

# Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von MCrAlY-Schichten im Wärmedämmschichtsystem

Von der Fakultät für Maschinenwesen  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung  
des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

*Patrick Majerus*

Aus

Wiltz, Luxemburg

Berichter: apl. Prof. Dr.rer.nat. Florian Schubert  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Lorenz Singheiser

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Juli 2003

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.



## **Abstract**

### **New procedures to analyse the deformation behaviour and damage evolution of MCrAlY-coatings in the thermal barrier coating system**

by Patrick Majerus

Thermal barrier coatings applied to thermally highly loaded areas of land-based gas turbines represent a promising tool to increase efficiency and to reduce emissions in the conventional electric power production. A basic requirement to achieve reliable use of thermal barrier coatings is an improved understanding of deformation and damage within the coating system and of the respective influencing factors. The present work is concerned with the application of new experimental procedures to a thermal barrier coating system, composed of an APS- or EB-PVD-TBC (partially stabilised Zirconia) and a VPS bond coat (48,3% Ni, 21,1% Co, 17,1% Cr, 12,6% Al, 0,61% Y, 0,4% Hf) on the single crystal alloy CMSX-4.

The creep properties within the coating system of the MCrAlY bond coat have been investigated using a double shear creep testing assembly, especially developed for thermal barrier coatings. Parameters to describe primary and secondary creep for the temperature range 750°C - 1050°C were acquired on specimens before and after annealing at 1050°C. The influence of temperature and creep deformation on the microstructure was additionally evaluated. Based on these results, a set of data describing the deformation behaviour of the MCrAlY coating was established to be used in finite element models.

Accompanying three and four point bending tests, a combination of two non-destructive diagnostic procedures, acoustic emission analysis and optical in-situ observations by CCD camera, was used to study mechanically induced damage evolution of the coating system. Time and location of crack initiation, as well as crack propagation path up to macroscopic failure could be assigned for tensile and compression loading at both, room temperature and 950°C. In addition some of the specimens have been annealed over 300 hours at 1050°C prior to testing. Critical strain values were determined in correlation to the damage evolution.

A TMF testing device was build up, designed to simulate the service loading of turbine blades in the lab as a superposition of cyclic thermal and cyclic mechanical loads. The progressive method of Pulse Thermography has been used to detect hidden delamination cracks within the TBC. To design the experimental simulation, a dwell time at high temperature was integrated into the thermomechanical cycle, which led to an activation of oxidation processes at the interface. This was shown to be a necessary requirement in order to simulate the failure type of the TBC system, known from gas turbines.



## Kurzfassung

### Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von MCrAlY-Schichten im Wärmedämmschichtsystem

von Patrick Majerus

Eine fortschrittliche Nutzung von Wärmedämmschichten in den thermisch hochbelasteten Bereichen von stationären Gasturbinen verspricht weitere Effizienzsteigerungen und Schadstoffreduktionen in der konventionellen Energieversorgung. Grundvoraussetzung für einen zuverlässigen Einsatz der Schichten ist ein verbessertes Verständnis der Verformungs- und Schädigungsprozesse innerhalb des Schichtsystems und der Einflussgrößen auf Schädigung und Versagen. Zur Untersuchung der Verformung und Schädigung fanden in der vorliegenden Arbeit neue experimentelle Verfahren an einem Wärmedämmschichtsystem, bestehend aus einer APS-, respektive EB-PVD-TBC (7-8 Gew.% yttrium-teilstabilisiertes Zirkondioxid) und einer VPS-Haftvermittlerschicht (48,3% Ni, 21,1% Co, 17,1% Cr, 12,6% Al, 0,61% Y, 0,4% Hf) auf dem einkristallinen Turbinenschaufelwerkstoff CMSX-4, Anwendung.

Mit einer speziell für Wärmedämmschichtsysteme konzipierten Scherversuchs-Apparatur wurden die Kriech Eigenschaften der Haftvermittlerschicht im Verbund untersucht. Im Temperaturbereich 750°C bis 1050°C wurden Parameter zur Beschreibung des primären und sekundären Kriechens vor und nach einer Auslagerung bei 1050°C ermittelt und die Veränderungen im Gefüge in Abhängigkeit der Versuchstemperatur und der Gesamtverformung dargestellt. Die gewonnenen Erkenntnisse sind genutzt worden, um einen Datensatz aufzustellen, mit dessen Hilfe das Verformungsverhalten der MCrAlY-Schicht in einem FE-Programm modelliert werden kann.

Die Kombination von zwei zerstörungsfreien Schädigungsdiagnostikmethoden, Schallemissionsanalyse und optische in-situ Beobachtung mittels Kamera, diente bei Biegeversuchen zur Analyse der mechanisch induzierten Schädigung im Schichtsystem. Sowohl unter Zug als auch unter Druckbelastung wurde der Schädigungsbeginn sowie Rissentstehungsort und Rissverlauf bis zum makroskopischen Versagen, für Raumtemperatur und 950°C, dargestellt. Mit dem Schädigungsverlauf korrelierte kritische Dehnungswerte sind an Proben im Ausgangszustand und nach Auslagerung bei 1050°C bestimmt worden.

Um die Beanspruchung einer Gasturbinenschaufel möglichst realistisch als Überlagerung von zyklisch-thermischer und zyklisch-mechanischer Belastung im Labor zu simulieren, wurde ein Versuchstand für thermomechanische Ermüdungsbelastung aufgebaut. Für die frühzeitige Erkennung von verborgenen Ablösungen wurde die fortschrittliche Methode der Impuls-Thermografie angewendet. Im Experiment zeigte sich, daß insbesondere eine Haltezeit bei hohen Temperaturen während des thermomechanischen Ermüdungszyklusses und die damit verbundene Aktivierung der Grenzflächen-Oxidation eine notwendige Voraussetzung für die experimentelle Simulation der in der Gasturbine beobachteten Schädigung darstellt.

## **Danksagung**

Ich möchte mich bei Prof. Dr. F. Schubert und Prof. Dr. L. Singheiser für die gute Unterstützung und die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit zu erstellen.

Besonders möchte ich Herrn Dr. Herzog für die wissenschaftliche Begleitung der Arbeit und die anregenden Diskussionen danken.

Für die gute Zusammenarbeit gilt mein Dank allen Kollegen der Arbeitsgruppe "Neue Halle", insbesondere Herrn B. Werner und Herrn H. Reiners. Für die gute wissenschaftliche und technische Unterstützung bei meinen Arbeiten im Keramiklabor möchte ich mich bei Dr. R.W. Steinbrech und Herrn J. Mönch bedanken. Des weiteren gilt mein Dank den Mitarbeitern der Metallographie.

Meinen Bürokollegen Jürgen Klabbers und Simon Heckmann möchte ich für die angenehme Zusammenarbeit ausdrücklich danken.

Weiterhin danke ich Dr. R. Vaßen und Dr. U. Schultz für die Herstellung der Schichten und Dr. F. Pschenitzka für die E-Modul Messungen an der Haftvermittlerschicht.

Nicht zuletzt danke ich meiner Freundin Teresa für die Unterstützung und das Verständnis während der Anfertigung dieser Arbeit.

## Formelzeichen und Abkürzungen

$\alpha, \alpha_{th}$	Thermischer Ausdehnungskoeffizient [1/K]
$\alpha$	Tangentialer Modul
$\delta$	Wegsignal (Scherversuch, Biegeversuch)
$\varepsilon$	Dehnung
$\varepsilon_{mech}, \varepsilon_m$	Mechanische Dehnung
$\varepsilon_{th}$	Thermische Dehnung
$\varepsilon_{tot}$	Gesamtdehnung
$\varepsilon_{TBC}$	Gesamtdehnung der TBC
$\dot{\varepsilon}$	Dehnrage
$\gamma$	Scherung
$\dot{\gamma}$	Scherrate
$\dot{\gamma}_{el}$	elastische Scherrate
$\dot{\gamma}_{inel.}$	inelastische Scherrate
$\dot{\gamma}_{tot}$	Gesamtscherrate
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
$\rho$	Poissonzahl
$\tau$	Scherspannung
$\tau_0$	Anfangs-Scherspannung für Relaxation
$\tau_R$	Untere Scherspannung für Relaxation
$\nu$	Querkontraktionszahl
$\nu_b$	Biegeanteil
$\nu_s$	Scheranteil
$\sigma$	Spannung [MPa]
$\zeta$	Setzweg
A	Koeffizient der Norton-Gleichung [MPa <sup>-n</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$A_N$	Koeffizient der Norton-Gleichung [MPa <sup>-n</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$A_{Zug}$	Koeffizient der Norton-Gleichung [MPa <sup>-n</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
AE	Schallemission ( <u>A</u> coustic <u>E</u> mission)
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen ( <u>A</u> ir- <u>P</u> lasma- <u>S</u> praying)
at.%	Atomprozent
BC	Haftvermittlerschicht ( <u>B</u> ond- <u>C</u> oat)
CVD	<u>C</u> hemical <u>V</u> apour <u>D</u> eposition
d	Korngröße
$d_{BC}$	Dicke der Haftvermittlerschicht (Scherprobe)
DBTT	Spröd-Duktil-Bruchübergang ( <u>D</u> uctile- <u>B</u> rittle- <u>T</u> ransition- <u>T</u> emperature)
E	E-Modul
EB-PVD	<u>E</u> lektron- <u>B</u> eam- <u>P</u> hysical- <u>V</u> apour- <u>D</u> eposition
F	Kraft
G	Schubmodul
$h_{BC}$	Dicke der Haftvermittlerschicht (Biegeprobe)
$h_{Sub.}$	Höhe des Substrats (Biegeprobe)

## Formelzeichen und Abkürzungen

---

l	Abstand von Auflagern im Biegeversuch
$L_0$	Messlänge (TMF-Probe)
$\Delta L$	Änderung der Messlänge (TMF-Probe)
$L'_0$	Korrigierte Bezugslänge (TMF-Probe)
H	Höhe der Scherprobe
HCF	<u>H</u> igh- <u>C</u> ycle- <u>F</u> atigue
HVOF	<u>H</u> igh- <u>V</u> elocity- <u>O</u> xid <u>f</u> uel
IP	<u>I</u> n- <u>P</u> hase
IR	Infrarot
k	Koeffizient der Dehnrates des primären Kriechbereichs [ $s^{-1}$ ]
kfz	Kubisch Flächenzentriert
krz	Kubisch Raumzentriert
$K_{1C}$	Bruchmechanischer Kennwert
L	Länge der Scherprobe
LCF	<u>L</u> ow- <u>C</u> ycle- <u>F</u> atigue
m	Dehnungsgeschwindigkeitsexponent
n	Norton Spannungsexponent
N	Zyklenzahl
OOP	<u>O</u> ut- <u>O</u> f- <u>P</u> hase
PS	Plasmaspritzen
$\dot{q}$	Wärmefluss [ $W/m^2$ ]
Q	Aktivierungsenergie der Verformung [ $kJ/mol$ ]
R	Allgemeine Gaskonstante: 8,31451 [ $J/mol \cdot K$ ]
$R_M$	Bruchdehnung
$R_{p0,2}$	Streckgrenze
RE	Reaktive Elemente
RT	Raumtemperatur
s	Zeitexponent der Dehnrates des primären Kriechbereichs
$t_{rel.}$	Relaxationszeit
T	Absolute Temperatur [ $K$ ]
$T_M$	Schmelztemperatur
TBC	Wärmedämmschicht ( <u>T</u> hermal- <u>B</u> arrier- <u>C</u> oating)
TEM	<u>T</u> ransmissions- <u>E</u> lektronen- <u>M</u> ikroskopie
TGO	<u>T</u> hermally- <u>G</u> rown- <u>O</u> xide
TMF	<u>T</u> hermal- <u>M</u> echanical- <u>F</u> atigue
VPS	<u>V</u> akuum <u>P</u> lasma <u>S</u> pritzen
wt.%	Gewichtsprozent

## Inhaltsverzeichnis

<b>KAPITEL 1: EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>KAPITEL 2: SCHRIFTTUMSÜBERSICHT</b> .....	<b>7</b>
2.1 WÄRMEDÄMMSCHICHTSYSTEM.....	7
2.1.1 <i>Vorbemerkung</i> .....	7
2.1.2 <i>Der einkristalline Substratwerkstoff CMSX-4</i> .....	7
2.1.3 <i>Beschichtungsverfahren</i> .....	9
2.1.4 <i>Keramischer Werkstoff</i> .....	10
2.1.5 <i>Eigenschaften von Wärmedämmschichten</i> .....	11
2.2 HAFTVERMITTLERSCHICHTEN.....	13
2.2.1 <i>Allgemeine Anforderungen</i> .....	13
2.2.2 <i>MCrAlY-Schichten</i> .....	15
2.2.3 <i>Diffusionsschichten</i> .....	18
2.2.4 <i>Einfluss der Temperatur auf das Gefüge</i> .....	19
2.2.5 <i>Physikalische und mechanische Eigenschaften von Haftvermittlerschichten</i> .....	22
2.2.6 <i>Zeitabhängige Verformung von Haftvermittlerschichten</i> .....	27
2.2.7 <i>Einfluss der Haftvermittlerschicht auf die Schädigung von TBC-Systemen</i> .....	31
2.2.8 <i>Eigenschaften der Phasen von Haftvermittlerschichten</i> .....	33
2.3 VERSAGEN DES WÄRMEDÄMMSCHICHTSYSTEMS IM LABORVERSUCH.....	36
2.3.1 <i>Vorbemerkung</i> .....	36
2.3.2 <i>Oxidationsversuche</i> .....	37
2.3.3 <i>Mechanische Versuche</i> .....	39
2.3.4 <i>Versuche mit Temperaturgradient</i> .....	42
2.4 THERMISCH-MECHANISCHE ERMÜDUNG.....	43
2.4.1 <i>Beurteilung von Versuchen zur Simulation der Belastungsbedingungen in der Gasturbine</i> .....	43
2.4.2 <i>Versuchskonzept</i> .....	44
2.4.3 <i>Einstellen der Probertemperatur</i> .....	46
2.4.4 <i>Versagen unter thermomechanischer Belastung</i> .....	47
<b>KAPITEL 3: VERSUCHSBESCHREIBUNG UND ERGEBNISSE</b> .....	<b>51</b>
3.1 SCHICHTSYSTEM.....	51
3.1.1 <i>Werkstoffauswahl und Herstellung</i> .....	51
3.1.2 <i>Mikrostruktur der Haftvermittlerschicht</i> .....	53
3.2 SPEZIELLE ANALYSEMETHODEN.....	58
3.2.1 <i>Bestimmung von Phasenanteilen in der Haftvermittlerschicht</i> .....	58
3.2.2 <i>Schallemission</i> .....	59
3.2.3 <i>Thermografie</i> .....	61
3.3 SCHERVERSUCHE.....	61
3.3.1 <i>Entwicklung und Aufbau der Versuchsapparatur</i> .....	61
3.3.2 <i>Herstellung der Proben</i> .....	64
3.3.3 <i>Vorversuche</i> .....	65
3.3.4 <i>Auswertungsverfahren und Versuchsdurchführung</i> .....	69

# Inhaltsverzeichnis

---

3.3.5	<i>Ergebnisse</i> .....	72
3.3.6	<i>Untersuchung der mikrostrukturellen Änderungen im <math>\gamma</math>, <math>\beta</math>-Mischgefüge nach der Verformung</i>	83
3.3.7	<i>Quantitative Auswertung der Ergebnisse</i> .....	87
3.4	<b>BIEGEVERSUCHE ZUR SCHÄDIGUNGSANALYSE DES SCHICHTSYSTEMS</b> .....	93
3.4.1	<i>Versuchsbeschreibung</i> .....	93
3.4.2	<i>Bestimmung der Dehnung aus der Durchbiegung</i> .....	95
3.4.3	<i>Bruchverhalten der Haftvermittlerschicht</i> .....	97
3.4.4	<i>Analyse der Schädigung mit Hilfe von Schallemission und in-situ Kamerabeobachtungen. ....</i>	102
3.4.5	<i>Beginn der Schädigung in der Wärmedämmschicht</i> .....	105
3.4.6	<i>Schichtversagen – Delamination</i> .....	109
3.4.7	<i>Rissverläufe</i> .....	111
3.5	<b>ANISOTHERME DEHNWECHSELVERSUCHE</b> .....	115
3.5.1	<i>Entwicklung der Versuchsanordnung</i> .....	115
3.5.2	<i>Versuchsdurchführung</i> .....	118
3.5.3	<i>Ergebnisse</i> .....	120
<b>KAPITEL 4: DISKUSSION</b> .....		<b>127</b>
4.1	<b>VERFORMUNGSVERHALTEN DER HAFTVERMITTLERSCHICHT</b> .....	127
4.1.1	<i>Datensatz für die Formulierung der Verformung</i> .....	127
4.1.2	<i>Bewertung der Ergebnisse aus den Scherversuchen</i> .....	130
4.2	<b>SCHÄDIGUNG IM BIEGEVERSUCH</b> .....	133
4.3	<b>SCHÄDIGUNG IM TMF-VERSUCH</b> .....	135
<b>KAPITEL 5: ZUSAMMENFASSUNG</b> .....		<b>139</b>
<b>KAPITEL 6: LITERATURVERZEICHNIS</b> .....		<b>143</b>

## Kapitel 1: Einleitung und Zielsetzung

Weltweit wird der Verbrauch an Primärenergieträgern in den kommenden Jahren weiter steigen. Allein für die Bereitstellung von elektrischem Strom wird ein Leistungsangebot von 5000 GW bis zum Jahr 2030 neu installiert werden müssen. Davon entfallen über 60% auf die Schwellenländer [CaF02]. Nur durch Bereitstellung von sicheren, wirtschaftlich effizienten und allgemein verfügbaren Energieumwandlungsanlagen, wie z.B. fossil befeuerten konventionellen Kraftwerke, kann diesen Forderungen nachgekommen werden. Gleichzeitig muß jedoch, laut Kyoto-Protokoll von 1997, der CO<sub>2</sub>-Ausstoß pro produzierter Kilowattstunde elektrischer Leistung deutlich reduziert werden. Als kurz bis mittelfristig technisch realisierbare Verbesserungen sind weitere Effizienzsteigerungen der Anlagen vorgesehen, bei einer relativ stärkeren Berücksichtigung von reinem Erdgas als Primärenergieträger (Abbildung 1.1). Erdgas bietet als Energieträger den Vorteil, dass bei gleicher Energiefreisetzung nur 70% des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes im Vergleich zu Steinkohleverbrennung und 90% im Vergleich mit Erdölbefuerung verursacht werden [MaF02]. Dies spricht für eine konsequente Weiterentwicklung von stationären Gasturbinen und dem kombinierten Gas-Dampf-Prozess zur weiteren Wirkungsgradsteigerung.

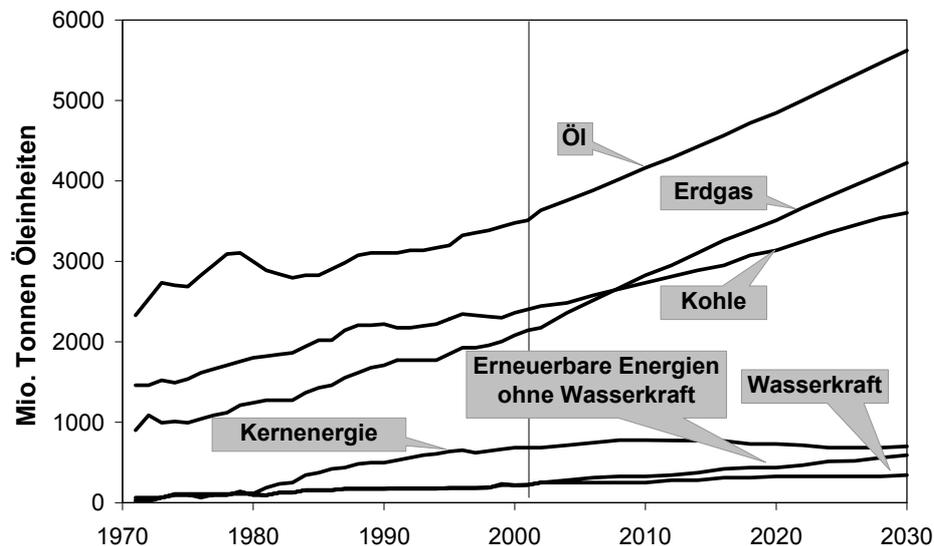


Abbildung 1.1: Weltweite Erfordernisse von Primärenergieträgern der vergangenen 30 Jahre und Voraussage bis 2030 in Mio. Tonnen Öleinheiten [CaF02].

Der erste Einsatz einer Gasturbine zur Stromerzeugung geht zurück bis 1939, aber es dauerte bis in die 1970er Jahre bis die erste 50 MW Industrie-Gasturbine eingesetzt wurde.

Erst 1985 konnte zum ersten Mal die Effizienz eines großen Dampfkraftwerks mit dem Einsatz einer Gasturbine in einem Kombi-Kraftwerk überboten werden. Gleichzeitig führten Verbesserungen der Aerodynamik und Steigerungen der Durchflussraten zu höheren Leistungen und somit zu geringeren Kraftwerkskosten, bezogen auf die installierte Leistung. Moderne Gasturbinen, wie beispielsweise in Abbildung 1.2 dargestellt, stellen eine elektrische Leistung von bis zu 300 MW bereit und erzielen in Kombination mit einer Dampfturbine maximale Gesamtwirkungsgrade bis nahe 58% [BeB00].

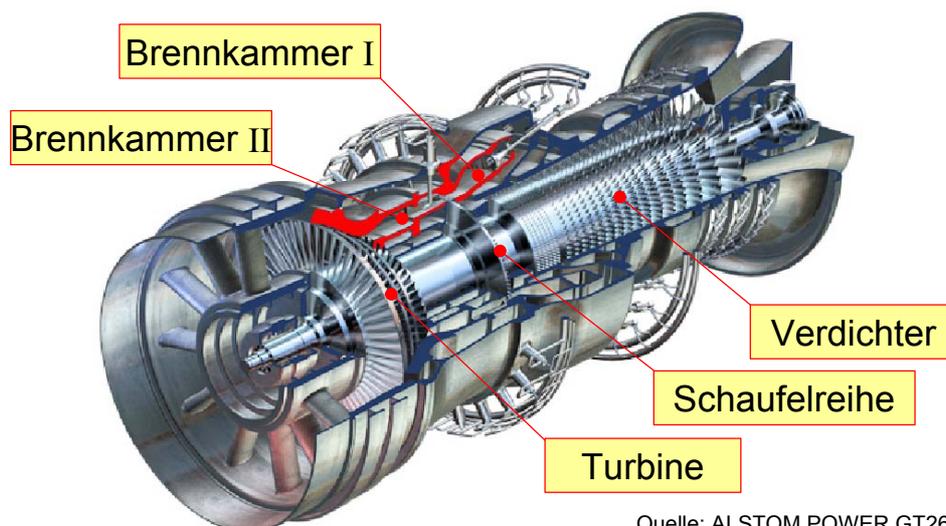


Abbildung 1.2: Stationäre Gasturbine mit Zweistufen-Ringbrennkammer (rot eingefärbt) und 268 MW nomineller elektrischer Leistung.

Möglichst umweltverträgliche Energieumwandlung erfordert weitere Effizienzsteigerungen von Gasturbinen. Dies ist eng mit einer Erhöhung der Gaseintrittstemperaturen verknüpft. Den höchsten Temperaturen sind die Wand der Brennkammer(n) und die ersten Leit- und Laufschaufelreihen ausgesetzt. Da eine Erhöhung von 20°C Materialtemperatur eine Reduktion um die Hälfte der zulässigen Betriebsdauer bedeutet, sind hohe Anforderungen an die Materialentwicklung gestellt. Etwa 4°C Temperatursteigerung pro Jahr konnte über die schrittweise Weiterentwicklung von neuen Superlegierungen und Einführung der gerichteten und einkristallinen Erstarrung in den letzten 25 Jahren erzielt werden [SoF99]. Einkristalline Superlegierungen werden heute überwiegend für die ersten Laufschaufelreihen eingesetzt. Da die Möglichkeiten zur weiteren Verbesserung der Superlegierungen weitgehend ausgeschöpft sind, und weitere Entwicklungen von neuen Hochtemperaturlegierungen, wie z.B. intermetallische Legierungen oder Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe, in überschaubarer Zukunft nicht technologisch realisiert werden können, beruhen die heutigen Lösungsansätze weitgehend auf einer Verbesserung der Kühltechnologien, sowie dem Einsatz von Beschichtungen zum Korrosionsschutz und zur Wärmedämmung. Erfolgreiches thermisches Isolieren der hochbelasteten Teile in den heißen Bereichen einer Gasturbine mit Hilfe von dünnen Wärmedämmschichten (TBCs) bewirkt die in Abbildung 1.3 schematisch dargestellten Wärme Flüsse und Temperaturgradienten. Dies kann folgende Vorteile mit sich bringen:

- Erhöhung der Gaseintrittstemperaturen und somit Steigerungen des Wirkungsgrades.
- Reduktion von Komponentenkühlung, was gleichzeitig Einsparungen im Primärenergieverbrauch bewirken kann.
- Weniger komplexe Anordnung von Kühlbohrungen kann die Herstellungskosten senken.
- Begrenzung der Komponententemperatur erhöht die Einsatzdauer (Reduktion von Kriechen und Ermüdung).
- Reduzierung von Temperaturgradienten und -transienten in den lastabtragenden Strukturwerkstoffen, d.h. weniger thermomechanische Ermüdung

Die meisten heute eingesetzten Wärmedämmschichtsysteme bestehen aus einem Zweischichtsystem, das sich aus einer Korrosionsschutz- und Haftvermittlerschicht (BC; Bond Coat) und einer keramischen Wärmedämmschicht (TBC; Thermal Barrier Coating) zusammensetzt. Die Haftvermittlerschichten übernehmen eine Doppelfunktion, indem sie den Oxidationsschutz gewährleisten und für eine gute Anbindung der keramischen Wärmedämmschicht an das Substrat sorgen. Zu technischen Anwendungen kommen MCrAlY-Schichten (M = Ni, Co, Fe) oder Diffusionschichten (z.B.: PtAl).

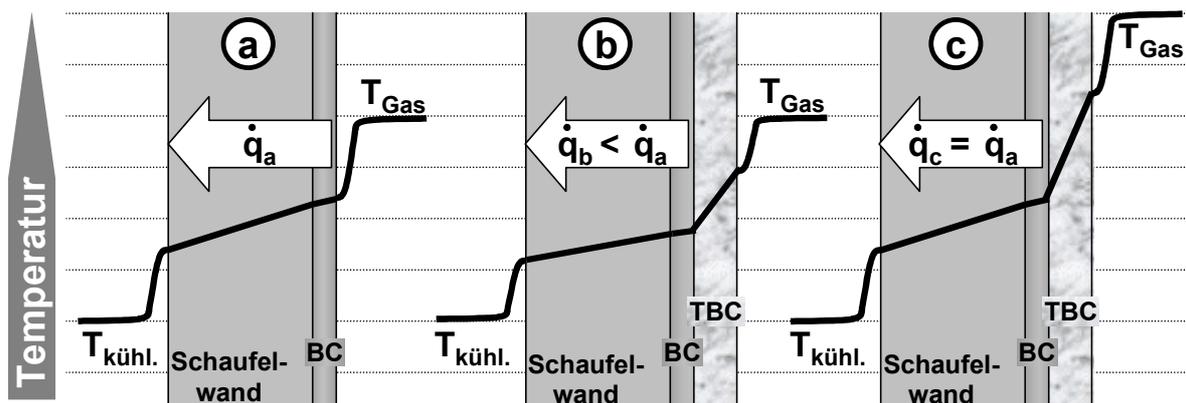


Abbildung 1.3: Prinzipielle Wirkungsweise von wärmedämmenden Schichten. a) Wärmefluss  $\dot{q}_a$  durch eine innengekühlte Schaufelwand mit Oxidationsschutzschicht ohne Wärmedämmschicht. b) Reduktion der Kühlung bei gleichzeitigem Senken der mittleren Substrattemperatur. c) Erhöhung der Gaseintrittstemperatur bei unveränderter Kühlung und Substrattemperatur.

Auf Zirkonoxid basierende Wärmedämmschichten werden seit etwas mehr als 20 Jahren weltweit entwickelt und untersucht [ArV99]. Zirkonoxid hat einen für Keramiken hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, nahe dem Niveau von Metallen, und war somit idealer Kandidat [BaP00]. Aufgrund von unerwünschten Phasenumwandlungen wird undotiertes Zirkonoxid allerdings nicht verwendet. Durch Vorgaben der Flugturbinen-Hersteller gab es eine rasche Entwicklung hin zu dotiertem Zirkonoxid, das mit einem  $Y_2O_3$ -Gehalt von 6 bis 8 Gewichtsprozent teilstabilisiert wird, da diese chemische Zusammensetzung den Widerstand gegen Ermüdung und eine hohe thermische Stabilität

---

vereint. Für die Anbindung der keramischen Schichten an den Substratwerkstoff sind weiterhin Korrosionsschutzschichten verwendet worden, deren Funktion um die Haftvermittlung erweitert wurde. Für das Aufbringen der keramischen Wärmedämmschichten werden zwei Beschichtungsverfahren eingesetzt: Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) und physikalisches Aufdampfen, wobei das Material mit einem Elektronenstrahl aufgeschmolzen wird (EB-PVD). Über die Wahl der Parameter beim Beschichten wird die Mikro- und Defektstruktur der TBC eingestellt und somit das mechanische Verhalten und die Wärmeleitfähigkeit mitbestimmt.

Im Gasturbinenbereich werden typischerweise Temperaturgradienten von 40°C bis 140°C über 300 bis 500µm dicke TBC-Schichten eingestellt [ThM00], im Antrieb von Raketen werden bis zu 1000°C erreicht [LyB98]. Auf den Laufschaufeln können jedoch nur sehr dünne Schichten eingesetzt werden, da das zusätzliche Gewicht über die hohen Umlaufgeschwindigkeiten die Schaufeln mit Zugkräften belastet [SoF99].

Generell nutzen die Hersteller von Gasturbinen Wärmedämmschichtsysteme zur Zeit lediglich zum Einsparen von Kühlluft bei gleichzeitiger Reduktion der mittleren Substrattemperatur (Abbildung 1.3). Weitere Effizienzsteigerungen werden nur durch eine konsequente Erhöhung der Gaseintrittstemperatur erreicht. Eine Erhöhung der Gaseintrittstemperatur, weit oberhalb der Schmelztemperatur des Substrates, fordert von den Wärmedämmschichten, dass sie in einem hohen Grad auf längere Betriebszeit zuverlässig ihre Aufgabe erfüllen. Vorzeitig lokales Versagen oder gar Abplatzen der keramischen Schicht könnte zu einem partiellen Schmelzen des Substratwerkstoffes und somit kompletten Versagen des Bauteils führen.

Um das Werkstoffpotential besser auszunutzen, müssen die Schichten konsequent in das Design der Komponenten eingebunden werden. Dies hat dazu geführt, dass verstärkt in Richtung besseres Verständnis der Schädigungsprozesse in Verbindung mit Modellansätzen zum Beschreiben derselben geforscht wurde. Zum einen sollen somit verbesserte Schichten entwickelt werden, zum anderen sind die Turbinenhersteller stark daran interessiert, zuverlässige Auslegungskriterien für ihre Bauteile zu entwickeln.

Zur Zeit sind die Versagensmechanismen von TBC-Systemen noch nicht ausreichend verstanden, und es gibt seitens der Hersteller nur wenig Erfahrung, welche Einflüsse bei Temperatursteigerungen in der Gasturbine zu berücksichtigen sind [WoD02]. Auch sind theoretische Konzepte zur Vorhersage der ertragbaren Einsatzdauer noch nicht ausgereift. Wichtige Informationen, wie der Einfluss der Prozessparameter und der Belastungsgeschichte auf die Eigenschaften der beteiligten Schichten, stehen bisher nur ungenügend zur Verfügung. Um das hohe Werkstoffpotential von TBCs langfristig auszuschöpfen, müssen die unterschiedlichen Aspekte der Belastungsbedingungen mit den Verformungs- und Versagensmechanismen verknüpft werden. Dies beinhaltet zunächst ein tiefgreifendes Verständnis der Eigenschaften der einzelnen Schichten und Grenzflächen im Verbund. Daneben muss über sinnvolle Simulationsversuche nachgedacht werden, um die gewonnenen Erkenntnisse oder erstellten Modelle an realitätsnahen Belastungssituationen zu überprüfen.

Für den Spannungszustand an der Metall-Keramik-Grenzfläche spielen die Unterschiede der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der plastischen Verformbarkeit, sowie das Kriech- und Spannungsrelaxationsverhalten der einzelnen Schichten eine bedeutende Rolle.

---

Der Einfluss auf die Spannungsverteilung ist jedoch nur vereinzelt untersucht [z.B.: KeG00] und nur unzureichend verstanden worden. So ist zum Beispiel nicht bekannt, ob sich ein kriechfester oder leicht verformbarer Werkstoff besser als Haftvermittlerschicht eignet [NaD01]. In der Vergangenheit sind mehrere Arbeiten zu den mechanischen Eigenschaften von Korrosionsschutzschichten an Proben aus dicken freistehenden Auftragschichten publiziert worden. Dabei ist nicht näher auf die Verformungsmechanismen oder den Einfluss des Gefüges eingegangen worden. Gerade im Verbund zeigt das Gefüge jedoch eine starke Abhängigkeit von Prozessparametern. Auch nach längeren Wärmebehandlungen ändert sich die chemische Zusammensetzung und das Gefüge aufgrund von Diffusionsprozessen an den Grenzflächen.

In der vorliegenden Arbeit sollen bestehende Verfahren für Analysen im Bereich der Wärmedämmschichtsysteme weiterentwickelt, und neue Methoden eingeführt werden, um von experimenteller Seite zu einem verbesserten Verständnis der Prozesse innerhalb des Schichtsystems und der Einflussgrößen auf Schädigung und Versagen zu gelangen. Für die Untersuchungen werden sowohl ein Schichtsystem mit APS-, als auch mit EB-PVD-Wärmedämmschicht herangezogen.

Zunächst soll eine Versuchsanordnung entwickelt werden, die es erlaubt, die Kriecheigenschaften der MCrAlY-Schicht im Verbund zu untersuchen. Wichtige Punkte sind dabei die Ausarbeitung der experimentellen Vorgehensweise, das Aufstellen einer geeigneten Auswertungsmethodik und die Prüfung der Reproduzierbarkeit von Ergebnissen. Außerdem ist der lokale Beitrag unterschiedlicher Gefügebereiche zur Gesamtverformung in der Schicht und an den Grenzflächen zu klären. Dabei muss es weiterhin möglich sein, die Veränderungen in der Gefügemorphologie, die während der Hochtemperaturexposition im Betrieb aufgrund von Interdiffusionsprozessen stattfinden, zu erfassen und zu bewerten. Diese Versuche dienen zur Ableitung von Parametern, welche die Kriechverformung beschreiben.

In weiteren Versuchen soll der Einfluss von mechanischen Dehnungen auf die Schädigung der Schichtsysteme ermittelt und gegenüber oxidations- und ermüdungsgesteuerter Schädigung abgegrenzt werden. Dabei sind Entstehungsort und Konfiguration der Risse genau so wichtig, wie dehnungsbezogener Schädigungsbeginn und Versagen. Die Studie der Schädigungsevolution erfolgt mit den in-situ Methoden, Schallemission und optischer Aufzeichnung von Digitalbildern, in Verbindung mit ausführlichen, metallografischen Nachuntersuchungen. Als Variationsparameter werden Zug-, Druckbelastung, Verformungsrate, Versuchstemperatur, Grenzflächenrauigkeit und der Einfluss der Vorauslagerung an zwei verschiedenen Schichtsystemen untersucht. Alle vorgenannten Untersuchungen sollen Grundlagen für das Verständnis der Schädigungsverläufe und ihrer jeweiligen Einflussgrößen, sowie zur Entwicklung von Lebensdauermodellen liefern.

Zusätzlich soll ein Versuchsstand zur thermomechanischen Ermüdung aufgebaut werden, der das Belastungszenario von Gasturbinenschaufeln und das Versagen von Wärmedämmschichten möglichst realistisch nachbildet. Die Belastung soll dabei so ausgelegt werden, dass das Versagen von den Schichten ausgeht und Versagen des Substrates einleiten könnte. Die Belastungsparameter sollen über weite Bereiche variabel eingestellt werden können, um einzelne Einflüsse gezielt zu untersuchen. Für die

Detektierung der Schädigung in der Schicht soll die Analyse mittels Thermografie durchgeführt werden.

## Kapitel 2: Schrifttumsübersicht

### 2.1 Wärmedämmschichtsystem

#### 2.1.1 Vorbemerkung

Grundsätzlicher Aufbau, Wirkungsweise und Anwendung von Wärmedämmschichtsystemen wurden bereits in der Einleitung kurz beschrieben. Im folgenden wird zunächst der in dieser Arbeit verwendete Substratwerkstoff vorgestellt. Im Anschluss daran werden die beiden wichtigen Beschichtungsverfahren, Plasmaspritzen (PS) und Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD), der keramische Werkstoff, sowie die, durch das Beschichten eingestellten, Eigenschaften der Wärmedämmschichten kurz behandelt. Der Haftvermittlerschicht wird ein gesonderter Unterpunkt gewidmet.

#### 2.1.2 Der einkristalline Substratwerkstoff CMSX-4

Um die Versagensmechanismen von Wärmedämmschichtsystemen zu untersuchen, hat die Wahl des Substratwerkstoffes zunächst eine untergeordnete Bedeutung. Dies heißt jedoch nicht, dass der Substrateinfluß vernachlässigt werden kann. Gerade Interdiffusionsprozesse haben starke Auswirkung auf die Haftvermittlerschicht. Auch E-Modul, thermische Ausdehnung und Wärmeleitfähigkeit beeinflussen direkt die Spannungssituation in den Schichten. Schließlich hängen die in den beschichteten Turbinenschaufeln zu ertragenden Dehnungen im Betrieb nicht zuletzt von dem Verformungswiderstand des Substratwerkstoffes ab. Demnach sind für die Beurteilung des Gesamtsystems viskoplastische Verformungen, Ermüdung und Bruchverhalten zu berücksichtigen.

Ni	Co	Cr	Al	Ti	Mo	Hf	W	Ta	Re	C
60	9,7	6,5	5,6	1,04	0,60	0,11	6,4	6,5	2,9	0,001

Tabelle 2.1: Chemische Zusammensetzung von CMSX-4 in Gewichtsprozent [DaD02]

CMSX-4 ist eine bei den hochbeanspruchten Laufschaufeln der ersten Reihen in großen stationären Gasturbinen häufig eingesetzte Legierung. Die ausgezeichneten Kriecheigenschaften dieser Superlegierung beruhen auf der Mikrostruktur, bestehend aus einem hohen Volumengehalt (70-75%) an kohärenten würfelförmigen  $\gamma'$ -Ausscheidungen in einer  $\gamma$ -Matrix. Die Legierungszusätze mit hoher Ordnungszahl Mo, W und Re befinden sich

bevorzugt in der  $\gamma$ -Matrix und bewirken eine Erhöhung der Gitterkonstante relativ zur  $\gamma'$ -Phase und somit eine negative Gitterfehlpassung. Im Ausgangszustand (Abbildung 2.1, rechts) sind würfelförmige  $\gamma'$ -Teilchen mit mittlerer Seitenlänge von etwa  $0,5 \mu\text{m}$ , regelmäßig verteilt. Die  $\gamma$ -Kanäle zwischen den Ausscheidungen sind ca.  $0,05 \mu\text{m}$  breit [NeS00]. Die chemische Zusammensetzung (Tabelle 2.1) ist allein auf Festigkeitssteigerung und Kriechwiderstand ausgelegt. Daher bietet das Material keinen ausreichenden Oxidationsschutz bei hohen Temperaturen und muss, selbst im Einsatz ohne Wärmedämmschicht, oberflächenbehandelt oder beschichtet werden.

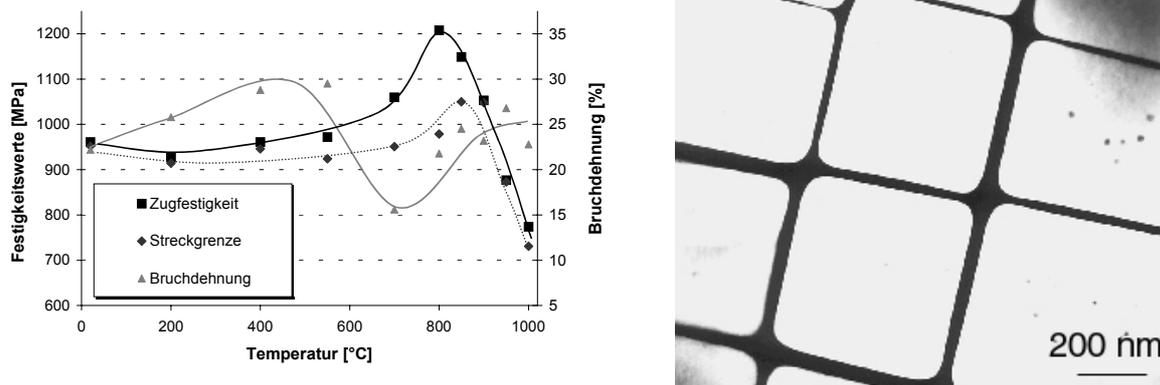


Abbildung 2.1: Links: Temperaturabhängige Werte von Zugfestigkeit, Streckgrenze und thermischer Ausdehnung in  $\langle 001 \rangle$ -Orientierung [ScF00, HeW99]. Rechts:  $\gamma, \gamma'$ -Gefüge in der  $\langle 100 \rangle$ -Ebene (TEM dark field) [NeS99].

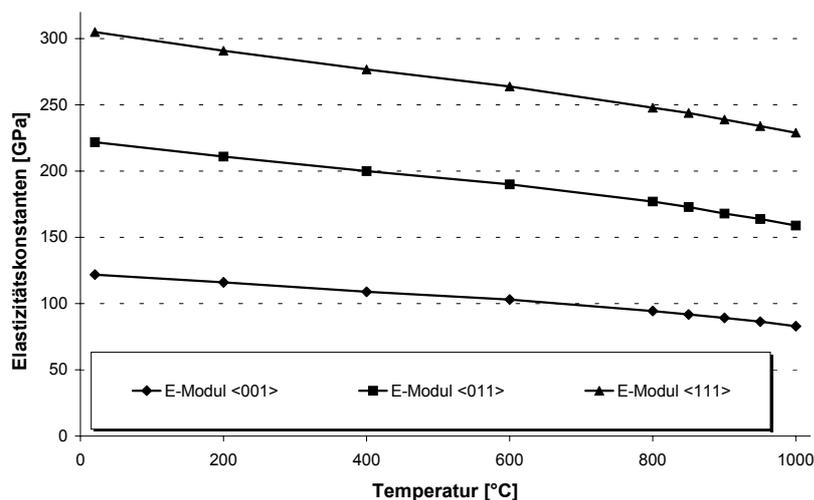


Abbildung 2.2: Temperatur- und kristallorientierungsabhängiger E-Modul von CMSX-4 im Ausgangszustand [IntDS].

In Abbildung 2.1 (links) und Abbildung 2.2 sind einige Eigenschaften von CMSX-4 dargestellt. Die Festigkeits- und Ausdehnungswerte beziehen sich auf die  $\langle 001 \rangle$ -Orientierung bei einer Verformungsrate von  $10^{-3}$  1/s. Die thermische Ausdehnung ändert

sich nur unwesentlich mit der Kristallorientierung. Dem gegenüber zeigen die elastischen Kenngrößen die stark ausgeprägte Anisotropie der einkristallinen Legierung.

Zeitabhängige Verformung oberhalb 850°C bewirkt eine Veränderung der  $\gamma'$ -Morphologie (Floßbildung). Dieses Phänomen, in Verbindung mit den damit veränderten Kriecheigenschaften, ist Teil von intensiven, experimentellen und theoretischen Untersuchungen [ScF00a, MaN99, MuH00, BiH99].

### 2.1.3 Beschichtungsverfahren

Für die Herstellung von Wärmedämmschichtsystemen werden überwiegend Plasmaspritzen und physikalisches Aufdampfen eingesetzt. Die Beschreibung der Verfahren bezieht sich im Folgenden hauptsächlich auf die TBC-Beschichtung. MCrAlY-Schichten werden nach den gleichen Verfahren hergestellt, mit dem Unterschied, dass der Beschichtungsprozess unter Niederdruck- oder Vakuumbedingungen ausgeführt wird, um Oxidationsvorgänge während der Beschichtung zu vermeiden. Außerdem sollen die MCrAlY-Schichten möglichst porenfrei sein. Als eine Verfahrensvariante der thermischen Spritzverfahren, bietet die Plasmaspritztechnik das vermutlich größte Anwendungspotenzial. Der Grund dafür liegt in der unbeschränkten Einsatzfähigkeit verschiedenster Werkstoffe, sowie deren flexible Kombinationsfähigkeit. Des Weiteren lassen sich große Schichtdicken erreichen und über eine gezielte Einstellung der Porosität und Defektstruktur werden äußerst niedrige Wärmeleitfähigkeiten erzielt. Die Vorteile des, aufgrund von geringen Abscheideraten, deutlich teureren, EB-PVD-Verfahrens liegen in der besseren Thermoshock- und Zyklierbeständigkeit der Schichten aufgrund ihrer kolumnaren Struktur [LuE96] und in der glatteren, aerodynamisch günstigeren Oberflächentopographie. Zusätzlich weisen die Schichten eine höhere Erosionsbeständigkeit auf [ErU00].

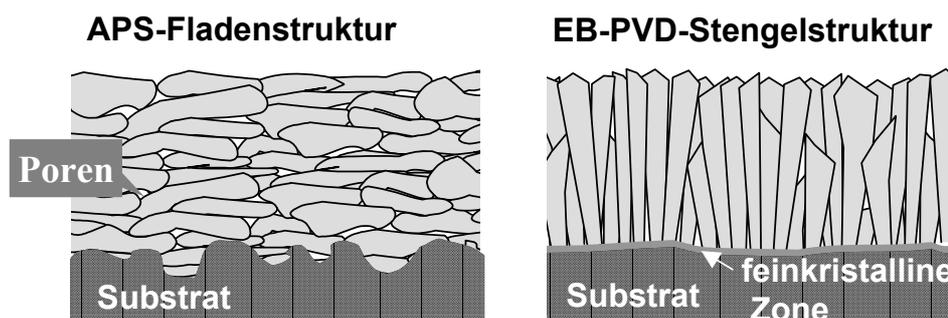


Abbildung 2.3: Schematischer Schichtaufbau einer APS- (links) und einer EP-PVD-Schicht (rechts).

Bei dem Plasmaspritzverfahren wird ein Plasmagas, meist aus Wasserstoff, Stickstoff, Argon oder Helium, in einem Lichtbogen ionisiert [WoD98]. Ein Trägergas, häufig Argon, bringt den pulverförmigen Spritzwerkstoff in einen Plasmastrahl ein, wo die Partikel bei Temperaturen über 4000°C, je nach Größe, vollständig oder zum Teil schmelzen. Die Schmelzpartikel werden dann auf die vorbereitete Oberfläche des Grundwerkstoffes mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 400 bis 600 m/s geschleudert [GrH98]. Auf dem

---

Substrat finden eine schnelle Abkühlung ( $10^6$  bis  $10^7$  K/s) und Erstarrung statt, so dass die nachfolgenden Schmelztröpfchen wieder auf erstarrtem Material landen. Die gespritzte Schicht haftet auf dem Substrat durch eine mechanische Verklammerung. Aus diesem Grund ist die Rauigkeit des Substrats ein wichtiger Parameter für das Schichtverhalten [BIG01].

Plasmagespritzte Schichten weisen eine fladenförmige Struktur auf (Abbildung 2.3, links). Diese entsteht, wenn im Plasmastrahl aufgeschmolzene Partikel auf das Substrat treffen und dabei flachgedrückt werden. Die einzelnen Fladen haben eine laterale Ausdehnung von 20  $\mu\text{m}$  bis über 100  $\mu\text{m}$  und eine Dicke von 1  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$ . Sie bestehen aus Körnern mit kolumnarer Struktur, die einen Durchmesser von etwa 0,5  $\mu\text{m}$  haben, und weisen ein Netzwerk von Mikrorissen (intralamellare Risse) auf. Diese Risse entstehen wenn die Fladen von der Erstarrungstemperatur auf Raumtemperatur abkühlen und die thermische Kontraktion durch das darunter liegende Material behindert ist. Zwischen den einzelnen Fladen befinden sich Poren und Risse (interlamellare Risse), die überwiegend parallel zur Substratoberfläche verlaufen [ThG97].

Bei dem Elektronenstrahlverdampfen wird ein hochenergetischer, feinfokussierter Elektronenstrahl von bis zu mehreren 100 kW Leistung genutzt, um durch Absorption der Energie Materie von einem sogenannten Ingot zu erwärmen, zum schmelzen und zum verdampfen zu bringen [PeM96]. Über dem Schmelzbad bildet sich entsprechend der Temperatur eine Dampf Wolke. Die Schmelzbadtemperatur liegt im Falle des Zirkonoxids bei rund 3500-4500°C. Die Dampfpartikel kondensieren auf allen Flächen, die kälter sind als die Dampfquelle, also neben dem gewünschten Substrat auch auf der Kammerauskleidung. Die letzte und für die Schichtausbildung entscheidende Phase der Gasteilchenbewegung ist die Kondensation auf dem Substrat. Diese auf den verschiedenen Diffusionsarten basierenden Kristallisationsvorgänge werden durch verschiedene Prozessparameter beeinflusst. Bei dem hier betrachteten Zirkonoxid ergibt sich aufgrund der Stabilisierung mit Yttriumoxid nur eine Abhängigkeit der Morphologie von der Substrattemperatur und dem Druck [LeU01, KrT99]. Die Textur wird über eine Rotation des Substrates und die dadurch entstehenden Abschattungseffekte beeinflusst [LuE96].

Die kolumnare Struktur der EB-PVD-Schicht bildet sich jedoch nicht homogen über der gesamten Schichtdicke aus. Im Grenzflächenbereich zum Substrat weisen die Schichten eine wenige Mikrometer dicke, feinkristalline, dichte Zone auf, die infolge der Auswahl hinsichtlich des Wachstums besonders bevorzugter kristalliner Orientierung entsteht. Daran schließt sich eine weitere relativ dichte Zone geringer (2-5 $\mu\text{m}$ ) an, in welcher sich die endgültige Textur ausbildet. Die restliche Schichtdicke wird durch die stengelartige Struktur geringer Dichte bestimmt [OeM01].

#### 2.1.4 Keramischer Werkstoff

Heute, am häufigsten in Gasturbinen eingesetzte, keramische Wärmedämmschichten basieren auf Zirkondioxid ( $\text{ZrO}_2$ ). Die Vorteile liegen in der geringen Wärmeleitfähigkeit und einem, für Keramiken hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Reines  $\text{ZrO}_2$  besitzt bei Raumtemperatur eine Kristallstruktur mit monokliner Symmetrie. Als Mineral ist es mit dieser Struktur zu finden und wird als Baddeleyit bezeichnet [CaB92]. Bei höheren Temperaturen existieren auch noch eine tetragonale und eine kubische Phase, die beim

Übergang aus der Schmelze nacheinander entstehen [ChR86]. Die martensitische Transformation von der tetragonalen in die monokline Phase ist mit einer Volumenzunahme von 3-5% verbunden. Durch Einlagerung von Legierungszusätzen (z.B. MgO, CaO,  $Y_2O_3$  sowie einige Oxide der seltenen Erden) kann die kubische Phase bis Raumtemperatur stabilisiert und die martensitische Umwandlung somit verhindert werden. Geringere Mengen an Legierungszusätzen stabilisieren die tetragonale Phase vollständig oder teilweise [CaB92].

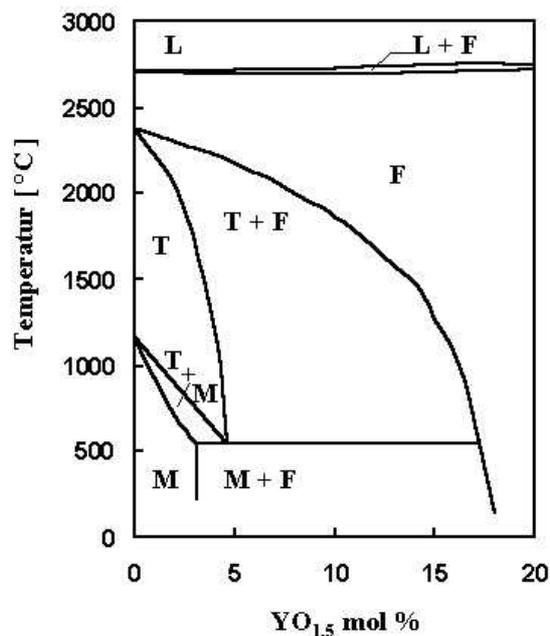


Abbildung 2.4: Phasendiagramm des  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  Systems. Flüssig (L), kubische (F), tetragonale (T) und monokline (M) Phase [ScG75].

Die Behinderung der martensitischen Umwandlung von tetragonalem in monoklines  $ZrO_2$  wird in Wärmedämmschichten durch  $Y_2O_3$  erreicht (Abbildung 2.4). Obwohl die vollstabilisierte (ganz ohne t-m-Umwandlung) Legierungszusammensetzung auf den ersten Blick vorteilhaft erscheint, wird teilstabilisiertes Zirkonium (6-8 Gew.%  $Y_2O_3$ ) als Werkstoff für Wärmedämmschichten bevorzugt. Beim Abschrecken im Beschichtungsprozess bildet sich aus der kubischen Phase eine metastabile  $t'$ -Phase mit höherem  $Y_2O_3$ -Gehalt [HaP92]. Diese Phase bleibt, einmal gebildet, bis  $1200^\circ C$  nahezu stabil und besitzt eine hohe Festigkeit, Bruchzähigkeit und Thermoschockbeständigkeit [CaD01, HeA84].

### 2.1.5 Eigenschaften von Wärmedämmschichten

Um eine möglichst gute Wärmedämmung zu erzielen, werden geringe Wärmeleitfähigkeiten von Wärmedämmschichten gefordert. Dichtes (reines)  $ZrO_2$  hat eine Wärmeleitfähigkeit von etwa  $2,5 \text{ W/mK}$ , die durch die Mikro- und Defektstruktur bei APS-Schichten auf etwa  $0,75 \text{ W/mK}$  und bei EB-PVD immerhin noch auf etwa  $1,6 \text{ W/mK}$  abgesenkt werden kann [KaW00]. Verantwortlich für die geringe Wärmeleitfähigkeit sind Porosität in Verbindung mit Konzentration, Morphologie, Größe und räumlicher Verteilung

---

von Mikrorissen. Dabei wirken vorwiegend Defekte, die parallel zur Oberfläche verlaufen (Fladengrenzen von APS-Schichten), isolierend. Bei EB-PVD-Schichten übt die sehr feine Porosität innerhalb der Kolumnen einen höheren Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit aus, als die interkolumnare Porosität [TeS99]. Aufgrund von Sinterprozessen steigt die Wärmeleitfähigkeit im Laufe der Einsatzdauer wieder an. Ein effektiver Weg, um die thermische Leitfähigkeit, gerade von EB-PVD-Schichten, weiter zu reduzieren, ist das Einbringen von zusätzlichen Defekten [ZhD02] oder eine Anordnung von Phasengrenzen quer zum Wärmefluss. Allerdings hat dies meistens eine Reduktion der Lebensdauer des Systems zur Folge.

Die vom Arbeitsmedium einer Wärmekraftmaschine auf die Bauteile übertragene Wärme enthält neben einem konvektiven Anteil zusätzlich einen Strahlungsanteil. Der Strahlungsanteil nimmt mit der vierten Potenz der Temperatur zu und kann unter Umständen den konvektiven Anteil weit übersteigen. Hieraus resultiert die Forderung nach einem niedrigen Absorptionskoeffizienten für Wärmestrahlung [MaW95]. Hohe Transmissionskoeffizienten sind genauso unerwünscht, da hohe Energieströme durch die Schicht wie ein Anstieg der thermischen Leitfähigkeit wirken [SiR97]. Dennoch durchdringen bis zu 60% der einfallenden Strahlungsleistung, in dem Wellenlängenbereich 0,25 bis 6  $\mu\text{m}$ , die komplette Wärmedämmschicht [KaW00].

Ein weiterer wichtiger Parameter für die Haltbarkeit von Wärmedämmschichten ist der thermische Ausdehnungskoeffizient. Dieser war bereits Gegenstand vieler Untersuchungen und wird meist temperaturabhängig zwischen  $9 \cdot 10^{-6} \leq \alpha \leq 11,5 \cdot 10^{-6}$  für EP-PVD und APS-Schichten angegeben [Ech03].

Das elastische Verhalten von TBCs ist sehr intensiv untersucht worden. Viele Autoren haben in der Vergangenheit E-Moduli von Wärmedämmschichten bestimmt. Die Schichten zeigten weder unter Druck, noch unter Zug lineares Verhalten, sowie eine große Streuung der Ergebnisse [ThG97]. Es ergaben sich deutlich kleinere Werte als bei gesintertem Material ( $E \approx 210$  GPa bei RT), sowie Abhängigkeiten von der Porosität, Porenmorphologie, Korngröße, Hochtemperatur-Auslagerungszeit (Sintern), Prüfmethode und Belastungsrichtung, sowie Unterschiede im Verbund oder freistehend [SiB99, KhK01]. Typischerweise werden kleine Werte im Biegeversuch an freistehenden Schichten und hohe E-Moduli mittels Indenterverfahren an Schichten im Verbund gemessen. Für EB-PVD-Schichten schwanken die Literaturangaben zwischen 2,6 und 59 GPa, bei plasmagespritzten TBCs zwischen 10 und 100 GPa [StR02]. Der materialeigene rein physikalische E-Modul dürfte solche Abhängigkeiten nicht zeigen, sondern nur von der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur abhängen. Es erscheint daher als sinnvoll, den Begriff E-Modul, der physikalisch festgelegt ist, durch den Begriff „Steifigkeit“ zu ersetzen, um somit dem makroskopischen, elastischen Verhalten Rechnung zu tragen. Bei theoretischen Arbeiten ist bei dieser Kenngröße die Belastungssituation und Vorgeschichte (Herstellung und Einsatzdauer) der TBC zu berücksichtigen.

Die Festigkeit von Wärmedämmschichten ist im Vergleich zu dichtgesintertem, teilstabilisiertem Zirkonoxid (1 GPa) deutlich abgesenkt [CaD01]. Die Zugfestigkeit von APS-Schichten nimmt mit steigender Porosität ab und variiert zwischen 10 und 50 MPa [BlG01]. Die Druckfestigkeit liegt mit etwa 250 MPa deutlich höher [ChS99]. Für EB-PVD-

---

Schichten liegen keine Angaben vor, wohl aus der Schwierigkeit heraus, freistehende Schichten herzustellen.

Der bruchmechanische Kennwert  $K_{IC}$  variiert zwischen 0,5 und 3 MPa m<sup>1/2</sup>. Die kritische Energiefreisetzungsrate liegt zwischen 8 bis 20 J/m<sup>2</sup>. Die Risszähigkeit eines Werkstoffs ist immer mit dem elastischen Verhalten verknüpft. Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Steifigkeit sind diese Schwankungsbreiten nicht verwunderlich [Ech03].

Daneben beschäftigen sich mehrere Autoren mit zeitabhängigen Verformungen von Wärmedämmschichten und beobachten im gesamten Temperaturbereich bis hinunter zur Raumtemperatur [ChS99] zeitabhängige Effekte, obwohl teilstabilisiertes, dichtes Zirkondioxid erst bei sehr hohen Temperaturen merkliches Kriechverhalten aufweist, überwiegend diffusionskontrolliert [CaB92]. Gerade bei APS-Schichten ist das Verständnis dieser pseudo-viskoplastischen Verformungsvorgänge bereits weit fortgeschritten. Im Druckversuch an freistehenden Schichten konnten zeitabhängige bleibende Dehnungen bis zu 2,5% bei 1150°C, bei Raumtemperatur immerhin noch fast 0,1% bei entsprechenden Belastungszeiten erzielt werden. Bei APS-Schichten unter Druckbelastung ist überwiegend der primäre Bereich untersucht worden [HeS02]. Der Einfluss der Spannung auf die Verformungsrate ist gering (Spannungsexponenten kleiner 2) [HeS03]. Zum Verständnis und zur Erklärung der Vorgänge auf mikroskopischer Ebene werden Grundlagenuntersuchungen zu Pseudoverformungen von porösen, spröden Werkstoffen herangezogen [z.B.: SoD99].

## 2.2 Haftvermittlerschichten

### 2.2.1 Allgemeine Anforderungen

Werkstoffe für Gasturbinenschaufeln benötigen neben einer hohen Warmfestigkeit einen ausreichenden Korrosionsschutz. Da typische Schaufelwerkstoffe diese Aufgabe nur ungenügend erfüllen, sind sie häufig mit Schutzschichten versehen, deren Wirkung wesentlich auf der Bildung von schützenden Oxidschichten (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) beruht. Die Wahl einer Schutzschicht für eine jeweilige Anwendung hängt von dem komplexen Zusammenspiel von Oberflächen-, Schicht und Substrateigenschaften ab. Werden die Komponenten darüber hinaus mit einer keramischen Wärmedämmschicht versehen, übernimmt die Oxidationsschutzschicht zusätzlich die Aufgabe der Haftvermittlung der TBC an das metallische Bauteil. Im folgenden sind die wichtigsten Forderungen aufgelistet, denen eine gute Haftvermittlerschicht gerecht werden muss [RuN00, NiJ00, KhK00]:

- Oxidationsschutz
  - *Langsames und stabiles Oxidwachstum*
  - *Gute Haftung der Oxidschicht*
  - *Hohe Konzentration an den oxidbildenden Elementen Cr und Al in der Schutzschicht*
- Grenzflächenstabilität
  - *Niedrige Interdiffusionsrate zwischen Schicht und Substrat*
  - *Chemische Verträglichkeit zwischen Schicht und Substrat*

- *Keine Sprödphasenbildung während des Einsatzes im Diffusionsbereich*
- Haftung am Substrat
  - *Anpassung der Schichteigenschaften an das Substrat zur Minimierung von Eigenspannungen an der Grenzfläche Substrat/Schicht*
- Haftung der TBC
  - *Anpassung der jeweiligen thermischen Ausdehnung der beiden Schichten*
  - *Abbau von Spannungsspitzen über plastische oder viskoplastische Verformungen*
- Festigkeit
  - *Widerstand gegen alle im Betrieb auftretenden Belastungen (Kriechen, Ermüdung, Thermoshock)*

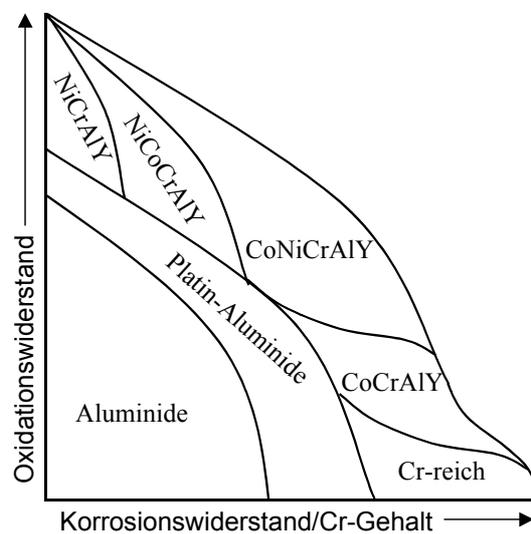


Abbildung 2.5: Relativer Oxidations- (>950°C) und Korrosionswiderstand (650-950°C) von Hochtemperaturschutzschichten [NiJ00].

Moderne Haftvermittlerschichten lassen sich in zwei Kategorien einteilen, Diffusionsschichten und Auflageschichten. Diffusionsschichten werden über eine Oberflächenanreicherung mit entweder Aluminium, Chrom, Silizium oder deren Kombination, in der Regel mittels chemischem Aufdampfen (CVD) und nachfolgender Diffusionsbehandlung, hergestellt. Auflageschichten haben meistens eine MCrAlY-Zusammensetzung wobei M für Ni, Co, Fe oder für eine Kombination dieser Elemente steht. Diese Schichten haben den Vorteil, dass ihre chemische Zusammensetzung nicht abhängig von der Substratzusammensetzung ist. Überwiegend werden diese Schichten, auch aus wirtschaftlichen Gründen, im Vergleich zu EB-PVD, mittels Luft-, Argon- und Vakuum-Plasmabeschichtungen hergestellt. Daneben werden heute noch ein paar andere Methoden, wie beispielsweise HVOF (high-velocity oxidfuel) eingesetzt [NiJ00].

Typischerweise werden Schichtdicken zwischen 50 und 200µm angestrebt. Je nach Art der dominierenden Belastung werden unterschiedliche Schichtzusammensetzungen gewählt.

Abbildung 2.5 zeigt schematisch, welche Schichten eher in korrosivem oder in oxidativem Umfeld eingesetzt werden. Dabei ist der Korrosionsschutz eher für Einsatztemperaturen zwischen 650°C und 950°C wichtig, der Oxidationsschutz überwiegt oberhalb 950°C. Für Wärmedämmschichtsysteme in Gasturbinen steht zur Zeit der Oxidationsschutz noch im Vordergrund, wenngleich in Zukunft mit dem Einsatz von Biomasse, und der damit verbundenen erhöhten Menge an Salzen im Abgas, auch der Korrosionsschutz an Bedeutung gewinnen wird [LeC99].

### 2.2.2 MCrAlY-Schichten

#### Chemische Zusammensetzung

In Flugtriebwerken enthalten die MCrAlY-Schichten, entsprechend der höheren Einsatztemperaturen, Chromgehalte von ca. 16-20 Gew.% bei hohem Aluminiumgehalt, der im Bereich von 8-13 Gew.% liegt. Haftvermittlerschichten für stationäre Gasturbinen enthalten häufig höhere Chromkonzentrationen, der Aluminiumgehalt liegt zwischen 5 und 8 Gew.%. Wesentliches Merkmal dieser Schichten ist der Zusatz an sogenannten reaktiven Elementen wie Yttrium, Hafnium, Lanthan oder Erbium [SiL91]. Im Bereich 0,1 bis 1 Gew.% werden die Oxidationsbeständigkeit und die Haftung der Zunderschicht erheblich verbessert [NiJ00, QuW99]. Höhere Gehalte führen, am Beispiel von Yttrium, zu einer erhöhten Oxidationsgeschwindigkeit und zu ausgeprägter innerer Oxidation unterhalb der Deckschicht.

Aluminium unterstützt den Oxidationsschutz, während Chrom für den Korrosionsschutz wirksam ist [TäU01]. Chromzusätze erniedrigen die Mindest-Konzentration an Aluminium, die für die Ausbildung dichter, schützender  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Deckschichten erforderlich ist. Bei zu geringen Al-Gehalten und ausreichend Chrom kommt es zur Bildung von Cr-Oxiden. Sind beide Elemente nicht ausreichend vorhanden, bildet sich auch NiO und es kommt zur inneren Oxidation von Cr und Al [SiL91]. Aus Gründen der Verformungsfähigkeit und Ermüdungsbeständigkeit können jedoch die Al- und Cr-Konzentrationen nicht beliebig hoch gewählt werden.

Kobalt wird seit 1974 in MCrAlY-Schichten eingesetzt und bewirkt duktileres Verhalten. Dies kann durch eine höhere Löslichkeit des Cr erklärt werden, was eine Reduktion der spröden  $\gamma'$ - und  $\alpha$ -Phasen bewirkt. Co ersetzt Ni in  $\gamma'$ , womit mehr Ni in der  $\gamma$ -Phase gelöst werden kann, die somit stabilisiert wird. Weiterhin erhöht Kobalt die Kriechbeständigkeit über eine Reduktion der Stapelfehlerenergie [TäU01].

Einige Arbeiten befassen sich mit dem Zulegieren geringer Zusätze an Elementen (Re, Pt, Ta, Ti) und Dispersionoxiden, die bisher lediglich die Eigenschaften der Superlegierungen erfolgreich verbessert haben. Zum Teil werden solche modifizierten Haftvermittlerschichten heute bereits eingesetzt. In Tabelle 2.2 sind die chemischen Zusammensetzungen von typischen Schutz- und Haftvermittlerschichten aufgeführt. Die Spalte "Sonst." fasst die sonstigen Zusätze zusammen, wovon im Anschluss einige Beispiele aufgeführt sind und deren Wirkung erläutert wird. Die Legierungszusammensetzungen sind nach vorwiegender Anwendung, Schutzschicht oder Haftvermittlerschicht, aufgeteilt. Diese Aufteilung ist jedoch zum Teil willkürlich, insofern die Schichten durchaus beide Anwendungen abdecken.

Gradierte Schichten werden mittels Plasmaspritzen mit einem MCrAlY-YSZ-Gemisch hergestellt, wobei der Metallgehalt sukzessive von 100% auf 0% abgesenkt wird. Bei dieser Technik treten jedoch massive Oxidationsprobleme an den Metall-Keramik-Grenzflächen auf. Hier soll nur der Vollständigkeit halber auf diese Methode hingewiesen werden.

Lit.	Bezeichg.	Ni	Co	Cr	Al	Y	Sonst.	Anwendung
TaT96	LCO-29	-	74	18	8	0,7		Oxidations- und Korrosions-Schutzschichten
KoR97	PCA-1	Bas.	-	25	5	0,5		
TaT96	LCO-22	32	38	21	8	0,5		
NoK96		32,7	37,1	21,4	8,87	0,4		
TaT96	LN-46	53	15	20	11	0,5		
YaN02		53	24	15,5	6,5	0,8		Haftvermittler-schichten im TBC-System
KrG02		48,4	22,5	15,7	13,0	0,18		
ReT00		49	21	17	12	0,14	0,6 Si	
WoM89	PWA286	Bas.	21	17	12	0,6		
HeM86	PWA276	Bas.	20,3	17,3	13,6	0,5		
ScJ97		67,2	4	9	6	0,3	13,4*	
BaC95	461NS	Bas.	2,5	17,5	5,5	0,5		
KhK01		46,5	23	17	13	0,5		gradierte Schicht

Tabelle 2.2 Chemische Zusammensetzungen von typischen MCrAlY's in Gew.%.  
\*) 1,5 Re; 4,5 W; 1,5 Mo; 5 Ta; 0,9 Hf in Gew.%

Re wird seit 1998 als Zusatz in MCrAlY's eingesetzt (max. 3 Gew.%). Es verfeinert die Morphologie, verbessert die Ermüdungsbeständigkeit und die Diffusionsstabilität [TaU01]. Czech et al [CzN95] beobachteten eine positive Wirkung im Oxidations- und Korrosionsschutz, die sich in der Bildung von Cr- und Re-reichen  $\sigma$ - und  $\alpha$ -Phasen unterhalb der TGO begründet. Diese Phase beeinflusst die Al-Aktivität bei der Bildung einer dichten Oxidschicht.

Pt-Gehalte zwischen 3 und 6 Gew.% bewirken eine Reduktion der thermischen Ausdehnung, eine leichte Steigerung der Kriechbeständigkeit, sowie eine leichte Reduktion der Sprödigkeit [TaT96]. Zudem wird Porenwachstum an der Grenzfläche zur TBC bei genügend niedrigem Schwefelgehalt in der MCrAlY-Struktur behindert [ReT00]. Ta-Gehalte von 3 bis 8 Gew.% bewirken eine leichte Steigerung der thermischen Ausdehnung und der Kriechbeständigkeit. Die Streckgrenze wird, bei gleichzeitiger Reduktion der Zähigkeit, zu deutlich höheren Werten für niedrige bis mittlere Temperaturen verschoben [TaT96].

In einigen Modellschichten wurden zwischen 8 und 20 Volumenprozent Dispersionoxide zugemischt [TaT96]. Dies führte zu einer leichten Reduktion der thermischen Ausdehnung und einer deutlich höheren Kriechbeständigkeit. Zusätzlich kam es zu einem starken Anstieg

der Streckgrenze bei gleichzeitiger Reduktion der Duktilität. Auch die Oxidationsbeständigkeit wird erhöht, sofern die Oxide fein verteilt in der Schicht vorliegen.

