

Ein mechanismenbasiertes Konzept zur Bewertung der Strukturintegrität keramischer Multilagen-Wärmedämmschichten

Vom Fachbereich Maschinenbau
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

Marcel Adam, M.Sc.

aus Görlitz

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner
Mitberichterstatter: PD Dr.-Ing. Mathias Galetz

Tag der Einreichung: 11. August 2021
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Oktober 2021

Darmstadt 2021

D17

Adam, Marcel *Ein mechanismenbasiertes Konzept zur Bewertung der Strukturintegrität keramischer Multilagen-Wärmedämmschichten.* Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2021.

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-200576

Veröffentlicht unter CC-BY-NC-ND 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/>

IM AUSLEGEN SEID FRISCH UND MUNTER!
LEGT IHR'S NICHT AUS, SO LEGT WAS UNTER.

JOHANN WOLFGANG VON GOETHE (1749 – 1832)

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Forschungsarbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet und Institut für Werkstoffkunde der Technischen Universität Darmstadt.

Zuallererst möchte ich mich ausdrücklich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner für die Betreuung der Arbeit und für die vielen guten Gespräche, die wertvollen Diskussionen und vor allem sein entgegengebrachtes Vertrauen bedanken, welches das Entstehen dieser Arbeit erst ermöglicht hat.

Mein Dank richtet sich ebenfalls an Herrn PD Dr.-Ing. Mathias Galetz für die Übernahme der Mitberichterstattung und für sein reges Interesse an den Inhalten der Arbeit und den erzielten Forschungsergebnissen.

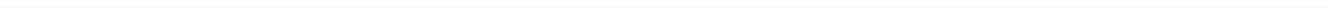
Ein ganz herzliches Dankeschön gilt dem Kompetenzbereich Hochtemperaturwerkstoffe und hier besonders dem Leiter Herrn Dr.-Ing. Christian Kontermann für die einzigartige Begleitung und die wissenschaftliche Förderung in den letzten Jahren sowie die zahlreichen Stunden, in denen wir über das große Ganze und die vielen Details dieser Arbeit diskutiert haben. Unsere Gespräche waren mir Unterstützung und Inspiration zugleich. Ebenso danken möchte ich allen wissenschaftlichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für das gelungene Miteinander, das zu einer herausragenden Arbeitsatmosphäre beigetragen hat. Dem früheren Kompetenzbereichsleiter Herrn Dr.-Ing. Alfred Scholz und meinem ehemaligen Kollegen Herrn Dr.-Ing. Martin Frommherz danke ich für die Initiierung des zugrunde liegenden Forschungsvorhabens und die fachliche Betreuung zu Beginn meiner Zeit am Institut. Gleichfalls geht mein Dank an Herrn Dr.-Ing. Moritz Elsaß, der in den Jahren unserer Bürogemeinschaft immer ein offenes Ohr für Fragen und Ideen hatte. Die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der mechanischen Werkstatt sowie der Prüflabore der Kompetenzbereiche Hochtemperaturwerkstoffe und Bauteilfestigkeit haben mit ihrem Engagement und ihrer Expertise einen wichtigen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet. Dafür möchte ich mich herzlich bedanken.

Ein ausdrückliches Dankeschön gilt Herrn Lukas Deichmann und Herrn Maximilian Bucker, die mir als studentische Hilfskräfte immer eine große Hilfe bei der Vorbereitung und Durchführung des experimentellen Versuchsprogramms waren.

An die Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen (FVV) und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) richtet sich ein großer Dank für die finanzielle Förderung und Begleitung des dieser Arbeit zugrunde liegenden Forschungsvorhabens.

Allen Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses und der Arbeitsgruppe *Wärmedämmschichten* sei für die sehr gute Zusammenarbeit und all die hilfreichen Diskussionen und Rückmeldungen aus Industrie und Forschung gedankt. Herrn Dr. Werner Stamm möchte ich für die Übernahme und Ausführung der Obmann Tätigkeit, allen voran aber für die vielen Gespräche und seine verlässliche Unterstützung danken.

Der größtmögliche Dank gilt meiner Freundin, die das Entstehen dieser Arbeit durch alle Höhen und Tiefen hinweg so geduldig und verständnisvoll begleitete, mir immer den nötigen Rückhalt bot und uns mit unseren zwei Kindern das wertvollste Geschenk überhaupt bereitet hat. Dieses Abenteuer mit euch erlebt haben zu dürfen und unsere gemeinsam geschaffenen Erinnerungen sind mir der größte Lohn.

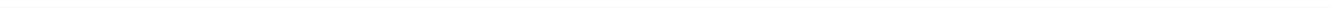


Kurzfassung

Um die Zukunftsfähigkeit von Turbomaschinen als Antriebe für die Luftfahrt und zur flexiblen Bereitstellung elektrischer Energie in kleinen Einheiten und großtechnischen Anlagen zu gewährleisten, werden Konzepte für hocheffiziente und ressourcenschonende Systeme benötigt. Hierbei ist der Hochtemperaturwerkstoffforschung eine besondere Bedeutung beizumessen. Durch die systematische Identifizierung neuartiger Konstruktionsmaterialien und deren Erweiterung zu anwendungsfähigen multifunktionalen Werkstoffsystemen können die bestehenden Einsatzgrenzen der höchstbelasteten Komponenten gesteigert und das Leistungsvermögen ausgeschöpft werden. Auf diesem Weg trägt die Werkstoffkunde einen wesentlichen Teil zur Entwicklung ökologisch nachhaltiger und effizienter Antriebs- und Energiewandlungstechnologien bei. In dieser Forschungsarbeit wird das Potential solcher Werkstoffsysteme in Form von Multilagen-Wärmedämmschichten untersucht. Weiter werden Möglichkeiten aufgezeigt, um derartige Verbundstrukturen so zu konzipieren, dass sie unter dem Aspekt einer weit höheren als der bislang zulässigen Dauereinsatztemperatur dennoch eine hohe Lebensdauer erwarten lassen.

In der industriellen Praxis verwendete Auslegungsansätze für Wärmedämmschichtsysteme beruhen auf einer umfangreichen experimentellen Parameterstudie, aus der nach einer definierten Dauer unter betriebsnaher Beanspruchung die Werkstoffkombinationen ausgewählt werden, deren mikrostrukturelles Erscheinungsbild den geringsten Degradationsgrad aufweist. Eine solche experimentbasierte Auslegungsphilosophie besitzt zwei wesentliche Nachteile: Erstens ist sie mit einem hohen Versuchsaufwand verbunden. Zweitens liefert sie wenig Informationen über die Vorgänge und deren Interaktionen, die während der Hochtemperaturreexposition stattfinden und die Strukturintegrität beeinflussen. Vor diesem Hintergrund wird ein mechanismenbasiertes Bewertungskonzept eingeführt, das es ermöglicht, eine fundierte bruchmechanische Analyse vorzunehmen und die Gebrauchseignung potentieller Werkstoffkombinationen quantitativ zu beurteilen. Der entwickelte Ansatz berücksichtigt die relevanten thermisch aktivierten Prozesse innerhalb des Werkstoffverbunds sowohl temperatur- als auch zeitaufgelöst. In ihm werden die makroskopischen Eigenschaften der Wärmedämmschichten sowie deren Änderungen infolge der Hochtemperaturbeanspruchung auf die mikrostrukturelle Ebene zurückgeführt und beide Skalen derart verknüpft, dass eine Vorhersage effektiver Materialeigenschaften möglich wird. Eine systematische Charakterisierung der untersuchten Multilagen-Wärmedämmschichten bildet das Fundament dieser wirkmechanismenbasierten Modellierung.

Die abschließende Bewertung der Strukturintegrität des vielschichtigen Werkstoffverbunds erfolgt auf numerischem Wege und schließt sämtliche modelltheoretischen Konzepte ein. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Entwicklung lokaler Spannungen und der Risswachstumsanalysen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Schädigungsbefunden. Zugleich liefern sie eine Erklärung für den bisher unverstandenen Mechanismus einer Verschiebung des Versagensortes in Abhängigkeit der thermischen Beanspruchungshistorie. In Bezug auf aktuelle Fragestellungen zum technologischen Potential und den Anwendungsgrenzen der Multilagen-Wärmedämmschichten stellt das entwickelte Bewertungskonzept einen wichtigen Beitrag und die darüber gewonnenen Einsichten in die strukturelle Integrität einen wesentlichen Erkenntnisgewinn dar.

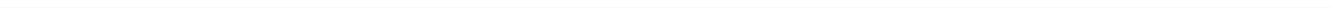


Abstract

In order to ensure the future viability of turbomachinery as propulsion systems for aviation and for the flexible provision of electrical energy in small units and large-scale plants, concepts for highly efficient and resource-saving systems are needed. In this context, a special importance is attached to high-temperature materials research. By systematically identifying novel engineering materials and extending them to form viable multi-functional material systems, the existing application limits of the most highly stressed components can be increased and their performance exploited to the full. In this way, materials science makes a significant contribution to the development of ecologically sustainable and efficient propulsion and energy conversion technologies. The intention of this research work is to investigate the technical potential of such material systems in the form of multilayer thermal barrier coatings. Furthermore, it aims to derive recommendations for designing such composites in a way that they can be expected to have a long service life.

Today's established industrial design approaches for thermal barrier coating systems are based on an extensive experimental parameter study. After a prior defined number of cycles in near-service loading conditions the material combinations whose microstructure exhibits the lowest degradation are selected. This results in two major disadvantages: Firstly, such an experimental design philosophy is associated with high efforts. Secondly, it provides less information about processes and their interactions taking place during high temperature exposure and influencing the structural integrity. Keeping that in mind, a mechanism-based evaluation concept is introduced that enables a well-founded fracture mechanics analysis to be carried out. It is intended to allow a quantitative assessment of the suitability for use of potential material combinations. The developed approach considers the relevant thermally activated processes within the material composite in both: a temperature- and a time-resolved manner. For this, it traces the macroscopic properties of thermal barrier coatings as well as their changes due to high-temperature exposure back to its microstructure. By linking both scales consequently within the entire modeling process, a prediction of effective material properties is enabled. A systematic characterization of the investigated multilayer thermal barrier coatings provides the basis for the mechanism-based approach.

The final evaluation of the structural integrity of the multilayer composites is carried out numerically. They have a focus on the development of local stresses and analyses the crack growth behavior at critical positions. The results are in a very good agreement with experimental findings characterizing the damage behavior. Even more, they provide an explanation for the previously misunderstood failure shifting mechanism depending on the thermal stress history. With regard to open questions on the technical potential and the application limits of multilayer thermal barrier coatings, the developed evaluation concept represents an important contribution. The insights into the structural integrity kept by the approach represent a significant gain in knowledge.



| | |
|---|-----------|
| Nomenklatur | V |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Stand des Wissens | 5 |
| 2.1 Konventionelle Werkstoffsysteme für hochtemperaturbeanspruchte Gasturbinen- und Flugtriebwerkskomponenten | 5 |
| 2.1.1 Grundwerkstoff | 5 |
| 2.1.2 Korrosions- und Oxidationsschutzschichten | 6 |
| 2.1.3 Thermisch gewachsene Oxidschicht | 7 |
| 2.1.4 Keramische Wärmedämmschichten | 7 |
| 2.1.5 Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid als State-of-the-Art | 8 |
| 2.2 Werkstofftechnische Konzepte zur Steigerung der thermischen Beanspruchbarkeit | 9 |
| 2.2.1 Neue Werkstoffe und -klassen | 9 |
| 2.2.2 Neue Schichtarchitekturen | 10 |
| 2.2.3 Alternative Herstellungsverfahren | 13 |
| 2.3 Schädigung keramischer Wärmedämmschichten | 14 |
| 2.3.1 Übersicht beanspruchungs- und geometrieabhängiger Schädigungsmechanismen . | 15 |
| 2.3.2 Delamination | 17 |
| 2.3.3 Delamination bei quasistationärer Abkühlung eines homogenen Temperaturfelds . | 20 |
| 2.3.4 Delamination getrieben durch Temperaturgradienten | 21 |
| 2.3.5 Wölben einer dünnen Schicht | 23 |
| 2.3.6 Spallation | 24 |
| 2.4 Lebensdauervorhersage und -bewertung | 24 |
| 2.4.1 Konzept des kritischen Oxidwachstums | 24 |
| 2.4.2 Konzept der kritischen Dehnung | 25 |
| 2.4.3 Konzept der kritischen Energiefreisetzungsrate | 27 |
| 3 Problemstellung und Zielsetzung | 29 |
| 3.1 Wissenschaftliche Problemstellung | 29 |
| 3.2 Ziele der Arbeit und Lösungsstrategie | 31 |
| 4 Eigenschaftsprofil der Werkstoffsysteme im Ausgangszustand | 33 |
| 4.1 Architektur der Wärmedämmschichtsysteme | 33 |
| 4.2 Metallische Verbundwerkstoffe | 34 |
| 4.3 Theoretische Grundlagen der Charakterisierung multimodaler Porensysteme | 35 |
| 4.4 Strukturanalyse der Multilagen-TBCs | 37 |
| 4.5 Kapitelzusammenfassung | 39 |
| 5 Ermittlung, Bewertung und Modellierung des Hochtemperaturverhaltens | 41 |
| 5.1 Beschreibung des mechanischen und thermalen Werkstoffverhaltens | 41 |
| 5.1.1 Metallische Verbundwerkstoffe und Oxidschicht | 41 |
| 5.1.2 Keramische Verbundwerkstoffe | 44 |
| 5.2 Grundlagen thermisch aktivierter Prozesse in Wärmedämmschichtsystemen | 47 |
| 5.2.1 Oxidation der Haftvermittlerschicht und deren modellhafte Beschreibung | 47 |
| 5.2.2 Festphasensintern keramischer Komponenten | 49 |
| 5.2.3 Interdiffusion im Werkstoffverbund | 50 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.3 | Oxidationsversuche an einer CoNiCrAlY-Legierung | 51 |
| 5.3.1 | Experimentelles Vorgehen | 52 |
| 5.3.2 | Modellierung des Oxidwachstums | 52 |
| 5.4 | Sintern der keramischen Deckschicht | 55 |
| 5.5 | Interdiffusion an der keramischen Bi-Materialgrenzfläche | 57 |
| 5.6 | Kapitelzusammenfassung | 58 |
| 6 | Wirkmechanismenbasiertes, mikromechanisches Modell zur Ableitung makroskopischer Werkstoffkennwerte unter Berücksichtigung des Festphasensinterns | 61 |
| 6.1 | Grundverständnis zur Thematik effektiver Materialeigenschaften poröser Wärmedämmschichten | 62 |
| 6.1.1 | Elastizitätsmodul | 62 |
| 6.1.2 | Skalenverknüpfende Beschreibung | 64 |
| 6.1.3 | Querkontraktionszahl | 65 |
| 6.1.4 | Wärmeleitfähigkeit | 67 |
| 6.2 | Übertragung auf plasmagespritzte Wärmedämmschichten | 70 |
| 6.2.1 | Modellierung und Bewertung der effektiven Steifigkeit gesinterter TBCs unter Erwartung einer Restporosität | 70 |
| 6.2.2 | Temperaturbezogene Inter- und Extrapolation | 76 |
| 6.2.3 | Ableitung von Steifigkeitskennfeldern | 78 |
| 6.2.4 | Approximation einer effektiven Querkontraktionszahl | 79 |
| 6.2.5 | Approximation einer effektiven Wärmeleitfähigkeit | 83 |
| 6.3 | Kapitelzusammenfassung | 87 |
| 7 | Vergleichende Betrachtungen zwischen dem beobachteten Schädigungsverhalten mehrlagiger Wärmedämmschichten und der analytischen Bruchmechanik | 89 |
| 7.1 | Einfluss des Sinterns auf die mechanische Fehlpassung in kombinierten GZO-YSZ-Wärmedämmschichten | 89 |
| 7.2 | Einfluss der TBC-Architektur auf das Phänomen der Randdelamination im Wärmedämmschichtverbund | 91 |
| 7.3 | Einfluss der Proben- bzw. Bauteilgeometrie auf die örtliche Beanspruchung | 92 |
| 7.3.1 | Spannungsentwicklung in gesinterten Multilagen-TBCs bei gekrümmten Grenzflächen | 92 |
| 7.3.2 | Stufenweises Versagen unter Druck stehender Multilagen-TBCs | 94 |
| 7.4 | Risswachstum in Multilagen-TBCs unter Temperaturwechselbeanspruchung | 96 |
| 7.4.1 | Größenordnung makroskopischer Delaminationsrisse | 96 |
| 7.4.2 | Ableitung zyklischer Risswachstumsraten | 97 |
| 7.5 | Kapitelzusammenfassung | 98 |
| 8 | Numerische Untersuchungen zur Beanspruchung des keramischen Werkstoffverbunds und der lokalen Schädigungsentwicklung unter Hochtemperaturbelastung | 99 |
| 8.1 | Finite-Element-Modell | 99 |
| 8.2 | Linear-elastische Beanspruchungsanalyse | 100 |
| 8.2.1 | Einfluss des Festphasensinterns | 101 |
| 8.2.2 | Einfluss der keramischen Bi-Materialkombination | 104 |
| 8.2.3 | Einfluss der Phasenverschiebung zwischen GZO- und YSZ-Rauheitsprofilen | 104 |
| 8.2.4 | Einfluss des Schichtdickenverhältnisses GZO zu YSZ | 106 |
| 8.2.5 | Einfluss der Grenzflächenrauheit | 107 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 8.3 | Schädigungsanalyse unter Berücksichtigung des temperatur-, zeit und spannungsabhängigen Materialverhaltens im Werkstoffverbund | 110 |
| 8.3.1 | Lastfall und Implementierung des Risswachstums | 110 |
| 8.3.2 | Gegenüberstellung potentieller Schädigungslokalisationen | 111 |
| 8.3.3 | Transition des potentiellen Versagensortes | 113 |
| 8.4 | Kapitelzusammenfassung | 114 |
| 9 | Zusammenfassung | 115 |
| 10 | Ausblick | 119 |
| | Literaturverzeichnis | 121 |
| | Abbildungsverzeichnis | 135 |
| | Tabellenverzeichnis | 141 |
| A | Übersicht der Literatur über Multilagen-Wärmedämmschichten | 143 |
| B | Überlegungen zur Auslegung einer GZO-YSZ-Wärmedämmschicht | 145 |
| C | Aufbereitung der Rohdaten zur Bewertung der Defektgrößenverteilungen | 147 |
| D | Übersicht gebräuchlicher Oxidationsmodelle für Haftvermittlerschichten | 149 |
| E | Berechnung thermischer Spannungen in Hohlzylindern | 151 |
| F | Methodik zur bildbasierten Grenzflächenanalyse | 153 |
| F.1 | Grundlagen zur Beschreibung von Oberflächen über Profilkenngrößen | 153 |
| F.1.1 | Ermittlung von Rauheitsprofilen | 154 |
| F.1.2 | Profilfilterung | 155 |
| F.2 | Methodisches Vorgehen zur bildanalytischen Grenzflächenextraktion | 156 |
| F.3 | Abstraktion der Bi-Materialgrenzflächen | 159 |



Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

| | |
|-----------|--|
| <i>A</i> | Fläche, Geschwindigkeitskonstante des Oxidwachstums, Amplitude |
| <i>a</i> | Risslänge, Halbachse bei ellipsoiden Defekten |
| <i>C</i> | Integrationskonstante |
| <i>c</i> | Defektgröße |
| <i>d</i> | Tiefe, Differentiation |
| <i>E</i> | Elastizitätsmodul |
| <i>f</i> | Formfaktor der Rissgeometrie, Schädigungsparameter |
| <i>G</i> | Energiefreisetzungsrage |
| <i>H</i> | HOLLOMON-JAFFE-Parameter |
| <i>h</i> | Höhe, Dicke |
| <i>i</i> | Zählvariable, Imaginäre Zahl |
| <i>K</i> | Spannungsintensitätsfaktor |
| <i>k</i> | Konstante |
| <i>m</i> | Zeitexponent der NORTON-BAILEY-Kriechgleichung |
| <i>N</i> | Anzahl der Temperaturzyklen / Lastwechsel |
| <i>n</i> | Spannungsexponent der NORTON-BAILEY-Kriechgleichung, Oxidwachstumsexponent, Sinterexponent |
| <i>Q</i> | Scheinbare Aktivierungsenergie |
| \dot{q} | Wärmestromdichte |
| <i>R</i> | Universelle Gaskonstante, Rauheit |
| <i>r</i> | Radius, Radialkoordinate im zylindrischen Koordinatensystem |
| <i>T</i> | Temperatur |
| <i>t</i> | Zeit |
| <i>u</i> | Verschiebung |
| <i>V</i> | Volumen |
| <i>x</i> | Koordinate im kartesischen Koordinatensystem, Laufvariable |
| <i>y</i> | Koordinate im kartesischen Koordinatensystem |
| <i>z</i> | Koordinate im kartesischen und zylindrischen Koordinatensystem |

Griechische Buchstaben

| | |
|---------------|--|
| α | Thermischer Ausdehnungskoeffizient, Erster DUNDUR's Parameter, Rissdichte |
| β | Zweiter DUNDUR's Parameter, Temperatur-Zeitparameter (erweiterter Arrheniusansatz) |
| Δ | Differenz |
| ε | Dehnung |
| ϵ | Elastische Fehlpassung |
| η | Wirkungsgrad, Kombinierender Faktor der mechanischen Eigenschaften |
| ϑ | Dimensionslose thermische Fehlpassung (<i>Cooling Parameter</i>) |
| λ | Wärmeleitfähigkeit, Wellenlänge |
| μ | Schubmodul |
| ν | Querkontraktionszahl |
| π | Kreiszahl |
| ρ | Dichte, Defektdichte |
| σ | Normalspannung |
| τ | Schubspannung |
| ϕ | Porosität |
| φ | Azimut im zylindrischen Koordinatensystem |
| χ | Skalierungsfaktor |
| ψ | Phasenwinkel |
| Ω | Elastische Dehnungsenergie |
| ω | Elastische Dehnungsenergie-dichte, Kombinierender Faktor der Defektgeometrie |

Sub- und Superskripte

| | |
|----------|---|
| 0 | Referenzwert, Ausgangsgröße |
| 1 | den Grundwerkstoff bezeichnend |
| 2 | die Schicht bezeichnend |
| ∞ | Theoretischer Endwert, Fernfeldgröße |
| I | Rissöffnungsmodus I |
| II | Rissöffnungsmodus II |
| | lateral, in der Schichtebene |
| \perp | normal, senkrecht zur Schichtebene |
| c | Kritische Größe |
| cr | dem Kriechen (<i>Creep</i>) zugeordnet |
| cum | Kumulierter Wert |
| D | die DUNDUR's Parameter kennzeichnend |
| eq | Äquivalente Größe |
| i | Laufindex |
| max | Maximum |
| min | Minimum |
| ox | der Oxidation zugeordnet |
| p | den porösen Werkstoff bezeichnend |
| RT | Wert bei Raumtemperatur |
| S | die freie Oberfläche der Deckschicht bezeichnend |
| s | die Matrixphase eines Werkstoffes (Feststoff) bezeichnend |
| sint | dem Sintern zugeordnet |
| tot | Totale Größe |

Abkürzungen

| | |
|--------|---|
| APS | Atmosphärisches Plasmaspritzen (<i>Atmospheric Plasma Spray</i>) |
| BC | Haftvermittlerschicht (<i>Bond Coat</i>) |
| CMAS | Calcium-Magnesium-Alumina-Silikate |
| DVC | Hohe Vertikalrissdichte (<i>Dense Vertically Cracked</i>) |
| EB-PVD | Physikalische Gasphasenabscheidung mit Elektronenstrahlverdampfung (<i>Electron Beam Physical Vapor Deposition</i>) |
| ESZ | Ebener Spannungszustand |
| EVZ | Ebener Verzerrungszustand |
| FCT | Thermozyklische Auslagerungsversuche (<i>Furnace Cycling Test</i>) |
| GZO | Gadoliniumzirkonat |
| HP | Hohe Porosität (<i>High Porosity</i>) |
| HT | Hochtemperatur |
| JETS | Thermoschock-Tests (<i>Jet Engine Thermal Shock</i>) |
| LP | Niedrige Porosität (<i>Low Porosity</i>) |
| LZO | Lanthanzirkonat |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| SPS | Suspensions-Plasmaspritzen (<i>Suspension Plasma Spray</i>) |
| SPPS | <i>Solution Precursor Plasma Spray</i> |
| SSR | Summe der quadrierten Residuen (<i>Sum of Squared Residuals</i>) |
| TBC | Wärmedämmschicht (<i>Thermal Barrier Coating</i>) |
| TC | Deckschicht (<i>Top Coat</i>) |
| TGO | Thermisch gewachsenes Oxid (<i>Thermally Grown Oxide</i>) |
| TMF | Thermomechanische Ermüdung (<i>Thermo Mechanical Fatigue</i>) |
| YSZ | Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid |



1 Einleitung

Mit ihren unabhängig voneinander entwickelten Antriebsmaschinen für Flugzeuge legten JOHANN PABST VON OHAIN und FRANK WHITTLE in den 1930er Jahren den Grundstein für die heute weitverbreiteten Gasturbinen. Seither hat sich ihr Einsatzspektrum über die Vortriebserzeugung für Luftfahrzeuge hinweg enorm erweitert. Im Rahmen der großtechnischen Bereitstellung elektrischer Energie werden Gasturbinen in kombinierten Gas- und Dampfturbinenanlagen (GuD) verwendet. Daneben existieren mit den Aeroderivaten aus Fluggasturbinen abgeleitete und auf das Kerntriebwerk (engl. *Core Engine*) reduzierte stationäre Gasturbinen. Diese werden zum Beispiel von lokalen Energieversorgungsunternehmen installiert, um eine Spitzenlastabdeckung zu ermöglichen. Im maritimen Sektor finden sie überdies Anwendung als Schiffsantriebe. Abbildung 1.1 veranschaulicht die prinzipielle Bauweise der axialdurchströmten Turbomaschinen.

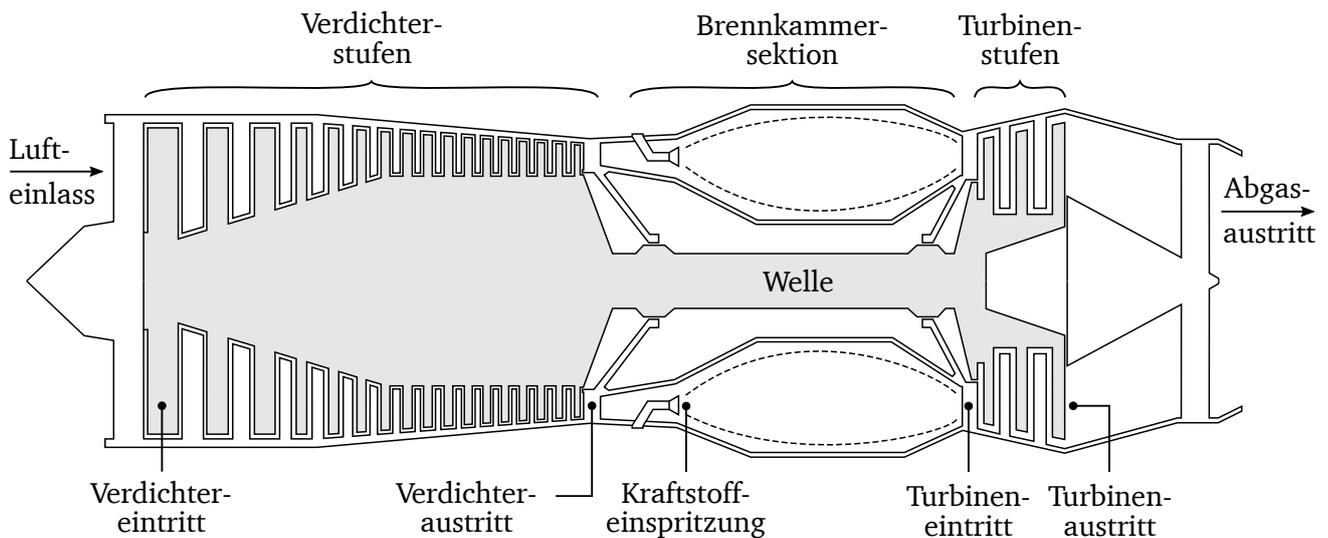


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung einer Gasturbine in der Ausführung als Flugtriebwerk.

Notwendigkeit zur Steigerung der ökologischen und thermischen Effizienz

Seit ihrer Einführung werden Gasturbinen und ihre Komponenten stetig weiterentwickelt und den wachsenden Anforderungen und Einsatzszenarien angepasst. Die durch die Europäische Kommission festgeschriebenen Ziele des FLIGHTPATH 2050 [1] sehen vor, dass die im Jahr 2050 nach dem dann geltenden Stand der Technik verfügbaren Luftfahrzeuge im Vergleich zum Jahr 2000 um 75 % geringere CO₂ und um 90 % reduzierte NO_x Emissionen aufweisen sollen. Im Bereich der stationären Gasturbinen sorgt das Bestreben zur Realisierung einer flexiblen Betriebsweise für die Forderung nach gesteigerter Zyklierfähigkeit der Hochtemperaturkomponenten. Die technische Umsetzung dieser Rahmenbedingungen in Verbindung mit den branchenübergreifenden Bestrebungen nach einem wirtschaftlichen Einsatz erfolgen in erster Linie durch eine Steigerung der Effizienz. Die Beurteilung derselben beruht auf dem Vergleich des realen Wirkungsgrads mit dem physikalisch maximal möglichen thermischen Wirkungsgrad.

Vergleichsprozess

Als thermodynamischer Vergleichsprozess für Gasturbinen dient der offene JOULE- oder BRAYTON-Prozess. Wie Abbildung 1.2 (a) zeigt, handelt es sich hierbei um einen Vorgang der sich aus wechselnden isentropen und isobaren Zustandsänderungen zusammensetzt. Beginnend mit der isentropen Kompression der einströmenden Luft im Verdichter (1 → 2), folgt die isobare Wärmezufuhr in der Brennkammer (2 → 3). Im Zustand 3 tritt das Heißgas in die Turbine ein und wird dort isentrop auf Umgebungsdruck expan-

diert (3 → 4). Die anschließende isobare Wärmeabfuhr geschieht über die Mischung des Abgases mit der Umgebungsluft (4 → 1). Es handelt sich um einen offenen Kreisprozess, weil das Schließen nicht innerhalb der Gasturbine vonstattengeht, sondern über die Interaktion mit der Atmosphäre.

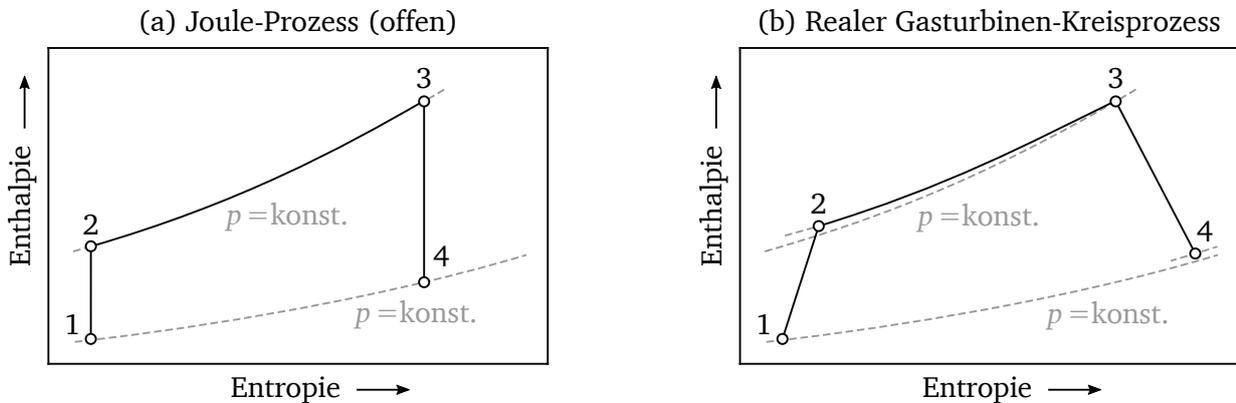


Abbildung 1.2: Vergleich zwischen (a) offenem Joule-Prozess und (b) realem Gasturbinen-Kreisprozess.

