot 10^{-3}$  und  $1/2s_2 = 6,75 \cdot 10^{-6}$ .

Die Eigenspannungen wurden an der Mitte der äußeren Ein- und Austrittskanten senkrecht ( $\sigma_{11}$ ) und parallel ( $\sigma_{22}$ ) zur Schaufellängsachse ermittelt, da an diesen Bereichen die ersten Delaminationen bei Thermoschockversuchen beobachtet werden. Dabei werden an der Eintrittskante die Spannungen  $\sigma_{11}$  in der Richtung mit der stärksten Krümmung gemessen. Da die konvexe Oberfläche der Eintrittskante zu Meßfehlern führen kann, wurde ein schmaler, ca. 4 mm breiter Probenbereich im Abstand von 3 mm vom Ort der stärksten Krümmung mit absorbierender Bleifolie eingegrenzt, in dem die Krümmung vernachlässigbar klein ist. Für die Eigenspannungsanalyse der Haftschrift eignet sich unter Einsatz der Cu-K $\alpha$ -Strahlung der Nickelreflex (331), der bei  $2\theta \approx 144^\circ$  auftritt. Eine Auftragung der Netzebenenabstände d

gegen  $\sin^2\psi$  liefert eine lineare Kurve, deren positive Steigung bereits auf Zugeigenspannungen hinweist (Abb. 7.2). Auf der kalten Schaufel kühlt die Haftschrift wegen ihrer geringen Schichtdicke schnell ab und unterliegt aufgrund der starken Kontraktion Zugeigenspannungen. Die Reflexe weisen bei großen Beugungswinkeln vergleichsweise geringe Intensitäten und hohe Halbwertsbreiten auf. Darüber hinaus liegen bei verschiedenen Probenorientierungen leichte Intensitätsschwankungen vor, welche auf eine schwache Textur deuten. Sie sind aber nicht stark genug, um sich bei der Darstellung der d-Werte gegen  $\sin^2\psi$  bemerkbar zu machen. Aus diesen Gründen weisen die Messungen an Haftschriften größere Meßunsicherheiten auf als bei den Keramikschichten. Diese Meßunsicherheit ist an den inneren Eintrittskanten aufgrund einer geometriebedingten Abschattung besonders hoch.

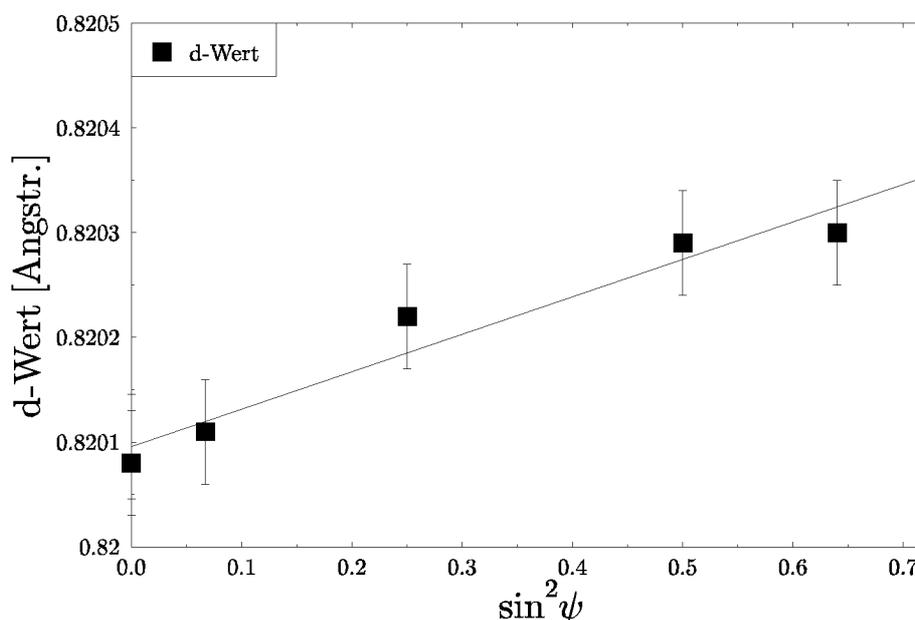


Abb. 7.2: Eigenspannungsermittlung an der Haftschrift der Turbinenschaufel (Austrittskante außen)

Tab. 7.2: Eigenspannungen in der Haftschrift der Turbinenschaufel

Meßbereich		$\sigma_{11}$ [MPa]	$\sigma_{22}$ [MPa]
Eintrittskante	innen	$6 \pm 13$	$84 \pm 50$
Eintrittskante	außen	$20 \pm 2$	$90 \pm 4$
Austrittskante	innen	$19 \pm 11$	$50 \pm 13$
Austrittskante	außen	$66 \pm 13$	$112 \pm 30$

Die lokalen Eigenspannungsunterschiede zeigen, daß ein Geometrieinfluß bei der Eigenspannungsbildung besteht. Der niedrigste Eigenspannungswert liegt an der Eintrittskante innen. Dabei sind die parallel zur Längsachse gemessenen Werte ( $\sigma_{22}$ ) höher als die der Eigenspannungen  $\sigma_{11}$ , da senkrecht hierzu, entlang der maximalen Krümmung, die Überlagerung mit Druckspannungen zu kleineren Zugeigenspannungen führt. An der Außenseite der

Schaufel wurden höhere Eigenspannungen festgestellt als an den Innenseiten. Auch an der Austrittskante treten höhere Zugeigenspannungen auf als an der Eintrittskante (Tab. 7.2). Dies wird zum einen auf die konvexe Oberfläche der Außenseite und zum anderen auf die vergleichsweise rasche Abkühlung der dünnen Austrittskante durch die eingesetzte Preßluft zurückgeführt.

## 7.3 Untersuchungen an mit YPSZ beschichteten Turbinenschaufeln

Für diese Eigenspannungsermittlungen wurden dieselben Probenbereiche wie bei der Haftschrift untersucht. Für die Phasenanalyse wurde ausschließlich die relativ flache Austrittskante herangezogen, um eine mögliche Verschiebung der Reflexlagen auszuschließen. Es standen Schaufeln vor und nach Thermoschocktests (s. Kap. 4.4) zur Verfügung. Die Thermoschockversuche wurden zum einen mit 500 Zyklen durchgeführt und zum anderen bis erste Delaminationen sichtbar waren (Tab. 7.3).

### 7.3.1 Phasenzusammensetzung

Die für die Phasenanalyse herangezogenen Profile der {111}- und {400}-Reflexgruppen sind vergleichbar mit denen der Flachproben. Diese YPSZ-Schichten bestehen zu über 99 % aus der Yttriumoxid-reichen tetragonalen  $t'$ -Phase (Tab. 7.3). Bei den Schichten vom Typ 3 und 4 liegen kleine monokline Anteile unter 1 % vor, während in den Schichten des Typs 1 und 2 kein monokliner Anteil nachweisbar ist. Demnach treten trotz der unterschiedlichen Kühlungsarten bei niedrigen Substrattemperaturen keine lokalen Gleichgewichtsreaktionen auf.

Mittels Reflexprofilanalyse der {400}-Reflexgruppe sind die gemessenen Intensitäten ausschließlich der tetragonalen Phase zuzuordnen. Es existiert kein weiterer, zwischen den beiden tetragonalen Reflexen liegender kubischer Reflex (Abb. 7.3). Darüber hinaus stimmt das gemessene Verhältnis der Reflexintensitäten (400)/(004) mit dem theoretischen Verhältnis von 3,14 [34] gut überein. Somit kann das Auftreten einer kubischen Phase in allen Schichten ausgeschlossen werden. Die tetragonalen Reflexe besitzen ein  $c/a$ -Verhältnis  $\leq 1,01$ . Somit liegt die Yttriumoxid-reiche tetragonale  $t'$ -Phase vor. Spuren von freiem, nicht im  $ZrO_2$ -Gitter eingebautem Stabilisator  $Y_2O_3$  treten in allen Schichten auf.

Nach 500 Thermozyklen hat sich in den Schichten, die bei Substrattemperaturen  $\geq 150$  °C gespritzt wurden, ein geringer monokliner Anteil herausgebildet. Dieser Anteil steigt bei weiteren Thermoschockzyklen bei Schichten des Schichttyp 4 signifikant an. Für diese Phasenumwandlung wird Energie verbraucht und die zum Versagen führende Reißenergie verringert sich somit. Dies wird als eine Ursache für die deutlich höhere Zahl der maximal erreichten Zyklenanzahl des Schichttyps 4 angesehen. Es tritt keine kubische Phase auf. Eine Umwandlung der  $t'$ -Phase in die kubische Phase läßt sich demnach bei praxisrelevanten Tem-

peraturen von 1100 - 1200 °C in diesen Schichten nicht induzieren. Dies wird auf die kurzen, durch Abkühlung auf 20 °C unterbrochenen Aufheizphasen von 30 s zurückgeführt. Dagegen sinkt der Stabilisatoranteil in allen Schichttypen gleichermaßen deutlich von > 6,0 Mol % auf 5,2 - 5,5 Mol %. Dies weist auf eine partielle Umwandlung der t'-Phase in die t-Phase.

Tab. 7.3: Phasenzusammensetzung der YPSZ-Schichten auf Turbinenschaufeln

Zyklenanzahl	t [Mol %]	mkl [Mol %]	k [Mol %]	c/a	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew. %]
Typ 1, T <sub>Sub</sub> = 80 °C, Luftkühlung von innen					
0	100	-	-	1,00945	6,0
500	100	-	-	1,01079	5,4
1400	100	-	-	1,01088	5,4
Typ 2, T <sub>Sub</sub> = 80 °C, Ar-Kühlung von außen					
0	100	-	-	1,00876	6,4
500	100	-	-	1,01063	5,5
930	100	-	-	1,01062	5,5
Typ 3, T <sub>Sub</sub> =150 °C, Luftkühlung von außen					
800	99,4	0,6	-	1,01122	5,2
1400	97,2	2,8	-	1,01124	5,2
Typ 4, T <sub>Sub</sub> ≈ 260 °C, Luftkühlung von außen					
0	100	-	-	1,00930	6,1
500	99,8	0,2	-	1,01089	5,4
1800	92,2	7,8	-	1,01096	5,3

Hinweise hierfür liefert die {400}-Reflexgruppe. Die Änderung des Stabilisators ist in Abb. 7.3 anhand der Abstandsänderungen der (400)- und (004)-Reflexe direkt sichtbar. Nach 500 Zyklen sinken die ermittelten Stabilisatoranteile um ca. 12 % (Abb. 7.4). Diese Änderung weist auf eine partielle Umwandlung der t'-Phase hin. Nach weiteren Zyklen tritt keine weitere signifikante Änderung mehr auf. Parallel hierzu wurde ein Intensitätsanstieg beobachtet, der auf thermisch bedingte Gefügeänderungen zurückgeführt wird.

Neben dem Reflexabstand liefert das Reflexprofil weitere Informationen. In Abb. 7.3 ist eine typische {400}-Reflexgruppe des Schichttyps 1 dargestellt. Dieses Profil ist auch für die Typen 3 und 4 charakteristisch. Dagegen besitzt das Reflexprofil von Typ 2 höhere Halbwertsbreiten. Diese Verbreiterung wird auf die starke Kühlung mit flüssigem Argon zurückgeführt, die neben der schwarzen Verfärbung auch zur Bildung von Versetzungen sowie Mikroeigenspannungen und anderen Störungen des Kristallgitters (Mosaikstruktur- und Subkornbildung) führt. All dies kann eine Verbreiterung der Reflexe bewirken.