### Gefüge

Plasmagespritzte MCrAlY-Schichten weisen ein mehrphasiges und zumeist feinkörniges Gefüge auf, mit mittleren Korndurchmessern um 10  $\mu\text{m}$ . Typischerweise besteht das Gefüge aus einer ungeordneten kfz  $\gamma$ -Phase [ReT00], einer geordneten intermetallischen kfz  $\gamma'$ -((Ni, Co)<sub>3</sub>Al) und/oder  $\beta$ -((Ni, Co)Al)-Phase. Die geordnete intermetallische  $\beta$ -Phase hat eine krz B2-Struktur. Zum Teil finden sich auch die krz  $\alpha$ -Cr- oder  $\alpha$ -Co-Phase, seltener eine hexagonale  $\epsilon$ -Co-Phase (nur bei sehr hohen Co-Gehalten) [RoK00].

Gitterstruktur	Kubisch-Raumzentriert	Kubisch-Flächenzentriert
Gitterabstand	0,288 nm	0,357 nm
Bezeichnung	B2-(Ni, Co)Al $\beta$ -Phase	L1 <sub>1</sub> -((Ni, Co) <sub>3</sub> Al) $\gamma'$ -Phase

Abbildung 2.6: Gitterstruktur der beiden für MCrAlY-Schichten typischen geordneten Phasen.

Die chemische Zusammensetzung der MCrAlY-Legierung ist verantwortlich für die Phasenausbildung in der Schicht. NiCrAlY Legierungen entwickeln in der Regel ein  $\gamma$ -,  $\gamma'$ -Mischgefüge. Bei den heute üblichen NiCoCrAlY-Haftvermittlerschichten überwiegen  $\gamma$ -,  $\gamma'$ - und  $\beta$ -Phase. Da die  $\beta$ -Phase eine inkohärente Ausscheidung in der  $\gamma$ -Matrix darstellt, können die Phasengrenzen als Korngrenzen betrachtet werden [ReT00]. Seltener finden sich die Cr-reichen  $\sigma$ - und  $\alpha$ -Phasen in den MCrAlY-Schichten [TäU01].

Yttrium bildet in der Regel ein Oxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), welches sich in Form kleiner Ausscheidungen zwischen 30 nm und 2  $\mu\text{m}$  Durchmesser in der Matrix einlagert [GuB88]. Teilweise bildet sich auch eine intermetallische Phase des Typs  $(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Cr}+\text{Al})_5\text{Y}$  oder die  $\text{Co}_3\text{Y}$ -Phase [KoR97].

Um die Phasenausbildung einer Haftvermittlerschicht grafisch darzustellen, ist es notwendig, die chemische Zusammensetzung auf ein tertiäres System zu reduzieren. Bei vielen MCrAlY-Legierungen wird häufig das tertiäre NiCrAl-Phasendiagramm herangezogen, indem Ni und Co zu Ni-Äquivalenten addiert werden. Bei CoNiCrAlY-Legierungen kommt es bei 850°C jedoch zu Problemen bei der Darstellung des stabilen  $\gamma$ - $\beta$ -Zweiphasengebietes. Daher greifen hier einige Autoren auf das tertiäre NiCoAl-Phasendiagramm zurück und fassen die Elemente als Ni-(Co, Cr, W, Mo)-(Al, Ti, Nb, Ta) zusammen [GuB88]. In Abbildung 2.7 sind die zwei tertiären Diagramme beispielhaft für zwei unterschiedliche Temperaturen dargestellt.

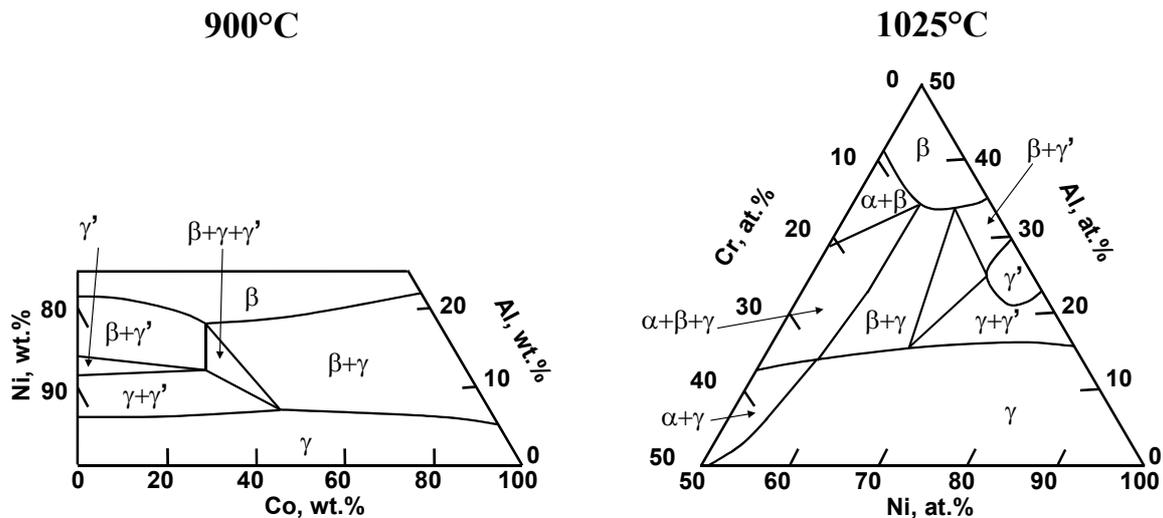


Abbildung 2.7: Auszüge von tertiären Phasendiagrammen. Links, NiCoAl bei 900°C [GuB88]. Rechts, NiCrAl bei 1025°C [AnR02].

Tertiäre Phasendiagramme zeigen nur Gleichgewichtszustände. Die Phasenausbildung der Legierung kann durch Wärmebehandlung und Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst werden. Auch durch Zulegieren mit reaktiven Elementen, seltenen Erden und Additivelementen, sowie durch Verunreinigungen wird das Phasengleichgewicht verändert und es können sich zusätzliche Ausscheidungen bilden.

Die Morphologie, sowie die Größe der Phasen beeinflussen die mechanischen Eigenschaften der Schichten. Bisher sind jedoch noch keine Informationen verfügbar, die eine direkte Ableitung von quantitativen Gesetzmäßigkeiten zum Beschreiben der Verformung aus dem Gefüge einer Schutzschicht ermöglichen.

### 2.2.3 Diffusionsschichten

Diffusionsschutzschichten sind für die vorliegende Arbeit unbedeutend, und sollen hier nur der Vollständigkeit halber kurz erwähnt werden, da sie bei EB-PVD Schichtsystemen für Flugturbinen, häufig in Form von PtAl-Haftvermittlerschichten, Anwendung finden. Platin dehnt dabei den Korrosionsschutz, im Vergleich zu MCrAlY-Legierungen, bis oberhalb 1100°C aus, wodurch kurzzeitige Spitzenlasten (z.B. Startphase) mit entsprechend erhöhten Temperaturen möglich werden.

Bei Diffusionsschichten wird der Randbereich des Grundwerkstoffes mit oxidbildenden Elementen durch Eindiffusion angereichert und in seinem chemischen Aufbau verändert [HoP96]. Die Herstellung dieser PtAl-Schichten erfolgt mittels Elektroplattieren einer dünnen Pt-Schicht (5-7 $\mu$ m), chemischem Abscheiden von Al in einem CVD-Reaktor und anschließendem Sandstrahlen mit Aluminiumoxid [KiG02, ReT00]. Die leicht angeraute Oberfläche verbessert die Haftung der TGO und somit auch der TBC [WrI02]. Über Interdiffusion findet eine Vermischung mit Elementen aus dem Substrat statt. Typische Zusammensetzungen solcher Haftvermittlerschichten sind (30-48 Al), (40-48 Ni), (5-12 Pt), (~5Cr) und (~5Co) in Atomprozent. Die Schichten sind typischerweise 30-100  $\mu$ m dick und weisen eine nahezu reine  $\beta$ -NiAl-Struktur auf, mit Pt und einigen anderen Elementen in

Lösung. Daneben bildet sich eine Diffusionszone mit multipler Phasenzusammensetzung. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften, sowie das Gefüge solcher Schichten variieren jedoch im allgemeinen stark mit der Zusammensetzung, Herstellung und Wärmebehandlung, sowie mit der Wahl des Substratwerkstoffs.

#### 2.2.4 Einfluss der Temperatur auf das Gefüge

##### Diffusionsprozesse

Im Einsatz unter oxidierender Atmosphäre wird der Haftvermittlerschicht Al für den Aufbau einer aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehenden thermisch-gewachsenen-Oxidschicht (TGO) entzogen. Als Konsequenz verändert sich die chemische Zusammensetzung der Schicht und somit auch die Ausbildung der Phasen. Gerade Al-reiche Phasen lösen sich auf und es entsteht in der Nähe der TGO eine Zone mit kontinuierlich veränderlicher Morphologie. Bei Legierungen mit einem  $\gamma$ ,  $\gamma'$ -Mischgefüge löst sich in der Regel die  $\gamma'$ -Phase unterhalb der TGO auf und man spricht von  $\gamma'$ -verarmter Zone [TäU01]. Ist Al mehrheitlich in der  $\beta$ -Phase gebunden, löst diese sich mit voranschreitender Oxidation auf ( $\beta$ -Verarmung).

Die Haftvermittlerschicht muss so ausgelegt werden, dass genügend Al vorhanden ist, um die Bildung einer schützenden TGO während der gesamten Einsatzdauer unter Betriebsbedingungen zu gewährleisten. Um diese Einsatzdauer zu verlängern, wird das Al-Reservoir in einer Phase gebunden, die sich bei den Einsatztemperaturen nur langsam auflöst. Khor et al. [KhK00] konnten zeigen, dass Kobalt die thermische Stabilität erhöht, indem zum einen die  $\gamma'$ -Lösungstemperatur erhöht und gleichzeitig eine höhere Aktivierungsenergie für die  $\gamma'$  zu  $\gamma$ -Phasenwandlung benötigt wird. Bei Schutzschichten mit hohem  $\beta$ -Phasenanteil stellt diese Phase das Al-Reservoir. Durch Zulegieren von Re kann die Stabilität der  $\beta$ -Phase erhöht werden und die  $\beta$ -verarmte Zone unterhalb der TGO wächst deutlich langsamer [CzN95].

Bedingt durch Aktivitätsunterschiede, finden auch Diffusionsprozesse zwischen Substrat und Haftvermittlerschicht statt. Die Interdiffusion führt zu einer Änderung der chemischen Zusammensetzung und beeinflusst die Gefügemorphologie, sowie die physikalisch-mechanischen Eigenschaften [AnR02]. Es ist bekannt, daß Co, Ta, Hf, Re und andere Elemente von der Superlegierung in die Haftvermittlerschicht und zum Teil bis in die Keramik diffundieren. Dabei können Elemente wie W und Mo die Oxidationsbeständigkeit stark mindern [NiJ00]. Die Anwesenheit von beispielsweise Ti, Ta und Re in der Oxidschicht führt zur Bildung von weiteren Oxiden und kann zusätzliche Spannungen hervorrufen, die somit zu einem frühzeitigen Versagen der TBC beitragen. Die Diffusionsgeschwindigkeit dieser Elemente wird durch Kornwachstum in der Haftvermittlerschicht verlangsamt. Möglicherweise werden die Korngrenzen als Kanäle für die Diffusion genutzt [PiB97].

Oberhalb  $950^\circ\text{C}$  diffundiert verstärkt Al von der Haftvermittlerschicht in die Substratlegierung entlang des Konzentrationsgefälles. Dies bewirkt einen zusätzlichen Verbrauch des Al-Reservoirs der Schicht, das nicht mehr für die Bildung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht zur Verfügung steht. Dieser Prozess kann weiterhin zur Porenbildung (Kirkendall-Poren) an der Grenzfläche beitragen, die zu einem Ablösen der Schutzschicht führen können [UuM00].

Für Wärmedämmschichtsysteme hat dies jedoch eine geringe Relevanz, da die TGO eine deutlich schwächere Grenzfläche darstellt. Gleichzeitig diffundiert Ni vom Substrat in die MCrAlY-Schicht und verschlechtert den Oxidationsschutz [RuN00].

An der Grenzfläche und innerhalb der Haftvermittlerschicht entstehen nach und nach unterschiedliche Diffusionszonen, die jeweils aus einer oder zwei Phasen zusammengesetzt sein können. Die räumliche Ausbreitung dieser Diffusionszonen verändert sich permanent im Verlauf der thermischen Auslagerung [MeF99]. Die Ausbildung der jeweiligen Phasenzusammensetzung ist abhängig von Temperatur, Auslagerungsdauer und Abkühlrate. In Einzelfällen ist es daher möglich, die im Betrieb aufgetretene Temperaturbelastung, über eine exakte Phasenstudie, zu bestimmen [BaB02].

Um die Interdiffusionsprozesse einzudämmen, gibt es mehrere Ansätze. Der einfachste Weg ist eine Begrenzung der Einsatztemperatur, da die Diffusionsgeschwindigkeit in dem Verhältnis 1:6:30 mit Erhöhung der Temperatur von 750°C auf 850°C und auf 950°C steigt [NiJ00]. Da eine Temperaturerhöhung jedoch Ziel der Entwicklung ist, wurden in den letzten Jahren Diffusionsbarrieren zwischen Substrat und Haftvermittlerschicht verstärkt untersucht. Dabei werden zwischen Substrat und Haftvermittlerschicht 0,5 bis 1,5 µm dicke Schichten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung aufgebracht. Als teilweise erfolgreich erwiesen sich bislang W-Schichten (Begrenzung der Interdiffusion von Cr und Nb), Ni-Re-Lagen, PtAl<sub>2</sub>-Lagen (nur bis 900°C) und amorphe Al-O-N-Oxidlagen, um die Interdiffusion deutlich abzusenken [NeJ99]. Diffusionsbarrieren aus amorphem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scheinen nicht geeignet, dünne α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigen dagegen eine gute Sperrschichtwirkung [AnR02]. Problematisch ist jedoch die mechanische Integration dieser häufig spröden Schichten.

Die Auswirkungen der Phasenumwandlungen und Morphologieveränderungen auf die mechanischen Eigenschaften sind bisher in der verfügbaren Literatur wenig beachtet worden. Gerade aber die Modellierungsarbeiten, die sich mit der Spannungsentwicklung und versagensrelevantem Risswachstum während der gesamten Betriebsdauer befassen, müssen diesen Veränderungen Rechnung tragen.

### Thermisch Gewachsenes Oxid (TGO)

Wie bereits erwähnt, basiert der Oxidationsschutz der metallischen Komponenten auf dem thermischen Aufwachsen einer thermodynamisch möglichst stabilen, langsam wachsenden und gut haftenden Oxidschicht (TGO). Das Oxidationsverhalten bei hohen Temperaturen wird von der chemischen Zusammensetzung der Haftvermittlerschicht bestimmt [BrW95]. Sowohl bei den MCrAlY-Schichten [ToD99] als auch bei den PtAl-Schichten besteht die TGO größtenteils aus Aluminiumoxid. Tabelle 2.3 listet die verschiedenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modifikationen auf, angeordnet nach ihrer Dichte. Das stabile, langsam wachsende α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht häufig erst oberhalb 900°C, entweder direkt oder aus den anderen drei metastabilen Phasen, die häufig auch als transiente Oxide bezeichnet werden.

Da diese Umwandlungen mit einer Volumenreduktion verbunden sind, entstehen lokale Zugspannungen, die zur Poren- oder Rissbildung führen können. Es muss jedoch beachtet werden, dass gleichzeitig unterschiedliche Phasen entstehen, wachsen und sich umwandeln. Die Oxidneubildung findet aufgrund des „Seltenen-Erden“-Effekts hauptsächlich an der Grenzfläche zwischen TGO und Haftvermittlerschicht statt. Durch den Transport der Sauerstoffionen entlang der Korngrenzen der TGO kommt es auch hier zu Oxidwachstum.

Daher kommt es zu einer Volumenzunahme der gesamten Oxidschicht, und es entstehen massive Druckspannungen [EvA97]. Diese Wachstumsspannungen in der TGO liegen in der gleichen Größenordnung wie thermische Fehlpasungen und spielen eine wichtige Rolle für die Haftung der Schicht [PiB97].

$\alpha$ -Phase	$\theta$ -Phase	$\gamma$ -Phase	$\delta$ -Phase
Rhombohedrisch	Monoklinisch	Kubisch	Tetragonal

Tabelle 2.3: Aluminiumoxid-Modifikationen angeordnet von links nach rechts nach zunehmendem spezifischem Volumen [ScJ97].

Die Morphologie der verschiedenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen unterscheidet sich. Zum Beispiel bildet sich  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  meistens nadelförmig aus, wogegen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in der Regel eine kolumnare Struktur aufweist [ToD99]. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten sind bis etwa  $1200^\circ\text{C}$  thermisch stabil. Daneben bilden sich bei den plasmagespritzten MCrAlY-Schichten auch teilweise  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , NiO und CoO. Gerade bei Temperaturen oberhalb  $1100^\circ\text{C}$  bilden sich schnellwachsende NiO und  $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  Spinelle an der oberen TGO-Grenzfläche. Dabei werden massive Wachstumsspannungen erzeugt, die zu beschleunigtem Versagen beitragen können [LeC00]. In Laborversuchen, bei denen über eine Erhöhung der Versuchstemperatur die Versuchsdauer kurz gehalten werden soll, ist demnach zu bedenken, dass deswegen möglicherweise andere Mechanismen zum Versagen der Schutzschichten führen können.

Übliche MCrAlY-Schutzschichten sind mit geringen Anteilen von reaktiven Elementen RE (z.B.: Zr, Hf, Y) versehen. Diese Elemente beeinflussen hauptsächlich das Oxidwachstum [PiB97]:

- RE segregieren an der Metall-TGO-Grenzfläche und behindern die Bildung, sowie das Wachstum von Poren [ReT00].
- RE bilden stabile Sulfide und unterbinden somit Segregation von S an dieser Grenzfläche.
- RE segregieren an den Korngrenzen der TGO.
- RE behindert Kationentransport im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (seltener – Erden – Effekt).
- RE bewirken 2-4 Mal langsames Oxidwachstum bei  $1200^\circ\text{C}$ .
- RE verändern die TGO-Phasenzusammensetzung.

Die seltenen Erden (Y, Zr) lagern sich hauptsächlich an den Korngrenzen der TGO an. Sie behindern den Kationentransport aus der Schutzschicht an die Oberfläche der Oxidschicht massiv, lassen jedoch die Sauerstoffione, die von außen nach innen diffundieren durch. Dadurch findet die Oxidneubildung überwiegend an der Grenzfläche zwischen TGO und Schutzschicht statt. Dieser Mechanismus wird auch als „Seltene-Erden“-Effekt bezeichnet [QuW01].

In Tabelle 2.4 sind eine Reihe von physikalischen und mechanischen Eigenschaften zur Charakterisierung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht aufgelistet. Diese Daten beziehen sich auf eine dichte Oxidschicht. Für die Haftung von Wärmedämmschichten beim thermischen Zyklieren haben

sich dichte Oxidschichten jedoch nicht bewährt. Oxidschichten, die über eine ausgeprägte Defektstruktur (Poren und Mikrorisse) verfügen, sind dagegen dehnungstoleranter, aufgrund der geringeren Steifigkeit, ähnlich wie die, durch die Herstellung eingebrachte Defektstruktur in der Wärmedämmschicht deren Dehnungstoleranz erhöht.

$R_M$	$K_{IC}$	$\alpha_{th, 20^\circ C}$	$\alpha_{th, 1000^\circ C}$	$\lambda$	$E_{20^\circ C}$	$E_{1000^\circ C}$	$\nu$
MPa	Mpam <sup>1/2</sup>	10 <sup>-6</sup> /K	10 <sup>-6</sup> /K	W/mK	GPa	GPa	
400	2,5	6,0-8,0	8,0-9,3	23	310-400	300-325	0,12-0,24

Tabelle 2.4: Kennwerte einer kompakten stabilen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht

### 2.2.5 Physikalische und mechanische Eigenschaften von Haftvermittlerschichten

#### Ausdehnungskoeffizient

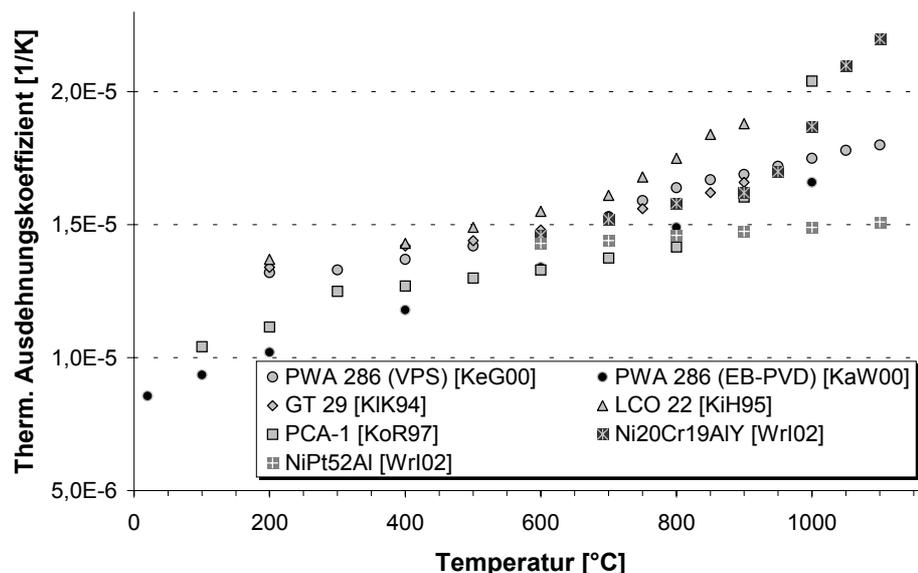


Abbildung 2.8: Thermischer Ausdehnungskoeffizient einiger MCrAlY-Schichten im Vergleich mit einer Diffusionsschutzschicht.

Die Schutzschichten und die Superlegierungen haben leicht unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten. In der Regel dehnen sich MCrAlY-Schichten stärker aus als der Substratwerkstoff. Lediglich einige Diffusionsschichten (z.B. PtAl) haben bei hohen Temperaturen einen geringeren Ausdehnungskoeffizienten. Dieser Eigenschaftsunterschied manifestiert sich bei Temperaturänderungen durch die Ausbildung von Eigenspannungen an der Grenzfläche und in der Schicht. Beispielsweise ermittelte Wood [WoM89] 200 MPa Zugspannung bei Raumtemperatur in einer MCrAlY-Schicht und nur 40 MPa Zug in einer PtAl-Schicht, bei jeweils gleicher Substratlegierung (SX60A).

Der Unterschied in der thermischen Ausdehnung führt im Betrieb zu zusätzlichen thermischen Dehnungen, welche die Zugbeanspruchung der Schicht erniedrigen oder aber erhöhen können. Im zweiten Fall steigt die Kriechermüdrissgefahr für die Schicht und die Gefahr zu Oxidabplatzungen, die zum Versagen der TBC führen können. Bei der Abstimmung von Grundwerkstoff und Haftvermittlerschicht wird daher ein möglichst geringer Unterschied zwischen den Wärmeausdehnungskoeffizienten angestrebt, der insbesondere von den jeweiligen chemischen Zusammensetzungen abhängt. So führt eine Erhöhung des Chromgehaltes und eine Verminderung des Aluminiumgehaltes zu einem größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten. Auch durch die in Unterpunkt 2.2.3 angesprochenen Interdiffusionsvorgänge kann sich der Wärmeausdehnungskoeffizient verändern [KiH95].

Abbildung 2.8 zeigt die Wärmeausdehnungskoeffizienten von einigen MCrAlY-Schichten. Zusätzlich ist eine PtAl-Diffusionsschicht eingetragen. Oberhalb 800°C zeigt die Diffusionsschicht, im Vergleich zu den MCrAlY-Schichten, einen deutlich niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizient

### E-Modul

Üblicherweise sind auch die E-Moduli von Haftvermittlerschicht und Grundwerkstoff voneinander abweichend, so dass Zwängungen unterschiedlich hohe Spannungen hervorrufen. Bei der Messung des statischen E-Moduls sind teilweise zu niedrige Werte für die MCrAlY-Schichten ermittelt worden. Daher ist eine dynamische E-Modul-Bestimmung zu bevorzugen.

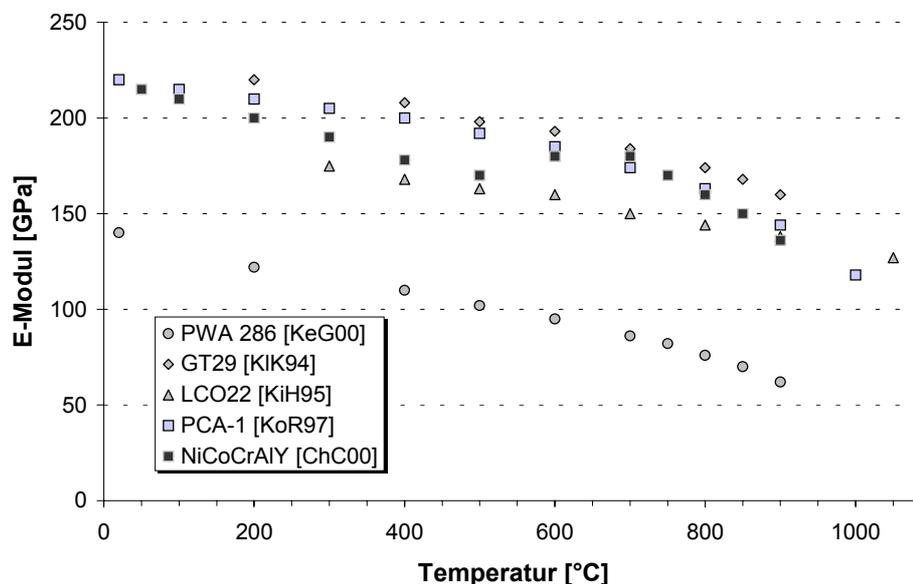


Abbildung 2.9: E-Moduli von einigen MCrAlY-Legierungen.

Nicht alle Korrosionsschutzschichten verhalten sich isotrop. Chia et al. [ChC00] haben bei der Bestimmung des temperaturabhängigen E-Moduls eine starke Anisotropie festgestellt. 3-Punktbiege-Versuche, senkrecht (hochkant) zur Schichtebene, ergaben einen

bis zu 40% kleineren Wert, senkrecht (entlang) der Schichtebene einen bis zu 30% höheren Wert, als Belastungen parallel zur Schichtebene. Zusätzlich zeigte sich bei 750°C für alle Belastungsrichtungen ein lokaler Maximum, der auf Phasenumwandlungen beruht (s.a. Abbildung 2.9). Hin zu höheren Temperaturen fiel der E-Modul, entsprechend den anderen MCrAlY-Schichten, rasch ab.

### Verformbarkeit und Festigkeit

Haftvermittlerschichten sollen zwischen Substrat und TBC thermische Mismatch-Spannungen ausgleichen und müssen daher eine gute Duktilität und einen hohen Widerstand gegen Ermüdung und Rissbildung aufweisen [ReT00]. Charakteristisch ist der Übergang von hoher Duktilität bei höheren Temperaturen zu geringer Duktilität bei tieferen Temperaturen. Dieser Übergang, der sich vereinfacht durch eine Ductile-Brittle-Transition-Temperatur (DBTT) kennzeichnen lässt, wird beim An- und Abschalten einer Turbine durchfahren. In der Literatur werden verschiedene, sich in ihrem Ergebnis nicht wesentlich unterscheidende, Kriterien zur Bestimmung der DBTT angegeben. Oft wird der deutliche Anstieg in der Bruchdehnung ab einer gewissen Temperatur für die Bestimmung der DBTT herangezogen (Abbildung 2.10). Auch der starke Abfall der Streckgrenze (Abbildung 2.11) oder Bruchfestigkeit (Abbildung 2.12) dient als Kriterium. Eine Näherungsbeziehung lautet,  $DBTT \approx 0,6 \text{ bis } 0,7 \cdot T_m$  (°K) mit der Schmelztemperatur ( $T_m$ ) der intermetallischen  $\beta$ -Phase [HoP96].

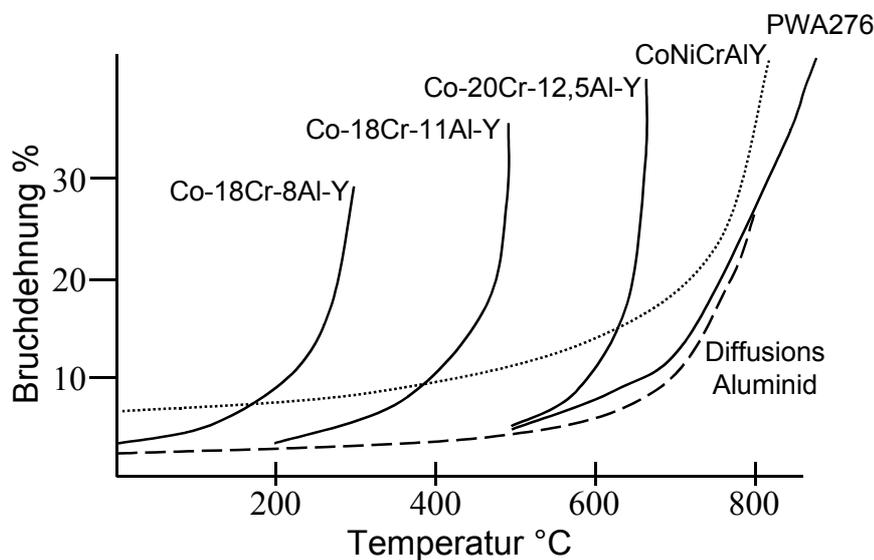


Abbildung 2.10: Bruchdehnungen einiger MCrAlY-Legierungen im Vergleich mit einer Diffusionsschutzschicht zur Bestimmung der Spröd-Duktil-Übergänge [WoM89, HeM86]

Generell liegt der Übergang bei MCrAlY-Schichten, in der die intermetallische Phase in einer metallischen Matrix eingebettet ist, niedriger als bei PtAl-Schichten. Hohe Volumenanteile von Co, Ni, Al steigern die DBTT in den MCrAlY-Schichten jedoch teilweise auch auf die gleichen Werte wie bei den Diffusionsschichten. Dies liegt daran, dass der Anteil an  $\beta$ -Phase zunimmt und somit die Verformbarkeit bei tiefen bis mittleren

Temperaturen abnimmt. In Abbildung 2.10 ist die Bruchdehnung über der Temperatur als Indikator für den Übergang in duktilen Verhalten für einige Haftvermittlerschichten unterschiedlicher Zusammensetzung dargestellt.

Mitunter werden vereinfachte Annahmen vertreten, die DBTT liesse sich als eine Art Schwelle gebrauchen. Für den Temperaturbereich unterhalb der DBTT wird angenommen, dass plastische Verformungen nur in sehr geringem Maß möglich sind. Für den Temperaturbereich oberhalb der DBTT wird angenommen, dass der Verformungswiderstand vernachlässigbar klein ist und aufgrund schneller Kriechprozesse keine Spannungen existieren können. In Wirklichkeit existiert jedoch bereits eine Zunahme der Duktilität und der Bruchdehnung weit unterhalb der DBTT. Auch oberhalb der DBTT zeigen die Kriechraten eine starke Spannungsabhängigkeit. Demnach sind komplexere Ansätze notwendig, um das Verformungsverhalten von MCrAlY-Schichten über den gesamten Temperaturbereich zu beschreiben.

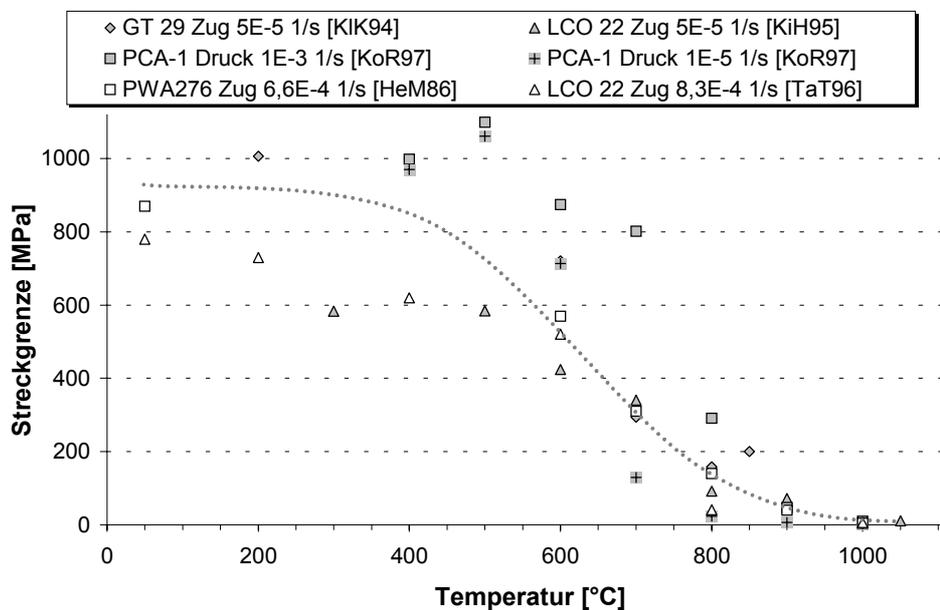


Abbildung 2.11: Streckgrenze einiger MCrAlY-Schichten. In der Legende sind der Werkstoff, die Belastungsrichtung und die Verformungsrate angegeben.

Die Anzahl von verfügbaren Informationen zu den Verformungseigenschaften sind bislang äußerst gering. Für die meisten Studien sind dicke, plasmagespritzte Schichten hergestellt worden, woraus anschließend die gewünschte Probenform herausgearbeitet wurde. Brindley et al. [BrW93] benutzten kleine Stauchproben, von 3 bis 6 mm Durchmesser, um Relaxationsversuche durchzuführen. Gayda et al. [GaJ86], Kowalewski [KoR97], sowie Hebsur und Miner [HeM86] stellten Miniatur-Zugproben, von etwa 3-5 mm Durchmesser, zum Ermitteln von mechanischen Eigenschaften her. Taylor und Bettridge [TaT96] benutzten kleine 1 x 6,4 mm Flachproben im Zugversuch. Kirchner [KiH95] und Horig [HoP96] verwendeten für ihre jeweiligen Dissertationen freistehende Hohlproben. Hierfür wurde zunächst ein rohrförmiges Stahlsubstrat dickwandig beschichtet und bei der Herstellung der Endkontur der Probe später wieder entfernt.

Daher weichen die im folgenden behandelten Erkenntnisse, bezüglich der mechanischen Eigenschaften von Haftvermittlerschichten, möglicherweise von den realen Zuständen, die sich bei dünnwandig gespritzten Schichten ergeben, ab. Gerade die oben angesprochene Änderung der Verformungsfähigkeit mit der Kornvergrößerung sollte bei veränderten Schichtdicken berücksichtigt werden. Dickwandig hergestellte MCrAlY-Schichten haben, aufgrund der zeitlich längeren Temperaturbelastungen bei dem Beschichtungsprozess immer ein gröberes Gefüge als die dünnen Schichten. Auch der Effekt, dass sich aufgrund von Interdiffusion bei der Wärmebehandlung die chemische Zusammensetzung der Schichten verändert, wird bei dickwandigen Schichten vernachlässigt. Erste Arbeiten von Heckmann [HeS01] an dünnen, freistehenden Schichten zeigten eine bessere Kriechbeständigkeit gegenüber dickwandigen Vergleichsproben.

MCrAlY-Schichten haben bei niedrigen bis mittleren Temperaturen eine sehr hohe Streckgrenze und Bruchfestigkeit, häufig über dem Niveau der Werte für viele Superlegierungen. Oberhalb 500°C bis 600°C fallen diese Werte jedoch schnell zu sehr kleinen Werten ab. Dieser Abfall der Festigkeit befindet sich bei etwa 50°C bis 100°C höherer Temperatur als die Zunahme der Verformbarkeit [WoM89]. Zusätzlich wird der Festigkeitsabfall mit steigender Verformungsrate zu höheren Temperaturen hin verschoben [KoR97].

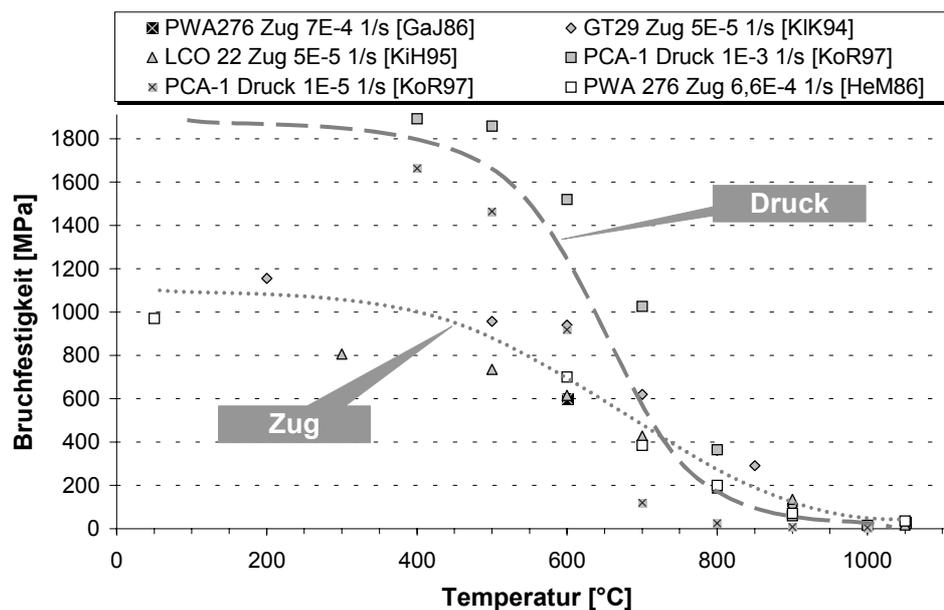


Abbildung 2.12: Bruchfestigkeit von einigen typischen MCrAlY-Schichten.

Streckgrenze, sowie Festigkeit und Bruchdehnung von MCrAlY-Legierungen zeigen bei hohen Temperaturen eine starke Abhängigkeit von der Verformungsrate und können daher nicht mehr zeitunabhängig beschrieben werden. Beispielsweise hängt die Bruchdehnung von PWA 276 äußerst stark von der Dehnungsrate ab. Demnach lässt sich bei 850°C mit einer Dehnungsrate von  $10^{-6}$  1/s die gleiche hohe Bruchdehnung von etwa 250%, als bei 1050°C mit  $10^{-3}$  1/s, erzielen. Bei höheren oder niedrigeren Dehnungsraten fällt die erreichbare

---

Bruchdehnung für beide Temperaturen stark ab [HeM86]. Daher ist die Rate, mit der die Werte ermittelt wurden, in den Diagrammen angegeben.

Dem Übergang von hoher Festigkeit und geringer Plastizität zu niedriger Festigkeit und hoher Verformbarkeit liegt ein Wechsel der Verformungsmechanismen zugrunde. Bei tiefen Temperaturen behindern die Korngrenzen, sowie Struktur und Bindungscharakter der intermetallischen Phasen die verformungstragenden Versetzungen. Hervorzuheben sei hier die  $\beta$ -Phase mit der B2-Struktur, welche nicht die für Von-Mises-Verformung notwendigen, fünf unabhängigen Gleitsysteme aufweist und daher nur schlecht plastisch verformbar ist [RoK00]. Bei hohen Temperaturen unterstützt der hohe Anteil an Korngrenzenfläche pro Volumen der feinkristallinen Legierungen das Abgleiten der Körner entlang der Korngrenzen [KoR97].

### Ermüdung

Der Einfluss der Beschichtung auf die Thermoermüdungsbeständigkeit der Hochtemperaturwerkstoffe ist von großer Bedeutung, insbesondere weil sich der mechanischen Belastung, im instationären Betrieb, thermisch induzierte Dehnungen überlagern. Bewirken diese Belastungen eine Rissinitiierung in der Haftvermittlerschicht, ist die mit einer Verringerung oder sogar Aufhebung der Schutzwirkung der TBC-Schicht und einem möglichen Risswachstum bis in den Grundwerkstoff hinein verbunden [KIK94].

LCF-Untersuchungen an freistehenden MCrAlY-Legierungen wurden an PCA-1 [KoR97] und PWA276 durchgeführt. Gayda et al. [GaJ86] beobachteten an PWA276 bei 650°C eine deutliche Entfestigung über die Lastwechsel bis zum Versagen der Probe. Bei 1050°C kam es bei Versuchen im Dehnschwingbereich 1% bis 2,2% zu einer deutlichen, zyklischen Verfestigung. Versagen trat nach 1000 bis 6000 Zyklen auf. Das Ermüdungsverhalten der Schicht stellte sich bei niedrigeren Temperaturen schlechter, bei sehr hohen Temperaturen jedoch besser als das der meisten Substratwerkstoffe, dar. Das Versagen selbst war unterschiedlich. Bei 650°C wurden die Risse an Poren initiiert und propagierten intergranular, bei 1050°C entstanden die Risse an der Oberfläche und verliefen die ersten 50  $\mu\text{m}$  transgranular ( $\beta$ -Verarmung), bevor das weitere Versagen an den Korngrenzen stattfand.

Alle anderen Ermüdungsversuche, die zum Verständnis des Ermüdungsverhaltens von MCrAlY-Schichten herangezogen werden könnten, sind an beschichteten Superlegierungen durchgeführt worden. Isotherme Ermüdungsversuche (LCF) in Temperaturbereichen, wo die Haftvermittlerschicht eine ausreichende Verformbarkeit aufweist, resultieren aus einer Erhöhung der Versagenszyklen für den Grundwerkstoff [KIJ03]. Bei niedrigen Temperaturen haben Schutzschichten allgemein jedoch eine nachteilige Wirkung auf die Ermüdungsbeständigkeit.

## 2.2.6 Zeitabhängige Verformung von Haftvermittlerschichten

### Einige grundsätzliche Anmerkungen zum Kriechen metallischer Werkstoffe

Vor der spezifischen Beschreibung der Kriecheigenschaften von Haftvermittlerschichten, sollen vorher die allgemeinen Beschreibungsansätze des für Metalle typischen Kriechens als

thermisch aktivierter Prozess erläutert werden. Nach dem Anlegen einer Spannung tritt eine spontane Dehnung auf, zu der sich eine zeitabhängige, kontinuierlich zunehmende, irreversible Dehnung (Kriechdehnung) addiert.

Auch für die Spannungsabnahme über der Zeit bei konstant gehaltener Dehnung (Spannungsrelaxation) sind Kriechprozesse verantwortlich. Oft sind für beide Prozesse die gleichen Verformungsmechanismen aktiv, und Relaxationsraten können in Dehnungsraten umgewandelt werden. Die grafische Darstellung der kontinuierlich zunehmenden Kriechdehnung als Funktion der Zeit wird Zeitdehnlinie oder auch Kriechkurve genannt. Bei den meisten metallischen Werkstoffen lässt sich die Kriechkurve in drei Teile einteilen: das primäre, das sekundäre und das tertiäre Kriechen.

Bei vielen Werkstoffen ist der primäre Bereich des Kriechens durch eine stetig abnehmende Kriechrate gekennzeichnet. Zur mathematischen Beschreibung wird häufig eine Potenzfunktion mit dem Zeitexponenten  $s$  der Zeit  $t$  und einem Koeffizienten  $k$  eingesetzt:

Formel 2.1: 
$$\dot{\epsilon}(\sigma) = k(\sigma) \cdot t^{-s}$$

Das sekundäre Kriechen wird auch als steady state-Bereich bezeichnet und ist in der Regel durch eine konstante Verformungsrate, d.h. Kriechgeschwindigkeit, gekennzeichnet. Diese Kriechgeschwindigkeit, in Abhängigkeit von Spannung, Temperatur und Materialparametern, unterliegt gewissen Gesetzmäßigkeiten, die in empirischen, sowie materialphysikalischen Gleichungen beschrieben worden sind. Diese Gesetze sind für metallische Werkstoffe im Allgemeinen gut bekannt und z.B. in den Verformungsmechanismus-Karten von Frost und Ashby [FrH82] zusammengefasst. Mit „steady state“ ist ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Verfestigungs- und Entfestigungsrate gemeint, das aus einer zeitlich konstanten Verformungsrate resultiert und im Falle von Versetzungskriechen mit einer zeitlich unveränderlichen Versetzungsstruktur korreliert ist. Dies ist jedoch ein Idealfall. In den meisten Fällen ist die Mikrostruktur zeitlich veränderlich, was dazu führt, dass der Bereich konstanter Verformungsrate zu einem schmalen Bereich mit einer minimalen Verformungsrate verkürzt ist. Die minimale oder stationäre Kriechrate lässt sich als eine Potenzfunktion der Spannung darstellen, die auf Norton zurückgeht:

Formel 2.2: 
$$\dot{\epsilon} = A_N \cdot \sigma^n$$

In erweiterter Form wird die Kriechgeschwindigkeit abhängig von der absoluten Temperatur  $T$  mit einem Arrheniusansatz beschrieben. Wenn  $Q_C$  die Aktivierungsenergie für thermisch aktiviertes Kriechen und  $R$  die allgemeine-Gaskonstante ist, dann gilt:

Formel 2.3: 
$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \cdot e^{\left(-Q_C/R.T\right)}$$

Der tertiäre Kriechbereich zeichnet sich durch eine kontinuierlich ansteigende Verformungsrate aus, die auf eine Zunahme der inneren Schädigung, in Form von mikroskopisch kleinen Hohlräumen und Rissen, oder auch auf eine geometrische Einschnürung des lasttragenden Querschnitts zurückzuführen ist [HeS03, BIW99, ScF90].

Grundsätzlich werden beim Versetzungskriechen zwei Verformungs-Mechanismen unterschieden: Gleiten und Klettern. Die Versetzungsgleitgeschwindigkeit ist beim thermisch aktivierten Gleiten proportional zur angelegten Spannung. Die bei höheren Temperaturen stärker aktivierte Leerstellendiffusion führt dazu, dass die Stufenanteile der Versetzungen ihre Gleitebenen durch Klettern verlassen können. Damit ist es den Versetzungen möglich, lokale Hindernisse zu umgehen, und die mittlere Geschwindigkeit der Versetzungen steigt an [WeV01].

Ein weiterer Verformungsmechanismus stellt in Vielkristallen ein Abgleiten von Körnern gegeneinander dar. Dies ist bei hohen Temperaturen um so einfacher, je feiner das Korn ist. Ein von Ashby vorgeschlagener Prozess erklärt dies in folgender Weise: die äußere Schubspannung erzeugt in den Korngrenzen Normalspannungen. Dadurch findet ein Leerstellenstrom entlang des Spannungsgradienten statt, es wird also Materie von der einen zu der anderen Korngrenze transportiert. Man erhält aus diesem Modell das sogenannte Nabarro-Hering Diffusionskriechen. Bei dem Coble-Kriechen findet die Leerstellendiffusion entlang der Korngrenze statt. Ein Material mit kleiner „Welligkeit“ der Korngrenzen setzt dem Diffusionskriechen relativ wenig Widerstand entgegen.

Korngrenzgleitung ist als weiterer Verformungsmechanismus eng mit dem Phänomen der Superplastizität verbunden [HaF02]. Merkmal des superplastischen Verhaltens von Werkstoffen ist die starke Abhängigkeit der Fließspannung von der Dehngeschwindigkeit, die sich über den Dehnungsgeschwindigkeitsexponent  $m$  ausdrückt:

Formel 2.4: 
$$m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}}$$

Unter Superplastizität wird die Eigenschaft eines Werkstoffes verstanden, beim Aufbringen nur kleiner Spannungen ohne Einschnürung und praktisch keiner Verfestigung Umformgrade zu ermöglichen, welche die bei "normalplastischen" Werkstoffen üblichen Grenzen von etwa 10 bis 40% um einige 100 bis über 1000% übersteigen [DoY01].

Zur Einstellung der superplastischen Verformung müssen neben werkstofftechnischen Randbedingungen, wie z.B. einem möglichst zweiphasigen, thermisch stabilen Gefüge mit einer sehr kleinen Korngröße  $\ll 10 \mu\text{m}$ , auch äußere Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Spannung und Verformungsrate erfüllt sein. Da die superplastische Verformung über zeitlich gesteuerte Diffusionsprozesse verläuft, sind hier vor allem eine auf über 50% der Schmelztemperatur erhöhte Verformungstemperatur und eine Verformungsrate von etwa  $10^{-2}$  bis  $10^{-5} \text{ 1/s}$  zu nennen [DrU00]. Konsequenterweise entspricht auch die Aktivierungsenergie für superplastisches Kriechen, häufig etwa der Aktivierungsenergie für Grenzflächendiffusion der Elemente [HeM86].

### Kriechverformung von Haftvermittlerschichten

Zeitabhängige Verformung der Haftvermittlerschicht ist bei hohen Einsatztemperaturen eine wichtige Kenngröße. Die duktile Verformung bei Temperaturen über  $600^\circ\text{C}$  führt zu einer partiellen Entkopplung der Dehnungen zwischen Substrat und keramischer Wärmedämmschicht. Mitunter wird davon gesprochen, dass die Wärmedämmschicht sozusagen auf der „weichen“ Haftvermittlerschicht schwimmt [SzF97]. Die Haftung der

keramischen Schicht an der metallischen Haftvermittlerschicht wird dadurch jedoch nicht gemindert. Vornehmlich werden hierdurch über Relaxationsprozesse Spannungen an den Grenzflächen abgebaut. Es steht daher außer Zweifel, dass diese Prozesse Auswirkungen auf die Spannungsausbildung und somit Schädigungsentwicklung an der Grenzfläche zur TBC haben.

Bisher wurden nur sehr wenige systematische Untersuchungen der Kriecheigenschaften von MCrAlY-Haftvermittlerschichten in der Literatur beschrieben. Dabei sind nahezu alle verfügbaren Kriechversuche an dickwandig hergestellten Proben, mit von dünnwandigen MCrAlY-Schichten abweichenden Gefügemorphologien, durchgeführt worden. Kriechversuche am Schichtverbund, bei denen die Einflüsse der umgebenden Werkstoffe auf die Haftvermittlerschicht berücksichtigt werden können, sind bisher noch nicht verfügbar. Auch konnte für Diffusionsschichten bisher keine erfolgreiche Ermittlung von Parametern zur Beschreibung der Kriechverformung gefunden werden.

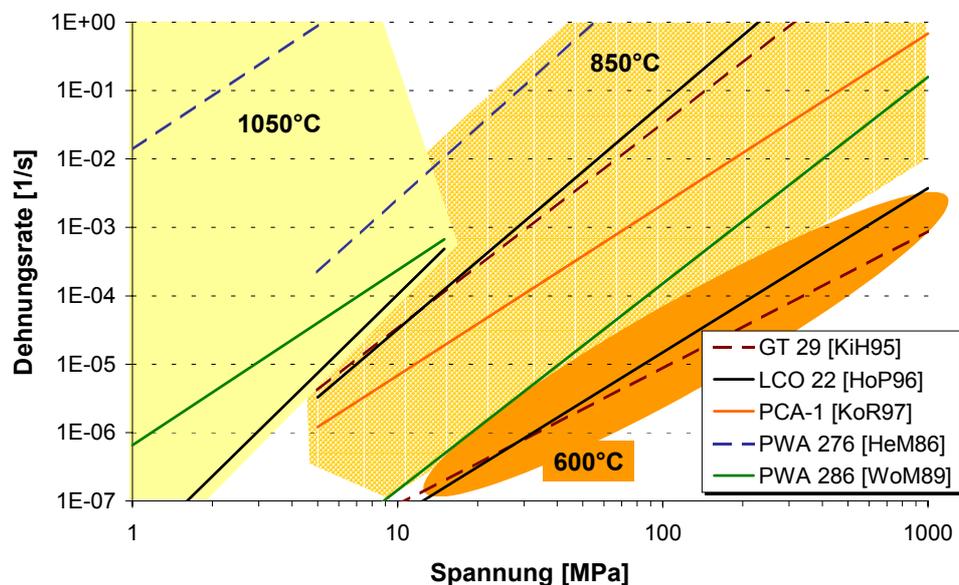


Abbildung 2.13: Norton-Auftragung der sekundären Kriecheigenschaften für 5 verschiedene Haftvermittlerschichten bei drei ausgewählten Temperaturen, die anhand von Kriechparametern aus der Literatur ermittelt wurden. Die Kriechversuche sind alle an dickwandig aufgetragenen, freistehenden Schichten durchgeführt worden

Abbildung 2.13 zeigt eine Norton-Auftragung der sekundären Kriecheigenschaften für 5 verschiedene Haftvermittlerschichten bei drei ausgewählten Temperaturen. Der Kriechwiderstand von MCrAlY-Schichten fällt rapide mit zunehmender Temperatur. Hohe Kriechgeschwindigkeiten von über  $10^{-3}$  1/s werden bei 850°C und geringen Spannungen gemessen. Spannungs-Relaxationsprozesse können daher sehr schnell stattfinden [SzF97].

Bei einigen Versuchen ergaben sich sehr hohe Dehnungen von bis zu 400 %, die mit superplastischen Verformungsvorgängen in Verbindung gebracht wurden [HeM86].

Allgemein sind die Mechanismen, die das Kriechen von Haftvermittlerschichten kontrollieren, bisher nur ungenügend untersucht worden [BrW93, HeM83].

Temperatur [°C]	500	600	650	700	750	800	850	900	950	1050
GT 29 [KiH95]	1,9	2	-	2,2	2,4	2,7	3	3,4	-	-
LCO 22 [HoP96]	2,2	2,4	-	2,5	-	3,1	-	3,5	-	3,8
PCA-1 [KoR97]	-	-	-	3	-	1,6	2,5	-	-	-
PWA 276 [HeM86]	-	-	4,6	-	-	-	3,5	-	-	2,6
PWA 286 [WoM89]	-	-	-	-	3,3	-	3	-	2,7	2,6

Abbildung 2.14: Spannungsexponent  $n$  von einigen typischen Haftvermittlerschichten bei unterschiedlichen Temperaturen

Unterschiede des Spannungsexponenten bei unterschiedlichen Verformungsraten wurden von mehreren Autoren beobachtet. Kowalewski [KoR97] ermittelte bei hohen Spannungen sehr hohen Spannungsexponenten bis etwa  $n = 15$ . In der Nachuntersuchung beobachtete er eine sehr hohe Versetzungsdichte in den Phasen. Bei mittleren Spannungen findet er einen Bereich mit  $n \approx 2$ , was superplastisches Verhalten andeutet. Das Korngefüge der Schutzschichtlegierung erweist sich nach diesen Versuchen als versetzungsarm. Bei Hebsur und Miner [HeM83] wird superplastisches Kriechen vermutet, da die ermittelte Aktivierungsenergie der Aktivierungsenergie für Grenzflächendiffusion von Nickel entspricht.

Für den Einfluss von Auslagerung auf die Kriecheigenschaften von Haftvermittlerschichten finden sich lediglich bei Kowalewski Hinweise [KoR97]. Hier wird eine Steigerung der Kriechbeständigkeit durch das Auftreten der Phase ( $\beta$ ) und einer Vergrößerung des Gefüges, und somit eine Abnahme der für das Diffusionskriechen wichtigen Korngrenzendichte, beobachtet. Die aus Interdiffusionsvorgängen und Oxidbildung resultierenden Gefügeveränderungen wurden jedoch in der Literatur bisher nicht in Betracht gezogen.

### 2.2.7 Einfluss der Haftvermittlerschicht auf die Schädigung von TBC-Systemen

Der Einfluss der Haftvermittlerschicht auf die Schädigung von TBCs läßt sich in thermochemische (Oxidation) und physikalisch-mechanische Vorgänge unterteilen. Vieles ist aber bisher nicht verstanden. Am besten ist das oxidationsgesteuerte Versagen untersucht worden. Dennoch sind auch die Aussagen, welche Eigenschaften eine gute Haftung der TGO gewährleisten, nicht eindeutig. Beispielsweise ist noch nicht geklärt, ob eine Haftvermittlerschicht mit hoher oder niedriger Kriechbeständigkeit sich günstiger auf die schädigungsrelevante Belastungen an der Grenzfläche zur TBC auswirkt [EvA97, QuW99]. Ohne dem Anspruch von Vollständigkeit gerecht werden zu können, sind im folgenden einige Beispiele aufgeführt, die zeigen, wie die Wahl, die Herstellungsparameter und die Wärmebehandlung von Haftvermittlerschichten zu Verbesserungen im TBC-Schichtsystem

---

beitragen können. Dabei wird sich zunächst auf oxidationsrelevante Mechanismen konzentriert.

In der TGO wird die Phasenumwandlung von  $\gamma$ - in die  $\alpha$ -Phase von einem Volumenverlust von bis zu 14% begleitet, was zu inneren Zugspannungen führt [ScJ97]. Dies trägt zur Initiierung von Rissen bei und somit möglicherweise zu einer Lebensdauerreduzierung des Wärmedämmschichtsystems. Bei APS-Schichten ergibt sich aus der Rauigkeit der Grenzfläche zunächst eine relativ günstige Spannungssituation mit abwechselnden Zug- und Druckfeldern, welche kleine Risse zunächst in ihrer Ausbreitung behindern [HeR02, FuE03]. Bei den EB-PVD-Schichten fehlt dieser Rissbegrenzungsmechanismus jedoch. Eine dünne Pt-Lage zwischen MCrAlY und TBC führt zur Bildung einer reinen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lage, frei von transienten Oxiden, reaktiven Elementen und Einschlüssen. Somit kann die Lebensdauer von EB-PVD-Schichten beim thermischen Zyklieren deutlich gesteigert werden [YaN02].

Frühzeitige Al-Verarmung kann als wichtiger Versagensgrund von Wärmedämmschicht-Systemen angesehen werden. Zum schnellen Versagen der Schicht kommt es spätestens dann, wenn das Al-Reservoir komplett aufgebraucht ist. Neben Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden zusätzlich Cr- und Ni-Oxide gebildet. In diesem Zusammenhang ist auch die Interdiffusion, die der Schicht zusätzlich Al entzieht, im Schichtsystem von Bedeutung, [NeJ99]. Dies kann durch Riss- und Porenbildung in der Oxidschicht noch beschleunigt werden, da freie Oberflächen zusätzlich lokale Oxidationsbildung fördern.

Eine dichte kompakte Oxidschicht ist jedoch nicht notwendigerweise gut für die Lebensdauer von TBC-Systemen unter zyklischer Belastung. In einigen Versuchen konnten auch längere Lebensdauern bei schnellerem Oxidschichtwachstum beobachtet werden [KhK00a, QuW01].

Bei dem Einfluss der Haftvermittlerschicht auf das Versagen spielen weiterhin E-Modul, thermische Ausdehnung, plastische und viskoplastische Verformungen eine bedeutende Rolle. Gerade das in den vorherigen Kapiteln diskutierte, unterschiedliche, thermische Ausdehnungsverhalten von Schicht und Substrat, im Zusammenspiel mit hohem E-Modul und Spröd-Duktil-Übergang der Haftvermittlerschicht, führt bei tieferen Temperaturen zu erheblichen Eigenspannungen.

Bei zyklischer Belastung ermüdet die Schicht aufgrund der Eigenspannungen und gerade in den Sprödphasen kann dies zu Rissbildung beitragen. Im Zusammenhang der Al-Verarmung führen die Phasenumwandlungen, die mit der  $\gamma'$ -, respektive  $\beta$ -Verarmung einhergehen, bei Volumenabnahme zur Porenbildung. Auch Fehlstellen sind bei Ermüdungsbelastungen immer Ausgangspunkte von Bauteilversagen [MoP96, HaJ01].

Die Frage nach dem Einfluss der Kriecheigenschaften auf die Schädigung konnte bisher nicht ausreichend beantwortet werden. Einige Autoren beobachteten, dass die Reduktion von thermischen Mismatch-Spannungen über Kriechrelaxation bei erhöhten Temperaturen zu einer Verringerung der Spannungen und somit zu einer geringeren Schadenswahrscheinlichkeit führte [z.B. BuS89]. Zusätzlich werden dem Substrat aufgezwungene Dehnungen nicht eins zu eins auf die TBC übertragen. Auch können die thermischen Wachstumsspannungen der TGO teilweise abgebaut werden. Dies kann jedoch auch eine Verformung der Grenzfläche mit sich bringen, welche die sprödere TGO,

---

respektive TBC nicht mitträgt. Dies bildet den Ausgangspunkt der Modellvorstellung von Evans et. al. (z.B.: [MuD00]). Durch die Grenzflächenverformungen aufgrund des TGO-Wachstums bei EB-PVD-Systemen (PtAl-Haftvermittlerschicht) wird die Grenzfläche aufgeraut (rumpling). Die Folgen sind hohe, lokale Zugspannungen, die zur Bildung von Delaminationsrissen führen.

Als Beispiel für die Komplexität der Einflüsse von Haftvermittlerschichten seien hier die Beobachtungen von Kim et al. [KiG02] an zwei EB-PVD-Systemen genannt, welche sich lediglich durch die Wahl der jeweiligen Haftvermittlerschicht unterscheiden. Sie führten thermische Zyklerversuche mit Haltezeiten bei hohen Temperaturen durch. Dabei nahm die akkumulierte Haltezeit bis zum Erreichen des Versagens bei einer PtAl-Haftvermittlerschicht ab, wenn die Haltezeiten der einzelnen Zyklen kürzer gewählt waren. Bei der NiCoCrAlY-Haftvermittlerschicht nahm dagegen die akumulierte Haltezeit bis zum Versagen zu, womit dem thermischen Zyklieren eine Verlängerung der Lebenszeit zugeschrieben werden konnte. Bei isothermer Belastung zeigten die Systeme mit PtAl die längere Lebenszeit.

Um den Einfluss der Haftvermittlerschicht auf das Versagen von Wärmedämmschichtsystemen besser zu verstehen, bedarf es noch intensiven theoretischen und experimentellen Arbeiten. Bei vielen Modellierungsarbeiten werden gerade die Kriecheigenschaften aufgrund fehlender Daten nur unvollständig berücksichtigt (Beschränkung auf sekundäres Kriechen). Auch die Auswirkungen der zeitlichen Gefügeveränderungen auf die mechanischen Eigenschaften der Haftvermittlerschichten werden bisher fast überhaupt nicht berücksichtigt. Dies liegt im wesentlichen daran, dass zur experimentellen Ermittlung der Kriecheigenschaften von dünnen BC-Schichten und des Einflusses der zeitlichen Gefügeveränderung auf die Kriecheigenschaften keine Standardversuchstechniken zur Verfügung stehen. Hier wird allgemein ein großer Bedarf gesehen.

### 2.2.8 Eigenschaften der Phasen von Haftvermittlerschichten

Einige Eigenschaften der MCrAlY-Haftvermittlerschichten, insbesondere das Bruchverhalten und die Plastizität, sowie möglicherweise das Kriechverhalten, können aus den mechanischen Eigenschaften der einzelnen Phasenbestandteile teilweise erklärt werden. Da bei der vorliegenden Arbeit Untersuchungen an einer Haftvermittlerschicht mit  $\gamma/\beta$ -Phasenzusammensetzung im Vordergrund stehen, soll im folgenden das Verhalten der reinen Phasen anhand geeigneter Vergleichswerkstoffe diskutiert werden.

#### *INCONEL 617 als Vergleichswerkstoff für die $\gamma$ -Phase*

Der Ni-Basiswerkstoff, welcher am ehesten als reiner  $\gamma$ -Phasenwerkstoff angesehen werden kann, ist die mischkristall-verfestigte Legierung INCONEL 617. Der Knetwerkstoff findet eine breite Anwendung in dem Temperaturbereich um 1000 °C und ist daher in vielen Veröffentlichungen ausgiebig behandelt worden [RoM92, CzA87]. Dennoch sind einige Unterschiede zu der reinen  $\gamma$ -Phase in der Haftvermittlerschicht, sowie zu der  $\beta$ -verarmten Zone festzuhalten. INCONEL 617 hat im Einsatz typischerweise eine Korngröße zwischen 30  $\mu\text{m}$  und 80  $\mu\text{m}$ , die damit größer ist als bei den Haftvermittlerschichten. Geringere

Korngrößen führen zu einer höheren Festigkeit und Duktilität bei Raumtemperatur. Bei Hochtemperaturbeanspruchung reagiert INCONEL 617 mit weiteren festigkeitssteigernden Carbid-Ausscheidungen [MaP99, ScD99].

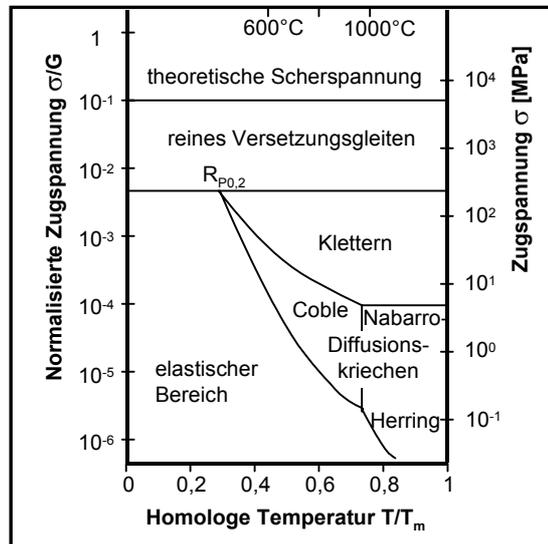


Abbildung 2.15: Verformungskarte, angepasst an INCONEL 617 für eine mittlere Korngröße von  $d = 130 \mu\text{m}$ , bzw. ASTM 3 [GrA88].

Temperatur °C	20	100	300	500	600	700	800	900	1000
E-Modul [GPa]	213	209	196	184	178	170	162	154	145
G-Modul [GPa]	81	79	75	70	67	64	62	58	54
th. Ausdehnungskoeff. $10^{-6}/\text{K}$	-	12,1	13,2	14,3	14,9	15,4	16,0	16,6	17,2

Tabelle 2.5: Physikalische Eigenschaften der Legierung INCONEL 617 in Abhängigkeit der Temperatur [GrA88]

Die Carbide haben, aufgrund ihrer versetzungsbehindernden Wirkung, auch einen positiven Einfluss auf die Kriechfestigkeit der Legierung. Von der Gracht et al. [GrA88] beschreiben eine deutliche Verlangsamung von sekundärem Kriechen unter carburisierenden Bedingungen (Zunahme von Carbidausscheidungen). Auch Verteilung und Durchmesser der Ausscheidungen, sowie die Bildung von kleineren Zwischenkörnern beeinflussen die Kriecheigenschaften. Der Einfluss der Korngröße auf die Kriechfestigkeit wird dagegen im Schriftum widersprüchlich dargestellt [KiS80, AnS95]. Aus den eben aufgeführten Gründen ist eine genaue quantitative Übertragung der Kriechfestigkeit von INCONEL 617 auf die  $\gamma$ -Phase von MCrAlY-Haftvermittlerschichten wohl nicht möglich. Die in Abbildung 2.15 dargestellten, prinzipiell wirksamen Verformungsmechanismen können jedoch bei der Interpretation von Kriechvorgängen bei Haftvermittlerschichten, gerade nach Auslagerung und  $\beta$ -Verarmung, hilfreich sein. Dies gilt auch für die in Tabelle 2.1 aufgelisteten, physikalischen Daten von INCONEL 617.

---

Polykristallines  $\beta$ -NiAl

Das mechanische Verhalten von intermetallischen, polykristallinen NiAl-Legierungen (reine  $\beta$ -Phase) war Thema umfassender Untersuchungen. Anders als in einem gewöhnlichen Mischkristall, in dem die Legierungsatome beliebige Gitterplätze einnehmen können, folgt die Atomverteilung intermetallischer Phasen einer strengen Ordnung. Sie bewirkt im Vergleich zu einem ungeordneten Zustand eine eingeschränkte Beweglichkeit aller Sorten von Gitterfehlern und beeinflusst den Ablauf und die Mechanismen metallphysikalischer Vorgänge (Leerstellendiffusion, Rekristallisation, Kornvergrößerung und Versetzungsbewegung) [FBJ89]. Dies führt bei Raumtemperatur zu einer hohen Festigkeit in Verbindung mit einer sehr geringen Verformbarkeit (geringe Raumtemperatur-Duktilität). Dies ist zurückzuführen auf eine unzureichende Anzahl von unabhängigen Gleitsystemen (nur drei). Für die kompatible Verformung der Körner eines Polykristalls sind fünf unabhängige Gleitsysteme notwendig (Von-Mises-Kriterium). Deswegen kommt es in polykristallinen NiAl-Legierungen bei niedrigen Temperaturen bereits zu Beginn der plastischen Verformung zur Materialauftrennung entlang der Korngrenzen und damit zum Materialversagen. Kornverfeinerung führt zwar zu einer Festigkeitssteigerung, beeinflusst die Verformbarkeit jedoch nicht signifikant [ScD99]. Der Einfluss der Gefügevorgänge an den Korngrenzen ist noch nicht verstanden.

Bei stöchiometrischer Zusammensetzung liegt der Spröd-Duktil-Übergang bei etwa 400°C und somit deutlich niedriger als bei den meisten MCrAlY-Schichten. Andererseits weicht die Zusammensetzung der  $\beta$ -Phase in den Haftvermittlerschichten deutlich vom Verhältnis 50% Ni zu 50% Al ab. Beide Bestandteile werden zudem teilweise durch andere Elemente ersetzt. Die wenigen systematischen Untersuchungen, die in diesem Bereich vorhanden sind, deuten an, dass Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung, sowie Verunreinigungen die Verformbarkeit noch weiter verschlechtern und gleichzeitig den Spröd-Duktil-Übergang hin zu höheren Temperaturen verschieben [ScD99]. Eine geringe RT-Restduktilität ist nur bei exakter Stöchiometrie gegeben, während sich Abweichungen davon in noch geringerer Verformbarkeit und überwiegend transkristallinem statt interkristallinem Bruchverhalten äußern. Auch führen leichte Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung zu einer deutlichen Festigkeitssteigerung. Dies wird ab 300°C bis zirka 1000°C beobachtet. Oberhalb 1200°C kehrt sich dieses Verhältnis leicht um. Zwischen 1000°C und 1200°C ist die Festigkeit annähernd unabhängig vom Ni/Al Verhältnis [FBJ98].

Die thermische Aktivierbarkeit der Versetzungsbewegung führt bei hohen Temperaturen zu einem sehr starken Festigkeitsverlust in Verbindung mit einer deutlichen Zunahme der Verformbarkeit. Fischer-Bühner [FBJ98] konnte zeigen, dass zusätzlich zu der thermischen Aktivierung von Versetzungen und den stets vorhandenen  $\langle 100 \rangle$ -Versetzen auch  $\langle 110 \rangle$ -Versetzen aktiv werden. Beide Mechanismen (thermisch aktivierte  $\langle 100 \rangle$ -Versetzen und Erzeugung von  $\langle 110 \rangle$ -Versetzen) setzen häufig bei gleicher Temperatur ein und sind verantwortlich für die starke Ausprägung des Spröd-Duktil-Übergangs (etwa bei 400°C). Mit zunehmender Temperatur wird das Verhältnis der kritischen Schubspannung von  $\langle 110 \rangle$  zu  $\langle 100 \rangle$ -Gleitung immer geringer, und der Beitrag von  $\langle 110 \rangle$ -Gleitung zur Verformung wird größer. Dennoch scheint in dem Temperaturbereich knapp unter 900°C auch ein Übergang von  $\langle 100 \rangle + \langle 110 \rangle$ -Gleitung zu  $\langle 100 \rangle$ -Gleitung + Klettern stattzufinden.

---

Bei einer mittleren Korngröße von 200  $\mu\text{m}$  beobachteten Du et al. [DuX01] eine Dehnratenempfindlichkeit von  $m \approx 0,3$  bei Dehnraten von  $1,67 \cdot 10^{-4}$  bis  $1,67 \cdot 10^{-2}$  1/s und erzielten maximale Dehnungen von 210 %. Dies lässt in bestimmten Grenzen auf superplastische Verformung schließen.

Die vorangegangenen Darstellungen zeigen, dass gerade die  $\beta$ -Phase die Verformungseigenschaften von MCrAlY-Schichten maßgeblich bestimmt.