Verlustmechanismen und realer Wirkungsgrad

In der realen Gasturbine treten eine Reihe von Verlustmechanismen auf, wodurch die Zustandsänderungen keineswegs ideal verlaufen und die dafür sorgen, dass die Reversibilität des Kreisprozesses verloren geht (vgl. Abbildung 1.2 (b)). Das beginnt im Verdichter bereits mit einem Druckverlust am Eintritt und setzt sich bei den Wärmeverlusten über die Gehäusewand an die Umgebung fort. Dazu kommt, dass ein Teil des Luftmassenstroms zur Kühlung von Brennkammer- und Turbinenbauteilen abgezapft wird. Der Verbrennungsvorgang ist ebenfalls druckverlustbehaftet. Um im Zustand 3 dennoch den gewünschten Turbineneintrittsdruck zu erzielen, muss die vorgeschaltete Kompression auf ein höheres Niveau erfolgen. Die Expansion in der Turbine ist begleitet von Mischungs- und strömungsmechanischen Verlusten durch die Beimengung der Verdichterpflucht sowie Wärmeverlusten über Rotor- und Statorbauteile an die Umgebung. All das führt dazu, dass der thermische Wirkungsgrad des realen Prozesses in Gleichung (1) neben dem Verdichtungsverhältnis $\pi = p_2/p_1$ und dem Isentropenexponenten κ von den Komponentenwirkungsgraden von Verdichter $\eta_{s,V}$ und Turbine $\eta_{s,T}$ beeinflusst wird.

$$\eta_{th} = \frac{\frac{T_3}{T_1} \eta_{s,V} \eta_{s,T} - \pi^m}{\left(\frac{T_3}{T_1} \eta_{s,V} - \pi^m\right) + (1 - \eta_{s,V})} \frac{\pi^m - 1}{\pi^m}, \quad m = \frac{\kappa - 1}{\kappa} \quad (1)$$

Zusätzlich kommen mit der unteren und der oberen Prozesstemperatur zwei weitere Einflussfaktoren hinzu. Insbesondere die Turbineneintrittstemperatur T_3 spielt eine wichtige Rolle.

Maßnahmen zur Steigerung der Effizienz und technische Umsetzung

Abbildung 1.3 (a) veranschaulicht die Abhängigkeit des thermischen Wirkungsgrads und der spezifischen Abgabeleistung von der Temperatur am Turbineneintritt und dem Verdichtungsverhältnis. Eine Erhöhung von T_3 wirkt sich positiv auf beide Parameter aus. Insbesondere die Leistungsausbeute wird deutlich gesteigert. Proportional zur Eintrittstemperatur steigt die Gastemperatur am Turbinenausritt an, siehe Abbildung 1.3 (b). Das führt letztlich dazu, dass nicht mehr nur die Komponenten in den ersten Turbinenstufen besonders heißgasbeaufschlagt werden. Die hinteren Bereiche erfahren eine signifikant höhere thermische Belastung, wodurch der Hochtemperaturschutz an dieser Stelle eine wesentlich größere Bedeutung beim Komponentendesign bekommt.

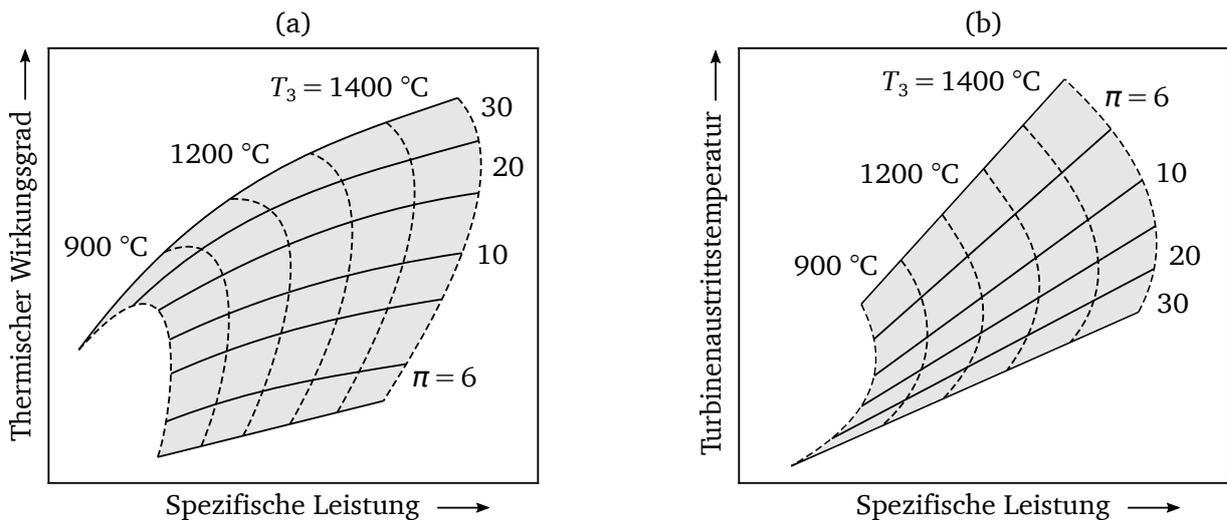


Abbildung 1.3: Einfluss von Verdichtungsverhältnis und Turbineneintrittstemperatur auf (a) den thermischen Wirkungsgrad und (b) die Turbinenaustrittstemperatur aufgetragen über der spezifischen Leistung im Joule-Prozess (adaptiert von [2]).

Für die heißgasbeaufschlagten Baugruppen Brennkammer und Turbine ist eine Effizienzsteigerung aus strukturmechanischer Sicht zum Beispiel über eine Reduzierung der Leermasse realisierbar – hier insbesondere der nicht-strukturtragenden Bauteile sowie der parasitären Masse insgesamt. Zur notwendigen Erhöhung der zulässigen Gastemperaturen sind wirkungsvolle Konzepte zur Komponentenkühlung und der Einsatz temperaturbeständigerer Materialien erforderlich. Das Aufbringen von Wärmedämmschichten in Verbindung mit Filmkühltechniken hat sich bereits Mitte der 1980er Jahre etabliert. Ziel ist es, Bauteile vor unzulässigen thermischen Belastungen zu schützen. Abbildung 1.4 verdeutlicht den positiven Effekt auf die hiernach realisierbare Erhöhung der zulässigen Heißgastemperatur.

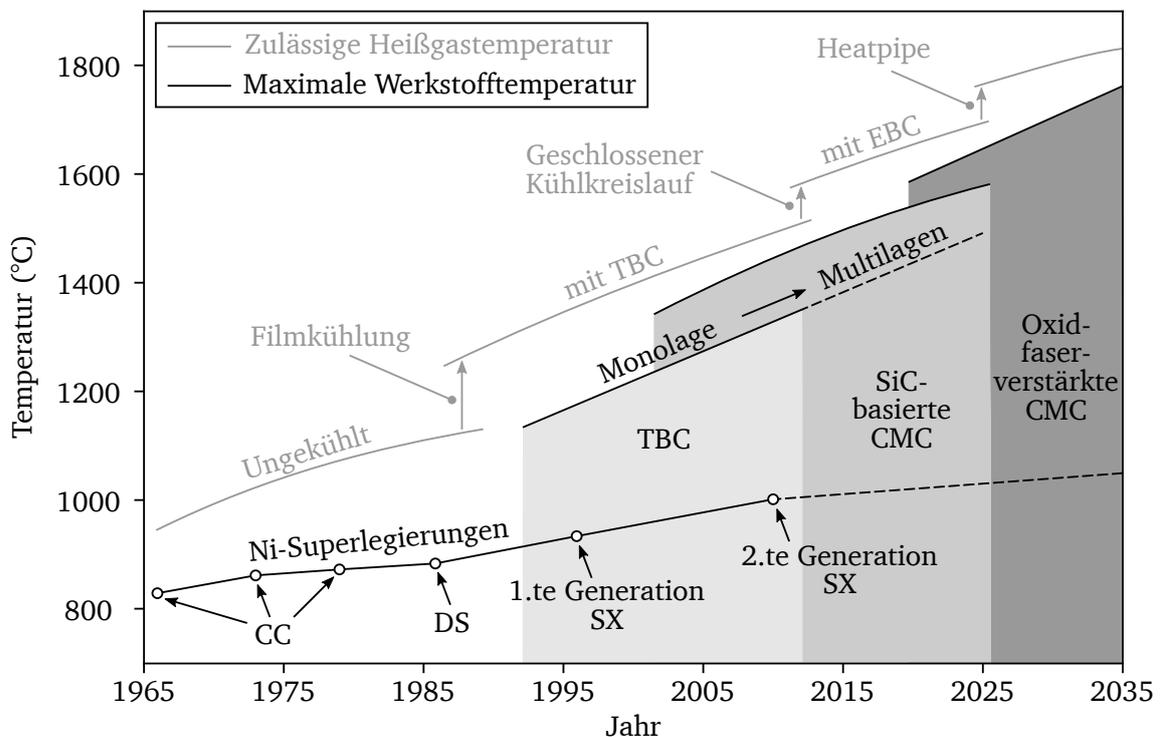


Abbildung 1.4: Historische und prognostizierte Entwicklung der für Flugtriebwerke und Gasturbinen relevanten Hochtemperaturwerkstoffe und Kühlkonzepte (adaptiert von [3], [4]).

Zugeschnitten auf den jeweiligen Anwendungsfall entstehen komplexe Schichtverbundsysteme. Deren strukturelle Integrität wird von der Materialauswahl, dem Design von Bauteil und Werkstoffverbund sowie den einzelnen Fertigungsprozessen beeinflusst. Geeignete werkstofftechnische Maßnahmen zur Erhöhung der Temperaturbeständigkeit der beschichteten Komponenten beruhen auf der Verwendung neuartiger Werkstoffklassen, z. B. Keramik-Matrix-Verbundwerkstoffe (CMC), und einer beanspruchungsgerechten Auslegung der Schichtarchitektur als keramische Multilagensysteme sowie der anwendungsspezifischen Optimierung der Mikrostruktur durch alternative Herstellungsverfahren. Ihre praktische Anwendung finden Multilagen-Wärmedämmschichten im Bereich des Brennkammeraustritts moderner Großgasturbinen. In dieser Sektion können die heißgasseitigen Oberflächentemperaturen dort verbauter Komponenten 1500 °C erreichen.

Grundsätzliches zum Aufbau der Arbeit

Der Aufbau der vorliegenden Arbeit ist derart strukturiert, dass die dem allgemeinen Stand des Wissens nachfolgenden Kapitel in drei Abschnitte untergliedert sind. Der erste Abschnitt vermittelt die notwendigen Grundlagen und einen auf den spezifischen Inhalt des Kapitels konzentrierten Stand des Wissens und der Forschung. Im zweiten Teil folgt die Übertragung auf Multilagen-Wärmedämmschichten und deren Analyse. Den Abschluss bildet eine Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse und deren Einordnung in das Gesamtkonzept. Im gesamten Dokument finden sich an verschiedenen Stellen besonders hervorgehobene Passagen:

Innerhalb solcher Absätze wird das vormals Erläuterte in Bezug zu den Zielsetzungen dieser Arbeit gesetzt, aus Sicht des Autors kommentiert und hinsichtlich etwaiger Einschränkungen begutachtet sowie auf wichtige und im weiteren Verlauf zu berücksichtigende Erkenntnisse zusammengefasst.

2 Stand des Wissens

Das Lastenheft der besonders heißgasbeaufschlagten Bauteile (z. B. Brennkammer, Turbinenlauf und -leitschaufeln) in Gasturbinen und Flugtriebwerken ist umfangreich und entspringt den unterschiedlichsten Disziplinen. Das Erfüllen mannigfaltiger Funktionalitäten bei gleichzeitiger Erreichung einer möglichst hohen Lebensdauer unter Hochtemperaturbedingungen, die wirtschaftliche Herstellbarkeit und eine gewisse Reparaturfähigkeit, um nur einige Punkte zu nennen, führt im Allgemeinen dazu, jene Komponenten werkstoffseitig als multifunktionale Strukturen zu konzipieren. Das trifft auf den in Abbildung 2.1 gezeigten Werkstoffverbund in besonderem Maße zu.

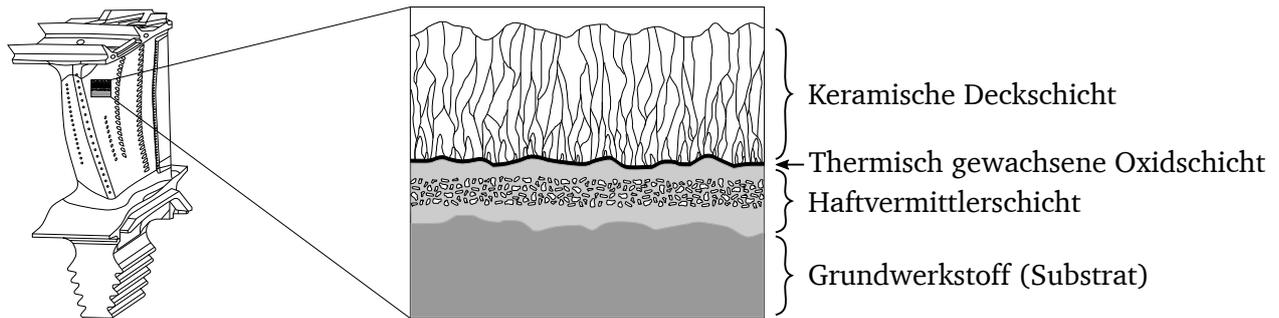


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Hochdruckturbinenschaufel und grundsätzlicher Aufbau eines Wärmedämmschichtsystems, wie es typischerweise für solche Komponenten verwendet wird.

Ein solches Wärmedämmschichtsystem (WDSS oder TBC-System, engl. *Thermal Barrier Coating System*) vereint als Schichtverbund gänzlich unterschiedliche und für die jeweilige Funktion optimierte Werkstoffe miteinander. Unabhängig von konkreten Materialkombinationen handelt es sich in der einfachsten Form um ein vierlagiges Laminat bestehend aus:

- Grundwerkstoff, auch Substrat (BM, engl. *Base Material*),
- Haftvermittlerschicht (HVS oder BC, engl. *Bond Coat*),
- thermisch gewachsener Oxidschicht (TGO, engl. *Thermally Grown Oxide*) und
- keramischer Deckschicht (TC, engl. *Top Coat*).

Die Komplexität wird durch die Werkstoffauswahl, den Grad der Mehrlagigkeit, die Herstellungsrouten sowie die Wahl der Prozessparameter zusätzlich erhöht.

2.1 Konventionelle Werkstoffsysteme für hochtemperaturbeanspruchte Gasturbinen- und Flugtriebwerkskomponenten

Dieser Abschnitt fasst die Grundzüge konventioneller Wärmedämmschichtsysteme zusammen. Er gibt einen allgemeinen Überblick über die gängigen metallischen und keramischen Materialien, aus denen der Schichtverbund aufgebaut wird und beschreibt deren prinzipielles Eigenschaftsprofil.

2.1.1 Grundwerkstoff

Der Grundwerkstoff bildet den lasttragenden Teil des TBC-Systems. Er wird im strukturmechanischen Designprozess so ausgelegt, dass die aus dem Betrieb resultierenden mechanischen Bauteilbeanspruchungen über die gesamte Komponentenlebensdauer ausschließlich über ihn getragen werden können. Zurzeit gelten nickelbasierte Legierungen als diejenigen Konstruktionswerkstoffe, welche die hohen me-

chanischen und thermischen Belastungen, sowie die korrosiven und oxidativen Einflüsse in Brennkammer und Turbine am besten tolerieren. Dennoch stoßen auch diese Materialien ab einer Dauereinsatztemperatur von ca. 1050 °C an ihre Grenzen und verlieren darüber hinaus rapide an Festigkeit. Deswegen müssen degradationsfördernde Gefügeveränderungen durch geeignete Schutzmaßnahmen vermieden, zumindest verlangsamt werden. Ein Beispiel für einen solchen Prozess, der unter dem Einfluss der Hochtemperatur auftritt, ist die Verarmung der festigkeitssteigernden γ' -Ausscheidungen infolge oxidativer Beanspruchung. Diesem wirkt man durch die Applikation einer metallischen Korrosions- und Oxidationsschutzschicht, auch als Haftvermittlerschicht bezeichnet, entgegen.

2.1.2 Korrosions- und Oxidationsschutzschichten

Die Hauptaufgabe der Haftvermittlerschicht liegt in der Bereitstellung eines ausreichend großen Aluminiumreservoirs zum Schutz des Grundwerkstoffes vor korrosiver und oxidativer Degradation. Durch die hohe chemische Interaktion ist die Auswahl von Schichttyp und -legierung immer auch an die Beschaffenheit und Bestandteile des Grundwerkstoffes geknüpft. Unterschieden werden sie im Wesentlichen in (1) Diffusionsschichten auf Nickelaluminidbasis (β -NiAl) oder Platinaluminide (PtAl) und (2) MCrAlY-Auflageschichten. Erstere enthalten bis zu 30 Gewichtsprozent (wt.%) Aluminium. Der Al-Gehalt in MCrAlY-Legierungen beträgt meist 10 – 12 wt.%. Auflageschichten dieses Typs bestehen üblicherweise aus vier oder mehr Legierungsbestandteilen. Sie werden in ihrer Zusammensetzung dem Grundwerkstoff, der Einsatzumgebung und den erwarteten Degradationsmechanismen angepasst. Je nach Anwendungsfall sind entsprechende Legierungen auf Basis von Kobalt (Co), Nickel (Ni) oder Eisen (Fe) sowie deren Kombinationen verfügbar. Diese führen primär zu einer höheren Resistenz gegen Oxidation oder Heißgaskorrosion. Die Hochtemperaturlegierungen erreichen ihre Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluss der stark oxidierenden und korrosiven Umgebung durch Bildung einer passivierend wirkenden, dünnen Oxidschicht. Für das Oxid ergeben sich damit wesentliche Anforderungen an die Beschaffenheit [5, 6]:

- thermodynamisch stabil
- langsam und dicht wachsend
- homogen
- festhaftend

Bei der Legierungsauswahl ist außerdem auf eine möglichst geringe Interdiffusion chemischer Elemente zwischen Grundwerkstoff und metallischer Schutzschicht zu achten. Aluminiumoxid, insbesondere α -Al₂O₃, ist für seine langsame Wachstumskinetik und hohe thermodynamische Stabilität bekannt. Der wachstumsbestimmende Faktor dieser Schichten ist weniger die einwärtsgerichtete Sauerstoffdiffusion. Vielmehr wirkt hier die nach außen gerichtete Diffusion des Metalls aus der Haftvermittlerschicht [7]. Deswegen haben sich vornehmlich aluminiumoxidbildende Legierungen als Oxidationsschutzschichten etabliert. Durch die Zugabe von Chrom (Cr) und Yttrium (Y) lässt sich das Eigenschaftsprofil weiter optimieren. So verbessert Yttrium zum einen das Oxidationsverhalten und unterstützt zum anderen das Haftungsvermögen der Aluminiumoxidschichten. Chrom erhöht im Allgemeinen die Heißgaskorrosionsbeständigkeit und sorgt zugleich dafür, dass der notwendige Aluminiumanteil reduziert werden kann. Allerdings befördert ein hoher Cr-Anteil in Verbindung mit dem verminderten Al-Gehalt die frühzeitige Bildung von Chromspinellen. Dies führt unter oxidationsfördernden Umgebungsbedingungen mit Temperaturen > 950 °C zu erheblichen Lebensdauereinbußen.

Der festigkeitsmindernde Aspekt der Aluminiumanreicherung wird im Turbomaschinen-Designprozess derart berücksichtigt, dass solche Schichten als reine Schutzschichten und ohne strukturtragende Funktion ausgelegt werden. Dennoch birgt die fortschreitende Oxidation durch Veränderung des lokalen, rauheitsbeeinflussten Beanspruchungsniveaus in der grenzflächennahen Umgebung ein ernstzunehmendes

Schädigungspotential für das gesamte Werkstoffsystem. In welchem Maße die mit der Oberflächenoxidation und der Interdiffusion mit dem Grundwerkstoff einhergehenden Phasenumwandlungen in der Haftvermittlerschicht die Strukturintegrität des Gesamtverbundes mindern, ist den Erkenntnissen des Autors nach bisher nicht explizit untersucht worden. Lokal aufgelöste Nanoindentierungen von RABE [8] an CoNiCrAlY-Schichten im Ausgangszustand und nach Oxidation bei 1150 °C über 216 h legen nahe, dass die mechanischen Eigenschaften insgesamt sehr wenig von der Auslagerung beeinflusst werden. Bei nahezu vollständiger Auflösung der aluminiumreichen β -Ausscheidungen ändern sich weder Elastizität noch Streckgrenze merklich.

2.1.3 Thermisch gewachsene Oxidschicht

Das in Abbildung 2.1 dargestellte thermisch gewachsene Oxid (TGO) nimmt eine besondere Rolle im Werkstoffverbund ein, da es zunächst kein Bestandteil eines originären TBC-Systems ist und sich erst infolge der Hochtemperatureinwirkung auf der Oberfläche der Haftvermittlerschicht bildet. Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, reduziert die dichte Struktur des α -Al₂O₃ die Diffusion der Sauerstoffionen über die TGO an die Haftvermittlerschicht und verlangsamt das weitere Oxidwachstum. Dieser Punkt ist deshalb von besonderer Bedeutung, da die keramische Deckschicht hochgradig sauerstoffdurchlässig ist und damit selbst nicht als Diffusionsbarriere fungieren kann. Ein weiterer wichtiger Aspekt beim Design der HVS-Legierung ist die Haftfestigkeit des Oxids. Neben den bereits bekannten Elementen Cr und Y fördern geringe Anteile von Cerium (Ce), Hafnium (Hf) und Lanthan (La) das Haftungsvermögen [9, 10].

2.1.4 Keramische Wärmedämmschichten

Viele der Gasturbinenkomponenten, die mit TBC-Systemen beschichtet sind, werden für sehr lange Betriebsdauern ausgelegt, ohne dass in der Zwischenzeit ein Austausch der Bauteile im Rahmen einer regulären Wartung vorgesehen ist [11]. Daraus folgen konkrete Anforderungen an die strukturelle Beschaffenheit des Werkstoffverbunds, sowie die notwendigen thermischen und mechanischen Eigenschaften der einzelnen Materialien:

Angepasster thermischer Ausdehnungskoeffizient: Um die thermische Fehlpassung zwischen den Verbundwerkstoffen zu minimieren, ist auf eine adäquate Werkstoffauswahl und -kombination hinsichtlich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu achten.

Dehnungstoleranz und Sinterstabilität: Ein gezielt eingebrachtes Netzwerk aus Poren und Mikrorissen in der Deckschicht sorgt für eine entsprechende Dehnungstoleranz. Dadurch wird der effektive Elastizitätsmodul reduziert und das über die thermisch-mechanische Wechselbeanspruchung induzierte Spannungsniveau vermindert. Unter dem Einfluss der Hochtemperaturbeanspruchung zeigen keramische Materialien ein ausgeprägtes Sinterverhalten, welches mit einer Verdichtung der porösen Mikrostruktur einhergeht. In der Folge sinkt die Dehnungstoleranz. Für die Deckschicht ist deshalb ein Werkstoff mit hoher Sinterstabilität bzw. geringer Sinterrate zu bevorzugen.

Geringe Wärmeleitfähigkeit: Die wärmedämmende Wirkung wird durch eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit erreicht. Auch hier ist die Porosität ein entscheidender Stellfaktor, mit der die intrinsische Wärmeleitfähigkeit des Deckschichtmaterials weiter verringert werden kann.

Phasenstabilität: Eine hinreichende Phasenstabilität zwischen Raum- und Betriebstemperatur ist notwendig, um die mit einer möglichen Phasenumwandlung einhergehende Volumenänderung zu unterbinden. Solche Volumenänderungen können zur Rissbildung oder gar einer vollständigen Ablösung der Schicht führen und damit ein vorzeitiges Versagen des Bauteils auslösen.

Bruchzähigkeit: Ein hoher intrinsischer Widerstand gegen Rissfortschritt ist bei der Vielzahl an (erwünschten) Mikrorissen in der Wärmedämmschicht von Vorteil.

Chemische Stabilität und Adhäsionsvermögen: Der keramische Verbundwerkstoff soll chemisch stabil und unreaktiv (inert) gegenüber der TGO sein und eine gute Anbindungsfähigkeit sowie ein hohes Haftungsvermögen an selbige aufweisen.

2.1.5 Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid als State-of-the-Art

Bereits in den 1970er und 80er Jahren konnte in mehreren Forschungsarbeiten [12–14] gezeigt werden, dass Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid die genannten Anforderungen sehr gut erfüllt. Insbesondere ist die Variante eines mit 6 – 8 wt. % Yttrium dotierten Zirkoniumdioxids. In der Literatur ist diese Zusammensetzung auch unter den Kurzbegriffen 6-8YSZ oder 7YSZ [15] bekannt und wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiter vereinfachend als YSZ bezeichnet. Sofern Vergleiche mit abweichenden Dotierungsvarianten vorgenommen werden, ist deren Zusammensetzung explizit aufgeführt.

Makroskopische Eigenschaften und Mikrostruktur

Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid besitzt eine ganze Reihe spezifischer Eigenschaften, die es zum „State-of-the-Art“ machen. Die Wärmeleitfähigkeit des Bulk-Werkstoffes liegt bei 1000 °C zwischen 2–3 W/(mK) [16]. Sie lässt sich durch eine entsprechend angepasste Mikrostruktur weiter absenken. Die Schmelztemperatur ist mit 2700 °C hoch und der thermische Ausdehnungskoeffizient von $11 \times 10^{-6}/K$ mit dem der metallischen Verbundwerkstoffe vergleichbar. Die gute Prozessierbarkeit ermöglicht es, sowohl vergleichsweise dicke Schichten mittels atmosphärischen Plasmaspritzen (APS) herzustellen, als auch dünne Beschichtungen über eine physikalische Gasphasenabscheidung mit Elektronenstrahlverdampfung (EB-PVD) zu realisieren. Die aus beiden Verfahren resultierenden Mikrostrukturen sind sehr unterschiedlich. Abbildung 2.2 zeigt, dass die Struktur der APS-Schichten aus vielen aufeinanderliegenden Lamellen (engl. *Splats*) besteht, welche durch die hohe Auftreffgeschwindigkeit der geschmolzenen Partikel auf der Oberfläche ein fladenähnliches Aussehen annehmen. Zwischen den Lamellen finden sich Poren, nicht- oder teilweise aufgeschmolzene Partikel und Mikrorisse. Letztere werden durch die Art und Weise der Partikelerstarrung beeinflusst.

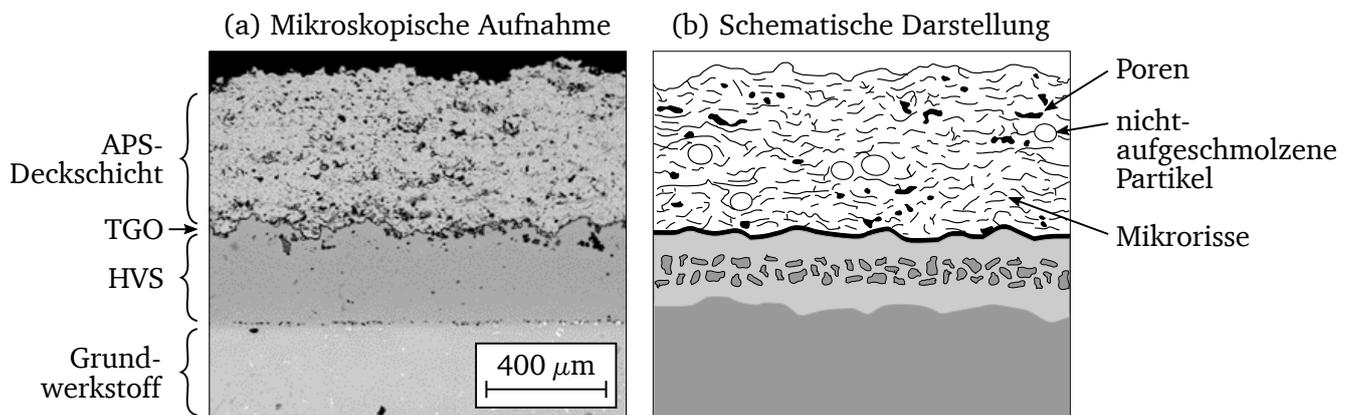


Abbildung 2.2: Mikrostruktur eines konventionellen Wärmedämmschichtsystems mit plasmagespritzter Deckschicht.

Mit einer entsprechend angepassten Mikrostruktur kann die Wärmeleitfähigkeit der Schichten auf 0.8 – 1.7 W/(mK) [7, 16–18] reduziert werden. Dagegen liegen die Werte für EB-PVD-Schichten mit 1.5 – 1.9 W/(mK) [17] etwas höher. Der Grund dafür ist die kolumnare Mikrostruktur (vgl. Abbildung 2.1). Das Defektnetzwerk besteht hauptsächlich aus vertikal angeordneten Rissen, sogenannte Interkolumnarrisse, die sich zwischen den einzelnen Stengeln ausbilden. Das unterstützt die Dehnungstoleranz in der Schichtebene, bedingt aber gleichzeitig eine höhere Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Schicht, das heißt in Richtung des relevanten Temperaturgradienten. Besonders bei mechanisch wech-

selbeanspruchten Bauteilen wie Turbinenschaufeln ist zwischen mechanischer und thermischer Effizienz abzuwägen, weshalb man die Einbußen bei der Wärmedämmung zugunsten eines besseren Dehnungsvermögens in Kauf nimmt.

Anwendungsgrenzen

Nach bisheriger Lehrmeinung ist die Einsatztemperatur von YSZ unter Langzeitbeanspruchung auf etwa 1200 °C limitiert. Darüber hinaus reichende thermische Beanspruchungen resultieren in einer beschleunigten Degradation des TBC-Systems infolge einer zunehmenden Yttrium-Diffusion. Diese sorgt für die Umwandlung der metastabilen tetragonalen t' -Phase in die tetragonale (t) und die kubische (k) Phase [5]. Während einer nachfolgenden Abkühlung auf Raumtemperatur transformiert die t -Phase in die monokline (m) Phase. Die mit dem Phasenübergang einhergehende Volumenänderung birgt ein entsprechend großes Schädigungspotential. Bislang unveröffentlichte Untersuchungen legen nahe, dass dieser Umwandlungsprozess durch eine gezielte Anpassung der chemischen Zusammensetzung, siehe dazu Abschnitt 2.2, und der Mikrostruktur (Porosität, Kristallstruktur) sowie den Abkühltransienten beeinflusst und auf diesem Wege eine Stabilisierung der tetragonalen Phase hervorgerufen werden kann. In diesem Maße modifizierte YSZ-TBCs sollen eine einsetzungsdauerrelevante Beständigkeit bis 1700 °C aufweisen.

2.2 Werkstofftechnische Konzepte zur Steigerung der thermischen Beanspruchbarkeit

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über technisch relevante und praxistaugliche Ansätze, die dem Werkstoffentwickler zur Verfügung stehen, um Wärmedämmschichten für den spezifischen Anwendungsfall zu optimieren. Sie bilden den Ausgangspunkt zur Ableitung weiterführender Konzepte, auf deren Grundlage eine Steigerung der thermischen Belastbarkeit potentiell möglich und sinnvoll erscheint.

2.2.1 Neue Werkstoffe und -klassen

Die Suche nach neuen Werkstoffen gestaltet sich als Herausforderung, als das YSZ alle wesentlichen Anforderungen, die an ein Wärmedämmschichtmaterial gestellt werden, bereits sehr gut erfüllt. Allerdings setzt die höchstzulässige Dauereinsatztemperatur von YSZ der Anwendungsfähigkeit unter der Forderung nach höheren Betriebstemperaturen im Turbomaschinen-Kreisprozess Grenzen.

Seltenerd-Elemente als Yttriumersatz

Eine Strategie zur Verbesserung der Wärmedämm- und Stabilitätseigenschaften von Zirkoniumdioxid besteht darin, anstelle von Yttrium andere Elemente zu verwenden. Dotierungen mit Seltenerd-Oxiden basierend auf Gadolinium (Gd), Neodym (Nd) oder Ytterbium (Yb) sorgen für eine im Vergleich zu YSZ reduzierte intrinsische Wärmeleitfähigkeit [19]. Der Nachteil dieser Oxide ist, dass sie, abgesehen von Yb_2O_3 , die Widerstandsfähigkeit gegen eine Destabilisierung der metastabilen t' -Phase absenken [20]. Wie aus den Untersuchungen in [21] an plasmagespritzten Schichten des Typs $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ hervorgeht, verringert Ceriumoxid die Wärmeleitfähigkeit und erhöht den thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Dies ist im Hinblick auf die thermische Fehlpassung zum Grundwerkstoff durchaus hilfreich.