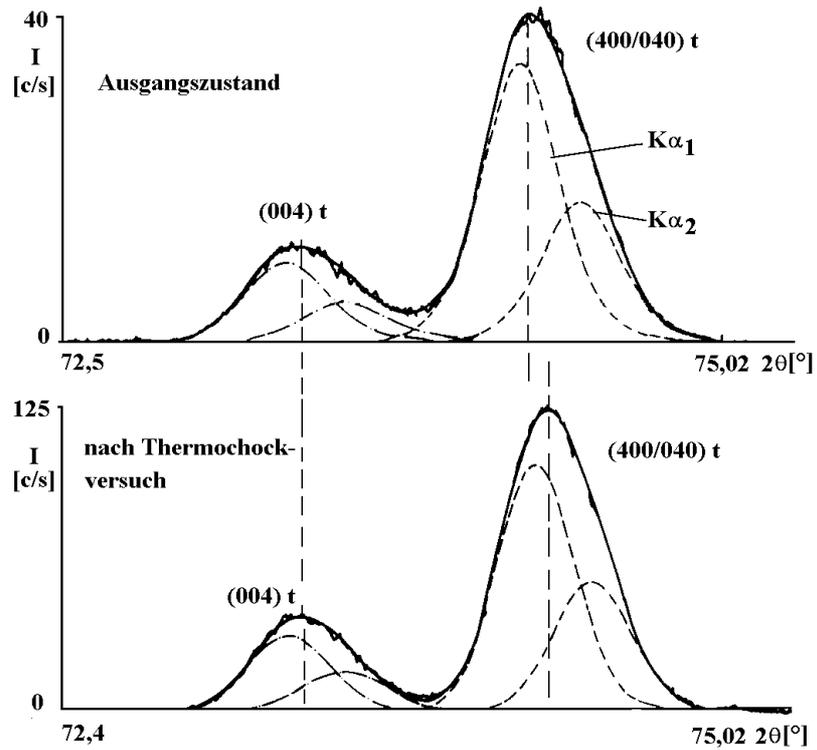


Abb. 7.3: Die {400}-Reflexgruppe der Typ-1-Schicht auf einer Turbinenschaufel vor (oben) und nach 1400 Thermochockzyklen (unten)

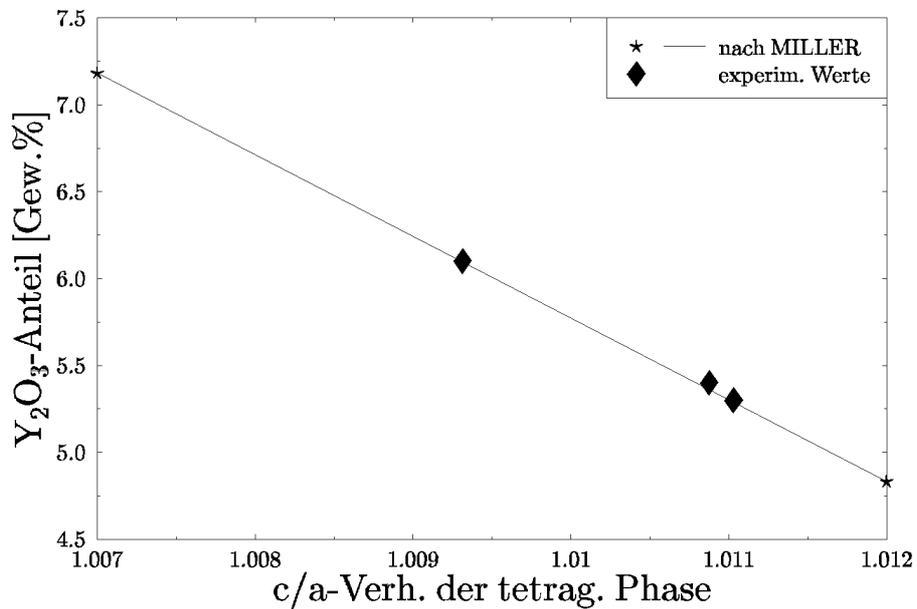


Abb. 7.4: Einfluß der Thermochockbehandlung auf den Stabilisatoranteil und das c/a-Verhältnis in der YPSZ-Schicht der Turbinenschaufel

## 7.2.2 Eigenspannungen

Bei den untersuchten Deckschichten wurde eine lineare  $\partial d / \partial \sin^2 \psi$ -Kurve mit negativem Anstieg (Druckeigenspannungen) nachgewiesen (Abb. 7.5). In dem mit Röntgenstrahlen erfaßten Tiefenbereich von 3 bis 7  $\mu\text{m}$  liegt kein Hinweis auf eine Textur oder einen tiefenabhängigen Spannungsgradienten vor.

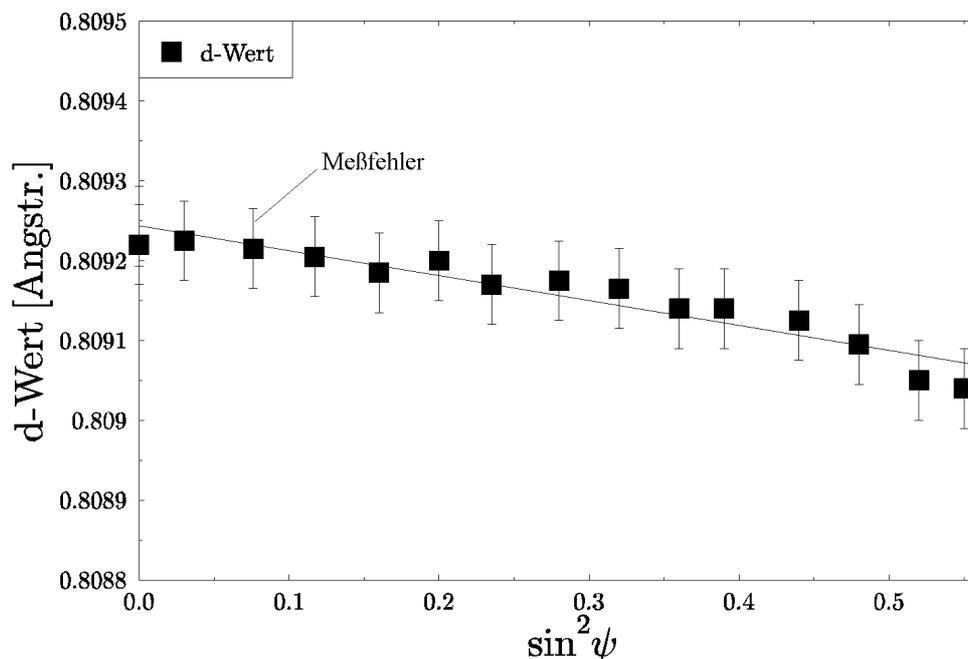


Abb. 7.5: Eigenspannungsermittlung an mit YPSZ beschichteter Schaufel

Im Ausgangszustand variieren die Druckeigenspannungen zwischen 0 und -20 MPa (Tab. 7.4). Dabei steigen die senkrecht ( $\sigma_{11}$ ) und parallel ( $\sigma_{22}$ ) zur Längsachse der Schaufel gemessenen Werte mit zunehmender Substrattemperatur an. Bei einer Substrattemperatur von 80 °C wurden Eigenspannungen von -5 MPa für die von außen gekühlten und -4 MPa für die von innen gekühlten Schaufeln ermittelt. Dagegen treten bei den mit höheren Substrattemperaturen hergestellten Schichten Werte von ca. -14 MPa auf. In Übereinstimmung mit den Flachproben (Kap. 6.2) kommt es mit steigender Substrattemperatur während des Abkühlprozesses zu einer zunehmenden Kontraktion des Substrats und zu größeren Druckeigenspannungen in der darüberliegenden Schicht. Dabei sind die senkrecht zur Längsachse gemessenen Druckeigenspannungen ( $\sigma_{11}$ ) größer als die parallel hierzu gemessenen Werten ( $\sigma_{22}$ ). Dieser Effekt ist wie bei der Haftschrift auf die Geometrie der Schaufeln zurückzuführen.

Eine Variation der Kühlungsart bei konstanter Substrattemperatur wirkt sich nicht auf die nach dem Beschichten vorliegenden Eigenspannungen aus. Demnach sind die auf Gitterverzerrungen zurückgeführten Reflexverbreiterung bei den schwarzen WDS zu klein, um die Makroeigenspannungen zu beeinflussen.

Nach den Thermoschockbehandlungen steigen die Druckeigenspannungen insbesondere bei Schaufeln mit Substrattemperaturen von 80 °C an (Tab. 7.4). Nach 500 Zyklen tritt ein deutlicher, nach maximaler Zyklenzahl ein weiterer Anstieg auf. Während bei den unter äußerer Kühlung mit Argon hergestellten Schichten (Typ 2) bereits eine deutliche Zunahme der gemittelten Werte von -5 MPa auf -16 MPa nachgewiesen wird, ergeben sich für die Schichten der von innen gekühlten Schaufeln (Typ 1) signifikante Spannungszunahmen von -4 MPa auf -33 MPa. Hier steigen die Eigenspannungen um den Faktor 8 an, während beim Typ 2 eine Zunahme um den Faktor 2- 3 vorliegt. In den Schichten vom Typ 4 steigen die Eigenspannungen nur geringfügig von -13 MPa auf ca. -14 MPa an. Diese Änderungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen und können daher vernachlässigt werden. Ein geringer Anstieg liegt auch beim Typ 3 vor. Werden für diese Betrachtung der Ausgangszustand der bei 150 °C beschichteten Flachproben (s. Kap. 6.2.2) herangezogen (-13 MPa), die unter denselben Bedingungen wie Typ 3 beschichtet wurden, steigen die gemittelten Werte um -3 MPa auf -16 MPa. Dieser Anstieg liegt zwischen dem der Typen 2 und 4. Der Einfluß der Thermoschockbehandlungen auf die Eigenspannungsänderungen ist von den Kühlbedingungen abhängig. Mit zunehmender Substrattemperatur verringert sich der Anstieg und die Höhe der erreichten Druckeigenspannungen.

Tab. 7.4: Eigenspannungen in YPSZ-Schichten auf Turbinenschaufeln

Zyklen	$\sigma_{11}$ [MPa]	$\sigma_{22}$ [MPa]	$\sigma_{\text{gem.}}$ [MPa]
Typ 1, $T_{\text{Sub}} = 80$ °C, Luftkühlung von innen			
0	- 2 ± 4	- 5 ± 3	-4
500	-18 ± 3	-11 ± 3	-15
1400	-35 ± 2	-30 ± 2	-33
Typ 2, $T_{\text{Sub}} = 80$ °C, Ar-Kühlung von außen			
0	- 9 ± 4	-1 ± 5	-5
500	-13 ± 1	-10 ± 3	-12
930	-19 ± 4	-12 ± 2	-16
Typ 3, $T_{\text{Sub}}=150$ °C, Luftkühlung von außen			
500	-18 ± 3	- 6 ± 2	-12
1400	-18 ± 2	-14 ± 2	-16
Typ 4, $T_{\text{Sub}}=\text{ca. } 260$ °C, Luftkühlung von außen			
0	-12 ± 4	-15 ± 4	-13
500	-11 ± 2	- 8 ± 2	-10
1800	-15 ± 3	-13 ± 6	-14

Nach den Thermoschocktests liegen in den Schichten des Typs 2, 3 und 4 vergleichbar hohe Druckeigenspannungen vor. Dieser Effekt beruht wie bei den Flachproben (s. Kap. 6.4) auf thermisch induzierten Druckeigenspannungen. Dagegen steigen die Eigenspannungen des Typs 1 mit zunehmender Zyklenzahl signifikant an. Dies wird auf Änderungen des Mikrogefüges zurückgeführt. Rasterelektronenmikroskopisch wurden bei diesen Schichttypen unterschiedli-

che Mikrogefüge nachgewiesen [118]. Die Schichten vom Typ 1 bestehen im Gegensatz zu den Schichten des Typs 2, 3 und 4 nur aus wenigen zu Platten verdichteten Partikeln. Die in dieser Arbeit beobachteten signifikanten Eigenspannungsänderungen werden auf Sinterungen bei Temperaturen von  $> 1100\text{ °C}$  [112] zurückgeführt. Wie experimentelle Bestimmungen der Probenlänge an vergleichbaren Schichten des Typs 1 belegen [112], kann das Auftreten einer Sinterung auch abhängig von der Substrattemperatur sein. Demnach verlaufen Längenänderung der Schichten, die auf nicht vorgewärmte Substrate aufgebracht wurden, ab  $1100\text{ °C}$  nicht mehr linear. Auf vorgewärmten Substraten tritt dieser Effekt dagegen nicht auf. Auf Grund von Sintereffekten bleibt diese Längenänderung auch nach Abkühlung der Schicht teilweise bestehen. Dagegen treten bei Schichten von vorgewärmten Substraten keine bleibenden Längenänderungen auf. Dieses Resultat läßt sich gut auf die hier erzielten Ergebnisse übertragen. Niedrige Ausgangstemperaturen der Substrate während des Spritzprozesses würden somit das Auftreten von Sintereffekten in YPSZ-Schichten mit geeignetem Mikrogefüge bei nachfolgenden thermischen Behandlungen von  $T > 1100\text{ °C}$  erlauben. Dagegen verhindern höhere Substrattemperaturen und ein anderes Gefüge eine Sinterung.