## 2.3 Versagen des Wärmedämmschichtsystems im Laborversuch

### 2.3.1 Vorbemerkung

Wichtigste Ziele von Forschungsarbeiten im Bereich der Wärmedämmschichten sind die Verbesserung des Schichtsystems und das Erarbeiten von Auslegungskriterien für einen sicheren Einsatz in der Gasturbine. Dazu bedarf es eines grundlegenden Verständnisses von Schädigungsvorgängen im Schichtsystem, sowie einer Wichtung von Einflussfaktoren. Bereits beim Beschichten bewirken Temperaturgradienten über der Schichtdicke, sowie unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Substrat, Bondcoat und TBC, dass sich Zwängungen in der TBC einstellen, die nach dem Abkühlen als Eigenspannungen im System vorliegen. Im Einsatz sind die beschichteten Bauteile dann sehr komplexen, häufig nicht definierbaren Belastungen ausgesetzt. Daher sind schlüssige Folgerungen, welche Triebkräfte das Versagen herbeiführen, in der Regel schwierig. Zusätzlich verändert sich das gesamte Schichtsystem (Substrat, Haftvermittlerschicht und TBC) kontinuierlich während der Einsatzdauer, wodurch der Grad an Komplexität weiter gesteigert wird. In Laborversuchen ist es jedoch möglich, idealtypische Belastungsprofile zu definieren und wirken zu lassen.

Das Abplatzen einer Wärmedämmschicht ist notwendigerweise mit einem Verlust der Materialkohäsion (innerhalb der Keramiksicht) oder –adhäsion (an einer der Grenzflächen) verbunden. Beides beruht auf der Bildung und Ausbreitung von Mikrorissen. Breiten sich diese Risse senkrecht zur Oberfläche aus, wird die Wärmedämmschicht zwar geschädigt, verliert jedoch nicht ihre Funktion. Voraussetzung für das Abplatzen der Schicht ist die Bildung von Delaminationsrissen parallel zur Ober- bzw. Grenzfläche. Das entscheidende Kriterium für den Beginn einer versagensrelevanten Schädigung ist deshalb das Auftreten von Delaminationsrissen [ThG96].

Dieses Kapitel dient dazu, Schädigungen von Wärmedämmschichten nach Art und Durchführung von Laborversuchen zu klassifizieren. Dabei wird ausschließlich auf Angaben aus der Literatur zurückgegriffen. Von Interesse sind hier hauptsächlich Versuche, die zu einem besseren Verständnis der Schädigungsentwicklung, hinsichtlich Rissentstehung und Rissverlauf beitragen. Im Speziellen sind diejenigen Versuche hervorzuheben, welche zur realistischen Simulation des Belastungsszenarios in der Gasturbine und als Validierungsversuche für Lebensdauermodelle herangezogen werden können.

Eine Möglichkeit, Betriebsbelastungen zu simulieren, bietet der TMF-Versuch. Zusätzlich können Belastungen und Einflüsse teilweise gezielt variiert und eingestellt werden, um deren Einfluss auf das Versagen zu bewerten. Eines der Ziele der vorliegenden Arbeit beinhaltet

---

die Gestaltung eines TMF-Versuchs zur Simulation von betriebsnahen Bedingungen. Daher wird dem TMF-Versuch ein gesonderter Unterpunkt gewidmet.

### 2.3.2 Oxidationsversuche

Wie bereits in Abschnitt 2.2.4 erwähnt, stellen die Phasenumwandlungen aus den transienten Phasen in die stabile  $\alpha$ -Phase, aufgrund einer Volumenreduktion in der TGO, eine starke Treibkraft für die Rissentstehung dar [CID98]. Mehrere Autoren [ScJ97, QuW99] konnten zeigen, dass diese Phasenumwandlungen einen deutlichen Effekt auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten haben.

Neben den Phasenumwandlungen sind die Wachstumsspannungen der TGO von Bedeutung. Laterale Druckspannungen entstehen in der Zunderschicht, wenn sich neues Oxid innerhalb der Schicht an den Korngrenzen bildet. Dazu bedarf es einer gegenläufigen Diffusion von Sauerstoffanionen und Metallkationen über Korngrenzen in der Oxidschicht. Die Wachstumsspannungen betragen nach Literaturangaben bis zu einigen GPa [PiM00, HsC00]. Daneben bilden sich, je nach Oberflächenkrümmung und bevorzugter Diffusionsrichtung, weitere Wachstumsspannungen. Bei reiner Kationendiffusion bildet sich neues Oxid, bevorzugt hin zur TBC, was Druckspannungen bei konvexer, sowie Zugspannungen bei konkaver Krümmung bewirkt. Für reine Anionendiffusion, wie es aufgrund des „Seltene-Erden“-Effektes bei MCrAlY-Legierungen der Fall ist, verhält es sich entsprechen umgekehrt [Ech03].

Die Aluminiumverarmung der Haftvermittlerschicht spielt eine weitere entscheidende Rolle. Dadurch verändert sich die chemische Zusammensetzung, und sobald die Restkonzentration von Aluminium in der Haftvermittlerschicht unter ein bestimmtes Niveau absinkt, kann die ursprünglich gleichmäßige und schützende Aluminiumoxidschicht durch die Bildung von  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO und Spinellen ersetzt werden. Allerdings dringen diese Phasen dann nicht sofort in die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht ein. Eine Möglichkeit ist, dass sich beim Abkühlen, Risse, hervorgerufen durch die stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, in der TGO bilden. Beim erneuten Aufheizen bilden sich dann an den Rissflanken Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Spinelle. Dieser Prozess führt nach kurzer Zeit, respektive nach wenigen Zyklen zum Versagen der Schicht [Ech03].

Experimentelle Beobachtungen können bestätigen, dass die eben beschriebenen Mechanismen wirksam sind. Häufig wird bei isothermen Oxidationsversuchen (z.B.: [ToV98] Fe-Cr-Al-Y bei 1000°C) Rissentstehung in der TGO, an den Bergen der welligen Grenzfläche, beobachtet. Durch die fortwährende Oxidation kann die Wellenlänge der Rauigkeit erhöht und somit die Gebiete der einzelnen Ablösungen größer werden, bis die Risse zusammenwachsen. Bei MCrAlY-Schichten wird das plötzliche Wachstum der anfänglich kleinen Risse mit einer Änderung der Spannungsverhältnisse, aufgrund zunehmender Oxiddicke, erklärt [Her02]. Diese Spannungssituation, in Abhängigkeit der Grenzflächenwelligkeit und TGO-Schichtdicke, war und ist Gegenstand aufwendiger Modellierungsarbeiten [ChG87, SfK02, AhM02, CaM02]. Das endgültige Abplatzen der TBC findet bei isothermer Oxidation überwiegend in der TGO statt. Bei APS-Systemen laufen die Versagensrisse teilweise durch TGO und TBC, sowie an der Grenzfläche [ShE99].

---

Bei EB-PVD-Schichten verläuft der Riss bevorzugt an der Grenzfläche von TGO und MCrAlY-Schicht [MaP00, StM99].

Unter zyklischer Belastung kommt, aufgrund der thermischen Fehlpassung, eine zusätzliche Belastungskomponente für das Schichtsystem hinzu. Ein weiterer wichtiger Parameter für die Beurteilung von zyklischen Oxidationsversuchen ist die Haltezeit bei hohen Temperaturen. In dieser Phase bildet sich nicht nur neues Oxid, sondern es werden auch Spannungen über Relaxationsprozesse in der TBC und der Haftvermittlerschicht abgebaut. Inwieweit in der TGO selbst Spannungsrelaxation stattfinden kann, wird in der verfügbaren Literatur kaum diskutiert. Lediglich bei Rösler [RoJ01] wird auch die Spannungsrelaxation in der TGO bei hohen Temperaturen berücksichtigt. Voraussetzung dabei ist ein sehr feinkörniges Gefüge der TGO mit Korndurchmessern von etwa 1  $\mu\text{m}$ .

Ist das komplette Wärmedämmschichtsystem, aufgrund von Spannungsrelaxationen bei hohen Temperaturen, spannungsfrei, entstehen die lokalen Belastungen erst wieder beim Abkühlen. Die Höhe der lokalen Spannungen, die bei Raumtemperatur an den Grenzflächen vorliegen, wird, neben den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Schichten, auch durch die Abkühlraten bestimmt (Spannungsrelaxation während des Abkühlens). In dem Zusammenhang sind zudem die Temperaturgradienten beim Zyklieren (z.B.: Thermoshock) zu sehen.

Aus der Menge der vorhandenen, in der Literatur beschriebenen Untersuchungen wird nun beispielhaft ein zyklischer Oxidationsversuch mit einer Stunde Haltezeit bei 1050°C dargestellt. Das Versagensverhalten soll unter diesen Bedingungen sowohl für ein APS [HaJ99, ScK02], als auch für ein EB-PVD Beschichtungssystem [BiX00, ScJ97] kurz diskutiert werden. Beide Systeme hatten eine MCrAlY-Haftvermittlerschicht mit jeweils unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung.

Etwa 25% der Lebensdauer waren nach 100 Zyklen erreicht. Bei der APS-Beschichtung war die Grenzfläche noch weitgehend intakt. Risse waren auf die TGO begrenzt, liefen parallel zu der Grenzfläche und befanden sich fast ausschließlich an den Rauheitsbergen. Vereinzelt Schädigung war in den Tälern zwischen TGO und Haftvermittlerschicht zu finden. Auffallend war weiterhin, dass an scharfen Rauheitsspitzen deutlich weniger Risse zu beobachten waren, als an weichen Kanten. Bei EB-PVD-Systemen waren die Risse auf die TGO (intragranular) und auf die Grenzfläche zur TBC begrenzt. Bei beiden Systemen führte das thermische Zyklieren in diesem Stadium zu einer erhöhten Rissdichte im Vergleich zu isothermen Oxidationsversuchen.

Nach 50 % der Lebensdauer gab es lokale Bereiche mit starker Schädigung, oft direkt neben völlig intakten Bereichen. Die Risse liefen auch weiterhin parallel zur Grenzfläche. Eine Umleitung an die Grenzfläche zum Bondcoat wurde nicht beobachtet. Dagegen fanden sich an einigen Stellen eine Mehrzahl von Rissen übereinander in der TGO, was zu einer Aufteilung in mehrere Lagen (bis zu 6) und zu einer insgesamt Verbreiterung bis zu 14  $\mu\text{m}$  der TGO führte. An Stellen ohne Schädigung blieb die TGO deutlich dünner.

Nach 75% der Lebensdauer wurde der Großteil der TGO mit Rissen durchzogen. An den Bergen der APS-Grenzfläche waren bis zu 7 Lagen mit einer Gesamtdicke von 20  $\mu\text{m}$  entstanden. Nur an Stellen abrupter Änderung des Rauheitsprofils fanden sich noch

intakte Bereiche. Anzeichen von makroskopischem Versagen wurden an Ecken oder Kanten beobachtet [StM99].

Spontanes Versagen der Wärmedämmschicht trat bei diesen Versuchen immer beim Abkühlvorgang auf. Während die EB-PVD-Schicht innerhalb eines Zyklus großflächig abplatzte, kündigte sich das Versagen bei den APS-Schichten über mehrere Zyklen bereits an, indem kleinere Risse an der Oberfläche sichtbar wurden [MaP00].

Eine systematische Erfassung der Risslängen nach unterschiedlichen Beanspruchungszeiten von APS-Schichtsystemen unter zyklischen und isothermen Belastungen ist von mehreren Autoren durchgeführt worden [z.B. Ech03]. Die Defekte und Mikrorisse erreichen, in der TGO und an den Grenzflächen, bereits nach kurzen Belastungszeiten (<10% der Lebensdauer) Längen von etwa 5 bis 10  $\mu\text{m}$ . Anschließend wachsen die Risse über längere Zeiten nur unwesentlich. Erst die letzten 30 bis 40 % der Lebensdauer sind geprägt von unterkritischem Risswachstum, das zum Versagen der Schicht führt. In Abbildung 2.16 ist die Risslänge, für Delaminationsrisse in der TGO und an den Grenzflächen, über die Belastungszeit bei zyklischen Oxidationsversuchen schematisch dargestellt.

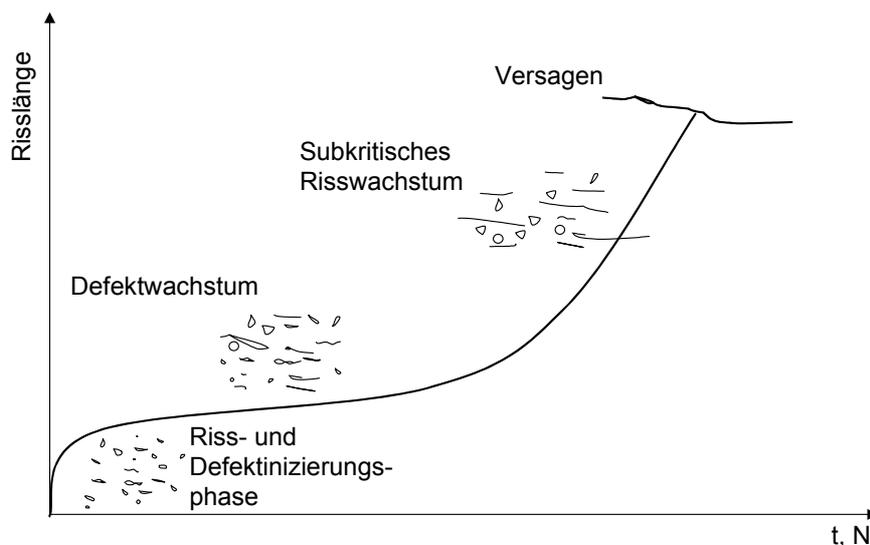


Abbildung 2.16: Maximale Risslänge über Belastungszeit, respektive Zyklendauer bei zyklischen Oxidationsversuchen, schematische Darstellung nach Herzog [HeR02].

### 2.3.3 Mechanische Versuche

Bei rein mechanischer Belastung wird die Grenzfläche nicht durch thermochemische Vorgänge geschwächt, und somit weist die keramische Schicht den geringsten Bruchwiderstand auf [QiG97].

Mit der Belastungszeit bei hoher Temperatur und/oder den aufsummierten Zyklenzahlen nehmen die Belastungen in der TBC und an der Grenzfläche zu. Zum einen führt das Sintern der Keramik zu einer höheren Steifigkeit. Weiterhin bringt das Wachstum der TGO eine

---

Volumenerweiterung mit sich, die über zyklische visko-plastische Verformungen der Haftvermittlerschicht zu einer veränderten Rauigkeit der Oberfläche führen kann, und somit zu Spannungsspitzen und beschleunigter Oxidation [GeM95].

Nehmen die Belastungen in den Schichten und an den Grenzflächen infolge der Hochtemperaturbelastung zu, so nimmt auch der Bruchwiderstand innerhalb des Schichtsystems ab. Meist verlaufen die Versagensrisse dann näher an der Grenzfläche der TGO und in der TGO selbst. Die Abnahme des Bruchwiderstandes macht sich auch in einer Abnahme der zulässigen mechanischen Dehnung bei zunehmender Auslagerungszeit bemerkbar [ReD02].

### Uniaxiale Versuche

Schmidt et al. [ScU99, ScU98] führten Kriechversuche unter konstanter Zugspannung an TBC beschichteten Proben durch. Die Kriechverformung des metallischen Substrates wird dabei auf die Wärmedämmschicht übertragen. Hierbei wird die Dehnungsanpassung in der TBC nicht von plastischen Vorgängen, sondern von Risseinleitung, Rissöffnung, Rissfortschritt und Gleiten von Rissflanken getragen. Solange die Haftung der TBC nicht gefährdet ist, sind diese Vorgänge unproblematisch für die technische Anwendung.

Bei den Versuchen beobachteten sie, dass herstellungsbedingte Defekte und Risse an der Oberfläche der TBC Ausgangspunkte von Segmentierungsrisen sind. Im weiteren Verlauf entstehen Risse an der Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht durch die Einleitung der Dehnung aus dem Substrat. Diese wachsen in Richtung Oberfläche. Endgültiges Versagen tritt beim Ablösen der TBC an der ersten oder zweiten Spritzlage auf. Die Wahrscheinlichkeit für komplettes Versagen steigt mit erhöhter Kriechrate, Gesamtverformung und Schichtdicke, sowie der Anzahl von Poren zwischen den Schichtlagen. Dagegen scheint die Temperatur, in dem Bereich von 850°C bis 1050°C, das Versagen nicht zu beeinflussen.

Zug-Kriechversuche an einem Schichtsystem mit EB-PVD-Wärmedämmschicht führen zu einer annähernd äquidistanten Segmentierung der Schicht. Dennoch bilden sich auch bei sehr hohen Verformungen (18 %), außer im Bereich von scharfen Kanten, keine Delaminationen [RoK00].

Döpfer et al. [DoG00] haben dehnungsgesteuerte Zugversuche bei 1000°C an APS und EB-PVD-beschichteten Proben durchgeführt. Zum besseren Vergleich der beiden Proben ist für beide Beschichtungen eine raue Bondcoat-Oberfläche eingestellt worden. Die EB-PVD Schicht hat einer Dehnung von 25% standgehalten, ohne dass sich Teile der Schicht lösten. An der Oberfläche hat sich lediglich ein dichtes Netzwerk von Rissen quer zur Belastungsrichtung gebildet. Bei etwa 3% Dehnung teilte die APS-Schicht sich in Segmente auf. Mit zunehmenden Dehnungen entstanden ringförmige Abplatzungen, wobei eine Spritzlage auf dem Untergrund haften blieb [s.a. ZhY02].

Vierpunkt-Biegeversuche mit der TBC auf Zugbelastung verursachen eine Segmentierung der TBC. Typischerweise ist der Rissabstand 2 mal die Schichtdicke [AnM99]. Wo sich diese Segmentierungsrisse bilden, wird jedoch nicht beschrieben. Bei zunehmender Verformung lenken die Risse bei APS-Beschichtungen in der Nähe der Grenzfläche um und führen zum Abplatzen von Schichtteilen [ZhY02]. Dieses gezielte Einbringen von

Delaminationsrissen in Grenzflächennähe wird auch genutzt, um beispielsweise Energiefreisetzungsraten zu bestimmen. Bei dem nach Charalambides [ChP98] benannten 4-Punktbiegeversuch wird der Segmentierungsriss bereits vorgefertigt. Unter Belastung bildet sich ein Delaminationsriss, der bei einer versteiften TBC gleichmäßig wachsen kann [HoI99].

Vierpunkt-Biegeversuche mit einer APS-Wärmedämmschicht auf der Druckseite wurden von Renusch et al. [ReD02] durchgeführt. Sie beobachteten, dass sich bei Raumtemperatur nach etwa 0,6 % Stauchung der Schicht ein Delaminationsriss in der TBC gebildet hat. Bei weiterer Verformung drückt die Schicht sich oberhalb der Delamination nach oben weg und versagt in einem Winkel von etwa  $45^\circ$ , was der einen Schichthälfte erlaubt, sich über die zweite hinwegzuschieben. Die Delamination entsteht, wenn das gesamte System unter hohen Druckspannungen steht. Dabei können aufgrund der rauhen Grenzfläche Zugspannungen quer zur Schichtebene wirken und somit Delaminationsrisse induzieren [MoS99]. Auch die Ausbildung mehrerer übereinanderliegenden Delaminationsrisse ist vorstellbar und wurde im Versuch beobachtet [MaW95].

### Mehrachsige Versuche

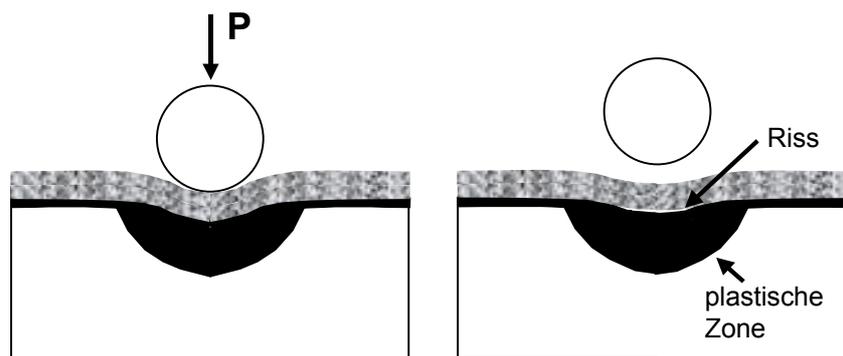


Abbildung 2.17: Indenter-Versuch mit Herzian-Ball

Um die Bruchzähigkeit von EB-PVD Schichten zu bestimmen, wurden Indenter-Versuche durchgeführt [StM99]. Abbildung 2.17 zeigt beispielhaft einen „Herzian Ball“-Versuch [GeM95]. Häufig werden auch pyramidenförmige Indenta benutzt [MuD00, BaD99]. Der Eindruck bewirkt eine plastische Verformung des Substrates unterhalb der Schicht. Beim Entspannen entstehen Delaminationsrisse an der schwächsten Stelle des Systems. Sowohl bei APS-, als auch bei EB-PVD-Beschichtungen bildet sich dieser Riss in der TBC, in der Nähe der Grenzfläche. Werden die Proben vorher bei hohen Temperaturen ausgelagert, ändert sich der Risspfad in Abhängigkeit der TGO-Dicke. Nach kurzer Auslagerung (10h bei  $1100^\circ\text{C}$ ) verläuft der Riss bei EB-PVD-Schichten in der TBC und in der TGO. Nach längerer Auslagerung (100h) werden vorwiegend Risse an der BC/TGO Grenzfläche induziert. Nur wenige, nach innen gewachsene Oxide bleiben am Metall haften [MuD00].

---

### Ermüdungsversuche

LCF-Versuche an freistehenden APS-TBCs im Druck-Druck-Bereich begünstigen Risswachstum parallel zur Belastungsrichtung [ReE97]. Die Druckspannungen (bis maximal 500 MPa) führen an Poren und günstig (in Belastungsrichtung) orientierten Rissen zu Mode-I-Zugspannungen und entsprechendem Rissfortschritt. Socie und Rejda [SoD99] beobachteten im weiteren Verlauf ein Zusammenwachsen der Risse, sowie die Ausbildung einer Reihe von parallelen Rissen bis hin zum Versagen. Im Zugschwellbereich verbinden sich dagegen Mikrorisse quer zur Belastungsrichtung und führen zum schnellen Versagen der gesamten Schicht. Dabei bauen sich Zugspannungen bis maximal 25 MPa auf.

Im Verbund mit Substrat und APS-TBC führt eine hohe Zugschwellbeanspruchung zu einer schnellen Ausbildung von Segmentierungen, gefolgt vom Abplatzen der Schicht. Die Delaminationsrisse verlaufen überwiegend in der TBC. Nur an wenigen Stellen berühren die Risse die Bondcoat/TBC Grenzfläche [ToV98].

Heckmann [HeS03] führte bei 950°C LCF-Versuche mit Dehnungsschwingbreiten zwischen 0,7 % und 1,2 % an Hohlproben mit einer APS-Wärmedämmschicht durch. In der Haftvermittlerschicht beobachtete er Segmentierungsrisse, die von den Tälern der Grenzfläche losliefen. Die Länge und Anzahl dieser Risse war nach LCF-Versuchen mit kleinen Dehnungsschwingbreiten größer als nach Versuchen mit großer Dehnungsschwingbreite. In der Wärmedämmschicht fand er nur einige kleinere Risse quer zur Belastungsrichtung.

#### 2.3.4 Versuche mit Temperaturgradient

Mehrere Arbeiten befassen sich mit Thermozyklerversuchen, bei denen zusätzlich ein Temperaturgradient über die Schichtdicke eingestellt werden kann. Hierbei werden meist scheibenförmige, einseitig beschichtete Proben, keramikseitig mittels Laserstrahlung [BaM96] oder Gasflamme [KaA99, DiM02] kontrolliert beheizt. Der Temperaturgradient wird sowohl durch die Wahl der Heizparameter, als auch über die Kontrolle der Substrattemperatur (Kühlen durch Anblasen mit Luft) eingestellt. Kann zusätzlich schlagartig abgekühlt werden, erlaubt die Methode das Simulieren von komplexen Spannungszuständen und somit auch das Induzieren von unterschiedlichen Risskonfigurationen. Beim Abschrecken entstehen Segmentierungsrisse geringer Tiefe an der Oberfläche. Am Anfang der Versuche wird die thermische Dehnung auf viele Einzelrisse verteilt, und es kommt zu Öffnungen und Vereinigungen von Mikrorissen.

Das dehnungstolerante Verhalten der Wärmedämmschichten degradiert aber durch die bei hohen Temperaturen stattfindenden Sinterprozesse. Die Verdichtung und Zunahme der Festigkeit führen zum Abbau des quasi-duktilen Verhaltens und damit zu vermehrter makroskopischer Rissbildung. Längere Segmentierungen und/oder Delamination an der Grenzfläche TBC/BC lassen sich nur bei extrem hohen Temperaturen und Zyklenzahlen erzeugen. Werden in solchen Versuchen die Wärmeflüsse und somit auch die Gradienten in der Schicht gesteigert ( $\approx 50 \text{ MW/m}^2$ ), wird die TBC von der Oberfläche her abgetragen. Einige Autoren bezeichnen dieses Phänomen als Erosion oder auch als Chipping [VeC99].

---

Generell hat sich gezeigt, dass die Schichten bei einer Steigerung der Temperaturgradienten schneller versagen [LyB98]. Zudem haben die Segmentierungsrisse bei zyklischen Versuchen nur eine geringe Tiefe an der Oberfläche. Diese Risse entstehen, wenn sich in der Hochtemperaturphase mit Temperaturgradienten Spannungsfreiheit einstellt und anschließend schnell abgekühlt wird. Die oberflächennahe TBC zieht sich aufgrund des höheren Temperaturgefälles stärker zusammen, und es entstehen Zugspannungen. Das Versagen tritt aufgrund von Delaminationsrissen in der TBC auf [MaP00].

## 2.4 Thermisch-Mechanische Ermüdung

### 2.4.1 Beurteilung von Versuchen zur Simulation der Belastungsbedingungen in der Gasturbine

Die theoretischen Abschätzungen zur Lebensdauer von Wärmedämmschichten basieren heute überwiegend auf empirischen Ansätzen. Dabei dient meist einer der vorherig beschriebenen Versuche als Grundlage. In Verbindung mit der Schädigungsevolution [HeR01, ScK02] und/oder der Versuchsdauer, respektive Zyklenzahl, bis zum Versagen nutzen diese unterschiedlich komplexen Modellansätze die Erkenntnisse der Versuche aus, um auf die längeren Laufzeiten und unterschiedlichen Belastungen in der Gasturbine zu projizieren. Diese Vorgehensweise setzt jedoch voraus, dass der zugrundeliegende Versuch eine möglichst realistische Wiedergabe der Belastungen in der Gasturbine aufzeigt.

In modernen Industriegasturbinen sollen die beschichteten Schaufeln der ersten und zweiten Reihe eine Lebensdauer von 50000 Stunden erreichen. Die Beschichtung soll mindestens 25000 Stunden Betriebszeit halten, um sie danach erneuern zu können. Daher muss die Wärmedämmschicht in einem realistischen Simulationsversuch bis zum Versagen belastet werden, ohne dabei den Substratwerkstoff nachhaltig zu schädigen.

Viele in der Literatur beschriebene Ansätze der Lebensdauermodellierung basieren auf oxidationsgesteuertem Versagen, oft in Verbindung mit der thermomechanischen Belastung die beim thermischen Zyklieren aufgrund der thermischen Fehlpassung wirksam ist [BiX00]. Zusätzliche Variationsparameter sind Rauigkeit der Grenzfläche [PiM00], Schichtdicke, sowie die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der beteiligten Materialien [z.B.: KaA02].

Ein etwas anderer Ansatz beruht auf einer zulässigen, mechanischen Dehnung, welche die Schicht bei einmaliger Belastung ohne Versagen übersteht. Dabei wird in einachsigen Zug- und Druckversuchen die sogenannte kritische Dehnung bis zum Erreichen des Schichtversagens (Abplatzen) ermittelt. Der Einfluss der Temperatur, respektive der Oxidation wird abgedeckt, indem Proben nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten untersucht werden. Die zulässige Dehnung nimmt durch die thermische Vorbelastung ab. Die Auslagerungsbedingungen werden soweit gesteigert, bis die kritische Dehnung der thermischen Fehlpassung entspricht, und somit reines Oxidationsversagen vorliegt [ReD02].

Dieses Vorgehen ermöglicht mittels recht einfachen, experimentellen Untersuchungen die mechanische und thermochemische Belastung des Systems zu verknüpfen. Der Einfluss der Ermüdung wird nicht berücksichtigt.

---

Metallische Bauteile für den Hochtemperatureinsatz werden hinsichtlich ihres Ermüdungs-, Zeitstands und Oxidationsverhaltens ausgelegt. Auslegungsrichtlinien gegen Ermüdung basieren häufig auf einem Manson-Cofin Ansatz, der für die Anwendung bei Wärmedämmschichtsystemen, zunächst von der NASA und anschließend von mehreren Autoren weiterentwickelt wurde [z.B. HeR00]. Der Vorteil von LCF-Versuchen, über eine überhöhte Belastung zu vernünftig kurzen Laborversuchsdauern zu gelangen, scheint jedoch nur für die Auslegung des Substrates mit oder ohne Oxidationsschutzschicht geeignet zu sein. Eine rein mechanische Ermüdungsbelastung führt nicht zu der im Betrieb beobachteten Schädigung in Form von makroskopischen Ablösungen der Keramik von der metallischen Schutzschicht. Meistens versagt unter mechanischer Ermüdungsbelastung das metallische Substrat und die Keramik bleibt intakt, ohne dass an der Grenzfläche kritische Schädigungen gebildet werden [HeS03].

Im Betrieb entstehen zusätzliche Belastungen durch das thermische Zyklieren beim An- und Abfahren der Turbine. Eine Überlagerung von komplexen, thermischen Belastungen des Schichtsystems mit mechanischer Ermüdungsbeanspruchung wird nur in einem deutlich aufwendigeren und zeitintensiveren TMF-Test (Thermal-Mechanical-Fatigue) erreicht. Dies sind auch die Gründe, wieso TMF-Versuche in der Vergangenheit nicht besonders häufig bei der Auslegung von Wärmedämmschichtsystemen Anwendung gefunden haben und statt dessen auf einfachere Versuchsführungen zurückgegriffen wurde [MeM02]. Eines der Ziele der vorliegenden Arbeit ist der Aufbau eines thermomechanischen Versuches, der alle Betriebsbelastungen simulieren kann. Dabei sollen die Beanspruchungen variabel eingestellt werden können und reproduzierbar sein. In den folgenden Abschnitten wird daher ausführlich auf solche TMF-Versuche eingegangen, die bisher an beschichteten Proben durchgeführt worden sind.

#### 2.4.2 Versuchskonzept

Thermomechanische Belastungsbedingungen werden simuliert, indem beschichtete Zug-, respektive Ermüdungsproben gleichzeitig thermischen und mechanischen Lastzyklen ausgesetzt werden. Beide Belastungsarten werden dabei mit einem festen, definierten Phasenbezug auf die Probe ausgeübt. Spezielle Effekte resultieren bei TMF-Versuchen aus der gegenseitigen Beeinflussung von Temperatur, Dehnung und Zeit, respektive Betriebszyklen [ZaS96]:

- Viskoplastisches Verhalten kann die Spannungsantwort erheblich beeinflussen. Beispielsweise führen Relaxationsprozesse in der Hochtemperaturphase zu einer Verschiebung des mittleren Spannungsniveaus mit zunehmender Lastwechselzahl.
- Unterschiede bei den elastischen Eigenschaften und beim thermischen Ausdehnungsverhalten von Substrat und Schichten führen dazu, dass die Spannungsverteilung im Substrat und in den Schutzschichten in keiner Weise als homogen angesehen werden kann, sondern vielmehr sich Bereiche hoher Spannungskonzentrationen ausbilden. Darüber hinaus sind einige Materialeigenschaften, wie z.B. die elastische Steifigkeit der TBC, aufgrund von Sinterprozessen in der keramischen Schutzschicht, zeitabhängig.

- Die Haftvermittlerschichten können durch den ständigen Wechsel im Spröd-Duktil-Verhalten als Rissinitiatoren wirken.

Bezüglich der Relation des thermischen und des mechanischen Lastzyklusses haben sich in-phase (IP) und out-of-phase (OOP) Phasenbeziehungen als besonders wichtig herausgestellt. Für diese beiden Fälle ist der Verlauf der thermischen, der mechanischen und der Gesamtdehnung, inklusive einer Haltezeit bei den Umkehrpunkten, in Abbildung 2.18 dargestellt. Aber auch andere Phasenbeziehungen, wie z.B.  $135^\circ$ , werden als charakteristisch für die Beanspruchung in der Gasturbine angesehen [ZhY99].

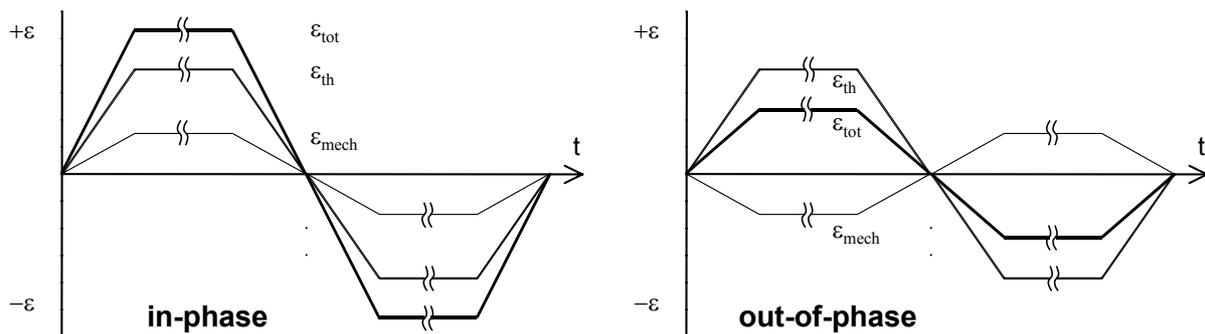


Abbildung 2.18: Typische Durchführung von TMF-Versuchen. Die Diagramme zeigen jeweils die einzelnen Dehnungsanteile (mechanisch:  $\epsilon_{mech}$ , thermisch:  $\epsilon_{th}$ , gesamt:  $\epsilon_{tot}$ ) über einen Zyklus mit variablen Haltezeiten.

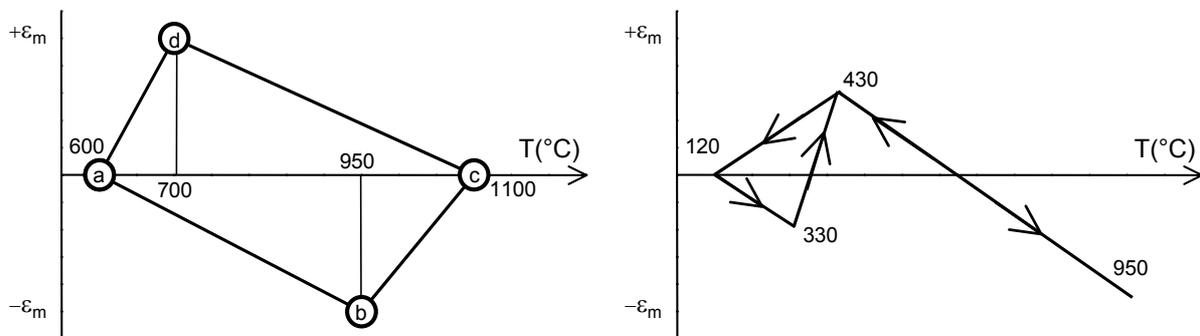


Abbildung 2.19: Beispiele von TMF-Zyklen. Links ein Diamanten-Zyklus gegen den Uhrzeigersinn [SaH99] zur Simulation der Belastungen an der Schaufeleintrittskante. Rechts: TMF-Zyklus nach Baufeld zur Simulation von Bedingungen in Flugtriebwerken [BaB01]

Die mechanische Dehnung ergibt sich bei TMF-Versuchen, im Gegensatz zu isothermen Versuchen, aus der Subtraktion der thermischen Dehnung von der Gesamtdehnung der Probe. Dazu wird die thermische Ausdehnung vor Versuchsstart ermittelt und bei der Steuerung der Dehnung berücksichtigt.

Je nach Belastungssituation, die mittels TMF-Versuch simuliert werden soll, können sich die Zyklen beliebig komplex gestalten. Einige Autoren fahren einen „Diamanten-Zyklus“

---

entgegen den Uhrzeigersinn [SaA99] (Abbildung 2.19, links) oder im Uhrzeigersinn [MuH96], um die Belastungen an der Schaufeleintrittskante zu simulieren.

Um die Belastungen bei Flugtriebwerken von zivilen Flugzeugen bei Start, Flug und Landung zu simulieren, werden zum Teil noch komplexere TMF-Zyklen konzipiert (Abbildung 2.19, rechts) [ZhY99, BaB01]. Einige Autoren steuern in diesem Bereich die mechanische Belastung über die Kraft, da dies den Belastungen durch die Fliehkräfte in Flugturbinen eher entspricht [BaM99].

Zusätzlich wird besonders in diesem Bereich ein Temperaturgradient über den Schutzschichten durch Innenkühlung eingestellt. Bei der Verwendung von Luft unter atmosphärischem Druck kann bei üblichen Hohlproben ein Temperaturabfall von etwa 50°C über der TBC eingestellt werden.

Anders als bei isothermen Ermüdungsversuchen gibt es aber bei TMF-Versuchen bislang keine deutsche oder internationale Norm.

### 2.4.3 Einstellen der Probertemperatur

Der Temperaturaufbringung fällt bei den TMF-Versuchen aus mehreren Gründen eine zentrale Rolle zu. Da die Versuche über die mechanische Dehnung geregelt werden, muss zunächst die thermische Ausdehnung kompensiert werden. Dies beinhaltet, dass die Temperaturführung über den gesamten Zyklus reproduzierbar sein muss. Weiterhin führt eine inhomogene Temperaturverteilung zu lokal unterschiedlichen Ausdehnungen und somit zu Spannungen, die eine zusätzliche, unerwünschte Ermüdungsbelastung bewirken. Eine homogene Temperaturverteilung, sowohl in Umfangsrichtung, als auch über die Höhe der Probe ist jedoch keine leicht zu bewältigende Aufgabe, da die geringe thermische Leitfähigkeit der TBC keinen schnellen Ausgleich von lokalen Temperaturunterschieden zulässt. Mit hohen Aufheizraten sind zusätzlich Probleme der Regelung bei dem Wechsel vom Aufheizen zum Halten der Temperatur zu beachten. Auch die gewünschten Temperaturgradienten in der Schicht stellen sich erst nach einer zeitlichen Verzögerung ein. Zusätzlich muss die Abfuhr der Wärme über die Einspannvorrichtung ausgeglichen werden. Diese Anforderungen haben zu unterschiedlichsten Lösungsansätzen für die Gestaltung der Probenbeheizung geführt.

Rein metallische Proben werden in der Regel induktiv aufgeheizt, wobei eine mittels Hochfrequenzgenerator gespeiste, auf die Probengeometrie angepasste Induktionsspule genutzt wird [SaA99, LiL]. Hiermit lässt sich eine homogene Temperaturverteilung in der Probe einstellen. Selbst während Aufheiz- und Abkühlvorgängen bleiben lokale Abweichungen von der Solltemperatur gering. Dies wird jedoch vor allem durch die gute Wärmeleitung der metallischen Proben begünstigt. Bei TBC-beschichteten Proben koppelt die induktive Beheizung die Wärme ausschließlich in das Metall ein, wodurch ein Temperaturabfall von bis zu 50°C über einer 300 µm dicken TBC nach außen auftreten kann [HeS03]. Lediglich bei sehr dünnen TBC-Schichten (etwa 30 µm) bleibt die Induktionsbeheizung sinnvoll [ZhY99].

Konventionelle Widerstandsheizöfen zeigen sich für die Anforderungen als zu träge. Außerdem kann im instationären Betrieb keine homogene Temperaturverteilung erreicht

---

werden. Drei alternative Heizmethoden, welche die Wärme mehr oder weniger gezielt in die Oberfläche der TBC einkoppeln, haben bei thermomechanischen Ermüdungsversuchen Anwendung gefunden:

- Direkte Beheizung mittels Gasbrenner (z.B.: Silizium Karbid Brenner [WrP97])
- Indirekte Beheizung mit Hilfe von einem induktiv beheizten Suszeptor [BaB01a]
- Infrarot- (IR) Strahlungsheizung mit einem Spiegel- [PeA99], respektive Lampenofen [KaW99].

Die letzte Methode ist dabei, in Bezug auf schnelle Aufheizrate und homogene Temperaturverteilung, vielversprechend und soll daher kurz vertieft werden. In allen bekannten Anlagen werden IR-Halogenlampen eingesetzt, welche die Probe sowohl über direkte, als auch über indirekte Bestrahlung der über Reflexion an Parabolspiegeln gebündelten Wärmestrahlen beheizen. Weit verbreitet sind Stablampen, welche entweder in Probenrichtung [KaW99] oder quer zur Probenrichtung eingebaut sind [EhJ97, HeB02]. Nachteilig ist bei dieser Anordnung, dass die Temperatur in Richtung der Röhren nicht geregelt werden kann und somit entweder in Umfangsrichtung oder in achsialer Richtung eine inhomogene Temperaturverteilung bewirkt. Bei einer optimalen, auf die Probengeometrie angepassten Ausrichtung der Reflexionsspiegel kann dieser Nachteil jedoch zum Teil kompensiert werden. Vorteilhaft wären punktförmige Strahler, die eine größere Flexibilität bezüglich deren Anordnung im IR-Ofengehäuse und eine insgesamt homogenere Temperaturverteilung ermöglichen würden.

Nicht nur das Aufheizen, sondern auch ein kontrolliertes Abkühlen ist bei TMF-Versuchen wichtig. Oberhalb etwa 400°C reicht die natürliche Konvektion im Ofen aus, um Proben mit ausreichenden Raten abzukühlen (etwa 100°K/Min.). Um tiefere Temperaturen innerhalb vernünftiger Abkühlzeiten zu erreichen, ist jedoch zusätzliches Kühlen erforderlich.

Bei rein metallischen Proben kann die Wärme mittels aktiver Wasserkühlung der Einspannvorrichtung entzogen werden. Dabei sind Abkühlraten von über 10 K/s bis 200°C möglich [MoM01]. Wright [WrP97] benutzt eine pneumatische Steuerung, um die Ofenhälften in der Abkühlphase aufzufahren. Dabei können die Proben in 3 Minuten von 1135°C auf 75°C abkühlen. Andere Anlagen blasen die Probe in der Abkühlphase mit Druckluft an ohne den Ofen zu öffnen [PeA99, KlB00], oder in Kombination mit regelbarem Öffnen des Ofens [BaM99].

#### 2.4.4 Versagen unter thermomechanischer Belastung

Häufig tritt das Versagen bei thermomechanischen Versuchen nicht in der Schicht auf. Insbesondere bei einem hohen mechanischen Belastungsanteil ermüdet zuerst das Substratmaterial. In den meisten Veröffentlichungen sind die Zahl der Versuche an TBC-beschichteten Proben jedoch zu begrenzt, um eine gesicherte Relation zwischen Versagen und Zyklenzahl aufzustellen. Insgesamt sind auch die Systeme und die Versuchsbedingungen zu unterschiedlich. Die folgenden Tabellen sollen eine Übersicht vermitteln, was bisher an veröffentlichten Ergebnissen von TMF-Versuchen vorliegt. Die

Tabellen sind zunächst aufgeteilt nach Schichtsystemen. Versuche an unbeschichteten Proben sind nicht berücksichtigt worden.

Systeme mit MCrAlY und APS-YSZ					
	Zyklusform	Temp. [°C]	$\epsilon_{\text{mech}}$ [%]	Sonstiges	Versagen und Schädigung
BaB01	Abbildung 2.19 (rechts)	120 → 950	0,51 0,85 0,98	Dauer: 3000s Innenkühlung	Probenversagen durch oxidationsgesteuertes Risswachstum von der Innenseite der Hohlprobe
HeB02	OOP	60 → 930	0 → -0,6 0 → -0,8	8 Min Haltezeit bei 930°C	Ohne Vorauslagerung versagt der Grundwerkstoff. Mit Voroxidation → Schichtversagen; Delaminationsrisse teilweise im TGO und in der TBC
HeS03	OOP	700±250	≈ ±0,4 ≈ ±0,6	Bis Spannungsabfall auf 90 % der Maximalspannung	Segmentierung der TBC + Delaminationsrisse an erster Spritzlage, resp. Abplatzen bei hoher Dehnschwingbreite.

Tabelle 2.6: TMF-Versuche an Proben mit MCrAlY Haftvermittlerschicht und APS-Wärmedämmschicht.

Systeme mit MCrAlY und EB-PVD-YSZ					
	Zyklusform	Temp. [°C]	$\epsilon_{\text{mech}}$ [%]	Sonstiges bzgl. Zyklus	Versagen und Schädigung
ZhY99a	OOP -135°	300 → 1050	0,7 R = -∞	Dauer: 90s 30s Aufheizen 60s Abkühlen	Probenversagen nach 4351 Zyklen; Ermüdungs-Rissinitiierung in der Haftvermittlerschicht
PeA02	OOP	675±375	-0,3 · $\epsilon_{\text{th}}$ -0,5 · $\epsilon_{\text{th}}$	Versuche bis 100, 200, 500, 1000 Zyklen	Segmentierung der TBC Ermüdungsrisse im BC, initiiert an Substrat/BC Grenzfläche

Tabelle 2.7: TMF-Versuche an Proben mit MCrAlY Haftvermittlerschicht und EB-PVD-Wärmedämmschicht. (BC = Haftvermittlerschicht)

Neben den beiden TBC-Schichttypen APS (Tabelle 2.6) und EB-PVD (Tabelle 2.7) mit MCrAlY-Haftvermittlerschicht ist auch das System, bestehend aus Diffusionschutzschicht (PtAl) und EB-PVD-Wärmedämmschicht, vergleichend dargestellt (Tabelle 2.8). Für TMF-Versuche an Proben mit Oxidationsschutzschicht ist die verfügbare Literatur reichhaltiger.

Hier sind aber lediglich einige Versuche an Proben mit MCrAlY-Schutzschicht dargestellt (Tabelle 2.9).

In den Tabellen sind für die jeweiligen Literaturstellen die Art der Versuchsführung (out-of-phase: OOP, in-phase: IP, oder der Hinweis auf eine der Abbildungen), Temperatur- und Dehnungsbereich, sowie spezielle Parameter, wie beispielsweise Haltezeiten oder Zyklendauer, angegeben. Unter „Sonstiges“ beziehen sich die angegebenen Zeiten (Dauer), falls nicht anders vermerkt, auf die Zyklusdauer. Teilweise sind hier auch Abbruchkriterien aufgeführt. Insgesamt steht die Schädigung, die bei den Versuchen zu beobachten war, im Vordergrund. Gerade auf eine Unterscheidung von Schädigung der Schichten zu einem Versagen der gesamten Probe wird verstärkt geachtet.

Systeme mit Pt-Al und EB-PVD-YSZ					
	Zyklusform	Temp. [°C]	$\epsilon_{\text{mech}}$ [%]	Sonstiges bzgl. Zyklus	Versagen und Schädigung
BaB01a	IP	400 → 1050	0 → -0,5	Dauer: 20Min Raten: 110K/Min 10 Min bei $T_{\text{max}}$	Keine sichtbare Schädigung nach 2000 Zyklen; Risslängen bis 1mm im TGO/TBC Gebiet, parallel zur Grenzfläche
BaB01a	OOP	400 → 1050	0 → -0,5	Dauer: 20Min Raten: 110K/Min 10 Min bei $T_{\text{max}}$	Probenversagen nach 1300 Zyklen; Segmentierung der Haftvermittlerschicht

Tabelle 2.8: TMF-Versuche an Proben mit Diffusionsschutzschicht und EB-PVD-Wärmedämmschicht.

Im allgemeinen wird bei den Versuchen deutlich, dass es überwiegend zu einem Versagen der gesamten Probe kommt. Dabei ist es zunächst aus der Sicht der Wärmedämmschichten unbedeutend, ob das Versagen in der Haftvermittlerschicht oder z.B. an der Innenseite von Hohlproben initiiert wurde. Segmentierungsrisse in der TBC wurden von Peichel et al. [PeA02] an EB-PVD- und von Heckmann [HeS03] an APS-Schichten in out-of-phase Versuchen ohne Haltezeit beobachtet. Zudem kam es bei den Versuchen von Heckmann zum Abplatzen der Schicht. Die Delaminationsrisse verliefen dabei ausschließlich in der TBC. Bei Baufeld et al. [BaB01a] kam es unter in-phase Versuchsführung an Proben mit Pt-Al Schutzschicht und EB-PVD keramischer Deckschicht zu einer Schädigung des Schichtsystems. Delaminationsrisse von bis zu 1 mm Länge befanden sich teils in der TGO, teils an der Grenzfläche zwischen TGO und TBC. Bei den out-of-phase Versuchen beobachtete Baufeld dagegen nur ein Versagen der Probe. Heinecke et al. [HeB02] erzielten dagegen in einem out-of-phase Versuch eine Delamination der APS-Deckschicht, wenn sie die Proben vor dem Versuch voroxidierten. Die Risse verliefen teilweise in der TBC und in der TGO.

Sollen Versagenskriterien für beschichtete Komponenten in den heißen Bereichen von Gasturbinen aufgestellt werden, gilt es Versuchsparameter zu definieren, die das

Belastungsszenario in der Gasturbine in realistischer Weise abbilden und bei denen z.B. die Schichten bis zum Versagen (Abplatzen) geschädigt werden, ohne den Substratwerkstoff zu stark zu belasten.

Systeme mit MCrAlY ohne TBC					
	Zyklenform	Temp. [°C]	$\epsilon_{\text{mech}}$ [%]	Sonstiges bzgl. Zyklus	Versagen und Schädigung
SaA99	Abbildung 2.19 (links)	600 → 1100	$\pm 0,25$ $\pm 0,5$	Dauer: 180s	Probenversagen nach 10200, resp. 1276 Zyklen. Lebensverlängerung durch MCrAlY um ~50%
JoP	Ähnlich Abbildung 2.19 (links)	300 → 1050	0 → -0,2 0 → -0,3 0 → -0,4 0 → -0,5	Dauer: 90s. bis Detektion von Oberflächenrissen (>0,4mm)	20025; 10500; 5500; 3850 Zyklen. Rissentstehung an Poren und Einschlüssen in der Schicht.
LiL	IP	400 → 850	$\epsilon_{\text{tot}} =$ 0,66; 0,92; 1,92	Ohne Haltezeit; bis 10% Abfall der Max.- Spannung	1050; 252; 30 Zyklen. Faktor 2 kürzere Lebensdauer gegenüber LCF bei 850°C. Ermüdungsrissinitiierung in der Haftvermittlerschicht

Tabelle 2.9: TMF-Versuche an MCrAlY-beschichteten Proben

Das Schichtversagen der keramischen Wärmedämmschicht lässt sich nicht alleine auf Ermüdungsbelastungen zurückführen. Der Einfluss einer überlagerten thermozyklischen Belastungskomponente, zusätzlich zur isothermen LCF-Belastung, aktiviert auch thermisch induzierte Spannungen an der Grenzfläche, führt aber häufig ebenfalls nicht zum Schichtversagen, sondern zum Ermüdungsversagen der metallischen Komponenten. Erst die Aktivierung der Grenzflächenoxidation, (Bildung einer TGO) durch eine Voroxidation oder durch eine Haltezeit bei hoher Temperatur, bewirkt ein Schichtversagen der TBC [WrP97]. Dabei ist die erste Schädigungsphase mit einer von der Oxidationskinetik abhängigen Inkubationszeit verknüpft, innerhalb derer kein weitreichendes Risswachstum aktiviert werden kann. Die Existenz einer Inkubationszeit erklärt, warum eine isotherme oder thermisch-mechanische Ermüdungsbeanspruchung nicht zum Schichtversagen führt. Als weitere wesentliche Einflussgrößen auf das Schichtversagen werden überlagerte Temperaturgradienten, Sinterprozesse in der keramischen Wärmedämmschicht und Veränderungen in der Mikrostruktur der metallischen Schutzschicht ( $\beta$ -Verarmung als Folge der Oxidation) angesehen [HeR02].

## Kapitel 3: Versuchsbeschreibung und Ergebnisse

### 3.1 Schichtsystem

#### 3.1.1 Werkstoffauswahl und Herstellung

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Versuche an TBC-beschichteten Proben sind mit dem gleichem Werkstoffsystem durchgeführt worden. Als Substratwerkstoff diente die einkristalline Superlegierung CMSX-4. Als Haftvermittlerschicht wurde eine NiCoCrAlY Zusammensetzung gewählt, mit nominell 150  $\mu\text{m}$  Dicke, die mittels Vakuum-Plasmaspritzen (VPS) aufgetragen wurde. Die chemische Zusammensetzung des verwendeten Pulvers (Herstellerangaben) ist in Tabelle 3.1 dargestellt. Aufgrund der besonderen Bedeutung der Haftvermittlerschicht für die später angeführten Versuche werden im Abschnitt 3.1.2 weitere Eigenschaften, wie die Mikrostruktur und der Einfluss von einer Wärmebehandlung separat dargestellt.

Element	Ni	Co	Cr	Al	Y	O
Anteil in Gew. %	48,3 $\pm$ 0,5	21,1 $\pm$ 0,2	17,1 $\pm$ 0,2	12,6 $\pm$ 0,1	0,61 $\pm$ 0,06	0,04 $\pm$ 0,002

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung in Gewichtsprozent der verwendeten Legierung für die Haftvermittlerschicht.

Element	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Anteil in Gew. %	91,4 $\pm$ 2,1	7,78 $\pm$ 0,08	1,62 $\pm$ 0,04	0,053 $\pm$ 0,043	0,015 $\pm$ 0,004
Element	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Anteil in Gew. %	<0,002	0,019 $\pm$ 0,007	0,113 $\pm$ 0,045	0,024 $\pm$ 0,027	<0,003

Tabelle 3.2: Chemische Zusammensetzung des Pulvers (Metco 204 NS) für die TBC-Beschichtung nach Herstellerangaben.

Für die keramische TBC-Beschichtung ist sowohl atmosphärisches Plasmaspritzen (APS), als auch physikalisches Aufdampfen (EB-PVD) als Herstellungsverfahren eingesetzt worden. In beiden Fällen wurde Ausgangspulver der selben chemischen Zusammensetzung benutzt (Tabelle 3.2). Die Schichtdicken betragen nominell 300  $\mu\text{m}$ . Die einzelnen Schritte für die Herstellung des Schichtsystems sind in Abbildung 3.1 schematisch hinsichtlich der Wärmebehandlung und Beschichtung dargestellt. Die Wärmebehandlungen erfolgten unter

Vakuumbedingungen. Eine Ausnahme bildete die Diffusionsglühung für die spätere EB-PVD-Beschichtung (atmosphärisch). Dies zielte auf eine Voroxidation mit möglichst abgeschlossener Umwandlung der transienten Aluminiumoxide in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Als Aufheizrate wurde jeweils 20 K/min eingestellt, die Abkühlung erfolgte beschleunigt mit Hilfe einer Argon-Spülung (150 K/min).

Mit der Lösungsglühung und den beiden Ausscheidungsglühungen wird das Mikrogefüge der Substratlegierung CMSX-4 eingestellt. Die Diffusionsglühung stellt einen optimalen Verbund zwischen Haftvermittlerschicht und Grundwerkstoff her und reduziert die vom Spritzprozess resultierende Restporosität. Nach der zweiten Ausscheidungsglühung sind die Oberflächen der Haftvermittlerschicht für die EB-PVD Beschichtung zusätzlich geglättet worden ( $R_a < 1 \mu\text{m}$ ). Für das Plasmaspritzen werden an der Oberfläche Rauigkeitswerte von  $R_a = 6,3 \mu\text{m}$  und  $R_z \approx 35 \mu\text{m}$  angestrebt.

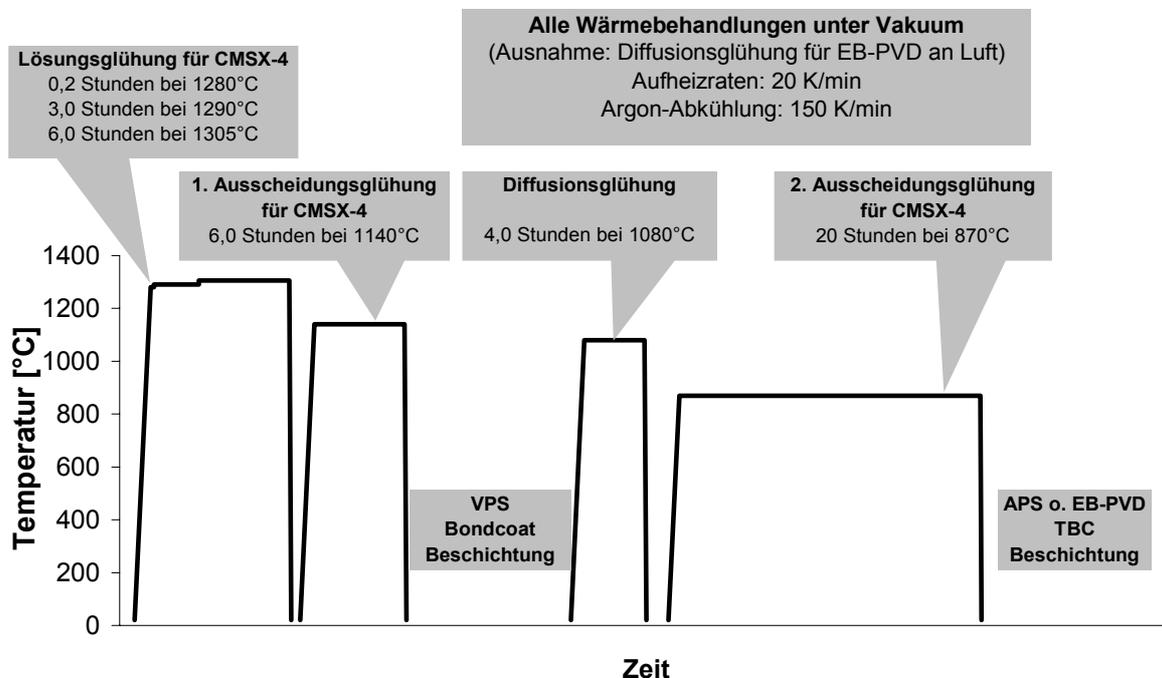


Abbildung 3.1: Reihenfolge der Wärmebehandlungen und Beschichtungen zur Herstellung der verwendeten Proben.

Die VPS und APS Plasmabeschichtungen sind im IWW-1 des Forschungszentrum Jülich durchgeführt worden. Bei der TBC-Beschichtung wurde ein Triplex-Brenner eingesetzt, um eine besonders hohe Prozeßstabilität zu erzielen.

Charakteristisch für die APS-TBC ist ein schichtweiser Aufbau in Form von lamellenartigen Spritzfladen. In den Lamellen ergibt sich, aufgrund der Erstarrung, eine gerichtete Struktur in Form kleiner Stengel. Die Stengel sind normal zur Lamellenoberfläche, mit einem mittleren Durchmesser kleiner als  $0,5 \mu\text{m}$ , ausgerichtet. Die Schichten weisen eine mittlere Porosität von etwa 12% auf.

Die EB-PVD Beschichtung erfolgte beim DLR in Köln. Die Schichten zeigen typischerweise eine stengelkristalline Morphologie. Die lose verbundenen Stengel von 5-15  $\mu\text{m}$  Durchmesser sind am Fußpunkt mit dem Untergrund verhaftet und an der freien Oberfläche gegeneinander beweglich.

In Abbildung 3.2 finden sich rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der beiden Wärmedämmschichtsysteme. Im rechten Bild ist an der Grenzfläche zur TBC eine dünne, dunkle Linie zu erkennen. Es handelt sich hierbei um eine etwa 0,5  $\mu\text{m}$  dick gewachsene TGO, die bei der Diffusionsglühung entstanden ist.

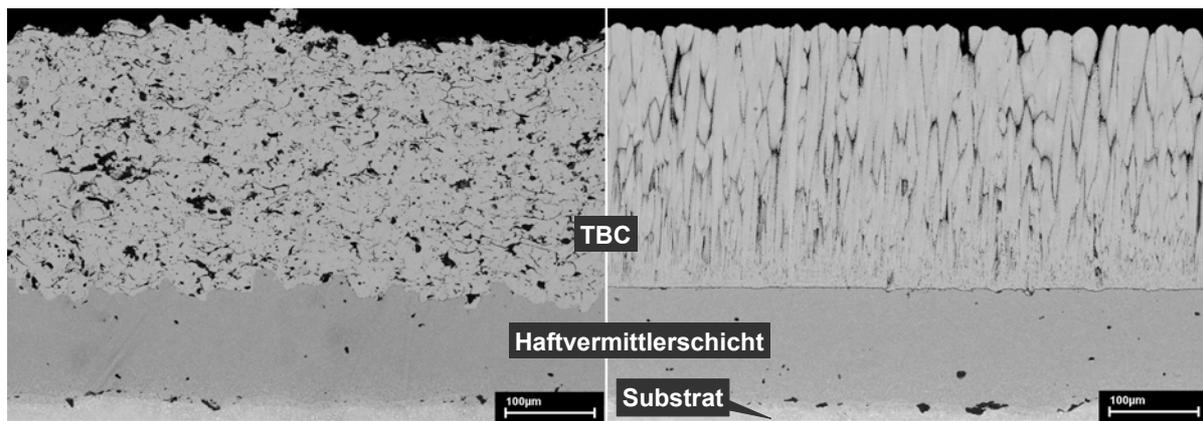


Abbildung 3.2: Mikrostruktur der zwei TBC-Systeme (APS, links; EB-PVD, rechts) nach der Herstellung. Beide Bilder zeigen die Grenzfläche Substrat-Haftvermittlerschicht (unten), sowie die zwei Schichten komplett im Querschliff.

Die APS verlangt zur mechanischen Verknüpfung eine gewisse Oberflächenrauigkeit, wogegen die Grenzfläche für EB-PVD-Schichten möglichst glatt sein sollte (Chemische Anbindung).

### 3.1.2 Mikrostruktur der Haftvermittlerschicht

#### Ausgangszustand

Die Haftvermittlerschicht beider Systeme weist nach der Herstellung eine geringe Restporosität ( $<1\%$ ) und eine mittlere Dichte von  $7,11 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$  auf. Das Gefüge setzt sich größtenteils aus zwei Phasen zusammen, der kubisch flächenzentrierten  $\gamma$ -Phase und der kubisch raumzentrierten  $\beta$ -Phase (B2-Struktur). Die Volumenanteile von  $\gamma$ - und  $\beta$ -Phase wurden nach dem Beschichten zu 28% ( $\gamma$ ) und 65% ( $\beta$ ) mit einem Grauwert-Abstufungsverfahren (s. Abschnitt 3.2.1) an lichtmikroskopischen Gefügebildern ermittelt (Flächenverfahren). Ein gewisser Restanteil (ca. 7%) blieb übrig, der mit dem Grauwert-Abstufungsverfahren keiner der beiden Phasen zugeordnet werden konnte. Phasengrenzen haben oft, sich von den beiden Phasen unterscheidende, Grauwerte und werden somit nicht zugeordnet. Aber auch Poren und sonstige Y- oder Hf-reiche Ausscheidungen fallen in diese

Kategorie. Letztere haben allerdings einen in der Regel geringen Anteil und sind nur bei hohen Vergrößerungen im REM erkennbar.

Mit Hilfe eines Linienschnittverfahrens wurde die Größenverteilung der  $\gamma$ -Phase ermittelt. Aus der Größenverteilung ergibt sich ein mittlerer Durchmesser der  $\gamma$ -Phase von 8-9  $\mu\text{m}$ . Dieser Wert ist jedoch auf Grund der unregelmäßig verzahnten, von einer globularen Geometrie stark abweichenden Form der Phasenteilchen nur als Richtmaß für die mittlere Größe der  $\gamma$ -Phasenteilchen anzusehen. Eine sinnvolle Ermittlung der Größenverteilung der  $\beta$ -Phase ist aufgrund der starken Vernetzung bis Umschließung der  $\gamma$ -Teilchen nicht möglich. Die mittels Linienschnittverfahren ermittelten Phasenanteile entsprechen mit 29% ( $\gamma$ ) und 71% ( $\beta$ ) etwa denen mit dem Grauwert-Abstufungs-Verfahren bestimmten Werten.

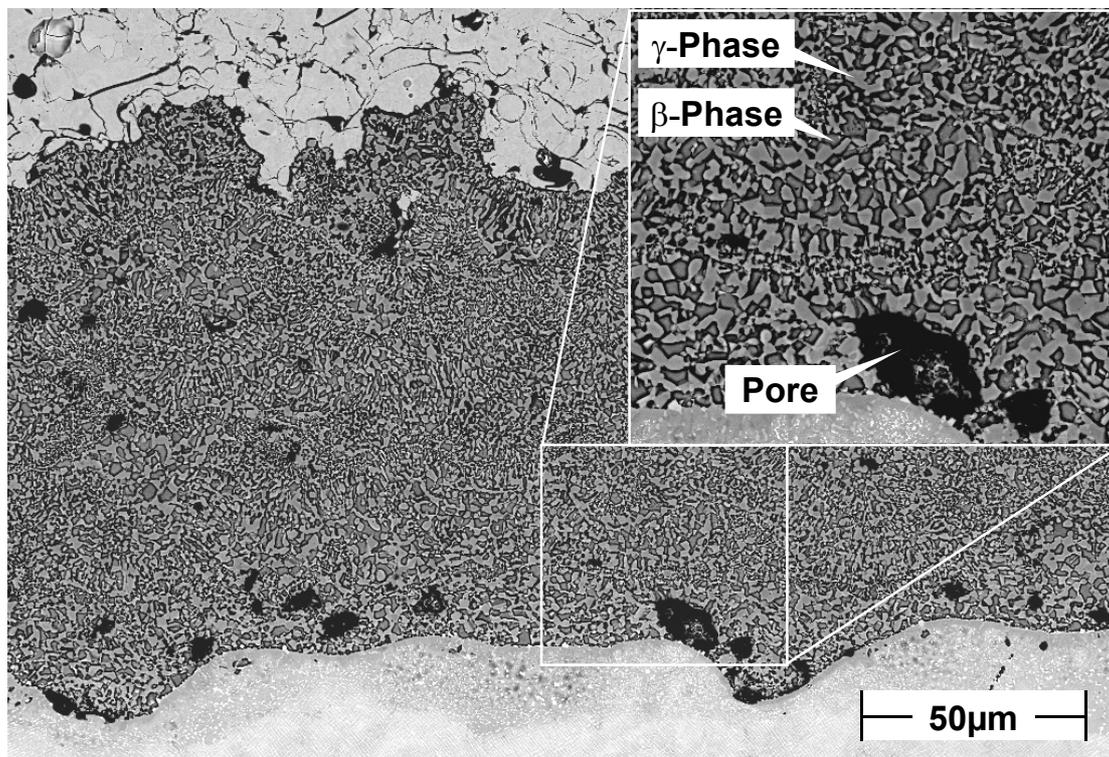


Abbildung 3.3: Mikrogefüge der Haftvermittlerschicht im Rasterelektronen-mikroskop (LEO 1530, Gemini).

Abbildung 3.3 zeigt das Gefüge der Haftvermittlerschicht im Verbund mit einer APS-TBC unter hoher Vergrößerung im REM. Gut zu erkennen sind beide Grenzflächen. Im Substrat hat sich in der Nähe der Grenzfläche während der Diffusionsglühung eine Diffusionszone gebildet. Bei den sehr feinen, weißen Punkten handelt es sich um Re- und W-reiche Ausscheidungen. Die Gefügematrix bildet eine  $\gamma$ -Struktur. Poren finden sich hauptsächlich in der Nähe der Grenzfläche. Vereinzelt sind auch noch kleinere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner vom Sandstrahlen übrig. An der Grenzfläche zur TBC ist die gute innere Verzahnung der beiden Schichten zu erkennen.

Abbildung 3.4 gibt die temperaturabhängigen Elastizitätskonstanten der Haftvermittlerschicht an. Diese Werte wurden im Institut für Werkstoffwissenschaften der

Uni Erlangen an 4 mm dick gespritzten, freistehenden, ebenen Schichten mit der dynamischen Resonanzmethode nach Förster ermittelt. Ab 700°C ist ein deutlicher Abfall des E-Moduls zu erkennen.

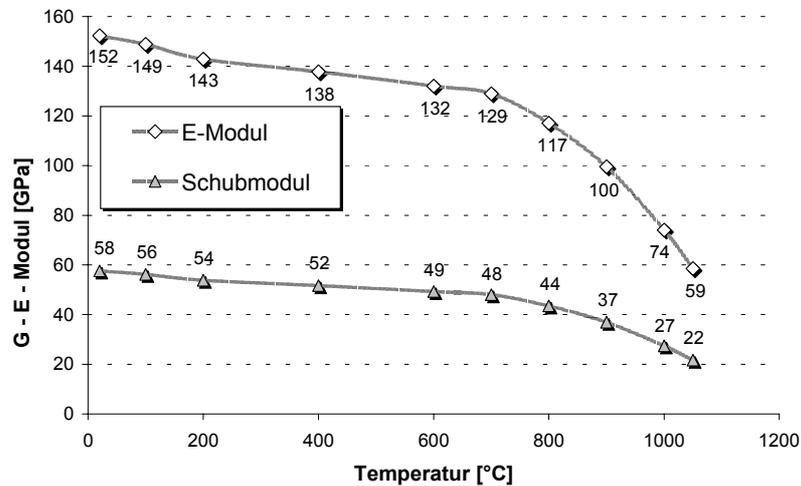


Abbildung 3.4: Dynamisch bestimmte Elastizitätskonstanten der Haftvermittlerschicht.

#### Einfluss der atmosphärischen Auslagerung bei 1050°C

Für mehrere Versuche wurden Proben 100 und 300 Stunden lang bei 1050°C in Laborluft ausgelagert. Der Einfluss einer solchen Behandlung ist überwiegend, bis auf Sinterprozesse in der TBC, auf die Haftvermittlerschicht und die zugehörige Grenzflächen begrenzt. Das Gefüge der Haftvermittlerschicht ist, nach 300stündiger Auslagerung, in mehrere Zonen aufgeteilt (Abbildung 3.5). Das Substrat zeigt sich mit dem für CMSX-4 typischen  $\gamma$ ,  $\gamma'$ -Mischgefüge (links) und einer Diffusionszone (1) in der Nähe der Grenzfläche. Diese Zone ist nach der Beschichtung beim Diffusionsglühen entstanden und ist ca. 25  $\mu\text{m}$  breit. Im Verlauf der Auslagerung wurde keine signifikante Verbreiterung festgestellt. Lediglich die feinen Re- und W-reichen Ausscheidungen (lichtmikroskopisch nicht zu erkennen) vergrößern leicht aufgrund der Auslagerung.

Da der Haftvermittlerschicht für die Bildung der TGO und im Austausch mit dem Substrat permanent Al entzogen wird, verringert sich der Anteil der  $\beta$ -Phase, und es bilden sich eine  $\beta$ -verarmte (4) Zone unterhalb der TGO und eine Interdiffusionszone (2) in der Nähe des Substrats. In der Mitte bleibt eine dünne Lage mit  $\gamma$ - $\beta$ -Gefüge (3) übrig. Die Grenzfläche zur TBC ist massiv oxidiert ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), mit teilweiser innerer Oxidation (6). Die TGO (5) hat nach 100 Stunden eine Dicke von 8,5  $\mu\text{m}$  erreicht und wächst nach 300 Stunden zu 16,5  $\mu\text{m}$  heran, wobei die innere Oxidation nicht berücksichtigt wird.