Ko-dotiertes Zirkoniumdioxid

Bei der Umsetzung sogenannter Ko-Dotierungen wird Zirkoniumdioxid um zwei oder mehr Oxide ergänzt. Die Kombinationen mit trivalenten Yb_2O_3 und fünfwertigen Tantal- (Ta_2O_5) oder Nioboxiden (Nb_2O_5) scheinen geeignet, die Wärmeleitfähigkeit messbar zu reduzieren [22, 23]. Mit diesem Ansatz können auch komplexere Zusammensetzungen auf Basis von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ mit ko-dotierten Yb_2O_3 und Nd_2O_3 oder Gd_2O_3 entwickelt werden. ZHU UND MILLER [24] dokumentieren für diese Systeme

im Vergleich zu konventionellen YSZ signifikant kleinere Wärmeleitfähigkeiten. Des Weiteren scheint insbesondere die Kombination mit Neodym eine wesentlich höhere Sinterstabilität zu besitzen.

Pyrochlore

Die Zahl der alternativen Werkstoffe für den Ersatz konventioneller YSZ-basierter Wärmedämmschichten ist umfangreich. Das größte Potential besitzen Materialien aus den Gruppen der Pyrochlore, Perowskite und Hexaluminat [25, 26]. Erstere sind Schwerpunkt dieser Arbeit und Bestandteil der untersuchten Multilagen-Wärmedämmschichten.

Unter Pyrochloren werden oxidische Mineralien verstanden, die über die allgemeine Summenformel $A_2B_2O_7$ repräsentiert sind. Die Buchstaben A und B sind Platzhalter für zwei- bzw. dreiwertige und vier- bzw. fünfwertige Kationen [27]. Wobei nicht alle Varianten für einen Einsatz als TBC infrage kommen. Am vielversprechendsten sind zirkoniumbasierte Systeme, die mit Metallen der Seltenen Erden, genauer gesagt, den Lanthanoiden verknüpft werden. Daraus folgt deren generelle Struktur $Ln_2Zr_2O_7$. Anstelle von Ln können die Elemente Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Lanthan (La), Neodym (Nd), Samarium (Sm), Ytterbium (Yb) oder deren Kombinationen stehen. Die Systeme zeigen eine vergleichsweise geringe Wärmeleitfähigkeit von unter $2 \text{ W}/(\text{mK})$ bei 1000°C und eine gute Phasenstabilität, die über 1200°C hinausreicht. Beides macht sie als Ersatz für YSZ-TBCs sehr attraktiv. Das gilt besonders für Lanthan- ($La_2Zr_2O_7$, kurz LZO) und Gadoliniumzirkonat ($Gd_2Zr_2O_7$, kurz GZO). Die geringe Wärmeleitfähigkeit des LZO von $1.6 \text{ W}/(\text{mK})$ bei 1000°C [28], gepaart mit einer hohen Phasenstabilität bis ca. 2000°C können jedoch nicht über den Nachteil eines im Vergleich zu YSZ recht niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $9.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ bei 1000°C [26] hinweg täuschen. Dieser ruft eine höhere thermische Fehlpassung im Werkstoffverbund hervor. Die einhergehenden Spannungen belasten die keramische Schicht. Sie unterstützen ein mögliches Risswachstum in unmittelbarer Umgebung der Grenzfläche und begünstigen ein vorzeitiges Versagen des TBC-Systems.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient von GZO ist mit $10.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ etwas höher und vergleichbar zu dem von YSZ, siehe Abschnitt 2.1.4. Die Obergrenze der Phasenstabilität respektive die Einsatztemperatur von GZO wird über den Übergang der pyrochloren in die Defektfluoritstruktur definiert und liegt bei 1530°C [29, 30]. Mit der geringen Wärmeleitfähigkeit von $1.1 \text{ W}/(\text{mK})$ bei 1000°C [28] und einer hohen Degradationsbeständigkeit gegen infiltrierte Calcium-Magnesium-Alumina-Silikate (CMAS) ist GZO prädestiniert als Wärmedämmschichtmaterial. Dem entgegen steht allerdings eine verglichen zu YSZ geringere intrinsische Bruchzähigkeit von $K_{Ic} = 0.56 \text{ MPa m}^{1/2}$ [27]. Diese mindert den Widerstand gegen TGO-wachstumsinduzierte Rissbildung. Für YSZ-Schichten typische Werte rangieren im Bereich $1 - 2 \text{ MPa m}^{1/2}$ [25]. Chemische Interaktionen mit der TGO-Schicht bei Temperaturen größer 1100°C , welche auf der Interdiffusion von Al und Gd beruhen, formen eine defektbehaftete Zwischenphase aus $GdAlO_3$, oberhalb derer sich eine Gd-verarmte Zone mit Fluoritstruktur ausbildet [31]. Um die Vorteile der Pyrochlore zu nutzen, erscheinen Konzepte sinnvoll, die die positiven Eigenschaften von YSZ (höhere Bruchzähigkeit, bessere Anbindung an das TGO) mit denen der Pyrochlore (geringe Wärmeleitfähigkeit, Phasenstabilität bei höheren Temperaturen) verknüpfen. Dieser Ansatz bildet die Grundlage der Multilagen-Wärmedämmschichten, wie sie im nachfolgenden Abschnitt 2.2.2 erläutert werden.

2.2.2 Neue Schichtarchitekturen

Keramische Multilagensysteme

Bei keramischen Multilagensystemen oder Multilagen-Wärmedämmschichten handelt es sich im Wesentlichen um konventionelle TBC-Systeme, die um eine weitere Decklage ergänzt werden. In Abbildung 2.3 (a) ist dies eine plasmagespritzte GZO-Schicht. Denkbar sind auch mit anderen Verfahren hergestellte Pyrochlore und Perowskite. Die Mehrzahl der in der Literatur dokumentierten Werkstoffverbunde basiert auf der Kombination mit GZO- oder LZO-Schichten, die im APS- oder SPS-Verfahren

hergestellt werden und eine Gesamtschichtdicke von 300 – 600 μm aufweisen (siehe Anhang A). Die relative GZO-Dicke bewegt sich im Bereich $0.2 \leq h_{\text{GZO}}/h_{\text{TBC}} \leq 0.8$. In allen Systemen bildet YSZ aufgrund der hohen Bruchzähigkeit und der Kompatibilität mit der Oxidschicht die untere Lage.

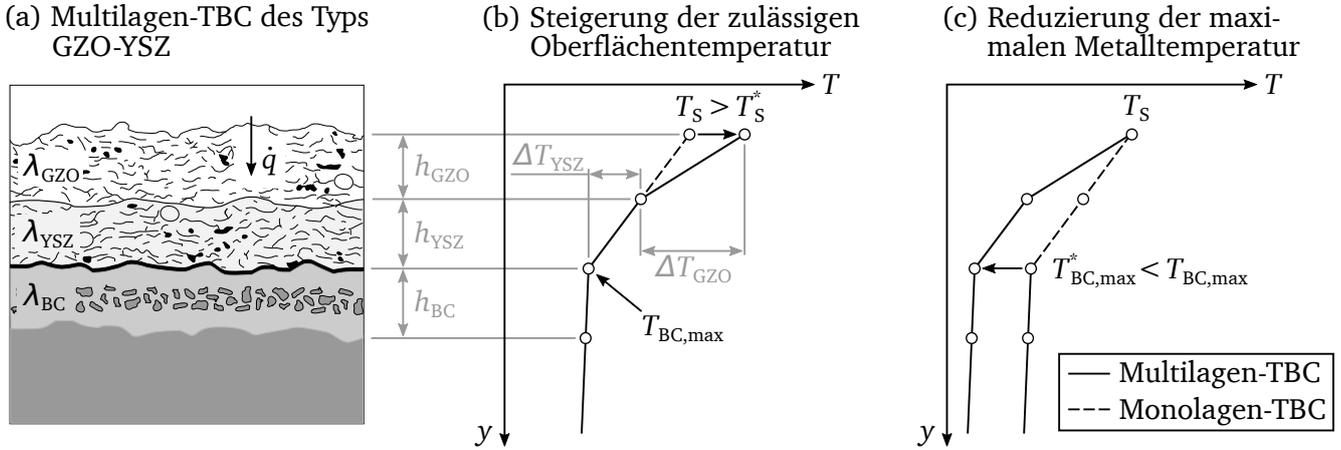


Abbildung 2.3: Allgemeiner Aufbau und Funktionalität einer zweilagigen Wärmedämmschicht im Vergleich zum Monolagensystem.

Die Beschreibung des Wärmetransports durch das in Abbildung 2.3 (a) dargestellte Schichtsystem erfolgt über die Wärmeleitungsgleichung:

$$\vec{q} = -\lambda \vec{\nabla} T. \quad (2)$$

Darin sind \vec{q} der Vektor der Wärmestromdichte, λ die Wärmeleitfähigkeit und $\vec{\nabla} T$ die partiellen Ableitungen der Temperatur im dreidimensionalen, kartesischen Koordinatensystem. Vorausgesetzt, die Gradienten in der Schichtebene sind vernachlässigbar, so kann in der TBC eindimensionale Wärmeleitung in Richtung des Haupttemperaturgradienten $\partial T/\partial y$ angenommen werden. Daraus ergibt sich für die Wärmestromdichte der Zusammenhang:

$$\dot{q} = |\vec{q}| = \lambda_{\text{GZO}} \frac{|\Delta T_{\text{GZO}}|}{h_{\text{GZO}}} = \lambda_{\text{YSZ}} \frac{|\Delta T_{\text{YSZ}}|}{h_{\text{YSZ}}}, \quad \Delta T_{\text{GZO}}, \Delta T_{\text{YSZ}} < 0. \quad (3)$$

Die zulässige Temperatur an der TBC-Oberfläche T_S , die gerade noch einwirken darf, ohne dass die thermische Beanspruchbarkeit der Haftvermittlerschicht $T_{\text{BC,max}}$ überschritten wird, ist abhängig vom Verhältnis der mittleren Dicken $h' = h_{\text{GZO}}/h_{\text{YSZ}}$ und der Wärmeleitfähigkeiten $\lambda' = \lambda_{\text{GZO}}/\lambda_{\text{YSZ}}$:

$$T_S = T_{\text{GZO/YSZ}} + \frac{h'}{\lambda'} (T_{\text{GZO/YSZ}} - T_{\text{BC,max}}). \quad (4)$$

Aus dieser Gleichung gehen die zwei wesentlichsten Funktionalitäten hervor, die Multilagen-Wärmedämmschichten ausmachen: (1) Setzt man voraus, dass die Maximaltemperatur des YSZ an der Grenzfläche GZO-YSZ derart begrenzt wird, dass ein ausreichender Abstand zur Phasenumwandlungsgrenze gewahrt bleibt, ist es durch die geringere Wärmeleitfähigkeit des GZO trotzdem möglich, einen höheren Temperaturgradienten über die TBC zu erwirken. Wie Abbildung 2.3 (b) veranschaulicht, erhöht sich die zulässige Oberflächentemperatur von T_S auf T_S^* . (2) Eine andere Anwendungsvariante besteht darin, die bisherige Temperatur an der heißgasseitigen Oberfläche beizubehalten und stattdessen die thermischen Belastungen im restlichen Werkstoffverbund zu senken, siehe Abbildung 2.3 (c).

Durch die niedrigere Temperatur in der Haftvermittlerschicht $T_{\text{BC,max}}^*$ verzögert sich das Oxidwachstum und eine hierüber eingeleitete Schädigung. Beide Betrachtungen gehen von einer unveränderten Gesamtschichtdicke $h_{\text{TBC}} = h_{\text{GZO}} + h_{\text{YSZ}}$ aus. Alternativ bieten Multilagensysteme die Möglichkeit, die zur Aufrechterhaltung eines definierten Temperaturgradienten erforderliche Deckschichtdicke zu reduzieren. Dieser Punkt ist vor allem für Flugtriebwerke relevant, die aufgrund ihrer vergleichsweise kleinen Strömungsquerschnitte mehr davon profitieren als Großgasturbinen. Die konkrete Ausgestaltung der Wärmedämmschichtarchitektur kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Ein mögliches Vorgehen legt im ersten Schritt die thermischen Beanspruchbarkeiten der YSZ- und Haftvermittlerschicht fest. Im zweiten Schritt wird die zulässige Oberflächentemperatur T_s als Funktion des Schichtdickenverhältnisses h' unter der Annahme gegebener Wärmeleitfähigkeiten λ' ermittelt. Eine beispielhafte Berechnung ist im Anhang B hinterlegt.

Neben den angeführten Vorteilen, die sich aus der Verwendung der mehrlagigen Systeme ergeben, sind damit auch einige nachteilige Effekte verbunden: (1) Im Hinblick auf die reinen Materialbeschaffungskosten ist GZO-Pulver pro Kilogramm etwa um das 3,5-fache teurer als konventionelle YSZ-Pulvervarianten [32]. (2) Die Abscheidung der GZO-Schicht erhöht die Anzahl der Prozessschritte bei der Herstellung der TBC. Das gilt für alle Verfahren (APS, SPS, EB-PVD etc.) gleichermaßen. Aus ökonomischer Sicht besteht also durchaus ein Interesse daran, die zusätzliche Lage möglichst dünn bzw. materialsparend auszuführen. (3) Hinzu kommt der strukturmechanische Aspekt: Eine Multilagenausführung birgt immer die Gefahr weitere Schwachstellen in den Werkstoffverbund einzutragen. So ist auch die interlaminaire Grenzfläche zwischen GZO und YSZ häufig Ausgangspunkt für ein Gesamtversagen des TBC-Systems. Andererseits könnte man sich diesen Umstand ein Stück weit zunutze machen, in dem man ihn als Teil eines Sicherheitskonzepts im Sinne eines fehlertoleranten Systems interpretiert. Dazu folgendes Gedankenexperiment:

In der Praxis wird das Wärmedämmschichtversagen üblicherweise nicht im Betrieb – es sei denn es kommt infolge einer großflächigen Spallation zu einer Überhitzung, die über Temperatursensoren erfasst wird – sondern während einer planmäßigen Inspektion festgestellt. Allerdings ist selbst dabei nicht sichergestellt, dass eine delaminierte TBC, sofern sie noch nicht abgeplatzt ist, tatsächlich erkannt wird. Legt man eine Multilagen-TBC schadenstolerant aus, sodass die interkeramische Grenzfläche als Sollbruchstelle fungiert, bleibt trotz Verlusts der oberen Deckschicht die untere erhalten. Diese kann weiterhin einen gewissen Hochtemperaturschutz des Bauteils aufrechterhalten. Darüber hinaus ist eine solche Schädigung sehr wahrscheinlich bereits bei minimalinvasiven Boreskopinspektionen erkennbar.

Gradierte Systeme

Bei dem in Abbildung 2.3 dargestellten Doppellagensystem handelt es sich im Grunde bereits um eine gradierte TBC. Die Architektur der Wärmedämmschicht und insbesondere die Beschaffenheit der einzelnen keramischen Lagen werden derart konzipiert, dass, legt man gedanklich parallel zur Grenzfläche angeordnete Schnittebenen durch die TBC, die lokalen Schichteigenschaften auf das graduelle Beanspruchungsprofil optimal zugeschnitten sind. Die Anzahl der Schichten ist theoretisch unbegrenzt, praktisch allerdings durch die Gesamtdicke und die kleinste herstellbare Struktur bzw. Lage definiert. SCHMITT ET AL. [33] analysieren Systeme mit bis zu zehn nanoskaligen Einzelschichten.

Segmentierte Schichten

Wärmedämmschichten, die neben ihrer ordinären Mikrostruktur einen hohen Anteil definiert eingebrachter vertikaler Risse beinhalten, bezeichnet man als segmentierte Systeme. In der englischsprachigen Literatur haben sich dafür die Begriffe *Dense Vertically Cracked (DVC)*- [34] oder *Highly Segmented-TBCs*

[35] etabliert. Die aus den EB-PVD-Schichten bekannte kolumnare Struktur weist zwar Ähnlichkeiten zu denen der DVC-Schichten auf, wird aber im Allgemeinen nicht dieser Kategorie zugeordnet. Vielmehr handelt es sich explizit um Systeme, deren ursprüngliche mikrostrukturelle Beschaffenheit durch gezielte Prozessführung um ein ausgeprägtes Segmentierungsrisnetzwerk ergänzt wird. Ein wesentlicher Variationsparameter ist dabei die Temperatur der zu beschichtenden Oberfläche [36]. Das DVC-Konzept ist bei monolagigen Wärmedämmschichten etabliert und genauso bei keramischen Multilagensystemen umsetzbar [37]. Als Herstellungsverfahren kommen zum Beispiel atmosphärisches oder Suspensions-Plasmaspritzen infrage [15, 38–40]. Auf letzteres wird im nachfolgenden Abschnitt 2.2.3 ausführlicher eingegangen.

2.2.3 Alternative Herstellungsverfahren

Aus dem Bestreben, die Mikrostruktur thermisch gespritzter Wärmedämmschichten gezielt anpassen zu können und dabei im Wesentlichen auf die etablierte Infrastruktur aus dem Plasmaspritzen zurückzugreifen, besitzen die Verfahren des thermischen Spritzens von Suspensionen (STS, engl. *Suspension Thermal Spray*) ein großes Potential, den APS-Prozess zu ersetzen.

Suspension Plasma Spray (SPS)

Im Allgemeinen korreliert das Fließvermögen von Pulvern mit der Partikelgröße. Das ist der Grund, weshalb das herkömmliche APS-Verfahren auf Partikeldurchmesser in der Größenordnung mehrerer Mikrometer beschränkt ist. Dagegen lassen sich beim Suspensions-Plasmaspritzen (SPS, engl. *Suspension Plasma Spray*) wesentlich kleinere Pulverpartikel mit mittleren Durchmessern von 1 – 500 nm verarbeiten, in dem sie in einer flüssigen Phase suspendiert werden. Als Trägermedium kommen hauptsächlich Alkohol und Wasser zum Einsatz. Die im Vergleich zum APS-Prozess erheblich kleineren Partikel und höheren Auftreffgeschwindigkeiten und -temperaturen sorgen dafür, dass SPS-Schichten eine insgesamt feinere und zum Teil gänzlich andere Mikrostruktur aufweisen. Je nach Wahl der spezifischen Prozessparameter resultieren APS-ähnliche Schichten mit aufeinander liegenden Lamellen oder auch kolumnare Strukturen [41]. Die lamellenartige Mikrostruktur kann so angepasst werden, dass sie gezielt eingebrachte Vertikalrisse enthält, die die Dehnungstoleranz verbessern. Zusätzlich weisen solche SPS-Schichten verglichen zu den APS-Varianten tendenziell einen höheren Anteil nicht-aufgeschmolzener Partikel sowie intra- und interlamellarer Rissstrukturen auf. Beides sorgt in der Summe für eine höhere Gesamtporosität. Wie die Ausführungen in Kapitel 5.4 zeigen, wirkt sich ein höheres Porositätsniveau der Schichten im Ausgangszustand direkt auf die Sinterstabilität aus und führt zu einer geringeren Steifigkeitszunahme während einer anhaltenden Hochtemperaturexposition. Die Entstehung der stengelartigen Mikrostruktur wird in Abbildung 2.4 veranschaulicht.

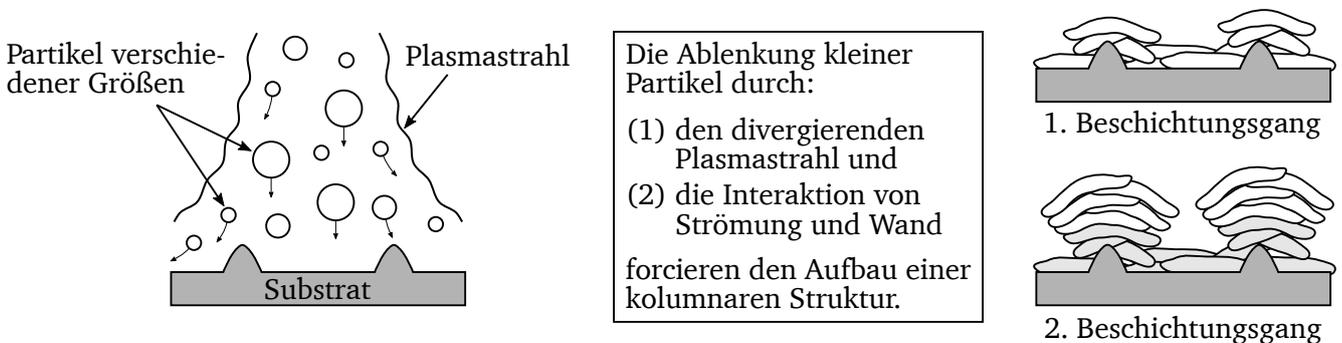


Abbildung 2.4: Formierung der kolumnaren Strukturen im SPS-Prozess (adaptiert von [42]).

Sie basiert auf dem guten Folgevermögen der sehr feinen, agglomerierten Pulverpartikel. Die damit verbundene geringe Trägheit ermöglicht es den Tröpfchen der im oberflächennahen Bereich abgelenk-

ten und parallel zur Wand verlaufenden Strömung zu folgen. Besitzt die zu beschichtende Oberfläche eine hinreichende Rauheit, lagern sich die Partikel an den Rauheitsspitzen an und bauen kolumnare Strukturen auf.

Das Potential des SPS-Verfahrens beschränkt sich nicht nur auf die Herstellung konventioneller YSZ-Schichten: KASSNER ET AL. [43] zeigen die Umsetzbarkeit kolumnarer und DVC-Strukturen bei Perowskiten. Beispiele für pyrochlorbasierte Systeme finden sich in [41, 44–46].

Solution Precursor Plasma Spray (SPPS)

Der sogenannte *Solution Precursor Plasma Spray*-Prozess ist dem SPS-Verfahren insgesamt recht ähnlich. Das Hauptunterscheidungsmerkmal liegt in der Bereitstellung des Spritzguts. Anders als beim SPS-Prozess werden nicht die Oxidpartikel selbst suspendiert, sondern die Kationen des zu formenden Oxids in Lösung gegeben [47]. Der Spritzprozess erfolgt derart, dass die Lösung in den Plasmastrahl injiziert wird, wobei sich feine Tröpfchen ausformen, deren flüssige Phase sehr schnell verdampft. Bei der anschließenden Pyrolyse der festen Bestandteile bildet sich das gewünschte Oxid. Im nächsten Schritt wird das Oxid aufgeschmolzen und auf der zu beschichtenden Oberfläche abgeschieden. Im Hinblick auf die realisierbaren Systeme ist es durch gezielte Abstimmung der SPPS-Prozessparameter genauso möglich kolumnare und lamellenartige Mikrostrukturen zu erzeugen, vgl. [48].

2.3 Schädigung keramischer Wärmedämmschichten

Die Mechanismen, die zur Schädigungsentwicklung keramischer Wärmedämmschichten beitragen, sind, wie Abbildung 2.5 beispielhaft zusammenstellt, vielfältig. Sie führen im Allgemeinen dazu, dass die örtliche Beanspruchung steigt oder ein versagenskritischer Grenzwert der Spannung, Dehnung, Bruchzähigkeit oder Energiefreisetzungsrates sinkt. Durch die inhärente Interaktion zwischen den unterschiedlichen Werkstoffpaarungen tritt oftmals sogar beides auf.

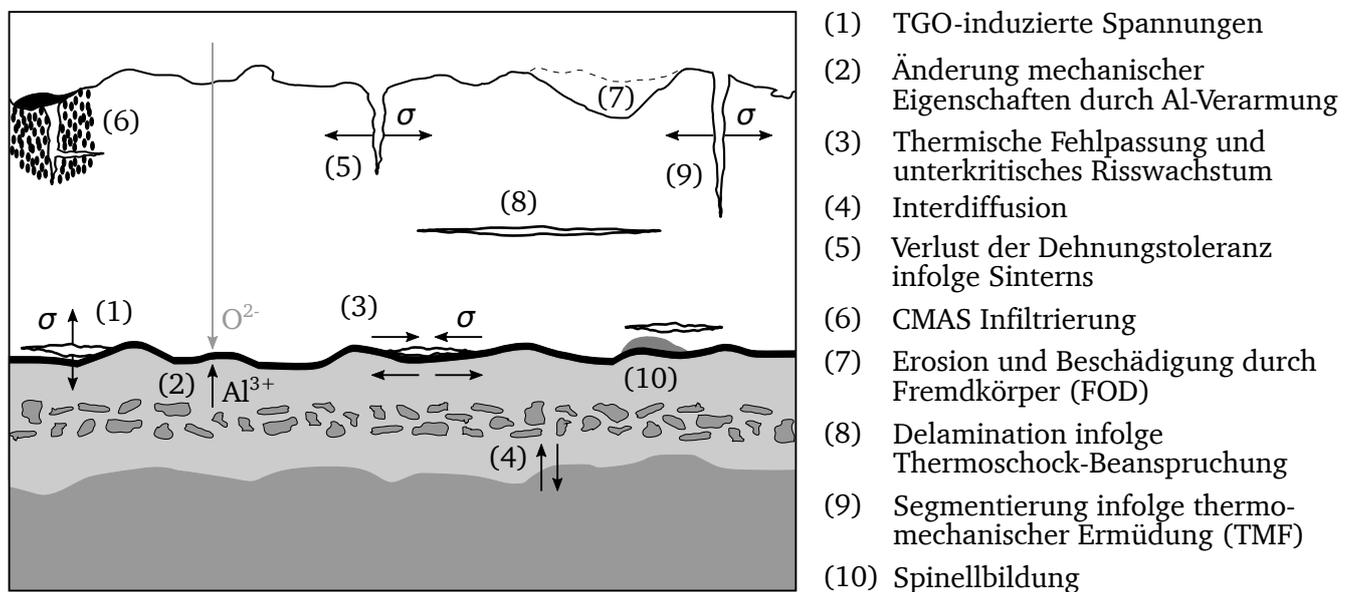


Abbildung 2.5: Schädigungsmechanismen in thermisch und thermomechanisch ermüdeten Wärmedämmschichten (in Anlehnung an [49, 50]).

Die gezeigte Zusammenstellung erhebt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit. Sie beschränkt sich auf diejenigen Mechanismen und Wirkursachen, die bei den experimentellen Untersuchungen an

Multilagen-TBCs beobachtet werden konnten oder aufgrund der potentiellen Anwendungsfälle als zusätzlich relevant eingestuft werden.

Gerade die Hochtemperaturbeanspruchung setzt eine ganze Reihe von Mechanismen in Gang. Diese laufen teilweise zeitlich parallel ab und sind damit in ihren Auswirkungen auf die Eigenschaften der Wärmedämmschichten nicht mehr eindeutig zu unterscheiden. Hinzu kommt der hochkomplexe Aufbau der Verbundsysteme, der durch die wachsende TGO außerdem einer Temperatur-Zeitveränderlichkeit unterliegt. Neben der Oxidation beeinflusst das viskose und plastische Verformungsvermögen der Verbundwerkstoffe den effektiven Spannungs-Dehnungszustand [51–53]. Gleiches gilt für das Sintern der TBC und den darüber eingeleiteten Verlust der Dehnungstoleranz. Berücksichtigt werden müssen auch die Phasenumwandlungsprozesse in der keramischen Deckschicht (siehe Abschnitt 2.1.4). Ebenfalls nicht dargestellt, aber dennoch lebensdauerbestimmend sind lokale Spannungsüberhöhungen, die von Imperfektionen wie Poren, Mikrorissen und nicht-aufgeschmolzenen Partikeln herrühren. Indem sie die Ausbreitung und Nukleation von Mikrorissen unterstützen, können sie ein makroskopisches Risswachstum forcieren [54].

CMAS-induzierte Schädigung

Die angestrebten höheren Heißgastemperaturen in Flugtriebwerken und Gasturbinen rücken weitere versagensfördernde Prozesse in das Blickfeld, die es beim Komponentendesign und der Auslegung von TBCs zu berücksichtigen gilt. Einer ist die Infiltration mit hochaufschmelzenden Silikaten. Dazu gehören unter anderem Sand und Vulkanasche, die sowohl während der Flugzeugstart- und -landephase, aber auch im Reiseflug über die einströmende Verdichterluft in den Verbrennungsprozess eingetragen und aufgeschmolzen werden [55]. Silikate weisen mit ca. 1200 °C verhältnismäßig hohe Schmelztemperaturen auf [5, 56]. Zur Erinnerung: Das entspricht dem Niveau, was man für YSZ im Dauerbetrieb als Obergrenze ansieht. Damit spielte CMAS-induzierte Schädigung bei konventionellen YSZ-Wärmedämmschichten bisweilen eine untergeordnete Rolle.

Die Degradationsmechanismen der in die poröse TBC-Mikrostruktur eindringenden Silikate sind vielfältig und lösen in aller Regel ein vorzeitiges Versagen der Komponente aus. Abhängig vom Fließvermögen und der konkreten Ausgestaltung der Mikrostruktur sind Penetrationstiefen bis zur halben Schichtdicke möglich [57]. Nach erfolgter Infiltration beginnt die Auflösung der YSZ-Strukturen (Dendriten, Körner) im schmelzflüssigen CMAS [58]. Die glasartige Masse reichert sich mit trivalenten Yttrium- und tetravalenten Zirkoniumkationen an und Yttrium-verarmtes ZrO_2 entsteht [59]. Der verringerte Yttriumgehalt destabilisiert die YSZ-Struktur und führt zu einer Zusammensetzung, die bei Abkühlung eine volumenänderungsbehaftete tetragonal-monokline Phasentransformation durchläuft [60, 61]. Neben dem damit verbundenen Schädigungsvermögen bewirkt das Auffüllen der offenen Porosität und des Defektnetzwerks, dass die keramische Deckschicht dehnungsintoleranter und wärmeleitfähiger wird.

2.3.1 Übersicht beanspruchungs- und geometrieabhängiger Schädigungsmechanismen

Betrachtet man die Schädigungsentwicklung aus der Perspektive eines Bruchmechanikers, so spielt der ursächliche Mechanismus auf mikroskopischer Ebene zunächst eine untergeordnete Rolle. Wichtiger ist es, die Auswirkungen auf den Werkstoffverbund, genauer gesagt dessen thermische, elastische und gegebenenfalls plastische Eigenschaften zu erfassen. So kann der resultierende Spannungs- und Dehnungszustand sowie dessen Einfluss auf das Rissfortschrittsverhalten mit schädigungskritischen Materialkennwerten zu verglichen werden. In der industriellen Anwendung hat sich eine übergeordnete Betrachtung etabliert, wonach unter dem Wärmedämmschichtversagen ein großflächiger Verlust des Hochtemperaturschutzes einer Komponente verstanden wird. Dahinter verbirgt sich das Abplatzen (*Spallation*) der

TBC. Wie Abbildung 2.6 veranschaulicht, liegen diesem Prozess hin zu einem Totalverlust vielfältige Ursachen zugrunde.

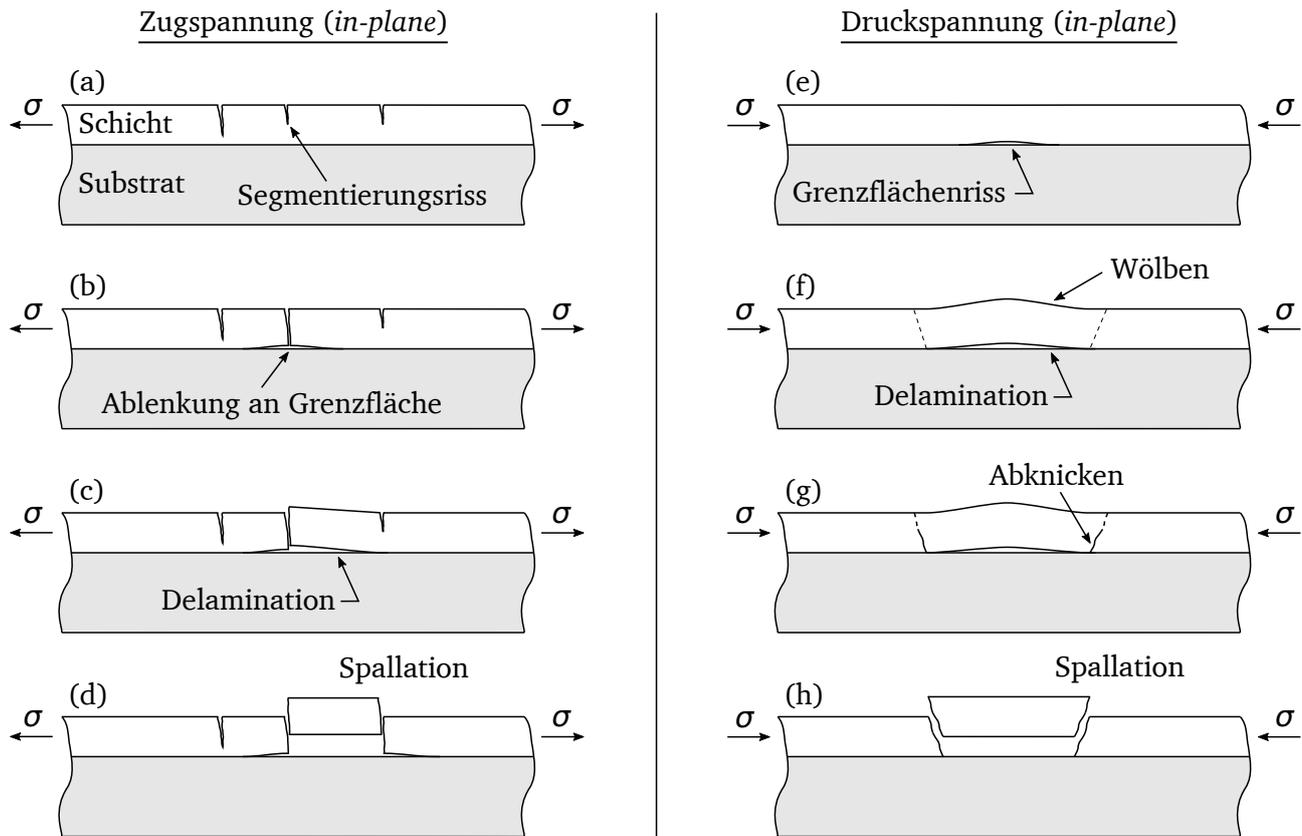


Abbildung 2.6: Prozess des Totalversagens einer in der Schichtebene zugbeanspruchten (a → d) oder druckbeanspruchten TBC (e → h).