Sinterungen führen im allgemeinen zu Verschmelzungen von Partikeln, zu Rißschließungen und zur Abnahme der Porosität. Die daraus resultierende verminderte Dehnungstoleranz sowie die mit einer Zunahme des E-Moduls verbundene Dichtezunahme verursachen einen Anstieg der Druckeigenspannungen. Ein möglicher Spannungsabbau durch die Abrundung von Poren und Schließen von Rissen wird durch den E-Modul-Anstieg und die Verringerung der Dehnungstoleranz erschwert.

Die höchste Thermoschockzyklenzahl des Schichttyps 4 korreliert mit den höchsten Druckeigenspannungen im Ausgangszustand und trotz martensitischer Phasenumwandlung mit der kleinsten Eigenspannungsänderung nach Erreichen der maximalen Zyklenanzahl. Somit werden geringe Änderungen der Eigenspannungen nach thermischen Behandlungen als wichtiges Indiz für eine hohe Lebensdauer angesehen. Bei den vier Schichttypen wurden mit zunehmender Substrattemperatur sinkende Spannungsänderungen nachgewiesen, die jedoch nicht linear mit der erreichten Lebensdauer korrelieren. Dies wird auf das unterschiedliche Mikrogefüge und Sinterverhalten der untersuchten Schichttypen zurückgeführt.

Bei einem Vergleich des Mikrogefüges mit der Lebensdauer ergeben sich folgende Zusammenhänge: Die groben, lose gepackten globularen und teilweise flachen sowie tröpfchenförmigen Partikel des Typs 1 erreichen höhere Zyklenzahlen, als die aus relativ dicht gepackten flachen und dünnen Platten bestehenden und mit tröpfchenförmigen Partikeln leicht durchsetzten Schichten des Typs 2. Das Schichtgefüge des Typs 3 weist relativ große dicke Platten auf, die mit tröpfchenförmigen und unaufgeschmolzenen Partikeln sowie Poren durchsetzt sind, während das Gefüge des Typs 4 grobe, lose gepackte Platten aufweist. Die Zyklenzahl der Schichten vom Typ 3 liegen im mittleren Bereich, während die Schichten des Typs 4 bei Thermoschockversuchen die höchste Lebensdauer aufweisen. Demzufolge wirken sich Gefüge aus lose gepackten großen, dichten Platten, die globulare Partikel enthalten, positiv auf die Lebensdauern aus.

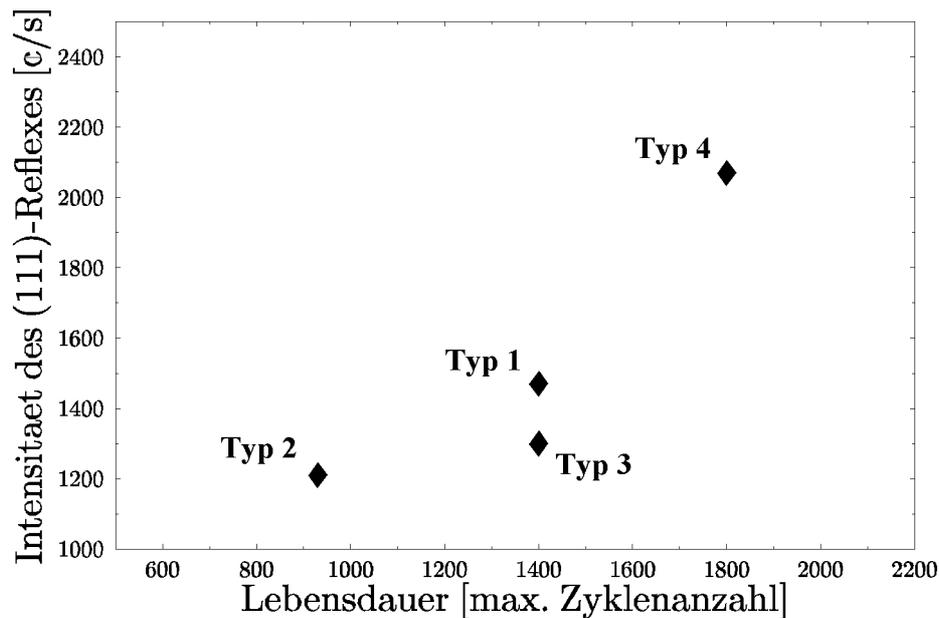


Abb. 7.6: Reflexintensität im Ausgangszustand und Lebensdauer verschiedener Schichttypen

Wird die Intensität des Reflexes (111) im Ausgangszustand gegen die Lebensdauer der Schichttypen 1 - 4 abgetragen, zeigt sich eine gute Korrelation beider Größen. Niedrige Reflexintensitäten weisen demnach auf eine geringere Lebensdauer hin. Die gemessene Intensität resultiert aus der Reflexion an Kristallgitterebenen. Bei einer hohen Anzahl an gut ausgebildeten Gitterebenen nimmt die Intensität zu, so daß daraus geschlossen werden kann, daß bei den Schichten des Typs 2 ein hoher Anteil an mikrokristallinen und durch Fehlstellen verzerrten Gitterebenen vorliegt, während die Schichten des Typs 4 dicht gepackte Kristallite mit einem hohen Anteil an vergleichsweise großen und fehlerfreien Kristalliten enthalten. Dieser Befund konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verifiziert werden. Er liefert jedoch einen Ansatz für weitere Untersuchungen, anhand denen überprüft werden soll, inwieweit dieses Verhalten zuverlässige Informationen über die zu erwartende Lebensdauer liefern kann, und inwieweit diese zerstörungsfreie Untersuchung in der Praxis eingesetzt werden kann.

# 8 Diskussion der Ergebnisse und Ausblick

## 8.1 Phasenzusammensetzung und Eigenspannungen im Ausgangszustand

### 8.1.1 Phasenzusammensetzung

Die untersuchten plasmagespritzten YPSZ-Wärmedämmschichten (WDS) bestehen nahezu vollständig aus der erwünschten tetragonalen Phase. Eine martensitische Phasentransformation in die monokline Phase und die damit verbundene Volumenzunahme, die zu Umwandlungsspannungen führen kann, ist weitgehend unterdrückt. Auch die kubische Phase tritt nur in geringen Anteilen auf. Demnach ist der Stabilisatoranteil der tetragonalen Phase ausreichend hoch und begründet das Vorliegen der Yttriumoxid-reichen metastabilen  $t'$ -Phase (> 90 Mol %). Die tetragonale Phase zeichnet sich durch eine hohe Thermoschockbeständigkeit aus und läßt auf eine hohe Lebensdauer schließen.

Bei den beschichteten Flachproben und Turbinenschaufeln liegen, unabhängig von der Bauteilgeometrie (reale Bauteile), vergleichbare Phasenzusammensetzungen vor. Die geometriebedingt unterschiedliche Probenführung während des Spritzvorgangs wirkt sich demnach nicht auf die Phasenzusammensetzung aus. Die durchgeführte Untersuchung zum Einfluß der Spritzparameter zeigt, daß auch die Substrattemperatur nur einen geringen Einfluß auf die Phasenzusammensetzung besitzt, während die Kühlungsart, insbesondere das Kühlen mit flüssigem und gasförmigem Argon, den Stabilisatoranteil der tetragonalen Phase deutlich beeinflusst. Er ist in mit Argon gekühlten Schichten höher als in luftgekühlten Schichten.

Hinsichtlich der Thermoschockbeständigkeit wirkt sich jedoch eine nicht vollständige Teilstabilisierung der tetragonalen  $t'$ -Phase mit einem Stabilisatoranteil etwas unterhalb der 6 % positiv auf die Lebensdauer aus. Die Energie wird für die partielle Phasenumwandlung in die  $Y_2O_3$ -arme  $t$ -Phase verwendet und geht nicht in die Makrorißbildung ein. Unterliegt die lokal fein verteilte  $t$ -Phase dann einer martensitischen Transformation, wird ebenfalls Energie abgebaut. Aufgrund der dabei lokal gebildeten Druckspannungen bilden sich Mikrorisse, das Makrowachstum wird vermindert und die Bruchzähigkeit steigt. Eine großflächige Transformation wirkt sich dagegen negativ auf die Lebensdauer aus.

### 8.1.2 Eigenspannungen

Mittels Röntgenbeugung wurden in den WDS Druckeigenspannungen < -20 MPa nachgewiesen. Ihre Entstehung wird folgendermaßen interpretiert:

Die heißen, aufgeschmolzenen Spritzpartikel treffen auf die Oberfläche der Haftschrift bzw. der bereits gespritzten Lage. Dabei nehmen sie eine abgeflachte „pancake“ Form an, verschmelzen dabei an den Grenzflächen und verursachen einen lamellenartigen Schichtaufbau. Sie kühlen sehr schnell ab, da das darunter liegende Substrat gekühlt wird. Die aus mehreren Lagen gespritzte Schicht schrumpft während der Abkühlung. Sie wird dabei jedoch teilweise vom Substrat behindert, da das Substrat nicht im gleichen Maße kontrahieren kann. Infolgedessen bauen sich zunächst hohe Zugeigenspannungen in der Schicht auf. Diese werden jedoch durch Mikrorißbildung zum größten Teil wieder abgebaut.

Die während des Spritzprozesses permanent anfallende Wärme wird an die Haftschrift und das Substrat abgeleitet. Dadurch steigt die Temperatur auch in der Haftschrift bereits nach wenigen Überläufen an, obwohl das Substrat durch geregeltes Kühlen auf einer konstanten Temperatur gehalten wurde (Substrattemperatur). Nachdem die letzte Lage aufgebracht ist, kühlt der Verbund somit von einer sehr inhomogenen Ausgangstemperatur ab. Die Kontraktion des Substrats ist nahe der Schicht größer als an der Substratunterseite und induziert in die Schicht Druckeigenspannungen. Hierbei wirkt sich der Unterschied zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat aus. Ist der thermische Ausdehnungskoeffizient des Substrats höher als der der Deckschicht, schrumpft das Substrat beim Abkühlen nach dem thermischen Spritzen stärker, was die Tendenz zur Ausbildung von Druckeigenspannungen in der Schicht verstärkt.

Diese Eigenspannungen werden im wesentlichen durch Substrattemperatur, Kühlungsart, Mikrogefüge sowie die Morphologie des Spritzpulvers und die Bauteilgeometrie beeinflusst:

Die durch die Kühlung eingestellte Substrattemperatur beeinflusst den Eigenspannungszustand in einem besonders starken Maße. Bei dieser Temperatur weisen Schicht und Substrat keine Spannungen auf. Mit zunehmender Substrattemperatur steigt die Kontraktion des Substrates beim Abkühlen auf Raumtemperatur an und die Druckeigenspannungen in der Schicht nehmen zu. In YPSZ-Schichten anderer Hersteller, die wegen veränderter Spritzparameter Zugeigenspannung aufweisen können, würde die Zunahme der Substrattemperatur zu einer Abnahme der Zugeigenspannungen und möglicherweise zu einem Übergang in Druckeigenspannungen führen. Dieses Verhalten widerspricht den in [80] beobachteten Übergang von Druck- in Zugeigenspannungen. Es stellt aber eine genauere Ergänzung zu dem in [78] beschriebenen Befund dar und belegt einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen Substrattemperatur und Eigenspannungen. Bei Substraten, die einen mit der WDS vergleichbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen (z. B. GG20), hat die Substrattemperatur keinen erkennbaren Einfluß auf den Spannungszustand der Keramikschrift (Tab. 6.8). Nach dem Spritzprozeß schrumpft der Schichtverbund bei der anschließenden Abkühlung trotz des vergleichbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten inhomogen. Dies ist auf den großen Unterschied der Wärmeleitfähigkeit von Grauguß und Schicht zurückzuführen. Es entsteht ein Temperatur- und Spannungsgradienten, der aber nur zu kleinen Druckeigenspannungen führt, weil kein Unterschied im Ausdehnungskoeffizienten vorliegt.