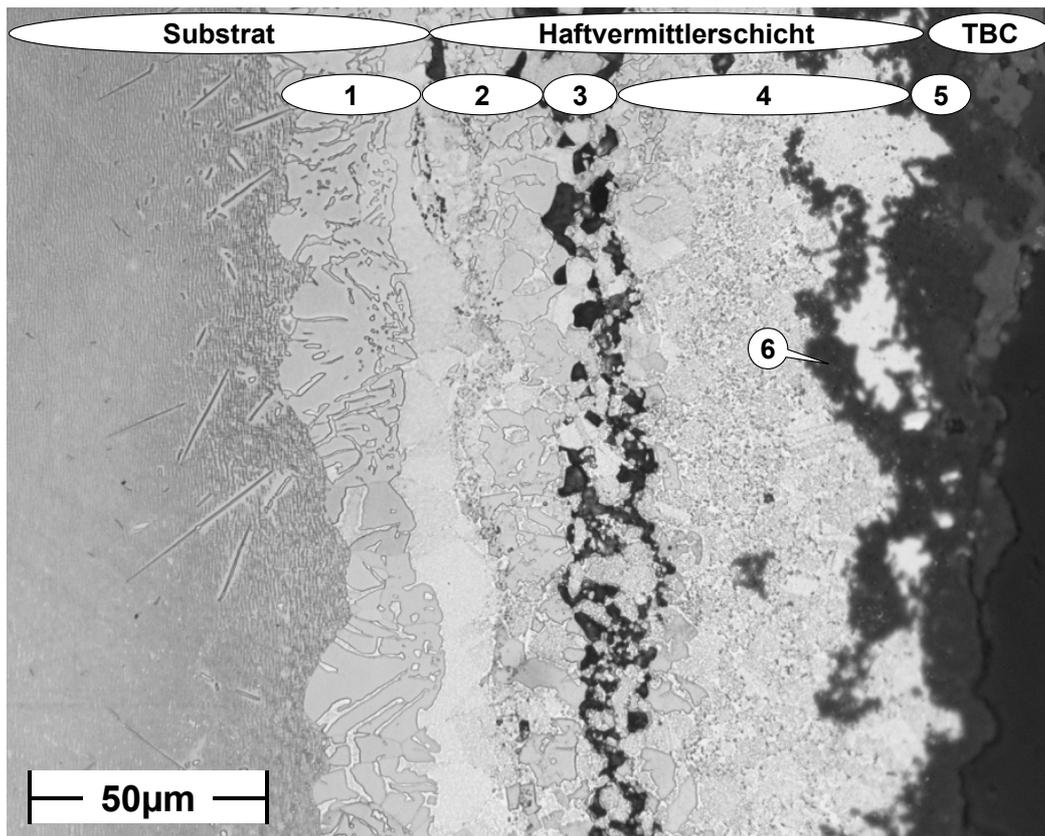


Abbildung 3.5: Mikrostruktur der Haftvermittlerschicht nach 300 h Auslagerung bei 1050°C im Lichtmikroskop (Wischätzung mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ). Die TBC ist teilweise abgeplatzt. Bereiche: 1) Diffusionszone im CMSX-4. 2) Interdiffusionszone der Haftvermittlerschicht. 3) Restgefüge  $\gamma$ ,  $\beta$ . 4)  $\beta$ -verarmte Zone. 5) TGO. 6) Innere Oxidation.

Mittels EDX sind chemische Zusammensetzungen in den einzelnen Zonen der Haftvermittlerschicht, aufgeteilt nach Phasen und Auslagerungsdauer, bestimmt worden. Eine Übersicht ermöglicht die Darstellung der Ergebnisse in einem tertiären NiCrAl-Phasendiagramm für 1025°C, d.h. 25°C unterhalb der Auslagerungstemperatur (Abbildung 3.6). Die Anteile von Ni und Co werden üblicherweise zu einem Ni-Äquivalent addiert. Die Anteile von sonstigen Elementen werden nicht berücksichtigt. Zunächst ist die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials für die Beschichtung eingetragen worden (0). Das Diagramm bestätigt die, im Ausgangszustand beobachtete,  $\gamma$ -,  $\beta$ -Phasenbildung. Die chemische Zusammensetzung der  $\beta$ -Phase (1) ändert sich nicht signifikant während der Auslagerung. Die Hauptbestandteile variieren lediglich um  $\pm 1\%$ , was innerhalb der Messungenauigkeit liegt. Als sonstige Elemente finden sich noch jeweils etwa 0,8 Gew.% Y und O, sowie 2,5 Gew.% C. Durch die Umwandlung von  $\beta$  in  $\gamma$ , und auch aufgrund von Interdiffusion, ändert sich die mittlere chemische Zusammensetzung in der  $\gamma$ -Matrix der mittleren Zone (2, 3, 4). Ni- und Al-Gehalte nehmen stetig zu, während Cr und Co in gleicher Weise abnehmen. Zusätzlich sind bereits nach 100 Stunden insgesamt etwa 4 Gew% Ta, W und Re aus dem Substrat diffundiert. Dieser Anteil bleibt über die restliche Auslagerung für die  $\gamma$ -Phase konstant. In den beiden  $\beta$ -freien Zonen sind die Hauptelemente Ni, Co, Cr, Al zu nahezu gleichen Anteilen wie in der  $\gamma$ -Phase vertreten. Die

Interdiffusionszone (5) zeigt aufgrund der Auslagerung die gleiche tendenzielle Änderung der chemischen Zusammensetzung wie die  $\gamma$ -Phase. Daneben ist ein Zuwachs von Ta, W und Re von insgesamt etwa 5 Gew.% zu verzeichnen. Die Anteile der Hauptbestandteile der  $\beta$ -verarmten Zone (6) verändern sich nur unwesentlich im Laufe der Auslagerung. Nach 300 Stunden finden sich jedoch auch Ta, W und Re zu 3,5 Gew.% in der  $\beta$ -verarmten Zone. Nach 100 Stunden wurden diese Elemente noch nicht detektiert.

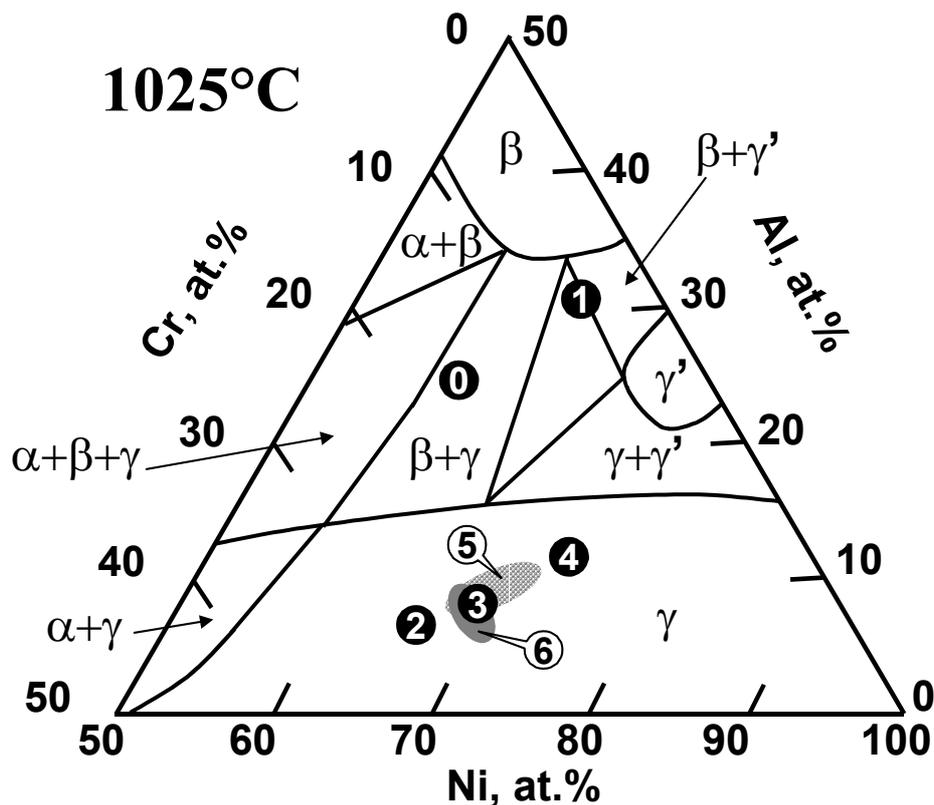


Abbildung 3.6: Tertiäres NiCrAl-Phasendiagramm bei 1025°C nach [AnR02]. Die nummerierten Stellen entsprechen mittels EDX ermittelten Zusammensetzungen in Atomprozent. Ni- und Co-Anteile sind zu einem Ni-Äquivalent addiert. 0) Pulver. 1)  $\beta$ -Phase. 2)  $\gamma$ -Phase im Ausgangszustand, nach 100h (3) und nach 300h (4) bei 1050°C. 5) Interdiffusionszone. 6)  $\beta$ -verarmter Bereich.

Mehr noch als die Änderungen der chemischen Zusammensetzung ist die Ausbreitung der einzelnen Zonen über die Auslagerungszeit von Interesse, da somit die geometrische Entstehung von Materialbereichen mit geänderten mechanischen Eigenschaften erfasst wird. Dazu sind an mehreren Schliffbildern die jeweiligen Abstände der sehr unregelmäßigen "neuen" Grenzflächen vermessen worden. Die Ergebnisse wurden in Abbildung 3.7 für die Interdiffusionszone und die  $\beta$ -verarmte Zone eingetragen. Die eingetragenen Punkte stellen Mittelwerte der Zonenbreiten dar, die Fehlerbalken geben Maximal- und Minimalwerte wieder. Es ist zu erkennen, dass sich die  $\beta$ -verarmte Zone zunächst sehr schnell entwickelt und später dann langsamer wächst. Diese Verbreiterung ist mit der Entwicklung der

Oxidschicht korreliert und lässt sich mit einer Potenzfunktion beschreiben. Die Verbreiterung der Interdiffusionszone verläuft am Anfang stetig, mit leicht abnehmender Zuwachsrate über die Zeit.

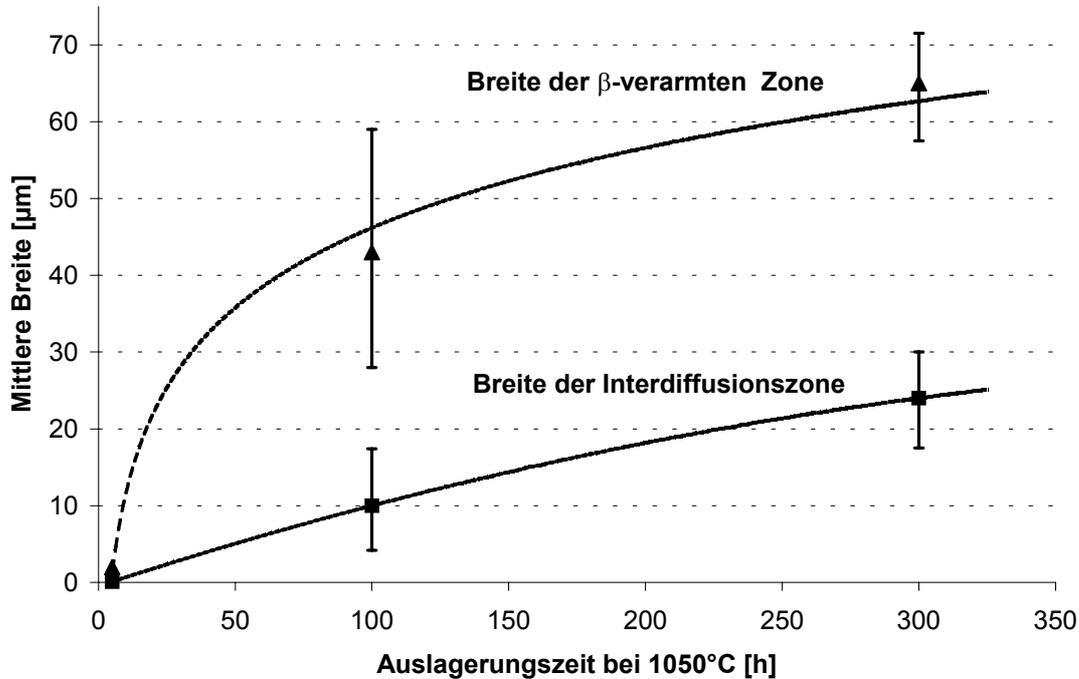


Abbildung 3.7: Verbreiterung von  $\beta$ -verarmter Zone und Interdiffusionszone der Haftvermittlerschicht nach atmosphärischer Auslagerung bei 1050°C. Die dargestellten Punkte sind Mittelwerte von Messungen an unterschiedlichen Stellen, die Balken geben Minimal- und Maximalwerte an.

## 3.2 Spezielle Analysemethoden

### 3.2.1 Bestimmung von Phasenanteilen in der Haftvermittlerschicht

Die Bestimmung von Phasenanteilen in der Haftvermittlerschicht ist an REM- und lichtmikroskopischen Bildern mit dem Bild-Analyse-Programm analySIS 3.2 durchgeführt worden. Bei 8bit-Grauwertbildern werden die einzelnen Pixel je nach Intensität von Schwarz nach Weiß mit einem Grauwert zwischen 0 und 255 belegt. Für einen ausgewählten Bereich kann die Häufigkeit von Grauwerten in einem Histogramm dargestellt werden. Die ausgeprägten Helligkeitsunterschiede von  $\gamma$ - und  $\beta$ -Phase ermöglichen eine Unterscheidung der beiden Phasen, die auch in der bimodalen Verteilung im Histogramm dokumentiert ist. Über ein Auswahlverfahren können die verschiedenen Graustufen gebietsweise erfasst und mit einem Farbcode belegt werden. Abbildung 3.8 (rechts) zeigt beispielsweise eine solche Farbelegung. Die Graustufen 88 bis 182 ( $\beta$ -Phase) sind grün und 204 bis 255 gelb ( $\gamma$ -

Phase) eingefärbt. Die sehr dunklen Bereiche stellen zum Teil Poren und Verunreinigungen dar oder können nicht eindeutig zugeordnet werden. Daher sind die Graustufen unterhalb dem Wert 88 nicht berücksichtigt worden. An den Phasengrenzen entsteht zusätzlich an allen Aufnahmen ein Übergang, der nicht eindeutig einer der beiden Phasen zugeordnet werden kann und der daher ausgeklammert wird. Die somit abgegrenzten Phasenanteile können nun über das Programm ausgelesen werden. Bei den so ermittelten Werten handelt es sich aufgrund einer konservativen Grauwertabgrenzung um Minimalanteile, mit möglichen fehlerhaften Abweichungen in der Höhe der unberücksichtigten Anteile.

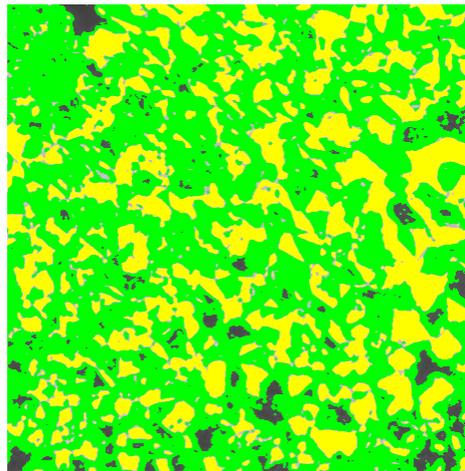


Abbildung 3.8. Farbkodierung der Phasen zur Bestimmung der Flächenanteile.

### 3.2.2 Schallemission

Bilden sich in einem Material, aufgrund von anliegenden Spannungen, Risse, so kommt es zu einer lokalen, kurzzeitigen Energiefreisetzung in Form einer Schallwelle (Schallemissionsereignis), die sich als elastische Volumenwelle (longitudinal oder transversal) oder als Oberflächenwelle ausbreitet. Diese Welle kann mit geeigneten Sensoren aufgenommen, verstärkt und analysiert werden. Die dabei erhaltenen Signale werden in der technischen Terminologie als Hit bezeichnet. Ein Hit lässt sich mit der in Abbildung 3.9 dargestellten Wellenform beschreiben und durch eine Reihe von Parametern charakterisieren. Ein Signal besteht aus mehreren Schallwellen (Burst). Erst wenn die Schallamplitude eine vorgegebene Ansprechwelle (Treshold) erstmalig überschreitet, beginnt die Identifizierung und Speicherung des Hits. Zeitliche Merkmale sind die Anstiegszeit von der ersten bis zur maximalen Schwellwertüberschreitung (Rise time) oder die Signaldauer von der ersten bis zur letzten Schwellwertüberschreitung (Duration). Die einhüllende Fläche eines Hits kann zusätzlich als Energie (Energy) ausgewertet und gegebenenfalls mit der Energiefreisetzung von Schädigungsprozessen korreliert werden. Um Speicherplatz im Messsystem zu sparen, werden die Signale nur in Form dieser Parameter gespeichert.

Produzieren Risse unterschiedlicher Ausrichtung oder an unterschiedlichen Stellen markant verschiedenartige Signale, kann dies über eine Auswertung dieser Parameter

festgehalten werden. In der Regel wird versucht Cluster aufzuspüren, bei denen eine Mehrzahl von Signalen ähnliche Charakteristiken zeigen. Sind solche Cluster erkennbar, zum Beispiel eine Gruppe von Signalen mit gleichen Anstiegszeiten, können diese Signale möglicherweise der Schädigungsart oder auch Störsignalen zugeordnet werden.

Eine wesentliche Methode im Bereich der Schallemission (AE) ist die Bestimmung des Quellorts für jedes Ereignis. Diese Ortung beruht auf der Auswertung der Laufzeitunterschiede zu den verschiedenen Sensorpositionen am Prüfobjekt, woraus sich durch Multiplikation mit der Schallgeschwindigkeit Abstandsdifferenzen errechnen lassen. Alle Punkte mit konstanter Abstandsdifferenz zu zwei fixen Punkten (Sensoren) liegen auf einer Hyperbel. Beispielsweise lassen sich mit drei Sensoren bei einer ebenen Anordnung drei Hyperbeln bilden. Am Schnittpunkt dieser drei Hyperbeln liegt der gesuchte Quellort. Bei einer eindimensionalen linearen Anordnung reichen dagegen schon zwei Sensoren aus, um den Quellort zu bestimmen. Alle zu einem Schallereignis gehörigen Schallemissionssignale werden zu einem Event zusammengefasst. Somit können für die weitere Analyse Signale herausgefiltert werden, die nicht aus dem geschädigten Bereich der Probe stammen.

Generell ist zu beachten, dass Schallereignisse immer statistisch ausgewertet werden müssen, da Einzelereignisse nur schwer von Artefakten unterschieden werden können. Auch ist bei einer Auswertung von Absolutwerten, zum Beispiel von Energieinhalten, Vorsicht angebracht, da die Dämpfung des Signals über Schalleiter von vielen Faktoren abhängt und nur bedingt reproduzierbar ist.

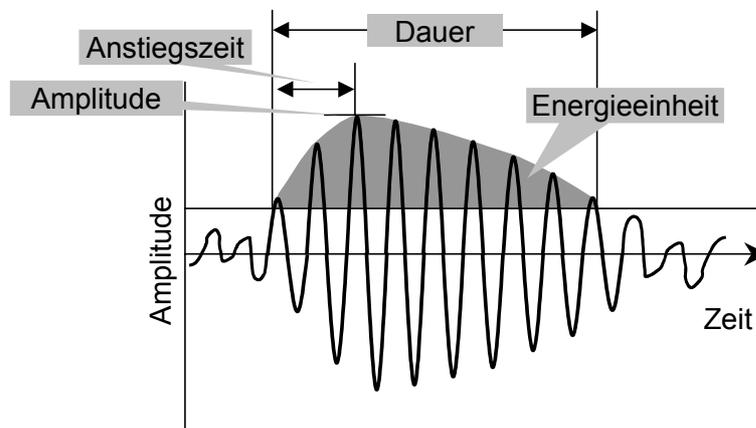


Abbildung 3.9. Merkmale eines Schallsignals (Hit)

Für die Schallemission wurde ein Gerät der Firma Vallen Systeme (AMSY4) mit vier analogen Parameter-Eingängen und vier AE-Kanälen verwendet. Zur Erfassung der Schallwellen standen piezoelektrische Sensoren für den Frequenzbereich 350-2000kHz zur Verfügung. Bei der Führung der Schalleiter und der Sensorenkabel musste darauf geachtet werden, dass es keine Berührung mit vibrierenden Teilen gab. Nach der Analyse von Hintergrundgeräuschen wurde die Ansprechwelle auf 35 dB für alle Versuche festgelegt. Die Schallemission ist bei den in Unterpunkt 3.4 beschriebenen Biegeversuchen eingesetzt worden. Dort sind auch die Ergebnisse und Bewertungen aufgeführt.

### 3.2.3 Thermografie

Um Defekte, die zum Abplatzen der Schichten führen können, frühzeitig in dem Schichtsystem zu erkennen, wurde in dieser Arbeit mit einer IR-Kamera die Impulsthermografie angewandt. Bei der Impulsthermografie wird ein kurzer Energie-Impuls aus einem Blitzlicht, einer Halogenlampe oder einer Heißluftquelle auf den Prüfkörper gebracht und die Probe kurzzeitig erwärmt. Die Wärmewelle pflanzt sich normal zur Oberfläche im Prüfkörper fort. Bei homogenem, fehlerfreiem Material fließt die Wärme gleichförmig ab. Fehler im Material oder Dickenunterschiede beeinflussen die zeitliche Temperaturentwicklung im Werkstück, und daraus resultiert eine zeitlich verzögerte Temperaturverteilung auf der Oberfläche. Diese Temperaturverteilung kann in zeitdiskreten Abständen nach dem Blitzimpuls mit der Infrarotkamera sichtbar gemacht und somit als Fehler im Bauteil dargestellt werden. Dazu werden die Bilder sowohl zeit- als auch orts aufgelöst analysiert. Die Grundkomponenten der verwendeten Anlage zur Impulsthermografie sind:

- eine hochauflösende IR-Kamera (SC 3000) der Firma FLIR
- eine Blitzanlage mit zwei Blitzlampen (Avant 1000) der Firma ZFP
- Hard- und Softwaresteuerung der Wärmequelle und IR-Kamera, sowie Software zur Analyse der thermografischen Bilder (16 Bit Bildverarbeitung) der Firma ZFP.

Erste Ergebnisse dieser Analysemethode fließen in die Auswertung der TMF-Versuche (Kapitel 3.5) ein.

## **3.3 Scherversuche**

### 3.3.1 Entwicklung und Aufbau der Versuchsanlage

Sollen Materialeigenschaften von dünnen Schichten im Verbund experimentell ermittelt werden, wird häufig auf Biegeversuche zurückgegriffen. Diese Versuche haben jedoch den Nachteil, dass nur dann von einer Schicht Kennwerte ermittelt werden können, wenn die zusätzlich beteiligten Materialien genügend gut charakterisiert sind. Daneben ist es für die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der gemessenen Daten sinnvoll, wenn die einzelnen Schichtdicken nicht zu unterschiedlich sind. Bei den typischen Einsatztemperaturen von Wärmedämmschicht-Systemen ist diese Vorgabe jedoch nicht mehr gegeben. Die in der Regel sehr dünne und bei hohen Temperaturen sehr weiche Haftvermittlerschicht trägt im Vergleich zu dem kriechfesten Substratwerkstoff nur einen sehr geringen Teil der Last ab. Erschwert wird die Auswertung solcher Biegeversuche durch die Zeitabhängigkeit der Verformung. Es besteht daher die Gefahr, dass durch geringe Messungenauigkeiten starke Schwankungen in der Auswertung der Schichteigenschaften auftreten.

Um gezielt das zeitabhängige Verformungsverhalten der Haftvermittlerschicht bei höheren Temperaturen zu untersuchen, ist es demnach erforderlich, einen Versuch zu konzipieren, der die Eigenschaften des TBC-Verbundes berücksichtigt. Vereinfacht dargestellt, reagiert der Substratwerkstoff CMSX-4 auf Belastungen mit Kriechraten, die um

einige Größenordnungen kleiner sind als die der MCrAlY-Legierung. Auch die plasmagespritzte Wärmedämmschicht reagiert in Abhängigkeit von der Temperatur mit pseudo-viskoplastischer Verformung. Die Raten sind jedoch gering und die Gesamtverformung ist auf einige zehntel Prozent begrenzt. Es bietet sich also an, die Kraft über TBC und Substrat direkt in die Haftvermittlerschicht einzuleiten, die durch ihr ausgeprägt duktileres Hochtemperaturverhalten den Großteil der Verformung aufnimmt.

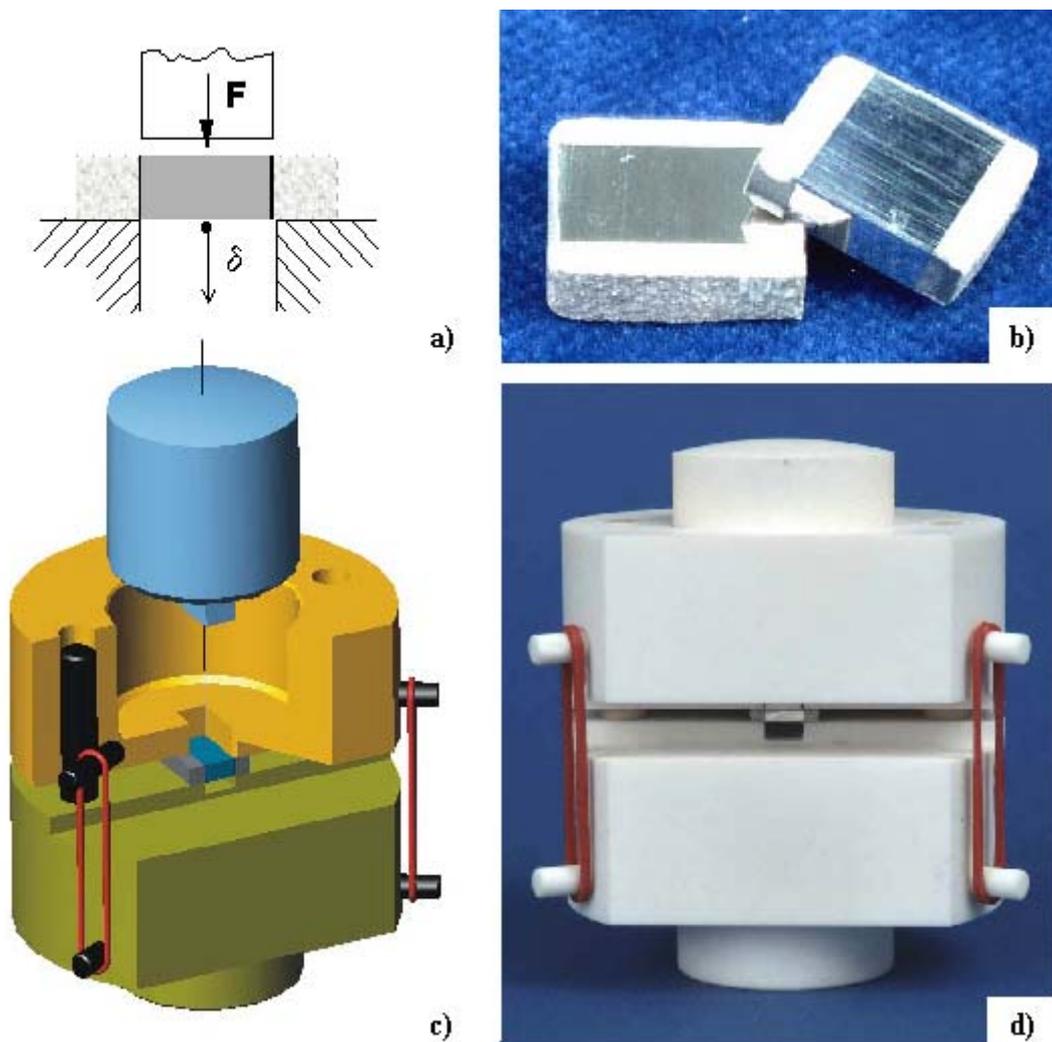


Abbildung 3.10: Aufbau des Scherversuchs. a) Prinzip der Lastaufbringung mittels Druckstempel auf das Substrat; die Gegenkraft wird von der Auflage auf die Keramikschicht aufgebracht; die Ermittlung der Verschiebung  $\delta$  erfolgt mittels Taststab an der Probenunterseite. b) Proben, beidseitig beschichtet mit Bondcoat und TBC. c) Vorrichtung mit Probe als Konstruktionsvorlage. d) Vorrichtung mit Probe.

Der aus den vorangegangenen Überlegungen entstandene Versuch ist auf der Basis des genormten Doppelscherdurchstoßversuchs (ENV 658-6) aufgebaut worden. Reine Scherung beschreibt einen Zustand bei dem das Material mit zwei gegenläufig parallelen, gleich großen Kräften und vernachlässigter Biegung belastet wird. Versuche mit symmetrischer

Doppel-Scherung eignen sich besonders wegen der einfachen Geometrie und Kraftaufbringung. Es kann eine relativ homogene Spannungsverteilung mit einer Minimierung von Biegebelastung erreicht werden.

Da die Konzeption der Probengeometrie eng mit der Versuchsgestaltung verknüpft ist, werden beide Teile gemeinsam behandelt. Der Herstellung der Proben wird jedoch ein gesondertes Unterkapitel (3.3.2) gewidmet. In Abbildung 3.10 sind Probengeometrie, Versuchsprinzip und Aufbau dargestellt. Für den symmetrischen Doppel-Scherversuch werden beidseitig beschichtete Proben benötigt. Als Substrat dient eine quaderförmige Scheibe aus einkristallinem CMSX-4. Zwei gegenüberliegende Seiten sind plasmabeschichtet, zunächst mit einer dünnen Bondcoat-Schicht und anschließend mit einer dickwandigen Wärmedämmschicht. Wichtiges Kriterium ist eine hohe Planparallelität zwischen Unter- und Oberseite der Proben.

Das Versuchsprinzip der Doppel-Scherung ist nicht neu und findet in vielen Untersuchungen Anwendung [MaC95]. Bei dem hier an das Wärmedämmschichtsystem angepassten Versuch wird die Kraft von oben mit einem Druckstempel auf das Substrat aufgebracht. Dabei entspricht die Breite des Druckstempels exakt der Substratbreite der Probe. Die beidseitig aufgebrachte TBC liegt flach auf einer Unterlage. Diese Unterlage ist mit einer Nut versehen, die um die zweifache Bondcoat-Stärke breiter ist als der Druckstempel. Die Kraftaufbringung wirkt senkrecht nach unten im Substrat und erzeugt eine Gegenkraft senkrecht nach oben in der TBC, womit der Bondcoat unter Scherbelastung steht. Der Versatz der Kraftereinleitung erzeugt zusätzlich ein Biegemoment. Laut Mayr et al. [MaC95] bestehen folgende Verhältnisse zwischen Biege- ( $v_b$ ) und Scheranteilen ( $v_s$ ) der Verformung im vorliegenden Belastungsfall.

Formel 3.1: 
$$\frac{v_s}{v_b} = \frac{2 \cdot (1 - \rho) \cdot H^2}{(d_{BC})^2}$$

Bei einem minimalen Verhältnis von Probenhöhe ( $H$ ) zu Haftvermittlerschichtdicke ( $d_{BC}$ ) von 10 und der Annahme von 0,3 für die Poissonzahl ( $\rho$ ) der Haftvermittlerschicht ergibt sich eine 140 mal höhere Scher- als Biegeverformung. Das Verhältnis der entsprechenden Kriechanteile wird mit der Formel 3.2 abgeschätzt. Mit der Annahme, dass der Norton Spannungsexponent  $n$  gleich 3 ist, ergibt sich ein Verhältnis zwischen Scherrate und Biegerate von 59, das mit steigenden  $n$ -Werten zunimmt. Dies ist somit ausreichend hoch, um Biegung bei der Auswertung der Meßergebnisse zu vernachlässigen.

Formel 3.2: 
$$\frac{\dot{v}_s}{\dot{v}_b} = \frac{3}{2} \cdot \frac{(n+2)}{\left(2 + \frac{1}{n}\right)^n} \cdot \left(\frac{H}{d_{BC}}\right)^{(n+1)}$$

Die Versuchsvorrichtung selbst ist aus gesintertem Aluminiumoxid hergestellt. Sie besteht aus zwei Hälften, welche mit zwei Führungsstiften lose verbunden sind. Dies ermöglicht das Öffnen in senkrechter Richtung zum Einbau der Probe und verhindert waagerechte Verschiebungen im Versuch. Beim Einbau sorgt ein Zusammendrücken der beiden Hälften, dass die Probe verrutscht. In dieser Phase wird der leichte Anpressdruck mit Hilfe von Gummibändern erreicht. Später im Versuch übernimmt der Druckstempel diese

Funktion. Die untere Hälfte ist unterhalb der Probe mit einer durchgängigen senkrechten Bohrung versehen, um im Versuch einen Taststab durchzuführen, der die Verschiebung des Substrates relativ zum Auflager mißt. In Abbildung 3.10.a ist die Größe mit  $\delta$  bezeichnet. Die beschriebene Vorrichtung ist für eine elektromechanische Universalprüfmaschine der Firma Instron (Typ 1362) ausgelegt. Die gesamte Schervorrichtung ist zwischen zwei keramischen Druckstempeln eingespannt und befindet sich in einem Widerstandsheizofen (bis 1500°C) mit Beobachtungsfenster. Die mechanische Bewegung wird von unten ausgeführt, die Kraft jedoch oberhalb des Ofens gemessen. Die Lastmessdose (1000N) wird mit aktiver Wasserkühlung auf konstanter Temperatur gehalten. Eine gekühlte Metallplatte zwischen Ofen und Lastmessung dient zusätzlich zur Abschirmung. Der Weg  $\delta$  wird aus der Verschiebung des Taststabes unterhalb des Ofens induktiv bestimmt. Für die Hochtemperatur-Beobachtungen steht weiterhin ein hochauflösendes Teleskopsystem der Firma Questar (QM 100), verbunden mit einem CCD-Kamera-System der Firma Adema, zur Verfügung [s.a. MaP01].

### 3.3.2 Herstellung der Proben

Aus einer einkristallin gegossenen CMSX-4 Platte sind zunächst rechteckige Stäbe mit den in Abbildung 3.11 angegebenen Dimensionen formgenau herausgearbeitet worden. Die Längsausrichtung dieser Barren lag innerhalb 10 % Abweichung von der  $\langle 001 \rangle$  Kristallorientierung. Anschließend sind die Proben entsprechend der in Unterpunkt 3.1.1 beschriebenen Herstellung des Beschichtungssystems beidseitig beschichtet worden. Die Haftvermittlerschicht ist bei einem Barren mit 70  $\mu\text{m}$  und bei zwei weiteren mit 130  $\mu\text{m}$  mittlerer Schichtdicke aufgebracht worden. Die TBC wurde ebenfalls beidseitig jeweils mit 2 bis 3 mm Schichtdicke plasmabeschichtet aufgebracht.

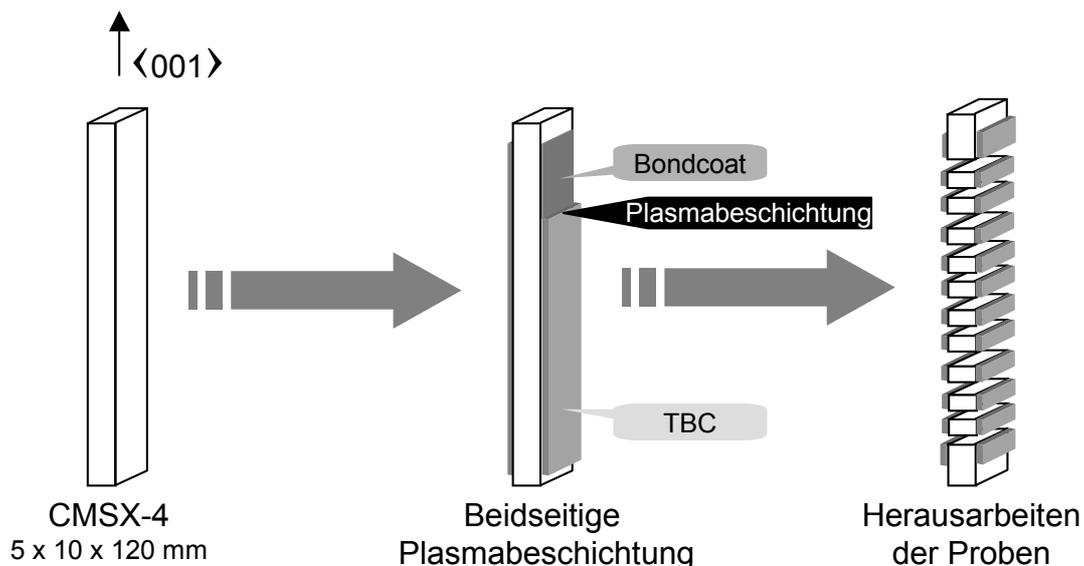


Abbildung 3.11: Herstellung der Proben für den Scherversuch

Nach kompletter Beschichtung und Wärmebehandlung erfolgte das Herausarbeiten der Proben an einer Präzisionssäge mit Diamantscheibe. Die Höhe der einzelnen Proben wurde

zwischen 1,35 und 2,6 mm variiert. Aus der ersten Charge, also mit 70  $\mu\text{m}$  dicker Haftvermittlerschicht, wurden 16 Proben präpariert. Die beiden anderen Barren mit 130  $\mu\text{m}$  dicker Haftvermittlerschicht lieferten insgesamt 29 Proben.

### 3.3.3 Vorversuche

Um die Qualität der Temperaturverteilung bei der Durchführung der Versuche in dem Widerstandsheizofen zu ermitteln, sind zunächst Vorversuche bei unterschiedlichen Temperaturen mit mehreren Pt-Pt/Rh-Thermoelementen durchgeführt worden. Dazu wurde ein Element mittels Punktschweißen an der Probe befestigt, weitere waren im näheren Umfeld der Probe und der Versuchsapparatur berührungslos angebracht. Die Messungen zeigten, dass sich jeweils nach etwa 45 Minuten eine homogene Temperaturverteilung im Probenumfeld einstellte ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ). Diese Zeitspanne zeigte nur eine geringfügige Abhängigkeit von der einzustellenden Prüftemperatur, so dass in der Folge bei allen Versuchen über nur ein Thermoelement, berührungsfrei in Probennähe, geregelt wurde. Die mechanischen Belastungen erfolgten jeweils erst nach Erreichen einer homogenen Temperaturverteilung.

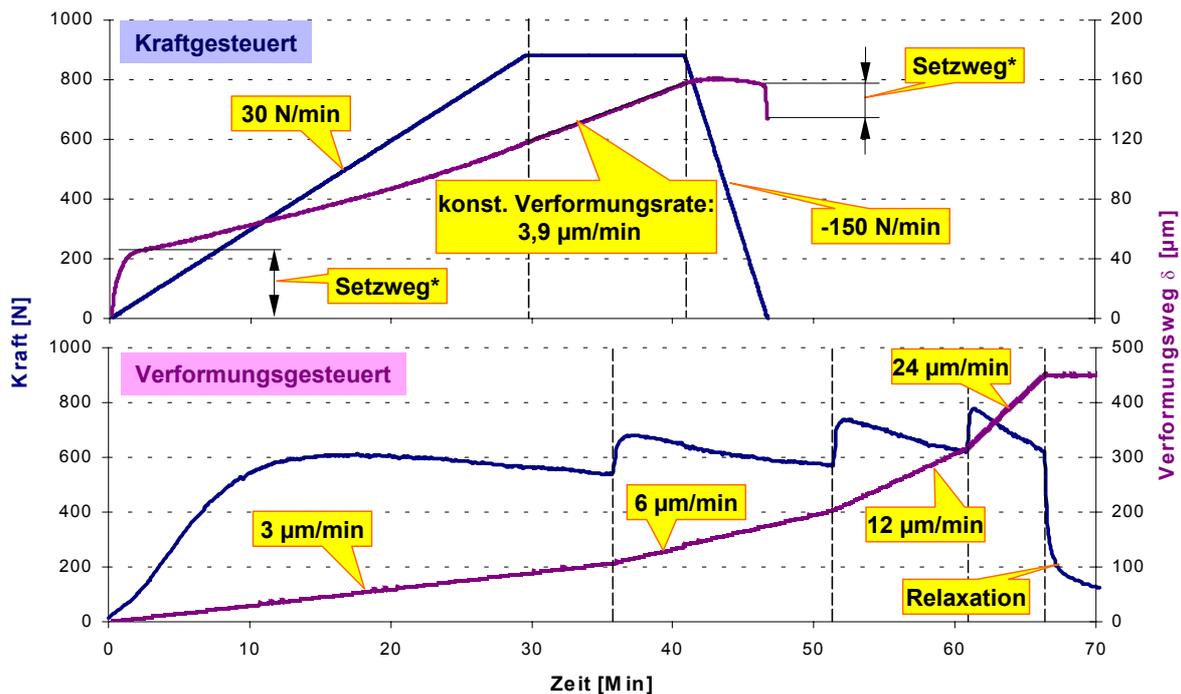


Abbildung 3.12: Scherversuche, kraft- (oben) und verformungsgesteuert (unten), zur Bewertung der Versuchsführung bei 950°C.

Für die mechanische Lastaufbringung standen zwei Möglichkeiten zur Verfügung, Kraftsteuerung und Wegsteuerung. Gleichzeitig wurden Kraft und Weg in diskreten Zeitabständen messtechnisch erfasst. In Abbildung 3.12 sind beispielhaft zwei Versuche dargestellt, jeweils einmal kraftgesteuert mit Wegantwort (oben) und einmal weggesteuert mit Kraftantwort (unten), beide bei 950°C. Die blaue Linie beschreibt in beiden Darstellungen den Kraftverlauf, die violette Linie die Zunahme an Verformungsweg. In dem

oberen Diagramm fällt zunächst auf, dass das Wegsignal schon bei sehr geringer Last auf etwa  $50\ \mu\text{m}$  ansteigt, dann abknickt und über die restliche Versuchsdauer gleichmäßig zunimmt, bis am Ende der Entspannung ein erneuter Knick der Kurve eine fast spontane negative Wegänderung um etwa  $25\ \mu\text{m}$  darstellt. Dieser Effekt, der hier als Setzweg bezeichnet wird, ist nicht unwichtig für die Beurteilung der Versuche und wird am Ende dieses Abschnitts noch etwas detaillierter behandelt.

Das obere Diagramm zeigt weiterhin, dass zeitabhängige Prozesse einen Einfluss haben, da bei konstant gehaltener Kraft eine nahezu lineare Zunahme des Verformungsweges über der Zeit abläuft. Bei dem zweiten, in Abbildung 3.12 dargestellten Versuch wurde mit jeweils konstanten Verformungsraten belastet, die sukzessive von  $3$  auf  $24\ \mu\text{m}/\text{min}$  gesteigert wurden. Die Kraft reagierte mit jeweils steiler werdenden Anstiegen zu immer höheren Maximalwerten. Nach Erreichen einer Maximalkraft nimmt die Kraft bei zunehmender Verformung wieder ab. Bei dieser Darstellung scheint die Kraft jedoch nicht, wie bei idealer Kriechverformung üblich, in ein konstantes Spannungsplateau überzugehen. Am Ende, bei einem gegebenen Gesamtverformungsweg von  $450\ \mu\text{m}$ , ist der Verformungsweg über mehrere Minuten konstant gehalten worden, und die Kraft zeigte eine schnelle Abnahme (Relaxation).

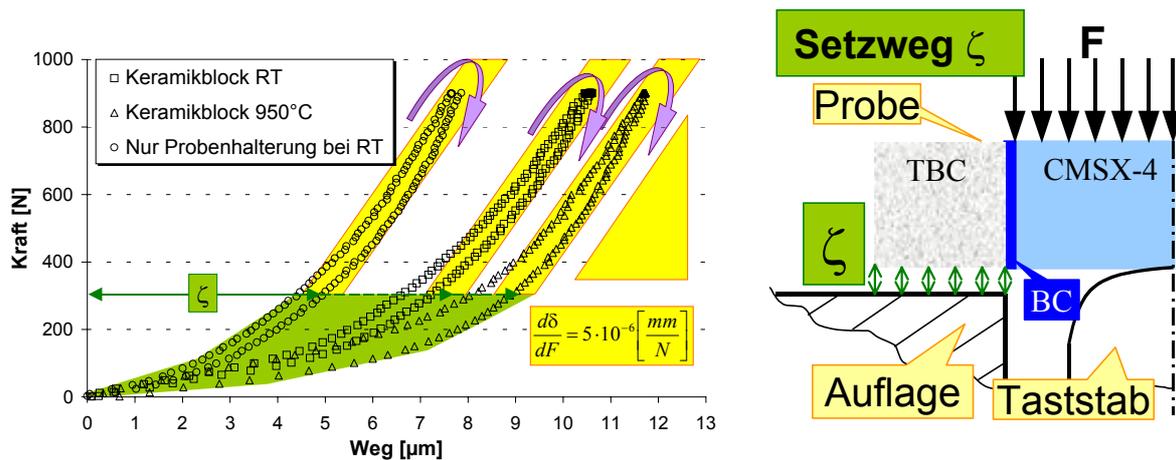


Abbildung 3.13: Verformungsunabhängiges Wegsignal bei Kraftaufbringung. Links: Messung des Kraft-Weg-Verhältnisses ohne Probe und mit quasi-unverformbarer Probe (Keramikkblock). Rechts: Schema von einem möglichen Setzweg.

Bei der exakten Messung des Verformungsweges ergab sich zunächst ein Problem. Dies ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Auch bei einer Probe, welche sich in dem Belastungsbereich kaum verformt, wird in Abhängigkeit der Anpresskraft ein Weg gemessen. Bis etwa  $300\ \text{N}$  ist dieses Kraft-Weg-Verhalten nicht reproduzierbar (Setzweg  $\zeta$ ). Zwischen  $300\ \text{N}$  und  $1000\ \text{N}$  (elastische Verformung des Lastrahmens) kann jedoch ein gut reproduzierbarer und temperaturunabhängiger, linearer Zusammenhang zwischen Kraft und Weg angegeben werden:

Formel 3.3 
$$\frac{d\delta}{dF} = 5 \cdot 10^{-6} \left[ \frac{\text{mm}}{\text{N}} \right] \quad \text{für: } 300 \text{ N} < F < 1000 \text{ N}$$

Über diesen Ansatz (Formel 3.2) können Messfehler bei den Versuchen gegebenenfalls korrigiert werden. Unterhalb 300 N erscheinen nur kraftgesteuerte Versuche sinnvoll, bei denen über eine konstant gehaltene Kraft Verformungsraten ausgewertet werden.

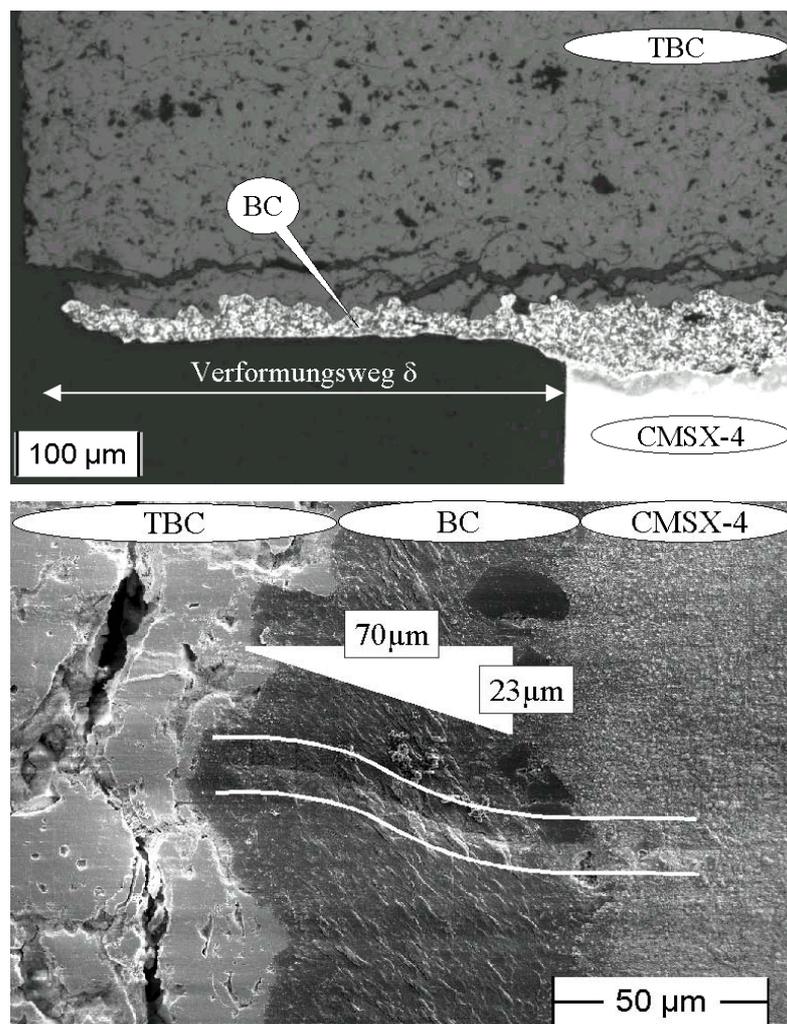


Abbildung 3.14: Oben: Verformung einer Scherprobe nach einer Scherverformung von 450  $\mu\text{m}$  bei 950°C ("herausfließen" von Haftvermittlerschicht). Rechts: Lokalisieren der Verformung mittels Oberflächeneindrücke (Verformung um 23  $\mu\text{m}$  bei 850°C; REM-Bild)

Zur richtigen Interpretation der Messdaten wurden ergänzende, metallographische Auswertungen durchgeführt, die Aufschluss über den Ort der Verformung geben sollten. Mit den Erkenntnissen der lichtmikroskopischen REM-Untersuchungen an der Oberfläche nach Belastung konnten die teilweise sehr hohen gemessenen Verformungen nahezu vollständig der Haftvermittlerschicht zugeordnet werden. Die Festlegung auf reine Haftvermittlerschicht-Scherverformung erfolgte anhand von drei Überprüfungen:

- Messungen von Verformungen an Schlifffbildern ergaben Werte von gleichem Niveau wie die Gesamt-Verformungswege  $\delta$  im Versuch.
- Sowohl Substrat als auch TBC zeigte keinerlei Verformungen.
- Härteeindrücke an der Oberfläche verschoben sich nur innerhalb der Haftvermittlerschicht, entsprechend der Verformungsrichtung (Abbildung 3.14, unten). Diese Methode war nur für geringfügig verformte Proben durchführbar, da die Härteeindrücke bei zu starker, plastischer Verformung verschwanden.

Zusätzlich lassen die Bilder erkennen, dass die beiden Grenzflächen auch nach sehr hohen Verformungen noch parallel zueinander verlaufen, und somit Biegung vernachlässigt werden kann. Desweiteren zeigten sich weder Ablösungen der Schichten an den Grenzflächen, noch innere Schädigung der Haftvermittlerschicht.

An beiden hier dargestellten Bildern ist ein Delaminationsriss in der TBC zu erkennen. Diese Risse entstanden bei allen Proben während der Abkühlung nach Versuchsende. Während der Versuchsdurchführung war die Kraftübertragung jedoch gewährleistet.

Nachdem sichergestellt war, dass die Verformung nahezu vollständig von der Haftvermittlerschicht aufgenommen wurde, konnten die gemessenen Daten Kraft  $F$  und Weg  $\delta$  in die üblichen Belastungsgrößen Scherspannung  $\tau$  und Scherung  $\gamma$  umgerechnet werden. Die teils sehr hohen Verformungen und die damit verbundenen Querschnittsveränderungen müssen bei der Spannungsumrechnung berücksichtigt werden (Abbildung 3.15). Es hat sich bei den ersten Versuchen herausgestellt, dass es sinnvoll ist, einen wirksamen Querschnitt heranzuziehen, der sich mit zunehmender Verformung linear verkleinert, indem die Probenhöhe  $H$  um den Verformungsweg  $(\delta - \zeta)$  laufend reduziert und ein wirksamer Querschnitt aus dem Produkt aus Probenlänge  $L$  und Rest-Probenhöhe  $H_{\text{res}}$  gebildet wird. Die Scherung  $\gamma$  der Haftvermittlerschicht ergibt sich aus der Division von Verformungsweg  $\delta$  durch Dicke der Haftvermittlerschicht  $d_{\text{BC}}$ . Als Setzweg  $\zeta$  ist jeweils der gemessene Weg bei einmaliger Belastung von 300 N angesetzt worden.

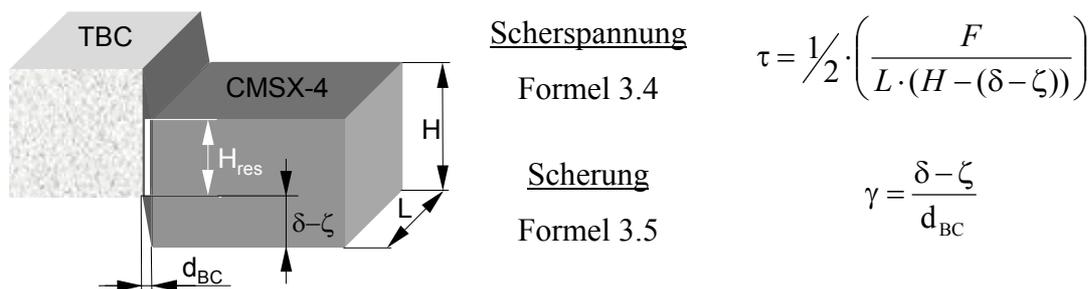


Abbildung 3.15: Umrechnung der Messwerte Kraft und Verformungsweg in Scherspannung und Scherung unter Berücksichtigung von Setzweg und verformungsbedingter Geometrieänderung

Am wichtigsten ist wohl die Einschränkung, keine Versuche unterhalb 300 N auszuwerten, bei denen Laständerungen eine Rolle spielen, da aufgrund der nicht-reproduzierbaren Setzwege falsche Interpretationen der Ergebnisse erfolgen würden. Eine ähnliche Fehlerursache entsteht bei Versuchen mit sehr langsamen Verformungsraten

( $10^{-6}$  1/s), da bei der Wegmessung ein unkontrollierbarer Ratenmessfehler von maximal  $1 \mu\text{m}/\text{Stunde}$  entsteht, und somit solche Verformungsraten nicht mehr ausreichend genau erfasst werden. Daneben ist die Maximallast durch die Festigkeit der TBC begrenzt. In der Regel konnte bis etwa  $50 \text{ MPa}$  Scherspannung belastet werden. Bei sehr schneller Lastaufbringung oder bei ausgelagerten Proben versagte die TBC auch schon bei niedrigeren Lasten. Die beiden letzten Einschränkungen geben demnach ein Fenster vor, innerhalb welchem Messwerte sinnvoll erfasst werden können (s. Tabelle 3.3). So konnte beispielsweise unterhalb  $750^\circ\text{C}$  keine zeitabhängige Verformungsrate der untersuchten Haftvermittlerschicht gemessen werden.

	F [N]	$\tau$ [MPa]	$\delta$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d\delta/dt$ [ $\mu\text{m}/\text{Stunde}$ ]	Temp. [ $^\circ\text{C}$ ]
Maximal	1000	$\approx 50 - 60$	1000		1200
Minimal	300*			1	750**

Tabelle 3.3: Belastungsfenster für die Durchführung der Scherversuche. \*) Bei  $F = \text{Konstant}$  können auch Versuche unterhalb  $300 \text{ N}$  realisiert werden. \*\*) Gilt nur für die untersuchte Haftvermittlerschicht.

### 3.3.4 Auswertungsverfahren und Versuchsdurchführung

Um die Kriech- und Relaxationseigenschaften zu untersuchen, können drei verschiedene Versuchsführungen herangezogen werden, Kriechversuche mit konstanter Scherkraft, dehnungskontrollierte Versuche mit konstanter Verschiebungsrates und Relaxationsversuche mit aufgebracht und anschließend konstant gehaltener Scherverschiebung. In Abbildung 3.16 sind die drei Versuchsführungen schematisch dargestellt.

Die erste Versuchsführung kann ohne größere Probleme bei den Scherproben angewandt werden, solange die Verformung klein in Relation zur Probenhöhe ist, und somit die Spannung in ausreichender Näherung als konstant angesehen werden kann. Versuche mit konstanter Verschiebungsrates bewirken eine Kraftänderung, die wiederum rückwirkend die Umrechnung von Wegsignal in Scherung beeinflusst. Dies führt dazu, dass gerade der Anfangsbereich solcher Versuche, wo Kräfte unterhalb  $300 \text{ N}$  wirken, nicht reproduzierbar ausgewertet werden kann. Relaxationsversuche stellen sich bei dieser Versuchsanordnung jedoch zunächst etwas problematisch dar.

Bei typischen Relaxationsversuchen wird die Gesamtverformung konstant gehalten, somit ist die Verformungsrate insgesamt null, und es gilt folgendes Verhältnis im Fall von Scherbeanspruchung:

$$\text{Formel 3.6:} \quad \dot{\gamma}_{\text{tot.}} = \dot{\gamma}_{\text{inel.}} + \dot{\gamma}_{\text{el.}} = 0 \quad \text{d.h.:} \quad \dot{\gamma}_{\text{inel.}} = -\dot{\gamma}_{\text{el.}}$$

Bei den hier durchgeführten Scherversuchen ist die Scherverformung in der Haftvermittlerschicht, aufgrund der in Abbildung 3.13 erläuterten Problematik des Setzweges, im Fall von konstant gehaltenem Weg  $\delta$  und Relaxation der Kraft jedoch nicht

konstant. Vielmehr muss die Zunahme des in Formel 3.3 beschriebenen Setzwegverhaltens, in den Grenzen 300 N bis 1000 N, als zusätzliche Scherverformung, in Abhängigkeit der Kraftabnahme, abgebaut werden. Dieser Fehler kann rechnerisch eliminiert werden, indem für die Gesamtverformungsrate der Haftvermittlerschicht gilt [MaP02]:

$$\text{Formel 3.7:} \quad \dot{\gamma}_{\text{tot.}} = -\frac{5 \cdot 10^{-6}}{d_{\text{BC}}} \cdot \frac{dF}{dt} \quad \text{für:} \quad 300 \text{ N} \leq F \leq 1000 \text{ N}$$

Der elastische Anteil  $\dot{\gamma}_{\text{el.}}$  lässt sich mit dem Schubmodul  $G$  aus der Schubspannungsänderung errechnen, wobei sich die Schubspannung aus der gemessenen Kraft nach Formel 3.4 ergibt. Die benötigten Schubmodule für die Haftvermittlerschicht sind in Abbildung 3.4 angegeben.

$$\text{Formel 3.8:} \quad \dot{\gamma}_{\text{el.}} = -\frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt} = -\frac{1}{2 \cdot G \cdot L \cdot (H - (\delta - \zeta))} \cdot \frac{dF}{dt}$$

Somit lässt sich der inelastische Verformungsanteil der Haftvermittlerschicht berechnen, indem der elastische Anteil von dem Gesamtanteil der Verformungsrate abgezogen wird.

$$\text{Formel 3.9:} \quad \dot{\gamma}_{\text{inel.}} = \left( -\frac{5 \cdot 10^{-6}}{d_{\text{BC}}} + \frac{1}{2 \cdot G \cdot L \cdot (H - (\delta - \zeta))} \right) \cdot \frac{dF}{dt}$$

$$\text{für:} \quad 300 \text{ N} \leq F \leq 1000 \text{ N}$$

Die Messungen lassen sich nun auswerten, indem für jeden Messwert der Kraft, dessen zeitliche Änderung ermittelt wird und als inelastischer Dehnungsrate  $\dot{\gamma}_{\text{inel.}}$  über die Kraft, respektive über die Scherspannung, aufgetragen wird. Dies ist eine typische Darstellungsweise zum Beschreiben von sekundärem Kriechen, ähnlich einer Nortondarstellung. Zusätzlich ermöglicht diese Darstellung den direkten Vergleich mit den Wertepaaren Scherrate / Scherspannung, die sich aus den Versuchen mit konstanter Scherkraft und konstanter Verschiebungsrate ergeben.

Soll der Relaxationsverlauf der Haftvermittlerschicht zur besseren Anschauung dargestellt werden, muss über den folgenden Ansatz "zurückgerechnet" werden (s.a. Formel 3.6):

$$\text{Formel 3.10:} \quad \frac{d\tau}{dt} = -\dot{\gamma}_{\text{inel.}} \cdot G$$

Daraus ergibt sich ein neues, korrigiertes Verhältnis zwischen Scherspannungsrate und gemessener Scherspannung, woraus sich echte Zeitinkremente  $\Delta t$  berechnen lassen, die nun als Scherspannung über Zeit aufgetragen werden können:

$$\text{Formel 3.11:} \quad \Delta t = \frac{\Delta\tau}{d\tau/dt}$$

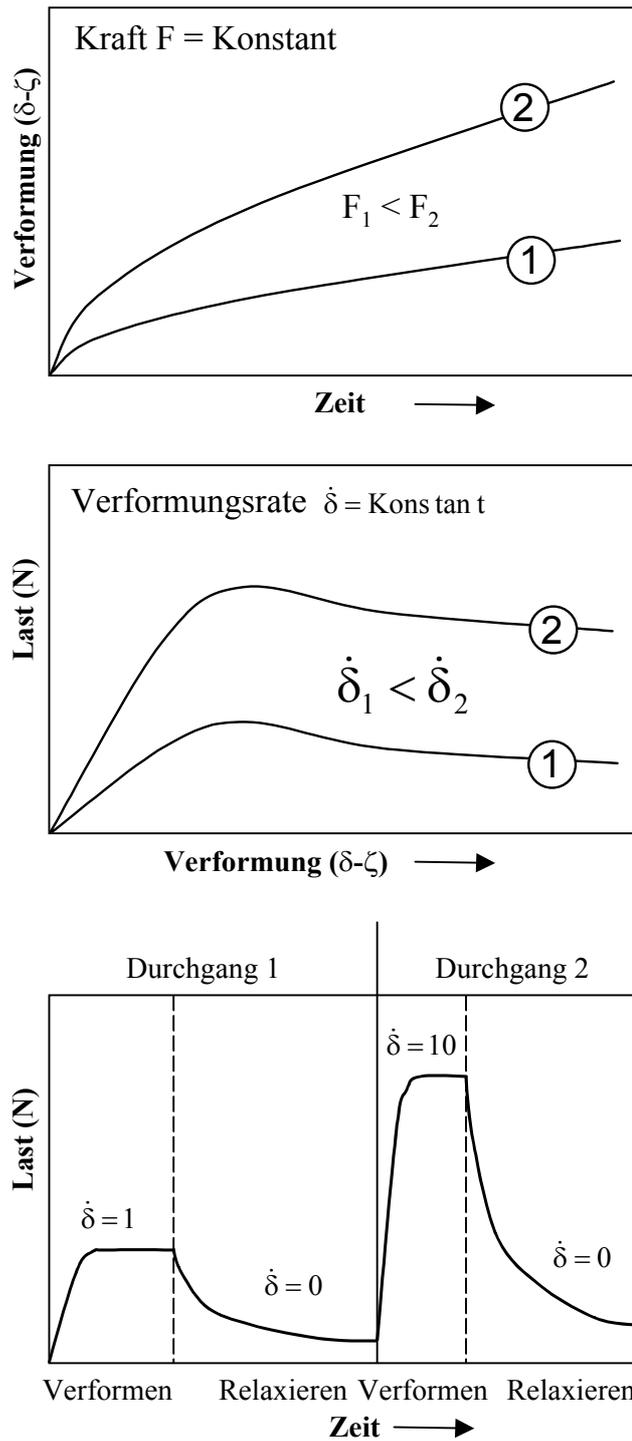


Abbildung 3.16: Versuchsdurchführung im Scherversuch zur Untersuchung des Kriechverhaltens der Haftvermittlerschicht.

Die Versuchstemperaturen waren 750°C, 850°C, 950°C und 1050°C. Die Aufzeichnung der Messdaten, Verformungsweg  $\delta$  und Kraft  $F$ , erfolgte jeweils in Abhängigkeit von der Zeit. Die aus diesen Versuchen resultierenden Messergebnisse wurden mit den eben diskutierten Berechnungsverfahren ausgewertet und sind in Unterpunkt 3.3.5 dargestellt.

---

Bei den lastgesteuerten Versuchen wurde zunächst ein Kraftwert mit einer Kraframpe von 50 N/s angesteuert und anschließend konstant gehalten. Diese Kraframpe musste relativ langsam gewählt werden, um ein Versagen der TBC bei zu plötzlichem Kraftanstieg zu vermeiden. Nachteilig ist, dass schon Verformungsvorgänge bei der Lastaufbringung ablaufen, die bei der Auswertung, ab dem Zeitpunkt des Erreichens der vorgegeben Last, nicht erfasst werden können. Für diese Kriechversuche sind ausschließlich Proben mit einer 130  $\mu\text{m}$  dicken Haftvermittlerschicht verwendet worden.

Die ratengesteuerten Versuche sind alle an Proben mit einer 70  $\mu\text{m}$  dicken Haftvermittlerschicht durchgeführt worden. Diese Versuche sind robuster in der Durchführung, da es erstens zu keinen schnellen Laständerungen kommt, und zweitens die hohen Lasten erst nach einer gewissen Vorverformung auftreten, wo eine homogene Krafteinleitung garantiert ist. Im Gegensatz dazu können leichte Abweichungen der Planparallelität, die bei allen Proben kleiner 10  $\mu\text{m}$  war, bei Versuchsbeginn zu einer inhomogenen Belastung führen und somit die TBC zum Abplatzen bringen.

Konnte bei den eben besprochenen Versuchen immer nur ein Versuch pro Probe durchgeführt werden, sind bei den Relaxationsversuchen, auch verformungsgesteuert, mehrere Durchgänge möglich. Zunächst sind die Proben mit einer sehr geringen, konstanten Verformungsrate (0,1  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) solange verformt worden, bis die Kraftantwort über ein Maximum hinweg, einen nahezu konstanten Wert annahm. Hier wurde die Bewegung gestoppt, und die Kraft als Funktion der Zeit aufgezeichnet, bis Kraftwerte unterhalb 300 N erreicht waren. Dieser Vorgang wurde jeweils mit einer Steigerung um einen Faktor 10 an Verformungsgeschwindigkeit in der Belastungsphase wiederholt, um möglichst hohe Kraft-, respektive Scherspannungswerte, als Ausgangspunkt für die anschließende Relaxation zu erreichen. Diese Vorgehensweise ermöglichte es nach unterschiedlicher Vordehnung das Relaxationsverhalten zu untersuchen.

Bei 750°C genügte bereits ein Durchgang mit niedriger Verformungsrate, um Maximalbelastung zu erreichen. Bei 1050°C wurden dagegen 4 solcher Durchgänge nacheinander durchgeführt. Diese Versuche erfolgten an beiden Probentypen, mit 70  $\mu\text{m}$  und 130  $\mu\text{m}$  dicker Haftvermittlerschicht.

Zum Untersuchen des Einflusses von atmosphärischer Auslagerung bei 1050°C standen Proben mit 130  $\mu\text{m}$  dicker Haftvermittlerschicht zur Verfügung. Aufgrund der Vorschädigung durch die Auslagerung waren diese Proben äußerst anfällig für Abplatzungen der TBC, und es konnte nur eine kleine Auswahl von Versuchen auswertbar abgeschlossen werden. Zeitstandversuche (konst. Scherlast) wurden bei 950°C an Proben nach 100 Stunden und nach 300 Stunden Auslagerung durchgeführt. Relaxationsversuche sind bei 850°C, 950°C und 1050°C für 300 Stunden ausgelagerte Proben erfolgt. Die Auslagerungstemperatur betrug jeweils 1050°C.

### 3.3.5 Ergebnisse

#### *Versuche bei konstant gehaltener Scherkraft (Kriechen)*

In Abbildung 3.17 ist zunächst die zeitliche Zunahme der Scherverformung bei konstanter Scherkraft für 950°C dargestellt. Die, für die jeweiligen Versuche, angegebenen

Scherspannungen  $\tau$  (3,05 MPa bis 32,3 MPa) sind die Anfangswerte, die sich aus der Umrechnung der eingestellten Kraft  $F$  (Formel 3.4) ergeben.

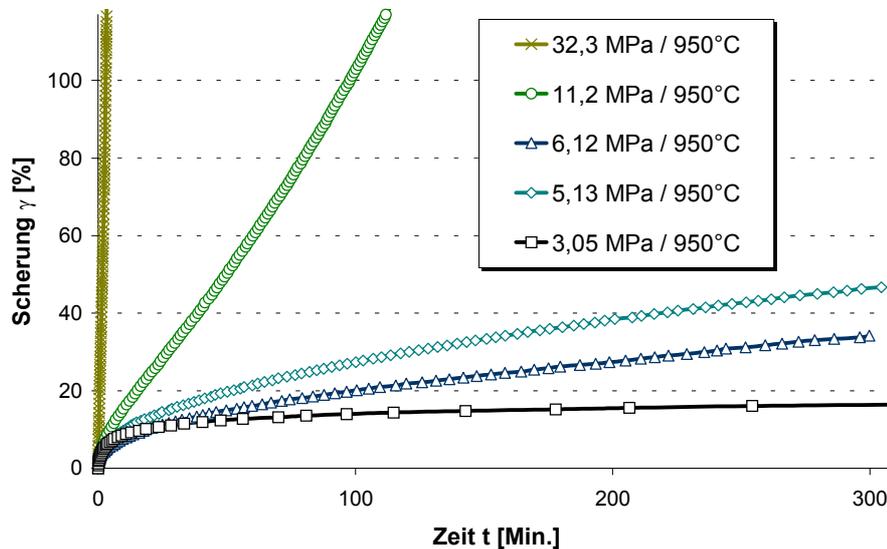


Abbildung 3.17: Scherverformung der Haftvermittlerschicht als Funktion der Zeit unter konstanter Scherbelastung bei 950°C.

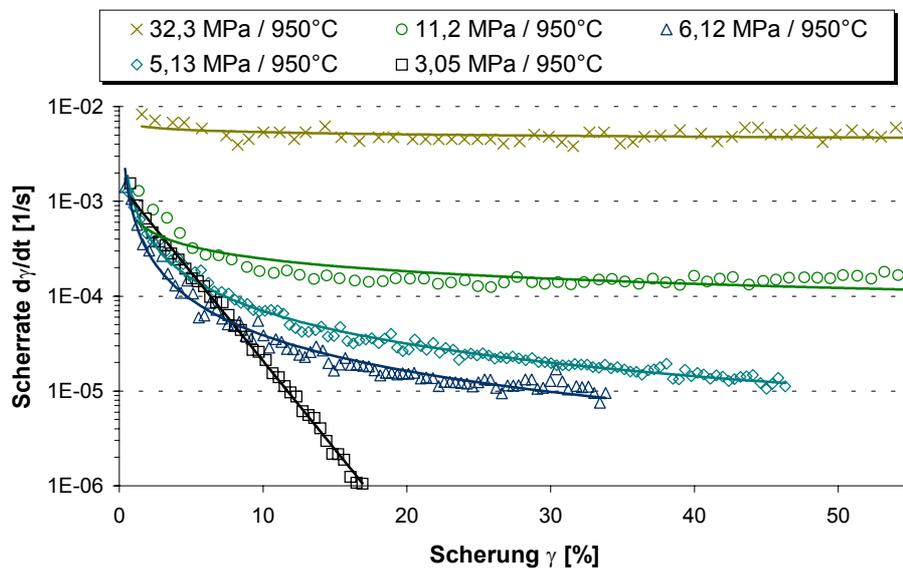


Abbildung 3.18: Scherrate über Scherverformung der Haftvermittlerschicht unter konstanter Scherbelastung bei 950°C.

In Abbildung 3.18 sind die Daten in zeitlich differenzierter Form als Scherrate über Scherverformung aufgetragen. Der Verlauf bei 11,2 MPa Scherspannung zeigt einen kontinuierlichen Übergang in den stationären Bereich. Ein annäherungsweise stationärer Verformungszustand (konstante Verformungsrate) lässt sich erst ab hohen Verformungen von bis zu 40% einstellen. Einige Versuche mit geringen Belastungen (3 - 6 MPa) hatten

diesen Bereich noch nicht erreicht. Außerdem konnten Verformungsraten unterhalb etwa  $10^{-5}$  1/s nicht mehr ausreichend genau gemessen werden (s.a. Tabelle 3.3). Bei sehr hohen Belastungen (32,3 MPa) stellte sich, aufgrund der Vorverformungen während der Kraftaufbringung, schnell nach Erreichen der Sollkraft ein Bereich mit nahezu konstanter Verformungsrate ein.