Mit der Delamination und der Segmentierung sind zwei der häufigsten Ausbreitungsarten benannt, die ein Totalversagen in TBC-Systemen initiieren. Letztere ist für sich genommen nicht zwingend grenzflächenschädigend. So erhöht die Vertikalrissbildung die effektive Nachgiebigkeit in der Schichtebene (engl. *in-plane*), reduziert aber gleichzeitig den Wärmewiderstand senkrecht dazu (engl. *out-of-plane*). Reicht der Segmentierungsriss bis an die Grenzfläche heran, besteht die Gefahr des Abknickens und einer weiteren Ausbreitung als Delaminationsriss. Die Segmentierung ist vornehmlich mit einer thermisch und mechanisch gekoppelten Beanspruchung der TBC verknüpft und daher experimentell am ehesten, jedoch nicht ausschließlich, bei thermomechanischen Ermüdungsversuchen (TME, engl. *Thermo Mechanical Fatigue*) kontrolliert zu beobachten, wie entsprechende Schädigungsbefunde [62–64] belegen.

Analysen von KRÄMER ET AL. [57] legen nahe, dass in CMAS-infiltrierten Schichten infolge der Abkühlung auf Raumtemperatur aus dem spannungsfreien Zustand unter bestimmten Voraussetzungen schädigungsrelevante Zugspannungen an der TBC-Oberfläche entstehen. Diese fördern eine Segmentierung. Mikrostrukturuntersuchungen zyklierter Mono- und Multilag-Wärmedämmschichten [64] belegen, dass die in Burner-Rig-Versuchen aufgebrauchte thermozyklische Ermüdungsbeanspruchung in Verbindung mit den hohen Temperaturgradienten dafür sorgen kann, dass sich neben Delaminations- auch Segmentierungsrisse ausbilden – ganz ohne mechanische Zusatzbelastung.

Neben der Beanspruchungssituation in der Schicht entscheidet auch die Geometrie, konkret die Krümmung der Grenzflächen, mit darüber, wie sich ein initialer Grenzflächenriss ausbreitet und in welcher Form das Versagen sichtbar wird (Abbildung 2.7).

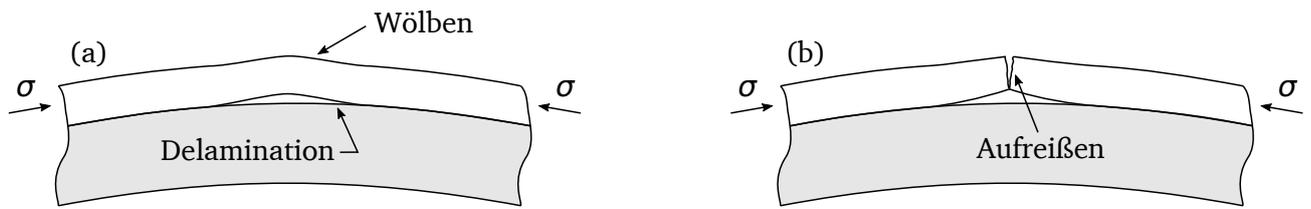


Abbildung 2.7: Mögliches Szenario des Totalversagens (a → b) einer konvex gekrümmten TBC ausgehend von einem vorhandenen Grenzflächenriss.

Die klassischen Methoden zur Ermittlung der Leistungsfähigkeit von TBCs zielen auf die Abbildung des thermischen Einflusses ab, der wiederum aus dem vorbestimmten Betriebsfall hergeleitet wird. Zu nennen sind isotherme und zyklische Oxidationsversuche in Hochtemperaturöfen (FCT, engl. *Furnace Cycling Test*) sowie Burner-Rig- und davon abgeleitete Thermoschock-Tests (JETS, engl. *Jet Engine Thermal Shock*). Das über erstere eingeleitete Totalversagen beruht vorrangig auf einer Delaminationsschädigung entlang der Bi-Materialgrenzfläche oder innerhalb der TBC [65]. Teilweise geht der Delamination eine Aufwölbung (engl. *Buckling*) der Schichten voraus. Beispiele einer solchen *buckling-driven-Delamination*, wie sie in den Abbildungen 2.6 (f) und 2.7 (a) schematisch gezeigt ist, finden sich in [66, 67].

Im Kontext dieser Arbeit wird der einleitend beschriebene, durch die Spallation hervorgerufene Funktionsverlust strikter gefasst und als Verlust der strukturellen Integrität des Werkstoffverbundes begriffen. Insbesondere mit Blick auf die TBC und den in den Abbildungen 2.6 und 2.7 gezeigten Vorgängen ist dieser dann gegeben, sobald eine kritische Vergleichsgröße für Delaminations- oder Segmentierungsschädigung erreicht wird.

2.3.2 Delamination

Unter dem Begriff *Delamination* wird der Mechanismus des Ablösens einer Schicht von einem Grundwerkstoff verstanden. Je nach Ort des Auftretens ist zwischen einem Adhäsionsversagen, bei dem sich der Anriss und die Ablösung an der Bi-Materialgrenzfläche orientieren (Abbildung 2.8) und einer kohäsiven Schädigung zu unterscheiden. Letztere wird dann als Delamination innerhalb eines Werkstoffes im Verbundsystem aufgefasst, sofern sie in einer Ebene parallel zur Grenzfläche verläuft.

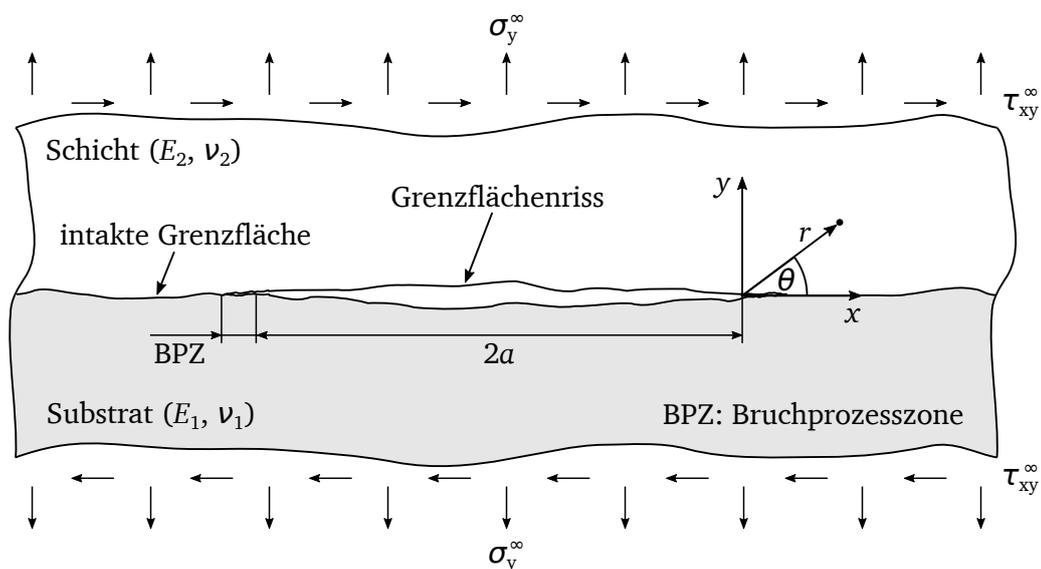


Abbildung 2.8: Zur Definition eines Risses an einer Bi-Material-Grenzfläche.

Wenngleich die nachfolgenden Erläuterungen zur bruchmechanischen Beschreibung des makroskopischen Ablösemechanismus an einem zweilagigen Verbund, bestehend aus Schicht und Grundwerkstoff, vorgenommen werden, sind sie prinzipiell auf Multilageng-Wärmedämmschichten übertragbar.

Die komplexe Nahfeldbeanspruchung entlang der Grenzfläche ($\theta = 0$) im Abstand r vor der Spitze des in Abbildung 2.8 skizzierten Grenzflächenrisses ergibt sich nach [68] zu:

$$\sigma_y + i\tau_{xy} = \frac{K}{(2\pi r)^{1/2}} r^{i\epsilon}, \quad \tau_{yz} = 0 = \frac{K_3}{(2\pi r)^{1/2}}. \quad (5)$$

Eine Beziehung zwischen dem komplexen Spannungsintensitätsfaktor K und der Beanspruchungssituation fern der Risspitze ($\sigma_y^\infty, \tau_{xy}^\infty$) liefern [69–71]:

$$K = K_1 + iK_2 = (\sigma_y^\infty + i\tau_{xy}^\infty)(1 + 2i\epsilon)(\pi a)^{1/2}(2a)^{-i\epsilon}. \quad (6)$$

Darin sind ϵ die elastische Fehlpassung, die den Einfluss der unterschiedlichen linear-elastischen Eigenschaften der gepaarten Werkstoffe zusammenfasst und $i = \sqrt{-1}$.

$$\epsilon = \frac{1}{2\pi} \ln \frac{1 - \beta_D}{1 + \beta_D} \quad (7)$$

Die beiden dimensionslosen DUNDUR's Parameter α_D und β_D sind in der Grenzflächenbruchmechanik von besonderer Relevanz, da sie die Komplexität der Gleichungen vereinfachen und zum Teil deren analytische Lösbarkeit erst möglich machen. Die Lösungen sind sogleich eher als Lösungsmengen aufzufassen, die für verschiedene Materialkombinationen mit gleichen DUNDUR's Parametern Gültigkeit besitzen. In einigen Fällen ist der Beitrag von β_D vernachlässigbar, was eine weitere wesentliche Vereinfachung bedeutet.

$$\alpha_D = \frac{\bar{E}_2 - \bar{E}_1}{\bar{E}_2 + \bar{E}_1}, \quad \beta_D = \frac{\mu_2(\kappa_1 - 1) - \mu_1(\kappa_2 - 1)}{\mu_2(\kappa_1 + 1) + \mu_1(\kappa_2 + 1)} \quad (8)$$

Für den ebenen Spannungszustand (ESZ) ist $\bar{E} = E$ und $\kappa = (3 - \nu)/(1 + \nu)$. Der ebene Verzerrungszustand (EVZ) wird über $\bar{E} = E/(1 - \nu^2)$ und $\kappa = 3 - 4\nu$ berücksichtigt. Bei isotropen Werkstoffen liefert Gleichung (9) den Zusammenhang zwischen dem Elastizitätsmodul E , dem Schubmodul μ und der Querkontraktionszahl ν .

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (9)$$

Für Werkstoffe mit $0 < \nu < 0.5$ spannt die α_D - β_D -Ebene ein Parallelogramm auf, in dem jegliche Bi-Materialkombinationen abgebildet werden. Die Unter- und Obergrenzen sind mit $-1 \leq \alpha_D \leq 1$ und $-0.5 \leq \beta_D \leq 0.5$ gegeben [72]. Den Berechnungen von SUGA ET AL. [73] zufolge ist der relevante Bereich für eine Vielzahl funktionaler Verbundsysteme mit $|\beta_D| \leq 0.25$ sogar noch enger gefasst.

Ein anderer, in der linear-elastischen Bruchmechanik wesentlicher Kennwert zur Beschreibung der Risspitzenbeanspruchung ist die Energiefreisetzungsrates. Diese lässt sich als Triebkraft zum Rissfortschritt begreifen. Eine Verknüpfung mit den K -Faktoren ist wie folgt gegeben [74, 75]:

$$G = \frac{1 - \beta_D^2}{E^*} (K_1^2 + K_2^2) \quad \text{mit} \quad \frac{1}{E^*} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right). \quad (10)$$

Analog zu Gleichung (6) kann G aus der Beanspruchung im Fernfeld bestimmt werden:

$$G = \frac{(1 - \beta_D^2)(1 + 4\epsilon^2)}{E^*} \left[(\sigma_y^\infty)^2 + (\tau_{xy}^\infty)^2 \right]. \quad (11)$$

Um den Einfluss von β_D auf die Energiefreisetzungsrates zu veranschaulichen, zeigt Abbildung 2.9 den relativen Fehler δ_G , der sich bei der Berechnung nach Gleichung (10) einstellt, wenn $\beta_D = 0$ angenommen wird. Für eine große Anzahl an Bi-Materialkombinationen liegt dieser unterhalb von 7%.

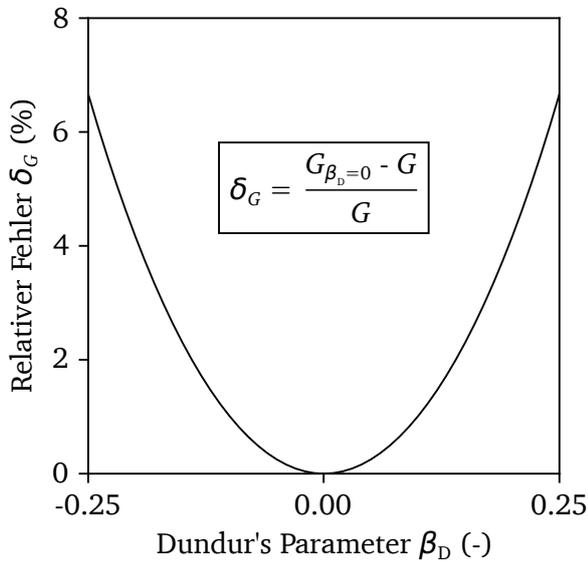


Abbildung 2.9: Fehler bei der Berechnung der Energiefreisetzungsrates unter Vernachlässigung von β_D .

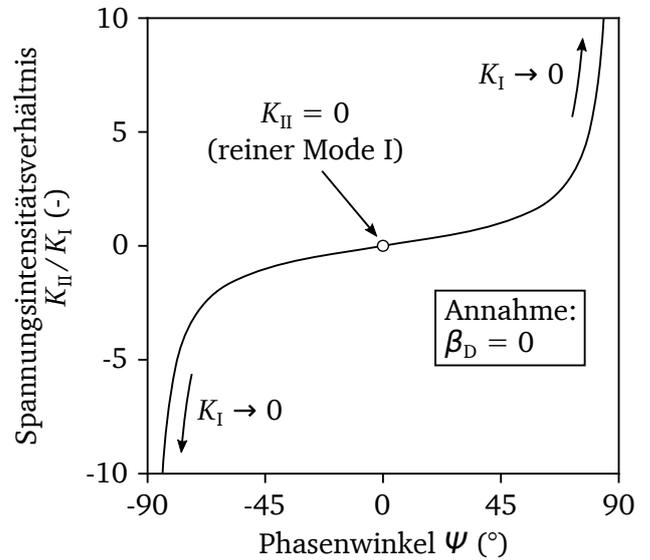


Abbildung 2.10: Zusammenhang zwischen Spannungsintensitätsfaktoren und Phasenwinkel für $\beta_D = 0$.

Die Energiefreisetzungsrates nach Gleichung (11) beinhaltet keine explizite Aussage über den Rissöffnungsmodus. Als zusätzlicher Parameter wird deshalb der Phasenwinkel ψ eingeführt:

$$\psi = \arctan \left(\frac{\tau_{xy}}{\sigma_y} \right) = \arctan \left(\frac{\text{Im}[K r^{i\epsilon}]}{\text{Re}[K r^{i\epsilon}]} \right). \quad (12)$$

Wie aus Gleichung (5) hervorgeht, gleicht für Materialpaarungen mit $\epsilon = 0$ das Spannungsfeld vor der Risspitze auch bei stark differierenden Elastizitätsmodulen ($|\alpha_D| \approx 1$) dem homogener Systeme [75]. Auf Basis dessen lässt sich der komplexe Spannungsintensitätsfaktor in den Realteil $\text{Re}[K r^{i\epsilon}] = K_I$ und den Imaginärteil $\text{Im}[K r^{i\epsilon}] = K_{II}$ separieren. Mit diesen Beziehungen ergibt sich für eine reine Mode I Rissöffnung ($K_I > 0, K_{II} = 0$) ein Phasenwinkel von $\psi = 0^\circ$ (Abbildung 2.10). Er strebt für eine Mode II Beanspruchung in Abhängigkeit des Vorzeichens gegen die Grenzwerte $\psi = \pm 90^\circ$.

Handelt es sich bei der von außen angelegten Beanspruchung um eine reine Zugspannung, das heißt $\sigma_y^\infty > 0$ und $\tau_{xy}^\infty = 0$, folgt für den Phasenwinkel der Zusammenhang [75]:

$$\psi = \arctan \left(\frac{2\epsilon \cos \left[\epsilon \ln \left(\frac{r}{2a} \right) \right] + \sin \left[\epsilon \ln \left(\frac{r}{2a} \right) \right]}{\cos \left[\epsilon \ln \left(\frac{r}{2a} \right) \right] - 2\epsilon \sin \left[\epsilon \ln \left(\frac{r}{2a} \right) \right]} \right). \quad (13)$$

Der Betrag des hierüber ermittelten Phasenwinkels wird von der für die Auswertung gewählten Position entlang der Grenzfläche vor der Rissspitze beeinflusst. Nach BEGLEY UND HUTCHINSON [75] orientiert sich der minimale Abstand zur Rissspitze an der Größe der Prozesszone x_1 . Mit der Definition von x_L als Schichtdicke oder Risslänge gibt $x_1 < r < x_L/10$ den für Gleichung (13) relevanten Bereich an. Darüber hinaus nimmt der Term $\ln(r/2a)$ hinreichend kleine Werte an, um vernachlässigt werden zu können.

2.3.3 Delamination bei quasistationärer Abkühlung eines homogenen Temperaturfelds

Bekanntermaßen führt die rein thermische Belastung eines TBC-Systems in Kombination mit den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der gepaarten Werkstoffe zu einer thermischen Fehlpassung zwischen den Verbundpartnern. Da der Grundwerkstoff in aller Regel den größten Anteil am Gesamtvolumen einnimmt, gibt dessen Ausdehnung die Verschiebungssituation der anderen Schichten vor. Ist die mechanische Anbindung der einzelnen Lagen untereinander und an den Grundwerkstoff intakt, handelt es sich demnach um eine dehnungskontrollierte Situation. Beim Abkühlen wird die TBC unter laterale Druckspannung gesetzt. Entsprechend erhöht sich die in der Schicht gespeicherte Dehnungsenergie. Deren volumenbezogene Größe Ω/V wird als elastische Dehnungsenergiedichte ω bezeichnet.

$$\omega = \frac{\Omega}{V} = \frac{1}{2} \sigma \epsilon \quad (14)$$

Vorausgesetzt, die Architektur des Wärmedämmschichtsystems bleibt unverändert, entscheidet die effektive Steifigkeit darüber, auf welches Niveau die sich aufbauende Dehnungsenergiedichte ansteigt (Abbildung 2.11).

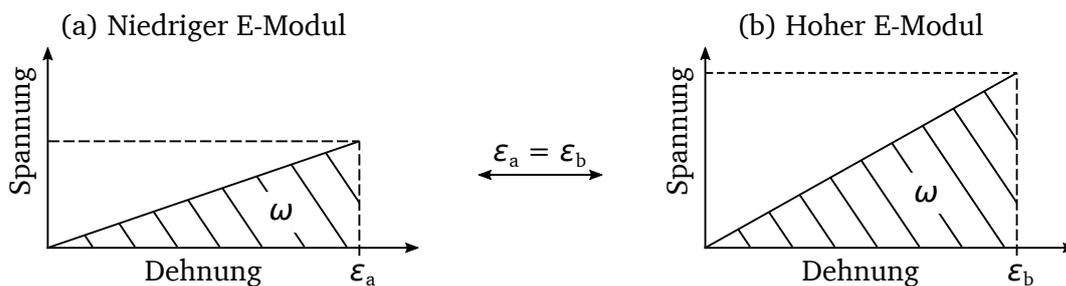


Abbildung 2.11: Prinzipieller Zusammenhang zwischen der Dehnungsenergiedichte linear-elastischer Werkstoffe und dem E-Modul.

Die Dehnungsenergie lässt sich im Sinne einer bruchmechanischen Betrachtungsweise als Energie pro Fläche (G) begreifen, die einem etwaigen Rissfortschritt potentiell zur Verfügung steht. Ausgehend von einem Werkstoffverbund, bestehend aus einer dünnen Schicht auf einem unendlich dicken Substrat, der von einer homogenen Maximaltemperatur $T_{\max} \neq f(x, y)$ quasistationär auf T_{\min} abkühlt, kann aus den in [75] bereitgestellten Korrelationen eine Beziehung für G als Funktion der thermischen und mechanischen Fehlpassung für das in Abbildung 2.12 (a) gezeigte zweilagige Laminat abgeleitet werden:

$$G = \frac{E_2 h_2}{2(1 - \nu_2^2)} [(1 + \nu_1) \alpha_1 - (1 + \nu_2) \alpha_2] \Delta T)^2, \quad \Delta T = T_{\max} - T_{\min}. \quad (15)$$

Gleichung (15) nimmt für die Schicht einen ebenen Verzerrungszustand an und setzt ferner voraus, dass der Grenzflächenriss eine verglichen zur Schichtdicke kurze Länge aufweist.

2.3.4 Delamination getrieben durch Temperaturgradienten

Eine TBC ist nur dann effektiv, wenn zwischen der heißgasexponierten Oberfläche und dem zu schützenden Grundwerkstoff ein Temperaturgradient durch substratseitige aktive Kühlung aufgebaut und aufrechterhalten wird. Dieser Abschnitt widmet sich daher der Delamination unter dem alleinigen Einfluss eines Temperaturgradienten.

Ein Abkühlvorgang aus einem stationären Betriebszustand mit graduellem Temperaturfeld induziert ebenso Spannungen aufgrund der thermischen Fehlpassung, wie im Falle, dass der gesamte Werkstoffverbund von einer homogenen Maximaltemperatur quasistationär abgekühlt wird. Die im Betriebsfall vorherrschenden Temperaturgradienten sind prinzipiell dazu geeignet, das in Abbildung 2.12 (a) gezeigte Schädigungsbild eines Adhäsionsversagens entlang der Bi-Materialgrenzfläche hervorzurufen. Ebenso können sie ein Kohäsionsversagen herbeiführen (Abbildung 2.12 (b)), bei dem der Horizontalriss innerhalb der Wärmedämmschicht verläuft.

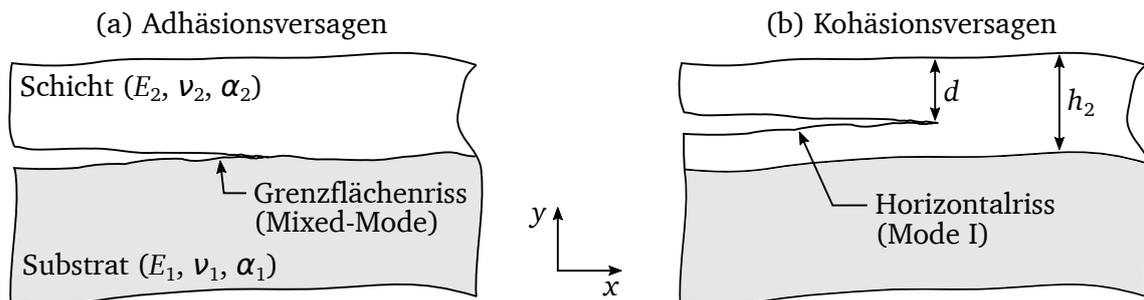


Abbildung 2.12: Definition der Parameter zur Beschreibung der durch Temperaturgradienten getriebenen Delamination (angelehnt an [76]).

Für beide Schädigungsarten leiten EVANS UND HUTCHINSON [76] eine analytische Beschreibung her. Vorausgesetzt, die Temperaturverteilung im Werkstoffverbund ist ausschließlich eine Funktion der y -Koordinate, das heißt in x -Richtung herrscht Homogenität und transiente Änderungen bleiben außen vor, so beschränken sich die zu berücksichtigenden Eigenschaften von Substrat und Schicht auf den E-Modul E , die Querkontraktionszahl ν und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α . Weiter sei angenommen, dass für den zweiten DUNDUR's Parameter $\beta_D = 0$ gilt und die Beanspruchung in der Schicht dem ebenen Verzerrungszustand gleicht.

Adhäsionsversagen entlang der Grenzfläche

Ausgehend von einem spannungsfreien Zustand bei Maximaltemperatur ergibt sich die mit der Grenzflächendelamination ($d = h_2$) verknüpfte Energiefreisetzungsrate infolge des Abkühlens zu:

$$G^* = \frac{G}{[(1 + \nu_2)/(1 - \nu_2)] E_2 h_2 (\alpha_2 \Delta T_{\text{sur/sub}})^2} = \frac{(1 - 3\Theta + 3\Theta^2)}{6}. \quad (16)$$

Der dimensionslose Parameter Θ kann der Definition nach als Maß für die thermische Fehlpassung interpretiert werden.

$$\Theta = \frac{\Delta\alpha \Delta T_{\text{sub}}}{\alpha_2 \Delta T_{\text{sur/sub}}} \quad \text{mit } \Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2 \text{ und } \Delta T_{\text{sur/sub}} = \Delta T_{\text{sur}} - \Delta T_{\text{sub}} \quad (17)$$

Die beiden Terme ΔT_{sur} und ΔT_{sub} entsprechen den Temperaturdifferenzen, die Schicht und Grundwerkstoff bei der Abkühlung von ihrer jeweiligen Maximaltemperatur ($T_{\text{sur,max}}$, $T_{\text{sub,max}}$) auf eine beliebige Zwischentemperatur überwinden.

Kohäsionsversagen in der TBC

Um eine Formulierung für die Triebkraft zum Rissfortschritt im Inneren der TBC ($0 < d < h_2$) aufzustellen, sei vorausgesetzt, dass der Delaminationsriss ausschließlich unter Mode I beansprucht wird. Womit die zugehörige Energiefreisetzungsrate für diesen Fall über

$$G^* = \frac{G}{[(1 + \nu_2)/(1 - \nu_2)] E_2 h_2 (\alpha_2 \Delta T_{\text{sur/sub}})^2} = 0.176 (1 - \Theta)^3 \quad (18)$$

ermittelt werden kann. An welcher Stelle sich ein potentieller Horizontalriss befinden muss, um unter dem Einfluss des Temperaturgradienten voranschreiten zu können, lässt sich ebenfalls abschätzen:

$$\frac{d}{h_2} = 1.38 (1 - \Theta). \quad (19)$$

Abbildung 2.13 (a) veranschaulicht die Energiefreisetzungsraten für den *Mixed-Mode*-Grenzflächenriss und dem in der Wärmedämmschicht verlaufenden Horizontalriss in Abhängigkeit der dimensionslosen thermischen Fehlpassung.

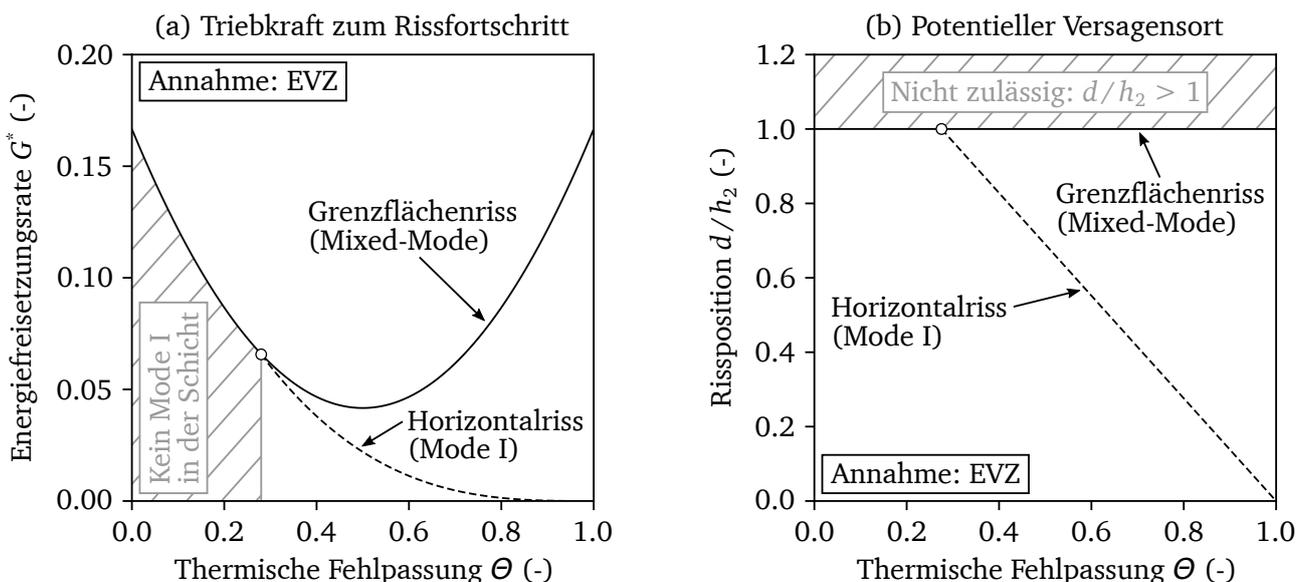


Abbildung 2.13: (a) Energiefreisetzungsrate für eine durch Temperaturgradienten getriebene Delamination und (b) potentieller Ort der Schädigung als Funktion der dimensionslosen thermischen Fehlpassung (angelehnt an [76]).

Unmittelbar nach der Aktivierung der Substratkühlung ($\Delta T_{\text{sub}} \approx 0$) befindet sich das System in einem fehlpassungsfreien Zustand, gekennzeichnet durch $\Theta = 0$. Mit fortschreitender Temperaturreduzierung ($\Delta T_{\text{sub}} > 0$) wächst Θ an. Beim Erreichen des oberen Grenzwerts $\Theta = 1$ ist der gesamte Werkstoffverbund auf Umgebungsbedingungen abgekühlt. Die thermische Fehlpassung ist hier am größten und unabhängig von der konkreten Kühlhistorie [57, 76]. Sie folgt direkt aus der Differenz $\Delta T_{\text{sur/sub,max}} = T_{\text{sur,max}} - T_{\text{sub,max}}$. Vor dem Hintergrund ist die von EVANS UND HUTCHINSON für Θ verwendete Bezeichnung eines „Cooling Parameters“ ebenso treffend. Auf Basis der Annahmen bei der Herleitung von Gleichung (18) steht der Horizontalriss erst dann unter einer Mode I Beanspruchung, wenn der Grundwerkstoff ausreichend abgekühlt ist. Es muss $0.275 < \Theta < 1$ gelten [76].

Wie aus Abbildung 2.13 (b) hervorgeht, rückt der Ort, an dem eine Delamination in der Schicht potentiell auftreten würde, mit zunehmender Kühlung in Richtung der freien Oberfläche und damit weg vom Bi-Materialübergang. Zusammenfassend kann man festhalten, dass eine Ablösung innerhalb der Wärmedämmschicht umso unwahrscheinlicher wird, je weiter der Werkstoffverbund abkühlt. Somit entwickelt sich eine versagenskritische Schädigung – wenn überhaupt – entlang oder unmittelbar an der Grenzfläche.

2.3.5 Wölben einer dünnen Schicht

In Abschnitt 2.3.1 wird gezeigt, dass eine dünne Schicht unter *in-plane* Druckbelastung zu großflächiger Ablösung neigen kann. Dieser Form der Delamination geht eine Wölbung oder Knickung (*Buckling*) ausgehend von einem vorhandenen Grenzflächenriss voraus. Für den in Abbildung 2.14 (a) skizzierten Fall einer biaxial beanspruchten Schicht sei vorausgesetzt, dass die höchste Druckspannung in x -Richtung auftritt ($\sigma_x = \sigma < 0$ und $\sigma_x \leq \sigma_z$).