Die Art der Kühlung und die Substrattemperatur verändern aber das Mikrogefüge der Keramikschicht in einer Weise, daß sich nach thermischen Belastungen unterschiedlich hohe Druckeigenspannungen bilden. Höhere Druckeigenspannungen im Ausgangszustand und insbesondere eine geringe Zunahme der Eigenspannungen nach thermischen Behandlungen korrelieren mit einer hohen Lebensdauer. Somit stellen Substrattemperatur und Kühlungsart mittelbare Einflußfaktoren, das Mikrogefüge jedoch der unmittelbare Faktor für die Lebensdauer des Schichtverbundes dar. Dieser Einfluß des Mikrogefüges auf die Eigenspannungen wurde bisher kaum betrachtet.

Der Zusammenhang zwischen Substrattemperatur und Druckeigenspannungen wird durch ein sich veränderndes Mikrogefüge überlagert. Auf solche Änderungen des Mikrogefüges weist z. B. die mit zunehmender Substrattemperatur ansteigende Intensität der Röntgenreflexe hin. Da bei beschichteten Turbinenschaufeln die Veränderung der Reflexintensität mit der Lebensdauer korreliert, kann eine Steigerung der Lebensdauer durch eine Kühlung erzielt werden, die zu hohen Reflexintensitäten führt. Ursache für diese Korrelation ist vermutlich eine von der Substrat- und der Wärmebehandlungstemperatur abhängige Änderung der Strukturamplitude der tetragonalen Kristallite. Auf dieser Basis könnte in Zukunft eine WDS schneller beurteilt und gezielter optimiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Allgemeingültigkeit des Zusammenhangs zwischen der Lebensdauer und Reflexintensität nicht gezeigt werden. Dies sollte deshalb Gegenstand künftiger Untersuchungen sein.

Die Morphologie der Spritzpartikel wirkt sich ebenfalls auf die Eigenspannungsbildung aus. Poröse, kleinere Partikel, die für YPSZ-2-Schichten eingesetzt wurden, erreichen bei ihrem Flug durch das heiße Plasma wegen der schlechteren Wärmeleitfähigkeit der Luftporen nicht so hohe Temperaturen wie die massiven, größeren Partikel der YPSZ-1-Schichten. Trotz dieses Unterschieds liegen an der Oberfläche beider Schichttypen vergleichbare Druckeigenspannungen vor. Unterschiedlich ist jedoch der Eigenspannungsverlauf in die Tiefe. Während die Druckeigenspannungen der YPSZ-1-Schichten bis in die Nähe der Haftschrift stetig absinken und dann in Zugeigenspannungen übergehen, nehmen sie in den YPSZ-2-Schichten schnell ab und bleiben dann bis zur Haftschrift nahezu unverändert. Dadurch ist der Spannungsgradient an der Haftschrift gering. Da die YPSZ-2-Schichten höhere Lebensdauern besitzen, ist davon auszugehen, daß ein kleiner Spannungsgradient insbesondere nahe der Haftschrift günstig für die Lebensdauer ist.

Der Einfluß der Geometrie auf die Eigenspannungsbildung äußert sich z.B. darin, daß parallel zur Haupt- bzw. Längsachse höhere Druckeigenspannungen gemessen werden als senkrecht dazu. Bei Bauteilen (Turbinenschaufeln) wurde ein Einfluß der Krümmung festgestellt. Dieser zeigt sich z.B. darin, daß an den konvexen Oberflächen der Ein- und Austrittskanten in Richtung der stärksten Krümmung die höchsten Druckeigenspannungen vorliegen.

Die Faktoren für die Ausbildung von Eigenspannungen  $\sigma$  beim Aufbringen von Wärmedämmschichten auf Substrate lassen sich zusammenfassend in einem allgemeinen funktionalen Zusammenhang darstellen:

$$\sigma = f\left(\frac{\partial T(z)}{\partial z}, T_{\text{Sub}}, T_S, \alpha_{\text{th}_s}, \alpha_{\text{th}_{HS}}, \lambda_s, G, \sigma_{\text{MT}}\right) \quad (19)$$

- inhomogener tiefenabhängiger Temperaturzustand im Substrat  $\partial T(z)/\partial z$
- thermischer Ausdehnungskoeffizient des Substrats  $\alpha_{\text{th}_s}$
- thermischer Ausdehnungskoeffizient der Haftschrift  $\alpha_{\text{th}_{HS}}$
- Wärmeleitfähigkeit des Substrats  $\lambda_s$
- Substrattemperatur  $T_{\text{Sub}}$
- Temperatur der Spritzpartikel  $T_p$
- Geometriefaktoren G (Verhältnis von Längs- und Querachse, Krümmung)
- $\sigma_{\text{MT}}$  = durch Volumenänderungen (martensitische Transformation) induzierte Spannungen

Die im Ausgangszustand nachgewiesenen Eigenspannungen werden am stärksten durch die Faktoren Kühlungsart und die Substrattemperatur beeinflusst. Sie liefern jedoch keinen Hinweis auf die höhere Lebensdauer der YPSZ-2-Schichten. Da das Versagen von WDS erst nach thermischen Belastungen auftritt, sind Kenntnisse über die Phasenzusammensetzung und Eigenspannungen nach anwendungsnahen thermischen Behandlungen notwendig, um genauere Informationen zur Erzielung höherer Lebensdauern zu geben.

## 8.2 Phasenzusammensetzungen und Eigenspannungen nach thermischen Behandlungen

Im praktischen Einsatz unterliegen Wärmedämmschichten thermischen Belastungen, die in dieser Arbeit durch Temperversuche in einem Ofen sowie durch Thermoschockversuche simuliert wurden. Um besser zu verstehen, welche Mechanismen die Lebensdauer von WDS in der Praxis bestimmen, wurden die Phasenzusammensetzungen und Eigenspannungen vor, während und nach thermischer Belastung analysiert.

### 8.2.1 Phasenzusammensetzung

Die Phasenzusammensetzung belegt, daß auch nach thermischen Behandlungen ein hoher tetragonaler Phasenanteil vorliegt. Der kubische Anteil steigt nach unterschiedlich hohen und langen thermischen Behandlungen nur geringfügig an. Die monokline Phase, deren Anstieg als mögliche Ursache für das Schichtversagen angesehen wird, nimmt in YPSZ-1-Schichten nur leicht zu und kann daher kaum als eine mögliche Ursache für das frühe Schichtversagen dieser Schichten angesehen werden. Darüber hinaus wurden an WDS mit der höchsten Lebensdauer mit zunehmender Zyklenzahl ein stark ansteigender monokliner Anteil beobachtet. Dies steht im Gegensatz zu der allgemeinen Annahme, daß ein Anstieg der monoklinen Phase für Delaminationen verantwortlich ist.

Die tetragonale Phase unterliegt dagegen deutlichen Änderungen. Dies wurde in der Vergangenheit bisher kaum mit der Lebensdauer in Zusammenhang gebracht. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde festgestellt, daß das  $c/a$ -Verhältnis der tetragonalen Phase ansteigt und mit einer Erhöhung der Druckeigenspannungen korreliert. Sie dürfen nicht vernachlässigt werden, da dies mit einer Abnahme des Stabilisatoranteils verbunden ist. Der Stabilisatoranteil sinkt dabei deutlich unter 6 Gew. %, wodurch die tetragonale  $t'$ - und  $t$ -Phase koexistieren können und eine martensitische Umwandlung in die monokline Phase möglich wird. Dieser Anstieg tritt bereits bei einer 18-stündigen Temperaturbehandlung bei 650 °C auf.

Der Grad der Destabilisierung wird auch durch die Spritzpartikelgröße und -morphologie beeinflusst. Die YPSZ-2-Schichten, für die poröse Spritzpartikel eingesetzt wurden, besitzen bereits im Ausgangszustand eine tetragonale Phase mit einem kleineren Stabilisatoranteil als YPSZ-1-Schichten, die mit massiven Spritzpartikeln hergestellt wurden. Während der thermischen Behandlungen nimmt der Stabilisatoranteil in den YPSZ-2-Schichten um  $< 1$  %-Punkte ab und ist geringer als bei YPSZ-1-Schichten mit 1,5 %. Diese Änderungen treten über die gesamte Schichttiefe auf. Da die Lebensdauer der YPSZ-2-Schichten hoch ist, ist darauf zu schließen, daß eine geringe Destabilisierung nicht schadet, solange die Eigenspannungsänderungen klein sind.

Der Stabilisatoranteil der  $t'$ -Phase sinkt bei jeder weiteren thermischen Behandlung, wenn auch schwächer als während der ersten. Im Rahmen dieser Arbeit konnte keine anwendungsnahe Belastung über eine Dauer von  $> 10.000$  Stunden simuliert werden. Deshalb kann nicht ausgeschlossen werden, daß sich der Stabilisatoranteil der tetragonalen Phase im Verlauf eines langen, praktischen Einsatzes stark destabilisiert ( $> 2$  %-Punkte). Diese Änderung könnte später zu einer großflächigen, martensitischen Transformation führen, zumal die hohe Temperatur das Kornwachstum begünstigt und die martensitische Transformation oberhalb einer kritischen Korngröße von  $0,3 \mu\text{m}$  verstärkt auftritt [34]. Wegen der hohen Einsatztemperatur der Schichten ist die mit der Einsatzzeit zunehmende Neigung zur martensitischen Umwandlung somit als eine mögliche, aber nicht einzige Ursache für das Schichtversagen in der Praxis anzusehen. Eine Erhöhung der Betriebstemperatur würde diesen Prozeß beschleunigen.

### **8.2.2 Eigenspannungen**

Die vor, während und nach thermischen Behandlungen gemessenen Eigenspannungen lassen auf folgende Entwicklung der Eigenspannungszustände schließen:

Wird der Verbund aufgeheizt, stellt sich aufgrund der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit der Verbundpartner eine inhomogene Temperaturverteilung ein. Die höhere Wärmeleitfähigkeit des Metalls führt im Gegensatz zu der keramischen Schicht zu einer schnelleren Durchwärmung und Expansion des Substrats. Der Effekt wird durch den höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrats (Nickelbasislegierung) verstärkt. Dadurch werden die im

Ausgangszustand vorliegenden Druckeigenspannungen der Schicht reduziert, bis sich schließlich Zugeigenspannungen einstellen, die die Zugfestigkeit von 20 - 35 MPa überschreiten. Die sich öffnenden Mikrorisse beginnen zu wachsen. Dies führt bis zur Bildung sogenannter Segmentierungsrisse senkrecht zur Schichtebene, die einen Teil dieser Zugspannungen, insbesondere der 2. Art, abbauen. Darüber hinaus werden die Zugspannungen durch Rißbildungen und Gleitprozesse entlang der Lamellenhäute gesenkt [21,93]. Die Spannungen werden zusätzlich durch weitere irreversible Gefügeänderungen wie z. B. plastische Verformung der Haftschrift und Oxidation, usw. abgebaut.

Wegen der sehr geringen Wärmeleitfähigkeit von Keramik liegen während der Aufheiz- und Abkühlphase inhomogene Temperaturverteilungen in der YPSZ-Schicht vor. Im Ofen heizt die Schichtoberfläche schneller auf als der untere Schichtbereich. Dieser Bereich expandiert weniger stark und induziert in den oberflächennahen Bereich Druckeigendehnungen, die die thermischen Zugdehnungen mehr als kompensieren. Ist auch der Rest der Schicht aufgeheizt, werden die Druckeigendehnungen in der Schichtoberfläche durch Zugeigenspannungen nur wenig beeinträchtigt, da sich zunächst nur die Mikrorisse öffnen. Erst bei höheren Temperaturen als bei diesen Ofenversuchen werden Zugspannungen erwartet, die die Druckeigenspannungen vollständig kompensieren. Im Gegensatz zu den Dehnungen steigen die Spannungen nur leicht, weil der E-Modul temperaturbedingt abnimmt. Darüber hinaus werden die Spannungen bei hohen Temperaturen zusätzlich durch irreversible Gefügeänderungen (Rißbildung, Oxidation, plastische Verformung der Haftschrift usw.) abgebaut. Dieser Druckeigenspannungsanstieg ist vergleichbar mit dem bei 600 °C beobachteten [81].