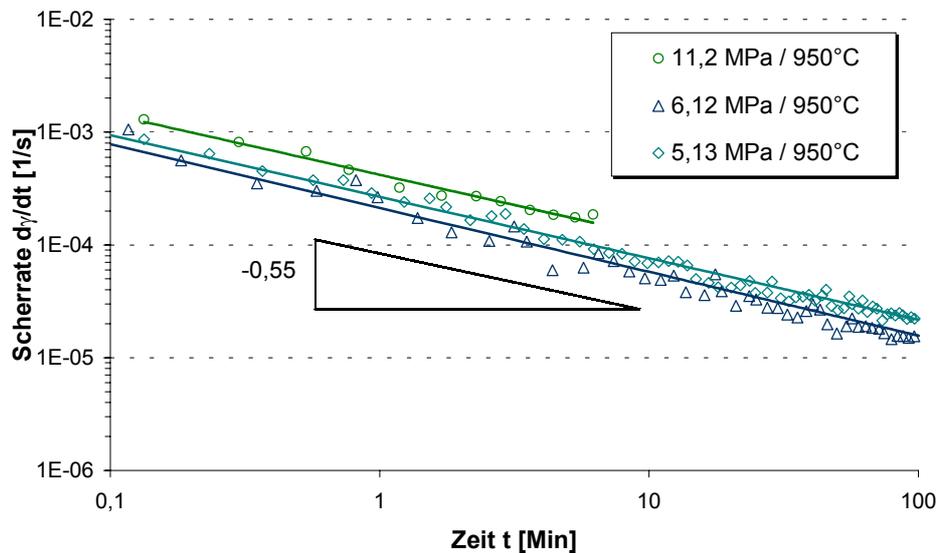


Abbildung 3.19: Scherrate über der Zeit für die Haftvermittlerschicht bei konstanter Scherkraft und 950°C zur Analyse des primären Kriechens.

Abbildung 3.19 zeigt die Scherrate über die Zeit der Haftvermittlerschicht unter konstanter Scherbelastung bei 950°C. Bei doppeltlogarithmischer Auftragung ergeben sich im Idealfall konstante Steigungsgeraden, die sich allgemein mit Formel 2.1 für primäres Kriechen beschreiben lassen. Für die Analyse des primären Kriechbereiches und die Bestimmung des Zeitexponenten  $s$  waren, aus den vorher diskutierten Gründen, die beiden Versuche mit minimaler und maximaler Kraftaufbringung unbrauchbar. Die drei verbleibenden Versuche zeigten jedoch eine gute Übereinstimmung, und es konnte aus der Steigung der Kurven ein mittlerer Zeitexponent  $s$  von 0,55 bestimmt werden.

In Abbildung 3.20 sind für den Temperaturbereich 750°C-1050°C einige ausgewählte Kriechkurven (Scherverformung als Funktion der Zeit) dargestellt. Die Scherkraft wurde bei jeder Temperatur so gewählt, dass sich eine konstante Verformungsrate einstellte, die innerhalb des auswertbaren Parameterfensters (Tabelle 3.3) lag. Es zeigte sich bei allen vier Messungen jeweils ein ausgeprägter primärer und sekundärer Kriechbereich. Die Kriechkurven sind in Abbildung 3.21 zeitlich abgeleitet über die Zeit aufgetragen, um das primäre Kriechverhalten darzustellen.

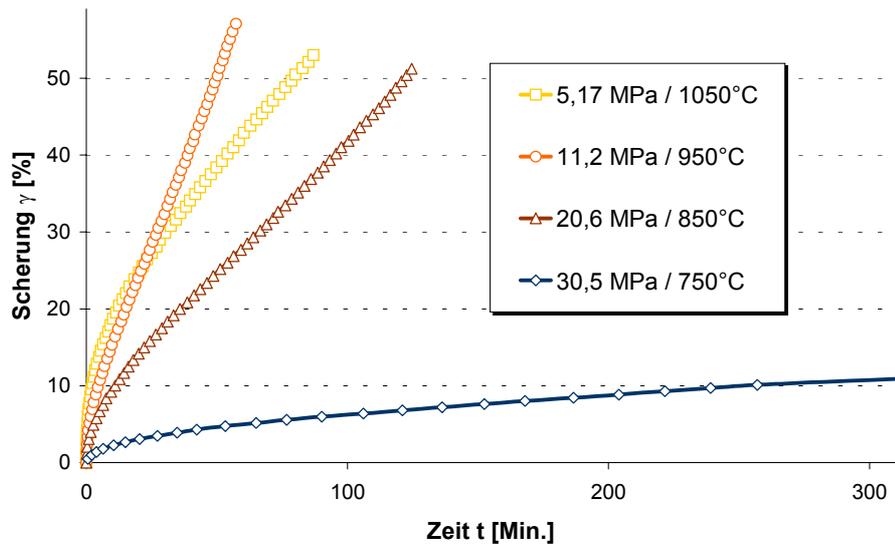


Abbildung 3.20: Scherverformung der Haftvermittlerschicht als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen konstanten Scherkräften und Temperaturen.

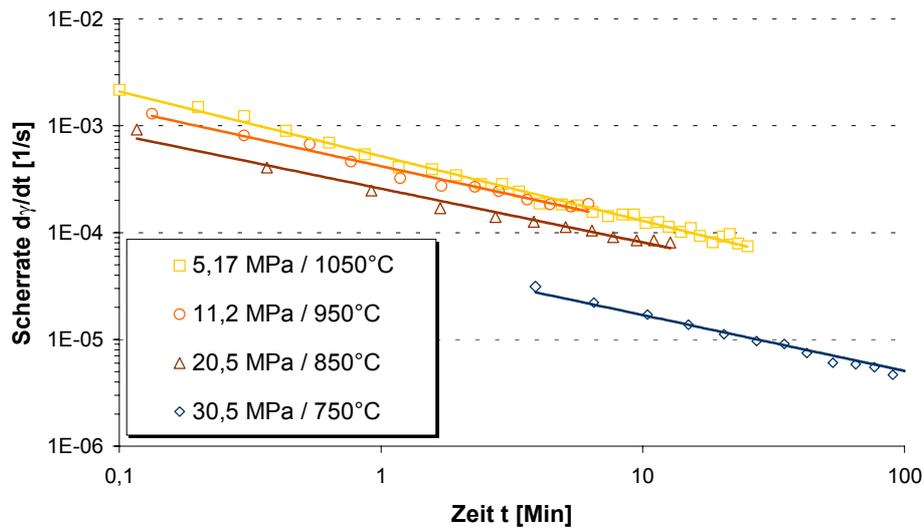


Abbildung 3.21: Scherrate über der Zeit für die Haftvermittlerschicht bei unterschiedlichen konstanten Scherkräften und Temperaturen zur Analyse des primären Kriechens.

$\dot{\gamma} = k \cdot t^{-s}$	750°C	850°C	950°C	1050°C
s	0,52 ± 0,03	0,50 ± 0,03	0,55 ± 0,03	0,61 ± 0,03

Tabelle 3.4: Zeitexponent s (Formel in Tabelle) des primären Verformungsbereichs der Haftvermittlerschicht unter Scherbelastung

Aus den Steigungen der Geraden in Abbildung 3.21 sind die Zeitexponenten  $s$  für die Beschreibung des primären Kriechens ermittelt worden. Tabelle 3.4 zeigt die Formel für primäres Kriechen bei Scherverformung und gibt die  $s$ -Werte für die Versuchstemperaturen an. Der Fehler des Zeitexponenten darf mit ca. 0.03 angegeben werden.

### Versuche mit konstanter Scherrate

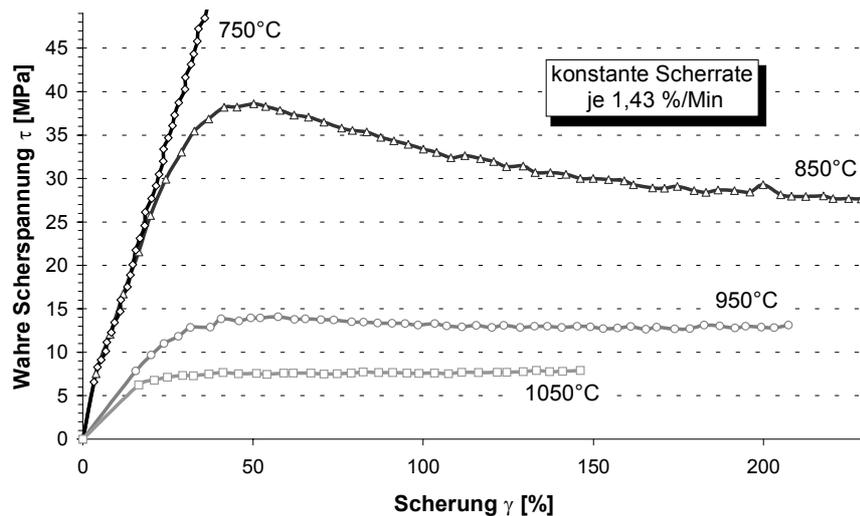


Abbildung 3.22: Spannungsantwort bei einer Verformung mit konstanter Anfangsverformungsrate der Haftvermittlerschicht unter Scherbelastung bei unterschiedlichen Temperaturen.

In Abbildung 3.22 ist die Spannungsantwort bei einer Verformung mit konstanter Anfangsverformungsrate für verschiedene Temperaturen dargestellt. Dabei ist für alle vier Versuche die gleiche Scherrate gewählt worden (1,43 %/min). Im Anfangsbereich ist eine Zunahme der Steigung bei abnehmender Temperatur zu beobachten. Auch die Maximalspannung wird hin zu höheren Werten verschoben. Für 950°C und 1050°C zeigen die Kurvenverläufe das für sekundäres Kriechen typische konstante Spannungsplateau über einen größeren Verformungsbereich. Bei 850°C wird zunächst ein Spannungsmaximum erreicht. Ein Spannungsplateau bei einer etwas niedrigeren Scherspannung deutet sich erst ab 200% Scherung an. Bei 750°C liegt die Maximallast für diese Verformungsrate nicht innerhalb des zulässigen Messbereichs der Kraftmessung.

Bei 950°C ist noch ein weiterer Versuch, der hier nicht dargestellt ist, durchgeführt worden. Bei einer dreifach schnelleren Verformungsrate wurde nach einem anfänglichen Spannungsanstieg bei etwa 50% Scherung ein Scherspannungsmaximum von 22 MPa erreicht. Nach etwa 200% Scherung stellte sich ein Spannungsplateau von 17,1 MPa ein. Dieses Spannungsplateau blieb bis zum Versuchsende bei über 500% Scherung auf konstantem Niveau. Demnach kann, zumindest bei dieser Temperatur, Ver- oder Entfestigung mit zunehmender Verformung ausgeschlossen werden.

### Relaxationsversuche

Bei den Versuchen hat sich herausgestellt, dass Relaxationsversuche, die an einer Probe sukzessive durchgeführt worden sind, jeweils dieselben Relaxationsraten ergaben. Das wird darauf zurückgeführt, dass der Werkstoff in einem weiten Verformungsbereich durch annähernd konstante, nicht von der Verformung abhängige Verformungseigenschaften, insbesondere einer konstanten Verformungsrate, charakterisiert werden kann.

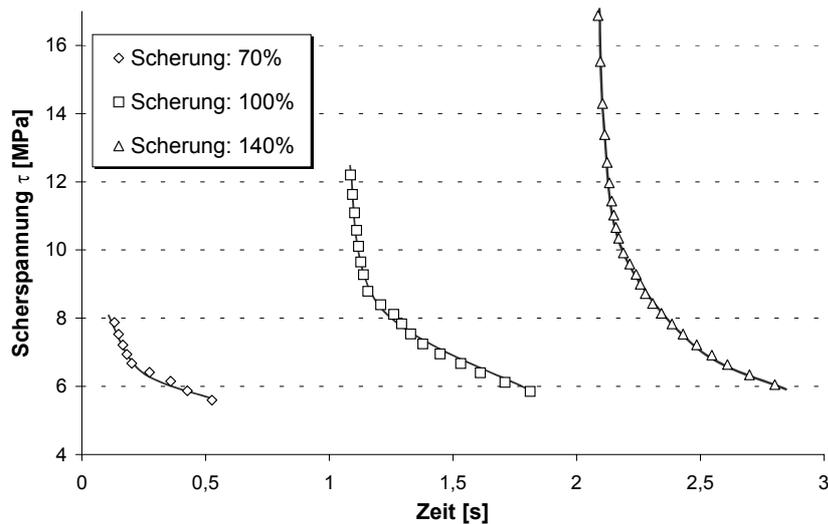


Abbildung 3.23: Scherspannung über der Zeit bei Relaxationsversuchen mit drei verschiedenen Anfangsspannungen an derselben Probe bei 1050°C.

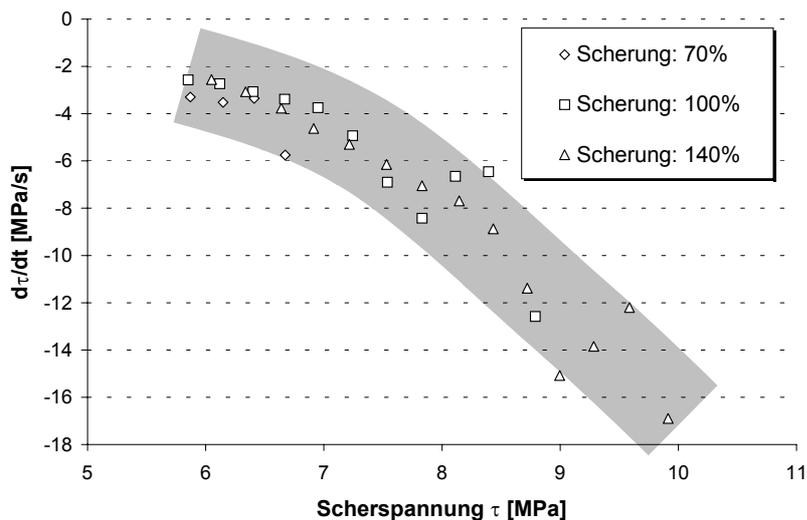


Abbildung 3.24: Spannungsrelaxationsrate über der Spannung für die in Abbildung 3.23 dargestellten Relaxationskurven.

In Abbildung 3.23 ist zunächst der Relaxationsverlauf über der Zeit bei einer Versuchstemperatur von 1050°C dargestellt. Die Proben wurden anfangs mit einer konstanten Verformungsrate (1  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) bis 70% Scherung verformt. Bei konstanter Scherung wurde die Relaxationskurve aufgezeichnet. Dieser Vorgang wurde jeweils mit einer Verformungsrate von 10  $\mu\text{m}/\text{min}$  bis 100% Scherung und 100  $\mu\text{m}/\text{min}$  bis 140% Scherung wiederholt. Dabei ist die Vorverformung für den ersten Spannungsrelaxationsversuch so gewählt worden, dass sie bis in den Bereich konstanter Spannung, entsprechend den Spannungsplateaus in Abbildung 3.22, aufgebracht wurde.

Zum besseren Vergleich der Daten aus den Versuchen an einer Probe wurde eine Darstellung von Spannungsrelaxationsrate über Spannung gewählt (Abbildung 3.24). Obwohl kleinere Messfehler bei der Differenzierung der Daten zu Streuungen führen, wird deutlich, dass sich das nahezu gleiche Verhältnis zwischen Scherspannung und Relaxationsrate für alle drei Relaxationskurven einstellt. Diese Erkenntnis von nahezu identischem Relaxationsverläufen über den gesamten Bereich von sekundärem Kriechverhalten ist nicht neu und konnte auch bereits an MCrAlY-Legierungen erfolgreich dazu genutzt werden, um Relaxationsverläufe in Norton-Kriechparameter umzuwandeln [BrW95].

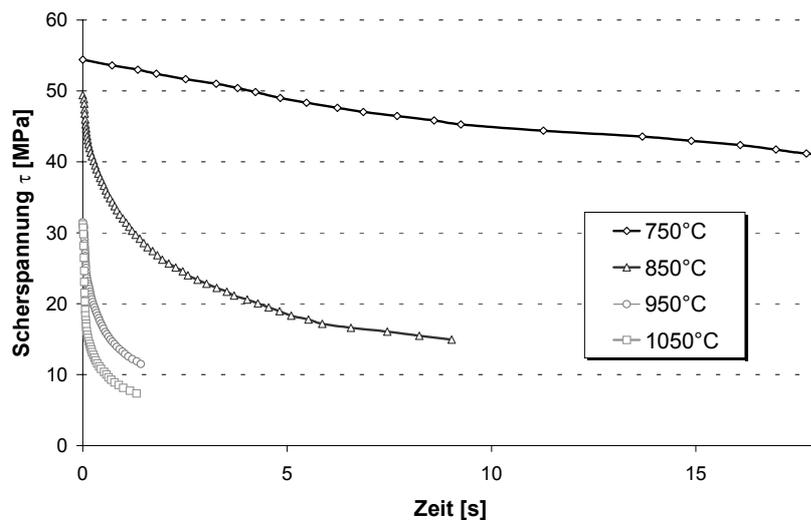


Abbildung 3.25: Scherspannung über der Zeit bei Relaxationsversuchen für unterschiedliche Temperaturen

Abbildung 3.25 zeigt die Relaxationsverläufe bei unterschiedlichen Temperaturen. Für die Darstellung ist jeweils ein Spannungs-Zeitverlauf mit einer hohen Ausgangsspannung exemplarisch ausgewählt worden. Die Verläufe zeigen deutlich, dass für typische Einsatztemperaturen oberhalb 900°C auftretende Spannungen in wenigen Sekunden relaxieren können. Unterhalb einer Scherspannung von 10 MPa laufen Relaxationsprozesse jedoch langsamer ab. Auch tiefere Temperaturen (850°C und 750°C) führen zu langsameren Relaxationsgeschwindigkeiten.

### Vergleich der Ergebnisse aus den drei Versuchsarten

Wie bereits mehrfach angedeutet, sollen mittels dieser drei verschiedenen Versuchsführungen Parameter zur Charakterisierung des Kriechverhaltens ermittelt werden. Der primäre Kriechbereich wurde anhand der Zeitstandversuche untersucht und die Auswertung ist in Tabelle 3.4 dargestellt. Zur Beschreibung des sekundären Kriechbereichs, anhand der minimalen Kriechrate, liefern alle drei Versuche Beiträge. Bei den Versuchen mit konstanter Kraft ergibt sich jeweils ein Wertepaar, bestehend aus Scherspannung und minimaler Scherrate. Die Versuche, die mit konstanter Scherrate durchgeführt wurden, liefern die gleichen Wertepaare über die Auswertung des konstanten Spannungsplateaus. Aus den Relaxationsversuchen können anhand der Umrechnung mit Formel 3.9 eine Schar von Wertepaaren, Scherrate gegen Scherspannung, ermittelt werden, die einen relativ großen Ratenbereich mit dichter Punktbelegung abdecken.

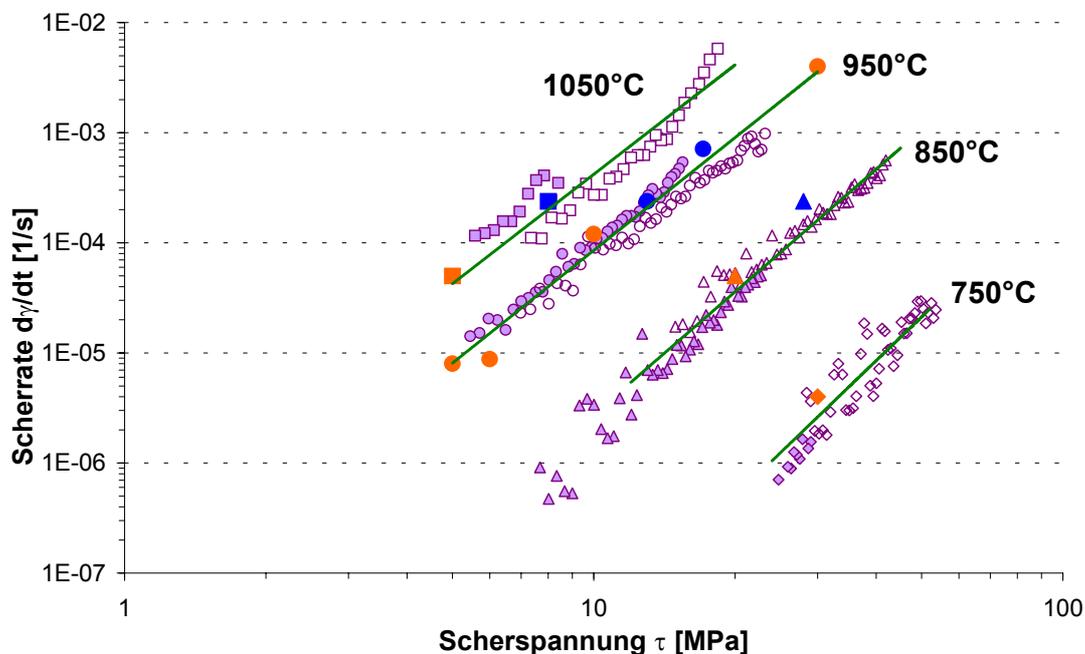


Abbildung 3.26: Scherrate über Scherspannung bei unterschiedlichen Temperaturen als Ergebnisse aus den verschiedenen Versuchsführungen. Blau: Spannungsplateau bei konstanter Scherrate. Orange: Minimale Scherrate bei konstanter Last. Violett: Relaxationsversuche an Proben unterschiedlicher Dicken der Haftvermittlerschicht; weißer Hintergrund (70  $\mu\text{m}$ ), farbiger Hintergrund (130  $\mu\text{m}$ ). Grün: Ausgleichsgerade.

Entsprechend den Auswertungsverfahren sind die Wertepaare der jeweiligen Versuche in Abbildung 3.26 für den Temperaturbereich, 750°C bis 1050°C, eingetragen. Die einzelnen Versuche sind mit Farben gekennzeichnet. (Blau: Spannungsplateau bei konstanter Scherrate. Orange: Minimale Scherrate bei konstanter Last. Violett: Relaxationsversuche an Proben unterschiedlicher Dicken der Haftvermittlerschicht; weißer Hintergrund (70  $\mu\text{m}$ ), farbiger Hintergrund (130  $\mu\text{m}$ ). Grün: Ausgleichsgerade). Bei den Relaxationsversuchen wurde weiterhin nach Dicke der Haftvermittlerschicht unterschieden.

Die Ergebnisse aller drei Versuchstypen liegen innerhalb eines engen Streubandes. Auf eine Fehlerabschätzung wird in Unterpunkt 3.3.7 noch näher eingegangen. Auch die Verbreiterung des Streubandes hin zu niedrigeren Scherraten wird dort diskutiert. Dennoch wird anhand der Datenpunkte ersichtlich, dass das Messverfahren reproduzierbare Ergebnisse liefert. Obwohl die Probenabmessungen (Dicke der Haftvermittlerschicht, Länge und Höhe) unterschiedlich, sowie insgesamt sehr klein sind, die Haftvermittlerschicht selbst, aufgrund der wellenförmigen Grenzflächen, geometrisch nicht exakt zu bemessen ist und aufwendige Umrechnungen der Messdaten benötigt werden, erwiesen sich die Daten aus den unterschiedlichen Versuchsführungen als konsistent. Nicht zuletzt stellt dies auch eine Bestätigung der Vorgehensweise dar.

$\dot{\gamma} = A \cdot \tau^n$	750°C	850°C	950°C	1050°C
A	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$
n	4,1	3,7	3,4	3,3

Tabelle 3.5: Parameter zur Beschreibung von sekundärem Kriechen (Formel in Tabelle) mit einem Norton-Ansatz für Scherverformung (Einheiten: MPa und s).

Die Daten können mit Hilfe eines Potenzansatzes (Tabelle 3.5) für Scherverformung, in Anlehnung an das Norton-Gesetz, angepasst werden (grün in Abbildung 3.26). In Tabelle 3.5 sind die zugehörigen Parameter für alle vier Versuchstemperaturen dargestellt. Der Gültigkeitsbereich dieser Parameter muss jedoch auf den im Diagramm dargestellten Bereich begrenzt werden. Einige Autoren [z.B. BrW93] haben für niedrigere Dehnraten höhere Spannungsexponenten bei MCrAlY-Legierungen gemessen als in dem Bereich hoher Verformungsrate. Daher kann die Gültigkeit der hier ermittelten n-Werte nicht für höhere und niedrigere Scherspannungen erweitert werden.

### Einfluss der Auslagerung

Der Einfluss, der in Abschnitt 3.1.2 dargestellten Gefügeänderungen, die sich nach 100 und 300 Stunden Auslagerung an Luft bei 1050°C einstellten, auf das mechanische Verhalten der Haftvermittlerschicht wurde untersucht. Da nur wenige Proben zur Verfügung standen, sind nach Auslagerung keine Versuche mit konstanter Verformungsrate durchgeführt worden, die über einen längeren Bereich nur ein Wertepaar (Scherrate/Scherspannung) liefern. Dagegen sind Kriechversuche mit konstanter Scherkraft bei einer Versuchstemperatur von 950°C durchgeführt worden. Mit diesen Versuchen kann das primäre Kriechverhalten untersucht werden und es können Wertepaare für die Beschreibung des sekundären Verformungsbereiches ermittelt werden. Relaxationsversuche für die Untersuchung des sekundären Kriechens sind lediglich an Proben nach 300 Stunden Auslagerung durchgeführt worden.

Die Scherverformung als Funktion der Zeit ist in Abbildung 3.27 für unterschiedliche Auslagerungszeiten dargestellt. Bei annähernd gleicher Scherspannung für die drei dargestellten Versuche und identischer Versuchstemperatur ist zu erkennen, dass die

Scherung mit zunehmender Auslagerungsdauer deutlich langsamer ansteigt. Dies bedeutet, dass die Haftvermittlerschicht mit zunehmender Auslagerung durch einen größeren Verformungswiderstand gekennzeichnet ist. Bei den Kriechversuchen ist, aufgrund der empfindlicheren Proben, eine niedrigere anfängliche Belastungsrampe (20N/s) eingestellt worden. Das führte dazu, dass schon während der Lastaufbringung eine größere Verformung induziert wurde, die den primären Kriechbereich der anschließenden Verformung bei konstanter Scherkraft verkleinerte. Daher erscheint der primäre Bereich weniger ausgeprägt als bei den Versuchen an Proben im Ausgangszustand.

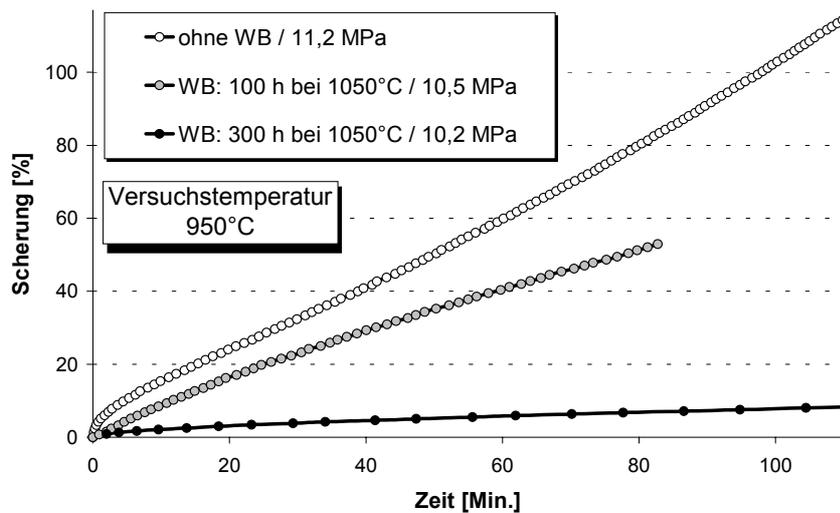


Abbildung 3.27: Scherverformung der Haftvermittlerschicht als Funktion der Zeit bei jeweils konstanten Scherkräften bei 950°C und nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten bei 1050°C.

In Abbildung 3.28 ist die zeitliche Ableitung der Scherverformung über der Zeit für die in Abbildung 3.27 gezeigten Verformungsverläufe nach unterschiedlicher Auslagerungsdauer dargestellt. Entsprechend der Vorgehensweise in Abbildung 3.21, sind auch hier Zeitexponenten aus den jeweiligen Steigungen bestimmt worden. Die angegebenen Steigungen deuten auf eine Abnahme der Zeitkonstante  $s$  mit der Auslagerungszeit hin.

Diese Ergebnisse, bezüglich des primären Kriechbereichs, müssen jedoch kritisch hinterfragt werden. Auswertungen von Messungen, bei denen die Proben vorzeitig versagten, ergaben ein Streuband von  $s$ -Werten zwischen 0,34 und 0,52. Wird weiterhin berücksichtigt, dass ein Teil der primären Kriechvorgänge bereits bei der langsameren Lastaufbringung abliefen, liegt der reale Wert möglicherweise etwas höher und damit näher an den Zeitexponenten, die für den Ausgangszustand bestimmt wurden.

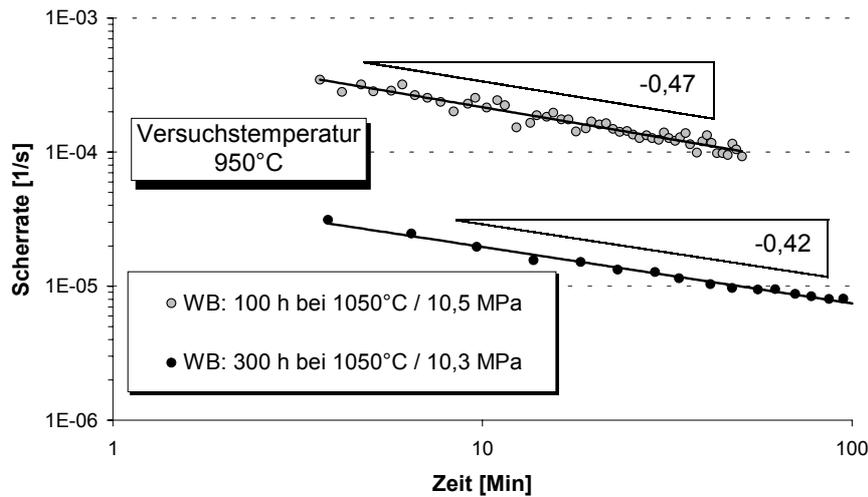


Abbildung 3.28: Scherrate über der Zeit für die Haftvermittlerschicht zur Analyse des primären Kriechens, nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten bei  $1050^{\circ}\text{C}$  und nahezu gleicher Belastung.

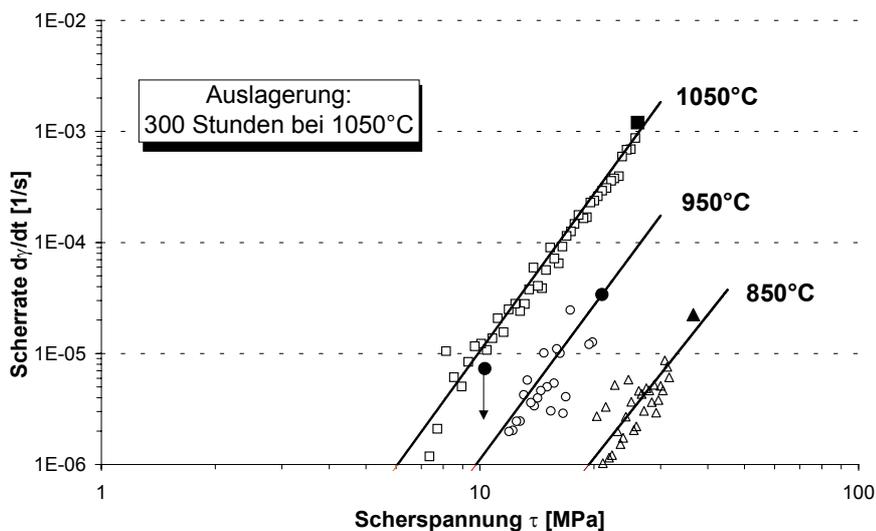


Abbildung 3.29: Scherrate über Scherspannung bei unterschiedlichen Temperaturen nach jeweils 300 Stunden Auslagerung bei  $1050^{\circ}\text{C}$ , ermittelt aus Relaxationsversuchen (offene Symbole), aus zwei Kriechversuchen mit konstanter Kraft bei  $950^{\circ}\text{C}$  (volle Kreispunkte; für  $10,3\text{ MPa}$  Scherspannung war die minimale Kriechrate bei Versuchsende noch nicht erreicht) und einem bei  $850^{\circ}\text{C}$  (voller Dreieck), sowie aus einem Versuch mit konstanter Verformungsrate bei  $1050^{\circ}\text{C}$  (volles Quadrat).

Entsprechend der vorherigen Vorgehensweise, sind alle Versuche an 300 Stunden lang ausgelagerten Proben ausgewertet und die Daten in ein doppelt logarithmisches Diagramm (Scherrate über Scherspannung, Abbildung 3.29) eingetragen worden. Zunächst sind die

Ergebnisse aus den Relaxationsversuche für die Temperaturen 850°C, 950°C, und 1050°C dargestellt. Kriechversuche mit konstanter Kraft bei 950°C und bei 850°C liefern weitere Wertepaare. Dabei wurde jedoch für 10,3 MPa Scherspannung die minimale Kriechrate bei Versuchsende noch nicht erreicht. Bei 1050°C konnte zusätzlich ein Versuch mit konstanter Verformungsrate ausgewertet, und das Wertepaar, bestehend aus konstanter Scherrate und konstantem Spannungsplateau, ermittelt werden.

Hierbei wurden die Auswirkungen der Verfestigung aufgrund der Auslagerung deutlich. Bei gleichzeitiger Reduktion der Grenzflächenfestigkeit konnte nur bis etwa 30 MPa belastet werden. Die dabei erzielten Scherraten nahmen deutlich ab. Ein Großteil der Messergebnisse lag somit bei Scherraten unterhalb  $10^{-5}$  1/s. Wie in Abschnitt 3.3.7 gezeigt wird, sind diese Messwerte deutlich fehleranfälliger als bei größeren Scherraten. Dies führte dazu, dass sich für Maximalbelastung bei 750°C keine messbaren Verformungsraten mehr einstellten.

$\dot{\gamma} = A \cdot \tau^n$	750°C	850°C	950°C	1050°C
A	-	$2,9 \cdot 10^{-12}$	$2,8 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-10}$
n	-	4,3	4,6	4,7

Tabelle 3.6: Parameter zur Beschreibung von sekundärem Kriechen mit einem Norton-Ansatz für Scherverformung nach 300 Stunden Auslagerung bei 1050°C (Einheiten: MPa u. s).

Die Parameter für die Beschreibung des sekundären Kriechens mit einem Norton-Ansatz sind in Tabelle 3.6 eingetragen. Bei 1050°C zeigen die Werte nur ein sehr geringes Streuband. Darüber hinaus wurden drei nacheinander durchgeführte Relaxationen dargestellt. Bei den zwei tieferen Temperaturen steigt jedoch die Unsicherheit bei der Auswertung, da die Relaxationsergebnisse bei Scherraten unterhalb  $10^{-5}$  1/s ermittelt wurden (s.a. Fehlerabschätzung in Abschnitt 3.3.7).

Insgesamt ist zu vermerken, dass die Steigerung der Kriechfestigkeit aufgrund der Auslagerung bei 1050°C deutlich außerhalb der Messgenauigkeit liegt.

### 3.3.6 Untersuchung der mikrostrukturellen Änderungen im $\gamma$ , $\beta$ -Mischgefüge nach der Verformung

An der Stirnseite der Proben finden während der Verformung Extrusionen statt. Diese Struktur kann mit dem Rasterelektronenmikroskop dargestellt werden (Abbildung 3.30). Die auftretenden Verwerfungen, bzw. deren Richtungen oder Winkel relativ zu den Grenzflächen, geben einen Hinweis auf die Größe der lokalen Verformung. An manchen Stellen erscheint die Verformung stärker, an anderen schwächer ausgebildet zu sein (inhomogene Verformung). Insbesondere scheint die Haftvermittlerschicht in der Nähe des Substrats stärker verformt zu sein, als in der Nähe der TBC. Dies kann mit der deutlich höheren Rauigkeit der Grenzfläche zur TBC zusammenhängen, die die lokale Spannungsverteilung an der Grenzfläche während der Verformung beeinflusst.

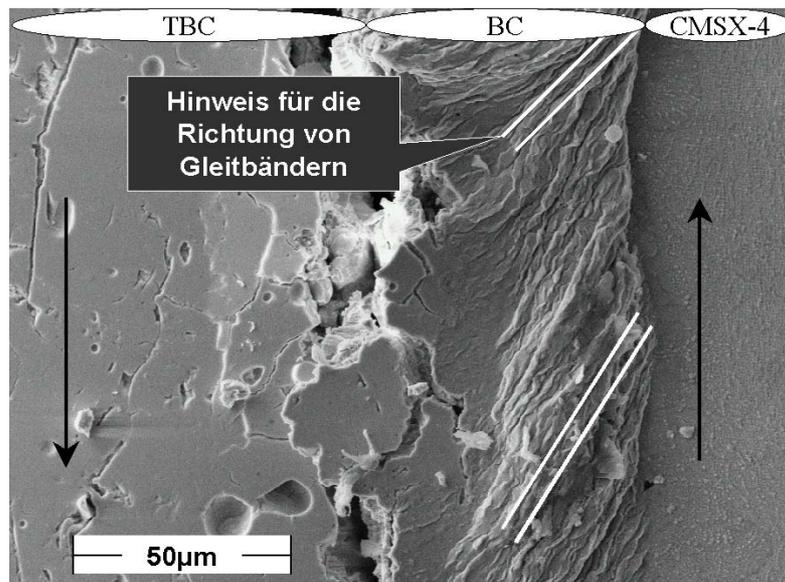


Abbildung 3.30: Oberfläche der Haftvermittlerschicht nach 230% Scherverformung bei 850°C (REM; LEO440).

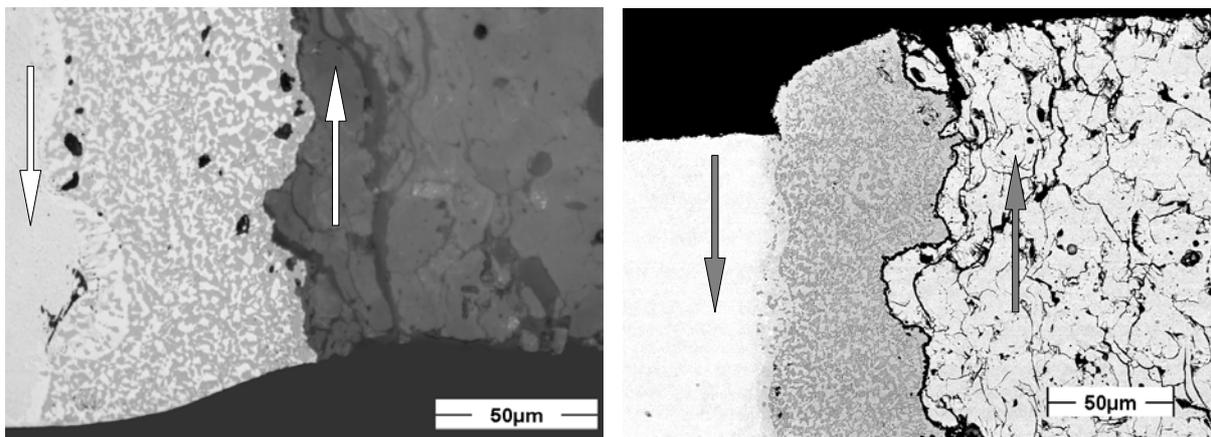


Abbildung 3.31: Gefüge der Haftvermittlerschicht nach der Verformung im Querschliff. Links: 55% Scherung bei 950°C (LiMi). Rechts: 80% Scherung bei 1050°C (REM; LEO440)

Untersuchungen zu den Verformungsvorgängen im  $\gamma$ -,  $\beta$ -Mischgefüge sind an allen Proben nach Beendigung des Versuches durchgeführt worden. Dazu sind die Proben eingebettet und um 1-2 mm, vor dem eigentlichen Polieren, abgeschliffen worden, um das Gefüge in ausreichendem Abstand zum Rand sichtbar zu machen. Abbildung 3.31 zeigt einen metallographischen Schliff einer bei 950°C und einer bei 1050°C verformten Haftvermittlerschicht. An jeweils einem der beiden Randbereiche der Probe wird die Größe der Scherverformung, anhand des Versatzes von Grundwerkstoff und Wärmedämmschicht, sichtbar.

Abbildung 3.32 zeigt das Gefüge der Haftvermittlerschicht vor und nach einer Scherverformung von 80% bei 1050°C. Die einzelnen Phasen haben sich im Versuch deutlich vergrößert. Diese Vergrößerung kann jedoch überwiegend auf den Temperatureinfluss (5 Stunden bei 1050°C) zurückgeführt werden. Beispielsweise kann in Abbildung 3.33 (100% Scherung bei 950°C) nicht das gleiche Ausmaß an Phasenwachstum festgestellt werden wie bei 1050°C.

Insgesamt behalten die Phasen ihre geometrische Form nach der Verformung aufrecht. Ob ein Abrunden der Phasengrenzen stattgefunden hat, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Dagegen kann eine Ausrichtung der Phasen, entsprechend der Verformungsrichtung, ausgeschlossen werden.

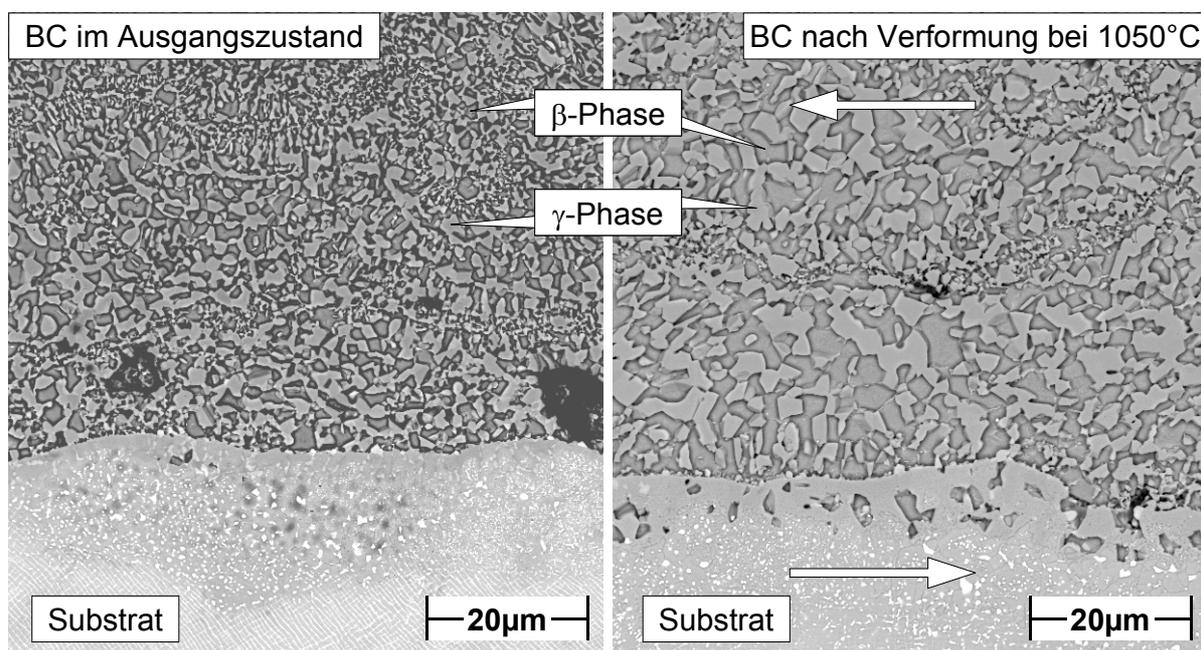


Abbildung 3.32: Gefüge der Haftvermittlerschicht vor (links) und nach einer Scherverformung (rechts) von 80% bei 1050°C.

In Abbildung 3.33 ist das Gefüge der Haftvermittlerschicht nach einer Scherverformung von 100% bei 950°C dargestellt. Die Richtung der Scherverformung ist mit Pfeilen angegeben. In diesem Mikroschliff sind außerdem stark ovalisierte Poren, die sich relativ zur Verformungsrichtung ausgerichtet haben, zu erkennen. Da Poren vor der Verformung im allgemeinen nahezu kreisförmig sind, kann diese Ovalisierung auf die Verformung zurückgeführt werden. Außerdem konnte eine solche Verlängerung der Poren in Bezug auf die Verformungsrichtung an mehreren Proben beobachtet werden.

An mehreren Proben sind die Flächenanteile der zwei Phasen, nach Verformung bei unterschiedlichen Temperaturen, mit dem Grauwert-Abstufungs-Verfahren bestimmt worden (s.a. Abschnitt 3.2.1). Bei jeder Temperatur wurden mindestens 3 verformte Proben untersucht. Die Verformung war unterschiedlich und lag zwischen 7% und 710%.

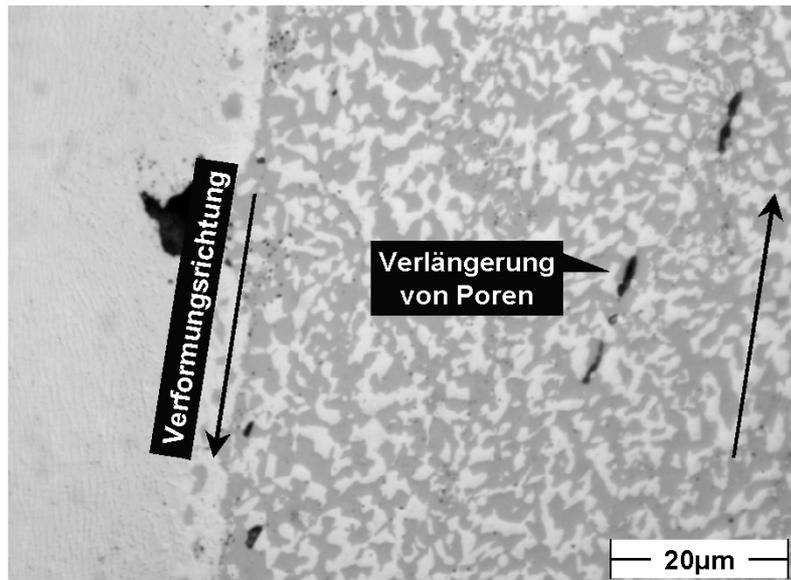


Abbildung 3.33: Gefüge der Haftvermittlerschicht nach 100% Scherung bei 950°C.

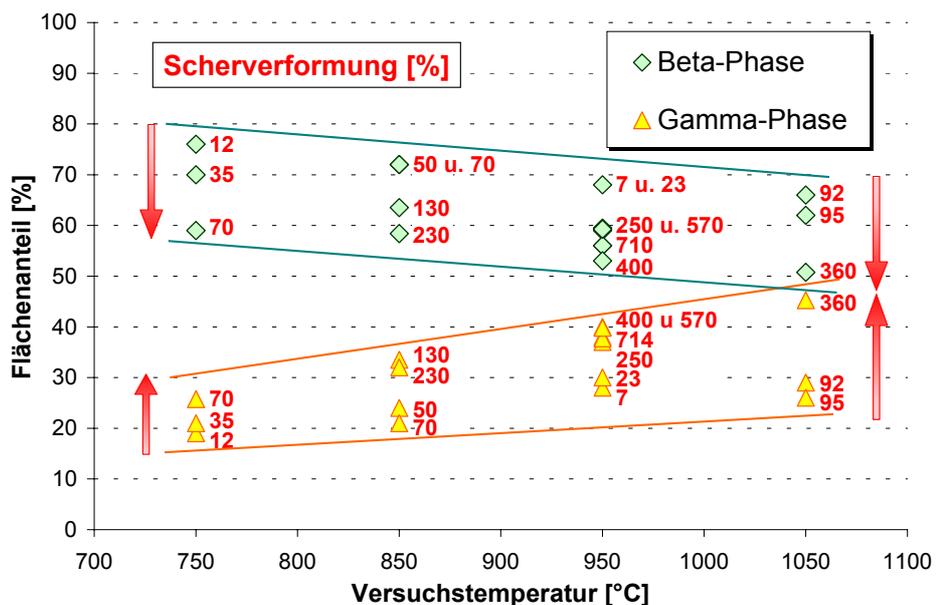


Abbildung 3.34: Flächenanteilen der zwei Hauptphasen ( $\beta$  und  $\gamma$ ) der Haftvermittlerschicht nach unterschiedlichen Scherverformungen (rote Werte in %) bei verschiedenen Temperaturen. Die Flächenanteile wurden mit dem Grauwert-Abstufungs-Verfahren ermittelt.

Die Ergebnisse der Auswertung nach dem Grauwert-Abstufungs-Verfahren sind in Abbildung 3.34 dargestellt. In das Diagramm sind die Flächenanteile der jeweiligen Phase über die Versuchstemperatur eingetragen. Zusätzlich ist die aufgebrauchte Gesamt-Scherverformung für jeden Versuch angegeben. Insgesamt lässt sich an den Daten ein Einfluss der Versuchstemperatur ablesen. Mit zunehmender Temperatur sank der Flächenanteil der  $\beta$ -Phase, derjenige der  $\gamma$ -Phase stieg leicht an. Zusätzlich war ein

systematischer Einfluss der Größe der Verformung auf die Flächenanteile zu erkennen. So nahm der Anteil der  $\beta$ -Phase mit zunehmender Verformung ab, der Anteil der  $\gamma$ -Phase nahm entsprechend zu. Dieser Einfluss der Verformung auf die Phasenanteile konnte für alle Versuchstemperaturen festgestellt werden. Lediglich ab einer Scherverformung oberhalb 100-200 % lässt sich dieser Zusammenhang nicht mehr systematisch beobachten. Dieser Übergang von "Einfluss der Verformung auf die Phasenanteile" auf "keinen Einfluss der Verformung auf die Phasenanteile" stimmt grob mit dem Übergang in ein konstantes Spannungsplateau ab etwa 100 % Scherung bei den Versuchen mit konstanter Verformungsrate überein. Die Versuchsdauer hat das Ergebnis nicht beeinflusst, da alle Versuche nach dem gleichen zeitlichen Schema durchgeführt wurden, und die Proben somit etwa 6-7 Stunden auf der jeweiligen angegebenen Temperatur waren.

### 3.3.7 Quantitative Auswertung der Ergebnisse

#### Fehlerabschätzung

Um die Parameter der Verformung, welche sich aus den Meßergebnissen ergaben, für weitergehende Analysen oder Berechnungen zu nutzen, soll zunächst eine Fehlerabschätzung durchgeführt werden.

	F	$\delta+\zeta$	$d\delta/dt$	$d\delta/dF$	$d_{BC}$	H	L	Temp.	Total
abs. Fehler	2	0,02	$2,78 \cdot 10^{-7}$	$10^{-6}$	0,015	0,03	0,06	5	
$\tau$	1,0057	1,0025	1,0005	1,0001	1	1,0038	1,0075	1	1,0203
$dy/dt^*$	1,0000	1,0000	1,0397		1,2143	1	1	1	1,2625
$dy/dt^{**}$	1	1,0001	1,0397	1,2022	1,1672	1,0002	1,0003	1,0180	1,4598

Tabelle 3.7: Fehlerfaktoren (1,2 entspricht einem relativen Fehler von 20%) zur Bestimmung des Einflusses von einzelnen Fehlerquellen auf die umgerechneten Parameter Scherspannung  $\tau$  und Scherrate  $dy/dt$ . Die zugehörigen Einheiten der Absolutwerte beziehen sich jeweils auf N, mm, s und °C. \*) Mögliche Fehlergrößen bei den Versuchen mit konstanter Kraft oder konstanter Verformungsrate. \*\*) Berücksichtigt zusätzlich mögliche Fehler bei der Umrechnung der Relaxationsversuche.

Grundlage der Fehlerabschätzung ist die Auflistung aller möglichen Fehlerquellen und die Festlegung um welchen Absolutbetrag Abweichungen möglich sind. Diese Absolutbeträge sind in der zweiten Reihe der Tabelle 3.7 eingetragen. Die zugehörigen Einheiten fehlen aus Gründen der Übersichtlichkeit. Die Werte beziehen sich jeweils auf N, mm, s und °C. Anschließend sind diese Absolutwerte mit den in Unterpunkt 3.3.4 erläuterten Methoden in die Fehler für die Scherspannung und Scherrate umgerechnet worden. Dabei wurde aus der prozentualen Abweichung vom Sollwert ein Fehlerfaktor bestimmt. Die Sollwerte wurden anhand einer Probe ( $h = 2,2$  mm,  $L = 8$  mm) mit einer  $70 \mu\text{m}$  dicker

---

Haftvermittlerschicht festgelegt. Diese Sollwertprobe befand sich in dem Zustand, 100% Scherung mit einer aktuellen Belastung von 350 N Kraft und  $10^{-4}$  1/s Scherrate nach 4 Stunden bei 950°C. Im Folgenden werden die einzelnen Fehlergrößen und deren Einfluss im Detail diskutiert.

1. Spalte, Kraft F: Die Messung der Kraft ist bei der benutzten Anlage, aufgrund einer effektiven Kühlung der Lastmessdose, nahezu fehlerfrei. Die angegebene 2 N Abweichung bedeutet bereits eine sehr konservative Abschätzung. Dieser Messfehler hat nur bei sehr kleinen Kräften unterhalb 20 N eine nicht zu vernachlässigende Bedeutung. Die Scherversuche sind jedoch insgesamt bei deutlich höheren Spannungen, meist oberhalb 300 N durchgeführt worden.

2. Spalte, Wegmessung und Setzweg  $\delta+\zeta$ : Wegmessung und Setzweg sind zusammengefasst, da die Unsicherheit bei der Bestimmung des bei jedem Versuch veränderten Setzweges hier deutlich überwiegt, und beides die gleichen Auswirkungen hat. Zudem sind die diesbezüglichen Fehler bei der Berechnung der Scherspannung gering ( $<0,3\%$ ) und steigen nur geringfügig an, wenn dünnere Proben benutzt werden. Die leichte Streubreite bei der Messung des Wegsignals, die sich bei der Differenzbildung bemerkbar macht, fließt nicht in die Fehlerberechnung der Scherrate ein, da die Messwerte zunächst mit einem Standardvorgehen geglättet wurden. Dennoch resultiert hieraus möglicherweise eine leichte Streuung, die sich bei der Auftragung der Relaxationsdaten bemerkbar macht, jedoch nicht zu quantifizieren ist und beim Anpassen der Werte wieder ausgeglichen wird.

3. Spalte, zeitlicher Drift des Wegsignals  $d\delta/dt$ : Der leichte, bereits erwähnte, zeitliche Drift Messsignals für den Verformungsweg ( $d\delta/dt \approx 1 \mu\text{m}/\text{Stunde}$ ) hat einen starken Einfluss. Zudem nimmt der Einfluss linear mit abnehmender Scherrate zu und erreicht bei  $10^{-5}$  1/s bereits einen Fehlerwert von fast 40%. Dies stellt den Hauptgrund für die hohe Streubreite der Ergebnisse bei niedrigen Scherraten dar und ist in Abbildung 3.35 verdeutlicht. Auf die wahre Scherspannung hätte dies nur einen Einfluss bei sehr langen Versuchszeiten.

4. Spalte, Korrekturfaktor für die Umrechnung der Relaxationsdaten in Kriechdaten  $d\delta/dF$ : In Abbildung 3.13 wurde eine Steigung des Kraft über Wegsignals bestimmt, welche die elastische Verformung des Lastrahmens beschreibt. Dieser Steigungswert fließt ein in die Konvertierung von Relaxationsdaten in Kriechdaten und kann, da experimentell bestimmt, fehlerhaft sein. Hier wird daher eine, aufgrund der sehr aufwendigen Bestimmung dieser Steigung, hohe Abweichung von 20% angesetzt. Der Einfluss auf die Scherrate liegt in der gleichen Größenordnung.

5. Spalte, Dicke der Haftvermittlerschicht  $d_{BC}$ : Die Geometrie der Probe stellt eine weitere Fehlerquelle dar. Aufgrund der Rauigkeit der Grenzflächen lässt sich die Dicke der Haftvermittlerschicht geometrisch nicht exakt bestimmen. Als Dicke wurde bei allen Versuchen ein Mittelwert angesetzt. In der Nähe der Grenzfläche zur TBC ist die Verformung jedoch geringer als in der Schichtmitte. Daher wurde hier, im Vergleich zur Gesamtdicke, ein hoher absoluter Fehler von 15  $\mu\text{m}$  angesetzt. Bei der Umrechnung in die Scherrate bedeutet dies eine Abweichung von etwa 20%. Bei den Relaxationsversuchen, sowie bei den Proben mit der dickeren Haftvermittlerschicht ist der Fehler etwas geringer.

5. + 6. Spalte, Abmessungen der Probenhöhe und -Länge  $H + L$ : Die Gesamt-  
abmessungen der Probe wurden mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 20 \mu\text{m}$  vor Versuchsbeginn  
bestimmt. Daher sind hier nur kleine Abweichungen zu erwarten.

7. Spalte, Temperatur: Der Einfluss der Temperatur wurde aus den aufgestellten Norton-  
Gesetzen abgeleitet. Bei einem Gesamtfehler von  $5^\circ\text{C}$  verändert sich die Scherrate um  
weniger als 2%.

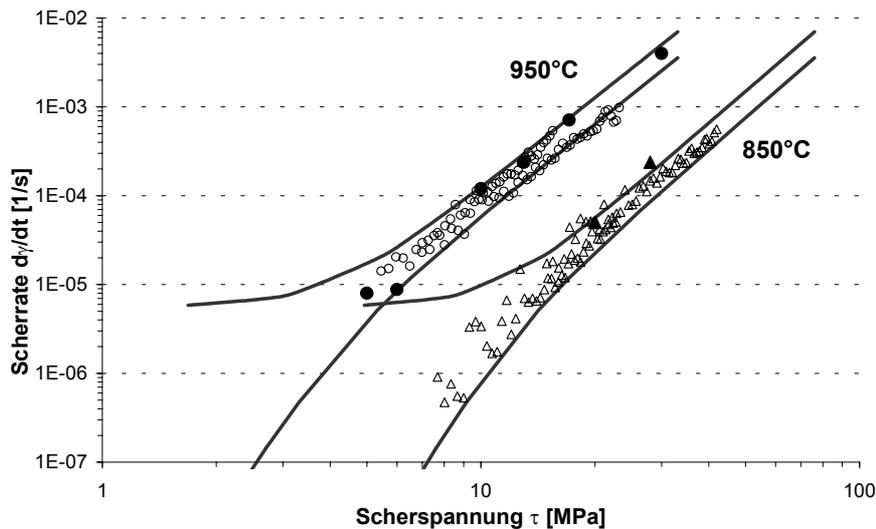


Abbildung 3.35: Bedeutung der Fehlerabschätzung für die Messergebnisse. Die  
Begrenzungskurven sind mit der Ermittlung der Gesamtauswirkung auf  
die Scherrate bei Relaxationsversuchen unter Einbeziehung aller in  
Tabelle 3.7 aufgelisteten Fehler nach oben und unten von dem Mittelwert  
angelegt.

8. Spalte, Gesamtfehler "Total": Der Gesamtfehler ist aus den einzelnen Fehlerfaktoren  
berechnet. Demnach liegt der Fehler der Scherspannung bei ca. 2%. Bei der Scherrate ist der  
mögliche Fehler ca. 26% und bei den Scherratenwerten, die aus den Relaxationsversuchen  
ermittelt wurden, um zusätzliche 20% höher aufgrund der Umrechnung. Wichtigste  
Einflussgröße insgesamt ist der zeitliche Drift des Wegsignals.

Dies wird in Abbildung 3.35 verdeutlicht. Hier sind zunächst die Ergebnisse der Versuche  
bei  $850^\circ\text{C}$  und  $950^\circ\text{C}$  eingetragen. Anschließend wurde für jede Scherspannung ein  
Gesamtfehler der Scherrate unter Berücksichtigung der Umrechnung aus den  
Relaxationsversuchen bestimmt. Um diesen Gesamtfehler der Scherrate ist die mittlere  
Scherrate nach oben und unten verbreitert worden. Bei Scherraten oberhalb  $10^{-4} \text{ 1/s}$  bildet  
sich so, durch den möglichen Fehler von  $\pm 45\%$ , ein relativ schmaler Bereich, innerhalb  
dessen sich auch der Großteil der Werte befinden. Bei kleineren Scherraten vergrößert sich  
der Fehlerbereich überproportional. Die höhere Streubreite in diesem Bereich ist mit dem  
zeitlichen Drift des Wegsignals zu erklären.

Der Fehler bei der Bestimmung des Nortonfaktor  $n$  liegt für den Gesamtbereich bei ca. 15% und für den primären Kriechbereich beträgt der Fehler bei der Bestimmung des Zeitexponenten  $s$  etwa 5%.

### Relaxationszeit

Wenn sich aufgrund der Unterschiede der thermischen Ausdehnung Scherbelastungen an der Grenzfläche ergeben, ist es oft sinnvoll abzuschätzen, nach welcher Zeit diese Spannungen wegrelaxieren können. Gerade wenn zyklische Versuche mit Haltezeiten ausgewertet werden, sind solche Erkenntnisse nützlich. Relaxationszeiten lassen sich aus den Parametern für sekundäres Kriechen nach Norton und dem Ansatz in Formel 3.6, wobei bei Relaxation die Gesamtscherung konstant gehalten wird  $\dot{\gamma}_{\text{tot.}} = 0$ , wie folgt ermitteln:

Formel 3.12: 
$$A \cdot \tau^n = -\frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt}$$

Nach Variablentrennung und Integration lässt sich die Dauer der Spannungsrelaxation  $t_{\text{rel}}$  von einem Anfangswert  $\tau_0$  bis zu einer festgelegten Spannung  $\tau_R$  berechnen:

Formel 3.13: 
$$t_{\text{rel.}} = -\frac{1}{G \cdot A} \cdot \int_{\tau_0}^{\tau_R} \tau^{-n} \cdot d\tau$$

Formel 3.14: 
$$t_{\text{rel.}} = \frac{\tau_R^{1-n} - \tau_0^{1-n}}{(n-1) \cdot G \cdot A}$$

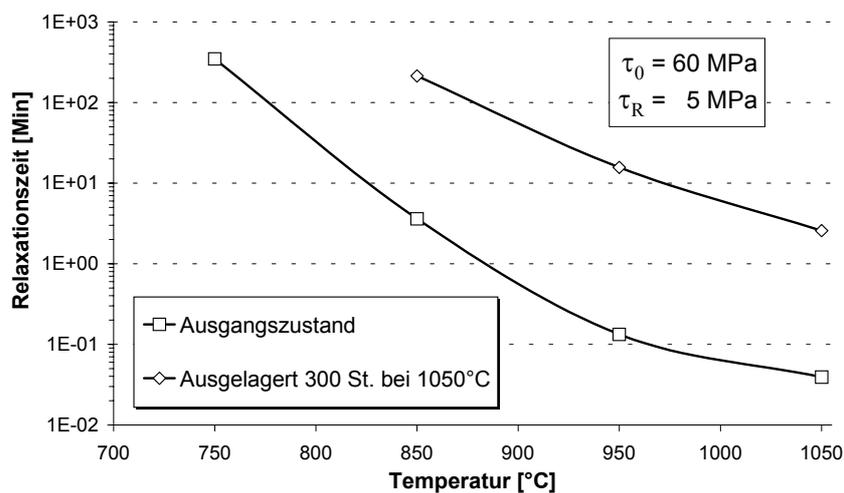


Abbildung 3.36: Relaxationszeiten für eine Scherspannungsrelaxation von 60 MPa auf 5 MPa bei unterschiedlichen Temperaturen unter Berücksichtigung des Auslagerungszustandes (ermittelt anhand der experimentell bestimmten Norton-Parameter  $A$  und  $n$  unter Anwendung von Formel 3.14)

Voraussetzung für die Relevanz des Ergebnisses ist, dass der durchlaufene Spannungsbereich durch Werte für  $n$  und  $A$  beschrieben werden kann, die sich nur wenig ändern. Abbildung 3.36 zeigt eindrucksvoll den Einfluss der Temperatur und der Auslagerung auf die Dauer für einen vorgegebenen Spannungsabbau.

### Aktivierungsenergie

Die Temperaturabhängigkeit der sekundären Kriechrate wird häufig mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben [BIW99, ScF90],

Formel 3.15: 
$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}}$$

wobei  $Q$  die Aktivierungsenergie und  $R$  die allgemeine Gaskonstante, sowie  $T$  die absolute Temperatur in K darstellt. Sind die Kriechdaten bekannt, kann die Aktivierungsenergie ermittelt werden nach:

Formel 3.16: 
$$Q = -R \cdot \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)}$$

Da die Umrechnung von Scherrate  $\dot{\gamma}$  in Dehnrate  $\dot{\epsilon}$  lediglich eine Parallelverschiebung der Norton-Geraden im  $\log d\epsilon/dt - \log \sigma$  - Diagramm bedeutet, kann in Formel 3.16 die Dehnrate durch die Scherrate bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie ersetzt werden. Die berechneten Werte sind in Tabelle 3.8 eingetragen. Da die Spannungsexponenten  $n$  eine leichte Temperaturabhängigkeit zeigen, ändern sich die  $Q$ -Werte mit der angelegten Spannung. Generell kann jedoch festgehalten werden, dass die Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur abnimmt.

Q [kJ/mol]	Ausgangszustand			Ausgelagert, 300 St. bei 1050°C		
$\tau$ [MPa]	5	20	60	5	20	60
800°C	462	409	367	-	-	-
900°C	416	368	331	314	362	399
1000°C	223	205	190	293	311	326

Tabelle 3.8: Aktivierungsenergie  $Q$  in Abhängigkeit der Temperatur, Scherspannung und der Auslagerung.

### Umrechnung der Scherdaten in Normaldaten (Scherraten in Dehnraten)

Die Verformung von polykristallinen Materialien unterscheidet sich in dreierlei Hinsicht von der von Einkristallen: Die Korngrenzen stellen Hindernisse für die Versetzungsbewegung dar. Jeder Kristallit ist anders orientiert, so dass unterschiedliche Gleitsysteme mit unterschiedlichem Schmidfaktor aktiviert werden. Durch die Verformung ändert jeder Kristallit seine äußere Form. Andererseits soll der Kristall zusammenhängend

bleiben, was weitere Verformung durch geometrisch notwendige Versetzungen erfordert. Diese Bedingung ist nur zu erfüllen, wenn 5 unabhängige Gleitsysteme in dem Kristall existieren. Der zweite Punkt, die unterschiedlichen Kornorientierungen, wird dadurch berücksichtigt, dass der Schmid-Faktor durch den sogenannten Taylorfaktor zu ersetzen ist, der durch eine geeignete statistische Mitteilung über alle Schmid-Faktoren bestimmt werden kann [HaF02]. Dieser Taylorfaktor  $\bar{M}$  gibt das Verhältnis der angelegten Zug-, respektive Druckspannung  $\sigma$  und der an den Gleitsystemen wirksamen mittleren Scherspannung  $\tau$  wieder [MiM97, VHP01]:

Formel 3.17: 
$$\sigma = \bar{M} \cdot \tau$$

Bei polykristallinen austenitischen Werkstoffen wird der Taylorfaktor überwiegend mit 3,06 angegeben [HeM01]. Verfestigt der Werkstoff mit der Verformung, steigt der Taylorfaktor entsprechend der Verfestigung etwas an. Miller und Dawson [MiM97] kommen auf Werte von  $\bar{M}$  bis zu 3,5. Für die hier untersuchte Haftvermittlerschicht hat die Verfestigung, im Hinblick auf den ausgedehnten Bereich stationären Kriechens, jedoch keine Bedeutung. Andererseits erschwert die Tatsache, dass ein Zweiphasengefüge, mit einer kfz- und einer geordneten krz-Phase vorliegt, die Zuordnung eines geeigneten Taylorfaktors. Gerade für die geordnete  $\beta$ -Phase gibt die offene Literatur, bezüglich Taylorfaktor, keine Angaben. Fischer-Bühner [FBJ98] konnte jedoch bei polykristallinem NiAl (B2-Struktur) fünf unabhängige Gleitsysteme oberhalb 700°C nachweisen (zusätzlich  $\langle 110 \rangle$ -Gleitung). Dennoch benötigt die Aktivierung der zwei zusätzlichen Gleitsysteme eine höhere Scherspannung und es wird vermutet, dass Versetzungsgleitung auf der  $\langle 110 \rangle$ -Ebene nur im Randbereich der Körner zur Aufrechterhaltung des geometrischen Zusammenhalts aktiv wird. Zusätzlich ergeben sich für die  $\langle 110 \rangle$  Ebene etwas geringere Schmid-Faktoren ( $\approx 0,25$ ) im Vergleich mit der üblichen  $\langle 100 \rangle$ -Gleitebene ( $\approx 0,33$  bis  $0,37$ ). Dies könnte auf einen insgesamt leicht höheren Taylorfaktor der  $\beta$ -Phase hindeuten. Die Verformungsvorgänge von NiAl-Legierungen, wie auch des  $\gamma$ -,  $\beta$ -Mischgefüges der Haftvermittlerschicht sind jedoch nicht hinreichend verstanden, um sich auf einen gültigen Taylorfaktor festlegen zu können. Dazu werden weitere Untersuchungen der Verformungsmechanismen der Haftvermittlerschicht benötigt.

Für die vorliegende Arbeit soll dennoch der Versuch unternommen werden, die Daten aus den Scherversuchen in Parameter umzurechnen, mit denen Normalbelastung im sekundären Kriechbereich quantitativ beschrieben werden kann. Da der Taylorfaktor nicht exakt für die untersuchte Haftvermittlerschicht untersucht werden konnte, wurde die Berechnung mit einem Wert von 3,06 für übliche polykristalline Werkstoffe durchgeführt.

Aufgrund des nichtlinearen Materialverhaltens und den hohen Verformungen gestaltet sich die Umrechnung von Scherrate in Dehnrates äußerst aufwendig [AdG86]. Mit Hilfe der in Formel 3.18 angegebenen Beziehung können diese Schwierigkeiten jedoch umgangen werden. Dabei wird postuliert, dass die Relaxationszeit, welche mit Formel 3.14 berechnet wird, unabhängig von der Belastungsrichtung (Scher-, Zug- oder Druckbelastung) ist. Das heißt, dass beispielsweise eine Relaxation von 10 MPa auf 1 MPa Scherspannung die gleiche Zeit benötigt wie eine Relaxation von 30,6 MPa auf 3,06 MPa Normalspannung (Umrechnung von Scherspannung auf Normalspannung mit dem Taylorfaktor). Demnach gilt die folgende Beziehung:

$$\text{Formel 3.18: } t_{\text{rel.}} = \frac{\tau_R^{1-n} - \tau_O^{1-n}}{(n-1) \cdot G \cdot A_{\text{Scherung}}} = \frac{\bar{M}^{1-n} \cdot (\tau_R^{1-n} - \tau_O^{1-n})}{(n-1) \cdot E \cdot A_{\text{Zug}}}$$

Nach entsprechender Umstellung kann der Vorfaktor des Norton-Gesetzes  $A_{\text{Zug}}$  wie folgt bestimmt werden:

$$\text{Formel 3.19: } A_{\text{Zug}} = \frac{G \cdot A_{\text{Scherung}}}{E} \cdot \bar{M}^{1-n}$$

Dies setzt voraus, dass die gemessenen Spannungsexponenten sich infolge der Umrechnung nicht verändern, wovon jedoch auszugehen ist, da Multiplikationen der Wertepaare in der doppellogarithmischen Auftragung eine Parallelverschiebung bewirken. Das gleiche gilt auch für die Zeitexponenten  $s$  für die Beschreibung des primären Kriechens. In Tabelle 3.9 sind alle auf Zugbeanspruchung umgewandelten Parameter zusammengefügt.

$\dot{\epsilon} = A_{\text{Zug}} \cdot \sigma^n$		750°C	850°C	950°C	1050°C
A	$A_{\text{Zug}}$	$2,7 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$8,6 \cdot 10^{-10}$	$5,9 \cdot 10^{-9}$
	n	4,1	3,7	3,4	3,3
B	$A_{\text{Zug}}$	-	$2,7 \cdot 10^{-14}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$
	n	-	4,3	4,6	4,7

Tabelle 3.9: Kriechparameter für sekundäres Kriechen der Haftvermittlerschicht im Ausgangszustand (A) und nach 300 Stunden Auslagerung bei 1050°C (B).

### 3.4 Biegeversuche zur Schädigungsanalyse des Schichtsystems

#### 3.4.1 Versuchsbeschreibung

Anhand von Biegeversuchen sollten dehnungsinduzierte Rissbildung und Versagen in den verwendeten Schutzschichten untersucht werden. Die Problemstellung war, in Kombination mit zerstörungsfreien Schädigungsdiagnostikmethoden den örtlichen und zeitlichen Verlauf von Rissen in den Schutzschichten zu dokumentieren und wenn möglich, Rissbildung und Versagen mit Dehnungswerten zu korrelieren. In Ergänzung dazu sollten metallografische Untersuchungen nach dem Versagen der Schichten zur Analyse der Schädigung durchgeführt werden.