(a) Belastung unterhalb der Knicklast ($\sigma < \sigma_c$)

(b) Belastung oberhalb der Knicklast ($\sigma > \sigma_c$)

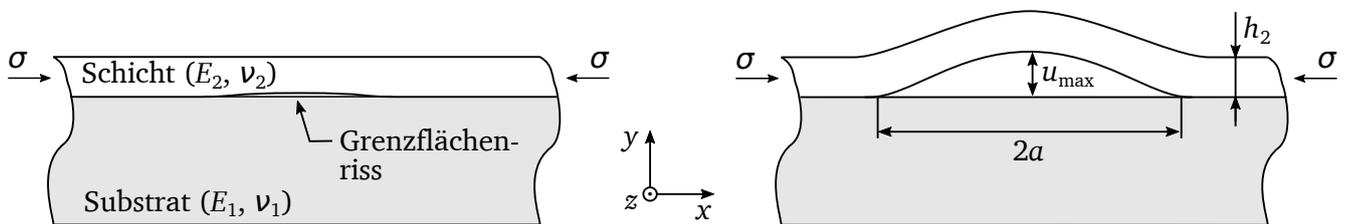


Abbildung 2.14: Definition der Parameter zur Beschreibung der Knickbeanspruchung.

Zunächst sei angenommen, dass die Schicht unterkritisch belastet wird ($\sigma < \sigma_c$) und in diesem Zustand noch nicht vom Substrat abgehoben ist. Aus den EULER'SCHEN Knicklastfällen (Fall 4) ergibt sich der Widerstand σ_c , der überschritten werden muss, um bei einer gegebenen Risslänge $2a$ ein Knicken, wie es in Abbildung 2.14 (b) gezeigt ist, einzuleiten [77, 78]:

$$\sigma_c = \frac{\pi^2}{12} \frac{E_2}{(1 - \nu_2^2)} \left(\frac{h_2}{a} \right)^2. \quad (20)$$

Die maximale Auslenkung u_{max} in der Mitte der Wölbung ist eine Funktion der aufgeprägten „Überlast“ $\sigma > \sigma_c$.

$$u_{\text{max}} = h_2 \left[\frac{4}{3} \left(\frac{\sigma}{\sigma_c} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (21)$$

Für die „Triebkraft zum Knicken“ gelten unter der Annahme eines ebenen Verzerrungszustands folgende Zusammenhänge [79]:

$$G = \left[\frac{(1 - \nu_2^2) h_2}{2 E_2} \right] (\sigma - \sigma_c) (\sigma + 3 \sigma_c), \quad (22)$$

$$G^* = \frac{G}{G_0} = \left(1 - \frac{\sigma_c}{\sigma}\right) \left(1 + 3 \frac{\sigma_c}{\sigma}\right) \quad \text{mit} \quad G_0 = \left[\frac{(1 - \nu_2^2) h_2}{2 E_2} \right] \sigma^2. \quad (23)$$

Der Term G_0 entspricht der über die Spannung σ eingetragenen elastischen Dehnungsenergie im nicht abgelösten Teil der Schicht.

2.3.6 Spallation

Wie im Abschnitt 2.3.1 dargelegt, entspricht das Abplatzen der TBC vom restlichen Werkstoffverbund dem, was in der anwendungsnahen Ingenieurpraxis unter einem makroskopischen Versagen verstanden wird. Dessen Dimension und Lokalisation entscheidet darüber, ob eine Komponente vor Ablauf ihrer Auslegungslbensdauer (*Life Cycles, Life Time*) ausgetauscht werden muss oder in diesem Zustand weiter betrieben werden kann.

Mit der für diese Arbeit getroffenen Schädigungsdefinition wird die Spallation nicht als eigenständiger Versagensmechanismus begriffen, sondern stellt vielmehr das finale Ergebnis eines wesentlich früher einsetzenden Verlusts struktureller Integrität dar.

2.4 Lebensdauervorhersage und -bewertung

Der Beginn der Lebensdaueranalyse und -modellierung keramischer Hochtemperaturschutzschichten ist eng mit der Identifizierung von YSZ als dem aussichtsreichsten Kandidaten für den Einsatz als wärmedämmende Komponente verknüpft. Die umfangreichen Forschungsarbeiten im Rahmen diverser Projekte der NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION (NASA) in den 1970er und 80er Jahren lieferten nicht nur Hinweise darauf, dass von 6 – 8wt. % Y_2O_3 ZrO_2 eine hohe Haltbarkeit unter thermozyklischer Beanspruchung zu erwarten ist [12, 13, 80–82]. Untersuchungen an beschichteten Gasturbinen-Leitschaufeln bestätigten diese Ergebnisse ebenso für betriebsnahe Belastungssituationen [14]. Aus den Aktivitäten der NASA resultierte auch das von MILLER [83] vorgestellte und im nächsten Abschnitt beschriebene Lebensdauermodell.

2.4.1 Konzept des kritischen Oxidwachstums

Dem phänomenologischen Ansatz liegt die Idee zugrunde, das Wärmedämmschichtversagen unter thermozyklischer Hochtemperaturbeanspruchung auf eine oxidationsgetriebene Degradation zu stützen. Weiterhin wird die effektive Dehnung in der TBC über die zeitlich nichtveränderliche thermische Fehlpassung zwischen Haftvermittler- und Wärmedämmschicht und das zeitabhängige TGO-Wachstum bewertet. Diese effektive globale Dehnung induziert das Wachstum eines einzelnen Risses an der Stelle der höchsten Spannungskonzentration. Eine zyklische Schädigungsakkumulation wird durch Summierung der Haltedauern bei Maximaltemperatur berücksichtigt. Die Lebensdauervorhersage geschieht über die Korrelation des zyklischen Oxidwachstums mit einem kritischen TGO-Massenzuwachs. Dieser ist experimentell zu bestimmen und definiert sich aus der bis zum Zeitpunkt des Wärmedämmschichtversagens gebildeten Oxidschicht. Noch heute setzen Gasturbinenhersteller bei der werkstofftechnischen

Entwicklung auf die kritische TGO-Dicke als Parameter zur Bewertung neuer TBCs und Abschätzung ihrer Lebensdauer (vgl. Kapitel 3).

Basierend auf der Annahme, dass erst durch den Abkühlvorgang ein Spannungszustand entsteht, der ein Versagen herbeiführen kann, leiteten STRAWBRIDGE ET AL. [84] einen Zusammenhang zwischen Oxidwachstum und kritischem Temperaturabfall her:

$$\Delta T_c \propto \frac{1}{h_{\text{ox}}}. \quad (24)$$

Mit zunehmender Oxidschicht h_{ox} nimmt die zulässige Temperaturdifferenz ΔT_c , die beim Abkühlen gerade noch überwunden werden darf, ab.

Ein Konzept, welches ausschließlich TGO-Wachstum als lebensdauerbegrenzenden Parameter berücksichtigt, ist im Hinblick auf die Gesamtheit der Vorgänge, die die Degradation eines Wärmedämmschichtsystems vorantreiben, unzulänglich. Ein solches Modell liefert zwar einen Hinweis über den möglichen Versagenszeitpunkt, nicht jedoch auf die Art der Schädigung oder gar den zugrunde liegenden Mechanismus.

2.4.2 Konzept der kritischen Dehnung

Als Vertreter der mechanismenbasierten Modelle ist das Konzept der kritischen Dehnung, eingeführt von ARMITT [85] zur Beschreibung der Spallation auf austenitischen und ferritischen Stählen unter Dampfatmosphäre gewachsener Oxidschichten, zu nennen. Die Weiterentwicklung von SCHÜTZE [86] hin zu einem umfänglichen Versagensmodell ermöglicht eine differenzierte Vorhersage für weitere Schädigungsarten wie Vertikalrissbildung (Segmentierung), Aufwölbung, Grenzflächenrisswachstum und Delamination. Wie von SCHÜTZE ET AL. [87] gezeigt, lässt sich das Konzept ebenso zur Lebensdauervorhersage thermisch und thermomechanisch beanspruchter TBCs anwenden. Kennzeichnend für den Ansatz ist die Idee einer hauptsächlich dehnungsinduzierten Schädigung. Hierbei findet die Bewertung der Schichtbeanspruchung nicht wie sonst üblich über den vorliegenden Spannungszustand, sondern die Dehnungssituation und den Vergleich mit mechanismenspezifischen Grenzwerten statt. Deren Formulierungen gehen auf das GRIFFITH-Kriterium [88] für das Bruchversagen spröder Werkstoffe zurück. Die aus der Balken- und Plattentheorie für dünne Filme und Schichten abgeleiteten versagenskritischen Spannungen der potenziellen Schädigungsarten werden über das HOOK'SCHE Gesetz in äquivalente Dehnungen transformiert. Ein isotropes, linear-elastisches Verhalten der TBC vorausgesetzt, beschreiben die Grenzdehnungen die Belastbarkeit unter *in-plane* Druck- oder Zugbeanspruchung und kennzeichnen die Grenze zwischen dem zulässigen Betriebs- und dem Versagensbereich.

Indem die kritische Dehnung über der Betriebszeit oder Lastwechselzahl zusammen mit der Gesamtbeanspruchung, die die TBC erfährt, aufgetragen wird, erhält man das in Abbildung 2.15 skizzierte mechanische Stabilitätsdiagramm. Gemäß der Herleitung der kritischen Spannungen über das GRIFFITH'SCHE Sprödbrechungskriterium dürfen die daran angelehnten Dehngrenzen nicht als maximal zulässige Beanspruchung verstanden werden. Bereits das Erreichen der kritischen Dehnung ($\epsilon_{\text{tot}} \geq \epsilon_c$) bedeutet ein Versagen der Wärmedämmschicht und markiert das theoretische¹ Lebensdauerende des Bauteils.

¹ Die Anwendungsgrenzen einer Komponente zu definieren, obliegt dem Erstausrüster (OEM, engl. *Original Equipment Manufacturer*) und den Zulassungsbehörden. Die hier betrachtete theoretische Lebensdauer stützt sich rein auf den Vergleich mit und das Erreichen von kritischen Grenzwerten und kann von der für die Praxis festgelegten Einsatzgrenze abweichen.

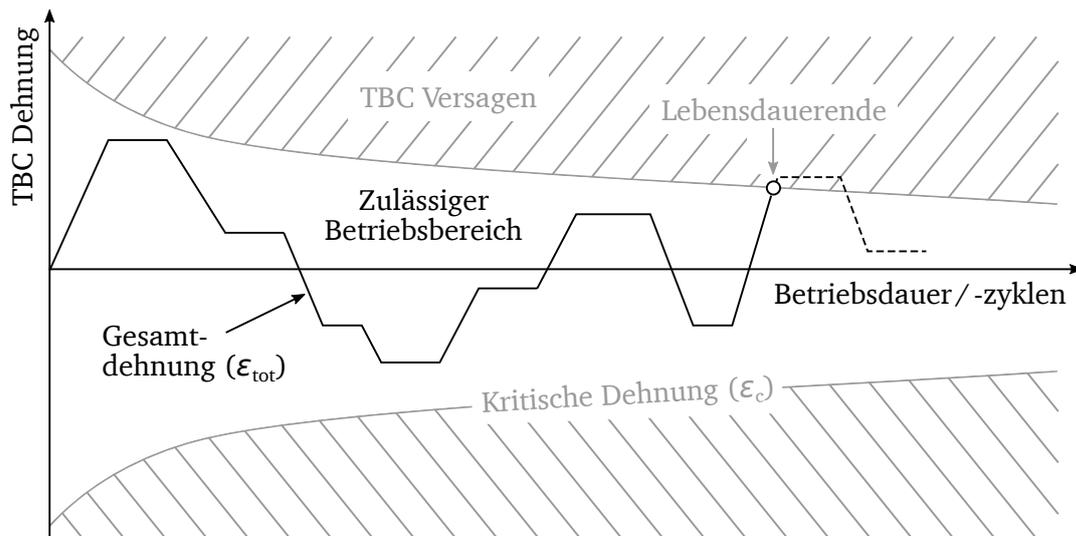


Abbildung 2.15: Mechanisches Stabilitätsdiagramm zur Bestimmung der TBC-Lebensdauer nach dem Konzept der kritischen Dehnung.

Eine Besonderheit der Modifikation von SCHÜTZE liegt darin, dass die in den mechanismenspezifischen Gleichungen enthaltenen mechanischen Eigenschaften zu einer dimensionslosen Kenngröße η zusammengefasst werden. Während alle die Defekt- und Schichtgeometrie beschreibenden Faktoren (Defektgröße / Risslänge, Schichtdicke, Rauheit usw.) im Kennwert ω gebündelt sind. Da ω am stärksten durch die Defektgröße beeinflusst wird, liefert Gleichung (25) eine gute Approximation der kritischen Dehnung [89].

$$\varepsilon_c = \frac{\eta}{\omega} \approx \frac{\eta}{(c/c_0)^{1/2}} \quad (25)$$

Der Term c/c_0 entspricht der charakteristischen Abmessung des zu bewertenden physikalischen Defekts, z. B. Pore oder Riss. Zur Entdimensionalisierung der Defektgröße kann $c_0 = 1 \mu\text{m}$ gesetzt werden. Für die Mechanismen der Abschnitte 2.3.2 - 2.3.5 ist der Einfluss des kombinierten Faktors η hauptsächlich durch den E-Modul E und die Querkontraktionszahl ν sowie die Bruchzähigkeit K_{Ic} bzw. K_{IIc} definiert. Im Falle eines unter reiner Mode I Beanspruchung wachsenden Grenzflächenrisses gilt nach [89, 90]:

$$\eta = \pm \frac{K_{Ic}(1 + \nu)}{2fE(\pi c_0)^{1/2}} \left(1 + \frac{r}{h}\right). \quad (26)$$

Der Term r/h beschreibt die Schichtarchitektur und entspricht dem Verhältnis der Amplitude der Grenzflächenrauheit zur Schichtdicke. Der Geometriefaktor f ist von der Art und Position des initialen Defekts abhängig (z. B. $f = 0.64$: halbkreisförmiger Riss mit Radius c , $f = 1.12$: Oberflächenriss). Für das Knicken einer Schicht gibt EVANS [91] die kritische Dehnung wie folgt an:

$$\varepsilon_c = \frac{1.2235}{(1 - \nu^2)} \left(\frac{h}{R}\right)^2. \quad (27)$$

Die obige Beziehung gilt für einen Initialriss mit Radius R , also den Fall einer kreisförmigen Wölbung unter äquibiaxialer *in-plane* Druckbeanspruchung. Das ist nicht zu verwechseln mit dem biaxialen Belas-

tungszustand aus Abschnitt 2.3.5, bei dem angenommen wird, dass die Druckbelastung in einer Richtung überwiegt.

2.4.3 Konzept der kritischen Energiefreisetzungsrates

Ein weiterer, ebenfalls mechanismenbasierter Ansatz verwendet die Energiefreisetzungsrates als Bewertungskriterium und stellt diese dem Risswiderstand gegenüber. OECHSNER [54] nutzt diese Strategie und entwickelt sie mit dem Konzept der zeitabhängigen Sicherheitsdiagramme zu einem umfangreichen Lebensdauervorhersagemodell. Die dahinterstehende Grundidee ist in Abbildung 2.16 dargestellt und kann wie folgt skizziert werden: Eine Steigerung der auf die TBC einwirkenden thermischen Belastung beschleunigt das Oxidwachstum und verringert so den Risswiderstand an der Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht. Sie führt außerdem dazu, dass der Festphasensinterprozess vorangetrieben wird. Infolge dessen wächst die Triebkraft zur Rissausbreitung, da durch die zunehmende Steifigkeit mehr elastische Energie aufgebaut wird, die einem Risswachstum potentiell zur Verfügung steht. Am Schnittpunkt der resultierenden Verläufe erreicht die Energiefreisetzungsrates den versagenskritischen Wert. Er definiert die theoretische Lebensdauer des Wärmedämmschichtsystems.

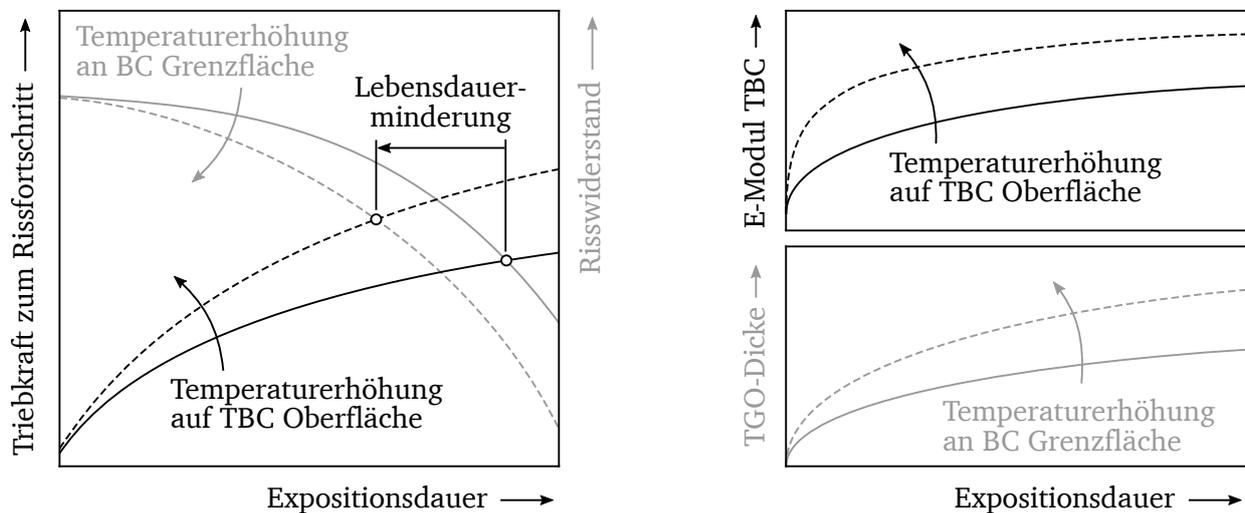


Abbildung 2.16: Bewertungsdiagramm zur Ermittlung der Lebensdauer nach dem Konzept der kritischen Energiefreisetzungsrates (angelehnt an [54]).

Sämtliche der in Abschnitt 2.3 dargelegten Mechanismen sind je nach Beanspruchungssituation dazu geeignet, die Triebkraft zur oder den Widerstand gegen Rissausbreitung negativ zu beeinflussen. Der Risswiderstand ist experimentell für jede infrage kommende Schädigungsart zu bestimmen. Zur Untersuchung des Delaminationsversagens eignet sich zum Beispiel der Vierpunkt-Biegeversuch nach CHARALAMBIDES ET AL. [92]. HOFINGER ET AL. [93] führen eine modifizierte Version zur Untersuchung des Schädigungsverhaltens keramischer Wärmedämmschichten ein. In [54] findet sich eine ausführliche Beschreibung der zugrunde liegenden Mechanik, der Probenpräparation sowie der Durchführung und Auswertung solcher Experimente. Ein Vorteil des Konzepts besteht darin, dass die Beziehungen, mithilfe derer die kritischen Energiefreisetzungsrates aus den gemessenen Last-Verschiebungskurven ermittelt werden, keine explizite Kenntnis über die elastischen Kennwerte der TBC voraussetzen.

F

Der energetische Ansatz bietet den Vorteil, dass sowohl die Beurteilung der TBC-Schädigung als auch die Lebensdauervorhersage über die Betrachtung der Energiefreisetzungsrates auf einem bruchmechanischen Parameter beruhen, der unmittelbar aus einer Finite-Element-Analyse (FEA)

extrahiert werden kann. Gleichzeitig besteht mit den Gleichungen der Abschnitte 2.3.2 - 2.3.5 eine Möglichkeit, die verschiedenen Wirkmechanismen auf analytischem Wege zu evaluieren.

3 Problemstellung und Zielsetzung

Aus Kapitel 2 geht hervor, dass sich die versagenskritischen Schädigungen in konventionellen Wärmedämmschichtsystemen oftmals auf den Bereich der Metall-Keramik-Grenzfläche begrenzen. Man spricht deswegen auch von *Black Failure*, wenn sich der keramische Verbund als Ganzes entlang des Materialübergangs ablöst und damit den Blick auf die „schwarze“ Oxidschicht freigibt [94]. Der Begriff *White Failure* beschreibt die Verschiebung der Delamination in die TBC hinein. Das Wachstum der TGO ist ein maßgeblicher Faktor, der die lokale Spannungssituation nachhaltig verändert und so, ausgehend von vorhandenen Mikrodefekten, ein makroskopisches Risswachstum entstehen lässt. Hieraus resultiert die Überlegung, die Anzahl thermischer Lastwechsel, die eine TBC erträgt, bis ein Spallationsversagen eintritt, mit einer versagenskritischen TGO-Dicke zu korrelieren (Abbildung 3.1).

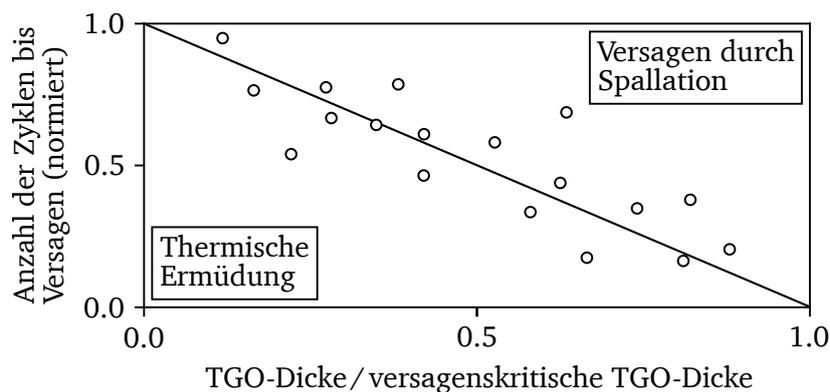


Abbildung 3.1: Lebensdauervorhersage auf Basis kritischen Oxidwachstums (abgeleitet aus den Daten von MEIER ET AL. [95]).

Für eine valide Betriebs- und Lebensdauerbewertung und der Definition geeigneter Wartungsintervalle werden Gasturbinen und ihre Komponenten einer ganzen Reihe von Festigkeits-, Funktions- und Zuverlässigkeitsberechnungen unterzogen. Begleitet von experimentellen Funktionstests sowohl in großem Maßstab – am Beispiel der Flugtriebwerke über *On-Wing-* und *Off-Wing Engine Tests* –, als auch in kleineren Einheiten an einzelnen Baugruppen und -teilen. Die Analysen erstrecken sich bis zu den einzelnen Konstruktionswerkstoffen.

In der ingenieurmäßigen Praxis verwendete Auslegungskonzepte für Wärmedämmschichtsysteme beruhen auf einer Kombination aus Werkstoff- und Bauteilprüfung. Reale Bauteile und davon abgeleitete Ersatzkörper werden mit verschiedenen TBC-Systemen beschichtet und unter betriebsähnlichen Temperaturgradienten und -transienten im Gasbrennerprüfstand über eine vorab definierte Anzahl thermischer Zyklen geprüft. In der anschließenden materialographischen Analyse wird die Widerstandsfähigkeit der Systeme beurteilt. Die Ermittlung der theoretischen Lebensdauer erfolgt durch eine Extrapolation basierend auf dem mit Versuchsende erreichten Oxidwachstum und dem Vergleich mit der kritischen TGO-Dicke. Diese *Trial-and-Error* Vorgehensweise setzt viel Erfahrung sowie einen großen Bestand an Vergleichsdaten voraus und ist nicht zuletzt aufgrund des hohen experimentellen Aufwands vergleichsweise kostenintensiv. Darüber hinaus liefert sie lediglich einen beschränkten Einblick in den Schädigungsprozess und lässt wenig Rückschlüsse auf andere Wirkmechanismen als die Oxidation zu.

3.1 Wissenschaftliche Problemstellung

Eine direkte Übertragung dieses Ansatzes erscheint bei gegenwärtigem Kenntnisstand über das Versagen betriebsnahbeanspruchter Multilagen-TBCs wenig zielführend. So weisen Systeme in der Kombination von GZO und YSZ ein ambivalentes Schädigungsverhalten auf. Untersuchungen von MAHADE ET AL. [46, 96] an SPS-Schichten zeigen, dass eine thermische Zyklierung sowohl die Metall-Keramik- als auch die

interkeramische Grenzfläche schwächt. Tritt das Versagen am Übergang GZO-YSZ zutage, delaminiert hauptsächlich die GZO-Schicht entlang (adhäsiv) oder kurz oberhalb (kohäsiv) der Grenzfläche. Die Autoren sehen in der thermischen Fehlpassung zwischen Deck- und Haftvermittlerschicht den federführenden Schädigungsmechanismus. Sie argumentieren, dass die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten in Verbindung mit den wechselnden Temperaturgradienten zwischen der hochtemperatur-exponierten GZO-Oberfläche und dem metallischen Werkstoffverbund eine Akkumulation der elastisch gespeicherten Dehnungsenergie in der Wärmedämmschicht bedingen. Mit Überschreitung der Bruchzähigkeit versagt der Verbund in der GZO-Lage. Die Oxidation, das Sintern oder die charakteristische Mikrostruktur der TBC spielen demnach eine untergeordnete Rolle.

Im Gegensatz dazu zeichnen die an APS-Schichtsystemen gewonnenen Einblicke von BAKAN ET AL. [15, 97] ein differenzierteres Bild: Es wird deutlich, dass die Mikrostruktur beziehungsweise die Ausgangsporositäten entscheidend beeinflussen, an welcher Stelle die Multilagen-Wärmedämmschicht nachhaltig geschädigt wird. Wie Abbildung 3.2 darlegt, ist in der Kombination mit einer niedrigporösem GZO die versagensrelevante Delamination in der TBC lokalisiert. Bei hochporösem GZO zeigt sich die Hauptschädigung an der YSZ-TGO-Grenzfläche. In der Folge löst sich der Deckschichtverbund als Ganzes ab.

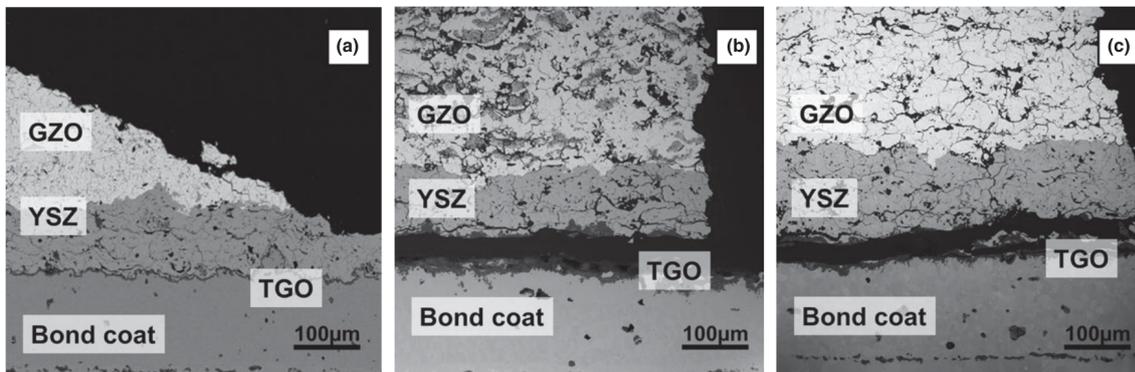


Abbildung 3.2: Delamination thermisch zyklierter Multilagen-TBCs vom Typ GZO-YSZ mit (a) niedrigporösem sowie (b) und (c) hochporösem GZO aus [97]. Die GZO-Schicht in (b) besitzt einen höheren Anteil nicht-aufgeschmolzener Partikel.

Uniaxiale Druckversuche von ADAM ET AL. [64] indizieren zudem einen Wechsel des Schädigungsortes in Abhängigkeit der thermischen Vorbeanspruchung. Im Ausgangszustand belastete GZO-YSZ-Schichten weisen ein den YSZ-Monolagensystemen vergleichbares Versagen entlang der YSZ-BC-Grenzfläche auf, wie Abbildung 3.3 (a) veranschaulicht. Nach einer mehrstündigen Hochtemperaturrexposition wechselt der Hauptschädigungsort in die TBC hinein, sodass sich bei der nachfolgenden mechanischen Belastung zuerst die GZO-Lage ablöst (Abbildung 3.3 (b)).

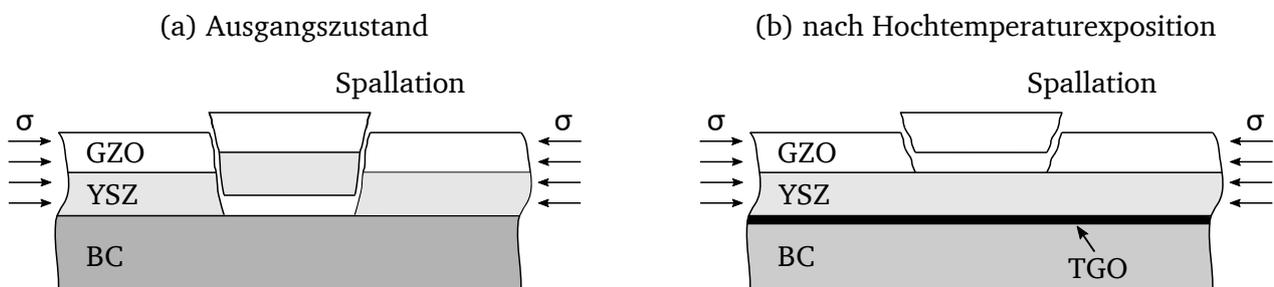


Abbildung 3.3: Experimentell beobachtetes Versagen der GZO-YSZ-Multilagen-TBCs für Systeme (a) im Ausgangszustand und (b) nach fortwährender Hochtemperaturrexposition.

Aus den vorgenannten Erläuterungen ergeben sich drei wesentliche Erkenntnisse für die anvisierte Strukturintegritätsbewertung keramischer Multilagen-Wärmedämmschichten:

1. Die Einführung mehrlagiger keramischer Deckschichten erhöht die Komplexität des Werkstoffverbunds sowie die Anzahl versagensrelevanter Mechanismen und systemimmanenter Schwachstellen. Neben der originären Metall-Keramik-Grenzfläche rückt vor allem der interkeramische Materialübergang in das Blickfeld.
2. Weder Oxidation noch thermische Fehlpassung allein oder in Kombination reichen aus, um das Versagen im Keramikverbund und dessen Ortswechsel bei Variation der Mikrostruktur und nach erfolgter Hochtemperaturexposition hinreichend zu erklären.
3. Eine mechanismenbasierte Modellbildung erfordert die Berücksichtigung der mikrostrukturellen Charakteristika der Wärmedämmschichten und deren Kopplung mit den mechanischen Eigenschaften. Dies muss sowohl temperatur- als auch zeitaufgelöst geschehen, um eine robuste Lebensdauerprognose und eine detaillierte Schädigungsanalyse über die Gesamtbetriebsdauer zuzulassen.

3.2 Ziele der Arbeit und Lösungsstrategie

Ziel dieser Arbeit ist es, jene offenen Punkte zu adressieren und ein Bewertungskonzept zu entwickeln, was sowohl eine Lebensdauerabschätzung als auch eine Analyse potentieller Schädigungsarten und -orte erlaubt. Wie Abbildung 3.4 veranschaulicht, erstreckt sich dessen Umfang von der Erhebung der Werkstoffdaten zur Grundcharakterisierung bis zu einer numerisch gestützten Beanspruchungs- und Schädigungsanalyse. Ausgehend von einem konkreten Betriebsszenario (BEANSPRUCHUNGSSITUATION) soll es dem Anwender einen Leitfaden an die Hand geben, um mit überschaubarem experimentellem Aufwand valide Ursache-Wirkungsbeziehungen aufzustellen und anwendungsrelevante Schädigungsmechanismen über den Vergleich mit BRUCHMECHANISCHEN VERGLEICHSGRÖSSEN fundiert evaluieren zu können (SCHÄDIGUNGSBEWERTUNG).

Durch wenige, auf die Betriebsbeanspruchungen abgestimmte Versuchsreihen wird es möglich, das Hochtemperaturverhalten des Werkstoffverbunds zu modellieren und systematisch auf lebensdauerförderliche Materialpaarungen zu untersuchen. Auf Basis einer umfänglichen experimentellen Charakterisierung verschiedener GZO-YSZ-Kombinationen wird gezeigt, dass der Prozess des Festphasensinterns bei den anvisierten Betriebstemperaturen solcher Systeme bereits bei geringen Expositionsdauern relevante Werkstofftransformationen herbeiführt und damit maßgeblichen Einfluss auf die Schädigungsentwicklung und die Lebensdauer nimmt. Deshalb erhält die mikrostrukturbasierte Modellierung des Werkstoffverhaltens eine besondere Aufmerksamkeit. Es wird ein Vorgehen entwickelt, mit dem durch eine in allen Modellierungsebenen umgesetzte Kopplung zwischen Mikro- und Makroskala elastische und thermale Materialeigenschaften abgeleitet werden können (WERKSTOFFCHARAKTERISIERUNG & -BESCHREIBUNG).