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Arbeiten wurde darüber hinaus eine Abhängigkeit des Eigenspannungsanstiegs von der Schichtdicke nachgewiesen. In dünnen Schichten ist die inhomogene Temperaturverteilung vernachlässigbar klein und die Druckeigenspannungen erfahren nur eine kleine Änderung.

Beim Abkühlen auf Raumtemperatur unterliegt das ebenfalls aufgeheizte Substrat einer stärkeren Kontraktion als nach dem Beschichten. Es induziert wegen dieser irreversiblen Änderungen gegenüber dem Ausgangszustand deutlich höhere Druckeigenspannungen in die Schicht. Dabei wirkt sich die bei 600 °C auftretende plastische Verformung der Haftschrift in den dünnen Schichten stärker aus, und es entstehen nach dem Abkühlen signifikant höhere Druckeigenspannungen als bei 450 µm dicken Schichten.

Der schließlich erreichte Druckspannungsanstieg ist abhängig von der Maximaltemperatur des Temperaturzyklus, da anzunehmen ist, daß die irreversiblen Änderungen ebenfalls temperaturabhängig sind. Bei nachfolgenden Behandlungen kommt es zu keinem weiteren Druckspannungsanstieg, solange der Temperaturverlauf unverändert bleibt. Die Schicht reagiert quasi-elastisch durch Öffnen und Schließen der Risse. Die Eigenspannungen in der Schicht können erst durch eine Erhöhung der Maximaltemperatur erneut beeinflußt werden. Die größte Änderung der Eigenspannungen tritt in der Abkühlungsphase auf. Dies stimmt mit beim Abkühlen beobachteten Delaminationen [24] sowie mit Finite-Element-Berechnungen von Gramlich überein [71,72]. Zur Vermeidung von Delaminationen und Abplatzungen kommt es

insbesondere nach der ersten thermischen Behandlung auf sehr langsame Temperaturänderungen an. Daher empfiehlt es sich, die erste kritische Abkühlung, die bisher unkontrolliert im praktischen Einsatz stattfindet, durch eine kontrollierte thermische Behandlung (mit langsamen Temperaturänderungen) nach dem Beschichten vorwegzunehmen.

Die thermisch induzierten Druckeigenspannungen werden durch die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die Substrattemperatur, die Spritzpulvermorphologie und die Art der Kühlung beeinflusst:

Die durch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten bedingten Druckeigenspannungsänderungen werden nach thermischen Behandlungen besonders deutlich. Bei der Verwendung von Nickelbasislegierung als Substratwerkstoff, das einen um 30 % höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Grauguß besitzt, wirkt sich dieser Unterschied auf die Höhe der Eigenspannungen nach thermischen Behandlungen aus.

Bei einer niedrigen Substrattemperatur (80 °C) bilden sich im Ausgangszustand kleine Druckeigenspannungen, die während der anschließenden thermischen Belastungen z. T. stark zunehmen. Dagegen besitzen die bei mittleren und höheren Substrattemperaturen (150 °C und 250 °C) hergestellten Deckschichten bereits höhere Druckeigenspannungen und unterliegen während der thermischen Behandlung keiner wesentlichen Änderung. Da sich diese Schichten gleichzeitig durch eine hohe Thermoschockbeständigkeiten auszeichnet, sollte eine Substrattemperatur zwischen 150 °C und 250 °C gewählt werden.

Bei YPSZ-2-Schichten, die mit gesinterten, porösen, runden Spritzpartikel gespritzt wurden und deren Spritzpulvermorphologie sich deutlich von den gebrochenen, massiven Spritzpartikeln der YPSZ-1-Schichten unterscheidet, finden die bei hohen Temperaturen auftretenden irreversiblen Prozesse (Abnahme der tetragonalen  $t'$ -Phase, plastisches Fließen, Ribbildungen, etc.) in einem geringeren Maße statt als bei den YPSZ-1-Schichten. Darüber hinaus führt die höhere Porosität der YPSZ-2- Partikel zu einer erhöhten Makro- und Mikroporosität in der Schicht. Da die hohe Spannungsintensität abgebaut wird, wenn Ribspitzen auf eine Pore zulaufen, stellen Poren eine Barriere für das Makroribwachstum dar. Beides wirkt sich in einer höheren Lebensdauer der YPSZ-2-Schicht aus. Es ist nicht auszuschließen, daß in den YPSZ-2-Schichten wegen der überwiegend kleineren Partikelgröße eine höhere Anzahl an Lamellenhäuten vorliegt, die einen stärkeren Abbau der thermischen Spannungen und Eigenspannungen erlaubt, als in den YPSZ-1-Schichten.

Dieser Druckeigenspannungsanstieg kann jedoch entgegen anderer Interpretationen [81] nicht auf eine martensitische Transformation zurückgeführt werden, da der monokline Phasenanteil nahezu unverändert bleibt.

Über die Kühlungsart kann auch Einfluß darauf genommen werden, wie stark die Änderungen sind, die das beim Spritzen entstehende Schichtgefüge während der nachträglichen Thermoschockbehandlungen erfährt. Die innere Kühlung und eine geringere Substrattemperatur bei der Schichtaufbringung auf Turbinenschaufeln führen z. B. zu einer geringeren Aufschmelzung

der agglomerierten und gesinterten Spritzpartikel und zu einem dichter gepackten Mikrogefüge, das bei den Thermoschockversuchen sintert und eine signifikante Erhöhung der Druckeigenstressungen bewirkt. Dagegen steigen die kleinen Druckeigenstressungen in den von außen mit Argon gekühlten Schichten nach Thermoschockbehandlungen nicht in diesem Maße an. Ihr Anstieg ist vergleichbar mit Schichten, die bei mittleren Substrattemperaturen gespritzt wurden. Dennoch weisen die so gekühlten Schichten geringere Lebensdauern auf. Dies läßt sich mit einer größeren Destabilisierung der  $t'$ -Phase und der beobachteten Reflexverbreiterung erklären, die auf stärkere Mikroeigenstressungen durch Versetzungen, Fehlstellen, etc. hinweist. Im Hinblick auf die Lebensdauer haben sich Gefüge als besonders günstig erwiesen, die locker aus groben, großen, dichten Platten gepackt sind. Diese Gefüge konnten bei Schichten nachgewiesen werden, die von außen mit Luft gekühlt und bei einer Substrattemperatur von  $\approx 260$  °C hergestellt wurden [118].

Zusammenfassend ist somit festzustellen, daß eine verringerte Änderung der Eigenstressungen und des Stabilisatoranteils zu einer Steigerung der Lebensdauer führt. Dagegen konnte eine Korrelation zwischen der absoluten Höhe der Eigenstressungen im Ausgangszustand und der Lebensdauer (maximale Zyklenzahl bei Thermoschockversuchen) sowohl an beschichteten Turbinenschaufeln als auch bei Flachproben nicht nachgewiesen werden. Die höchsten Lebensdauern wurden bei mittleren Druckeigenstressungen (-7 bis -13 MPa) und mittleren Substrattemperaturen von 150 °C (Flachproben) bzw. 260 °C (Turbinenschaufeln) erzielt. Die bei hoher Substrattemperatur entstandenen hohen Druckeigenstressungen (ca. -20 MPa) und die bei niedrigen Substrattemperaturen gebildeten kleinen Druckeigenstressungen führen zu verkürzten Lebensdauern. Dies ist insofern verständlich, weil einerseits geringe Druckeigenstressungen die bei hohen Temperaturen auftretenden Zugspannungen besser ausgleichen können und andererseits zu hohe Druckeigenstressungen leicht zu einem Schichtabplatzen führen. Der Einfluß von zeitlich kummulierten Spannungsänderungen sowie eines veränderten Mikrogefüges dürfen bei dieser Betrachtung nicht vernachlässigt werden.

Die oberflächennahen Eigenstressungsänderungen, kurz vor und nach einer Abplatzung von thermoschockbelasteten Flachproben, sind zu klein, um einen Hinweis auf eine bevorstehende Delamination zu liefern. Daher eignet sich diese Röntgenbeugung nicht als ein betriebsbegleitendes Verfahren, um eine baldige Abplatzung von im Betrieb befindlichen Schaufeln besser vorherzusagen und somit die Betriebskosten zu senken.

Dagegen liefert die Messung der Tiefenabhängigkeit der Eigenstressungen, die nicht unter Praxisbedingungen durchführbar ist, wichtige Hinweise für die Optimierung der Schicht im Hinblick auf eine hohe Lebensdauer. Bei der Untersuchung der Tiefenabhängigkeit konnte ein inhomogener Verlauf der Eigenstressungen nachgewiesen werden. So konnte gezeigt werden, daß sich der tiefenabhängige Verlauf der Eigenstressungen in YPSZ-2-Schichten nach einer thermischen Nachbehandlung gegenüber dem Ausgangszustand deutlich verändert hat. Die Druckeigenstressungen steigen nicht nur an der Oberfläche, sondern auch nahe der Haftschrift signifikant an, während im mittleren Tiefenbereich keine Änderung eintritt. In dem Übergangsbereich zwischen Deck- und Haftschrift, wo im Ausgangszustand Zugeigenstressungen

gemessen wurden, liegen nach einer thermischen Langzeitbehandlung hohe Druckeigen-  
spannungen vor. Diese wirken sich positiv aus, da die in der Phase des Aufheizens der Schicht  
entstehenden Zugspannungen im kritischen Übergangsbereich zwischen Deck- und Haftschicht  
reduziert werden. Der Aufbau von Scherspannungen, die hauptsächlich für das Abplatzen  
verantwortlich gemacht werden, sowie das Wachstum von Makrorissen werden behindert. Dies  
wird auch durch die vergleichbar hohen Eigenspannungen in der Haftschicht und dem  
angrenzenden Deckschichtbereich begünstigt.

Die deutliche Erhöhung der Druckeigen-  
spannungen in YPSZ-2-Schichten nahe der Haftschicht  
beruht nicht auf einer martensitischen Transformation. Sie ist auf die Bildung von CrAl-  
Oxiden, möglicherweise  $M(\text{Cr}_2\text{Al})_2\text{O}_4$ -Spinellen zurückzuführen, die in die Haftschicht  
hineinwachsen. Das Wachstum der Oxide und Spinelle ist mit einer Volumenzunahme  
verbunden. Diese Gefügeänderung wird nur nach einer thermischen Langzeitbehandlung  
beobachtet und kann nicht durch eine Thermoschockbehandlung oder eine 24 Stunden lange  
Temperung erzielt werden.

#### 8.2.4 Schlußfolgerung zur Erhöhung der Lebensdauer

Die Lebensdauer  $L$  von Wärmedämmschichten wird im praktischen Einsatz von  
herstellungsbedingten und thermisch induzierten Eigenspannungen sowie von verschiedenen  
weiteren Faktoren beeinflusst. Wie die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen,  
wirken sich die untersuchten Faktoren (Substrattemperatur, Spritzpulvermorphologie, Höhe  
und Dauer von thermischen Belastungen) auf die Phasenzusammensetzung, den  
Stabilisatoranteil der tetra-gonalen Phase und insbesondere auf die Eigenspannungen aus.

Aus den Untersuchungsergebnissen dieser Arbeit leiten sich daher folgende Maßnahmen zur  
Erhöhung der Lebensdauer von Wärmedämmschichten ab:

- Auswahl des keramischen Spritzpulvers (P), das agglomeriert und gesintert ist, eine geringe  
mittlere Partikelgröße  $P_{m(\text{YPSZ})}$ , eine enge Partikelgrößenverteilung und einen kleinen  $\text{SiO}_2$ -  
Gehalt aufweist.
- Einhalten einer mittleren Substrattemperatur  $T_{\text{Sub}}$  (z. B.: 150-250°C), die zur Bildung von  
mittelhohen Druckeigen-  
spannungen an der Oberfläche nach dem Beschichten führt.
- Durch Auswahl des Spritzpulvers und/oder geeignete Maßnahmen beim Spritzen sicher-  
stellen, daß der Stabilisatoranteil der tetragonalen Phase (Y) leicht reduziert ist (5 -  
6 Gew.%).
- Zusätzliches Einbringen von wenigen, fein verteilten, nicht stabilisierten tetragonalen t-  
Partikeln in das bisherige, überwiegend aus stabilisierten t'-Kristalliten bestehende Gefüge,  
damit Spannungsspitzen durch lokale martensitische Umwandlung abgebaut werden können  
(Transformation Toughening; TT), aber keine großflächigen, transformationsbedingten  
Spannungserhöhungen ( $\sigma_{\text{MT}}$ ) verursachen.