Für die Analyse der TBC-Schädigung erfolgten bei Raumtemperatur und bei 950°C sowohl Dreipunkt-, als auch Vierpunkt-Biegeversuche an Proben im Ausgangszustand, sowie an ausgelagerten Proben (300 Stunden bei 1050°C). Weiterhin wurde eine Variation der Durchbiegungsrate zur Ermittlung von zeitabhängigen Einflüssen durchgeführt. Das Bruchverhalten der Haftvermittlerschicht ist in Dreipunkt-Biegeversuchen untersucht

worden. Bei den Versuchen wurden den Schichten durch die Biegung des Substrates Dehnungen in Zug oder Druckrichtung aufgezwungen. Die Biegung der Schichten selbst sollte möglichst vernachlässigbar klein bleiben.

Die einseitig beschichteten Biegeproben (APS oder EB-PVD) hatten eine Länge von ca. 5 cm, eine durchschnittliche Substrathöhe von 2,5 mm und eine Breite von 3,5 mm.

Die Biegeversuche erfolgten an der gleichen Universalprüfeinrichtung wie die in 3.3 beschriebenen Scherversuche. Die verwendeten Biegevorrichtungen für beide Belastungsarten (3-Punkt und 4-Punkt) entsprachen den Vorgaben der europäischen Norm (EN 843-1). Für die zerstörungsfreie Schädigungsdiagnostik stand ein hochauflösendes Teleskopsystem der Firma Questar (QM 100), verbunden mit einem Kamera-System (Adema) zur Verfügung. Zusätzlich zur optischen Beobachtung wurde als zweite Methode Schallemission eingesetzt (s.a. Abschnitt 3.2.2).

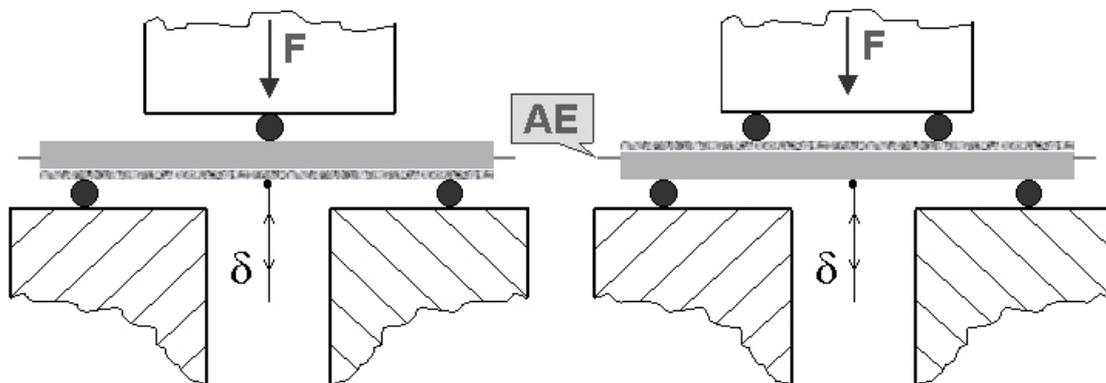


Abbildung 3.37: Schematische Darstellung der Biegeversuche. 3-Punktbiegeversuch (links) mit TBC auf Zugbelastung. 4-Punktbiegeversuch (rechts) mit TBC auf Druckbelastung. Wegaufnahme  $\delta$  erfolgt mit einem Taststab. Zusätzlich ist Schallemission "AE" angeschlossen. Die Versuchsführung entspricht den Normen (EN 843-1, resp. DIN 51 110).

Wie in Abbildung 3.37 dargestellt, sind Dreipunkt-Biegeversuche gewählt worden, um Zugbelastungen in der TBC zu initiieren. Diese Versuchsanordnung bewirkt, dass sich die Dehnung der Schichten ungleichmäßig über die Probenlänge einstellt, mit Maximaldehnung in der TBC exakt unterhalb der Krafteinleitung. Dies hat den Vorteil, dass die auftretende Schädigung mit hoher Wahrscheinlichkeit dort beobachtet werden kann, da das Kameraobjektiv nur einen geringen Ausschnitt der Probe (etwa 1 mal 1 mm) abbildet. Diese Anordnung ist jedoch für Versuche mit der TBC auf der Druckseite ungeeignet, da die TBC am mittleren Auflager direkt von der Krafteinleitung betroffen wäre und somit einer zusätzlichen Belastung ausgesetzt ist. Vorversuche haben gezeigt, dass, ausgehend vom mittleren Auflager, Segmentierungsrisse in die TBC laufen, lange bevor schädigungsrelevante Stauchungen vorliegen. Daher sind hier 4-Punktbiegeversuche durchgeführt worden, bei denen sich eine homogene Dehnungsverteilung zwischen den Auflagern einstellt. Die Schalleiter für die Schallemission sind, wie in Abbildung 3.37 angedeutet, an den Enden der Biegeproben mittels Punktschweißen befestigt worden.

### 3.4.2 Bestimmung der Dehnung aus der Durchbiegung

Die Dehnung in der TBC wurde durch Umrechnung des gemessenen Wegsignals  $\delta$  mit den entsprechenden Korrelationsgleichungen für Biegeversuche an homogenem Material bestimmt. Als Probenhöhe wurde die Summe der Einzelhöhen von Substrat und Haftvermittlerschicht eingesetzt, da diese Materialien die entsprechenden Biegelasten überwiegend abtragen und somit die Dehnungsverteilung bestimmen.

Dreipunkt-Biegeversuch:

Formel 3.20: 
$$\varepsilon_{TBC} = \frac{3}{8} \cdot \frac{(h_{Sub.} + h_{BC}) \cdot \delta}{l^2}$$

Vierpunkt-Biegeversuch:

Formel 3.21: 
$$\varepsilon_{TBC} = \frac{3}{11} \cdot \frac{(h_{Sub.} + h_{BC}) \cdot \delta}{l^2}$$

$\varepsilon_{TBC}$  = mittlere Dehnung der TBC in der Probenmitte;  $h_{Sub.} + h_{BC}$  = Probenhöhe Substrat mit Bondcoat ohne TBC;  $\delta$  = gemessene Durchbiegung;  $l=10\text{mm}$  = 1/4 Abstand der beiden äußeren Auflager oder Abstand von äußerem und inneren Auflager im Vierpunkt-Biegeversuch.

Eine Berechnung, die für ein homogenes Material gültig ist, kann nicht ohne weiteres auf ein Schichtsystem übertragen werden. Hinzu kommt, dass die Berechnung zu den Dreipunkt-Biegeversuchen in der Form nur für ein Werkstoff mit einem nahezu linearen Spannungs-Dehnungs-Verhalten funktioniert. Ab einer gewissen Durchbiegung kommt es aufgrund der nicht homogenen Dehnungs- und Spannungsverteilung, zuerst in der Probenmitte, zu plastischen Verformungen. Da der Grundwerkstoff CMSX-4 sich durch eine nahezu konstante Fließspannung ohne Verfestigung über einen großen Verformungsbereich auszeichnet, steigt die Kraft im Verlauf der weiteren Verformung kaum weiter an. Damit ändert sich aber auch die Spannungsverteilung über die Länge der Probe nicht mehr signifikant und die weitere Verformung konzentriert sich als plastische Verformung ausschließlich in der Probenmitte.

Abbildung 3.38 zeigt schematisch die Spannungsverteilungen im ideal-elastischen Bereich, sowie bei Überschreiten der Fließspannung im Substrat und Segmentierungsrissebildung in den Schichten. Um die Dehnung in diesem System nach lokaler und zeitlicher Auflösung exakt zu bestimmen, werden komplexe Berechnungen benötigt, die zur Zeit nur ungenügend verfügbar sind [KiS00, KuA00]. Daher wurden zwei experimentelle Verfahren der Dehnungsbestimmung, unter Verwendung der aufgezeichneten Kamerabilder der Probenstirnseite, durchgeführt:

i) Dehnungsmessungen der TBC mit einem Grauwertkorrelationsverfahren. Mit dieser Methode werden lokale Verschiebungen der Probenoberfläche anhand der Grauwertverteilung kleiner Bildbereiche erfasst, gespeichert und quantitativ ausgewertet. Dazu werden Grauwert-Bilder bei unterschiedlichen Durchbiegungen in ein digitales Bildverarbeitungssystem eingelesen. Für die digitalisierten Bilder jeweils zweier Zustände lässt sich daraufhin mit einer speziellen Software "VEDDAC", die auf der Anwendung der

Kreuzkorrelationsfunktion beruht, das zwischen ihnen aufgetretene in-plane Verschiebungsfeld ermitteln.

ii) Vor den Versuchen wurden, direkt an der Grenzfläche zur TBC in definierten Abständen, Härteeindrücke in die Haftvermittlerschicht eingebracht. Mit einer manuellen Vermessung der, mit der Verformung zunehmenden Abstände, dieser Härteeindrücke wurde die lokale Dehnung der Grenzfläche ebenfalls bestimmt.

In Abbildung 3.39 ist die elastische Berechnung der Korrelation zwischen Durchbiegung und Dehnung bei Dreipunkt-Biegung nach Formel 3.20 im Vergleich zu den experimentell ermittelten Kalibrierungsfunktionen für RT und 950°C dargestellt.

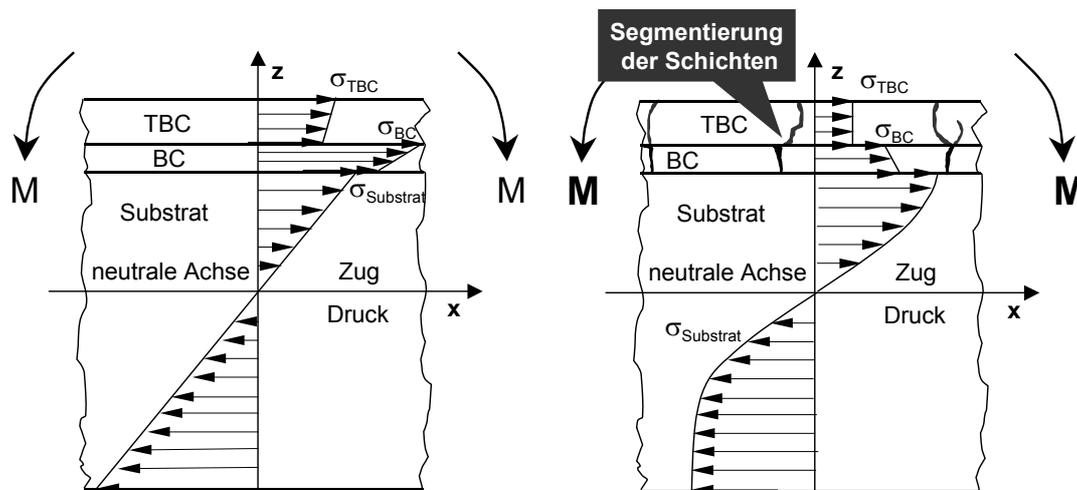


Abbildung 3.38: Schematische Spannungsverteilung innerhalb des Wärmedämmschichtsystems unter Biegebelastung. Links: Innerhalb des linearelastischen Bereichs [KuA00]. Rechts: Nach plastischer Verformung im Substrat und Segmentierung der Schichtlagen.

Der Vergleich der beiden experimentellen Methoden mit der Umrechnung von Durchbiegung in Dehnung zeigt, dass beides, wie bereits vermutet, nur im Bereich der elastischen Verformung der Materialien übereinstimmt. Zu Beginn der plastischen Verformung werden mit der Berechnung jedoch zu geringe Dehnungen ermittelt (Abbildung 3.39). Bei Raumtemperatur kommt es zudem zu spontanen Rissen in der Haftvermittlerschicht, wodurch die lokale Dehnung rund um den Riss weiter gesteigert wird.

Die Umrechnung der Durchbiegung, in Dehnung mit Formel 3.21 bei den Vierpunkt-Biegeversuchen, stimmt bis etwa 1,2 % mit der experimentell bestimmten Dehnung in der TBC überein. Höhere TBC-Dehnungen sind für die vorliegenden Untersuchungen zunächst nicht von Interesse.

Für die Auswertung der Versuche ist die TBC-Dehnung generell bis etwa 1 mm Durchbiegung rechnerisch bestimmt worden (Formel 3.20 und Formel 3.21). Oberhalb etwa 1 mm ist auf eine experimentelle Dehnungsbestimmung zurückgegriffen worden.

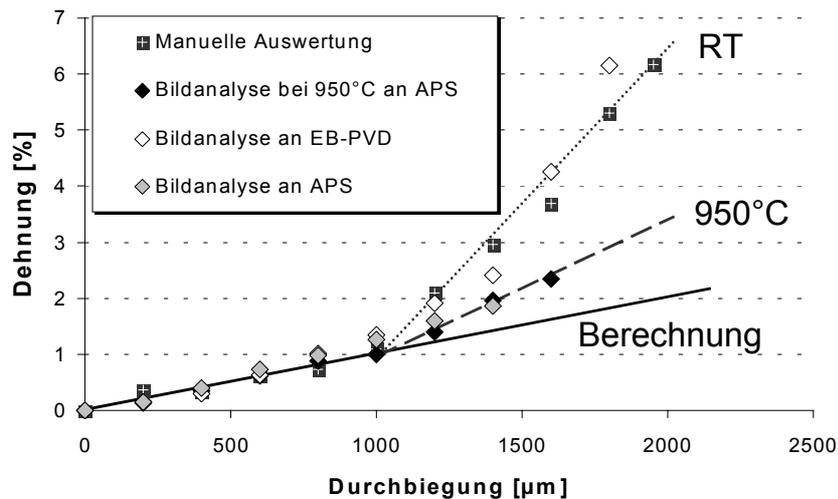


Abbildung 3.39: Korrelation zwischen Dehnung an der Grenzfläche TBC-BC und Probendurchbiegung im Dreipunkt-Biegeversuch. (Manuelle Auswertung von Härteeindrücken, Bildanalyse mittels Grauwertkorrelationsverfahren, Berechnung nach Formel 3.20)

### 3.4.3 Bruchverhalten der Haftvermittlerschicht

Für die Analyse des Bruchverhaltens der MCrAlY-Schicht sind die Dreipunkt-Biegeversuche, mit der Beschichtung auf der Zugseite, herangezogen worden. Da bei den Versuchen im allgemeinen höhere Durchbiegungen erforderlich waren, ist die Dehnungsbestimmung anhand von Härteeindrücken in die Oberfläche der Haftvermittlerschicht, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, erfolgt. Abbildung 3.40 zeigt die Größe der lokalen Dehnung in Abhängigkeit von der Durchbiegung bei Raumtemperatur und als Funktion des Abstandes von der Probenmitte. Zusätzlich zu der Schichtdehnung in der Mitte der Probe, wo die Dehnung üblicherweise am höchsten ist, wurde die Dehnung lokal bis zu 4,8 mm Abstand von der Probenmitte in 7 Einzelschritten erfasst.

Bei etwa 1,3 bis 1,5 % Gesamtdehnung kam es bei der Haftvermittlerschicht zum spontanen Segmentierungsbruch in der Haftvermittlerschicht mit einem deutlichen Absinken der Last. Diese Rissbildung ist in Abbildung 3.40 rot dargestellt. Die Nummerierung gibt die zeitliche Reihenfolge der Rissbildungen an. Der erste Riss bildete sich bei einer Durchbiegung von 1000 µm genau in der Mitte der Probe bei 0 mm, der zweite bei  $\delta = 1200$  mm in einem Abstand von ca. 0,8 mm von der Probenmitte, der dritte nach 1600 mm in der Mitte der Probe und der vierte nach 1800 mm Durchbiegung ca. 1,6 mm von der Mitte entfernt. Hat sich ein solcher Riss gebildet, konzentriert sich die gesamte Verformung auf diesen Bereich und nimmt bei fortgesetzter Durchbiegung fast ausschließlich an dieser Stelle zu. Da das, nun allein belastete, Substrat (CMSX-4) bei Raumtemperatur eine hohe Bruchdehnung von ca. 20% besitzt, ist beispielsweise in Abbildung 3.42 deutlich zu erkennen, wie sich die plastische Verformung nach der

Segmentierung unterhalb der Risse konzentriert. Die Nachbarbereiche werden von der weiteren Verformung abgeschirmt, und es kommt zu einer leichten Entspannung.

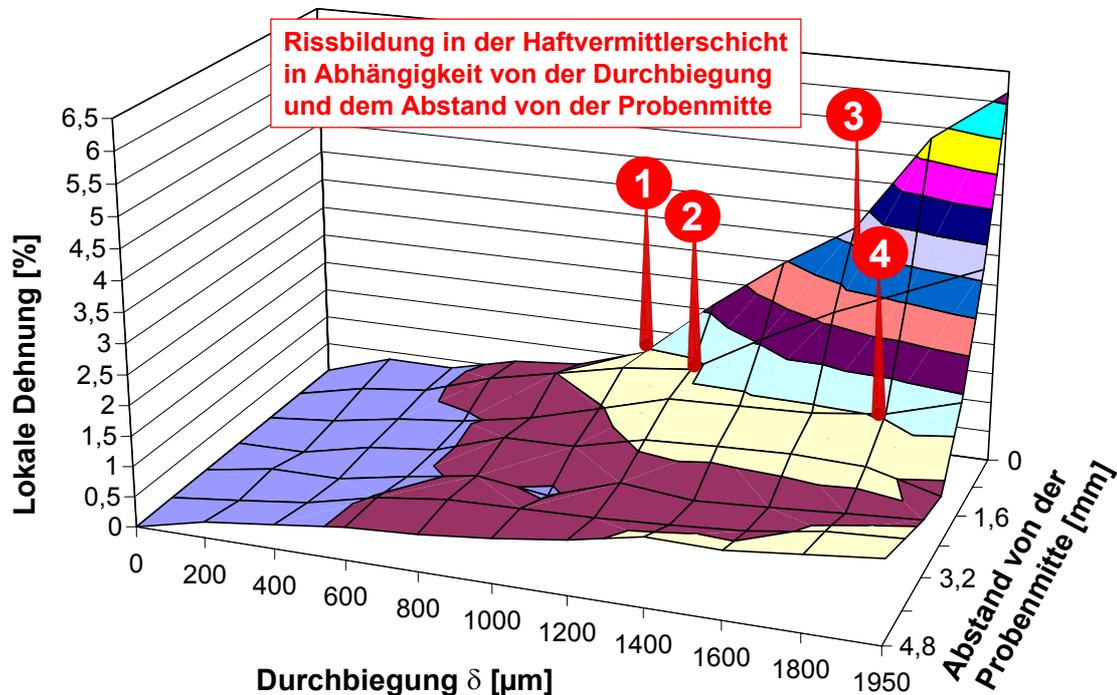


Abbildung 3.40: Korrelation zwischen Durchbiegung und Größe der lokalen Dehnung für verschiedene Abstände von der Probenmitte im Dreipunkt-Biegeversuch bei Raumtemperatur. Zusätzlich sind die Segmentierungsrisse (rot) nach örtlicher und zeitlicher Auflösung eingetragen.

Der Lastabfall entsteht, da die Probe durch den Bruch in der Haftvermittlerschicht ihren Querschnitt vermindert. Die spontane Segmentierung wurde darüber hinaus durch Kameraaufnahmen festgehalten, sowie mittels Schallemission aufgezeichnet und von den Versagensvorgängen in der TBC abgegrenzt. Die von der Haftvermittlerschicht ausgehenden Schallsignale sind im allgemeinen durch eine höhere Amplitude und/oder durch einen höheren Energiewert von anderen Schädigungen im Verbund zu unterscheiden.

Dehnrage [1/s]	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Rauhe BC-Oberfläche (APS)	1,32 %	1,23 %	1,22 %
Glatte BC-Oberfläche (EB-PVD)	1,51 %	-	1,62 %

Tabelle 3.10: Gesamtdehnung bei einsetzender Segmentierung der Haftvermittlerschicht in Abhängigkeit von Verformungsrate und Oberflächenbeschaffenheit bei Raumtemperatur.

Die Dehnungswerte, bei denen es im Dreipunkt-Biegeversuch bei Raumtemperatur erstmals zur Segmentierung der Haftvermittlerschicht kommt, sind in Tabelle 3.10 eingetragen. Die Dehnrate an der Grenzfläche ist aus der Durchbiegungsrate abgeleitet.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Risse bei der rauhen Oberfläche schon bei geringeren Verformungen bilden als bei der glatten Oberfläche im EB-PVD-System. Dies ist wahrscheinlich auf die Kerbwirkung der Täler im Rauheitsprofil einer APS-Grenzfläche zurückzuführen. Zur Bestätigung dieser Erklärung wurden nur Risse gefunden, die an den Rauigkeitstälern entstanden sind. Darüber hinaus konnten in den Nachuntersuchungen allerdings auch einige Risse gefunden werden, die offensichtlich an der Grenzfläche zum Substrat entstanden sind und dann, den kürzesten Weg wählend, auf ein Tal zuliefen (Abbildung 3.41).

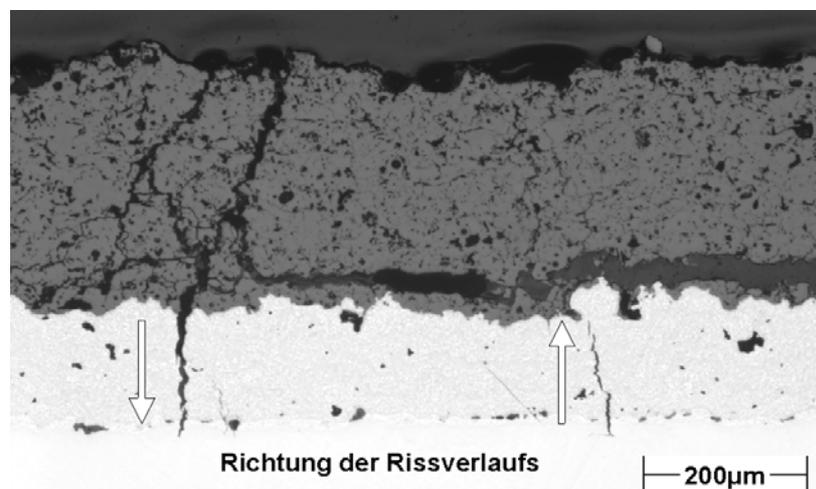


Abbildung 3.41: Risse in der Haftvermittlerschicht nach Dreipunkt-Biegebeanspruchung bei Raumtemperatur

Die vorhandenen Poren scheinen den Verlauf der Risse nicht zu beeinflussen. Vielmehr scheint die bei Raumtemperatur spröde  $\beta$ -Phase die Route für den Rissverlauf vorzugeben. Abbildung 3.42 (rechts) zeigt den gezackten Verlauf des Segmentierungsrisses. Die Richtung des Risses scheint sich nach der lokalen Phasenverteilung leicht zu ändern, um den jeweils kürzesten Weg durch die  $\gamma$ -Phase in die nächste  $\beta$ -Phase zu finden.

An der Grenzfläche zum Substrat wurden die Risse gestoppt. Bei keinem der Versuche konnte ein Riss im Substrat festgestellt werden. Die Ausbildung einer kleinen Doppelspitze im Bereich der Grenzfläche ist jedoch typisch. (Abbildung 3.42; rechts)

Für die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des Bruchverhaltens wurden leicht unterhalb des Spröd-Duktil-Überganges einige Versuche durchgeführt. Im Vergleich zur Raumtemperatur erträgt die MCrAlY-Schicht ohne Rissbildung schon deutlich höhere Dehnungen (4 – 5 %). Bei 500°C konnte innerhalb des verfügbaren Dehnungsbereichs kein Riss mehr in der Haftvermittlerschicht erzeugt werden. Bei ca. 4 mm Durchbiegung berührt die Probe den Anschlag des Auflagers und kann somit nicht weiter verformt werden. Dies entspricht etwa einer lokalen Dehnung der Schicht in der Probenmitte von 6,5 %.

Bei 100-fach langsamerer Verformung konnten auch bei 400°C bereits keine Risse mehr induziert werden, was auf zeitabhängige Mechanismen, auch zu Beginn des Spröd-Duktil-Übergangs, hindeutet.

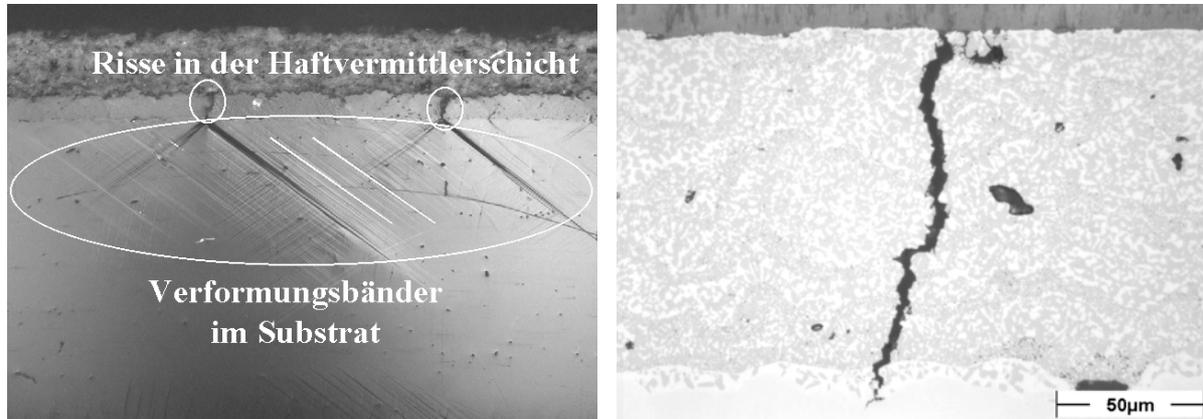


Abbildung 3.42: Rissbildung in der Haftvermittlerschicht bei Raumtemperatur. Links: Konzentration der plastischen Verformung des Substrates unterhalb der Segmentierungsrisse. Rechts: Komplettes Versagen der Haftvermittlerschicht bei einem EB-PVD-Schichtsystem.

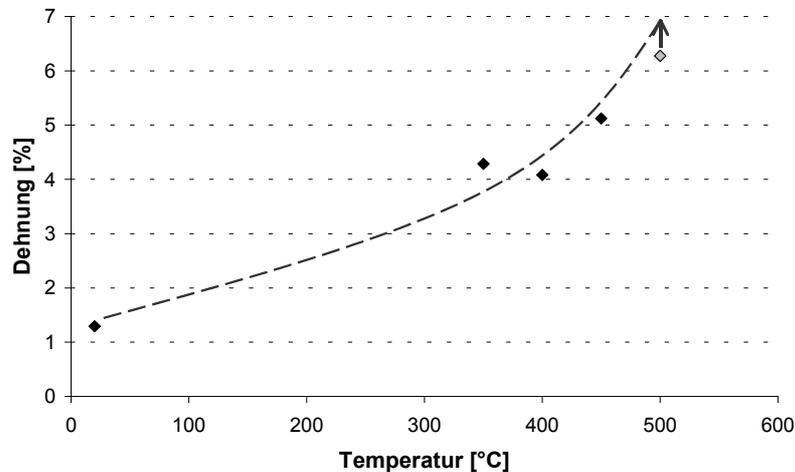


Abbildung 3.43: Temperaturabhängige Bruchdehnung der MCrAlY-Schicht mit rauher Oberfläche. (Dehnrage =  $3,2 \cdot 10^{-4}$ )

Nach atmosphärischer Auslagerung bei 1050°C (300 Stunden) zeigt die Haftvermittlerschicht ein deutlich abweichendes Verhalten. Bei Raumtemperatur konnten bis hin zu relativ hohen Dehnungen (etwa 5 %) keine Risse in der Haftvermittlerschicht gefunden werden. Lediglich eine Probe, die bis zur maximalen Durchbiegung belastet wurde (ca. 6,5 % Dehnung), zeigte in der metallografischen Nachuntersuchung Schädigung, die aber geringer war als bei nicht wärmebehandelten Proben. Die Risse sind fast ausschließlich auf die  $\beta$ -Phase begrenzt (Abbildung 3.44, unten) und scheinen teilweise, ausgehend von

Poren, in die  $\beta$ -Phase einzudringen. An einigen Stellen ist nur die  $\beta$ -Phase gebrochen. Der Segmentierungsrisse sucht auch hier den Weg hin zu einem Tal der Grenzflächenrauigkeit, um sich mit einem Riss in der TGO zu verbinden.

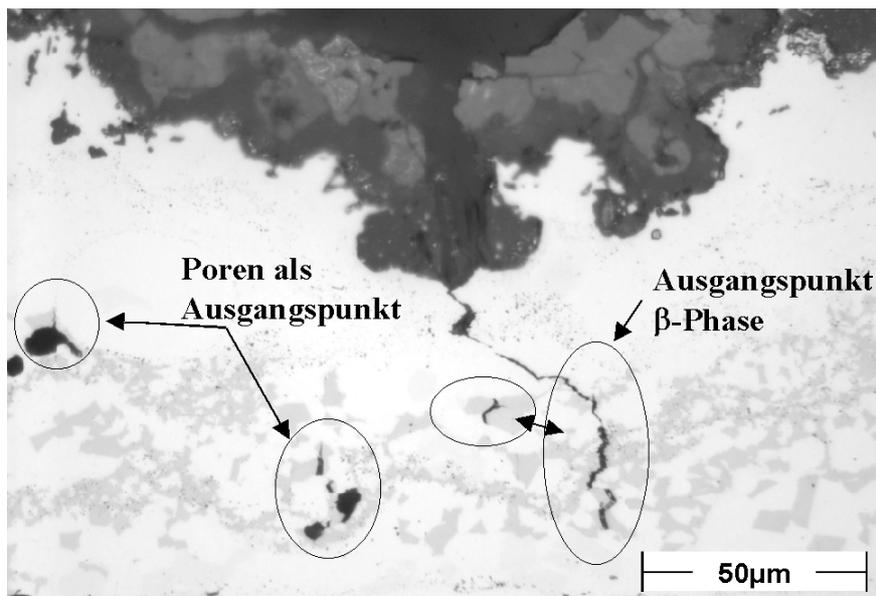
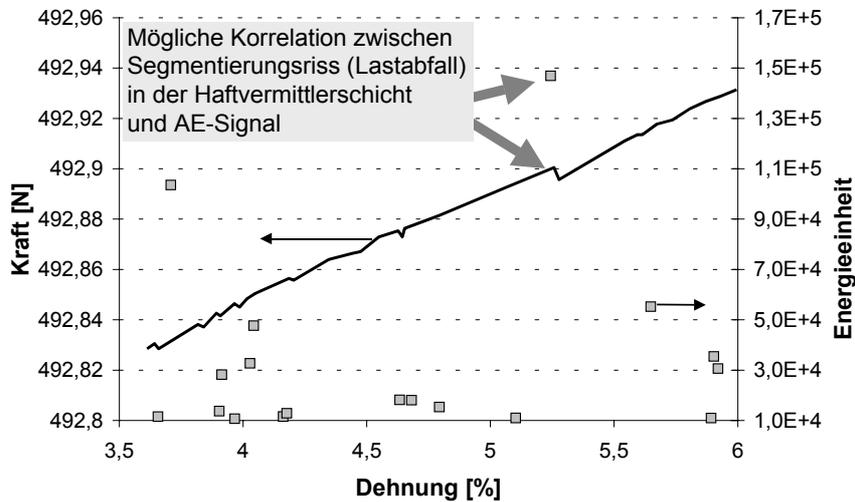


Abbildung 3.44: Rissbildung in der Haftvermittlerschicht bei Raumtemperatur nach Auslagerung (300 Stunden bei 1050°C). Oben: Kraftaufbringung infolge der Dehnung im Vergleich mit Signalen der Schallemission, ausgewertet nach Energieinhalt. Unten: Entsprechende Rissbildung in der Haftvermittlerschicht;  $\beta$ -Phase, teils in Verbindung mit Poren, als Rissinitiator.

Die Risse entstanden jedoch nicht spontan, wie bei dem Material im Ausgangszustand. Dies geht aus der Kraft-Dehnungskurve hervor, die über die gesamte Verformung keine großen Krafteinbrüche zeigt (Abbildung 3.44, oben). Erst bei näherer Betrachtung und

Spreizung der Skallierung innerhalb von 1 N konnten Lasteinbrüche beobachtet werden. Solche minimalen Kraftänderungen sind jedoch nicht sehr aussagekräftig. Im Ausgangszustand produzierten die Brüche in der MCrAlY-Schicht ein pegelstarkes Schallsignal. Bei dem hier vorliegenden Versuch konnten nur wenige, deutlich intensivere Schallsignale ausgemacht werden. Dies kann am besten mit dem Energieinhalt des Schallsignals dargestellt werden. In Abbildung 3.44 (oben) wird gezeigt, wie ein solch intensives Schallsignal mit einem leichten Absinken der Kraft zusammenfällt. Möglicherweise resultieren einige der dargestellten energiereichen Schallsignale aus Rissbildungen in der spröden  $\beta$ -Phase. Für eine sichere Zuordnung reicht es jedoch nicht aus, da diese Signale teilweise, wenn auch deutlich seltener, bei 950°C beobachtet wurden, wo Spröbruchvorgänge nicht stattfinden. Das deutlich langsamere Risswachstum im Vergleich zum Ausgangszustand ist definitiv auf die, Rissfortschritt bremsende,  $\gamma$ -Phase und die Interdiffusionszone zurückzuführen.

Als wichtige Erkenntnis ist von diesen Versuchen festzubehalten, dass die Haftvermittlerschicht, nach einer gewissen Auslagerungszeit, bei niedrigen Temperaturen eine deutlich größere Duktilität aufweist. Da die Steigerung der Duktilität auf die Abnahme des  $\beta$ -Anteils zurückzuführen ist, müsste die plastische Verformbarkeit an der Grenzfläche zur TGO besonders ausgeprägt sein. Dies kann dazu führen, dass Eigenspannungen, die beim Abkühlen auftreten, in plastische Verformungen umgewandelt werden.

#### 3.4.4 Analyse der Schädigung mit Hilfe von Schallemission und in-situ Kamerabeobachtungen.

Eine Lokalisierung der Schallereignisse gestaltete sich aufgrund der langgestreckten Probengeometrie als relativ einfach und zuverlässig. In der TBC oder Haftvermittlerschicht initiierte Schallsignale breiten sich entlang der Probenlänge über das Metall aus. An den beiden Probenenden werden die Signale von den Schalleitern an die Sensoren weitergeleitet. Über die unterschiedlichen Laufzeiten der Signale und der vorher bestimmten Schallgeschwindigkeit kann jedem einzelnen Ereignis eine x-Koordinate zugeordnet werden. Das Koordinatensystem ist so gewählt, dass  $x = 0$  der Mitte der Probe entspricht.

Abbildung 3.45 zeigt zwei Verteilungen der Zahl der Ereignisse bei Raumtemperatur für ein APS-Schichtsystem als Funktion der lokalisierten Schallquelle. Die Temperatur, die Verformungsgeschwindigkeit, sowie die Art der Beschichtung haben nur insoweit Einfluss auf die Verteilungen, dass die Anzahl der Ereignisse variiert. Gerade bei hohen Temperaturen und auch bei EB-PVD Schichten unter Zug nimmt die Anzahl der Schallereignisse deutlich ab. Bei den Dreipunkt-Biegeversuchen konzentriert sich die Verteilung auf einen relativ engen Bereich in der Mitte der Probe und somit auf den Ort der höchsten Verformung. Der leichte asymmetrische Versatz von etwa 3 mm ist in diesem Fall auf unterschiedliche Längen der Schalleiter zurückzuführen (Nebeneffekt beim Punktschweißen). Die Verteilung der Schallereignisse ist bei den Vierpunktbiegeversuchen zwischen den beiden Auflagern deutlich homogener.

Die in Abbildung 3.45 dargestellten Verteilungen liefern keine Informationen über die zeitlichen, respektive die dehnungsabhängigen Vorgänge, sondern zeigen die Verteilung der, über die gesamte Versuchsdauer, akkumulierten Ereignisse.

Gerade bei den Vierpunkt-Biegeversuchen entstehen zu Versuchsbeginn eine Vielzahl von Signalen bei  $x = -10$  mm und  $x = 10$  mm, also direkt unter den Auflagern. Die für die Schädigung interessanten Signale entstehen erst ab einer gewissen Verformung. Die Auflager, welche die Kraft auf der Gegenseite in das Substrat einleiten, sind weniger kritisch. Offenbar führt nur der lokale Druck auf der TBC zu einem deutlichen Anstieg an Schallereignissen. Für die Auswertung der Versuche mittels Schallemission bedeutet dies, dass nur die Signale innerhalb der Auflager berücksichtigt werden können. Es wurde sich daher auf die Berücksichtigung von Signalen auf den Bereich  $-8$  mm  $< x < 8$  mm festgelegt.

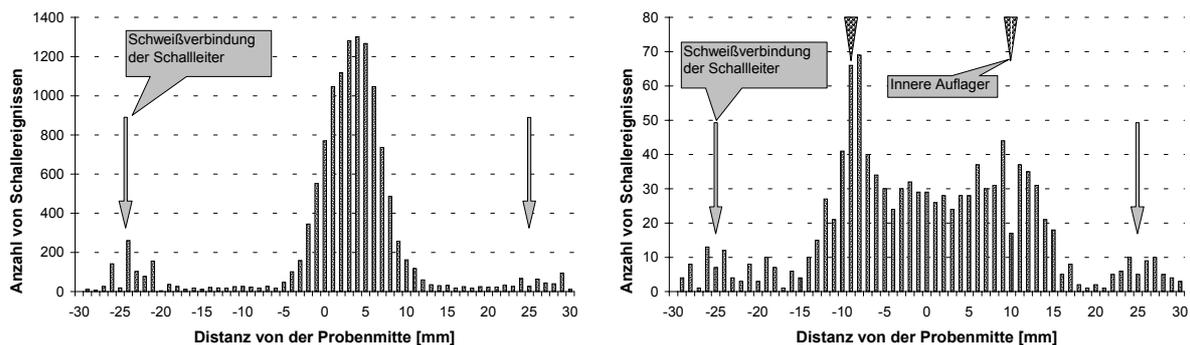


Abbildung 3.45: Lokalisierung der bei einem Dreipunkt- (links) und einem Vierpunkt-Biegeversuch (rechts) in den Biegeproben akkumulierten Schallereignisse. ( $x = 0$ , entspricht der Probenmitte)

Die Lokalisierung der Schallereignisse reicht nicht aus, um festzulegen, welche konkreten Ereignisse im Material die Schallwellen emittiert haben. Auch erlaubt die eindimensionale Lokalisierung keine Festlegung auf den Entstehungsort, TBC, Haftvermittlerschicht oder Substrat. Neben der Bildung und dem Wachstum von Rissen können weitere Einflussgrößen, wie Reibung der Auflager, Verformungsprozesse im Metall und in der Keramik, sowie Magnetfelder von außen die Entstehung von Schallsignalen verursachen. Häufig sind diese Artefakte nicht über eine Parameterstudie herauszufiltern. Daher ist es sinnvoll, die lokal abgegrenzten Ereignisse, zusammen mit der gemessenen Biegespannung und den aufgezeichneten Kamerabildern, als Funktion der Dehnung der Schicht darzustellen und zu vergleichen.

In Abbildung 3.46 ist dies exemplarisch für einen Dreipunkt-Biegeversuch bei Raumtemperatur dargestellt. Die Biegespannung wurde mittels Formel 3.22 bestimmt. Dabei ist für die Höhe der Biegeprobe, analog zur Berechnung der Dehnung, die Summe von Haftvermittlerschicht- und Substrathöhe eingesetzt worden. Aufgrund des geringen Flächenanteils der Schichten am Querschnitt der Probe ist eine sinnvolle Analyse der Spannungsverteilung in den einzelnen Schichten nicht praktikabel. Die hier dargestellte Biegespannung soll nur als grober Anhaltspunkt dienen, um den Beginn von nichtlinearer Verformung und das Auftreten von Spannungseinbrüchen durch Querschnittsverringern, im Vergleich zu den in-situ Bildern, darzustellen.

Schallereignisse werden in zwei Bereichen der Verformung aufgezeichnet. Ein erster Anstieg von AE-Ereignissen findet bei etwa 0,5 % bis 0,7 % Dehnung statt. Die TBC zeigt

vor dem Anstieg von AE-Signalen noch keine optisch erkennbare Schädigung. Bei 0,7 % Dehnung haben sich Segmentierungsrisse ausgebildet. Der Abstand der Segmentierungsrisse beträgt etwa 2 – 3 mal TBC-Stärke. Hier ist nur ein Riss dargestellt.

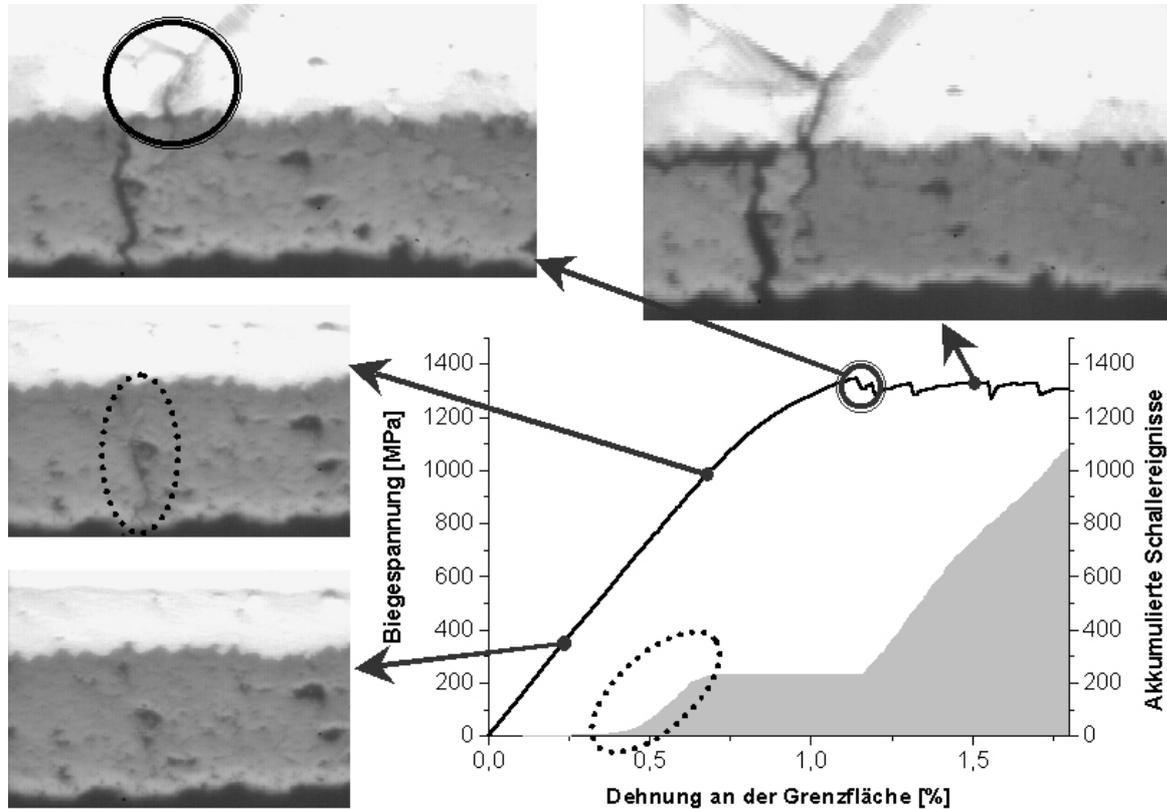


Abbildung 3.46: Biegespannung und Verlauf der akkumulierten Schallereignisse über der Dehnung an der Grenzfläche im Vergleich zu den aufgezeichneten Kamerabildern eines Dreipunkt-Biegeversuchs an einer APS-beschichteten Probe bei Raumtemperatur.

Formel 3.22: Biegespannung: 
$$\sigma_B = \left( \frac{12 \cdot F \cdot l}{b \cdot (h_{\text{Sub.}} + h_{\text{BC}})^2} \right)$$

Bis etwa 1,2 % Dehnung und bis zu dem ersten Bruch der Haftvermittlerschicht entstehen keine weiteren Schallsignale. Da die Segmentierung der Schicht einen Spannungsabfall in der Schicht hervorruft, und sich die weitere Verformung auf diese Risse konzentriert (Öffnen der Risse), entstehen in den Nachbarbereichen zunächst keine weiteren Segmentierungsrisse. Erst nach dem Bruch der Haftvermittlerschicht werden wieder massiv Schallsignale empfangen. In diesem Bereich zeigen die Kamerabilder, daß in der TBC zusätzliche Risse, sowohl Segmentierungen als auch Delaminationen, entstanden sind.

Dieses Verhalten ist typisch für die meisten Versuche. Lediglich bei Versuchen mit langsamer Durchbiegungsrate (20  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) steigen die Schallsignale über den gesamten Verformungsbereich stetig an. Die Vierpunkt-Biegeversuche zeigen den gleichen

Zusammenhang zwischen Schallemissionsereignissen und Rissbildung. Hier bedeutet der erste Bereich, dass sich ein Delaminationsriss und kein Segmentierungsriss gebildet hat. Bei ausreichender Verformung kommt es dann zum Abplatzen von Teilen der Schicht. Die gleichen Beobachtungen haben Renusch et. al [ReD02] bei Vierpunkt-Biegeversuchen, mit einer APS-TBC auf der Druckseite, und Anwendung von Schallemission, gemacht.

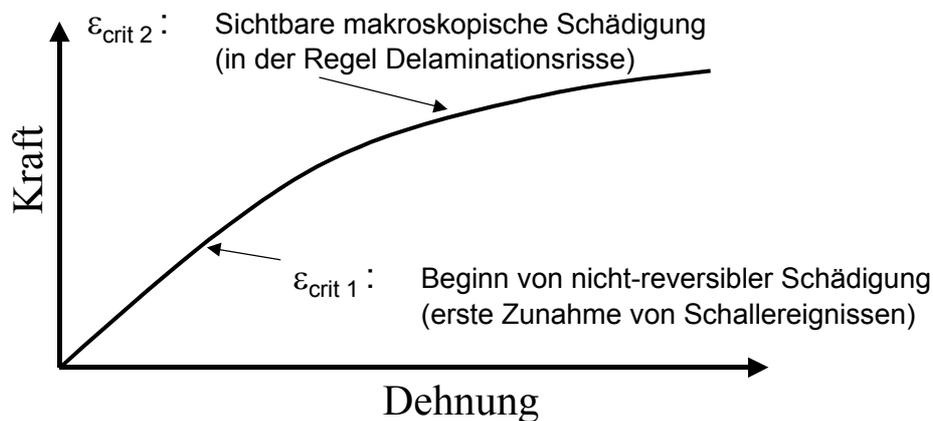


Abbildung 3.47: Definition von kritischen Dehnungswerten für die Versuchsauswertung.

Für die folgende Zusammenfassung der Versuchsergebnisse werden zwei kritische Dehnungen definiert (Abbildung 3.47). Zunächst ist von Interesse, ab wann sich Risse in der TBC bilden. Da diese ersten kleineren Risse (Segmentierungsrisse unter Zugbelastung und Delaminationsrisse unter Druckbelastung) erst optisch erfasst werden können, wenn sie sich bereits gebildet haben, scheint die Schallemission für diese Auswertung sensibler zu sein, insoweit die Anfänge der Rissbildung von einem Anstieg an Schallereignissen begleitet werden. Für die Auswertung wurde daher der Schnittpunkt einer Tangente, die sich an dem akkumulierten Anstieg der Schallereignisse ausrichtet, mit der x-Achse (Auftragung der Dehnung) als Kriterium für den ersten kritischen Dehnungswert ausgewählt ( $\epsilon_{\text{crit}, 1}$ ). Eine zweite kritische Dehnung ( $\epsilon_{\text{crit}, 2}$ ) ist mit dem Versagen, respektive Abplatzen der Schichten gleichgesetzt. Dieses Ereignis wird zwar von einer erheblichen Anzahl von Schallereignissen begleitet, der Augenblick des Versagens kann mit Hilfe der Schallemission jedoch nicht exakt bestimmt werden. Für die Auswertung des Schichtversagens ist daher auf die in-situ Kamerabilder zurückgegriffen worden.

### 3.4.5 Beginn der Schädigung in der Wärmedämmschicht

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Balkendiagrammen, die einen guten Überblick über alle Belastungssituationen liefern (Abbildung 3.48). Dabei ist für beide Schichtsysteme (APS und EB-PVD) und beide Belastungsrichtungen (Zug und Druck) ein gesondertes Diagramm erstellt worden. Auf der Y-Achse ist jeweils die Dehnung der metallisch-keramischen Grenzfläche aufgetragen, bei der sich nach Auswertung der Schallemissionsdaten erste Risse bilden ( $\epsilon_{\text{crit}, 1}$ ). Auf der X-Achse sind die Versuche im Ausgangszustand und nach Auslagerung (300 Stunden bei 1050°C) in Unterteilung nach Raumtemperatur und 950°C dargestellt. Innerhalb dieser Festlegung wird noch zusätzlich

nach der Durchbiegungsrate unterschieden. Die Rate  $2000 \mu\text{m}/\text{min}$  entspricht bei den Dreipunkt-Biegeversuchen einer Anfangsdehnrate von  $3,2 \cdot 10^{-4} 1/\text{s}$  an der Grenzfläche Bondcoat-TBC. Bei den Vierpunkt-Biegeversuchen ist die Anfangsdehnrate bei gleicher Geschwindigkeit der Durchbiegung entsprechend den Umrechnungsformeln Formel 3.20 und Formel 3.8 um den Faktor  $11/8$  geringer.

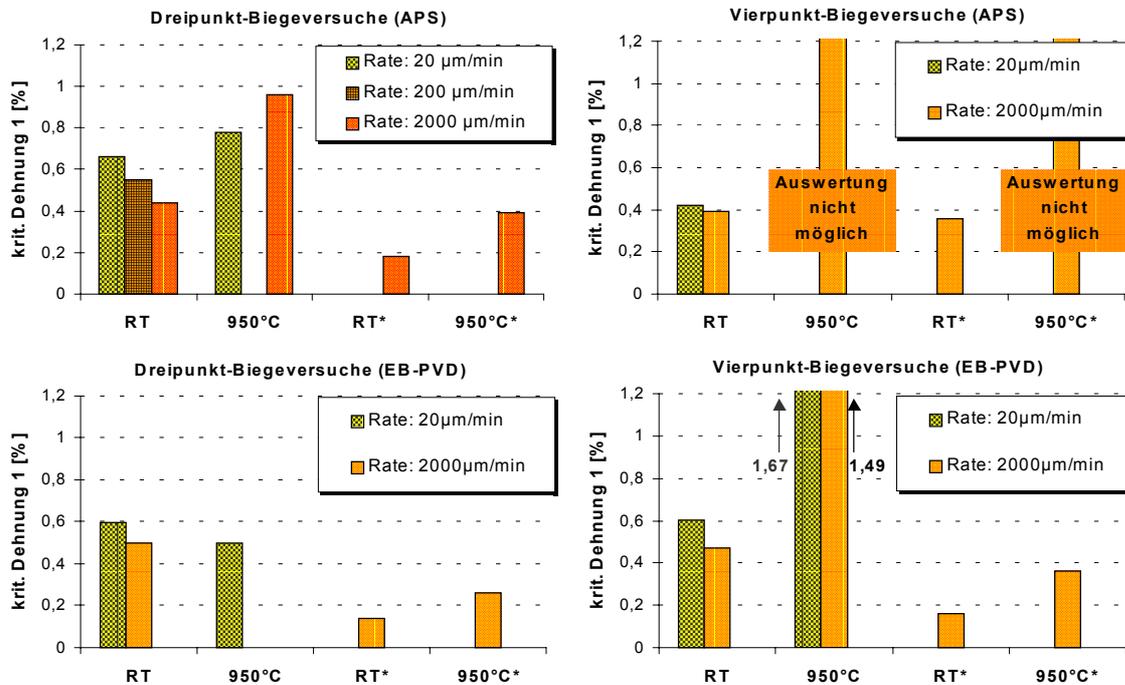


Abbildung 3.48: Dehnungsinduzierter Beginn der Schädigung in der Wärmedämmschicht ( $\epsilon_{\text{krit. 1}}$ ), ausgewertet mittels Schallemission, in Abhängigkeit von Verformungsrate, Temperatur und Auslagerung\*. Die beiden oberen Diagramme zeigen die Ergebnisse für die APS-Schichten. Unten sind die Dehnungswerte der EB-PVD-Schichten dargestellt. Dabei wird jeweils nach Zug- (links) und Druckbelastung (rechts) der Schicht unterschieden. Die Rate  $20 \mu\text{m}/\text{min}$  entspricht ca.  $3,2 \cdot 10^{-6} 1/\text{s}$  in der Schicht unter Zugbelastung (Dreipunktbiegung), sowie einer Dehnrate ca.  $2,3 \cdot 10^{-6} 1/\text{s}$  unter Druckbelastung (Vierpunktbiegung). Bei  $950^\circ\text{C}$  (APS) unter Druckbelastung wurden zu wenige AE-Signale aufgezeichnet, um die kritische Dehnung zu bestimmen.

Sowohl bei APS- als auch bei EB-PVD-Schichten zeigte sich im Ausgangszustand bei RT eine deutliche Abhängigkeit der kritischen Dehnung (1) von der Dehnungsrate. Das galt für Zug und Druckbelastung. Je schneller verformt wurde, desto kleiner war die kritische Dehnung.

Dazu kommt ein weiterer Rateneffekt, der in den Balkendiagrammen nicht sichtbar ist. Bei hoher Durchbiegungsrate benötigten die Segmentierungsriss eine Dehnung von etwa  $0,2\%$  ab Schädigungsbeginn (Anstieg der Schallereignisse) bis zur Ausbildung von kompletten Segmentierungsrissen (in-situ Kamera Beobachtung). Bei den kleineren

Dehnungsraten war das Wachstum eines Segmentierungsrisses von der Bildung bis zum Erreichen der Grenzfläche mit einem größeren Dehnungswert verbunden. In beiden Fällen kann jedoch von einem kontinuierlichen Risswachstum ausgegangen werden.

Qualitativ wurde die Abhängigkeit des, für den Rissfortschritt erforderlichen Dehnungsweges von der Verformungsrate bei beiden Schichtsystemen durch den Vergleich der in-situ Kamera-Beobachtungen mit den Schallereignissen festgestellt. Die Vierpunkt-Biegeversuche, mit dem Schichtsystem auf der Druckseite, zeigen diese Abhängigkeit ausschließlich anhand der Schallereignisse. Die in-situ Beobachtung ermöglichte nicht die Verfolgung von Delaminationsrissen.

Am Beispiel einer EB-PVD-Schicht wird die prinzipielle Ausbildung eines Segmentierungsrisses deutlich. Abbildung 3.49 zeigt ein kontinuierliches Wachstum, ausgehend von einem kleineren Rissansatz bei 0,6 % Dehnung bis zum nahezu durchgängigen Segmentierungsriss bei 1,4%. Dieser Prozess ist kontinuierlich von einer höheren Anzahl an Schallereignissen begleitet. Erst nach der fast vollständigen Segmentierung nimmt die Rate der Schallereignisse leicht ab.

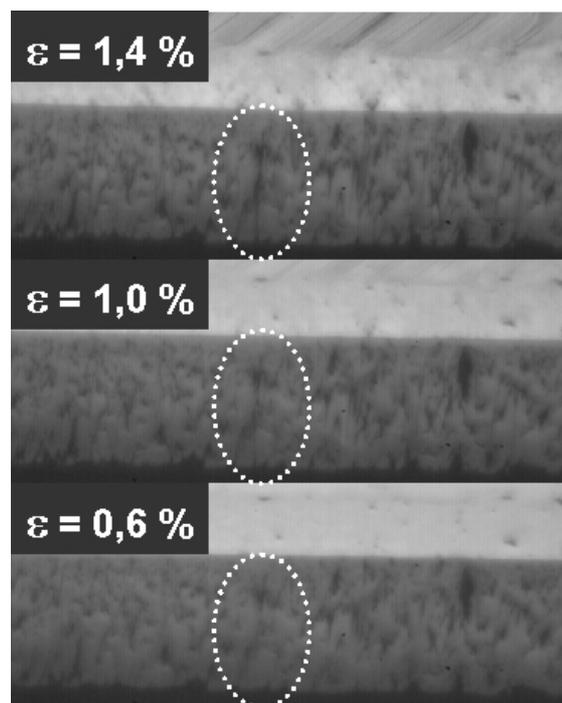


Abbildung 3.49: Ausbildung eines Segmentierungsrisses im Dreipunkt-Biegeversuch an einer EB-PVD-Schicht bei Raumtemperatur und einer Dehnrate der Schicht von  $3,2 \cdot 10^{-6}$  1/s. Die Rissbildung ist in dem gesamten Bereich von Schallereignissen begleitet.

Bei 950°C bilden Risse sich grundsätzlich erst nach höheren Verformungen als bei Raumtemperatur. Ein systematischer Rateneffekt kann bei den Hochtemperaturversuchen nicht festgestellt werden. Der Vergleich zwischen den beiden Schichtsystemen zeigt, dass die kritische Dehnung (1) für Zugbelastung bei den APS-Schichten höher ist. Unter Druckbelastung war die kritische Dehnung (1) der EB-PVD-Schichten erst bei sehr hohen

Verformungen festzustellen. Die APS-Schichten konnten hier nicht ausgewertet werden, da zu wenige und zudem zeitlich und verformungsbezogen unregelmäßig auftretende AE-Signale aufgezeichnet wurden.

Die Hochtemperatur-Versuche leiden an einigen messtechnischen Problemen. Zunächst kommt es innerhalb kürzester Zeit zu einer starken Oxidbildung an den Schalleitern. Da sich die Schallwellen zum Teil an der Oberfläche fortbewegen, ist dies möglicherweise durch die Zunderschicht eingeschränkt. Bei den hohen Temperaturen werden somit um den Faktor 100 weniger Schallereignisse erfasst. Das führt zu einer stärkeren Unsicherheit in der Auswertung. Gerade der Beginn der Schädigung ist schwieriger festzustellen, da Einzelsignale (mögliche Artefakte) einen früheren Schädigungsbeginn vortäuschen können. Daher muss mit Fehlern bis zu 0,2 % gerechnet werden.

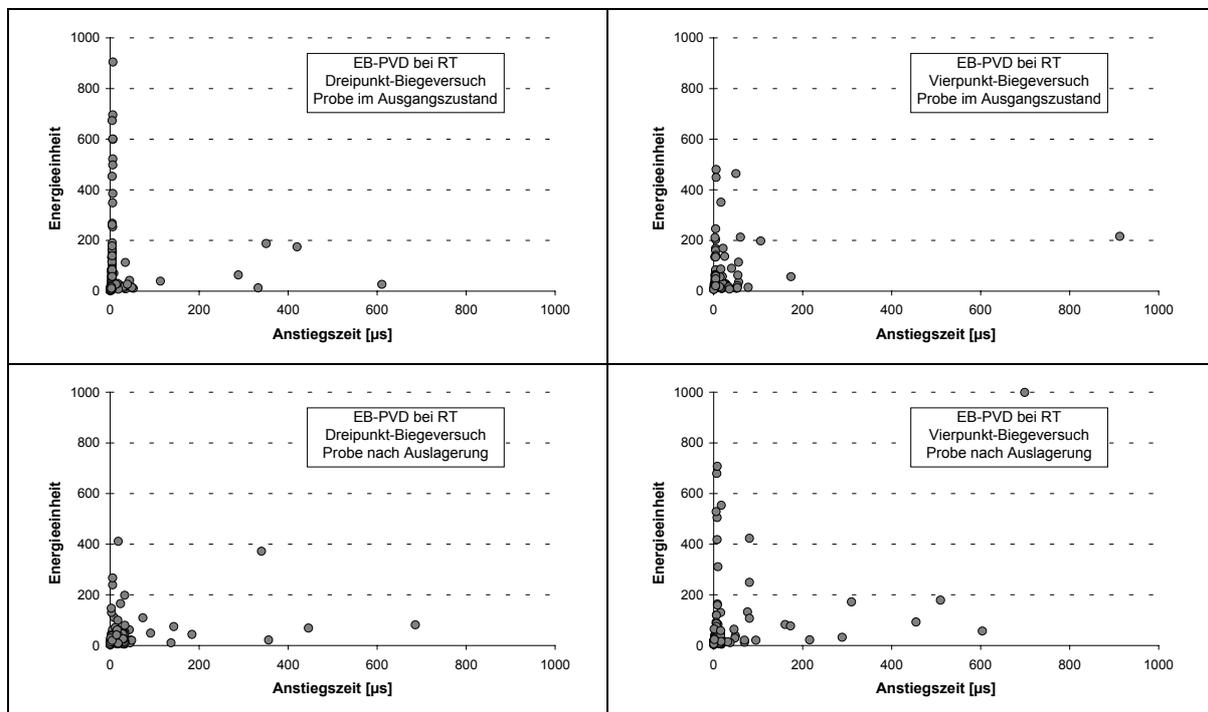


Abbildung 3.50: Auswertung von Parametern der Schallemission. Aufgetragen ist die Energie in willkürlichen Einheiten über der Anstiegszeit des AE-Signals der aufgezeichneten Schallsignale in der Mitte der Proben ( $\pm 8$  mm) während der anfänglichen Schädigung.

Die ausgelagerten Proben zeigten den Schädigungsbeginn bei kleineren Dehnungswerten im Vergleich zu nicht ausgelagerten Proben. Bei Raumtemperatur wurde der Anstieg der Schallsignale bei den EB-PVD-Schichten für beide Belastungsrichtungen bei leicht geringeren Dehnungen festgestellt als bei den APS-Schichten. Der Vergleich zwischen der Belastungsrichtung ergab für beide Schichtsysteme geringere kritische Dehnungen (1) unter Zug- als unter Druckbelastung. Die ermittelten Werte für 950°C sind bei allen Versuchen signifikant höher als die entsprechenden Ergebnisse bei Raumtemperatur.

Für den frühen Schädigungsbeginn bei Raumtemperatur der ausgelagerten, im Vergleich zu nicht ausgelagerten Schichten, sind zwei Erklärungen denkbar. Zunächst bildet sich bei

---

den Auslagerungsbedingungen eine TGO mit bereits Vorschädigungen (Risse) an der Grenzfläche, die sich unter Belastung möglicherweise leichter ausbreiten. Zum anderen kommt es während der Auslagerung zu Sinterprozessen in der TBC, die daraufhin weniger dehnungstolerant ist. Es sind daher Risswachstumsprozesse in zwei verschiedenen Materialien denkbar, die möglicherweise über Unterschiede in den Schallsignalen differenziert werden können.

Da die Schallsignale parametrisch erfasst werden, können die einzelnen Parameter der Signale verglichen werden, um möglicherweise Gemeinsamkeiten oder signifikante Unterschiede aufzudecken. Deutlich erkennbar sind Unterschiede, wenn sich innerhalb eines Diagramms, in dem Parameter A gegen Parameter B aufgetragen ist, sogenannte „Cluster“ zu erkennen sind. Beispielsweise erzeugen Reibungsprozesse, ganz allgemein, sehr lange Anstiegszeiten und setzen dabei nur geringfügig Energie frei.

Bei der systematischen Untersuchung der Schädigungsinitiierungsphase stellte sich die Gegenüberstellung von Energieeinheit und Anstiegszeit als aussagekräftigste heraus. In Abbildung 3.50 ist eine solche Auswertung für die Raumtemperaturversuche am EB-PVD-Schichtsystem, vor und nach Auslagerung, für beide Belastungsrichtungen dargestellt. Erkenn- und unterscheidbar sind dabei zwei Signaltypen:

1. Hohe Energiefreisetzung bei schnellem Anstieg.
2. Lange Anstiegszeiten bei geringem Energieinhalt.

Sowohl die Energieintensität, als auch die sehr kurze Anstiegszeit sind Hinweise darauf, dass es sich bei Typus 1 um spröde Bruchvorgänge handeln könnte. Solche Signale wurden bei allen Versuchen (auch APS) empfangen. Typus 2 deutet eher auf Reibungsprozesse hin. Gerade der langsame Anstieg des Signals ist typisch für Reibungsprozesse. Bei den Vierpunkt-Biegeversuchen an Proben im Ausgangszustand konnte festgestellt werden, dass die Typus 2 Signale verstärkt unterhalb der Auflager entstehen. Das hier dargestellte Diagramm ist auf den Bereich zwischen den Auflagern begrenzt.

Ein Hinweis auf einen Unterschied zwischen Schallsignalen aus der TGO und Signalen aus der TBC konnte jedoch nicht gefunden werden.

### 3.4.6 Schichtversagen – Delamination

Der Dehnungswert beim ersten Auftreten einer makroskopischen Abplatzung der Wärmedämmschicht wurde als kritische Dehnung (2) definiert. Die Zuordnung zwischen Schichtversagen und Dehnung ergab nur bei den Raumtemperatur-Versuchen eine sinnvolle Korrelation. Bei 950°C wurde kein Schichtversagen in Form von Abplatzungen bei den eingestellten Dehnungswerten festgestellt. Daher beziehen sich die folgenden Erkenntnisse auf die Schädigung bei Raumtemperatur.

Einige Versuche zeigten auch bei Raumtemperatur kein Schichtversagen, da der Messbereich der Durchbiegung oder der Kraft nicht ausreichte. Diese Versuche sind in den Diagrammen (Abbildung 3.51) mit nach oben zeigenden Pfeilen versehen. Gerade bei den Vierpunkt-Biegeversuchen war das Lastlimit schon nach geringer Durchbiegung erreicht. Daher wurde die Dicke des Substrates bei einigen Proben durch Abschleifen reduziert. Bei

einer Substratdicke von 2,1 mm ergab sich ein Optimum, bei dem die volle Durchbiegung von 2 mm mit der verfügbaren Kraft (1000 N) zu erreichen war.

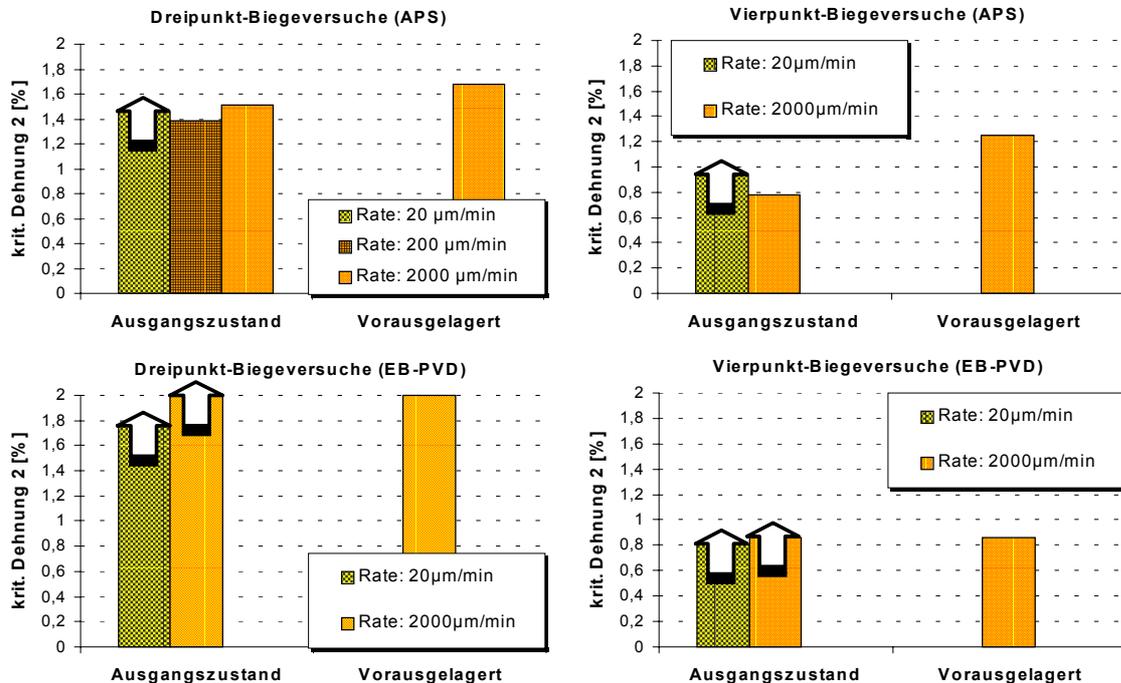


Abbildung 3.51: Dehnungsinduziertes Schichtversagen der Wärmedämmschicht ( $\epsilon_{\text{krit. 2}}$ ), in Abhängigkeit von Verformungsrate und Auslagerung bei Raumtemperatur. Die Rate  $20 \mu\text{m}/\text{min}$  entspricht etwa  $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/s}$  in der Schicht unter Zugbelastung (Dreipunktbiegung), sowie einer Dehnrate von  $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ 1/s}$  unter Druckbelastung (Vierpunktbiegung).

Die APS-Schichten versagten unter Zugbelastung bei ca. 1,4 % und nach Vorauslagerung bei einer höheren Dehnung (1,7 %). Unter Druckbelastung konnte Abplatzen bei ca. 0,8 % vor und ca. 1,2 % Dehnung nach der Auslagerung beobachtet werden.

Die EB-PVD-Schichten zeigten im Ausgangszustand kein Schichtversagen für beide Belastungsrichtungen. Nach der Auslagerung kam es bei 2 % Dehnung unter Zugbelastung zu Abplatzungen. Für die Druckbelastung betrug die kritische Dehnung (2) nach der Wärmebehandlung ca. 0,8 %.

Ein Rateneffekt ist jedoch nicht konsistent aus den Ergebnissen ableitbar. Der Vergleich zwischen den Schichtsystemen zeigt, dass die EB-PVD-Schicht allgemein erst bei höheren Dehnungen versagt. Eine Ausnahme bildet hier der Vierpunkt-Biegeversuch nach Vorauslagerung.

Bei den APS-Schichten führt die Auslagerung zu einer Erhöhung der kritischen Dehnung (2). Bei den EB-PVD-Schichten scheint der Einfluss der Vorauslagerung dagegen zu einer Reduktion der ertragbaren Dehnung zu führen.

### 3.4.7 Rissverläufe

#### APS-Schichtversagen

Die Entwicklung der Schädigung bei APS-Schichten unter Zugbelastung ist bereits teilweise in den vorangegangenen Unterpunkten besprochen worden. Hier sollen die einzelnen Risstypen und -verläufe anhand von metallografischen Querschliffen dargestellt werden. Bei Raumtemperatur kam es zunächst zu einer Segmentierung der TBC, anschließend zu Segmentierungsrissen in der MCrAlY-Schicht (nicht nach Auslagerung), und nahezu gleichzeitig wurden die Segmentierungsrisse der TBC in Delaminationenrisse umgelenkt, die zum Abplatzen der TBC führten (Abbildung 3.52, links).

Bei Proben im Ausgangszustand verliefen die Delaminationsrisse leicht oberhalb der Grenzfläche innerhalb der TBC. Nach Auslagerung waren die Delaminationsrisse näher an die Grenzfläche, zum Teil in der TGO, jedoch überwiegend in der TBC.

Bei 950°C wurden unter Zugbelastung keine Delaminationsrisse beobachtet. Die Segmentierungsrisse in der TBC endeten an der Haftvermittlerschicht. Bei den ausgelagerten Proben war die TGO auch von Segmentierungsrissen durchzogen (Abbildung 3.52, rechts).

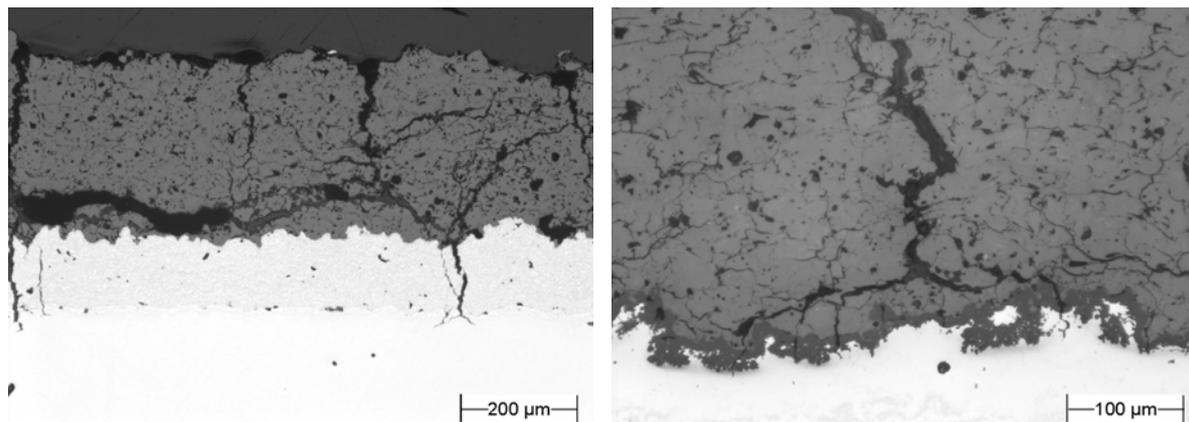


Abbildung 3.52: Rissbildung im Dreipunkt-Biegeversuch. Links: Schichtversagen bei Raumtemperatur (1,4% Dehnung). Rechts: Segmentierung von TBC und TGO bei 950°C nach Auslagerung und mehr als 2% Dehnung.