Aus der Erweiterung diagnostischer Korrelationen und deren Verknüpfung entsteht ein in sich stimmiges Verfahren, das es erlaubt, Temperaturextrapolationen einerseits und zeitliche Prognosen effektiver Werkstoffkennwerte andererseits zu entwickeln. Somit sind Lebensdauer- und Schädigungsabschätzungen nicht mehr auf Oxidation und Kriecheffekte beschränkt. Der auf die thermisch aktivierten Prozesse im Werkstoffverbund fokussierte Teil (WERKSTOFFMODELLIERUNG II) bildet sogleich das freie Festphasensintern der keramischen Schichten als dritten lebensdauerbestimmenden Prozess ab. Dessen temperatur- wie zeitaufgelöste Beschreibung ist eine wichtige Grundlage für die mechanismenbasierte Bewertung der Strukturintegrität.

Die erklärten Ziele sind es, mit diesen Ansätzen die experimentell beobachteten Versagensmechanismen in Multilagen-Wärmedämmschichten auf analytischem und numerisch gestütztem Wege (NUMERISCHE UNTERSUCHUNG) qualitativ wie quantitativ zu beschreiben und anwendungsbezogene Designempfehlungen abzuleiten.

Neben den Eigenschaften der Einzelschichten und deren Architektur im Gesamtverbund (ARCHITEKTUR) sind die Beschaffenheit der Übergänge (REALE GRENZFLÄCHENTOPOGRAPHIE) für die Schädigungsentwicklung wichtig. Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit der Ableitung eines bildanalytischen Verfahrens zur Extraktion und modellhaften Beschreibung der Topographie von Bi-Materialgrenzflächen (BILDBASIERTE ANALYSE & ABSTRAKTION).

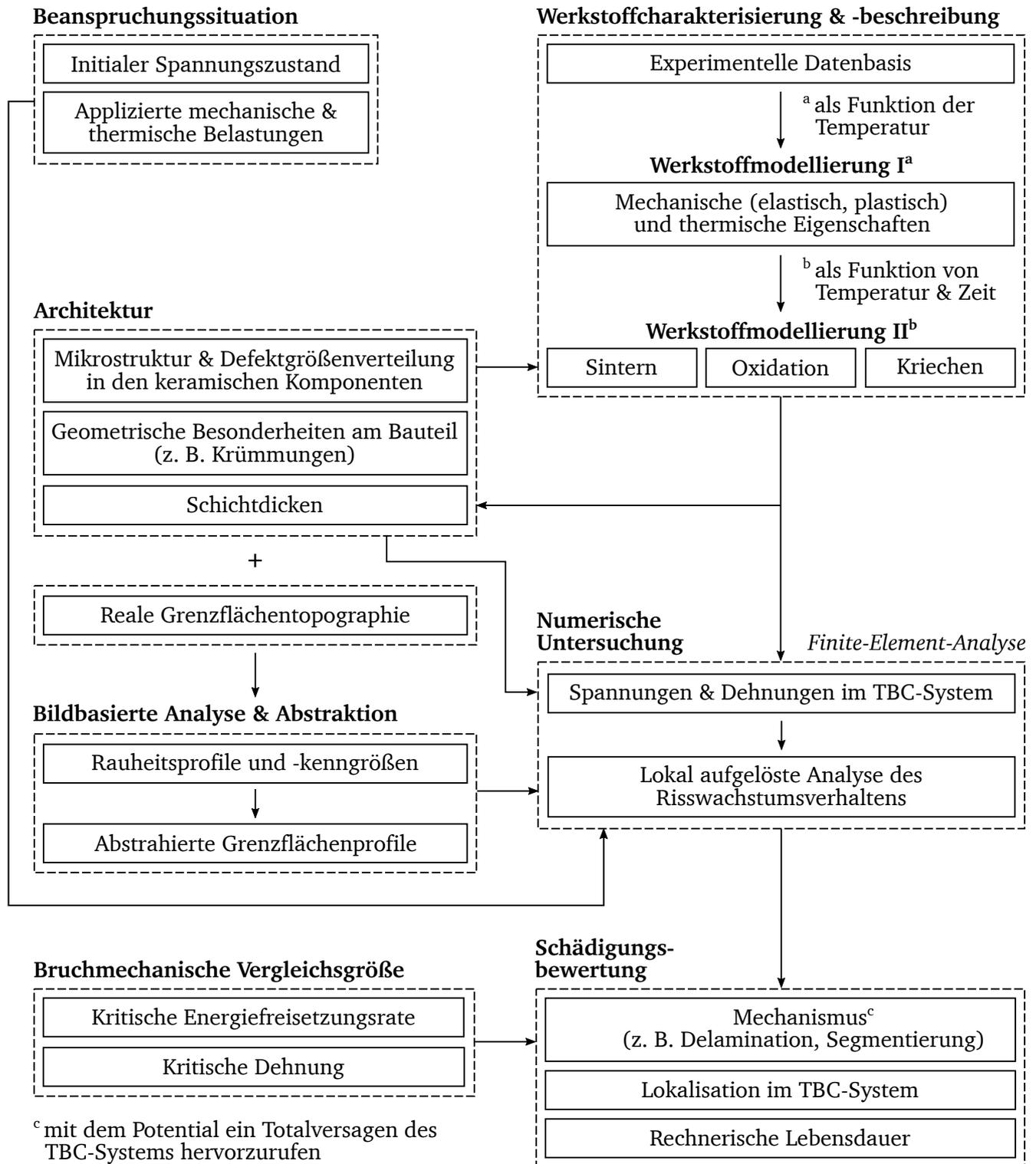


Abbildung 3.4: Konzept zur Bewertung der Strukturintegrität von Wärmedämmschichtsystemen.

4 Eigenschaftsprofil der Werkstoffsysteme im Ausgangszustand

Dieses Kapitel stellt die untersuchten Werkstoffsysteme vor und analysiert die Struktur der keramischen Werkstoffverbundkomponenten im Ausgangszustand. Im Gesamtkonzept sind die Inhalte der ARCHITEKTUR der Wärmedämmschichtsysteme zugeordnet (Abbildung 4.1).

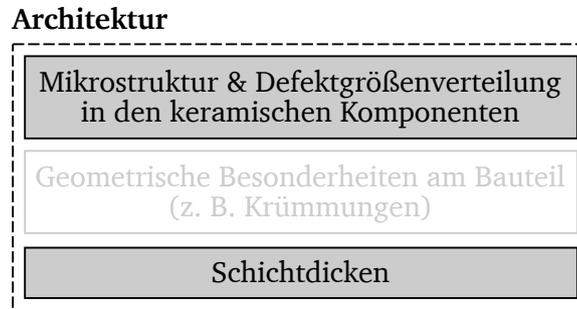


Abbildung 4.1: Zur Einordnung des Kapitels 4 in die Gesamtstruktur.

Den Kern bildet eine umfangreiche Erfassung der TBC-Mikrostruktur. Auf eine vollumfängliche Charakterisierung der metallischen Verbundwerkstoffe wird verzichtet. Zum einen liegt das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit auf den keramischen Materialien. Zum anderen existiert genügend Literatur, die sich mit dem verwendeten Grundwerkstoff und der Haftvermittlerschicht beschäftigt. Eine Darstellung der für diese Arbeit wesentlichen Materialeigenschaften, insbesondere im Hinblick auf die numerische Beanspruchungsanalyse der TBC-Systeme, findet sich in Kapitel 5.

4.1 Architektur der Wärmedämmschichtsysteme

Bei den in dieser Arbeit studierten Multilagen-Wärmedämmschichten handelt es sich ausnahmslos um plasmagespritzte Systeme der Kombination GZO-YSZ (Abbildung 4.2).

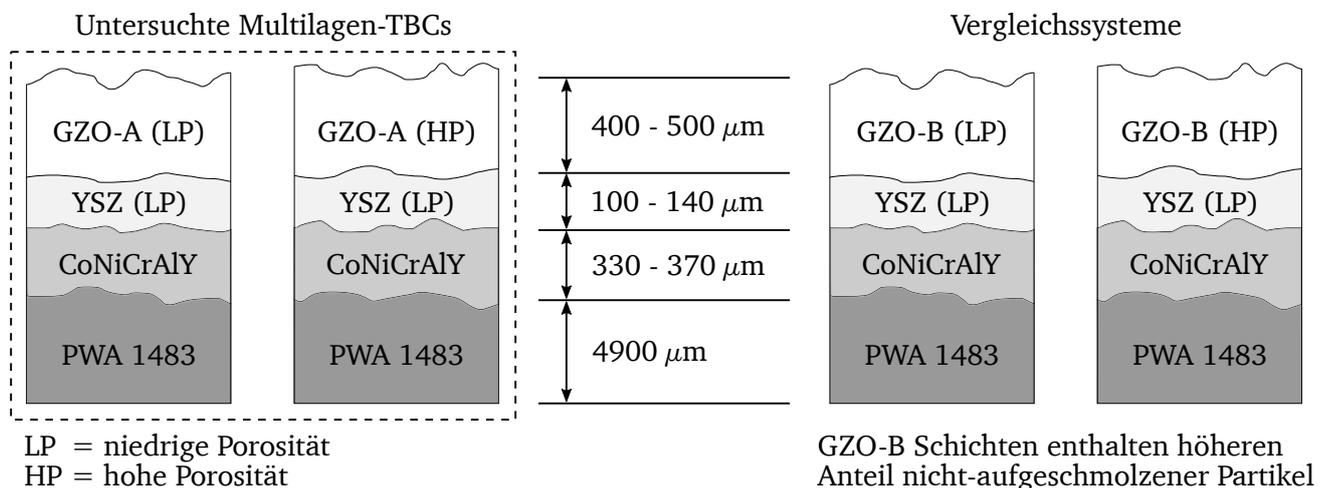


Abbildung 4.2: Übersicht der untersuchten Multilagen-TBCs

Allen dargestellten Systemen gemein ist, dass die zweite, untere keramische Schicht aus YSZ mit niedriger Porosität (LP) besteht. Um den Einfluss der Bi-Materialpaarungen auf die Strukturintegrität des keramischen Werkstoffverbunds zu verstehen, werden im Rahmen einer Parameterstudie außerdem Multilagen-TBCs mit YSZ (HP), also einer hochporösen YSZ-Variante, analysiert. Solche Systeme sind Bestandteil der in [64] geprüften Wärmedämmschichten. Die GZO-Schichten A und B wurden mit unterschiedlicher Spritzhardware und -parametern hergestellt. Die Variante GZO-A, auf der das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt, entstammt einem industriellen Produktionsprozess. Sämtliche Systeme des

Typs GZO-B wurden unter Laborbedingungen abgeschieden und zeichnen sich, verglichen zur A-Variante, durch einen höheren Anteil nicht-aufgeschmolzener Partikel aus. BAKAN [15], BAKAN ET AL. [4, 98] und FROMMHERZ ET AL. [99] haben diesen Schichttyp ausführlich charakterisiert. Ihre Ergebnisse dienen, ergänzt um eigene weiterführende Experimente und Analysen, der Einordnung der über die industriell gefertigte Ausführung gewonnenen Erkenntnisse zum Hochtemperaturverhalten.

Hieraus entsteht zum einen ein Gesamtbild über den Einfluss mikrostruktureller Charakteristika auf die Strukturintegrität der Multilagen-Wärmedämmschichten. Zum anderen lässt erst die Bandbreite der Variationen die Ableitung allgemeingültiger Aussagen über lebensdauerfördernde oder -begrenzende Interaktionen zu. Das wiederum ermöglicht die Aufstellung anwendungsspezifischer Designempfehlungen für den Werkstoffverbund.

Als Haftvermittlerschicht kommt eine niederdruckplasmagespritzte CoNiCrAlY-Legierung zum Einsatz. Detaillierte werkstofftechnische Beschreibungen dieser Legierung finden sich unter anderem in den Arbeiten von HEINECKE [50], HORTIG [100] und SCHMIDT [101]. Als Grundwerkstoff wird die einkristalline Nickelbasis-Superlegierung PWA 1483 verwendet. Die Einzelschichtdicken schwanken prozessbedingt und betragen im Durchschnitt $440\mu\text{m}$ für die GZO- und $120\mu\text{m}$ für die YSZ-Lage. Die Haftvermittlerschicht weist eine mittlere Dicke von $360\mu\text{m}$ auf. Einzelheiten zu den Herstellungsrouten der TBCs und den verwendeten Prozessparametern sind [64, 98, 99] zu entnehmen. Die in Abbildung 4.2 angegebenen Abmessungen beziehen sich auf die für die allermeisten Experimente verwendeten Flachproben (Biegebalken), siehe hierzu auch [64, 99].

Um die Effekte geometrischer Randbedingungen auf die Lebensdauer und das Schädigungsverhalten der Multilagen-TBCs zu erfassen, wurden auch zylinderförmige Probenkörper und andere Schichtdickenverhältnisse untersucht. Sofern deren Geometrien und Abmessungen für einzelne Abschnitte dieser Arbeit relevant sind, werden sie an entsprechender Stelle explizit angeführt.

4.2 Metallische Verbundwerkstoffe

Grundwerkstoff

Bei der Nickelbasislegierung PWA 1483 handelt es sich um eine monokristalline Superlegierung der ersten Generation. Sie zeichnet sich durch eine gute Phasenstabilität und ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit aus [11]. PWA 1483 ist ein etablierter Konstruktionswerkstoff für hochtemperaturbeaufschlagte Komponenten, der zum Beispiel in Industriegasturbinen in den ersten beiden Turbinenschaufelreihen zum Einsatz kommt [102]. Tabelle 4.1 gibt die nominelle Zusammensetzung der Legierung an. Sämtliche, für die experimentellen Untersuchungen benötigte Grundkörper werden aus Plattenmaterial erodiert. Bei der Entnahme wird darauf geachtet, dass die kristallographische $\langle 001 \rangle$ Orientierung der im Experiment erwarteten Hauptbelastungsrichtung der Probekörper entspricht, vgl. [64].

Haftvermittlerschicht

Wie eingangs ausgeführt, handelt es sich bei der Haftvermittlerschicht um eine CoNiCrAlY-Legierung, die mittels Niederdruckplasmaspritzen auf den Grundwerkstoff aufgebracht wird. Die nominelle Zusammensetzung ist in Tabelle 4.1 gelistet. Der Beschichtungsprozess gliedert sich in mehrere Stufen: Der Auftragung feiner Pulverpartikel folgt die Abscheidung gröberer Partikel, um eine Oberflächenrauheit von $Ra = 12\mu\text{m}$ zu generieren [64]. Durch Lösungsglühen bei 1080°C über 4 h wird die mechanische Haftung auf dem Grundwerkstoff generiert und die Haftfestigkeit erhöht.

Tabelle 4.1: Nominelle Zusammensetzung der Nickelbasislegierung PWA 1483 [103] und der CoNiCrAlY-Haftvermittlerschicht [50]

| Werkstoff | Massenanteil (wt. %) der chemischen Elemente | | | | | | | | | |
|-----------|--|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| | Ni | Co | Cr | Al | Mo | Ta | Ti | W | C | Y |
| PWA 1483 | bal. | 9.0 | 12.2 | 3.6 | 1.9 | 5.0 | 4.1 | 3.8 | 0.07 | - |
| CoNiCrAlY | 32.0 | bal. | 21.0 | 8.0 | - | - | - | - | - | 0.5 |

4.3 Theoretische Grundlagen der Charakterisierung multimodaler Porensysteme

Kapitel 2 legt dar, dass die Mikrostruktur plasmagespritzter keramischer Schichten durch verschiedenste Randbedingungen beeinflussbar ist. Werkstoffseitig sind unter anderem die Zusammensetzung und die Partikelgrößenverteilung des verwendeten Pulvers zu nennen. Aber auch die gewählten Prozessparameter bei der Aufbringung, wie Partikelgeschwindigkeit, Spritzabstand und Temperatur des zu beschichtenden Werkstücks, formen die Charakteristika der Schicht. Eine niedrige Substrattemperatur beim Spritzen sichert eine entsprechend beschleunigte Abkühlung der geschmolzenen Pulverpartikel auf der Oberfläche. Beim Abkühlen entstehende thermische Spannungen unterstützen die Ausbildung intralamellarer Risse. Diese sind hauptsächlich parallel zur Spritzrichtung ausgerichtet [18]. Ihre typischen Längen bewegen sich in der Größenordnung der Dicke einzelner Lamellen von wenigen Mikrometern [104, 105]. Eine schnell voranschreitende Erstarrung beeinträchtigt den Formschluss und die mechanische Verklammerung aufeinander liegender Lamellen, was wiederum die Entstehung interlamellarer Risse begünstigt. Dadurch wird die tatsächliche Kontaktfläche zwischen den Lamellen sukzessive reduziert und kann bis auf 20 % absinken [106]. Interlamellarrisse weisen Längen im Bereich der Lamellendurchmesser auf, die von einigen Zehntel bis etwa $500 \mu\text{m}$ [7, 107] reichen. In der Gesamtheit bildet sich ein bimodales² Porensystem aus, welches im Wesentlichen aus Mikrorissen und sphäroidischen Poren besteht [38, 109]. Kennzeichnend für solche Systeme sind die zwei lokalen Maxima (Modi) der defektrepräsentierenden Dichtefunktion, vgl. Abbildung 4.3.

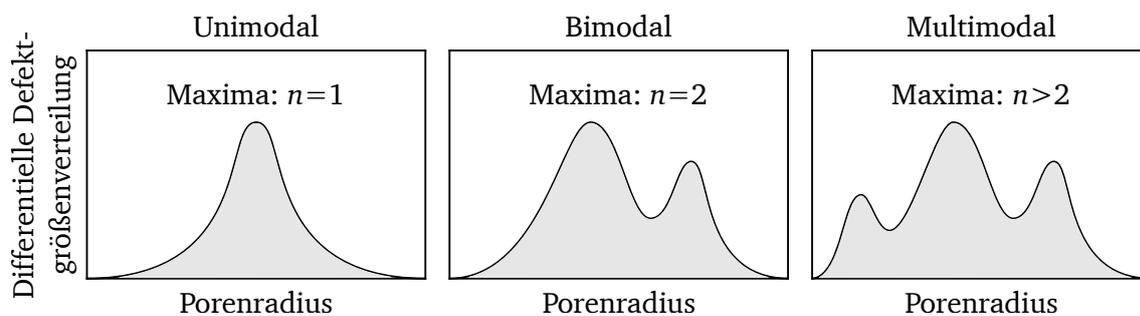


Abbildung 4.3: Unterscheidung uni-, bi- und multimodaler Porensysteme.

Wie später gezeigt wird, weisen die analysierten Multilagen-Wärmedämmschichten mehr als zwei charakteristische Modi auf und sind demnach als multimodale Porensysteme zu klassifizieren.

Das resultierende Netzwerk unterschiedlicher Defekttypen und -größen entscheidet über die mechanische Beanspruchbarkeit und die thermischen Eigenschaften der Schicht, wie aus den exemplarisch genannten Untersuchungen von KULKARNI ET AL. [110] und AHRENS ET AL. [53] hervorgeht. Darüber hinaus unterliegen die gegenwärtigen mikrostrukturellen Charakteristika und damit auch die makrosko-

² Der Begriff leitet sich aus der deskriptiven Statistik vom *Modus* (Modalwert) ab, welcher als eines von mehreren Lagemaßen zur Beschreibung von Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen genutzt wird [108].

pischen Kennwerte der Schicht sowohl dem Einfluss der Beanspruchungshistorie als auch den augenblicklichen Betriebsrandbedingungen. Sie weisen ein signifikantes Temperatur-Zeitverhalten auf. ALLEN ET AL. [111] und PETORAK ET AL. [112] belegen, dass sich infolge einer Hochtemperaturexposition zualterererst die kleinskaligen Defekte schließen und die spezifische Oberfläche größerer Risse und Poren erst mit hinreichend langer Sinterdauer abnimmt.

Porosität

Ein wichtiger Kennwert zur quantitativen Beschreibung der Mikrostruktur defektdurchsetzter Werkstoffe ist die Porosität ϕ . Sie lässt sich als Verhältnis des durch Poren und Risse gebildeten Hohlraumvolumens V_h zum Gesamtvolumen des porösen Feststoffes V_p interpretieren:

$$\phi = \frac{V_h}{V_p} = \frac{V_h}{V_h + V_s}. \quad (28)$$

Das Gesamtvolumen setzt sich aus dem Hohlraumvolumen und dem Volumen des defektfreien Feststoffes V_s zusammen. Für gasgefüllte Hohlräume ist der Anteil der Masse des eingeschlossenen Gases an der Gesamtmasse der porösen Schicht vernachlässigbar. Unter Kenntnis der Dichte ρ_p der porösen und der defektfreien Keramik ρ_s vereinfacht sich Gleichung (28) zu:

$$\phi = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s}. \quad (29)$$

Die Angabe der Gesamtporosität als alleinigem Parameter ist zur Quantifizierung der Mikrostruktur multimodaler Porensysteme nicht hinreichend. Vielmehr bedarf es einer Betrachtung der individuellen Zusammensetzung im Sinne einer Verteilung der Defekte. Einen ersten Eindruck von der Größenverteilung liefert die kumulative Auftragung der Porosität ϕ_{cum} über dem äquivalenten Porenradius r_{eq} . Letzter entspricht einer aus dem Defektvolumen abgeleiteten Hilfsgröße, ermittelt zum Beispiel im Rahmen einer Quecksilberporosimetrie (MPI, engl. *Mercury Intrusion Porosimetry*). Dabei wird unabhängig von der tatsächlichen Geometrie der Defekte (Poren, Risse etc.) das gefüllte Hohlraumvolumen der Form einer Kugel mit dem Radius r_{eq} zugeordnet.

Differentielle Defektgrößenverteilung

Ein zusätzlicher Informationsgehalt ergibt sich aus der Betrachtung der differentiellen Defektgrößenverteilung $D(r_{\text{eq}})$ als Ableitung der kumulierten Porosität in der Definition nach NIMMO [113]:

$$D(r_{\text{eq}}) = -\frac{d\phi_{\text{cum}}}{dr_{\text{eq}}}. \quad (30)$$

Das negative Vorzeichen berücksichtigt den monoton abnehmenden Verlauf der kumulierten Porosität. Für hinreichend kleine Abstände zwischen den benachbarten Datenpunkten lässt sich die Defektverteilung über einen Differenzenquotienten annähern:

$$D(r_{\text{eq}}) \approx -\frac{\Delta\phi_{\text{cum}}}{\Delta r_{\text{eq}}}. \quad (31)$$

Die differentielle Defektgrößenverteilung nach Gleichung (30) ist nicht zu verwechseln mit der logarithmischen Verteilung, wie sie z. B. [4, 97, 114] verwenden und bei der die Ableitung über $\log(r_{eq})$ gebildet wird. Gemäß den Ausführungen von MEYER UND KLOBES [115] ist $D(r_{eq})$ zur Auswertung von Systemen mit verschiedenartigen Defekten, also bi- oder multimodaler Porensysteme, zu bevorzugen. Bei der Analyse auf Basis der logarithmischen Differentiation besteht sonst die Gefahr einer Überbewertung größerer Poren. Die Autoren weisen jedoch auf die prinzipielle Möglichkeit hin, die logarithmischen Zusammenhänge durch eine geeignete Koordinatentransformation in eine lineare Darstellung zu überführen.

4.4 Strukturanalyse der Multilagen-TBCs

Qualitative Beurteilung

Wie am Beispiel der Schichtvariante GZO-A (LP) in Abbildung 4.4 zu sehen ist, weist die Mikrostruktur der plasmagespritzten Schichten neben feinen Rissen und mehr oder minder großen Poren zusätzlich einen geringen Anteil nicht-aufgeschmolzener Partikel auf. Das Netzwerk aus Mikrorissen lässt sich in inter- und intralamellare Anteile untergliedern. Beide sind das Ergebnis der beschleunigten Erstarrung der geschmolzenen Partikel auf der Oberfläche durch die eingangs erwähnte reduzierte Substrattemperatur. Der Grund für das Vorhandensein nicht-aufgeschmolzener Partikel liegt in der Partikel-Plasma-Interaktion. BAKAN ET AL. [98] vermuten, dass es sich um eine direkte Folge des kurzen Spritzabstands handelt, durch den die Verweildauer des Pulvers im Plasma reduziert wird. Das führt zu einer verminderten Wärmeübertragung zwischen Plasma und Partikelstrom. Je nach Position der Partikel im Querschnitt des Plasmastrahls und der lokalen Temperatur reicht der effektive Wärmeeintrag nicht aus, um die Partikel vollständig in die Schmelzphase zu überführen.

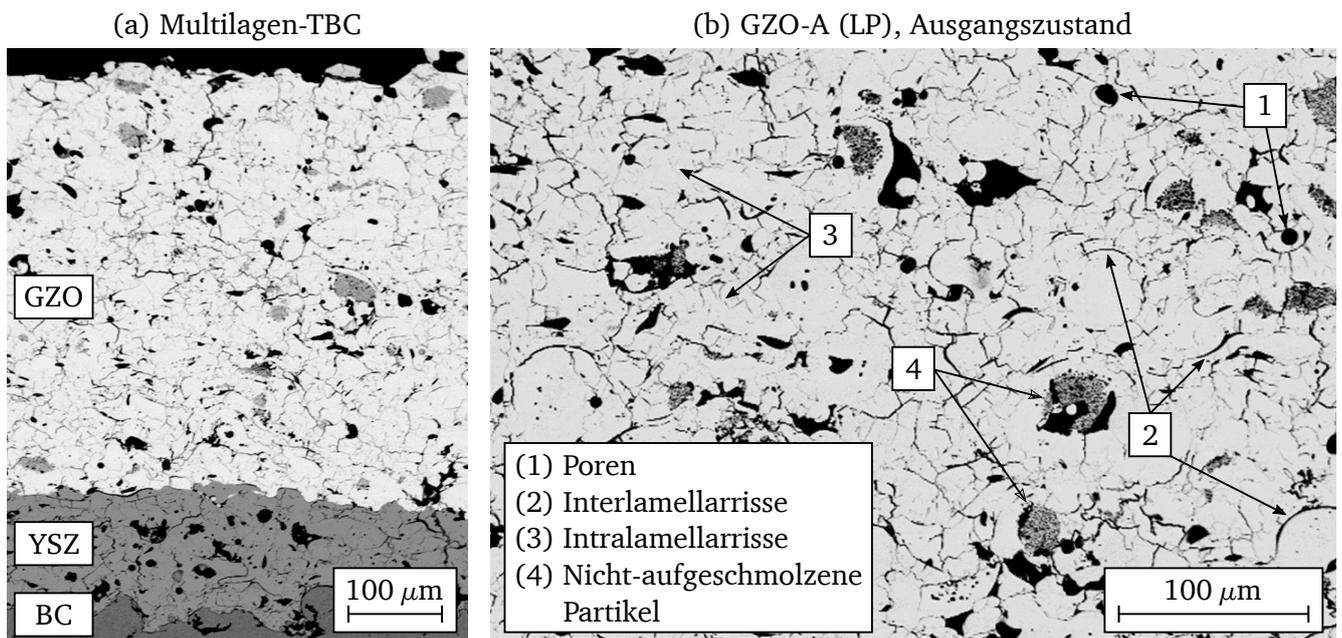


Abbildung 4.4: (a) Multilagen-Wärmedämmschicht vom Typ GZO-YSZ im Ausgangszustand. (b) GZO-Mikrostruktur mit den für plasmagespritzte Schichten typischen intrinsischen Defekten.

Sowohl die Entstehung als auch die Ausbreitung der vormals genannten Defekte stehen für gewöhnlich in gegenseitigem Bezug. Dies trifft besonders für die ausgedehnteren Strukturen zu. Durch Auswertung rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen der Schichten des Typs GZO-B (HP) in Abbildung 4.5 sind im Wesentlichen drei Arten der Wechselwirkung zwischen rissartigen Defekten und nicht-aufgeschmolzenen Partikeln identifizierbar: Erstens ist zu erkennen, dass die, wenn überhaupt, lediglich teilweise aufgeschmolzenen Randbereiche der Partikel in vielen Fällen keine vollständige Verklammerung mit benachbarten Lamellen eingehen. In Kombinationen mit den differierenden Mikrostrukturen

entstehen Bereiche, die als lokale Bi-Materialgrenzflächen angesehen werden können. Diese sind prädestiniert dafür, dass sich vorhandene Interlamellarrisse an ihnen orientieren und entlang der Ränder nicht-aufgeschmolzener Partikel ausbreiten.

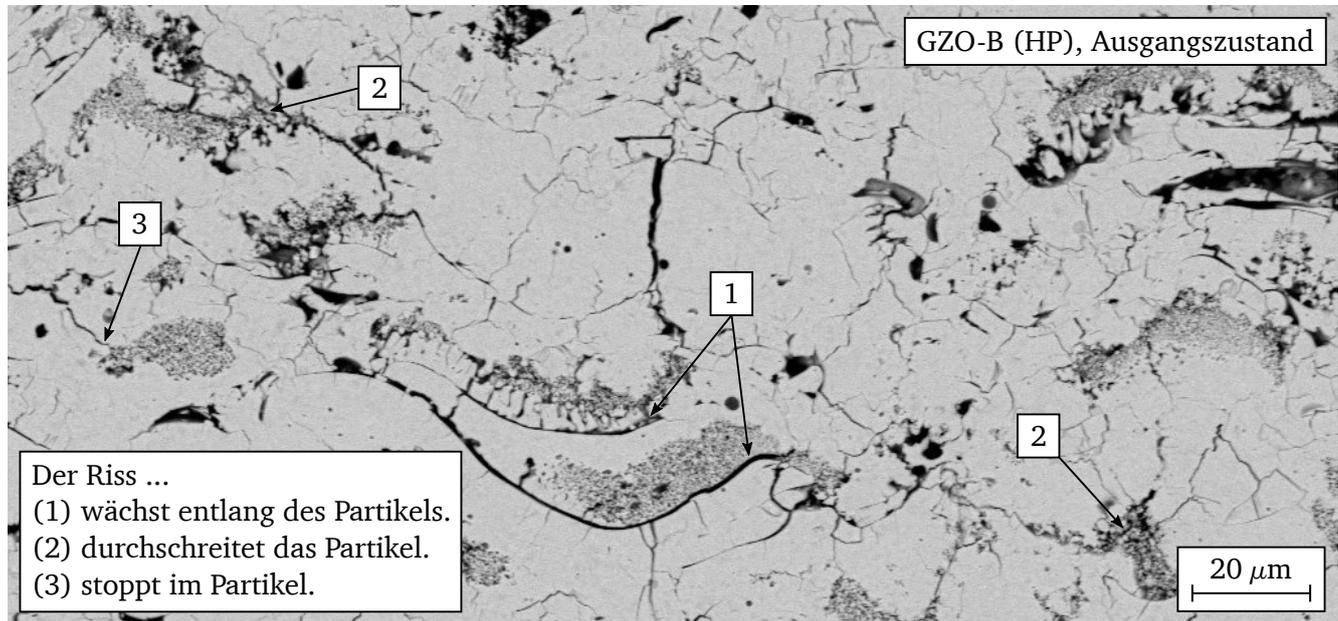


Abbildung 4.5: Interaktion zwischen nicht-aufgeschmolzenen Partikeln und Rissstrukturen am Beispiel der Schicht GZO-B (HP).

Zweitens finden sich Anzeichen für ein Durchdringen der Partikel. Wobei der vermeintliche Rissdurchgang ebenso gut das Ergebnis einer Koaleszenz aufeinander zulaufender Risse sein kann. Dies ist nach der Entstehung nicht mehr eindeutig zu klären. Drittens können nicht-aufgeschmolzene Partikel als Barriere fungieren. In diesem Fall scheint der Riss zwar in das Partikel einzudringen, aber sich nicht darüber hinaus auszuweiten.

Quantitative Gegenüberstellung

Tabelle 4.2 listet die mittels Quecksilberporosimetrie bestimmten Ausgangsporositäten der GZO-A-Schichten in der niedrig- und hochporösen Variante auf. Zum direkten Vergleich beinhaltet die Auflistung auch die aus [99] entnommenen Werte der YSZ- und GZO-B-Schichten im Ausgangszustand.