- Einstellen von Eigenspannungen mit einem geringen Gradienten ( $d\sigma/d\tau$ ) in der Tiefe durch eine modifizierte Kühlung. Diese sollte die Schichtoberfläche frontal mit zunehmender Beschichtungsdauer stärker kühlen, um dem Wärmestau entgegenzuwirken. Die erste und letzte Lage sollte jedoch einer geringeren Kühlung unterliegen, da diese bereits durch die kühle Haftschrift bzw. Oberfläche stärker abkühlen.
- Auswahl von Spritzparametern, bei dem ein Mikrogefüge (MG) aus großen, dichten Paketen mit locker gepackten oder globularen Partikeln und Mikrorissen entsteht, die die externen Spannungen durch Rißaufweitung oder verstärktes Gleiten der Lamellen abbauen.
- Optimieren des Verlaufes von schädigenden Makrorissen durch Spritzen von Lagen mit unterschiedlich dichten Rißgefügen (RG). Z. B. eine möglichst dichte, obere Lage mit nur kleinen Rissen, um das Auffüllen mit schädigendem Fremdmaterial zu behindern, und untere Lagen mit senkrecht zur Schichtebene verlaufendem, dichtem Makrorißenetzwerk, das ein dehnungstolerantes Verhalten gewährleistet.
- Einstellen hoher und übereinstimmender Druckeigenspannungen im Haftschrift- und angrenzenden Deckschichtbereich (u. a. zur Reduzierung der Scherspannungen an der Grenzfläche) durch eine generelle thermische Nachbehandlung (TN) der WDS.
- Senken der Scherspannungen an der kritischen Grenzfläche durch Modifizieren der chemischen Zusammensetzung der Haftschrift und Minimieren der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Deck- und Haftschrift ( $\Delta\alpha_{th}$ ).
- Senken der Scherspannungen, indem durch Verwendung feinerer Spritzpulver für die Haftschrift  $P_{m(HS)}$  ein glatterer Grenzflächenverlauf (keine in die Deckschicht hineinreichende Haftschriftausbuchtungen) erzielt wird.

Darüber hinaus wird das Schichtversagen im praktischen Einsatz durch weitere Faktoren bestimmt, wie z. B. lokale Spannungsinhomogenitäten aufgrund von in die Schicht eindringendem Fremdmaterial ( $\sigma_v$ ). Unter Berücksichtigung aller bisher betrachteter Faktoren kann für die Lebensdauer  $L$  folgender funktionale Zusammenhang angenommen werden (20):

$$L = f(P, P_m, SiO_2, T_{Sub}, Y, TT, d\sigma/d\tau, MG, RG, TN, \sigma_{MT}, \Delta\alpha_{th}, P_{m(HS)}, \sigma_v) \quad (20)$$

### 8.3 Ausblick

Höhere, von der Industrie geforderte Betriebstemperaturen verursachen stärkere, thermische Belastungen als sie bei den bisher durchgeführten Thermoschocktests simuliert wurden. Unter diesen Bedingungen ist zu erwarten, daß der Stabilisatoranteil stärker sinkt und früher zu einer Destabilisierung führt als bei den Proben und Bauteilen, die in dieser Arbeit untersucht worden sind. Deshalb sollte bei der Fortführung dieser Arbeiten ein besonderes Gewicht auf Langzeituntersuchungen der Phasenzusammensetzung gelegt werden. Hierzu zählen insbesondere die Transformationen in die  $Y_2O_3$ -arme t-Phase und die monokline Phase. Aufgrund der höheren maximalen Temperatur sind größere Eigenspannungsänderungen zu erwarten. Bei nachfolgenden thermischen Belastungen werden die Festigkeitswerte früher erreicht und lassen auf eine deutlich geringere Lebensdauer schließen. Auch hier wirkt sich der positive Einfluß einer thermischen Nachbehandlung auf die Lebensdauer aus.

Bei zukünftigen Forschungen und Entwicklungen dieser Schichten sind auch weiterhin begleitende röntgenographische Ermittlungen notwendig. Sie eignen sich wegen ihrer hohen Meßgenauigkeit für die Bestimmung der z.T. geringen, aber wichtigen Änderungen der Phasenzusammensetzungen, Stabilisatoranteile sowie Eigenspannungen und zeigen somit Zusammenhänge auf, die zu einer weiteren Optimierung von WDS beitragen. Empfehlenswert wären begleitende REM-Untersuchungen, um Änderungen des Gefüges zu beobachten und Zusammenhänge mit den Eigenspannungen aufzuzeigen.

## 9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Phasenzusammensetzungen und Eigenspannungen von thermisch gespritzten Wärmedämmschichten aus teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid mittels Röntgenbeugung untersucht. Das Ziel dieser Untersuchungen bestand darin, den Einfluß der Spritzparameter, der Eigenschaften des Spritzpulvers sowie verschiedener thermischer Behandlungen auf die Eigenspannungen und Phasenzusammensetzungen von WDS zu ermitteln und daraus Hinweise für eine weitere Optimierung der Lebensdauer abzuleiten.

Die gemessenen Phasenzusammensetzungen des Zirkoniumdioxids belegen, daß mit den ausgewählten Spritzparametern nahezu ausschließlich die erwünschte metastabile tetragonale  $t'$ -Phase mit einem ausreichend hohen  $Y_2O_3$ -Anteil eingestellt werden kann. Allerdings treten bereits während einer 18-stündigen thermischen Behandlungen bei  $650^\circ C$  signifikante Änderungen des Stabilisatoranteils auf, die auf eine partielle Transformation der  $Y_2O_3$ -reichen tetragonalen  $t'$ -Phase in die  $Y_2O_3$ -arme t-Phase hinweisen. Da sich dieser Effekt bei erhöhter Behandlungstemperatur ( $1100^\circ C$ ) und Zeit (24 Stunden) verstärkt, können großflächige martensitische Transformationen, die die Lebensdauer beeinträchtigen, im praktischen Betrieb nicht ausgeschlossen werden.

In den hier untersuchten Schichten wurden niedrige Druckeigenspannungen an den Oberflächen festgestellt. Dennoch führen Variationen der Spritzparameter und thermische Behandlungen zu nachweisbaren Eigenspannungsänderungen. Bei den durchgeführten thermischen Behandlungen nehmen die Druckeigenspannungen generell zu, wobei der Anstieg von Temperatur und Dauer der Behandlung sowie der Schichtdicke abhängt. Auch konnte ein Einfluß des Spritzpulvers nachgewiesen werden. Z. B. treten bei Verwendung poröser Spritzpartikel geringere Änderungen der Eigenspannung und des Stabilisatoranteils auf als bei massiven Partikeln. Dies wirkt sich positiv auf die Lebensdauer aus.

Bei Untersuchungen der Tiefenabhängigkeit im Ausgangszustand konnte experimentell nachgewiesen werden, daß die Druckeigenspannungen an der Oberfläche zur Haftschrift hin in Zugeigenspannungen übergehen. Dieser Verlauf wird durch die durchgeführte thermische Langzeitbehandlung stark verändert. Nahe und in der Haftschrift bilden sich hohe Druckeigenspannungen, wofür verschiedene, irreversible Prozesse (Kriechen, Fließen, Oxidation) verantwortlich gemacht werden. Parallel dazu kommt es zu einer signifikanten Erhöhung der Thermoschockbeständigkeit. Daher wird empfohlen, nach dem Spritzprozeß generell eine thermische Nachbehandlung mit langsamen Temperaturänderungen durchzuführen.

## 10 Literaturverzeichnis

---

- [1] Demaray, R.E. , J.W. Fairbanks, D.H. Boone. ASM 82-GT-264 (1982). zit. nach [2]
- [2] Steppe, P: Modellversuch zum Hochtemperatur-Oxidationsverhalten plasmagespritzter Wärmedämmschichtsysteme auf Flug-Gasturbinen-Schaufeln in Luft. Dissertation TU München (1991)
- [3] Crostack, H.-A., W. Bischoff, W. Jahnel: Zerstörungsfreie Prüfung beschichteter Flug-gasturbinen mit einem CS-Impulswirbelstromverfahren. Werkstofftag 1994, "Leichtbaustrukturen und leichte Bauteile", 11. Jahrestag der VDE-Gesellschaft Werkstofftechnik (1994), 09.-10.03.94, Duisburg
- [4] Crostack, H.-A., W. Bischoff, W. Jahnel, M. Maaß: Verbesserte Fehlerauflösung in thermischen Spritzschichten mit dem CS-Impulswirbelstromverfahren. Schweißen & Schneiden 4 [47] (1995), 278-287
- [5] Maaß, M., H.-A. Crostack, W. Bischoff, B. Nordhaus: Verbesserung der Beschreibung von Fehlern an beschichteten Bauteilen durch Einsatz eines CS-Impulswirbelstrom-Mikroskops. Thermische Spritzkonferenz 1996, 06. - 08.03.1996, Essen, DVS Düsseldorf (1996)
- [6] Crostack, H.-A., W.R. Fischer: Einsatz von Ultraschall in Verbindung mit holographischer Interferometrie zur zerstörungsfreien Prüfung thermisch gespritzter Schichten. Materialprüfung, Bd. 24, (1982), Nr. 2, 49-54
- [7] Schröder, F.D., H.-A. Crostack, E.H. Meyer, K.-J. Pohl: Non-destructive testing of coated components by holographic soundfield imaging. Proc. of the International Workshop on Plasma Jets in the Development of New Materials Technology (1990), VPS, International Science Publishers
- [8] Radtke, U., H.-A. Crostack, K.-J. Pohl: Berührungslose Prüfung von Beschichtungen mittels laserinduzierter Ultraschallanregung und holographischer Schallabbildung. VDEh-Tagung Werkstoffprüfung 191, 05. - 06.12.1991, Bad Nauheim, DVM (1991) 250, 227-34
- [9] Radtke, U., H.-A. Crostack, P. Peppler, E. Wünsch: Laserinduzierte Mikrothermographie - Ein innovatives zfP-Verfahren zur Prüfung von Beschichtungen. DGZfP-Tagung 1992, 27.-29.04.92, Fulda, Tagungsband (1992)
- [10] Miller, R.A.: Life modelling of thermal barrier coatings for aircraft gas turbine engines. Proc. of ASME 33rd Intern. Gas Turbine Conference, June 1988 (1988), 109-115
- [11] Wu, B.C., E. Chang, S.F. Chang, D. Tu: Degradation Mechanisms of ZrO<sub>2</sub>-8wt % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-22Cr-10Al-1Y Thermal Barrier Coatings. J. Am. Ceram. Soc., 72 [2] (1989), 212-218