Bei Raumtemperatur unter Druckbelastung wurden sowohl bei den Proben im Ausgangszustand, als auch in den vorausgelagerten Proben Delaminationsrisse beobachtet. Die Unterschiede in der Schädigung, bzw. in den Rissverläufen zwischen Ausgangszustand und nach Auslagerung, werden in den beiden Panoramabildern in Abbildung 3.53 und in Abbildung 3.54 bei höherer Vergrößerung deutlich. Im Ausgangszustand entstanden Schädigungen in der Mitte der Probe, wodurch sich die Schicht in mehrere Lagen auftrennte. Die Risse liefen mit zunehmender Entfernung von der Probenmitte in Richtung Oberfläche und verursachten somit das Abplatzen der Schichten. Der geschädigte Bereich lag deutlich innerhalb der Auflager, wodurch ausgeschlossen werden kann, dass die Risse durch die Auflager eingebracht wurden.

An den ausgelagerten Proben entstand ein langer Delaminationsriss, der in der Nähe der Grenzfläche verlief. In der Mitte der Probe war ein Teil TBC komplett abgeplatzt (Abbildung 3.53, unten). Der Delaminationsriss lief erst in einiger Entfernung (ca. 7 mm) von der Probenmitte hin zur Oberfläche. Dabei wurde deutlich, dass sich der, für das Abplatzen verantwortliche, Delaminationsriss überwiegend in der TBC und an der Grenzfläche zur TGO befindet. Innerhalb der TGO wurden jedoch weitere Risse beobachtet. Kurz vor dem Versagen konnten bereits längere Delaminationsrisse in der TBC festgestellt werden (Abbildung 3.54, links). Nach dem Versagen durch Schichtabplatzen haftet an den meisten Stellen noch TBC an der TGO. Unterhalb konnten kleinere Risse bis 100  $\mu\text{m}$  Länge sowohl innerhalb der TGO, als auch an der Grenzfläche beobachtet werden (Abbildung 3.54, rechts).

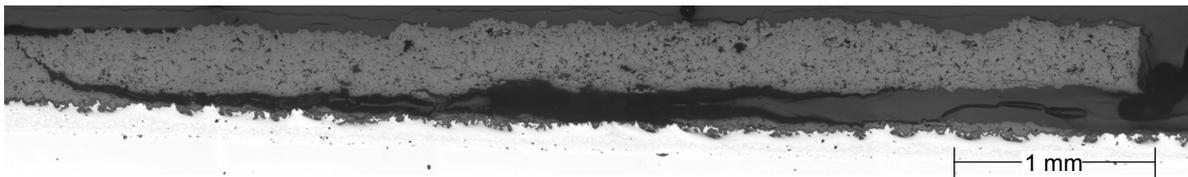
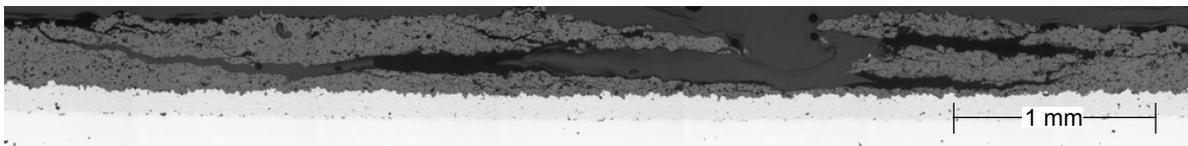


Abbildung 3.53: Panoramabilder nach Versagen unter Druckbelastung bei Raumtemperatur: Oben: 0,8% Druck-Dehnung im Ausgangszustand. Unten: 1,25% Druck-Dehnung nach Auslagerung

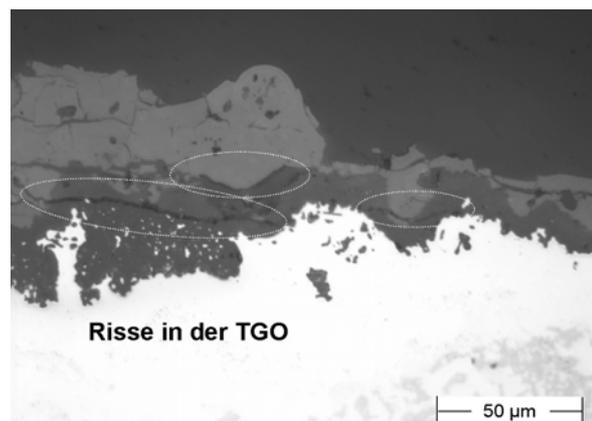
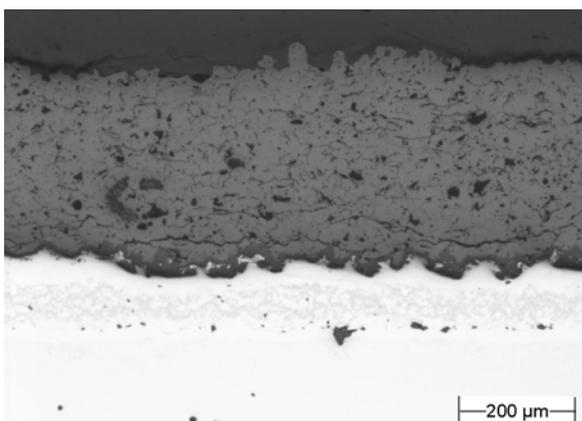


Abbildung 3.54: Rissverläufe unter Druckbelastung an ausgelagerten Proben (Raumtemperatur). Links: Kurz vor dem Versagen bei 0,8% Druck-Dehnung. Rechts: Nach dem Abplatzen der Schicht bei 1,25% Druck-Dehnung.

An Proben (sowohl vor und nach Auslagerung), die bei 950°C unter Druck belastet wurden, konnten bis zu Dehnungen oberhalb 1,5% keinerlei Schädigung der TBC oder der Grenzfläche, inklusive TGO, festgestellt werden. Falls sich dennoch Risse gebildet haben, heben diese sich in den Schlifffbildern nicht von den üblichen Defekten des Schichtsystems ab, wodurch sich diese Gefügeaufnahmen nicht von dem Zustand vor dem Versuch unterscheiden lassen. Abbildung 3.55 zeigt eine Aufnahme einer kompletten Biegeprobe (ohne Auslagerung) nach einer Verformung im Vierpunkt-Biegeversuch um ca. 1,5% bei 950°C.



Abbildung 3.55: Bild einer bei 950°C verformten (1,5%) Biegeprobe (APS) ohne Schädigung

#### EB-PVD-Schichtversagen

Unter Zugbelastung wurde keine Delamination der EB-PVD-TBC bis zu 2% Verformung beobachtet. Bei den Raumtemperatur-Versuchen an Proben im Ausgangszustand sind ausschließlich Segmentierungsrisse in der TBC und der Haftvermittlerschicht entstanden (Abbildung 3.56, links). Rissumlenkungen hin zu Delaminationsrissen im Bereich der Grenzfläche, ähnlich wie bei den APS-Schichten, wurden nicht beobachtet.

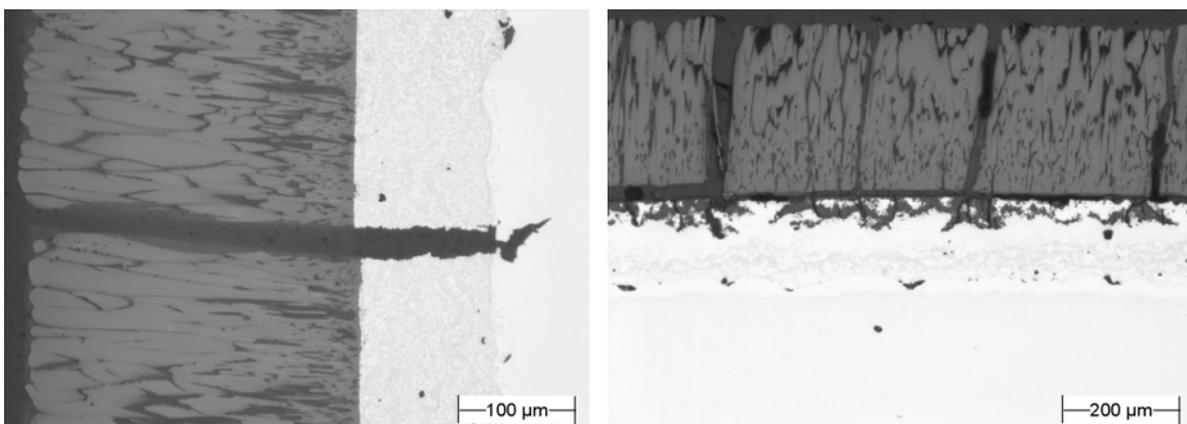


Abbildung 3.56: Schadensbild nach Zugbelastung bei Raumtemperatur. Links: 1,8% Dehnung im Ausgangszustand. Rechts: Über 2% Dehnung nach Auslagerung.

Nach der Auslagerung versagte die Schicht nach etwa 2% Dehnung. Die Segmentierungsrisse liefen senkrecht bis durch die TGO, jedoch nicht weiter in die

Haftvermittlerschicht, die aufgrund der  $\beta$ -Verarmung deutlich duktiler war (s. Kapitel 3.4.3). Darüber hinaus verliefen die Delaminationsrisse zum Teil durch die TGO, jedoch überwiegend an der Grenzfläche zwischen TBC und TGO (Abbildung 3.56). Dabei entstand nicht der Eindruck, dass die Segmentierungsrisse in der TBC und in der TGO in direktem Zusammenhang mit den Delaminationsrissen standen.

Bei 950°C kam es in beiden Fällen (Ausgangszustand und nach Auslagerung) bis zu Dehnungen oberhalb 2% primär zu einer Segmentierung der TBC ohne sichtbares Versagen der Schicht (Abbildung 3.58). Lediglich kurze Risse parallel zur Grenzfläche fanden sich an vielen Stellen in der TGO. Diese Risse sind typischerweise zwischen 100 und 200  $\mu\text{m}$  lang und zentrieren sich unterhalb der Segmentierungen (hier nicht als Bild dargestellt).

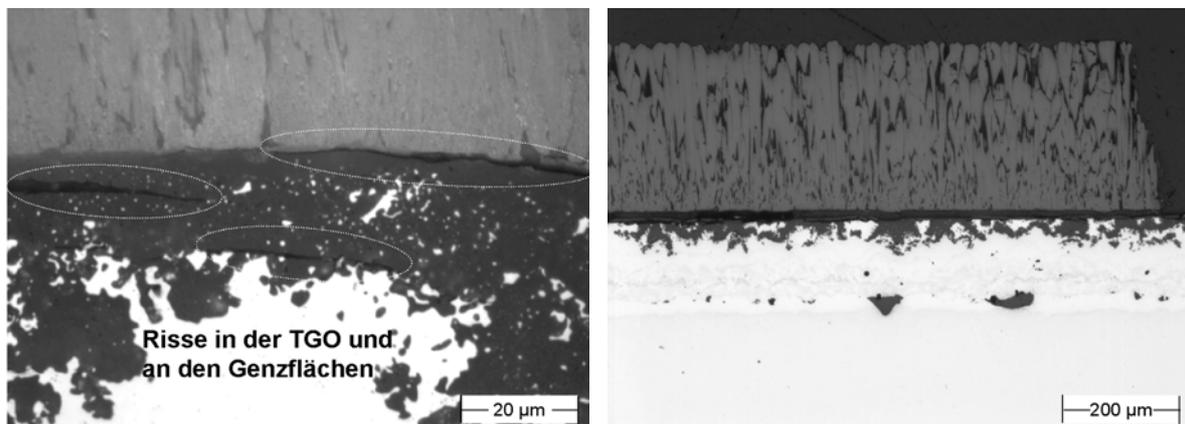


Abbildung 3.57: Schädigung durch Druckbelastung bei Raumtemperatur an vorausgelagerten Proben. Links: 0,75% Druck-Dehnung, kurz vor dem Versagen. Rechts: Teilweise abgeplatzte Bereiche bei 0,85% negativer Dehnung.

Unter Druckbelastung bei Raumtemperatur wurde an den EB-PVD Schichten im Ausgangszustand bis oberhalb 0,8% Druck-Dehnung keine sichtbare Schädigung in Mikrogefüge beobachtet.

Nach der Auslagerung konnte die Schädigungsentwicklung bei Raumtemperatur untersucht werden. Abbildung 3.57 zeigt rechts eine Probe nach dem Versagen bei 0,85% Druck-Dehnung. Bei einem zweiten Versuch, der kurz vor dem Versagen bei 0,75% Dehnung gestoppt wurde, haftete die TBC noch komplett an dem Substrat. Dennoch hatten sich bereits Delaminationsrisse an der Grenzfläche TGO-TBC, sowie innerhalb der TGO ausgebildet. Diese Schädigung erstreckte sich über den gesamten Bereich zwischen den inneren Auflagern, wo die Verformung als homogen angesehen werden konnte.

Bei 950°C (ohne Auslagerung) war keine Schädigung der Schicht zu beobachten. Nach der Auslagerung fand sich bei 950°C und einer Druck-Dehnung von 1,45% nahezu exakt das gleiche Schädigungsbild in der TGO wieder, wie bei Raumtemperatur nach 0,85% Druckdehnung.

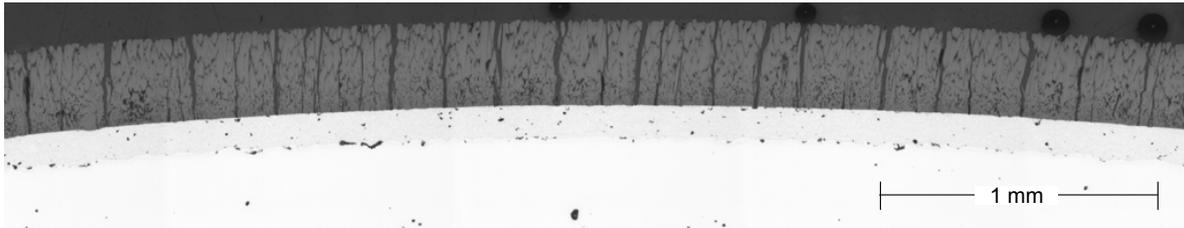


Abbildung 3.58: Panoramabild nach über 2% Dehnung bei 950°C (ohne Auslagerung).

### 3.5 Anisotherme Dehnwechselversuche

#### 3.5.1 Entwicklung der Versuchsanordnung

##### *Vorgabe*

Zur Simulation einer betriebsnahen Belastung und der daraus resultierenden Schädigung, insbesondere aufgrund von thermisch-mechanischen Dehnungen in einer Gasturbinenschaufel, sollte eine geeignete Versuchsanordnung konzipiert werden, die auf der Kombination von zwei Beanspruchungsarten basierte: einer thermozyklischen und einer zeitgleich überlagerten zyklisch-mechanischen Beanspruchung. In Kapitel 2.4 wurden bereits die Möglichkeiten (z.B.: Kombination von oxidgesteuerter und mechanisch eingebrachter Schädigung der Schichten) und auch die Unzulänglichkeiten (z.B.: Schwierigkeiten bei der homogenen Beheizung) der bestehenden TMF-Versuchsanlagen für TMF-Versuche an TBC-beschichteten Proben aufgezeigt.

Daher sind die Anstrengungen, im Vorfeld des Versuchsaufbaus, verstärkt auf die Wahl und Auslegung der Probenbeheizung (Heizmethode, Maximaltemperatur, Aufheizrate) konzentriert worden. Es sollte eine Versuchsanordnung entstehen, die unterschiedlichste Versuchsführungen zulässt und einzelne Einflussgrößen gezielt ausklammern kann.

##### *Gestaltung der Ofenanlage*

Hohe Wendeltemperaturen ermöglichen bei Halogenlampenheizungen die Realisierung hoher Energie- und Leistungsdichten (s.a. Kapitel 2.4). Die Verwendung von ellipsoidförmigen Reflektoren erhöht zusätzlich Wirkungsgrad und Leistungsdichte. Grundsätzlich ist es bei entsprechender Fokussierung möglich, Leistungsdichten von einigen  $\text{MW/m}^2$  zu erzeugen. Aufgrund dieser Faktoren ist die IR-Technologie besonders geeignet, um hohe Aufheizraten und hohe Temperaturen zu erzielen. Da IR-Lampen eine geringe Lebensdauer haben, ist es sinnvoll die Leistung der Lampen zu überdimensionieren.

Da eine keramische Wärmedämmschicht eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt, findet nur langsam ein Temperatúrausgleich von inhomogen induzierten Temperaturverteilungen statt. Um eine möglichst homogene Temperaturverteilung über dem gesamten Messbereich der Probe zu realisieren, wurde der Strahlungs-ofens derart konzipiert, dass die Probe in Form von drei axial unabhängig regelbaren Zonen beheizt wird. Der Grundsatz, möglichst viele Einzelstrahler gleichmäßig um die zylindrische Probe herum anzuordnen, wurde verfolgt. An Stelle der sonst üblichen Röhrenlampen, wurden hier 24 Spezial-Infrarot-Halogenlampen in Form von Punktstrahlern verwendet. Die Anordnung, drei Strahlerebenen mit jeweils 8 konzentrisch um die Probe angeordneten 1 kW leistungsstarken Einzelstrahlern, ist in

Abbildung 3.59 schematisch dargestellt. Jede Lampe besitzt einen vergoldeten, ellipsoidförmigen Reflektor zur Fokussierung der Lampenstrahlung. Weitere technische Details finden sich bei [HeR01a].

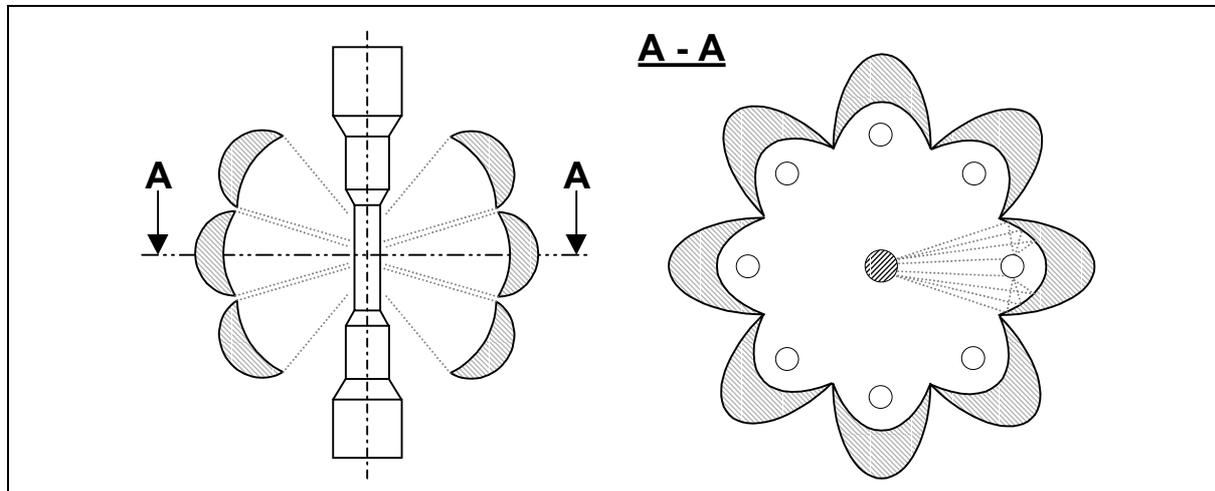


Abbildung 3.59: Anordnung der 24 IR-Halogenlampen und Fokussierung der Strahlungsenergie auf die Messlänge der TMF-Probe.

Zur Kühlung der Lampen wird eine Kombination aus Luft- und Wasserkühlung eingesetzt. Dabei ist der Lampenraum, inklusive Lampenkühlung, mittels Quarzglas-Containment vom Probenraum getrennt. Diese Trennung reduziert die konvektive Luftbewegung in Probennähe.

Die Temperaturmessung erfolgt anhand von drei Pyrometern mit langwelligem spektralem Messbereich. An dem Ofen sind Durchführungen angebracht, die auf drei unterschiedlichen Höhen einen freien Durchblick der Pyrometer auf die Probe gewährleisten. Somit bedient jedes Pyrometer einen Regelkreis für die axiale Temperaturkontrolle. Zur Kalibrierung der Pyrometer, respektive zur experimentellen Ermittlung der Emissionsgrade, ist eine zeitgleiche Messung mit Thermoelementen möglich.

Die komplette Ofeneinheit ist als Splitofen ausgeführt. Jede Ofenhälfte ist auf Linearführungen pneumatisch verfahrbar. Mittels Öffnen und Schließen des Ofens innerhalb des Versuchszyklus kann die Probe optisch oder thermografisch inspiziert werden. Über eine elektronische Steuerung, in Verbindung mit einem umfangreichen Überwachungssystem, ist ein kontinuierlicher und automatischer Betrieb möglich. Zusätzlich ist die Anlage mit zwei aktiven Systemen zur beschleunigten Abkühlung ausgestattet. Die Probe kann mittels Pressluft über kleine Luftöffnungen von außen angeblasen werden und von innen durchströmt werden. Durch die Innenkühlung können auch Gradienten über die TBC-Schicht während der gesamten Versuchsführung eingestellt werden.

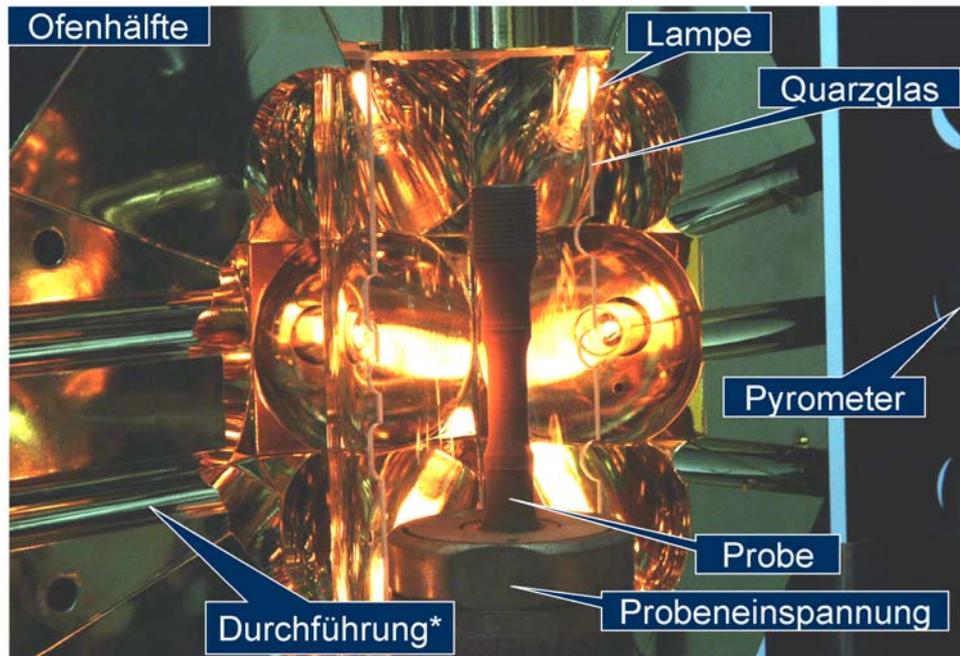


Abbildung 3.60: Geöffneter Ofen mit 12 Einzelstrahlern in einer Ofenhälfte und einseitig eingespannter keramikbeschichteter Probe. Die Durchführungen\* auf der linken Bildseite sind für die Extensiomterstäbe. Rechts handelt es sich um Sichtdurchgänge für drei Pyrometer (auf dem Bild nicht zu erkennen).

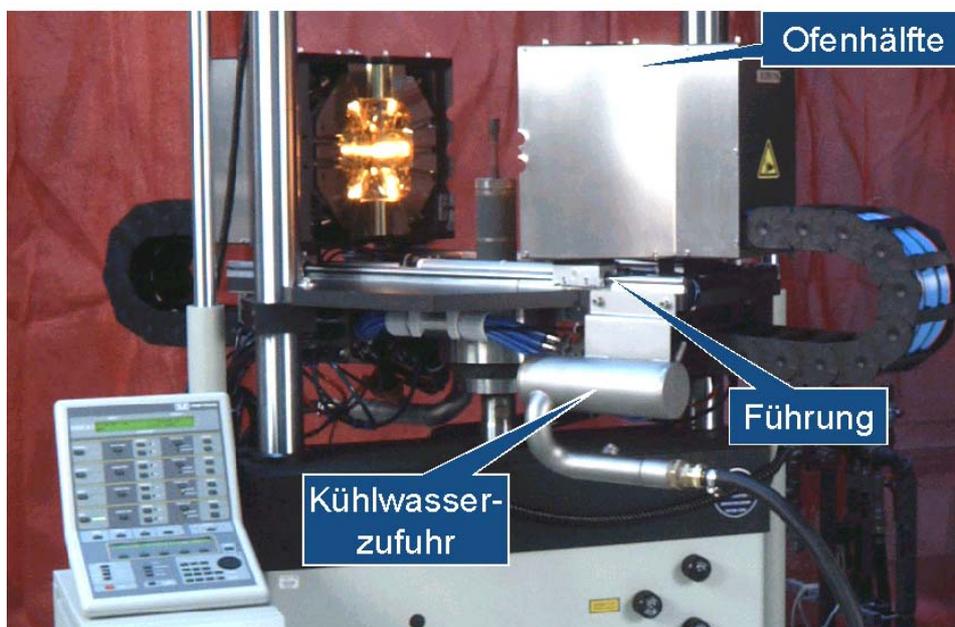


Abbildung 3.61: Geöffneter Ofen mit einseitig eingespannter, keramikbeschichteter Probe

### Mechanische Belastung

Für die mechanische Belastung steht eine servohydraulische Prüfeinrichtung der Firma INSTRON zur Verfügung. Die Einheit besteht aus einem 100 kN-Lastrahmen mit wassergekühlter Lastmessdose zur Kraftmessung (50 kN dyn/100 kN stat). Die Dehnungsmessung, sowie Dehnungssteuerung erfolgt über einen Hochtemperatur-Extensiomter von MTS Systems GmbH. Dazu sind NiCr-Drähte mit 0,3 mm Durchmesser, in einem Abstand von 40 mm, auf der Probe angebracht. Diese dienen als Aufsetzpunkte für die, an ihrer Spitze gekerbten, Taster aus Siliziumglas. Der Dehnungsmessstreifen des Extensiometers befindet sich hinter einem Hitzeschild im klimatisierten Raum des Labors ( $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ).

Für die Steuerung der Versuche steht eine spezielle TMF-Software der Firma INSTRON zur Verfügung. Vor dem Versuchsbeginn wird die rein thermische Dehnung der Probe experimentell ermittelt. Dazu wird ein Temperaturzyklus ohne mechanische Belastung vorgegeben und die resultierende (thermische) Dehnung aufgezeichnet. Für den TMF-Versuch wird die mechanische Dehnung vorgegeben. Die TMF-Software bestimmt zu jedem Zeitpunkt im Zyklus den thermischen Dehnungsanteil für die jeweilige Solltemperatur. Aus beiden Dehnungsanteilen ergibt sich die Gesamtdehnung.

#### 3.5.2 Versuchsdurchführung

Die verwendeten Hohlproben haben einen Innendurchmesser von 6,85 mm. An beiden Enden ist ein Gewindekopf (M20) angebracht. Die CrNi-Drähte für die Dehnungsmessung sind auf dem großen Durchmesser (13 mm) angebracht (Abbildung 3.62, oben). Als Übergang zu dem kleineren Durchmesser (10 mm) sind zwei Übergangsradien hergestellt worden, zunächst  $R = 15$  mm an der Schulter und  $R = 80$  mm an der Messlänge. Der Bereich mit konstantem Durchmesser hat eine Länge von 16 mm. Die Proben sind über die gesamte Länge mit MCrAlY beschichtet. Die APS Wärmedämmschicht ist dagegen nur auf einer Länge von 50 mm aufgebracht.



Abbildung 3.62: APS-TBC-beschichtete Proben für TMF-Versuche. Oben ist eine Probe mit CrNi-Drähten für die Dehnungsmessung. Unten ist eine Emulsion mit Eisenoxid aufgetragen.



durchgeführt worden. Ab Zyklus 2 waren die Verläufe der Temperatur-Dehnungskurven nahezu identisch. Aus dem Mittelwert zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve wurden Parameter (Fit mittels Polynom) für die Kompensation der thermischen Dehnung bestimmt.

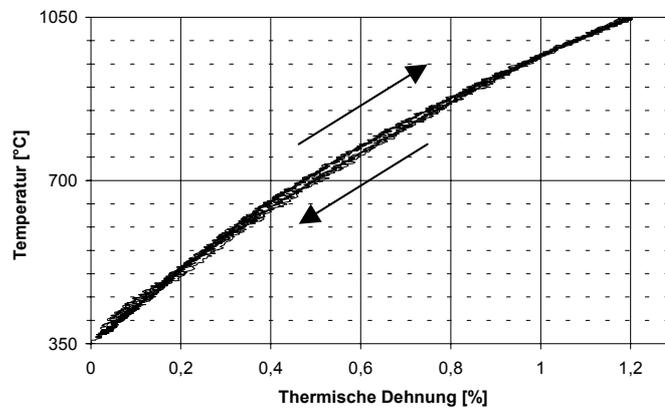


Abbildung 3.64: Thermische Dehnung der Probe als Funktion der Temperatur im Temperaturbereich 350 – 1050°C.

### 3.5.3 Ergebnisse

#### Mechanische Lastantwort

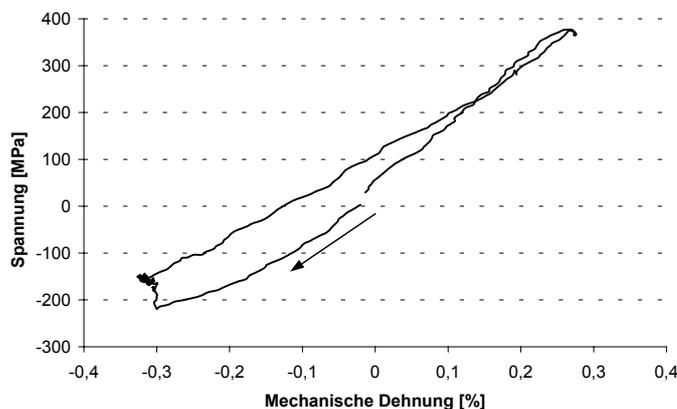


Abbildung 3.65: Spannungsantwort im ersten Zyklus. Links: Spannungs-Dehnungshysterese.

Die Spannungsantwort auf die vorgegebene TMF-Belastung ist in Abbildung 3.65 für den ersten Zyklus und in Abbildung 3.66 in Form der Maximalspannungswerte über die Zyklenzahl angegeben. Die Spannung wurde auf die Fläche bezogen, die sich aus Substrat und Haftvermittlerschicht in der Messlänge ergab ( $46,5 \text{ mm}^2$ ). Bei den darauffolgenden Zyklen bis hin zum Versuchsende unterschieden sich die Spannungs-Dehnungshysteresen nur unwesentlich von dem ersten Zyklus. Insgesamt wurde die Hysterese etwas schmaler

und verschob sich leicht in den Zugbereich. Dies ging auf die Relaxation der Druckspannungen bei hoher Temperatur zurück und wurde auch bei der Wechselverformungskurve deutlich.

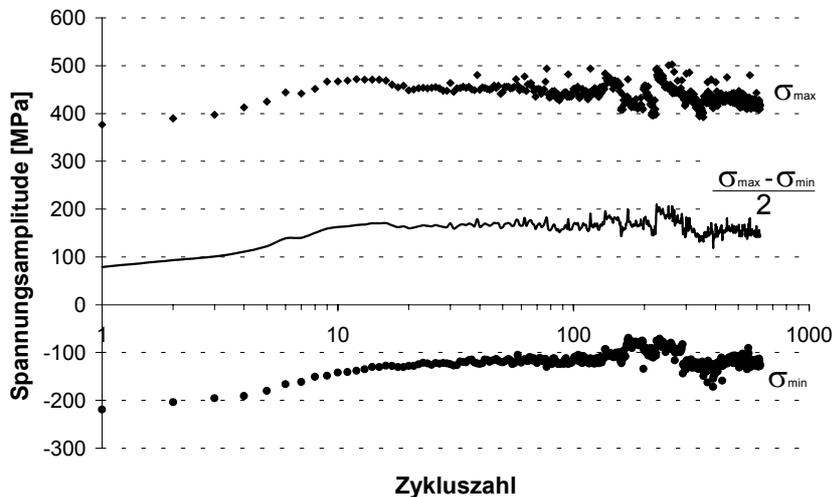


Abbildung 3.66: Wechselverformungskurve des TMF-Versuchs

Zwischen den Lastwechselzahlen 150 und 360 traten Probleme bei der Kontrolle der mechanischen Dehnung auf. Teils sind dadurch Abweichungen bis zu 0,02 % absoluter Dehnung vom Sollwert (0,3 %) aufgetreten. Erkennbar ist dies in Abbildung 3.66 an der größeren Streuung der Maximalspannungswerte in diesem Bereich. Weitere Störungen, die sich in der Maximalspannung zeigen, entstanden kurzzeitig, wenn die hydraulische Probenhalterung Druck aufbaute.

#### Detektierung der Schädigung und Kriterium für Schichtversagen

TMF-Versuche werden allgemein bis zu einem Punkt durchgeführt, an dem die Lastamplitude aufgrund der Ermüdungsschädigung des lasttragenden Querschnitts einen definierten Wert unterschreitet. Hieraus ergibt sich dann eine charakteristische Lebensdauer. In dem vorliegenden Fall sollte die Ermüdungsbelastung jedoch vornehmlich zur Schädigung der Schicht führen, deren Versagen in Form von Ablösungen sich nicht in einer deutlichen Verringerung der Lastantwort bemerkbar macht. Daher muss ein anderes Kriterium über das Ende des Versuches, bzw. die Lebensdauer der Schicht entscheiden. Ein pragmatisches Kriterium ist das Auftreten von makroskopisch mit dem Auge wahrnehmbaren Schichtabplatzungen. Unter Umständen ist aber die Keramiksicht schon über einen größeren Bereich an der Grenzfläche abgelöst, ohne dass sie tatsächlich abgeplatzt ist.

Aus diesem Grund wurde die Probe mittels IR-Kamera auf verborgene Ablösung untersucht (s.a. Kapitel 3.2.3). Dabei wurde mit einem kurzen Lichtimpuls, Wärme auf die Probenoberfläche eingebracht. Dadurch heizte die Oberfläche sich kurzzeitig um ca. 12°C auf und kühlte anschließend innerhalb 1 s nahezu wieder auf Ausgangstemperatur ab. Lagen

Defekte, resp. Delaminationen, in der Schicht vor, klang die Temperatur an den geschädigten Stellen langsamer ab.

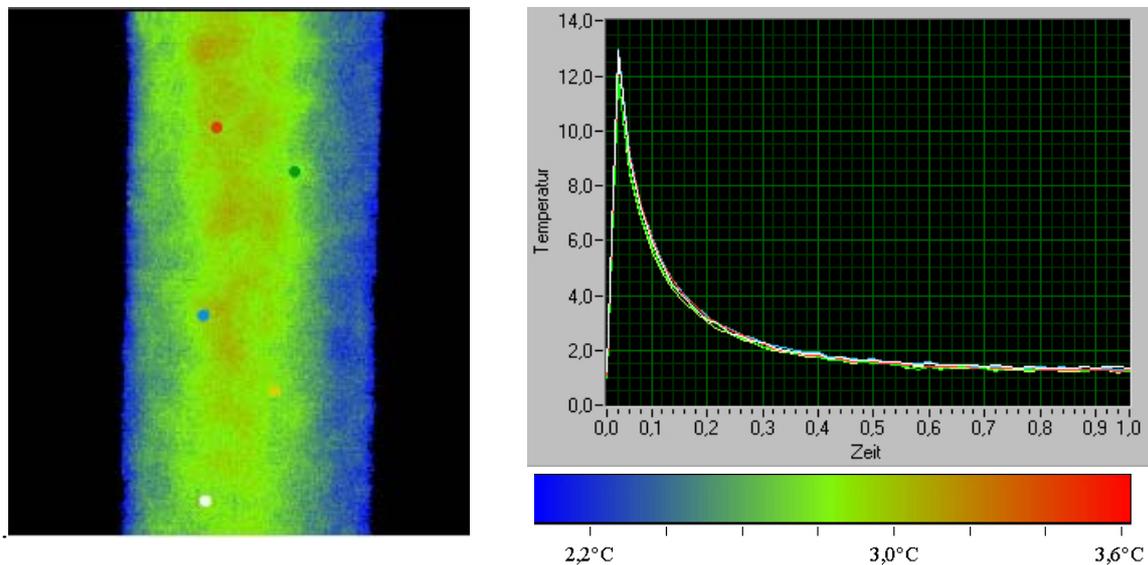


Abbildung 3.67: Untersuchung der Probe mittels Thermografie nach 524 Zyklen. Das Bild links zeigt die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  an der Probenoberfläche beim Abkühlen zwischen 0,08 und 0,24 s nach dem Anblitzen der Probe. Rechts ist der Temperaturverlauf über die Zeit (1 s) für 5 ausgewählte Punkte dargestellt.

Abbildung 3.67 zeigt das Ergebnis einer IR-Messung nach 524 Zyklen. In dem Diagramm (rechts) ist der Verlauf des Temperaturunterschiedes zur Ausgangstemperatur (RT), infolge des Energieimpulses, dargestellt. Zunächst heizt sich die Oberfläche, aufgrund des Lichtimpulses, innerhalb 0,02 s um ca. 12°C auf. Anschließend kühlt die Oberfläche über natürliche Konvektion ab. Die Darstellung des Temperaturverlaufes bezieht sich auf 5 ausgewählte Punkte, die in der Thermografie-Aufnahme (links) farblich dargestellt sind. In den Abkühlkurven dieser 5 Stellen sind keine charakteristischen Unterschiede, die auf Defekte hindeuten könnten, zu erkennen.

Die Thermografie-Aufnahme (Abbildung 3.67, links) zeigt die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  an der Probenoberfläche beim Abkühlen zwischen zwei Momentaufnahmen, 0,08 und 0,24 s nach dem Impuls. Dargestellt ist der mittlere Teil der Probe (ca. 25 mm Länge). Zu den Seiten hin ist die Winkelstellung der Oberfläche zur Kamera deutlich flacher, so dass die Emissionswerte, die bei der Temperaturbestimmung benötigt werden, sich verändern. Daher scheinen rechts und links von der Probenmitte niedrigere Temperaturen vorzuliegen. In der Probenmitte liegen die Temperaturunterschiede innerhalb sehr enger Grenzen (ca.  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  für die Probenmitte). Anhand der Auswertung kann zu diesem Zeitpunkt noch keine Schädigung innerhalb des Schichtsystems nachgewiesen werden.

Bei der folgenden Prüfung nach 620 Zyklen konnte die Schädigung der Schicht beim Abkühlen bereits optisch erkannt werden (Abbildung 3.68, links). An den Bereichen der Schicht, bei denen die Haftung an der Grenzfläche nicht mehr gegeben war, kühlte die

Schicht schneller ab. Dies ist verständlich, da die Probe an den Stellen weniger Wärme über die Oberfläche abgeben konnte. Nach mehrfachen Auf- und Abheizen platzte ein Teil der Schicht ab. Es wurde deutlich, dass die angezeigte Schädigung (Abbildung 3.68, links) mit dem abgeplatzten Bereich (Abbildung 3.68, rechts) nahezu übereinstimmte.

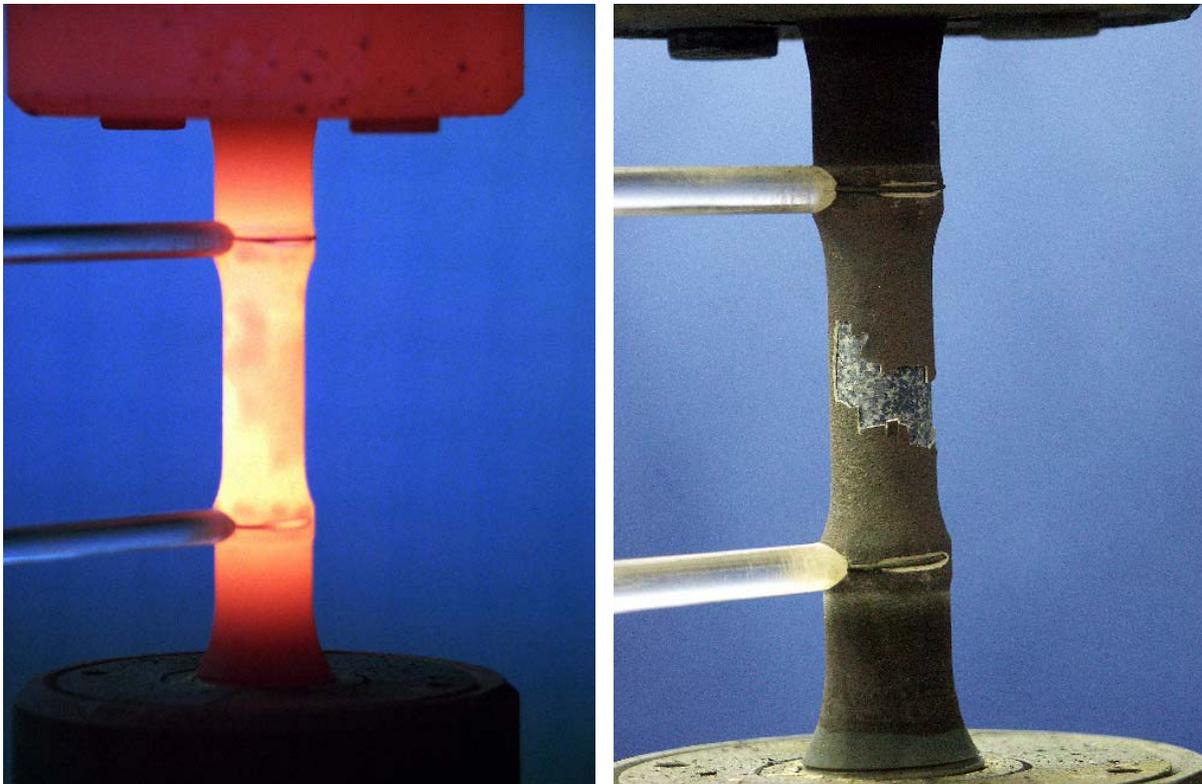


Abbildung 3.68: Delamination nach 620 Zyklen

### Schädigung

Die abgeplatzten Stücke der TBC wurden im Rasterelektronenmikroskop untersucht. An der Bruchfläche war die Gefügestruktur der APS-Schicht zu erkennen (Abbildung 3.69, links). Aufgrund der langen Versuchszeiten von über 1300 Stunden bei 1050°C wirkten thermische Ätzprozesse auf die stengelförmigen Kristallite und Korngrenzen in einem Spritzfladen, wodurch die Kanten der einzelnen Stengel leicht abrundeten. Dadurch entstand die signifikante, leicht noppenförmige Oberfläche der Spritzlagen.

Die Unterseite der abgelösten TBC ermöglichte Schlussfolgerungen über den Verlauf der Delaminationsrisse. An etwa einem Drittel dieser inneren Oberfläche hafteten Oxidbestandteile aus der TGO. Dabei konnten zusätzlich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (schwarz) und Cr-Oxid (dunkelgrau) unterschieden werden (Abbildung 3.69, rechts).

Innerhalb der Probe hatten sich aufgrund der TMF-Belastung massiv Segmentierungsrisse mit einem mittleren Abstand von ca. 0,2 mm in der Haftvermittlerschicht gebildet. Diese Segmentierung erstreckte sich über die gesamte Messlänge und endete an der Querschnittsvergrößerung. Die Ermüdungsrisse in der Haftvermittlerschicht reichten in der

Mehrzahl bis nahe an die Grenzfläche zum Grundwerkstoff. Im Grundwerkstoff waren keine Anrisse zu erkennen, weder an der Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht, noch an der Innenseite der Hohlprobe.

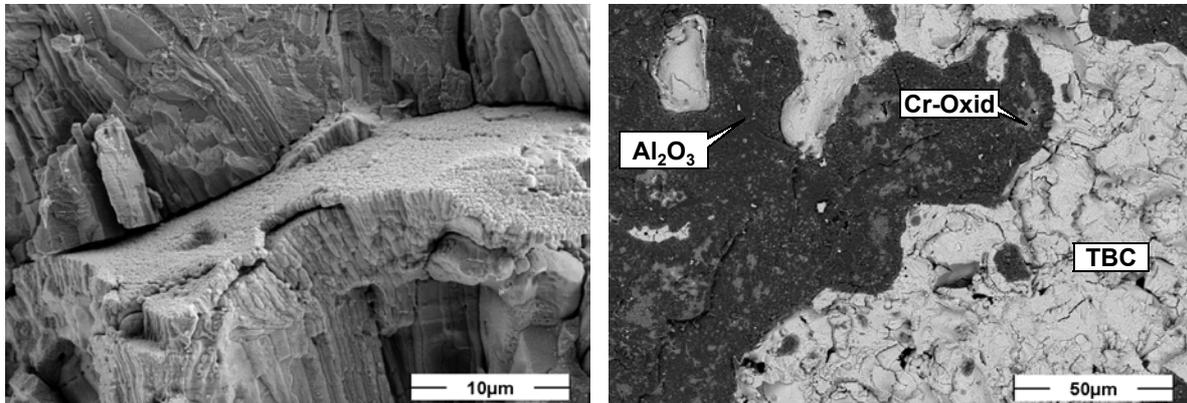


Abbildung 3.69: Abgeplatzte TBC nach Versuchsende (REM): Links: Bruchfläche; Abrundung der stengelförmigen Kristallite an der Oberfläche der Fladen durch thermisches Ätzen. Rechts: Unterseite der TBC; teilweise haftet Oxid an der TBC. Zu erkennen ist sowohl  $Al_2O_3$  (schwarz) als auch Cr-Oxid (dunkelgrau).

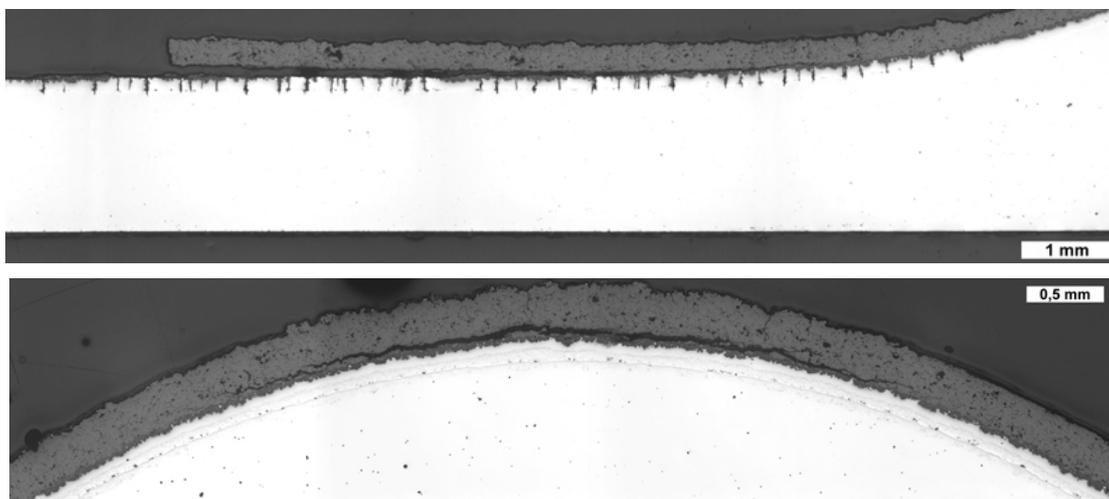


Abbildung 3.70: Panoramaaufnahmen. Oben: Mitte der Probe bis zum Übergang auf den größeren Querschnitt. Unten: Delaminationsriss in Umlaufrichtung.

Die Rissflanken und Risspitzen der Segmentierungsrisse in der MCrAlY-Schicht waren mit Oxid versehen. Die überwiegende Anzahl der Risse verliefen glatt durch die Haftvermittlerschicht, im Gegensatz zu den Segmentierungsrisse bei den Raumtemperatur-Biegeversuche, die ein gezacktes Profil aufwiesen (s.a. Abbildung 3.42). Der Entstehungsort, respektive die Wachstumsrichtung konnten nicht festgelegt werden. Etwa 10 % der Risse waren noch nicht komplett ausgebildet. Zwei Drittel dieser Risse liefen von der TBC-Seite bis in die Mitte der Haftvermittlerschicht (Abbildung 3.71). Das restliche Drittel beschränkt

sich auf die Mitte der Haftvermittlerschicht. Darüber hinaus waren viele der komplett ausgebildeten Segmentierungsrisse (10-15 %) in der Mitte der Haftvermittlerschicht deutlich weiter geöffnet, als an der Oberfläche zur TBC und liefen zum Teil nicht komplett durch die TGO (Abbildung 3.71). Ein systematischer Zusammenhang zwischen den Segmentierungsrisse und den "Tälern" der Grenzfläche, wie bei den Biegeversuchen konnte nicht beobachtet werden. Da die Rissflanken und die Grenzfläche stark oxidiert waren, konnte für die meisten Risse nicht geklärt werden, ob im Ausgangszustand ein Tal oder ein Berg vorlag. Insgesamt entstand der Eindruck, dass sich Risse sowohl innerhalb der Haftvermittlerschicht bildeten (möglicherweise bereits zu einem früheren Zeitpunkt an der spröden  $\beta$ -Phase; s.a. Biegeversuche), als auch an der Grenzfläche zwischen TBC und Haftvermittlerschicht.

Innerhalb der Messlänge war die gesamte Haftvermittlerschicht an  $\beta$ -Phase verarmt. Da bereits kleine Temperaturänderungen zu deutlich geringeren Diffusionsgeschwindigkeiten beitragen, ist dies ein Hinweis darauf, dass die Temperaturverteilung während des Versuchs überwiegend homogen aufgebracht wurde. An dem Übergang hin zum größeren Querschnitt, wo die Maximaltemperatur im Versuch leicht abnahm, war die  $\beta$ -Verarmung in der Haftvermittlerschicht nicht vollständig (Abbildung 3.71, unten links).

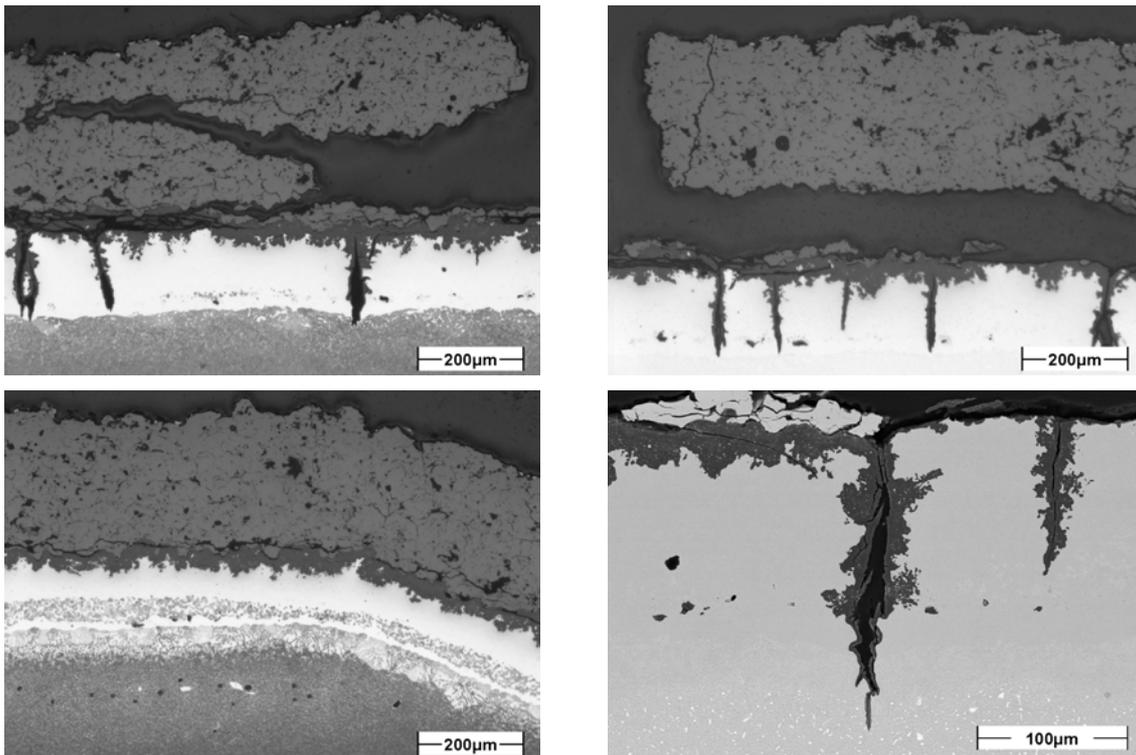


Abbildung 3.71: Detailaufnahmen der Schädigung. Oben: Übergänge zwischen Komplettversagen und Ablösen der Schicht. Unten links: Kante von großem Probenquerschnitt. Unten rechts: Detailaufnahme von Segmentierungsrisse in der Haftvermittlerschicht.

In der TBC selbst waren dagegen nur vereinzelt Segmentierungen zu erkennen. Delaminationsrisse befanden sich in dem gesamten Messbereich und an den

Querschnittsübergängen. Abbildung 3.70 (unten) zeigt einen langen Riss in Umlaufrichtung an dem großen Probenquerschnitt. Die Wärmedämmschicht hebt sich an dieser Stelle von dem Substrat ab. Die Delaminationsrisse verliefen überwiegend an der Grenzfläche zwischen TBC und TGO. Dabei haftete sowohl teilweise Oxid an der Keramik, wie auch umgekehrt. Gerade in den Tälern der welligen Grenzfläche fanden sich noch kleinere TBC-Teile, welche an der Oxidschicht hafteten. Insgesamt waren oft mehrere Delaminationsrisse übereinander vorhanden, welche die TGO in zwei bis drei Lagen aufteilten.

## Kapitel 4: Diskussion

### 4.1 Verformungsverhalten der Haftvermittlerschicht

#### 4.1.1 Datensatz für die Formulierung der Verformung

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Verformungseigenschaften einer dünnen realen Haftvermittlerschicht anhand neuer Versuchsmethoden zu charakterisieren und für diese Legierung einen Datensatz zur Verfügung zu stellen, der als Grundlage für Modellrechnungen und Simulationen verwendet werden kann. Dazu sind in der vorliegenden Arbeit anhand mehrerer sich ergänzender Versuche (dynamische E-Modul-Messung, Biegeversuche, Scherversuche) Daten für die Beschreibung des mechanischen Verhaltens der untersuchten MCrAlY-Schutzschicht im Schichtverbund ermittelt worden.

Im folgenden wird versucht, die wichtigsten Eigenschaften der Verformung von MCrAlY-Legierungen, die die Spannungsentwicklung in einem Wärmedämmschichtsystem wesentlich bestimmen, zusammenfassend darzustellen.

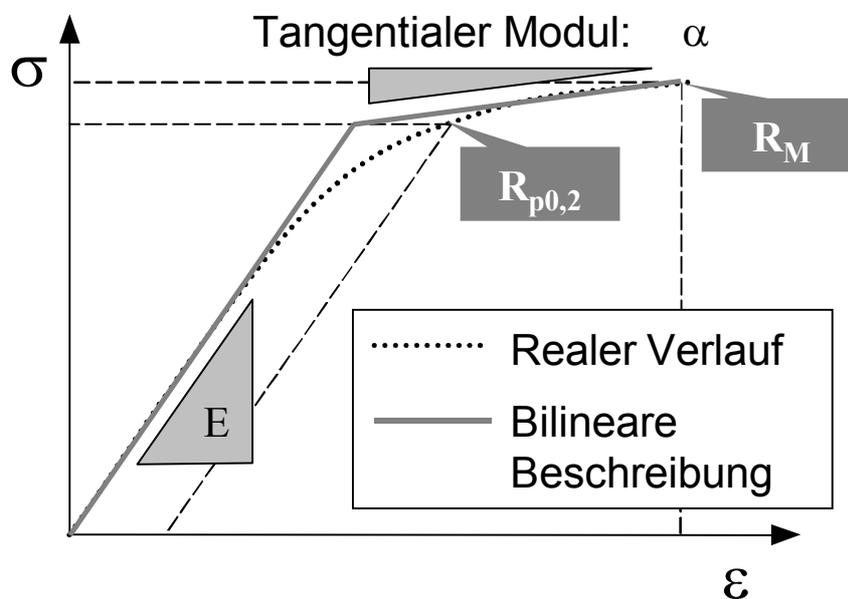


Abbildung 4.1: Bilineare Beschreibung des Spannungs-Dehnungsverhalten der Haftvermittlerschicht für Temperaturen unterhalb der DBTT-Übergangstemperatur

Das Verformungsverhalten der MCrAlY-Schicht lässt sich in zwei Bereiche einteilen. Bei niedrigen bis mittleren Temperaturen zeigt die untersuchte Haftvermittlerschicht elastoplastisches Verhalten. Heckmann [HeS03] führte unterhalb 670°C Versuche an dünnen, freistehenden Schichten in einer Mikro-Zugeinrichtung im REM mit konstanter Querhauptgeschwindigkeit durch. Dabei ergab sich ein Spannungs-Dehnungsverhalten entsprechend Abbildung 4.1 (realer Verlauf). Dies kann modellmäßig mit einem bilineareren Ansatz für isotrope Werkstoffe, entsprechend Abbildung 4.1 beschrieben werden. Für die Beschreibung und Implementierung in ein FE-Programm werden E-Modul, Streckgrenze  $R_{p0,2}$  und tangentialer Modul  $\alpha$  benötigt. Der  $\alpha$ -Wert wird im vorliegenden Fall aus der Bruchspannung, Streckgrenze und Bruchdehnung ermittelt.

Die in Tabelle 4.1 angegebenen Werte für die  $R_{p0,2}$ -Grenze und die Bruchspannung  $R_M$  sind daher von den Literaturangaben abgeleitet, die in Kapitel 2 angegeben wurden. Anhand dieser Kurvenverläufe (Abbildung 2.11 und 2.12) sind auch drei Temperaturen als Eckwerte für die parametrische Beschreibung ausgewählt worden. Der Bereich zwischen diesen Temperaturen kann mit einer linearen Interpolation gut wiedergegeben werden.

Die Bruchdehnung  $A$  stammt aus den Dreipunkt-Biegeversuchen. Bei Raumtemperatur (20°C) ist die Bruchdehnung der glatten Oberfläche des EB-PVD-Schichtsystems berücksichtigt worden. In dem Übergangsbereich von sprödem in duktilen Verhalten fehlen derzeit noch experimentelle Ergebnisse an der hier betrachteten Haftvermittlerschicht und werden daher durch sinnvoll Annahmen ergänzt.

Temp. [°C]	E [GPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_M$ [MPa]	A [%]	$\alpha$ [GPa]
20	152	900**	1100**	1,4	25
500	135	750**	900**	7	2,3
750	123	200**	350**	-	0,3*

Tabelle 4.1: Parameter für die bilineare Beschreibung des Spannungs-Dehnungsverhaltens der Haftvermittlerschicht für Temperaturen bis 750°C. \*) angenommener Wert. \*\*) Literaturdaten, entsprechend Abbildung 2.11 und 2.12.

Bei hohen Temperaturen werden in den MCrAlY-Schichten bereits bei geringen Spannungen hohe Kriechraten erzeugt. Die Berechnungen mittels FEM simulieren das Materialverhalten ausreichend, wenn der E-Modul (Spannungsaufbau beim Aufbringen einer Dehnung), sowie die primäre und sekundäre viskoplastische Verformung berücksichtigt werden.

Die Übergangstemperatur zwischen elastisch-plastischen und elastisch-viskosem Verhalten wird meistens durch den Spröd-Duktilübergang bestimmt. Die vorliegenden Erkenntnisse (z.B. Biegeversuche in Kapitel 3.4.3) haben jedoch gezeigt, dass eine klare Trennlinie zwischen sprödem und duktilem Verhalten nicht existiert. Vielmehr existiert ein Übergangsbereich mit einer Zunahme an tolerierbarer Dehnung hin zur Aktivierung von Kriechprozessen. FE-Programme arbeiten häufig nach der Methode, dass ab einer vordefinierten Temperatur Kriechen „eingeschaltet“ wird.

Für  $T > 750^\circ\text{C}$  wurden Kriechparameter aus den durchgeführten Scherversuchen ermittelt. Eine Extrapolation hin zu niedrigeren Temperaturen der Kriechparameter ist aufgrund des Übergangs im Verformungsverhalten leicht unterhalb  $750^\circ\text{C}$  nicht vertretbar. Daher wird zeitabhängige Verformung erst oberhalb  $750^\circ\text{C}$  berücksichtigt. In dem Übergangsbereich zwischen  $500^\circ\text{C}$  und  $750^\circ\text{C}$  wird die steigende Verformbarkeit mit einem sehr kleinen tangentialen Modul  $\alpha$  in Form von plastischer, zeitunabhängiger Verformung berücksichtigt.

Oberhalb  $750^\circ\text{C}$  sind Parameter für primäres und sekundäres Kriechen mit den Scherversuchen ermittelt worden. Um lediglich sekundäres Kriechen zu berücksichtigen, können die Parameter, entsprechend des Norton'schen-Kriech-Gesetzes, angewandt werden (s. Tabelle 3.9). Da jedoch die Anfangsverformungsrate im allgemeinen deutlich (1-2 Größenordnungen) über der minimalen Kriechrate liegt, erscheint es sinnvoll, auch das primäre Kriechen zu berücksichtigen. In der ANSYS Stoffgesetzbibliothek findet sich die folgende Formel, die mittels 7 Fitparametern primäres und sekundäres Kriechen beschreibt:

Formel 4.1: 
$$\varepsilon_{\text{kr.}} = \frac{C1 \cdot \sigma^{C2} \cdot t^{C3+1} \cdot e^{\frac{-C4}{T}}}{C3+1} + C5 \cdot \sigma^{C6} \cdot t \cdot e^{\frac{-C7}{T}} \quad (\text{ANSYS})$$

	E [GPa]	C1	C2	C3	C4=C7	C5	C6
750	123	$4,85 \cdot 10^{18}$	1	-0,52	59500	$5,69 \cdot 10^{11}$	4,1
850	108	$4,94 \cdot 10^{12}$	1	-0,5	47500	$2,54 \cdot 10^7$	3,7
950	87	$5,91 \cdot 10^7$	1	-0,55	35500	3580	3,4
1050	59	1730	1	-0,61	23500	0,303	3,3

Tabelle 4.2: Parameter für die Beschreibung des elasto-viskosen Verformungsverhaltens, unter Berücksichtigung von primärem und sekundärem Kriechen der Haftvermittlerschicht.

In Formel 4.1 wird der primäre Kriechanteil (1. Term) mit dem sekundären Kriechanteil (2. Term) zu einer Gesamtdehnung addiert. Tabelle 4.2 gibt die Koeffizienten C1 bis C7. In Abbildung 4.2 ist dargestellt, wie die Dehnung über der Zeit bei konstanter Spannung und Temperatur, entsprechend der Formel 4.1, zunimmt.

Die Koeffizienten in Tabelle 4.2 entsprechen weitgehend den Ergebnissen aus den Scherversuchen. C6 entspricht dem Norton-Exponenten n. C4 und C7 beschreiben die Temperaturabhängigkeit der Kriechrate und sind aus der Aktivierungsenergie (geteilt durch die Gaskonstante R) bestimmt worden. Dabei wurden die Aktivierungsenergien, die bei den Scherversuchen für eine Scherspannung von 20 MPa ermittelt worden sind, mittels linearer Extrapolation für die 4 Temperaturen in Tabelle 4.2 erweitert. C5 ergibt sich, entsprechend der Darstellung des sekundären Kriechens in Kapitel 3.3, aus dem Quotient von  $A_{\text{Zug}}$  (Tabelle 3.9) durch  $e^{-C4/T}$ .

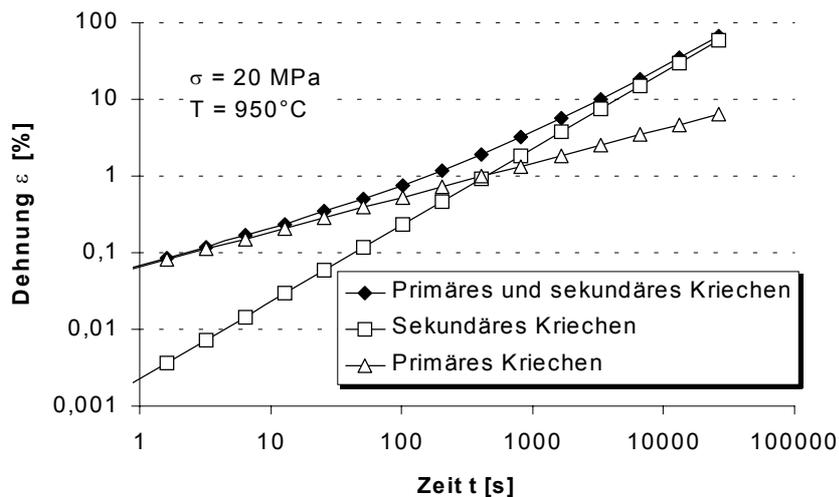


Abbildung 4.2: Berechnung der Dehnung über der Zeit mit Formel 4.1 bei konstanter Spannung und Temperatur mit den Koeffizienten aus Tabelle 4.2.

Die Koeffizienten  $C1$  bis  $C4$  beschreiben das primäre Kriechen.  $C4$  ist, wie bereits erwähnt, mit  $C7$  gleichgesetzt.  $C3$  entspricht dem Zeitexponenten  $s$  aus den Scherversuchen bei konstant gehaltener Last. Für die Abhängigkeit der Spannung von der Dehnrates und für den Vorfaktor  $C1$  liefern weder die Scherversuche, noch die Literaturangaben quantitative verwertbare Ergebnisse. Aufgrund fehlender Messergebnisse werden daher die beiden Koeffizienten  $C1$  und  $C2$  in einer Abschätzung innerhalb vernünftiger Grenzen angenommen, die sich aus Erkenntnissen der Literatur ableiten lassen [z.B.: HeS03].

Insgesamt handelt es sich bei den, in Tabelle 4.2 aufgelisteten, Koeffizienten um einen Vorschlag, wie Kriechverformung, bei Berechnungen mittels FEM, berücksichtigt werden kann. Auch wenn nur das sekundäre Kriechen komplett aus den Versuchsergebnissen beschrieben werden kann, erscheint es dennoch notwendig, einen vernünftigen Vorschlag auszuarbeiten, der in Abwägung von sämtlich verfügbaren Informationen eine Möglichkeit aufzeigt, den primären Kriechbereich sinnvoll darzustellen. Gerade für kleine Verformungen bis etwa 1% Dehnung, die möglicherweise lokal an den Grenzflächen überwiegen, liegen die Dehnraten im Anfangsbereich um bis zu drei Größenordnungen über der minimalen Kriechrate. Daher erscheint es als sinnvoll, den Einfluss des primären Kriechens in Simulationsrechnungen zu berücksichtigen.

#### 4.1.2 Bewertung der Ergebnisse aus den Scherversuchen

Die Umwandlung der Ergebnisse aus den Scherversuchen in Kriechdaten für Zug-, respektive Druckbelastung, wie sie in Kapitel 3.3.7 vorgeschlagen wurde, ist keine übliche Vorgehensweise. In der Literatur werden überwiegend Scherversuche beschrieben, bei denen gezielt eine Gleitebene aktiviert wird [SeD97, MaC95]. Solche Untersuchungen dienen der Analyse der Verformungsmechanismen und nicht der Erstellung von Verformungskenngrößen für Stoffgesetze.

Eine mögliche Beurteilung dieser Vorgehensweise liefert eine vergleichende Gegenüberstellung des sekundären Kriechens wie in Abbildung 4.3. Hier sind die minimalen Kriechraten über der Spannung, berechnet nach Norton, dargestellt. Für die Grafik sind die Ergebnisse aus den Scherversuchen ermittelten Koeffizienten (vgl. Tabelle 3.9) für die Berechnung verwendet worden. Die Daten von PWA 286 [WoD86] sind aus einer Larson-Miller-Auftragung abgeleitet worden. Heckmann [HeS03] führte Stauchversuche an Vollproben, sowie an freistehenden, dünnwandigen Zylindern durch und stellte für beide Versuchstypen Kriechparameter auf. Alle hier dargestellten Ergebnisse sind an MCrAlY-Legierungen mit nahezu identischer chemischer Zusammensetzung erzielt worden.

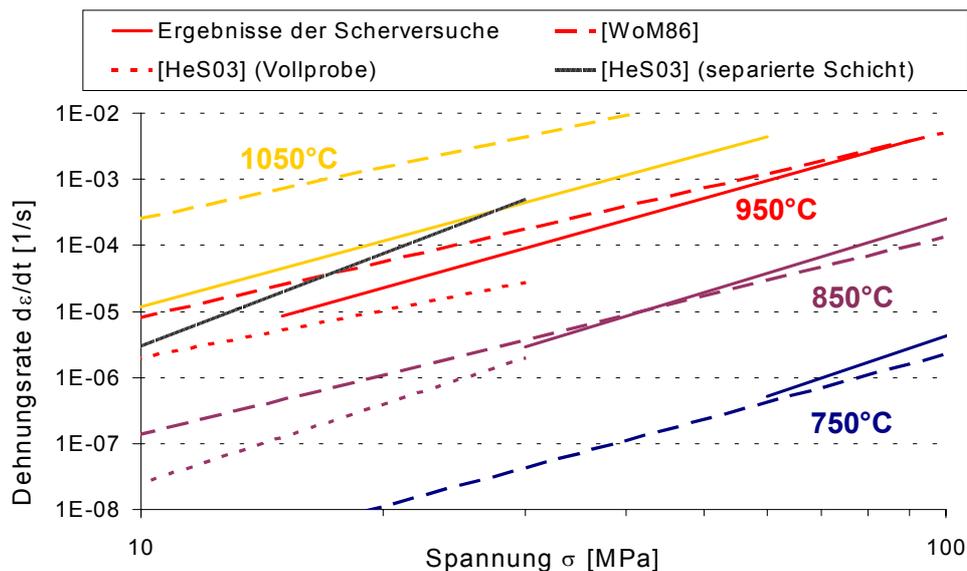


Abbildung 4.3: Minimale Kriechrate über Spannung, berechnet mit den Koeffizienten für sekundäres Kriechen nach Norton. Dargestellt sind die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit (Parameter aus Tabelle 3.9) und Kriechdaten aus der Literatur. Die Daten von Wood [WoD86] sind aus einer Larson-Miller-Auftragung abgeleitet. Heckmann [HeS03] führte Stauchversuche an Vollproben und an freistehenden dünnwandigen Zylindern durch.

Einige Autoren ermittelten bei kleinen Spannungen deutlich kleinere Spannungsexponenten als bei hohen Spannungen [z.B. KoR97]. Somit können die Ergebnisse nicht beliebig zu höheren oder niedrigeren Spannungen extrapoliert werden. Daher ist bei der Übertragung der Ergebnisse aus den Scherversuchen in Abbildung 4.3 und auch bei der Darstellung der Ergebnisse in Kapitel 3.3 der jeweilige Gültigkeitsbereich berücksichtigt worden.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den Scherversuchen mit den Daten von Wood [WoM86] zeigt, dass die Dehnraten in beiden Fällen in etwa gleiche Werte annehmen. Lediglich bei 1050°C zeigen die Ergebnisse aus dem Scherversuch eine deutliche Abweichung von den Kriechdaten bei Wood. Die Larson-Miller-Auftragung, wie sie von

Wood für die Darstellung seiner Ergebnisse verwendet wird, berücksichtigt dies möglicherweise nicht ausreichend.