Tabelle 4.2: Kumulierte Porositäten der YSZ- und GZO-Schichten im Ausgangszustand

| Schichttyp | YSZ [99] | | GZO-A | | GZO-B [99] | |
|----------------------------|----------|------|-------|------|------------|------|
| | LP | HP | LP | HP | LP | HP |
| Porosität ϕ_{cum} (%) | 18.6 | 28.3 | 16.4 | 21.5 | 19.8 | 24.5 |

Bei den angegebenen Werten handelt es sich um kumulierte Porositäten, ausgewertet an der Stelle $r_{eq} = 0.01 \mu m$. Für Systeme, welche zusätzliche kleinere Defekten enthalten, konnte kein nennenswerter Einfluss selbiger auf die Gesamtporosität festgestellt werden. Das deckt sich mit Erkenntnissen von GUO ET AL. [38] und VASSEN [109]. Der Berechnung der Porosität nach Gleichung (29) liegt eine theoretische GZO-Dichte von $\rho_s = 6.95 g/m^3$ [116] zugrunde.

Den differentiellen Defektgrößenverteilungen³ in Abbildung 4.6 ist zu entnehmen, dass in beiden Ausführungen Defekte mittlerer Größe den überwiegenden Anteil an der Gesamtporosität bilden. Zusätzlich enthält GZO-A (HP) insgesamt höhere Anteile kleiner und großer Defekte. Die reduzierte Anzahl kleiner Defekte in GZO-A (LP) korreliert mit dem in [99] gemessenen geringeren Anteil nicht-aufgeschmolzener Partikel. Nach [4, 98] entspricht deren Größenordnung in etwa denjenigen Defekten, die zusammen mit den intralamellaren Rissen im kleinskaligen Bereich anzusiedeln sind. Darüber hinaus zeigen die zusätzlichen Angaben zum äquivalenten Porenradius, ausgewertet an den lokalen Maxima der Verteilungsfunktion, dass die größten Defekte, die noch einen wesentlichen Anteil an der Gesamtporosität ausmachen, in der hochporösen Version mit $r_{eq} = 0.89\mu\text{m}$ etwa um das 1.8-fache größer sind als in GZO-A (LP). BAKAN [4] ordnet den größeren Skalen Interlamellarrisse und Poren zu. Der Bereich mittelgroßer Defekte ist durch eine Mischung beider Rissarten geprägt.

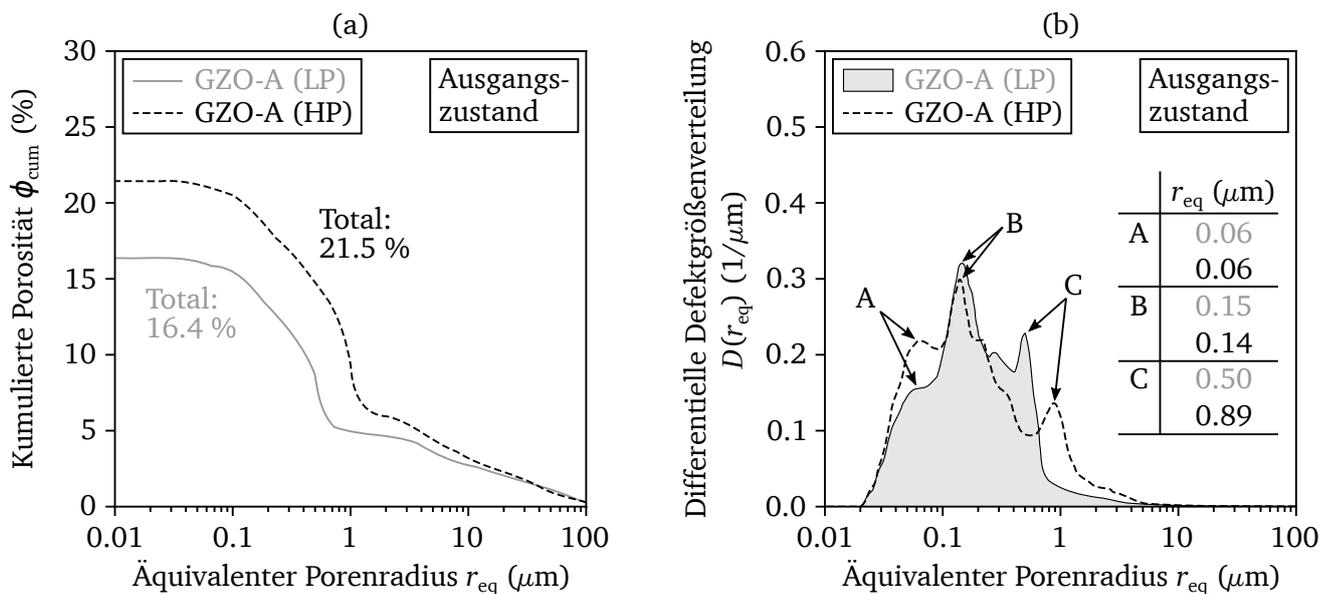


Abbildung 4.6: (a) Kumulierte Porosität und (b) differentielle Defektgrößenverteilung der GZO-A-Schichten im Ausgangszustand über dem äquivalenten Porenradius.

Die Verteilungsfunktionen weisen die zuvor beschriebene Eigenschaft bi- und multimodaler Porensysteme auf. So sind bei GZO-A (LP) mindestens zwei und bei der HP-Variante drei markante Maxima identifizierbar. Da die Übergänge insbesondere innerhalb der den intra- und interlamellaren Rissen zugeordneten Skalen fließend sind, erscheint eine adäquate Trennung der Rissstrukturen in weitere Modi nicht sinnvoll. Die dritte Merkmalsausprägung bei GZO-A (HP) im Bereich der Submikrodefekte ($r_{eq} \leq 0.1\mu\text{m}$) ist hauptsächlich dem höheren Anteil nicht-aufgeschmolzener Partikel zuzuschreiben.

4.5 Kapitelzusammenfassung

Mit diesem Kapitel wurde die Architektur der untersuchten Multilagen-Wärmedämmschichtsysteme eingeführt. Dem folgte eine kurze Übersicht zu den Werkstoffen des metallischen Verbundsystems, bevor der Fokus auf die keramischen Komponenten und deren Strukturanalyse gelegt wurde.

Nach einer Einführung in die Grundlagen der Mikrostrukturcharakterisierung, die sogleich auf die Besonderheiten plasmagespritzter Porensysteme einging, erfolgte eine eingehende Auswertung der Multilagen-TBCs. Insgesamt zeigte die Analyse der GZO-A-Schichten eine gute Übereinstimmung mit den in der

³ Um das Profil und insbesondere die Maxima der Verteilungsfunktion hervorzuheben, werden die Daten mittels einer Fensterfunktion auf Basis eines symmetrischen HANN-Fensters geglättet. Eine Gegenüberstellung von Rohdaten und Filterergebnissen ist Anhang C zu entnehmen.

Literatur dokumentierten Erkenntnissen über vergleichbare Varianten. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verdeutlichten die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Defekttypen und in welcher Weise nicht-aufgeschmolzene Partikel Einfluss auf die Entstehung und das Ausbreitungsverhalten von Mikrorissen nehmen. Durch die Ableitung differentieller Verteilungsfunktionen war es möglich, die Anteile spezifischer Defekte an der Gesamtporosität zu bestimmen und zu analysieren, worin sich niedrig- und hochporöse Schichten in der Hauptsache unterscheiden. So beinhalten die HP-Schichten tendenziell mehr Submikrodefekte ($r_{\text{eq}} \leq 0.1 \mu\text{m}$) und weisen bei den größeren Strukturen ($r_{\text{eq}} \approx 1 \mu\text{m}$) ebenfalls höhere Anteile auf.

Die Auswirkungen des Sinterns auf die Mikrostruktur der plasmagespritzten Schichten werden in Kapitel 5 eingehend untersucht.

5 Ermittlung, Bewertung und Modellierung des Hochtemperaturverhaltens

Inhaltlich knüpft dieses Kapitel an das Vorherige an und legt den Fokus auf die Darstellung und Analyse des Hochtemperaturverhaltens der Verbundwerkstoffe (Abbildung 5.1).

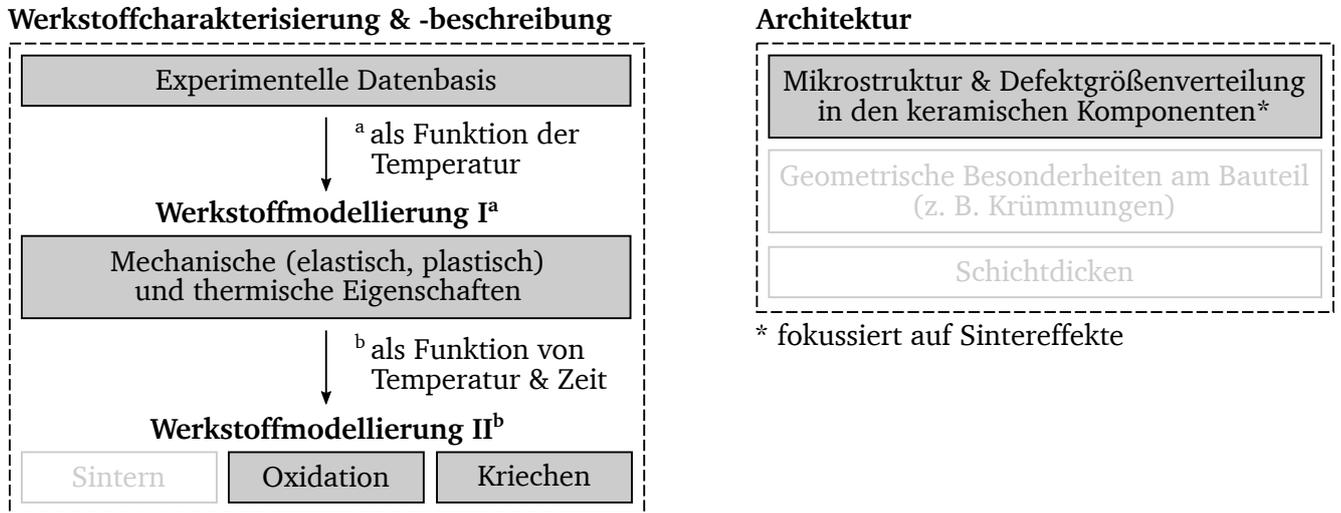


Abbildung 5.1: Zur Einordnung des Kapitels 5 in das Gesamtkonzept.

Nach einer kurzen Übersicht der maßgeblichen mechanischen und thermischen Eigenschaften folgt eine Einführung in die theoretischen Grundlagen thermisch aktivierter Prozesse in TBC-Systemen. Darauf aufbauend wird das Oxidationsverhalten der verwendeten CoNiCrAlY-Haftvermittlerschicht untersucht und bewertet. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Analyse der gesinterten Multilagen-TBCs. Im Blick stehen die Auswirkungen der Hochtemperaturreexposition auf die Mikrostruktur und die Ausbildung möglicher Interdiffusionsbereiche zwischen den GZO- und YSZ-Schichten.

5.1 Beschreibung des mechanischen und thermalen Werkstoffverhaltens

Der folgende Abschnitt fasst die mechanischen und thermischen Werkstoffkennwerte zusammen, die für die mechanismenbasierte Strukturintegritätsbewertung der Multilagen-Wärmedämmschichtsysteme notwendig sind. Die Daten sind Eingangsparameter für die analytischen und FE-gestützten Beanspruchungs- und Schädigungsuntersuchungen der Kapitel 7 und 8. Auf die Besonderheiten des linear-elastischen Verhaltens der keramischen Schichten unter fortwährender Hochtemperaturreexposition wird in Kapitel 6 gesondert eingegangen.

5.1.1 Metallische Verbundwerkstoffe und Oxidschicht

Elastizitätsmodul und thermischer Ausdehnungskoeffizient

Die untersuchten TBC-Systeme verwenden als Grundwerkstoff die monokristalline Nickelbasislegierung PWA 1483. Die Materialdatenbasis zu diesem Werkstoff wird durch einen industriellen Kooperationspartner zur Verfügung gestellt. Aus wettbewerbsrechtlichen Gründen ist es dem Autor nicht gestattet, sie im Rahmen dieser Arbeit zu veröffentlichen. Um die hierauf aufbauenden Ergebnisse dennoch transparent zu gestalten, wird in allen numerischen Analysen stattdessen auf die ebenfalls einkristalline Superlegierung CMSX-4 zurückgegriffen. Deren Eigenschaftsprofil ist in der einschlägigen Literatur gut dokumentiert. Eine direkte Gegenüberstellung der wesentlichen mechanischen und thermischen Kennwerte beider Werkstoffe zeigt, dass CMSX-4 eine adäquate Alternative darstellt. Die Ergebnisse der Analysen mit dem

Substitut können als uneingeschränkt gültig erachtet werden. Abbildung 5.2 fasst die Eigenschaften der nichtkeramischen Verbundwerkstoffe zusammen.

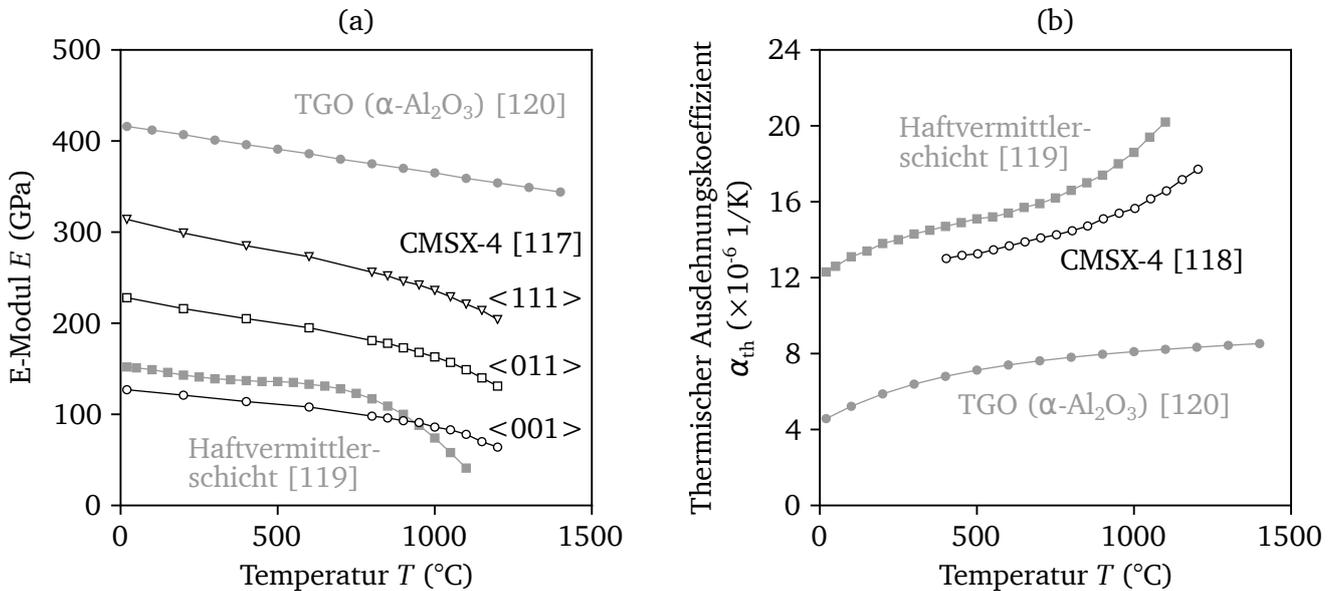


Abbildung 5.2: (a) Temperaturabhängige Elastizitätsmodule und (b) thermische Ausdehnungskoeffizienten von Grundwerkstoff, sowie Haftvermittler- und Oxidschicht.

Die temperaturabhängigen E-Module für CMSX-4 sind HERMANN ET AL. [117] entnommen. KARUNARATNE ET AL. [118] liefern die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Grundwerkstoffs. Sämtliche elastischen Kennwerte der Haftvermittlerschicht stammen von BEDNARZ [119]. Die Quantifizierung der TGO-Eigenschaften stützt sich auf die Zusammenstellung von MUNRO [120] zu gesintertem und polykristallinem α -Al₂O₃.

Viskoplastisches Materialverhalten

Als thermisch aktivierter Prozess nimmt das Kriechen der Verbundwerkstoffe während isothermer Haltephasen direkten Einfluss auf die grenzflächennahen Beanspruchungen in der TBC. Je nach Beschaffenheit der Grenzfläche und Position innerhalb des Rauheitsprofils findet eine mehr oder weniger ausgeprägte Überlagerung mit den örtlichen Spannungszuständen statt. Bei kleinen TGO-Dicken steht die TBC nach dem Abkühlen insgesamt unter einer Druckbeanspruchung, die hauptsächlich aus der thermischen Fehlpassung resultiert. Diese wird durch Relaxationseffekte etwas abgemildert, bleibt aber dennoch als Druckspannung erhalten. Mit zunehmenden Oxidwachstum gewinnen TGO-induzierte Beanspruchungen an Einfluss und die TBC-Spannungen wechseln lokal vom Druck- in den Zugbereich. Das Kriechvermögen der Haftvermittlerschicht sorgt für eine teilweise Relaxation der thermischen Spannungen in diesem Material. Allerdings lässt sich das nicht ohne Weiteres auf die TBC-seitige Beanspruchung übertragen. Parameterstudien [51, 121] geben Hinweise darauf, dass die Rauheit der Grenzfläche maßgeblichen Einfluss darauf nimmt, ob sich das TBC-Spannungsniveau ebenfalls abschwächt oder verstärkt und in welche Richtung sich der „Zeitpunkt“ der Druck-Zug-Transition verlagert. Ganz allgemein lässt sich festhalten, dass Profilierungen mit einem großen Verhältnis von Wellenlänge zu Amplitude dazu geeignet sind, die Spannungen in der TBC signifikant abzusenken. In Bezug auf die Multilagen-Wärmedämmschichten werden die Effekte der Profilgestaltung am Übergang GZO-YSZ und die Interaktion mit der Rauheit der YSZ-BC-Grenzfläche in Kapitel 8 genauer untersucht.

Ein Teil der Multilagen-TBCs wird in thermozyklischen Ofen- und Burner-Rig-Tests geprüft. Die dabei aufgeprägten Temperaturzyklen beinhalten Haltephasen von höchstens einer Stunde bei Maximaltem-

peratur. Somit ist die Verwendung der NORTON-BAILEY-Gleichung ausreichend, um die Dehnrates der Haftvermittlerschicht im sekundären Kriechbereich abzubilden:

$$\dot{\epsilon}_{cr} = K_{cr} \sigma^{n_{cr}} t^{m_{cr}}. \quad (32)$$

Über eine Anpassung an Zeitstandversuchsdaten von HORTIG [100] lassen sich die Kriechparameter K_{cr} , m_{cr} und n_{cr} der CoNiCrAlY-Legierung extrahieren. Die Konstanten in Abbildung 5.3 gelten für Dehnung ϵ (-), Spannung σ (MPa) und Zeit t (h).

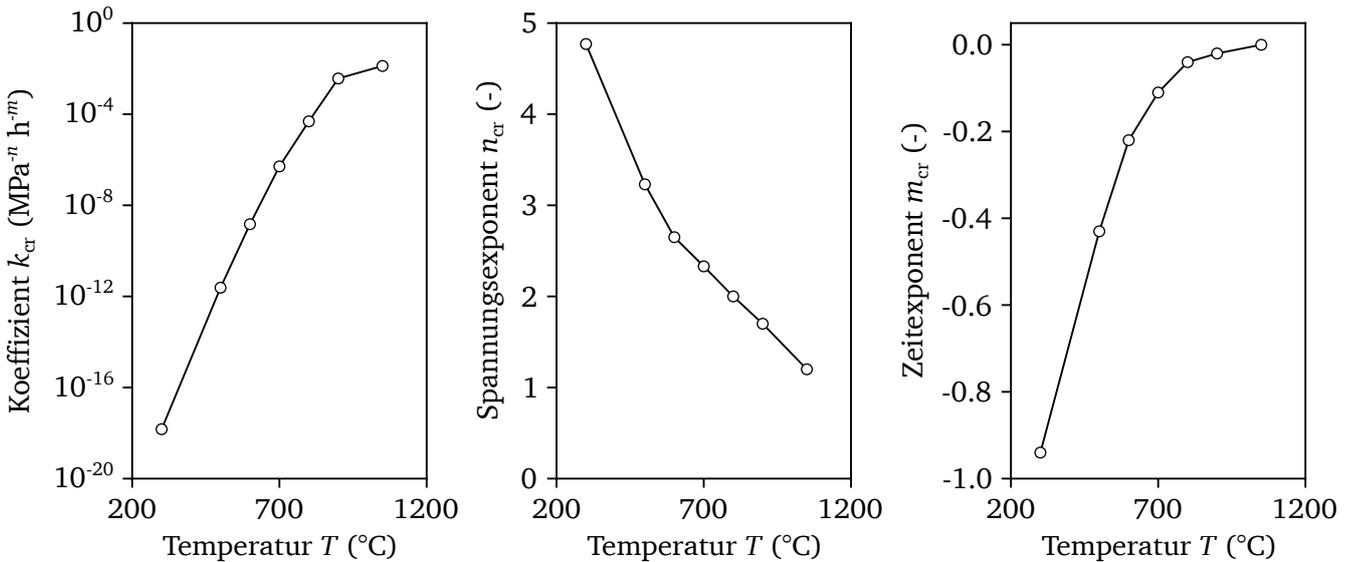


Abbildung 5.3: Kriechparameter für CoNiCrAlY abgeleitet aus den in [100] publizierten Zeitstanddaten.

In Anlehnung an die zuvor beschriebene TBC-Spannungsentwicklung infolge des BC-Kriechens sei ergänzt, dass das Kriechvermögen der TGO die Beanspruchungssituation in der TBC tendenziell positiv beeinflusst. Um das viskoplastische Materialverhalten in der numerischen Analyse zu implementieren, wird auf den vereinfachten NORTON-Ansatz zurückgegriffen:

$$\dot{\epsilon}_{cr} = K_{cr} \sigma^{n_{cr}}. \quad (33)$$

Die in Tabelle 5.1 gelisteten Parameter lehnen sich an den Angaben von SCHMIDT [101] an, die sogleich die Grundlage der Kriechbeschreibungen im Rahmen der numerischen Untersuchungen thermomechanisch ermüdungsbeanspruchter TBCs von SCHMIDT ET AL. [62] und ALEKSANOGLU ET AL. [63] bilden.

Tabelle 5.1: NORTON-Kriechparameter der TGO

| Temperatur (°C) | 700 | 1000 | 1100 |
|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| K_{cr} (MPa/h) | 2.5×10^{-19} | 1.83×10^{-4} | 2.72×10^{-3} |
| n_{cr} (-) | 1 | 1 | 1 |

Plastizität von Haftvermittler- und Oxidschicht

Wie BÄKER ET AL. [121, 122] und RANJIBAR-FAR ET AL. [123] belegen, können die durch das Abkühlen des TBC-Systems auf Raumtemperatur induzierten Spannungen in der Haftvermittlerschicht ein Niveau

weit oberhalb der Streckgrenze erreichen. Vor diesem Hintergrund erscheint es für eine an den Betriebsfall angelehnte Beanspruchungsanalyse und eine realistische Abschätzung der TBC-Lebensdauer notwendig, neben dem Kriech- und Relaxationsvermögen auch die Plastizität zu berücksichtigen. In vielen Fällen lässt sich das mechanische Werkstoffverhalten von BC und TGO hinreichend gut über eine linear-elastische, ideal-plastische Beschreibung annähern. Für diesen Ansatz enthält Tabelle 5.2 die notwendigen Streckgrenzen.

Tabelle 5.2: Parameter zur Beschreibung ideal-plastischer BC- und TGO-Verformung [119]

| Temperatur (°C) | 20 | 500 | 600 | 700 | 750 | 850 | 950 | 1000 | 1050 | 1100 |
|------------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| Streckgrenze BC (MPa) | 868 | 807 | 562 | 321 | 265 | 117 | 66 | - | 38 | - |
| Streckgrenze TGO (MPa) | 8000 | 8000 | - | - | - | - | - | 300 | - | 300 |

5.1.2 Keramische Verbundwerkstoffe

Elastizitätsmodul

Im Hinblick auf die später folgende Analyse des Sinterverhaltens und im Sinne einer verallgemeinerten Beschreibung ist es zweckmäßig, die Korrelation zwischen der effektiven Steifigkeit der GZO- und YSZ-Schichten und der Temperatur als relative Entwicklung darzustellen. Dazu werden die von BAKAN [4] gemessenen E-Module auf den Zustand bei Raumtemperatur E_{RT} bezogen (Abbildung 5.4).

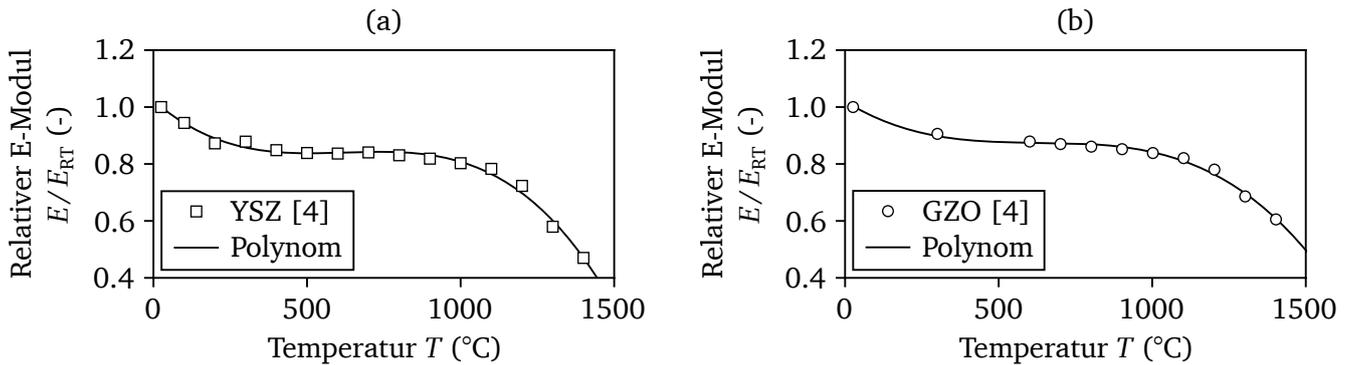


Abbildung 5.4: Relativer Elastizitätsmodul der (a) YSZ- und (b) GZO-Schichten in Abhängigkeit der Temperatur.

Trotz unterschiedlicher Absolutwerte und dem Umstand, dass der E-Modul der untersuchten GZO-Schichten bei Raumtemperatur mit 22 GPa etwa halb so groß ist, wie der des YSZ von 50 GPa, weist die Temperaturabhängigkeit eine starke Ähnlichkeit auf. Sowohl YSZ als auch GZO zeigen eine Abnahme der Steifigkeit mit zunehmender Temperatur. Im Bereich $500\text{ °C} \leq T \leq 750\text{ °C}$ tendiert der Gradient der monoton fallenden Funktion gegen null und der E-Modul bleibt nahezu unverändert. Der gesamte Verlauf ist über ein Polynom dritter Ordnung approximierbar. Für YSZ führt die Ausgleichsrechnung auf:

$$\left. \frac{E(T)}{E_{RT}} \right|_{\text{YSZ}} = -8.45 \times 10^{-10} T^3 + 1.58 \times 10^{-6} T^2 - 9.50 \times 10^{-4} T + 1.02 \quad (34)$$

und analog für GZO auf den Zusammenhang:

$$\left. \frac{E(T)}{E_{RT}} \right|_{\text{GZO}} = -5.59 \times 10^{-10} T^3 + 1.05 \times 10^{-6} T^2 - 6.73 \times 10^{-4} T + 1.02. \quad (35)$$

Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Die Verwendung von GZO als zusätzliche Wärmedämmschicht bietet sich nicht nur wegen dessen hoher Schmelztemperatur und der guten Phasenstabilität bis 1500 °C an. Ein weiteres, entscheidendes Merkmal ist in Abbildung 5.5 gezeigt: Bei Temperaturen oberhalb von 250 °C liegen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von GZO [4, 27, 124–127] lediglich geringfügig unter denen des YSZ [54, 128, 129]. Das wiederum wirkt sich direkt und positiv auf die thermische Fehlpassung an der keramischen Bi-Materialgrenzfläche aus.

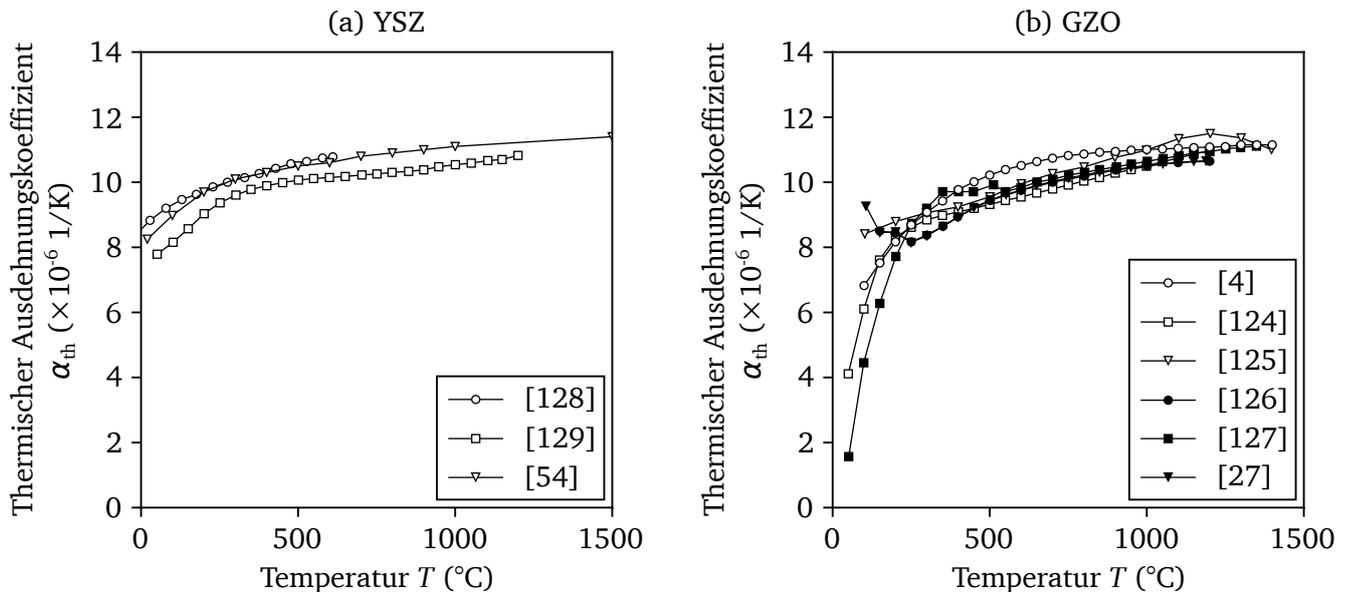


Abbildung 5.5: Thermische Ausdehnungskoeffizienten von (a) YSZ und (b) GZO in Abhängigkeit der Temperatur.

Für YSZ-Systeme ist bekannt, dass deren konkrete Mikrostruktur den thermischen Ausdehnungskoeffizienten nur in sehr geringem Maße beeinflusst [27, 130]. Auf Grundlage der vorliegenden Daten kann das für GZO in gleicher Weise angenommen werden. Diese Arbeit verwendet, wo immer erforderlich, die von OECHSNER [54] für YSZ und von BAKAN [4] für GZO angegebenen Kenngrößen.

Wärmeleitfähigkeit

Die wärmedämmende Wirkung der keramischen Verbundwerkstoffe hingegen wird stark von der Mikrostruktur beeinflusst. Während die kolumnar strukturierten EB-PVD-Schichten tendenziell etwas höhere Wärmeleitfähigkeiten besitzen, führt die Architektur plasmagespritzter Schichten mit ihren aufeinanderliegenden Lamellen zu einem vergleichsweise hohen Wärmedurchgangswiderstand. Das bestätigen auch die in Abbildung 5.6 gegenübergestellten Wärmeleitfähigkeiten von APS- [4, 34], SPPS- [131] und EB-PVD-Schichten [34, 132], sowie Pulverpresslingen [125, 127, 133–135].

Bezieht man die Daten auf den Kennwert bei Raumtemperatur λ_{RT} , wie in Abbildung 5.7 veranschaulicht, ergibt sich ein wesentlich homogeneres Bild. Die Wärmeleitfähigkeit sinkt im Bereich $RT - 1000^{\circ}\text{C}$ um bis zu 30 % und steigt bei höheren Temperaturen wieder leicht an. Insbesondere bei GZO wirkt der Verlauf über verschiedene Ausgangsmikrostrukturen hinweg stabil. Zur Approximation der Temperaturabhängigkeit eignet sich ein Polynom zweiter Ordnung. Indem dieses an die von BAKAN [4] gemessenen Daten angepasst wird, ergibt sich folgende Beziehung für die λ -Werte von YSZ:

$$\frac{\lambda(T)}{\lambda_{RT}} \Big|_{YSZ} = 3.62 \times 10^{-7} T^2 - 6.41 \times 10^{-4} T + 1.08. \quad (36)$$

Für GZO gelingt die Approximation über:

$$\frac{\lambda(T)}{\lambda_{RT}} \Big|_{GZO} = 3.04 \times 10^{-7} T^2 - 5.95 \times 10^{-4} T + 1.01. \quad (37)$$

Der Einfluss einer sich infolge Sinterns verändernden Defektstruktur auf die effektive Wärmeleitfähigkeit wird in Kapitel 6 behandelt.