- 
- [12] Thornton, J., N. Ryan, G. Stocks: The Production of Stresses in Thermal Barrier Coating Systems by High Temperature Oxidation. Proc. 7th Nat. Therm. Spray Conf. 20-24 June 1994, Boston, Massachusetts (1994), 633-638
- [13] Sheffler, K.D., D.K. Gupta: Current Status and Future Trend in Turbine Application of Thermal Barrier Coatings. ASME –Paper 88-GT-286 (1988)
- [14] Manning-Meier, S. , D. K. Gupta, K.,D. Sheffler: Ceramic Thermal Barrier Coatings for Commercial Gas Turbine Engines. JOM, March (1991), 50-53
- [15] Haefler, R.A.: Oberflächen- und Dünnschichttechnologie, Teil 1, Springer Verlag, Berlin (1987)
- [16] Vardelle, M., A. Vardelle, A.C. Leger, P. Fauchais: Dynamics of Splat Formation and Solidification in Thermal Spraying Processes, Proc. 7th National Spray Conf., 20 - 24 June 1994, Boston, Massachusetts (1994), 555-562
- [17] Borgerding, B., H.J. Sölter, E. Lugscheider & K. Simhan: Modelling of temperature gradients and stress-strain distribution during the plasma sprayed process. PMI, Vol. 24, No. 4 (1992), 240-245
- [18] Drozak, J.: Teilcheneigenschaften und Haftung beim thermischen Spritzen von Metall und Keramik. Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 Nr. 361, Düsseldorf: VDI-Verlag (1994)
- [19] Bianchi, L., F. Blein, P. Lucchese, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais: Effect of Particle Velocity and Substrate Temperature on Alumina and Zirconia Splat Formation. Proc. 7th National Thermal Spray Conf. 20-24 June 1994, Boston, Massachusetts, USA (1994), 569-574
- [20] Janet, S., F.J. Schmitt, A. Majdic: Herstellung und Eigenschaften von feuerfesten Teilen mit plasmagespritzten, sonderkeramischen Schutzschichten. Silicates Industrials 6 (1981), 113 - 123
- [21] DeMasi-Marcin, J.T., K.D. Sheffler, S. Bose: Mechanisms of Degradation and Failure in a Plasma-Deposited Thermal Barrier Coating. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol. 112 (1990), 521 - 526
- [22] Shinde, S.L., D.A. Olson, L.C. De Jonghe, R.A. Miller: Degradation Mechanism in Thermal-Barrier Coatings. Ceram. Eng. Sci. Proc., 7 [7 - 8] 1032 - 38 (1986) zit. nach [11]
- [23] Walter, M.E., Eigenmann, B.: The mechanical response of three EB-PVD thermal barrier coating microstructure. Mat. Sci. and Engineering A282 (2000), 49 - 58

- 
- [24] Miller, R.A., C.E. Lowell: Failure Mechanisms of thermal Barrier Coatings exposed to Elevated Temperatures. *Thin Solid Films* 95 (1982), 265 - 273
- [25] Fischer, U.: Beitrag zur Ermittlung des Einflusses dominanter Prozeßparameter auf die Eigenschaften atmosphärisch plasmagespritzter Wärmedämmschichten, Fortschrittsberichte VDI Reihe 5, Nr. 171, Dissertation Uni Dortmund, VDI-Verlag Düsseldorf (1989)
- [26] Steffens, H.-D., Z. Babiak, U. Fischer: Einfluß der Porosität auf die Eigenschaften thermisch gespritzter Wärmedämmschichten. SFB Hochschulkolloquium 30.11.-1.12.1989, Dortmund (1989), S. 4-1 - 4-24
- [27] Steffens, H.-D: Entwicklung von optimierten Wärmedämmschicht-Systemen für den Einsatz in Flugturbinen. Abschlußbericht 1993, Förderkennzeichen 03K 1709 0
- [28] Sturhahn, H.H., W. Dawihl, G. Thamerus: Anwendungsmöglichkeiten und Werkstoffeigenschaften von Zirkoniumdioxid-Sintererzeugnissen. *Ber. Dt. Keram. Ges.* 52, Nr. 3 (1975), 59 - 62
- [29] Scott, H.G.: Phase relationships in the zirconia-yttria system. *J. Mat. Sci.* 10 (1975), 1527 - 1535
- [30] Teufer, G.: The crystal structure of tetragonal  $ZrO_2$ . *Acta. Cryst.* 15 (1962), 1187
- [31] Stevens, R.: Zirconia and zirconia Ceramic. Magnesium Elektron publication No. 113, Magnesium Elektron Ltd, 2nd edition (1986)
- [32] Aldebert, P., J.-P. Traverse: Structure and Ionic Mobility of Zirconia at High Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1), (1985) 34-40
- [33] Agethen, R., E. Lugscheider, I. Kvernes: Plasmaspritzen (APS, VPS) von TBC-Systemen für Verbrennungskraftmaschinen. VDI-Bericht Nr. 1600 (1988)
- [34] Miller, R.A., J.L. Smialek, R.G. Garlick: Phase stability in plasmasprayed partially stabilized zirconia-yttria. in: *Advances in Ceramics Vol. 3, Science and Technology of Zirconia I*, eds.: A.H. Heuer, L.W. Hobbs, The American Ceramics Society, Columbus, OH (1982), 241 - 253
- [35] Reckziegel, A.: Eigenschaften und Anwendungen von Hochleistungskeramik aus Zirkoniumdioxid. *cfi/Ber. DKG* 63 (1986) Nr. 7/8, 378 - 385
- [36] Suhr, D.S., T.E. Mitchell u. R.J. Keller: Microstructure and durability of zirconia thermal barrier coatings. *Advances in ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II*, eds.: N. Claussen, M. Rühle & A.H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, OH (1984), 503-517

- 
- [37] Ingel, R.P., D. Lewis, B.A. Bender & R.W. Rice: Physical, Microstructural and Thermomechanical Properties of ZrO<sub>2</sub> Single Crystals. in: Adv. in ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, eds.: N. Claussen, M. Rühle & A.H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1984), 408-414
- [38] Gupta, T.K., F.F. Lange, J.H. Bechtold: Effect of stress induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase. J. Mat. Sci. 13 (1978), 1464-1470
- [39] Gupta, T.K., J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadoff, B.R. Rossing: Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. J. Mat. Sci. 12 (1977), 2421-2426
- [40] Jue, J.F., A. V. Virkar: Fabrication, Microstructural Characterization and Mechanical Properties of Polycrystalline t'-Zirconia. J. Am. Ceram. Soc. 73 [12] (1990), 3650-57
- [41] Manning-Meier, S., D. Gupta: The Evolution of Thermal Barrier Coatings in Gas Turbine Engine Application. ASME-Paper 92-GT-203 (1992)
- [42] Subbarao, E.C.: Zirconia - an overview. Adv. in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia I, eds.: A.H. Heuer, L.W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, OH (1982), 1-23
- [43] McPherson, R.: A Review of Microstructure and Properties of Plasmasprayed Ceramic Coating. Surface and Coatings Technology, 39/40 (1989), 173-181
- [44] McDonald, G., R.C. Hendicks: Effect of thermal cycling on ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thermal Barrier Coatings. Thin Solid Films, 73 (1980), 497-498
- [45] Lu, J., J.F. Flavenot: The Residual Stress Distribution and Microstructure Studies in Advanced Coating Materials. in: Surface Modification Technologie III, ed.: T.S. Sudarshan and D.G. Bhat. The Minerals, Metals & Materials Society (1990), 101-113
- [46] Boch, P., P. Fauchais, B. Rogeaux, M. Vardelle: Plasma-Sprayed Zirconia Coatings. in Adv. of Ceramics, Vol.12, Science and Technology of Zirconia II, eds.: N. Claussen, M. Rühle & A.H. Heuer. The American Ceramic Society (1984), 488-502
- [47] Shi, K., Z. Qian, M. Zhuang: Microstructure and Properties of Sprayed Ceramic Coating. J. Am. Ceram. Soc., Vol. 71 [11] (1988), 924-929
- [48] Hobbs, M.K., H. Reiter: Residual Stresses in ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings. Proc. NTSC, 14-17 September 1987, Orlando, Florida, USA (1987), 285-290

- 
- [49] Hancock, P.: Degradation Processes for Ceramic Coatings, in: Advanced materials research and developments for transport, Ceramic Coatings for Heat Engines, 1985, IX Nov. 26th - 28th 1985 Strasbourg (France), eds.: I. Kvernes, W.J.G. Bunk, J.G. Wurm (1985), 163-179
- [50] R.J. Bratton & S.K. Lau: Zirconia thermal barrier coatings. Adv. in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia I, eds.: A.H. Heuer, L.W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, OH (1981), 503-517
- [51] Garvie, R.C., R.H. Hannink, R.T. Pascoe: Ceramic steel. Nature, Vol 258, Dec. 25 (1975), 703-304
- [52] Anderson, C.A., T.K. Gupta: Phase stability and transformation toughening in zirconia. Adv. in Ceramics, Vol.3, Science and Technology of Zirconia I, eds.: A. H. Heuer, L.W. Hobbs, The American Ceramics Society, Columbus, OH (1981), 184-210
- [53] Valentine, P.G., R.D. Maier: Microstructure and mechanical properties of bulk and plasma-sprayed  $Y_2O_3$ -partially stabilized zirconia. NASA Contractor Report 165126, (1980)
- [54] Katachaturyan, A.G.: Theory of structural Transformation in Solids, J.Wiley and Sons, New York, N.Y (1983)
- [55] Lagerlöf, K.P.D., V. Lanteri, A.H. Heuer. On precipitate morphology in  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  and  $FeTiO_3$  matrices. Tailoring Multiphase and Composite Ceramics, Materials Science Research, Plenum Press, N.Y., Vol. 20 (1986), 239-258,
- [56] Kriven, W.M.: Displacive Transformation Mechanisms in Zirconia Ceramics and other Non-Metals. Tailoring Multiphase and Composite Ceramics, Materials Science Research, Plenum Press, N.Y., Vol. 20 (1986), 223-237
- [57] Lange, F.F.: Transformation toughening - Part 1. J. Mat. Sci. 117 (1982), 225-234
- [58] Claussen, N.: Microstructural design of zirconia-toughened ceramics (ZTC). in Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia II, Vol.12, eds.: N. Claussen, M. Rühle & A.H. Heuer. The American Ceramic Society, Columbus, OH (1984), 325-351
- [59] Evans, A.G., D.B. Marshall & N.H. Burlingame: Transformation toughening in ceramics. in: Advances in Ceramics, Vol.3, Science and Technology of Zirconia I, eds.: A.H. Heuer & L.W. Hobbs. The American Ceramic Society, Columbus, OH (1981), 202-216
- [60] Brandon, J.R., R. Taylor: Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings Part I +II, Surface and Coatings Technology, 46 (1991), 75-90

- 
- [61] Miller, R.A., R.G. Garlik, J.L. Smialek: Phase Distribution in Plasma-sprayed Zirconia-Yttria. *Ceramic Bulletin*, Vol. 62, No. 12 (1983), 1355-1358
- [62] Lanteri, V., A.H. Heuer & T.E. Mitchell: Tetragonal Phase in the system  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ . *Science and Technology of Zirconia II*, Vol. 12, eds.: N. Claussen, M. Rühle, A. Heuer. The American Ceramic Society, Columbus, OH (1984), 118-130
- [63] Rühle, M., B. Kraus, A. Strecker, D. Waidelich: In-Situ Observations of stress-induced Phase Transformations in  $ZrO_2$ -Containing Ceramics. *Adv. In Ceramics, Science and Technology of Zirconia II*, Vol 12; eds.: N. Claussen, M. Rühle, A. Heuer. The American. Ceramic Society, Columbus, OH (1984), 256-275
- [64] H. Schubert, N. Claussen, M Rühle: Preparation of  $Y_2O_3$ -stabilized tetragonal  $ZrO_2$  Polycrystals (Y-TZP) from different powders. *Adv. of Ceramics*, Vol. 12, eds.: N. Claussen, M. Rühle & A.H. Heuer. *Science and Technology of Zirconia II*, The American Ceramic Society, Columbus, OH (1984), 766-773
- [65] Stubican, V.S., G. S. Corman, J. R. Hellmann, G. Senft: Phase relationships in some  $ZrO_2$  systems. in *Adv. of Ceramics, Science and Technology of Zirconia II*, Vol.12, eds.: N. Claussen, M. Rühle & A.H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, OH (1984), 96-106
- [66] Macherauch, E., H. Wohlfahrt, U. Wolfstieg: Zur zweckmäßigen Definition von Eigenspannungen. *HTM* 28 (1973), 201-211
- [67] Levine, S.R., R.A. Miller, M.A. Gedwill: Thermal Barrier Coatings Research at NASA, Lewis, Paper presented at the 2nd Conf. on Adv. Materials for Alternative-Fuel-Capable Heat Engines, Monterey Aug. 24.-28., California (1981)
- [68] Steffens, H.-D., Z. Babiak, U. Fischer: Influence of residual and thermal stresses on the thermal shock resistance of  $ZrO_2$  $7Y_2O_3$  thermal barrier coatings. 2nd Intern. Conf. on Surface Engineering, Stratford-upon-Avo, 15-18 June, Paper 41, The Welding Insitute, Abington Hall, Abington, Cambridge (1987), 41-1 - 41-11
- [69] Cosack, T.: *Information von Motoren und Turbinen Union*, München
- [70] Borgerding, B., H. J. Sölter, E. Lugscheider, K. Simhan: Modelling of Temperature Gradients and Stress-Strain Distributions during the Plasma Spraying Process. *PMI*, Vol. 24, no. 4 (1992), 240-245
- [71] Steffens, H.-D., Gramlich, M.R.: Systemanalyse Schichten, Abschlußbericht zum Vorhaben Nr. 475, "Analytische und experimentelle Beschreibung von Versagenskriterien für Schichtsysteme am Beispiel von Wärmedämmschichten", (AIF-Nr. 8257). Referateheft der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V., Heft 587 (1995)