Die Spannungsexponenten sind dagegen im Scherversuch für alle vier Temperaturen höher ermittelt worden als bei Wood. Dieser Unterschied zwischen einem kleineren Spannungsexponent  $n$  bei dickwandig hergestellten Vollproben und einem deutlich höheren  $n$ -Wert bei dünnen, freistehenden Schichten wurde auch bei Heckmann [HeS03] festgestellt. Er zeigte darüber hinaus, dass die Kriecheigenschaften der MCrAlY-Schichten von der Gefügemorphologie abhängig ist. Dabei wiesen dicke Schichten immer ein gröberes Gefüge auf als die dünnwandigen Schichten. Bei den Versuchsergebnissen von Heckmann [HeS03] gilt der vereinfachte Zusammenhang, dass die Spannungsexponenten mit einer Vergrößerung der Phasen (Vollprobe) abnehmen.

An Proben mit einer sehr feinen Phasenstruktur konnte er zudem eine generell höhere Kriechbeständigkeit nachweisen, die Spannungsexponenten aber nicht bestimmen. Heckmann hat darauf hingewiesen, dass die Größe der Phasenbestandteile möglicherweise nicht der wesentliche Faktor für den Kriechwiderstand darstellt, sondern angesichts der netzwerkartigen Phasenstruktur auch die Form- und deren Verzahnungsfaktoren berücksichtigt werden sollten.

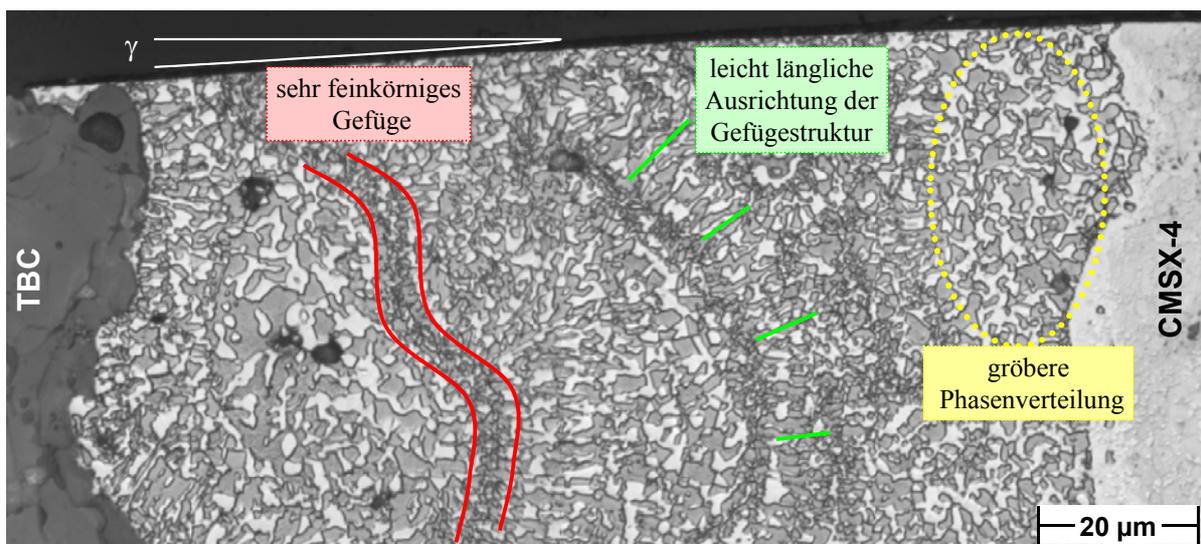


Abbildung 4.4: Gefüge der Haftvermittlerschicht nach einer Scherverformung  $\gamma$  von 8 % bei 750°C.

Das Gefüge über der Schichtdicke ist nicht ideal homogen. Parallel zur Grenzfläche verlaufen einige schmale Bereiche (Abbildung 4.4) mit sehr fein verteilten Phasen mit einem mittleren Durchmesser zwischen 1-5  $\mu\text{m}$  (hohe Kriechbeständigkeit [HeS03]). In unmittelbarer Nähe davon zeigt die  $\gamma$ -Phase häufig eine leicht längliche Ausrichtung. An anderen Stellen sind die Phasen deutlich gröber und nicht ausgerichtet. Diese Phasenstruktur wird an allen Proben im Ausgangszustand und nach der Verformung beobachtet.

Aus den, in der Arbeit entwickelten, Möglichkeiten, die Haftvermittlerschicht im Schichtverbund auf Kriecheigenschaften zu untersuchen, wurde es möglich, den Einfluss der Gefügeveränderungen, die im Betrieb bei hoher Temperatur auftreten, zu untersuchen.

In Kapitel 3.1.2 wurde gezeigt, wie sich das Gefüge der Haftvermittlerschicht infolge einer Auslagerung bei 1050°C an Luft über die Zeit verändert. An der Grenzfläche zur TBC bildet sich eine  $\beta$ -verarmte Zone. Die Morphologie des  $\gamma$ -,  $\beta$ -Gefüges vergrößert sich und an der Grenzfläche zum Substrat bildet sich eine  $\beta$ -freie Interdiffusionszone. Zusätzlich diffundieren die schweren Elemente Ta, W und Re von dem Substrat in die Haftvermittlerschicht und stellen nach 300 Stunden Auslagerung insgesamt etwa 4 Gew.% der chemischen Zusammensetzung der Schicht.

Nach 300 Stunden Auslagerung bei 1050°C wurde eine deutliche Verbesserung des Kriechwiderstands in der Haftvermittlerschicht ermittelt. Somit stellte sich eine minimale Kriechrate nach der Auslagerung ein, die um ca. einen Faktor 15 geringer war als vor der Auslagerung. Allein durch eine Steigerung der Kriechfestigkeit der beiden Diffusionszonen kann dies nicht erklärt werden. Auch das stark vergrößerte  $\gamma$ -,  $\beta$ -Gefüge, das nach der Auslagerung noch ca. 30% einer 130  $\mu\text{m}$  dicken Haftvermittlerschicht ausmacht, muss einen deutlich stärkeren Kriechwiderstand aufzeigen als vor der Auslagerung.

Die Steigerung der Kriechfestigkeit über die gesamte Schicht hängt daher wahrscheinlich sowohl mit der Vergrößerung der Gefügestruktur, als auch mit der Diffusion der schweren Elemente aus der Substratlegierung in die Haftvermittlerschicht zusammen. Bei Versuchen an freistehenden Schichten können gerade die Interdiffusionsprozesse nicht berücksichtigt werden. Daher ist der, in der vorliegenden Arbeit entwickelte, Scherversuch ein wichtiges Instrument, um die Korrelation zwischen thermischen Betriebsbelastungen und viskoplastischen Verformungseigenschaften herzustellen.

## 4.2 Schädigung im Biegeversuch

Die Kombination aus Biegeversuchen, Schallemissionsanalyse und optischer in-situ Beobachtung erlaubte es, eine Korrelation zwischen Dehnungsbeanspruchung einerseits, sowie Rißsentstehung, -wachstum und Schichtversagen andererseits zu ermitteln. Dabei stellte sich die Schallemission als eine empfindliche Methode heraus, um Risse frühzeitig in der TBC zu detektieren. Darüber hinaus konnten die Risstypen über die visuelle Beobachtung klassifiziert werden, nach Segmentierungs- und Delaminationsrissen in der TBC, sowie nach Segmentierungen der Haftvermittlerschicht [HeR03].

Die Rissentwicklung bei APS-Schichten unter Zugbelastung, nämlich Segmentierung und anschließende Umlenkung in Delaminationsrisse, ist typisch und wird auch von mehreren Autoren, sowohl in Biegeversuchen, als auch in Zugversuchen, beobachtet [ZhY02, ScU98]. In der Literatur werden jedoch hauptsächlich Vierpunkt-Biegeversuche beschrieben, welche zur Ermittlung von Schädigungsverläufen durchgeführt werden. Die für die vorliegende Arbeit gewählten Dreipunkt-Biegeversuche haben den Vorteil einer nicht homogenen Dehnungsverteilung über der Probenlänge. Somit lässt sich der Bereich, in dem erste Schädigungen auftreten, eingrenzen und optisch gezielter erfassen.

---

Zunächst wurde davon ausgegangen, dass bei zunehmender Durchbiegung, von der Mitte der Probe aus, nach und nach alle Bereiche der Probe lokal eine kritische Dehnung erreichen bei der Segmentierungsrisse gebildet werden. Mit der Schallemission wurden jedoch während des gesamten Versuchsablaufs nur Schallsignale aus der Mitte der Probe empfangen. Bei den schnellen Durchbiegungen (2 mm/min.) wurden diese Signale auch nur über einen kurzen Zeitraum empfangen. Nachdem sich die erzeugten Segmentierungsrisse im Bereich der Probenmitte sich von der Keramikoberfläche bis an die Metall-Keramik Grenzfläche verlängert hatten, die Schicht also im Bereich der Probenmitte segmentiert war, emittierte die Probe bei weiterer Verformung keine weiteren Schallsignale.

Das liegt daran, daß die Verformung sich bei Segmentierungsrißbildung in der TBC im Bereich der Rißspitzen lokalisiert und nicht mehr als kontinuierliche Dreipunkt-Biegeverformung angesehen werden kann. Das wurde unter anderem durch analytische Berechnungen für Segmentierungsrisse in der TBC gezeigt. Auch in der metallografischen Nachuntersuchung konnten lediglich Segmentierungsrisse der TBC im Bereich der Probenmitte nachgewiesen werden.

Renusch et al. [ReD02] stellten in Biegeversuchen an APS-Schichten unter Druckbelastung zwei Bereiche der Schädigung fest: einen Schädigungsbeginn bei etwa 0,4% Dehnung und anschließend einen Bereich mit wenig Schallsignalen. Erst beim Versagen der Schicht (Abplatzen) nahm die Schallintensität bei den Versuchen wieder zu. Die aktuelle Korrelation zwischen Dehnung einerseits, sowie Rissbildung, -fortschritt und Schichtversagen andererseits deckt sich quantitativ weitgehend mit den Ergebnissen von Renusch.

Bei der EB-PVD-Schicht separierten die Kolumnen unter Zug fast gleichzeitig mit der Einleitung der Verformung (in-situ Beobachtung). Dennoch wurden mittels Schallemission Schallsignale erst ab einer gewissen Dehnung aufgezeichnet. In den metallografischen Nachuntersuchungen konnte das Separieren der Stengel jedoch nicht von Segmentierungsrisen unterschieden werden. Walter und Eigenmann [WaM00] beobachteten dagegen an einer EB-PVD-Schicht mit deutlich größeren Stengeln Segmentierungsrisse, die sich unter Zugbelastung in einem Vierpunkt-Biegeversuch nahe an der Grenzfläche zur MCrAlY-Schicht bildeten. Hier war die TBC deutlich dichter, und es bedurfte der Rissbildung (auch bei der feinen Stengelstruktur), um die Stengel voneinander zu separieren.

Im allgemeinen kann die Schallemission erfolgreich eingesetzt werden, um den Beginn einer Schädigung zu detektieren. Diese Vorgehensweise ist in mehreren Arbeiten, auch an Wärmedämmschichtsystemen, beschrieben [z.B. ReD02]. Bei sehr langen Versuchen, die über Tage und Wochen laufen und bei denen die Schädigungsrate klein ist, ergibt sich dagegen ein ungünstigeres Verhältnis zwischen Störsignalen und Nutzsignalen, wodurch der Schädigungsbeginn nicht immer eindeutig ermittelt werden kann [ScU98]. Die hier behandelten Biegeversuche eigneten sich dagegen aufgrund der einfachen Geometrie der Proben, der kurzen Versuchsdauer und der starken Schädigung der Proben für den Einsatz der Schallemission.

Über die Auswertung der Parameter der Schallsignale wurde zudem versucht unterschiedliche Schädigungsvorgänge einer typischen Signalform zuzuordnen. Mit einer solchen parametrischen Unterscheidung konnten bereits in mehreren Arbeiten Versagenstypen klassifiziert werden. So unterschied beispielsweise Bhat [BhM00] die drei

typischen Versagensarten bei faserverstärkten Werkstoffen (Risse in der Matrix, Versagen an der Grenzfläche und Bruch der Faser) mit der Dauer des Signals. An Wärmedämmschichten waren Unterscheidungen von unterschiedlichen Signaltypen jedoch noch nicht erfolgreich [MaX01, ScU99].

Bei den Biegeversuchen konnten, über die Auswertung der Anstiegszeit und Energie der Signale, zwei unterschiedliche Signaltypen ermittelt werden. Ein erster Signaltyp zeichnete sich durch eine sehr kurze Anstiegszeit ( $<50 \mu\text{s}$ ) und hohe Energie aus. Diesem Signaltyp wurden spröde Bruchvorgängen zugeordnet. Dabei waren die Risse in der Haftvermittlerschicht häufig über die Amplitude der Signale ( $>70 \text{ dB}$ ) von Rissen in der TBC und in der TGO zu unterscheiden. Der zweite Signaltyp wurde über eine sehr lange Anstiegszeit (bis  $1000 \mu\text{s}$ ) charakterisiert, wobei die Energie vergleichsweise gering war. Solche Signale entstanden bei Reibungsprozessen, sowohl innerhalb der TBC (Gleiten von Rissflanken), also auch an den Stellen der Krafteinleitung von den inneren Auflagern (Vierpunkt-Biegeversuch) in die TBC. Eine Unterscheidung von Schädigungsprozessen in der TBC (Segmentierungs- oder Delaminationsriß) oder zwischen den Rissen in der TBC und der TGO war jedoch nicht möglich.

Abschließend lässt sich über die Eignung der Schallemission zur Schädigungsanalyse von Wärmedämmschichtverbunden sagen, dass sie als ergänzende Methode zusätzliche Erkenntnisse liefern kann. In den vorliegenden Versuchen wurde gerade der Beginn der Schädigung reproduzierbar mit der Schallemission ermittelt und einem kritischen Dehnungswert zugeordnet. Über die Lokalisierung der Events (3-4 mm Genauigkeit) konnte der schädigungsrelevante Bereich zusätzlich abgegrenzt werden.

### 4.3 Schädigung im TMF-Versuch

Der TMF-Versuch ist zunächst ausschließlich ein Ermüdungsversuch, der sich aus einer zyklisch-thermischen und einer zyklisch-mechanischen Komponente zusammensetzt. Die zyklisch thermische Komponente verursacht thermische Mismatch-Spannungen an der Grenzfläche (BC-TBC), ähnlich wie bei einem zyklischen Oxidationstest. Die zyklisch-mechanische Komponente führt zu einer Überlagerung von zusätzlichen Dehnungen, die allgemein parallel zur Grenzfläche orientiert sind. Der Unterschied zur zyklischen Oxidation besteht darin, dass im TMF-Versuch, aufgrund der geringen akkumulierten Zeit bei hoher Temperatur, weniger oxidationsgesteuerte Schädigungsprozesse, auftreten. Dieser Unterschied manifestiert sich in dreierlei Hinsicht (s.a.: Kapitel 2.3.2 u. 2.4.4):

- i) Versagenstyp: Die zyklische Oxidation bewirkt reines Schichtversagen. Der TMF-Versuch führt meistens zu einem Ermüdungsversagen der metallischen Komponenten verbunden mit Schichtablösungen.
- ii) Risspfad: Die Delaminationsrisse verlaufen bei zyklischen Oxidationsversuchen teilweise durch die TGO und teilweise durch die TBC, beim TMF-Versuch überwiegend in der TBC.

- 
- iii) TGO-Dicke: Nach den Versuchen ist die TGO-Dicke bei den zyklischen Oxidationsversuchen meistens größer als 10  $\mu\text{m}$ , bei den TMF-Versuchen kleiner als 2  $\mu\text{m}$  (s.a. Inkubationszeit [HeR02]).

Der vorliegende TMF-Test hat gezeigt, dass mit der Einführung einer Haltezeit bei hoher Temperatur zunächst Schichtversagen erzeugt wird, bevor es zum Ermüdungsversagen der metallischen Komponente kommt. Dabei entsprechen Versagenstyp (makroskopische Abplatzung der Schicht), Risspfad (Delaminationsrisse in TBC und TGO) und TGO-Dicke ( $> 10 \mu\text{m}$ ) eher den Beobachtungen bei zyklischen Oxidationsversuchen [z.B.: HeR02] als den TMF-Ergebnissen bei höheren mechanischen Dehnungsschwingbreiten und ohne Haltezeit [z.B.: HeS03].

Der Vergleich zwischen zyklischen Oxidationsversuchen, TMF-Versuchen und TMF-Versuchen mit Haltezeit bei hoher Temperatur ermöglicht es, den Einfluss unterschiedlicher Belastungsprofile auf den Verlauf der Schädigung besser zu verstehen. Insbesondere der Übergang zwischen den Schädigungsverläufen bei zyklischer Oxidation, TMF und TMF mit Haltezeit und der Einfluss jeder einzelnen Belastungs-Komponente scheint klarer hervorzutreten.

Zunächst unterscheidet sich der TMF-Versuch, im Hinblick auf Schädigung und Versagen, deutlich von einem zyklischen Oxidationsversuch. Wird jedoch eine Haltezeit bei hoher Temperatur eingeführt, werden die Belastungsprofile deutlich ähnlicher. Bei beiden Versuchen werden oxidationskontrollierte Schädigungsprozesse aktiviert, und aufgrund der thermischen Zyklisierung wirkt in beiden Fällen eine thermische Fehlpassung an der Grenzfläche, wobei das Zusammenwirken beider Komponenten zum Delaminationsversagen an der Grenzfläche führt, zum Teil in der TGO und zum Teil in der TBC. Es wird deutlich, dass dieser Delaminationstyp nur aktiviert wird, wenn der Oxidationseinfluß hinreichend groß ist.

Die zyklisch-mechanische Dehnung im TMF-Versuch scheint zwei Schädigungsverläufe zu aktivieren: Zum einen die Ermüdungsschädigung in der Haftvermittlerschicht und dem Grundwerkstoff, zum anderen Delaminationsrisswachstum in der TBC [s.a. HeS03].

Das Delaminationsrisswachstum in der TBC wurde in der vorliegenden Arbeit bei den Biegeversuchen untersucht. Für Proben im Ausgangszustand war die kritische Dehnung für die Aktivierung von Schädigungsprozessen in der TBC, sowohl in Zug, als auch in Druckrichtung größer als 0,4 %. Nach 300 Stunden Vorauslagerung bei 1050°C wurde jedoch eine kritische Dehnung für Risswachstum bei Zugbelastung von unter 0,2% (Raumtemperatur) bestimmt. Daher wirkte sich der Einfluss der mechanischen Dehnung ( $\pm 0,3\%$ ) bei dem vorliegenden TMF-Versuch möglicherweise erst ab einer gewissen Zyklenzahl auf die Schädigung in der TBC aus.

Ein Vergleich der Risspfade zeigte keine Übereinstimmung zwischen den Biegeversuchen nach Vorauslagerung und des TMF-Versuches mit Hochtemperatur-Haltezeit. Bei den Biegeproben verliefen die für das Abplatzen verantwortlichen Delaminationsrisse überwiegend in der TBC. Möglicherweise war die TGO-Dicke nach der Auslagerung noch nicht ausreichend (Inkubationszeit, [HeR02]) um lange Delaminationsrisse in der TGO zu bilden.

---

Bei den Biegeversuchen war im Unterschied zu den TMF-Versuchen keine Ermüdungsbeanspruchung beteiligt. Wie bereits in Kapitel 2.4.1 dargestellt wurde, kann der Einfluss der thermischen und mechanischen Ermüdung bei der Simulation von relevanten Betriebsbedingungen für stationäre Gasturbinen nicht vernachlässigt werden.

Insgesamt erscheinen TMF-Versuche mit Haltezeit bei hoher Temperatur daher als ein angemessenes Belastungsprofil, um einerseits in direkter Weise den Einfluss einer überlagerten zyklisch-mechanischen Dehnung auf die Schädigung und Lebensdauer unter zyklischer Oxidation und andererseits den Übergang der beiden Grenzfälle, von oxidationsgesteuertem Versagen zu Ermüdungsversagen der metallischen Komponenten, zu untersuchen. Gerade der vorliegende Versuch konnte zeigen, dass das Versagen von zyklischer Oxidation simuliert werden kann, wenn eine Haltezeit bei hoher Temperatur eingeführt und die mechanische Dehnungskomponente ausreichend klein vorgegeben wird. Der Versuch bietet daher die Möglichkeit, über eine Reduktion der Haltezeit oder Erhöhung der zyklischen, mechanischen Dehnungsamplitude eine systematische Korrelation zwischen Schädigung und Belastung aufzustellen. Somit lässt sich in Zukunft ein Schädigungsmapping erstellen, das für die weitere Entwicklung des Verständnisses der Schädigung von Wärmedämmschichten unerlässlich ist.



## Kapitel 5: Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Verfahren zur Analyse von Wärmedämmschichten für Gasturbinen weiterentwickelt und neue Methoden eingeführt, um von experimenteller Seite zu einem verbesserten Verständnis der Verformungs- und Schädigungsprozesse innerhalb des Schichtsystems und der Einflußgrößen auf Schädigung und Versagen zu gelangen.

Ausgangspunkt für die Untersuchungen war ein Wärmedämmschichtsystem, bestehend aus einer APS- und einer EB-PVD-beschichteten TBC (8% yttrium-teilstabilisiertes Zirkondioxid), sowie einer vakuum-plasmagespritzten Haftvermittlerschicht (48,3% Ni, 21,1% Co, 17,1% Cr, 12,6% Al, 0,61% Y, 0,4% Hf) auf dem einkristallinen Turbinenschaufelwerkstoff CMSX-4.

Um die Kriecheigenschaften der MCrAlY-Schicht im Verbund zu untersuchen, wurde eine spezielle Versuchsanordnung entwickelt, bei der die Belastung gezielt in die Haftvermittlerschicht eingeleitet wurde und eine nahezu reine Scherverformung bewirkte. Mit mehreren, sich ergänzenden Versuchen (ratengesteuerter Scherversuch, Scherkriech- und Scherrelaxationsversuch) sind für den Temperaturbereich 750°C bis 1050°C Daten für die Beschreibung des zeitabhängigen Verformungsverhaltens der untersuchten MCrAlY-Schutzschicht ermittelt worden.

Der primäre Kriechbereich wurde mit einem Zeitexponenten  $s$  von ca. 0,55 charakterisiert. Für den sekundären Kriechbereich wurden Norton-Spannungsexponenten  $n$  zwischen 3,3 und 4,1 bestimmt. Für 800°C wurde eine Aktivierungsenergie für Kriechen von  $400 \pm 60$  kJ/mol ermittelt, die bei 1000°C auf ca. 200 kJ/mol absank. Mit einem Grauwert-Abstufungs-Verfahren wurde ein Flächenanteil von 29% für die  $\gamma$ -Phase (mittlerer Durchmesser 8-9  $\mu\text{m}$ ) und 71% für die  $\beta$ -Phase im Ausgangszustand der Haftvermittlerschicht bestimmt. Nach den Versuchen konnte eine Vergrößerung der Phasen festgestellt werden, die mit steigender Versuchstemperatur zunahm. Der prozentuelle Flächenanteil der  $\beta$ -Phase zeigte dabei eine systematische Abnahme in Abhängigkeit, sowohl von der Versuchstemperatur, als auch von der Gesamtverformung

Die Kriechverformung der Haftvermittlerschicht ist nach Auslagerung bei 1050°C (100 und 300 Stunden) untersucht worden. Die Haftvermittlerschicht zeigte einen deutlich höheren Kriechwiderstand als vor der Auslagerung, was sich in der Reduktion der minimalen Kriechrate um einen Faktor von ca. 15 ausdrückte. In dem Temperaturbereich 850°C bis 1050°C wurde für den primären Kriechbereich ein mittlerer  $s$ -Faktor von 0,45 ermittelt, der nur eine geringe Temperaturabhängigkeit zeigte. Für den gleichen Temperaturbereich ergaben sich, für die Beschreibung des sekundären Kriechens, Spannungsexponenten  $n$  um ca. 4,5. Nach der Auslagerung hatte sich an der Grenzfläche zum Substrat eine Interdiffusionszone gebildet, die nach 300 Stunden ca. 25  $\mu\text{m}$  dick war. An der Grenzfläche zur TBC entstand nach der gleichen Zeit eine  $\beta$ -verarmte Zone von ca.

65  $\mu\text{m}$ , und im  $\gamma$ -,  $\beta$ -Restgefüge fand eine Vergrößerung der Phasen statt. Zusätzlich wurde eine Zunahme der Elemente Ta, W und Re in der gesamten Schicht, aufgrund von Diffusion aus dem Substrat in die Haftvermittlerschicht, festgestellt.

Die insgesamt gewonnenen Erkenntnisse sind genutzt worden, um einen Datensatz aufzustellen, mit dessen Hilfe das Verformungsverhalten der MCrAlY-Schicht in einem FE-Programm modelliert werden kann. Das mechanische Verhalten wurde dazu in einen elastisch-plastischen- ( $T < 750^\circ\text{C}$ ) und einen elastisch-viskosen ( $T \geq 750^\circ\text{C}$ ) Bereich eingeteilt.

Anhand von Biegeversuchen sind dehnungsinduzierte Rissbildung und Versagen, in Kombination mit zerstörungsfreien Schädigungsdiagnostikmethoden (in-situ Beobachtung und Schallemission), am Schichtsystem untersucht worden. Dabei stellte sich die Schallemission als eine empfindliche Methode heraus, um Risse in der TBC frühzeitig zu detektieren und mit einer Genauigkeit von 3-4 mm zu lokalisieren. Darüber hinaus konnten die Risstypen über die visuelle Beobachtung, nach Segmentierungs- und Delaminationsrissen in der TBC, sowie Segmentierungen der Haftvermittlerschicht klassifiziert werden.

Bei der Bildung von Segmentierungsrissen in der Haftvermittlerschicht unter Zugbelastung (RT) hat sich gezeigt, dass die raue Grenzfläche zur TBC in APS-Systemen, im Sinn einer Kerbwirkung, rissinitiiierend wirkte. Im Vergleich zu EB-PVD-Schichtsystemen (glatte Grenzfläche) traten beim APS-System die Risse, ausgehend vom Kerbgrund der rauhen Grenzfläche, bei geringeren Dehnungen auf (1,2% bei APS; 1,5% bei EB-PVD). Das spröde Bruchverhalten der Haftvermittlerschicht bei Raumtemperatur konnte der  $\beta$ -Phase zugeordnet werden. In der Nachuntersuchung wurden transkristalline Risse in der  $\beta$ -Phase beobachtet, bevor es zur Rissbildung in der  $\gamma$ -Matrix kam. Im Versuch waren die Sprödbrüche in der  $\beta$ -Phase mittels Schallemission als pegel- und energieintensive Schallsignale zu erkennen. Nach der Auslagerung und der weitgehenden  $\beta$ -Verarmung ertrug die Haftvermittlerschicht auch bei Raumtemperatur plastische Verformungen bis etwa 5 % Gesamtdehnung.

Die Schädigung der TBC-Schicht wurde mit der Einführung von zwei kritischen Dehnungsgrößen charakterisiert. Die kritische Dehnung (1) bezieht sich auf den Beginn von Schädigungsprozessen, und die kritische Dehnung (2) gibt Dehnungswerte für Schichtversagen (makroskopisches Abplatzen), bei jeweils einmaliger dehnungskontrollierter Verformung an. Dazu sind an beiden Schichtsystemen (APS und EB-PVD) Biegeversuche sowohl unter Zug, als auch unter Druckbelastung, vor und nach Vorauslagerung (300 Stunden bei  $1050^\circ\text{C}$ ), durchgeführt worden. Weiterhin wurde der Einfluss der Versuchstemperatur (RT und  $950^\circ\text{C}$ ) und der Verformungsrate untersucht. Die ermittelten Werte der beiden kritischen Dehnungen wurden in Form von Balkendiagrammen dargestellt.

Bei den Biegeversuchen unter Zugbelastung kam es zunächst in allen Versuchen zu einer Segmentierung der TBC. Die Segmentierungsrisse wurden bei den APS-Schichten an der Grenzfläche in Delaminationsrisse umgelenkt, die zum Abplatzen führten. Beim EB-PVD-System entstanden nur nach der Vorauslagerung Delaminationsrisse. Unter Druckbelastung bei Raumtemperatur bildeten sich bei den APS-Schichten und EB-PVD-Schichten (nur nach Vorauslagerung) versagensrelevante Delaminationsrisse. Der Risspfad verlief bei den APS-

---

Schichten, vor und nach Auslagerung, überwiegend in der TBC. In den EB-PVD-Schichten konnte im Ausgangszustand keine makroskopisch sichtbare Schädigung erzeugt werden. Nach der Auslagerung verliefen Delaminationsrisse teilweise in der TGO und teilweise an der Grenzfläche TGO / TBC.

Um die Beanspruchung einer Gasturbinenschaufel möglichst realistisch als Überlagerung von zyklisch-thermischer und zyklisch-mechanischer Belastung zu simulieren, wurde ein Versuch auf der Basis von thermomechanischer Ermüdung entwickelt. Dabei zeigte sich, dass durch die Einführung einer Haltezeit bei hohen Temperaturen und die damit verbundene Aktivierung der Grenzflächen-Oxidation ein Schichtversagen erzeugt werden kann, wie es auch bei zyklischen Oxidationsversuchen beobachtet wird. Somit qualifizierte sich der TMF-Versuch um die Belastungsgrößen, zyklische Oxidation und mechanische Ermüdung einer Turbinenschaufel, im Sinn eines experimentellen Simulationswerkzeugs sowohl einzeln, als auch in Kombination abzudecken.



---

## Kapitel 6: Literaturverzeichnis

- [AdG86] G. Adomeit, *Mechanik für Ingenieure, Band 2: Festigkeitslehre, Lehrbuch*; RWTH-Aachen, 1986.
- [AhM02] M. Ahrens, R. Vaßen, D. Stöver, Stress distributions in plasma-sprayed thermal barrier coatings as a function of interface roughness and oxide scale thickness, *Surface and Coatings Technology* 161 (2002) 26-35.
- [AnM99] M. Andritschky, P. Alpuim, D. Stöver, C. Funke, Study of the mechanics of the delamination of ceramic functional coatings, *Materials Science and Engineering A271* (1999) 62-69.
- [AnR02] R. Anton, *Untersuchungen zu den Versagensmechanismen von Wärmedämmschicht-Systemen im Temperaturbereich von 900 °C bis 1050 °C bei zyklischer Temperaturbelastung*, Dissertation an der RWTH-Aachen, 2002.
- [AnS95] S.U. An, W. Blum, Comparison of Activation Area Measurements of IN 617 at 1073 K by DIP - Test and TEM Observation, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 32, No 8, 1995.
- [ArV99] V. Arnault, R. Mévrel, S. Alpérine, Y. Jaslier, Thermal barrier coatings for aircraft turbine airfoils : thermal challenge and materials, *La Revue de Métallurgie-CIT/science et Genie des Materiaux*, Mai 1999.
- [BaB01] B. Baufeld, E. Tzimas, H. Müllejans, S. Peteves, J. Bressers, W. Stamm, Thermal-mechanical fatigue of MAR-M 509 with a thermal barrier coating, *Materials Science and Engineering A315*, 231-239, published by ELSEVIER 2001.
- [BaB01a] B. Baufeld, E. Tzimas, P. Hähner H. Müllejans, S. Peteves, P. Moretto, Phase-angle effects on damage mechanisms of thermal barrier coatings under thermomechanical fatigue, *Scripta Materialia* 45 (2001) 859-865, published by ELSEVIER.
- [BaB02] B. Baufeld, M. Bartsch, Microstructure of the Bond Coat as Temperature Indicator in Thermal Gradient Mechanical Fatigue Tested Specimens, *International Symposium, TURBOMAT, Bonn, June, 2002*.
- [BaC95] C. Bartuli, L. Bertamini, S. Matera, S. Sturlese, Investigation of the formation of an amorphous film at the ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiCoCrAlY interface of thermal barrier coatings produced by plasma spraying, *Materials Science and Engineering A199* (1995) 229-237.

- 
- [BaD99] D. Basu, C. Funke, R.W. Steinbrech, Instrumentierte Härteprüfung zur Ermittlung des elastischen Verhaltens von plasma-gespritzten Wärmedämmschichten, Tagungsband Werkstoffwoche 98, Band X, Herausgeber: W.J. Muster, J. Ziebs und R. Link, 1999.
- [BaM96] M. Baatz, U. Bast, G. Löbel, D. Steiner, U. Rettig, Thermoermüdung von Wärmedämmschichten - Modellierung und Lasermessung, Werkstoffwoche 96: Materials for energy technology.
- [BaM99] M. Bartsch, G. Marci, K. Mull, Ch. Sick., Fatigue Testing of Ceramic Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Blades, Advanced Engineering Materials 1999, 1, No. 2.
- [BaP00] P.M. Barnard, J. Sutton, Service Experience of Coatings in Industrial Gas Turbines, Proc. of the 5 Int. C. Parsons turbine Conf. 2000.
- [BeB00] B. Becker, Potential Benefits of Advanced Materials for Performance and Life Cycle Cost of Large Industrial Gas Turbine, Proc. of the 5 Int. C. Parsons turbine Conf. 2000.
- [BhM00] M.R. Bhat, Acoustic Emission Technique for Evaluation of Advanced Composite Materials, Journal of Non destructive Evaluation, Vol. 20, No. 2, June 2000.
- [BiH99] H. Biermann, Ursachen, Auswirkungen der gerichteten Vergrößerung ("Floßbildung") in einkristallinen Nickelbasis-Superlegierungen, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5, Nr. 550, 1999.
- [BiX00] X. Bi, H. Xu, S. Gong, Investigation of the failure mechanism of thermal barrier coatings prepared by electron beam physical vapor deposition, Surface and Coatings Technology 130 (2000) 122-127, published by ELSEVIER.
- [BIG01] G. Blandin, Thermomechanisches Verhalten von plasmagespritzten Schichtsystemen zur Wärmedämmung, Dissertation an der RWTH-Aachen, 2001.
- [BIW99] W. Bleck, Werkstoffprüfung in Studium und Praxis, Aachen: Mainz, 1999, ISBN: 3-89653-563-3.
- [BrW93] W.J. Brindley, J.D. Whittenberger, Stress relaxation of low pressure plasma-sprayed NiCrAlY Alloys, Materials Science and Engineering A163, 33-41, published by ELSEVIER 1993.
- [BrW95] W.J. Brindley, Properties of Plasma Sprayed Bond Coats, NASA Conference Publication 3312, 1995.
- [BrW98] W. Brandl, D. Toma, H.J. Grabke, The characteristics of alumina scales formed on HVOF-sprayed MCrAlY coatings, Surface and Coatings Technology 108-109, published by ELSEVIER 1998.
- [BuS89] S.J. Bull, The effect of creep on residual stress in vapour-deposited thin films, Surface and Coatings Technology 107 (1998) 101-105, published by ELSEVIER.

- 
- [CaB92] Caspers Bernard, Hochtemperaturverformung von Zirkoniumdioxidkeramiken, Dissertation an der Universität Stuttgart, 1992.
- [CaD01] D. Casellas, A. Feder, L. Llanes, M. Anglada, Fracture toughness and mechanical strength of Y-TZP/PSZ ceramics, *Scripta Materialia* 45 (2001) 213-220.
- [CaF02] F. Cattier, World Energy Outlook 2002, Presentation at the 7th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering, 2002.
- [CaM02] M. Caliez, F. Feyel, S. Krunch, J.-L. Chaboche, Oxidation induced stress fields in an EB-PVD thermal barrier coating, *Surface and Coatings Technology* 157 (2002) 103-110.
- [ChC00] C. T. Chia, K. A. Khor, Y.W. Gu, Dynamic mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>/NiCoCrAlY composite coatings, *Thin Solid Films* 358 (2000) 139-145.
- [ChG87] G.C. Chang, W. Phucharoen, R.A. Miller, Behaviour of Thermal Barrier Coatings for Advanced Gas Turbine Blades, *Surface and Coatings Technology* 30, (1987).
- [ChP98] P.G. Charalambides, J. Lund, A.G. Evans, R.M. McMeeking, , *ASME Journal of applied Mechanics* 56 (1998), p. 77-82.
- [ChR86] R. Chaim, P. A. Labun, V. Lanteri and A.H. Heuer, HREM Study of a tetragonal monoclinic martensitic interface in a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> Alloy, *Ceramic Microstructures '86, Role of Interfaces*, Vol. 21.
- [ChS99] S.R. Choi, Flexural and Compressive Strengths, and Room-Temperature Creep / Relaxation Properties of Plasma-Sprayed ZrO<sub>2</sub> – 8 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* (1999), 20, 23rd Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A, 1999.
- [CID98] D.R. Clarke, V.Sergio, M-Y He, Precursor to TBC Failure caused by constrained phase transformation in the thermally grown oxide, *Elevated Temperature Coatings: Science and Technology III*, 1998.
- [CzA87] A. Czyska Filemonovicz, P. J. Ennis, R. v. d. Gracht, H. Schuster, H. Nickel, Microstructural Evolution of INCONEL ALLOY 617 During Creep Deformation., XII Konferencja Metaloznawcza Katowice - Kozubnik, April 1987.
- [CzN95] N Czech, F. Schmitz, W. Stamm, Microstructural analysis of the role of Rhenium in advanced MCrAlY coatings, *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995) 28-33.
- [DaD02] D. Danciu, J. Klabbbers, H.J. Penkalla, Investigation and Comparison of the Microstructure of the Nickel-Base SMSX-4 and SX CM186LC, proceedings of the 7th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering, 2002.
- [DiM02] M. Dietrich, H. Lehmann, R. Vaßen, F. Träger, V. Verlotski, D. Stöver, New Materials for Thermal Barrier Coating, International Symposium, TURBOMAT, Bonn, June, 2002.

- 
- [DoG00] G. Döpfer, E. Lugscheider, K. Bobezin, A. Eitzkorn, Thermomechanical Behaviour of EB-PVD and Thermal Sprayed Thermal Barrier Coatings, Proc. of the 5 Int. C. Parsons turbine Conf. 2000.
- [DoY01] Y. Doi, K. Matsuki, T. Aida and H. Akimoto, Effect of Al-rich off-stoichiometry on superplastic flow stress in fine-grained Ni<sub>3</sub>Al alloys, Scripta Materialia 45 (2001) 301-307, published by ELSEVIER.
- [DrU00] U. Draugelates, A. Schram und C.-C. Kedenburg, Superplasticity of Magnesium Alloys, Proc. Magnesium Technology 2000, Nashville USA, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, S. 341-344.
- [DuX01] X.H. Du, J.T. Guo, B.D. Zhou, Superplasticity of stoichiometric NiAl with large grains, Scripta Materialia 45 (2001) 69-74, published by ELSEVIER.
- [EcH03] H. Echsler, Methoden zur Lebensdauervorhersage von Wärmedämm- und Oxidationsschutzschichten, Dissertation an der DECHEMA, im Druck, 2003.
- [EhJ97] J. Ehlers, FE - Analysen von thermo - mechanisch belasteten, keramikbeschichteten Hohlproben unter Berücksichtigung des inelastischen Werkstoffverhaltens, Diplomarbeit am Institut für Werkstoffe und Verfahren in der Energietechnik, 1997.
- [ErU00] U. Eritt, Entwicklung und Validierung von Simulationsmodellen zur Optimierung der Prozeßführung bei der Herstellung plasmagespritzter Wärmedämmschichten, RWTH, Aachen, 2000; Werkstoffwissenschaftliche Schriftenreihe; Bd. 40.
- [EvA97] A.G. Evans, J.S. Wang, D. Mum, Mechanism-Based Life Prediction Issues for Thermal Barrier Coatings, TBC workshop, Cincinnati, Ohio, 1997.
- [FBJ98] J. Fischer-Bühner, Mechanismen der Mikrostruktur- und Texturentwicklung von polykristallinem NiAl, Dissertation an der RWTH Aachen, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, 1998.
- [FrH82] H. J. Frost und M. F. Ashby, Deformation-Mechanism Maps, Pergamon, Oxford, 1982.
- [FuE03] E.R. Fuller, Fracture Mechanics Model of Damage Evolution in Air-Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, Proceedings of the 27th Cocoa Beach Meeting, 2003.
- [GaJ86] J. Gayda, T.P. Gabb and R.V. Miner, Low cycle fatigue behaviour of a plasma-sprayed coating material, Int J Fatigue 8 No 4 (1986) pp 217-223.
- [GeM95] M. Gell, E. Jordan, Bond Strength and Stress Measurements in Thermal Barrier Coating, DOE Vol.II, Okt. 1995. C.T.ALSUP.
- [GrH98] H. Gruhn, Finite Elemente Simulation gemessener Eigenspannungen in plasmagespritzten Mehrschichtsystemen, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. 3518, 1998.
- [GrR88] R. v d Gracht, P.J. Ennis, A. Czyska-Filemonowicz, W.J. Quadackers, H. Schuster, H. Nickel, Einfluß der Carbidausscheidungen auf das Kriechverhalten

- 
- von Hochtemperaturlegierungen, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Nr. 2211, 1988.
- [GuB88] B. Gudmundsson and B.E. Jacobson, Structure Formation and Interdiffusion in Vacuum Plasma Sprayed CoNiCrAlY Coatings on IN738LC, *Materials Science and Engineering*, 100 (1988) 207-217.
- [HaF02] F. Haider, *Materialphysik II, Lehrbuch*, Institut für Physik, Universität Augsburg, 2002.
- [HaJ01] J.A. Haynes, Potential Influences of Bond Coat Impurities and Void Growth on Premature Failure of EB-PVD TBC's, *Scripta Materialica*, 44, (2001) 1147-1152, published by ELSEVIER.
- [HaJ99] J.A. Haynes, M.K. Ferber, W.D. Porter, E.D. Rigney, Mechanical properties and fracture behavior of interfacial alumina scales on plasma-sprayed thermal barrier coatings, *MATERIALS AT HIGH TEMPERATURES* 16(2), p.49-69, 1999.
- [HaP92] P.D. Harmsworth, R. Stevens, Microstructure of zirconia-yttria plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Journal of Material Science* 27 (1992), 616-624.
- [HeA84] A.H. Heuer, M. Rühle, Phase Transformations in ZrO<sub>2</sub>-Containing Ceramics: I, The Instability of c-ZrO<sub>2</sub> and the resulting Diffusion-Controlled Reactions., *Science and Technology of Zirconia, II, Advances in Ceramics* 12, 1984.
- [HeB02] B. Heinecke, A. Scholz, C. Berger, Thermomechanical experiments and microstructural observations of Thermal Barrier Coatings, *International Symposium, TURBOMAT*, Bonn, June, 2002.
- [HeM01] M. Heilmaier, M. Nganbe, B. Beckers, H.-G. Brokmeier, R. Tamm, C.-G. Oertel, W. Skrotzki, Plastic anisotropy of textured ODS nickel-base alloy PM 1000, *Materials Science and Engineering A* 319-321, 2001.
- [HeM86] M.G. Hebsur and R.V. Miner, High Temperature Tensile and Creep Behaviour of Low Pressure Plasma-sprayed Ni-Cr-Co-Al-Y Coating Alloy, *Materials Science and Engineering*, 83 (1986) 239-245.
- [HeR00] R. Herzog, F. Schubert, L. Singheiser., The Influence of substrate deformation on the damage of a TBC compound under thermomechanical loading, *Proceedings of Euromat 99, Volume 7, Steels and Materials for Power Plants*, eds. P. Neumann, D. Allen, E. Teuckhoff, Wiley-VCH, 2000, 339-344.
- [HeR01] R. Herzog, S Heckmann, R. Steinbrech, D. Sebold, W.J. Quadackers, F. Schubert, L. Singheiser, Contribution to Life Prediction of Thermal Barrier Coatings: A Concept of Accumulated Damage, *Proceedings of Materials Week 2001*, 1.-4. October 2001, Munich.
- [HeR02] R. Herzog, P. Majerus, S. Heckmann, R. Steinbrech, D. Sebold, W.J. Quaddackers, F. Schubert, L. Singheiser, H. Echsler, M. Schütze, Contribution to Life Prediction of Thermal Barrier Coatings: A Concept of Accumulated Damage, *Proceedings of the 26th Annual International Conference on Advanced Ceramics & Composites, Cocoa Beach*, January 2002.

- 
- [HeR02a] R. Herzog\*\*, U. Lohse\*, H. Reiners\*\*, B. Werner, Infrared Radiant Furnace for Thermomechanical Investigations on Ceramic Thermal Barrier Coatings, eingereicht am 8. Juli 2002 bei: cfi – ceramic forum international, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft.
- [HeR03] R. Herzog, P. Majerus, J. Mönch, R.W. Steinbrech, F. Schubert, L. Singheiser, Study of Crack Development in APS and EB-PVD TBCs with Bending Tests using Acoustic Emission and In-Situ Visual Observation, Proceedings of the 27th Annual International Conference on Advanced Ceramics & Composites, Cocoa Beach, January 2003.
- [HeS01] S. Heckmann, R. Herzog, P. Majerus, R. Steinbrech, R. Vaßen, F. Schubert, L. Singheiser, Visco-Plastic Properties of Thin Separated Thermal Barrier Coatings and Bond Coatings Under Compression Loading, Proc. of the MATERIALS WEEK, 1.-4. Oct. Munich, 2001.
- [HeS02] S. Heckmann, R. Herzog, R.W. Steinbrech, F. Schubert, L. Singheiser, Visco-Plastic Properties of Separated Thermal Barrier Coatings Under Compression Loading, proceedings of the 7th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering, 2002.
- [HeS03] S. Heckmann, Ermittlung des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von Wärmedämmschichten, Dissertation an der RWTH Aachen, Fakultät für Maschinenbau, 2003.
- [HeW99] W. Hermann, H-G. Sockel, Elasticity of High-Temperature Alloys, H. Mughrabi et al. DFG, Research Report, Wiley-VCH, 1999.
- [HoI99] I. Hofinger, H.-A. Bahr, H. Balke, G. Kirchhoff, C. Häusler, H.-J. Weiß, Fracture Mechanical Modelling and Damage Characterization of Functionally Graded Thermal Barrier Coatings by Means of Laser Irradiation, Materials Science Forum Vols. 308-311 (1999) pp. 450-456.
- [HoP96] P. Hortig, Zyklisches Langzeitverhalten von Schutzschichten auf Gasturbinenschaufelwerkstoffen unter betriebsnaher Kriechermüdungsbeanspruchung, Dissertation D17, TH Darmstadt, 1996.
- [HsC00] C.H. Hsueh, E.R. Fuller Jr, Residual stresses in thermal barrier coatings: Effects of interface asperity curvature/height and oxide thickness, Materials Science and Engineering A283, published by ELSEVIER 2000.
- [IntDS] Interner Datensatz, Forschungszentrum Jülich, IWV-2.
- [JoP] P.K. Johnson, M. Arana, A. Bennett, J. Bressers, Mechanical property aspects of diffusion and overlay coatings.
- [KaA02] A.M. Karlsson, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, A fundamental model of cyclic instabilities in thermal barrier systems, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2002.
- [KaA99] A Kawasaki, R. Watanabe, Cyclic Thermal Fracture Behavior and Spallation Life of PSZ/NiCrAlY Functionally Graded Thermal Barrier Coatings,

- 
- Materials Science Forum Vols. 308-311 (1999) pp. 402-409; Trans. Tech. Publications, Switzerland.
- [KaW00] W.A. Kaysser, L. Singheiser, F. Appel, M. Peters, Workshop zum HGF-Strategiefondsantrag, "Gasturbine" 17. Februar 2000, DLR, Köln.
- [KaW99] W.A. Kaysser, M. Bartsch, Fatigue of Thermal Barrier Coatings, proceedings of the Seventh International Fatigue Congress, 8-12 June, 1999.
- [KeG00] G. Kerkhoff, Vergleich zwischen experimentell beobachteten Versagensmustern und berechneten Spannungsverteilungen in thermisch belasteten ebenen und gekrümmten 8YSZ Wärmedämmschichten, Jül-3784, Forschungszentrum Jülich, 2000.
- [KhK00] K.A. Khor, C.T. Chia, Y.W. Gu, Dynamic mechanical properties of plasma sprayed Ni-based alloys, Materials Science and Engineering A279, published by ELSEVIER, 2000.
- [KhK01] K.A. Khor, Y.W. Gu, Z.L. Dong, Mechanical behavior of plasma sprayed functionally graded YSZ/NiCoCrAlY composite coatings, Surface and Coatings Technology 139 (2001) 200-206, published by ELSEVIER.
- [KiG02] G.M. Kim, N.M. Yanar, E.N. Hewitt, F.S. Pettit, G.H. Meier, The effect of the type of thermal exposure on the durability of thermal barrier coatings, Scripta Materialia 46 (2002) 489-495.
- [KiH95] H. Kirchner, Mechanisches Verhalten des Schutzschicht-Grundwerkstoff-Verbundes von Gasturbinenschaufeln unter zyklischer Belastung, Dissertation an der TH Darmstadt, 1995.
- [KiS00] S-R Kim, J.A. Nairn, Fracture mechanics analysis of coating/substrate systems. Part I: Analysis of tensile and bending experiments, Engineering Fracture Mechanics 65 (2000) 573-593.
- [KiS80] S. Kihara, J. B. Newkirk, A. Ohtomo, Y. Saiga, Morphological Changes of Carbides During Creep and Their Effects on the Creep Properties of Inconel 617 at 1000 °C, Metallurgical Transactions A, Volume 11A, June 1980.
- [KlB00] B. Kleinpass, K.-H. Lang, D. Löhe, E. Macherauch, Influence of the Mechanical Strain Amplitude on the In-Phase and Out-of-Phase Thermo-mechanical Fatigue Behaviour of NiCr22Co12Mo9, Thermo-mechanical Fatigue Behaviour of Materials: Third Volume, ASTM STP 1371, H. Sehitoglu and H.J. Maier, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2000.
- [KlJ03] J. Klabbers, Anwendungsgrenzen von modernen Nickelbasis-Superlegierungen in effusionsgekühlten Bauteilen zukünftiger IGT, Dissertation an der RWTH Aachen, Fakultät für Maschinenbau, 2003.
- [KlK94] K.H. Kloos, J. Granacher u. H. Kirchner, Mechanisches Verhalten des Schutzschicht-Grundwerkstoff-Verbundes von Gasturbinenschaufeln unter betriebsähnlicher zyklischer Beanspruchung, Mat.-wiss. U. Werkstofftech. 25, 209-217 (1994).

- 
- [KoR97] R. Kowalewski, Thermomechanische Ermüdung einer beschichteten, stengelkristallinen Nickelbasis-Superlegierung, VDI Verlag, Reihe 18: Mechanik/Bruchmechanik.
- [KrT99] T. Krell, U. Schulz, M. Peters, W.A. Kaysser, Graded EB-PVD Alumina-Zirconia Thermal Barrier Coatings - An Experimental Approach, Materials Science Forum, Vols. 308-311 (1999) pp. 396-401.
- [KuA00] A. Kucuk, C.C. Berndt, U. Senturk, R.S. Lima, C.R.C. Lima, Influence of plasma spray parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings. I: Four point bend test, Materials Science and Engineering A284, 29-40, published by ELSEVIER 2000.
- [LeC00] C.H. Lee, H.K. Kim, H.s. Choi, H.S. Ahn, Phase transformation and bond coat oxidation behavior of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology 124 (2000) 1-12, published by ELSEVIER.
- [LeC99] C. Leyens, L.G. Wright, B.A. Pint, Hot Corrosion of Nickel-Base Alloys in Biomass derived Fuel Simulated Atmosphere, The Minerals, Metals & Materials Society, 1999.
- [LeU01] U. Leushake, Design, Herstellung und Lebensdauer gradierter elektronenstrahlgedampfter Wärmedämmschichten im System Aluminiumoxid/Zirkonoxid, Dissertation an der RWTH-Aachen, 2001.
- [LiL] L. Lindé, P.J. Henderson, TMF and LCF of Plasma Sprayed IN738 LC.
- [LuE96] E. Lugscheider, C. Barimani, M. Möller, G. Döpfer, Aufbau und Wirkprinzip keramischer Wärmedämmschichten, Werkstoffwoche 96: Materials for energy technology.
- [LyB98] B.A. Lyashenko, E.B. Soroka, K.G. Akinin, On the connection between the adhesive strength and temperature drops in heat-protective coatings, Journal of Strength of Materials Vol 30. 1998 No 4.
- [MaC95] C. Mayr, G. Eggeler, G.A. Webster, G. Peter, Double shear creep testing of superalloy single crystals at temperatures above 1000 C, Materials Science and Engineering A199, published by ELSEVIER, 1995.
- [MaF02] F. Masuyama, Trends in Power Engineering in Japan and Requirements for Improved Materials and Components, proceedings of the 7th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering, 2002.
- [MaN99] N. Matan, D.C. Cox, P. Carter, M.A. Rist, C.M.F. Rae, R.C. Reed, Creep of CMSX-4 Superalloy Single Crystals: Effects of Misorientation and Temperature, Acta mater. Vol. 47, No. 5, pp. 1549-1563, 1999.
- [MaP99] P. Majerus, Korrelation von Wärmetönungsmessungen mittels DTA und Gefügeuntersuchungen an Ni - Basislegierungen, Diplomarbeit am Institut für Werkstoffe und Verfahren in der Energietechnik, Oktober 1999.
- [MaP00] P. Majerus, AG "Wärmedämmschichten" im FZJ, Sitzungsberichte, 2000.

- 
- [MaP01] P. Majerus, J. Mönch, R.W. Steinbrech, R. Herzog, F. Schubert, Stress Relaxation Behaviour of the Low-Pressure-Plasma-Sprayed-NiCoCrAlY Bond-Coat PWA 1386-2 at Temperatures above 750 C, Proc. of the MATERIALS WEEK, 1.-4. Oct. Munich, 2001.
- [MaP02] P. Majerus, R.W. Steinbrech, R. Herzog, F. Schubert, Deformation Behaviour of a Low Pressure Plasma Sprayed NiCoCrAlY Bond Coat under Shear Loading at Temperatures Above 750 C, proceedings of the 7th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering, 2002.
- [MaW95] W. Mannsmann, Keramische Wärmedämmschichten: Eigenschaften und Verhalten unter mechanischer, thermischer und thermodynamischer Beanspruchung, Dissertation von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe, 1995.
- [MaX01] X.Q. Ma, S. Cho, M. Takemoto, Acoustic emission source analysis of plasma sprayed thermal barrier coatings during four-point bend tests, Surface and Coatings Technology 139 (2001) 55-62.
- [MeF99] F. Meisenkothen, J.E. Morral, Microstructures resulting from MCrAlY Coating/Superalloy Interdiffusion, The Minerals, Metals & Materials Society, 1999.
- [MeM02] M. Meriggi, C. Rinaldi, Evaluation of Thermomechanical Fatigue Resistance of Coated Superalloys by a Laser Thermal Shock System, proceedings of the 7th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering, 2002.
- [MiM97] M. Miller, P. Dawson, Influence of Slip System Hardening Assumptions on Modeling Stress Dependence of Work Hardening, J. Mech. Phys. Solids, Vol. 45, No. 11/12, 1997, published by ELSEVIER.
- [MoM01] M. Moalla, K.-H. Lang, D. Löhe, Effect of superimposed high cycle fatigue loadings on the out-of-phase thermal-mechanical fatigue behaviour of CoCr22Ni22W14, Materials Science and Engineering A319-321 (2001) 647-651.
- [MoP96] P. Moretto, J. Bressers, Thermo-mechanical fatigue degradation of a nickel-aluminide coating on a single-crystal nickel-based alloy, Journal of Materials Science 31 (1996) 4817-4829.
- [MoS99] S. Moriya, Y. Kuroda, M. Sato, M. Tadano, A. Moro, M. Niino, Research on the Application of PSZ/Ni FGM Thermal Barrier Coating to the Combustion Chamber (Damage Conditions of the TBC and its Mechanism), Materials Science Forum Vols. 308-311 (1999) pp. 410-415; Trans. Tech. Publications, Switzerland.
- [MuD00] D.R. Mumm, A.G. Evans, On the role of imperfections in the failure of a thermal barrier coating made by electron beam deposition, Acta mater. 48 (2000) 1815-1827, published by ELSEVIER.

- 
- [MuH00] H. Mughrabi, U. Tetzlaff, Microstructure and High-Temperature Strength of Monocrystalline Nickel-Base Superalloys, *Advanced Engineering Materials* 2000, 2, No. 6.
- [MuH96] H. Mughrabi, S. Kraft, M. Ott, Specific Aspects of isothermal and anisothermal Fatigue of the monocrystalline Nickel-Base Superalloy CMSX-6, *Superalloys 1996*; edited by TMS.
- [NaD01] D. Naumenko, W. J. Quadakkers, Effect of Metallurgical Chemistry and Service Conditions on the Oxidation Limited Life Time of FeCrAl-based Components, *Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3984*, 2001.
- [NeJ99] J.A. Nesbitt and J-F. Lei, Diffusion Barriers to increase the oxidative Life of overlay Coatings, *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1999.
- [NeS00] S. Neves, H.J. Penkalla, F. Schubert, P. Majerus, The Temperature Dependence of Deformation Mechanisms in Advanced Superalloys, *Proceeding of the MATERIALS WEEK, Munich*, 2000.
- [NeS99] S. Neves, H.J. Penkalla, F. Schubert, Investigations on TEM Foil Preparation and Microstructure of the Superalloys N18 and CMSX-4, H. Mughrabi et al. DFG, Research Report, Wiley-VCH, 1999.
- [NiJ00] J.R. Nicholls, Designing Oxidation-Resistant Coatings, *JOM*, vol.52, no.1, p28-35, published by Minerals Metals & Mater. Soc, 2000.
- [NoK96] K. Noguchi, M. Nishiada, A. Chiba, Transmission Elektron Microscopy of Low Pressure Plasma Sprayed CoNiCrAlY Coating, *Scripta Materialica*, Vol. 35, No. 11, 1996.
- [OeM01] M. Oechsner, Ein Beitrag zur Lebensdauervorhersage von keramischen Wärmedämmschichten, *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 18, Nr. 263*, 2001.
- [PeA02] A. Peichl, T. Beck, O. Vöhringer, Behaviour of an EB-PVD thermal barrier coating system under TMF loading, *International Symposium, TURBOMAT, Bonn, June*, 2002.
- [PeA99] A. Peichl, K.-H. Lang, O. Vöhringer, Schädigungsverhalten eines EB-PVD Wärmedämmschichtsystems unter thermisch-mechanischer Wechselbeanspruchung, *IKM-Jahresbericht 1998/99*.
- [PeM96] M. Peters, U. Schulz, K. Fritscher, W.A. Kaysser, Elektronenstrahlaufgedampfte Wärmedämmschichtsysteme für höchstbelastete Turbinenschaufeln., *Werkstoffwoche 96: Materials for energy technology*.
- [PiB97] B. Pint, I. Wright, W. Lee, Y. Zhang, K. Prüßner, K. Alexander, Substrate and Bond Coat Compositions: Factors affecting Alumina Scale Adhesion, *TBC workshop, Cincinnati, Ohio*, 1997.
- [PiM00] M.J. Pindera, J. Aboudi, S.M. Arnold, The effect of interface roughness and oxide film thickness on the inelastic response of thermal barrier coatings to thermal cycling, *Materials Science and Engineering A284*, published by ELSEVIER 2000.

- 
- [QiG97] G. Qian, T. Nakamura, C.C. Berndt and S.H. Leigh, Tensile Toughness Test and High Temperature Fracture Analysis of Thermal Barrier Coatings, *Acta mater.* Vol. 45, No. 4, pp. 1767-1784, 1997.
- [QuW01] W.J. Quadakkers, Practical Aspects of the Reactive Element Effect, *Material Science forum*, Vols. 369-372 (2001) 77-92.
- [QuW99] W.J. Quadakkers, A.K. Tyagi, D. Clemens, R. Anton, L. Singheiser, The Significance of Bond Coat Oxidation for the Life of TBC Coatings, *Proceedings of the TMS Annual Meeting in San Diego*, 1999.
- [ReD02] D. Renusch, H. Echsler, M. Schütze, Life Time Modelling of APS-TBC by Using Acoustic Emission Analysis, *International Symposium, TURBOMAT*, Bonn, June, 2002.
- [ReE97] E.F. Rejda, D.F. Socie, B. Beardseley, Fatigue Behavior of Plasma-Sprayed 8%Y2O3-ZrO2 Thermal Barrier Coating, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* Vol. 20, No. 7, pp. 1043-1050, 1997.
- [ReT00] T. Rehfeldt; G. Schumacher; R. Vaßen; R.P. Wahi, Order-Disorder Transformation in a NiCoCrAlY Bond Coat Alloy at High Temperature, *Scripta Materialica*, Vol. 43, 963-968, published by ELSEVIER 2000.
- [RoJ01] J. Rösler, M. Bäker, M. Volgmann, The Role of TGO Creep on Stress State and Failure Mechanisms of Thermal Barrier Coatings, *Acta Materialia*, 49, 2001, 3659-3670.
- [RoK00] K.E. Rostek, *Das Verhalten von Wärmedämmschichtsystemen bei thermischer Behandlungen und Kriechbeanspruchungen*, Shaker Verlag, Schriftenreihe; Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnik.
- [RoM92] M. Rödiger, H. Huthmann, W. Hartnagel, Fatigue and creep crack growth of Alloy 800 and Alloy 617 at high temperatures, *Materials at High Temperatures*, Vol 10, No4, 1992.
- [RuN00] N.V. Russell, F. Wigley, J. Williamson, Microstructural changes to metal bond coatings on gas turbine alloys with time at high temperature, *Journal of Materials Science* 35 (2000) 2131-2138 published by Kluwer Academic Publisher.
- [SaA99] A. Sanz, L. Llanes, J.-P. Bernadou and M. Anglada, Thermomechanical Fatigue of a Single Crystal Superalloy: Influence of a Protective Coating, *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1999.
- [ScD99] D. Schwarze, F. Schubert, Anwendbarkeit einer Marker-Technik zur Unterstützung von Rißwachstumsuntersuchungen in spröden und duktilen Ni-Legierungen bei 500 und 750 °C, *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Nr. 3728, 1999.
- [ScF90] F. Schubert, *Werkstoffkundliche Gesichtspunkte bei der Auslegung kriechbeanspruchter Hochtemperaturkomponenten moderner Energieerzeugungsanlagen*, Habilitationsschrift der RWTH-Aachen, 1990.

- 
- [ScF00] F. Schubert, G. Fleury, T. Steinhaus, P.J. Ennis, Description of the Mechanical Behaviour of the Single-Crystal Alloy CMSX-4, Proc. of the 5 Int. C. Parsons turbine conf. 2000.
- [ScF00a] F. Schubert, G. Fleury, T. Steinhaus, Modelling of the mechanical behaviour of the single-crystal turbine alloy CMSX-4 during thermomechanical loading, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 8 (2000) 947-957; IOP Publishing Ltd.
- [ScG75] G. Scott, Phase Relationships in the Zirkonia-Yttria System, Journal of Material Science 10 (1975), 1527-1535.
- [ScJ97] J.C. Schaeffer, The Effect of Alumina Phase Transformations on Thermal Barrier Coating Durability, TBC workshop, Cincinnati, Ohio, 1997.
- [ScK02] K.W. Schlichting, N.P. Padture, E.H. Jordan, M. Gell, Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings, Materials Science and Engineering A00 (2002) 1-11.
- [ScU98] U. Schmidt, Das Kriechverformungs-, Zeitstand- und Versagensverhalten plasmagespritzter Wärmedämmschichtverbunde, Dissertation, Fakultät für Maschinenbau an der Universität Karlsruhe, 1998.
- [ScU99] U.T. Schmidt, O. Vöhringer, D. Löhe, The Creep Damage Behavior of the Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating System NiCr22Co12Mo9-NiCoCrAlY-ZrO<sub>2</sub>/7%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, October 1999, Vol. 121 / 679.
- [SeD97] D. Y. Seo, C. H. Wu, T. R. Bieler, Shear creep deformation in polysynthetically twinned (PST) Ti-47Al-2Nb-2Cr with <110> and <112> orientations, Materials Science and Engineering A239-240, published by ELSEVIER, 1997.
- [SfK02] K. Sfar, J. Aktaa, D. Munz, Numerical investigation of residual stress fields and crack behavior in TBC systems, Materials Science and Engineering A333 (2002) 351-360.
- [ShE99] E.A.G. Shillington, D.R. Clarke, Spalling Failure of a Thermal Barrier Coating associated with Aluminium Depletion in the Bond-Coat, Acta Materialica No. 4, 1999.
- [SiB99] B. Siebert, C. Funke, R. Vaßen, D. Stöver, Changes in porosity and Young's Modulus due to sintering of plasma sprayed Thermal Barrier Coatings, Journal of Materials Processing Technology, 1999.
- [SiL91] L. Singheiser, Untersuchungen zur Reduktion der Hochtemperaturkorrosion metallischer Werkstoffe durch legierungstechnische Maßnahmen und Beschichtungen, Habilitationsschrift der Universität Erlangen-Nürnberg, 1991.
- [SiR97] R. Siegel, Ch.M. Spuckler, Analysis of Thermal Radiation Effects on the Temperatures in Turbine Engine Thermal Barrier Coatings, TBC workshop, Cincinnati, Ohio, 1997.

- 
- [SoD99] D. Socie, E. Rejda, Cyclic Deformation and Fatigue of Plasma Sprayed Thermal Coatings, Xue Ren Wu et al. ed.; Beijing: Higher Education Press; proceedings of the seventh International Fatigue Congress, 8-12 June, 1999.
- [SoF99] F.O. Soechting, A Design Perspective on Thermal Barrier Coatings, Journal of Thermal Spray Technology, Volume 8 (4) December 1999, p. 505-511.
- [StM99] M.J. Stiger, N.M. Yanar, F.S. Pettit, G.H. Meier, Mechanisms for the Failure of Elektron Beam Physical Vapor deposited Thermal Barrier Coatings induced by High Temperature Oxidation, The Minerals, Metals & Materials Society, 1999.
- [StR02] R.W. Steinbrech, J. Frahm, R. Herzog, F. Schubert, Elastic Behaviour of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings, proceedings of the 7th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering, 2002.
- [SzF97] F. Szücs, Thermomechanische Analyse und Modellierung plasmagespritzter und EB-PVD aufgedampfter Wärmedämmschicht-Systeme für Gasturbinen, Dissertation der Technischen Universität Berlin, 1997.
- [TaT96] T.A. Taylor, D.F. Bettridge, Development of alloyed and dispersion-strengthened MCrAlY coatings, Surface and Coatings Technology 86-87 (1996) 9-14.
- [TäU01] U. Täck, The Development of Oxidation and Thermal Fatigue Resistant NiCoCrAlY Coatings, Presentation at the DGM Meeting in Freiburg, October 2001.
- [TeS99] S.G. Terry, J.R. Litty, C.G. Levi, Evolution of Porosity and Texture in Thermal Barrier Coatings grown by EB-PVD, The Minerals, Metals & Materials Society, 1999.
- [ThG96] G. Thurn, G. Kirchhoff, H.-A. Bahr, M. Oechsener, G.A. Schneider, U. Bast, G. Löbel, M. Baatz., Hochtemperaturresistenz keramischer Wärmebarrieren, Werkstoffwoche 96: Materials for energy technology.
- [ThG97] G. Thurn, Hochtemperatureigenschaften und Schädigungsverhalten plasmagespritzter ZrO<sub>2</sub>-Wärmebarrieren, Dissertation an der Universität Stuttgart, Bericht Nr. 42, Mai 1997.
- [ThM00] M. Thomas, Materials Development in Aero Gas Turbines, Proc. of the 5 Int. C. Parsons turbine Conf. 2000.
- [ToD99] D. Toma, W. Brandl, U. Köster, Studies on the transient stage of oxidation of VPS and HVOF sprayed MCrAlY coatings, Surface and Coatings Technology 120-121, published by ELSEVIER 1999.
- [ToV98] V.K. Tolpygo and D.R. Clarke, Initiation of oxide scale decohesion and spalling: Microscopy observations and piezospectroscopic strain measurements, Electrochemical society, 98.
- [UuM00] M. Uunonen, P. Kettunen, Development of Diffusion Barriers for the Superalloy Blades of Gas Turbine, Proc. of the 5 Int. C. Parsons turbine Conf. 2000.

- 
- [VeC99] C. Verdy, S. Abboudi, C. Coddet, D. Cornu, J.M. DeMonicault, High Heat Flux Thermal Cycling of FGM Thermal Barrier Coatings using a HVOF Gun, *Materials Science Forum Vols. 308-311 (1999)* pp. 434-441; Trans. Tech. Publications, Switzerland.
- [VHP01] P. Van Houtte, Fast calculation of average Taylor factors and Mandel spins for all possible strain modes, *International Journal of Plasticity* 17, 2001.
- [WaM00] M.E. Walter, B. Eigenmann, The Mechanical Response of Three EB-PVD Thermal Barrier Coating Microstructures, *Materials Science and Engineering A282*, published by ELSEVIER 2000.
- [WeV01] V. Weihnacht, Besonderheiten der mechanischen Eigenschaften und der Mikrostruktur dünner, polykristalliner Kupferschichten, Dissertation der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2001.
- [WoD02] D. Wortman, TBC Application Experience and Directions for 2nd Generation Development, *International Symposium, TURBOMAT, Bonn, June, 2002*.
- [WoD98] D. Wolfe, J. Singh, Functionally gradient ceramic/metallic coatings for gas turbine components by high-energy beams for high-temperature applications, *Journal of Materials Science* 33 (14):3677-3692, July 1998. Kluwer Academic Publishers.
- [WoM89] M.I. Wood, The Mechanical Properties of Coatings and Coated Systems, *Materials Science and Engineering, A121 (1989)*.
- [WrI02] I.G. Wright, B. Pint, A. Haynes, Factors Affecting the Performance of Bond Coatings, *International Symposium, TURBOMAT, Bonn, June, 2002*.
- [WrP97] P.K. Wright, Influence of Cyclic Strain on PVD TBC Life, TBC workshop, Cincinnati, Ohio, 1997.
- [YaN02] N.M. Yanar, G.H. Meier, F.S. Pettit, The influence of platinum on the failure of EB-PVD YSZ TBCs on NiCoCrAlY bond coats, *Scripta Materialia* 46 (2002) 325-330.
- [ZaS96] S.Y. Zamrik, A. Ray, D.A. Koss, Life Prediction of Advanced Materials for Gas Turbine Application, *Proceedings of the Advanced Turbine Systems, Vol III Annual Program Review Meeting, DOE/METC-96/1023-02*.
- [ZhD02] D. Zhu, R.A. Miller, Thermal Conductivity and Sintering Behaviour of Advanced Zirconia Thermal Barrier Coatings, *Proceedings of the 26th Annual International Conference on Advanced Ceramics & Composites, Cocoa Beach, January 2002*.
- [ZhY02] Y.C. Zhou, T. Tonomori, A. Yoshida, L. Liu, G. Bignall, T. Hashida, Fracture characteristics of thermal barrier coatings after tensile and bending tests, *Surface and Coatings Technology* 157 (2002) 118-127.
- [ZhY99] Y.H. Zhang, P.J. Withers, D.M. Knowles, Thermomechanical Fatigue of Coated Superalloy, *proceedings of the Seventh International Fatigue Congress, 8-12 June, 1999*.

- 
- [ZhY99a] Y.H. Zhang, P.J. Withers, M.D. Fox, D.M. Knowles, Damage mechanisms of coated systems under thermomechanical fatigue, *Materials Science and Technology*, Vol. 15, September 1999, p1031-1036.



---

## Lebenslauf

### Persönliche Angaben

Name: Majerus, Patrick  
geboren: 05.05.71 in Wiltz (L)  
Staatsangehörigkeit: luxemburgisch  
Familienstand: ledig  
Eltern: Armand Majerus  
Margot Lentz

### Beruflicher Werdegang

1977-1983 Primärschule der Gemeinde Wahl (L)  
1983-1991 Lycée technique du Nord (Technisches Lyzeum), Wiltz (L)  
1991-1999 Studium an der RWTH Aachen  
10.91-08.95 Grundstudium  
08.95-10.99 Hauptstudium, Vertiefungsrichtung  
Reaktortechnik / Strahlenschutz  
ab 01.11.99 Wissenschaftlicher Mitarbeiter des Forschungszentrums  
Jülich GmbH im Institut für Werkstoffe und Verfahren in  
der Energietechnik (IWV-2)  
04.02-05.02 Einladung des "Centre of Excellence for Advanced  
Materials and Structures" (AMAS), Aufenthalt am "Institute  
of Fundamental Technological Research" (IPPT) in  
Warschau, Polen