- 
- [72] Gramlich, M.R.: Beitrag zur Simulation des Versagensverhaltens thermisch gespritzter Wärmedämmschichten mittels der Finite Elemente Methode. Berichte aus der Werkstofftechnik, D 290 (Dissertation Universität Dortmund), Shaker Verlag, Aachen (1997)
- [73] Borom, M.P., C.A. Johnson: Thermomechanical behavior and phase relationships of plasma-sprayed zirconia coatings. Surface & Coatings Techn., 54/55 (1992), 45-52
- [74] Thornton, J., N. Ryan, G. Stocks: The Production of Stresses in Thermal Barrier Coating Systems by High Temperature Oxidation. Proc. 7<sup>th</sup> Nat. Thermal Spray Conf. 20.24 June 1994, ed.: Berndt, C. C.& S. Sampath, Boston, Massachusetts, USA, ASM International (1994), 633-638
- [75] Hoel, R.H., P. Pantucek, I. Kvernes: Plasma Sprayed ZrO<sub>2</sub> Thick Thermal Barrier Coating. Materials and Manufacturing Processes, 6(1), (1991), 117-124
- [76] Glocker, R.: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Springer Verlag Berlin (1971)
- [77] Hauk, V., Macherauch, E. (Hrsg.): Eigenspannungen und Lastspannungen (HTM Beiheft). Carl Hanser Verlag München, Wien (1982)
- [78] Richter, H.: Röntgenografische Eigenspannungsmessungen an plasmagespritzten Wärmedämmschichten aus Zirkoniumdioxid vor und nach thermischer und mechanischer Beanspruchung. Mat.-wiss. u. Werkstofftechnik, 24 (1993), 183-189
- [79] Tripton, A.A.: The effect of HVOF sprayed Coatings on the Elevated Temperature High cycle fatigue Behaviour of a Martensitic Stainless Steel, Proc. 8th Nat. Therm. Spray Conf., 11 - 15 Sept. 1995, Houston, Texas, USA (1995), 463-468
- [80] Zhuang, H., T. Zhang: A Study of the Residual Stresses in a ZrO<sub>2</sub>+8% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings. Proc. of 2<sup>nd</sup> Plasma-Technik Symposium, Vol. 3 (1991), 311-318
- [81] Schmackers, T., W. Reimers, H.U. Baron, T. Cosack: Residual Stresses in Zirconia Thermal Barrier Coatings due to Strongly Inhomogeneous Temperature Distributions. Proc. of 16<sup>th</sup> Liege conference part III, Materials for advanced power engineering (1998), 1647-1656
- [82] H.-A. Crostack, U. Selvadurai: Characterization of Phase Composition and residual Stresses in Thermal Barrier Coatings. Proc. on High Performance Materials in Engine Technology of the 8<sup>th</sup> CIMTEC-World Ceramic Congress, Florence, Italy, 4-28 June 1994, P. Vincenzini (ed.), Techna Srl. (1995), 455-462

- 
- [83] Selvadurai, U., W. Reimers, G. Eckold: Phase- and Stress Analysis of plasmasprayed ZrO<sub>2</sub>-Coatings. Proc. of Conference on Residual Stresses, Darmstadt April 1990, DGM (1991), 149-154
- [84] Scardi, P., Leoni, M., Bertini, L., Bertamini, L., Cernuschi, F.: Strain gradients in plasma-sprayed zirconia thermal barrier coatings. Surface and Coatings Technology, Elsevier Science S.A.108 - 109 (1998), 93-98
- [85] Reimers, W., et al.: The use of high-energy synchrotron diffraction for residual stress analyses. J. Mat.Sci. letters 18 (1999), 581-583
- [86] Macherauch, E., P. Müller: Das  $\sin^2\psi$ -Verfahren der röntgenographischen Spannungsmessung. Z. angew. Physik 13 (1961), 305-312
- [87] Faninger, G.:  $\Omega$ -Diffraktometer. HTM 31 (1976), 16-18
- [88] Wolfstieg, U.:  $\Psi$ -Diffraktometer. HTM 31 (1976), 19-22
- [89] Prümmer, H.W & W. Pfeiffer-Vollmar: Advanced Ceramics - Determination of Surface Stresses of High Temperature Ceramic Materials. Interceram 4 (1986), 48-50
- [90] Hauk, V.: mündliche Mitteilung bei einer AWT-Sitzung
- [91] Eigenmann, B., E. Macherauch: Röntgenographische Untersuchungen von Spannungszuständen in Werkstoffen – Teil II. Mat.-wiss. U. Werkstofftech. 26 (1995), 199-216
- [92] Ke-Shun Shi, Zeng-Ying Aian, Min-Sie Zhuang: Microstructure and Properties of Sprayed Ceramic Coating. J. Am. Ceram. Soc. 71 [11] (1988), 924-929
- [93] Tobe, S., H. Misawa, K. Akita & G. Fujiawa: Strain Analysis by X-ray Diffraction Technique and Lamella Structure of APPS and LPPS Coatings, Proc. of the 13th. Int. Therm. Spray Conf. & Exposition, Orlando, Florida, USA, 28 May - 5 June (1992), 1005-1010
- [94] Kuroda, S., T. Fukushima, S. Kitahara: Significance of the Quenching Stress in Cohesion and Adhesion of Thermally Sprayed Coatings. Proc. of the 13th Intern. Thermal Spray Conf. & Exposition, Orlando, Florida, USA, 28 May -5 June (1992), 903-909
- [95] Ruppertsberg, H., I. Detemple: Selbstkonsistente Berechnung von  $\sigma_{ij}(z)$ -Feldern ( $i,j = x,y,z$ ) aus Ergebnissen von Beugungsexperimenten. Vortrag auf dem Fachausschuß "Eigenspannungen" der AWT, Berlin, 24. - 25. Okt. 1990

- 
- [96] Hauk, V., G. Vaessen: Auswertung nichtlinearer Gitterdehnungsverteilungen. In: Eigenspannungen und Lastspannungen (HTM Beiheft 1982). Hrsg.: V. Hauk, E. Macherauch, Carl Hanser Verlag München, Wien (1982), 38-48
- [97] Dölle, H., V. Hauk: Röntgenographische Spannungsermittlung für Eigenspannungssysteme allgemeiner Orientierung. HTM 31(1976), 158-168
- [98] Makino, Y, N. Iwamoto: Instability of As-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia. Transactions of JWRI, Vol.17, No. 2 (1988), 81-87
- [99] Pfeiffer-Vollmar, W.: mündliche Aussage. Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, Freiburg
- [100] Moore, M.G., W.P. Evans: Mathematical Correction for Stress in Removed Layers in X-Ray Diffraction Residual Stress Analysis. SEA Transactions Vol. 66 (1958), 340-345
- [101] Finke, S.: Versuchsanleitungen zum Anfänger-Praktikum in Physik. Wulff-Verlag, Dortmund (1990)
- [102] Noyan I.C., J.B. Cohan: Residual Stress. Springer Verlag, New York (1987)
- [103] Steffens, H.-D., R. Kaczmarek: Eigenschaften thermisch gespritzter Faserverbundwerkstoffe, SFB Hochschulkolloquium 30.11. - 1.12.1989, Dortmund (1989), 5-1 - 5-13
- [104] Miller, R.A., W.J. Brindley, G. Goedjen, R. Tiwari, D. Mess: The effect of silica on the life of a zirconia-yttria thermal barrier coating. Proc. 7th National Thermal Spray Conference 20-24 June 1994, Boston, Massachusetts (1994), 49-54
- [105] G.M. Ingo: Origin of Darkening in 8 wt % Yttria-Zirconia Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, J. Am. Ceram. Soc. 74, [2], (1991), 381-386
- [106] R. W. Rice: Comment on "Black Color in Partially Stabilized Zirconia". J. Am. Ceram. Soc., 74 [7] (1991), 1745-1746
- [107] Moya, J.S., R. Moreno, J. Requena & J. Soria: Black Color in Partially Stabilized Zirconia. J. Am. Ceram. Soc. 71 [11] (1988), C-479 - C-480
- [108] J. Soria, J.S. Moya: Reply to "Comment on `Black Color in Partially Stabilized Zirconia`". J. Am. Ceram. Soc., 74 [7], (1991), 1747-1748
- [109] Babiak, Z.: mündliche Information. Lehrstuhl für Werkstofftechnologie der Universität Dortmund

- 
- [110] Haussühl, S.: Kristallstrukturbestimmung. Taschentext 65, Weinheim: Physik-Verlag, Weinheim: Verlag Chemie (1979)
- [111] International Tables for X-Ray Crystallography. The International Union for Crystallography, The Knoch Press, Birmingham, England (1974)
- [112] Cosack, T., W. Hinreiner: Schichtpräparation und -charakterisierung, Thermische Spritzkonferenz 1993, Aachen 3.-5.3.1993, DVS Düsseldorf (1993), 123-127
- [113] Gramlich, M.: mündliche Aussage. Lehrstuhl für Werkstofftechnologie der Universität Dortmund
- [114] Hunger, H.-J.: Ausgewählte Untersuchungsverfahren in der Metallkunde. VEB deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1983)
- [115] Gramlich, M.: mündliche Aussage. Lehrstuhl für Werkstofftechnologie der Universität Dortmund
- [116] Lelait, L., S. Alperine, C. Diot, M. Mevrel: Thermal Barrier Coatings: Microstructural Investigation after Annealing. Materials Science and Engineering, A121 (1989), 475-482
- [117] Babiak, Z.: mündliche Aussage. Lehrstuhl für Werkstofftechnologie der Universität Dortmund
- [118] Cosack, T., W. Wei: Technical Report MTU München, MTUM-B94-F00 016, Final Report for the COST 501-II WP7, D10 Project, Munich, 6/94

---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Name: Ursula Sita Selvadurai-Laßl  
Geboren: 2. April 1962 in Trincomalee / Sri Lanka  
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder (Luisa, geboren am 21. Mai 1996 und Johanna, geboren 25. März 1999)

## Schulischer Werdegang:

1968 – 1970                      Grundschulen in Ebenhausen und Lenggries (Oberbayern)  
1970 – 1972                      Grundschule in Köln  
1972 – 1981                      Friedrich-Wilhelm-Gymnasium in Köln  
22.06.1981                      Abschluß: allgemeine Hochschulreife

## Studium:

1981 - 1987                      Studium der Fachrichtung Mineralogie an der Universität zu Köln  
7.1985                              Praktikum am Institut für Werkstoff-Forschung der DFVLR (heute: DLR) Köln: Mikrostrukturelle Analysen von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schlickerproben  
4.1986 – 4.1987                      Diplomarbeit im Auftrag der Fa. G. COLLARDIN GmbH, Köln: im Bereich des Korrosionsschutzes mit dem Thema „Über den Einbau von Mangan in Hopeit und Phosphophyllit“  
17.12.1987                      Abschluß als Diplom-Mineralogin

## Berufliche Tätigkeiten:

02.1988 – 06.1995                      Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Qualitätswesen der Universität Dortmund (Prof. Dr.-Ing. H.-A. Crostack)  
11.1995 – 05.1996  
05.1996 – 09.2002                      Mutter und Hausfrau sowie Doktorandin bei Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-A. Crostack  
13.09.2002                      mündliche Doktorprüfung