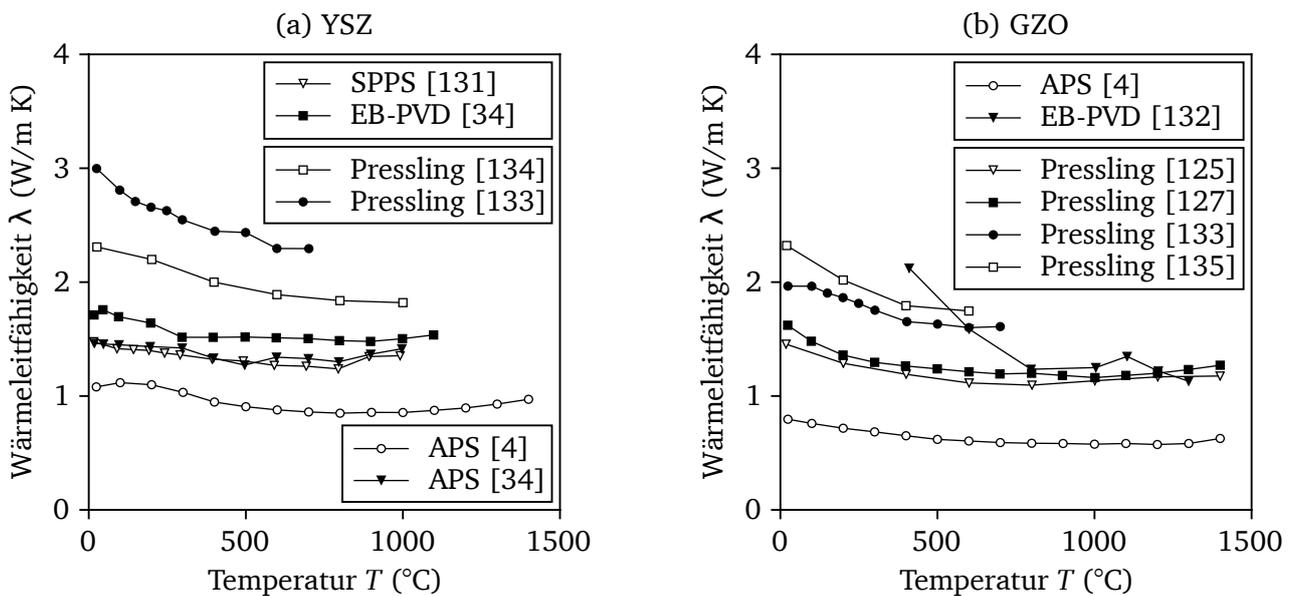


Abbildung 5.6: Wärmeleitfähigkeiten von (a) YSZ und (b) GZO mit unterschiedlichen Mikrostrukturen.

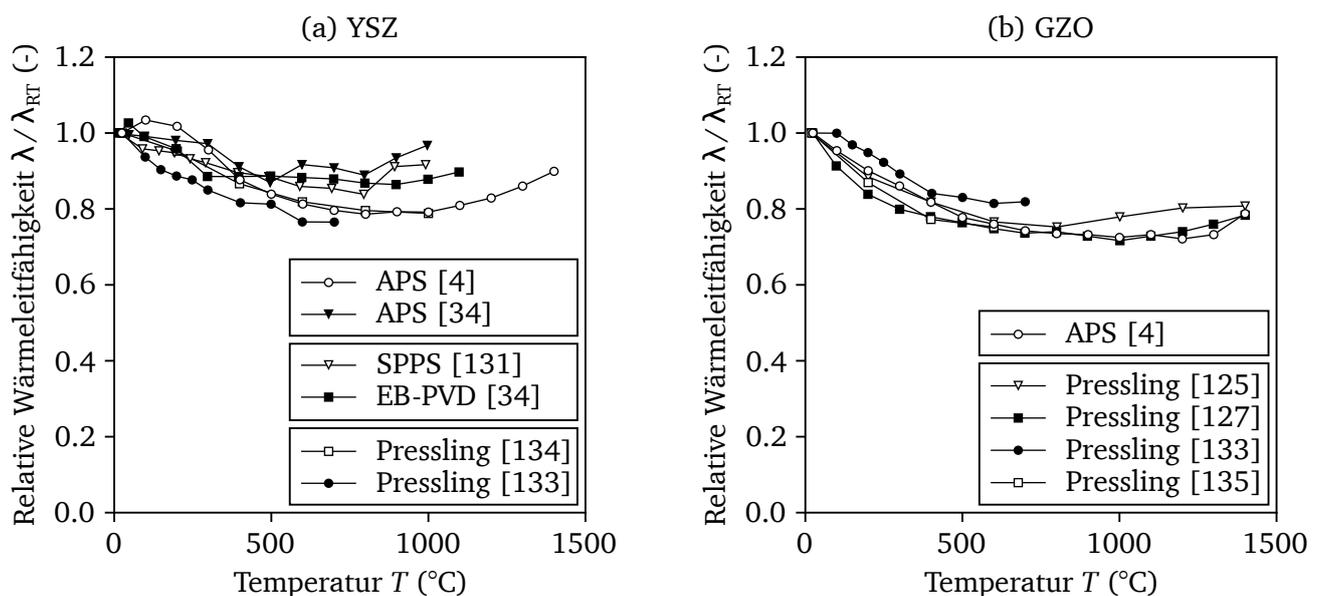


Abbildung 5.7: Wärmeleitfähigkeiten aus Abbildung 5.6 bezogen auf den Wert bei Raumtemperatur.

Viskoelastizität und -plastizität in den Wärmedämmschichten

Kriechen und Sintern sind thermisch aktivierte Prozesse, die auf vergleichbaren Temperatur- und Zeitskalen ablaufen. Sie beeinflussen das Verformungsvermögen simultan. Dies erschwert es, die elastischen und viskosen Anteile an der Gesamtdeformation im Zeitstandsversuch unter fortwährender Hochtemperatureinwirkung zu separieren [53]. Andererseits erfordert die numerische Beanspruchungsanalyse die Berücksichtigung der TBC-Kriecheffekte, um das Hochtemperaturverhalten des Werkstoffverbunds korrekt abzubilden. In dieser Arbeit werden die von RÖSSLER ET AL. [51] für YSZ angegebenen NORTON'SCHEN Kriechparameter verwendet und in gleicher Form für GZO angesetzt. Über eine Dehnrateninterpolation mit den für 1000 °C und 1150 °C gelisteten Koeffizienten lassen sich die Konstanten für 1100 °C zu $K_{cr} = 1.35 \times 10^{-7}$ MPa/s und $n_{cr} = 3$ approximieren.

5.2 Grundlagen thermisch aktivierter Prozesse in Wärmedämmschichtsystemen

Dieser Abschnitt führt in die Grundlagen der in TBC-Systemen infolge der Hochtemperaturexposition aktivierten Prozesse ein. Im Fokus stehen die *Oxidation* der Haftvermittlerschicht, das *Sintern* der keramischen Deckschichten sowie die *Interdiffusion* im Wärmedämmschichtsystem. Alle drei Mechanismen sind geeignet, die Degradation der Multilagensysteme voranzutreiben und damit die Lebensdauer signifikant zu verkürzen.

5.2.1 Oxidation der Haftvermittlerschicht und deren modellhafte Beschreibung

Die Kinetik des kontinuierlichen Wachstums einer festhaftenden Oxidschicht unter dem Einfluss einer konstanten, hohen Temperatur ist von der gegenwärtigen Schichtdicke abhängig. Für viele technisch relevante Fälle zeigt sich bei doppelt-logarithmischer Auftragung ein reziprok proportionaler Zusammenhang zwischen Oxiddicke und Wachstumsrate. Damit lässt sich der zeitliche Aufwuchs der Oxidschicht über einen konventionellen Potenzansatz beschreiben:

$$h_{ox}(T, t) = (k_{ox} t)^{n_{ox}}. \quad (38)$$

Die Kennwerte zur Bestimmung der zum Zeitpunkt t unter Einwirkung der absoluten Temperatur T erreichten Oxiddicke h_{ox} sind die Geschwindigkeitskonstante k_{ox} und der Wachstumsexponent n_{ox} . Um die Temperaturabhängigkeit der Oxidbildung explizit abzubilden, bietet sich eine Erweiterung um den Arrhenius-Ansatz an:

$$k_{ox} = A_{ox} \exp\left(-\frac{Q_{ox}}{RT}\right). \quad (39)$$

Eine solche allgemeine Beschreibung der Oxidationskinetik kann formuliert werden, wenn Daten für mindestens zwei Auslagerungstemperaturen vorliegen, aus denen sich der präexponentielle Faktor A_{ox} sowie die scheinbare Aktivierungsenergie Q_{ox} ergeben. Hierbei wird angenommen, dass A_{ox} hinreichend temperaturunabhängig ist [136]. Der Exponentialterm in Gleichung (39) ist über die universelle Gaskonstante $R \approx 8.314 \text{ J/(molK)}$ definiert. In der Literatur, z. B. [137], finden sich auch Modellgleichungen, in denen Q_{ox} über die Boltzmann-Konstante bestimmt wird. Die dort genannten Werte sind nicht ohne Weiteres mit den in dieser Arbeit ermittelten vergleichbar, können jedoch umgerechnet werden.

Subparabolisches Wachstum

Für ein parabolisches Oxidwachstum ist $n_{ox} = 0.5$ und Gleichung (38) korrespondiert mit der als TAMMAN'SCHES Zundergesetz [138] bekannten Formulierung. Eine Reihe von Untersuchungen zum Wachs-

tum von Al_2O_3 auf Hochtemperaturlegierungen belegt, dass experimentell gefundene Zusammenhänge vom klassischen Ansatz einer parabolischen Wachstumskinetik abweichen können. Insbesondere für die Bildung von Schichten aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf MCrAlY-Legierungen scheint ein subparabolisches Wachstum mit kubischem Zeitverlauf die Regel zu sein [139]. Überdies weisen Untersuchungen von NAUMENKO ET AL. [140] an einer FeCrAlY-Schicht auf einen bereits nach kurzen Oxidationszeiten zügig einsetzenden Übergang vom parabolischen zum subparabolischen Wachstum mit abnehmenden Zeitexponenten ($n_{\text{ox}} = 0.37 \rightarrow 0.35$) hin. Für sehr lange Expositionszeiten tendiert der Exponent gegen $n_{\text{ox}} = 0.33$ und entspricht der Kinetik eines kubischen Wachstums. Das wird durch die Ergebnisse der Modellierung von BUSSO ET AL. [141] der Oxidationsversuche an einer NiCoCrAlY-Schicht aus [95] bestätigt. BECK ET AL. [142] leiten für NiCoCrAlY ein biquadratisches ($n_{\text{ox}} = 0.25$) Wachstum ab. Im Gegensatz zu den subparabolischen Verläufen bei MCrAlY-Legierungen steht der von BUSSO UND QIAN [143] ermittelte Exponent von $n_{\text{ox}} = 0.66$ für die Oxidation einer Ni(Pt)Al-Legierung.

Scheinbare Aktivierungsenergie

Zur Einordnung der scheinbaren Aktivierungsenergie für das Wachstum von Aluminiumoxid lohnt ein Blick in die Literatur und der Vergleich mit der Bildungsenthalpie von Al_2O_3 , die RÖSSLER ET AL. [51] mit 360 kJ/mol angeben. Aus den Daten von MAIER ET AL. [138] lässt sich für den Temperaturbereich 950 – 1150 °C eine Aktivierungsenergie von $Q_{\text{ox}} = 318$ kJ/mol und für höhere Temperaturen (1100 – 1300 °C) gemäß EVANS ET AL. [144] von $Q_{\text{ox}} = 295$ kJ/mol ableiten⁴. Es ist zu bemerken, dass in der Literatur Gleichung (38) auch in einer modifizierten Form Verwendung findet, welche die Geschwindigkeitskonstante vom Zeitexponenten ausklammert (vgl. Anhang D). Die hierüber ermittelten Aktivierungsenergien sind um ein Vielfaches geringer als die Al_2O_3 -Bildungsenthalpie. So bestimmen ECHSLER ET AL. [145] die Aktivierungsenergie im Temperaturbereich 950 – 1000 °C zu $Q_{\text{ox}} = 65.2$ kJ/mol und für 1050 – 1100 °C zu $Q_{\text{ox}} = 69.7$ kJ/mol. VASSEN ET AL. [137] und BUSSO ET AL. [143] finden mit 87.5 kJ/mol⁵ und 82.2 kJ/mol leicht höhere Werte.

Zusammenfassend formuliert: Ein Vergleich der das Oxidwachstum beschreibenden Parameter ist vorsichtig und unter Berücksichtigung der zugrunde gelegten Modellgleichung vorzunehmen. Dies gilt insbesondere bei der Beurteilung der zur Aktivierung des Oxidationsprozesses erforderlichen Energie.

Mehrdimensionales TGO-Wachstum

Die über Gleichung (38) ermittelte Oxidationskinetik beschreibt das eindimensionale Wachstum normal zur Grenzfläche. Ausgehend von einer diskreten TGO-Dicke als Bezugspunkt stellt Gleichung (40) eine Beziehung dar, um deren Vergrößerung durch das kontinuierliche Wachstum als äquivalente Dehnung auszudrücken.

$$\varepsilon_{\perp}(t) = \frac{h_{\text{ox}}(t + t_0) - h_{\text{ox}}(t_0)}{h_{\text{ox}}(t_0)} = \frac{h_{\text{ox}}(t + t_0) - h_{\text{ox},0}}{h_{\text{ox},0}} \quad (40)$$

Als Bezugsgröße $h_{\text{ox}}(t_0) = h_{\text{ox},0}$ wird diejenige TGO-Dicke definiert, die zu einem beliebigen Zeitpunkt $t_0 > 0$ erreicht ist. Sie kann prinzipiell jeden Wert größer null annehmen. Allerdings schränkt ihre Wahl den Gültigkeitsbereich der ermittelten Dehnungen auf Oxidationszeiten $t \geq t_0$ ein. Daher ist es

⁴ Die genannten Werte wurden aus den in den Quellen angegebenen temperaturspezifischen Geschwindigkeitskonstanten k_{ox} über eine einfache lineare Regression ermittelt.

⁵ In [137] ist eine scheinbare Aktivierungsenergie von 0.907 eV angegeben. Diese wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit umgerechnet.

zweckmäßig, einen Zeitpunkt zu wählen, der klein verglichen zur betrachteten Gesamtoxidationsdauer ist.

Das Wachstum des Oxids bleibt nicht auf eine Richtung beschränkt. Vielmehr handelt es sich um eine Volumenzunahme, die neben der Normalenrichtung auch eine Ausdehnung senkrecht dazu hervorruft. Zur Abschätzung dieses lateralen Dehnungsanteils ε_{\perp} kann nach KARLSSON UND EVANS [146], sowie EVANS ET AL. [144] das Verhältnis $\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_{\parallel} = 10$ angenommen werden.

5.2.2 Festphasensintern keramischer Komponenten

Dieser Abschnitt widmet sich dem *Sintern*, als einem weiteren temperaturinduzierten und die Lebensdauer der TBC beeinflussenden Prozess. Das Sintern verändert die Mikrostruktur sukzessive und nachhaltig. Es führt auf der makroskopischen Ebene zu einem temperatur- und zeitveränderlichen mechanischen Werkstoffverhalten sowie Einbußen beim Wärmewiderstand.

Im Vorgriff auf die nachfolgenden Kapitel wird folgendes festgehalten: Für eine Lebensdauermodellierung in Form einer Langzeitprognose kann eine vereinfachte Betrachtung von Sintereffekten, z. B. als Parametervariation des Elastizitätsmoduls, durchaus begründet argumentiert werden. Im Sinne einer Schädigungsbewertung und der Analyse labortypischer Versuchsdauern kommt der sinterbedingten Änderung effektiver TBC-Eigenschaften allerdings eine kaum vernachlässigbare Bedeutung zu, will man die Beanspruchungssituation temperatur- und zeitaufgelöst beurteilen.

Allgemeines

Sintern ist ein Verfahren der Agglomerationstechnik und umfasst im Allgemeinen jene Prozesse, bei denen die aus dispersen Feststoffen (z. B. Pulver) bestehenden Partikelpackungen eines Grünlings infolge einer Wärmebehandlung verdichtet werden. Die auftretende Bauteilschwindung ist auf die Reduzierung des Hohlraumanteils am Gesamtvolumen (Porosität) zurückzuführen. Ganz grundsätzlich können Sintervorgänge nach der Prozesstemperatur unterschieden werden. Liegt diese unterhalb der Schmelztemperatur der beteiligten Feststoffe, handelt es sich um ein *Festphasensintern*. Der Prozess des *Flüssigphasensinterns* hingegen findet unter Vorhandensein einer Schmelze statt und ist für die Charakterisierung des Werkstoffverhaltens von Wärmedämmschichten im Rahmen einer Lebensdaueranalyse und abseits des Spritzprozesses nicht relevant. Die intrinsische Triebkraft zum Sintern resultiert aus dem Bestreben eines Systems, an dem bei konstantem Druck und konstanter Temperatur keine weitere außer einer Volumenänderungsarbeit verrichtet wird, einen Gleichgewichtszustand anzunehmen. Kennzeichnend für diesen Zustand ist die Minimierung der Gibbs-Energie. Erreicht wird das durch eine Reduzierung der Ober- und Grenzflächenenergien der Pulverteilchen.

Mikrostrukturelle Auswirkungen

Das Festphasensintern, bei dem davon ausgegangen wird, dass bei Erreichen der zur Aktivierung und Aufrechterhaltung des Sinterprozesses notwendigen Temperatur kein Flüssigphasenanteil (Schmelze) vorliegt, gliedert sich nach SALMANG ET AL. [147] in drei charakteristische Stadien:

1. Das *Anfangsstadium* ist, wie Abbildung 5.8 veranschaulicht, geprägt von einer Teilchenorientierung und der Entstehung von Korn-zu-Korn-Kontakten zwischen benachbarten Pulverteilchen. Durch die beginnende Sinterhalsbildung verringert sich die Gesamtoberfläche, was zur Reduzierung der Oberflächenenergie führt. Die Porosität bleibt in diesem Stadium nahezu konstant.

2. Im *Zwischen- oder Schwindungsstadium* tritt ein verstärktes Sinterhalswachstum auf. Die beginnende Korngrenzbildung, das Kornwachstum und die Porenschwindung sorgen für eine stetige Abnahme der Porosität.
3. Mit Erreichen des *Endstadiums* schreitet das Kornwachstum weiter voran und verstärkt die Porenschwindung bis hin zur teilweisen Elimination von Poren. Hierdurch findet ein allmählicher Übergang von offener zu geschlossener Porosität statt.

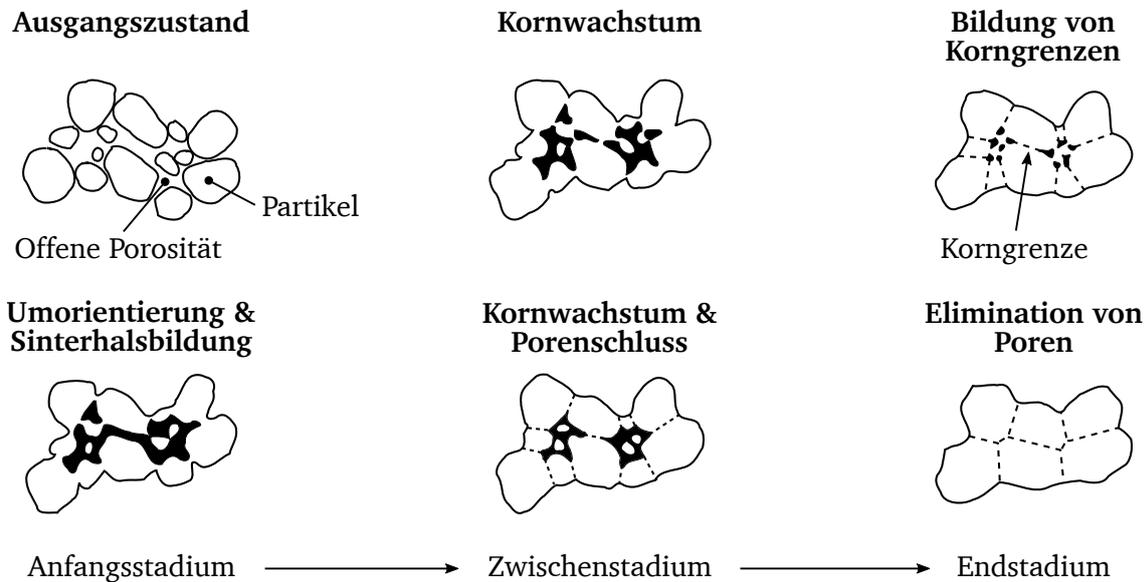


Abbildung 5.8: Phänomenologie des Festphasensinterns (modifiziert und nachgezeichnet aus [148]).

Bei Sinterprozessen, die unter Standard-Luftatmosphäre stattfinden, hemmt die in den geschlossenen Poren befindliche Luft die Porenschwindung [147]. Ob der Übergang zum porenfreien Material lediglich verlangsamt oder vollständig zum Erliegen kommt, hängt maßgeblich vom Diffusionsvermögen des Gases durch die keramische Matrix ab. Für diffusionsträge Gase ist die maximale Sinterdichte dann erreicht, wenn die Druckdifferenz zwischen dem eingeschlossenen Gas und der Umgebung dem Kapillardruck entspricht [149, 150].

Das ist ein erster Hinweis, dass beim Sintern von Wärmedämmschichten, egal ob freistehend oder auf Substraten gebunden, unter atmosphärischen Bedingungen ein Rest an Porosität zu erwarten ist und der Zustand einer kompakten (porenfreien) Keramik auch für lange, der Gesamtbetriebsdauer von Gasturbinen vergleichbare Sinterzeiten nicht erreicht werden kann.

5.2.3 Interdiffusion im Werkstoffverbund

Ein dritter temperaturgekoppelter und unter Umständen lebensdauerbegrenzender Prozess ist die *Interdiffusion*. Die chemische Inkompatibilität von Grundwerkstoff und Haftvermittlerschicht, vgl. Abschnitt 4.2, resultiert in einem vergleichsweise stark ausgeprägten Interdiffusionsverhalten. In der Folge bilden sich Verarmungszonen in der Umgebung der Grenzfläche aus, die unter Umständen nicht mehr die gewünschten mechanischen Eigenschaften aufweisen. Ein weiterer Effekt ist die Entstehung sogenannter Kirkendall-Porositäten. Hierbei handelt es sich um Poren, die im Wesentlichen dadurch hervorgerufen werden, dass die Konzentration diffusionsinduzierter Leerstellen übersättigt und ein Niveau erreicht, bei dem sich Leerstellen zu Poren vereinigen [151].

Für den in dieser Arbeit fokussierten Bereich der Wärmedämmschichten spielen die Phänomene an der intermetallischen Grenzfläche eine untergeordnete Rolle und werden nicht näher betrachtet.

Mittels der Rasterelektronenmikroskopie (REM) weisen KARAOGLANLI ET AL. [152] nach, dass sich bei thermisch zyklerten EB-PVD-Systemen vom Typ GZO-YSZ und LZO-YSZ eine Interdiffusionszone zwischen den keramischen Schichten bilden kann. Dabei diffundiert vor allem Gadolinium bzw. Lanthan aus dem Pyrochlor in die darunterliegende YSZ-Lage. Der Stofftransport des Gadolinium über die Grenzfläche ist nach Meinung der Autoren auch für die grenzflächennahe Porenbildung auf Seiten des GZO verantwortlich. In beiden Systemen ist der Interdiffusionsbereich klein verglichen zu den Einzelschichtdicken und wie am Beispiel der Kombination LZO-YSZ gezeigt wird, auch klein gegenüber dem vom Sintern betroffenen Bereich. KARAOGLANLI ET AL. messen der Interdiffusionszone daher keine Relevanz für die Schädigung des Gesamtsystems bei.

5.3 Oxidationsversuche an einer CoNiCrAlY-Legierung

Nachfolgend werden die Vorgehensweise zur experimentellen Bestimmung der thermisch gewachsenen Oxidschicht und die Modellierung der Temperatur-Zeitabhängigkeit nach den Gleichungen (38), (39) erläutert. Als Datenbasis dienen Ergebnisse isothermer Auslagerungsversuche an einer niederdruckplasmagespritzten CoNiCrAlY-Legierung bei 1050 °C und 1100 °C, durchgeführt im Rahmen der Untersuchungen in [64]. HEINECKE [50] analysiert eben diese Legierung bei 1000 °C. Damit stehen insgesamt drei Temperaturen zur Verfügung, über die die Oxidationskinetik beschrieben wird. Das für die Oxidationsversuche an substratgebundenen TBCs verwendete Temperaturprofil ist exemplarisch für den Fall einer Auslagerung bei 1050 °C über 1500 h in Abbildung 5.9 dargestellt.

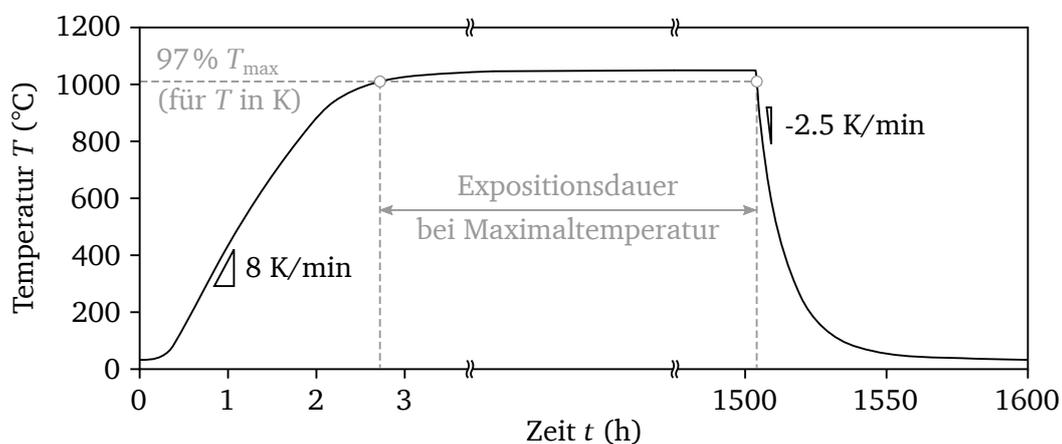


Abbildung 5.9: Exemplarischer Temperaturverlauf der isothermen Oxidations- und Sinterversuche.

Bei Raumtemperatur beginnend erfolgt die kontinuierliche Aufheizung mit einer mittleren Aufheizrate von 8 K/min. Die anschließende isotherme Auslagerung startet und endet gemäß ISO 21608:2012-03 [153] sobald 97% der Maximaltemperatur (in Kelvin) erreicht sind. Die Abkühlung erfolgt bei geschlossener Ofentür (freie Konvektion) mit einer minimalen Rate von -2,5 K/min.

Hinweis: Den isothermen Sinterversuchen an freistehenden YSZ- und GZO-Schichten, vgl. Abschnitt 5.4, liegen die gleichen Aufheiz- und Abkühlraten zugrunde.

5.3.1 Experimentelles Vorgehen

Zur Auswertung der temperatur- und zeitabhängigen Oxidbildung wird deren Dicke h_{ox} nach isothermer Auslagerung anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen ermittelt. Um das Wachstum entlang der gesamten Grenzfläche in Normalenrichtung abzubilden und statistisch repräsentative Schichtdicken zu bestimmen, werden fünf Aufnahmen bei gleicher Vergrößerung über die Gesamtlänge verteilt angefertigt. In jeder Einzelaufnahme werden anschließend neun Messpunkte definiert. Die Positionierung erfolgt in äquidistanten Abständen von $10\mu\text{m}$ unabhängig der lokalen Topographie, Mikrostruktur und chemischen Zusammensetzung und senkrecht zur Grenzfläche (Abbildung 5.10).

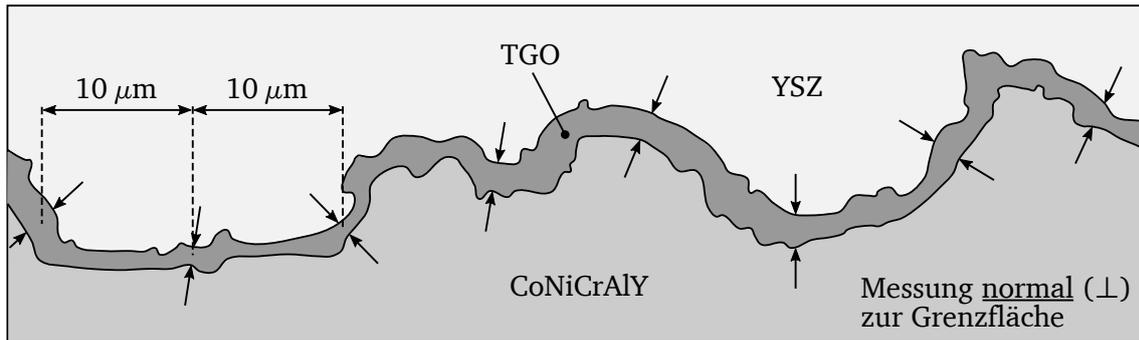


Abbildung 5.10: Vorgehen zur Ermittlung des normalen TGO-Wachstums.

Insgesamt stehen für jede Kombination aus Auslagerungstemperatur und -dauer 45 Messpunkte zur Verfügung, über deren Mittelung die TGO-Dicke für eine Temperatur-Zeitkombination berechnet wird.

5.3.2 Modellierung des Oxidwachstums

Wie bereits angemerkt, ist das Wachstum der TGO-Schicht über einen einfachen Potenzansatz modellierbar. Das hat den Vorteil, dass Gleichung (38) mithilfe des Logarithmus in ein Polynom erster Ordnung überführt werden kann. So lässt sich die Ermittlung der oxidwachstumsbeschreibenden Kennwerte auf eine einfache lineare Regressionsanalyse reduzieren, mit dem Ziel, die Summe der quadrierten Residuen (*SSR*, engl. *Sum of Squared Residuals*) zwischen Messdaten und Modellfunktion zu minimieren.

$$SSR_j = \sum_{i=1}^m (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2 \quad (41)$$

Unter dem Residuum $(y_{ij} - \hat{y}_{ij})$ ist die Differenz zwischen der gemessenen Oxiddicke $y_{ij} = h_{\text{ox}}(t_i)$ und der zugehörigen Schätzung \hat{y}_{ij} auf Basis eines geeigneten Modells zu verstehen. Die Modellgleichung selbst entspricht der physikalischen Beschreibung der Oxidbildung nach den Gleichungen (38), (39).

$$\hat{y}_{ij} = (\alpha_0 t_i)^{\alpha_1} = \left(\alpha_2 \exp\left(\frac{\alpha_3}{T_j}\right) t_i \right)^{\alpha_1} \quad (42)$$

Die Koeffizienten α_0 , α_1 und α_2 sind analog den Parametern k_{ox} , n_{ox} und A_{ox} zu interpretieren. Der Parameter α_3 entspricht dem Term $-Q_{\text{ox}}/R$. Um die lineare Regressionsanalyse anwenden zu können, muss das Basismodell linearisiert werden:

$$\ln(\hat{y}_{ij}) = \alpha_1 \left(\ln(\alpha_2) + \frac{\alpha_3}{T_j} + \ln(t_i) \right). \quad (43)$$

Die Eingangsparameter $1/T_j$ und $\ln(t_i)$ bilden zusammen mit den gesuchten Regressionskoeffizienten eine Linearkombination der Schätzung $\ln(\hat{y}_{ij})$.

Bestimmung der Regressionskoeffizienten

In einem ersten Schritt werden die Wachstumsexponenten für jede der drei Auslagerungstemperaturen separat ermittelt. Dazu wird dieser im Intervall $0.3 \leq \alpha_1 \leq 0.5$, was dem Bereich des kubischen bis parabolischen Wachstums entspricht, variiert und die zugehörigen α_2 und α_3 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Damit lassen sich für jeden Temperaturdatensatz spezifische SSR_j -Werte berechnen. Gesucht ist nun genau der Exponent, mit dem das Zeitverhalten allgemein und für alle Auslagerungstemperaturen T_j mit der geringsten Restabweichung beschreibbar ist. Das geschieht über die gemittelte Summe der quadrierten Residuen.

$$\overline{SSR} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n SSR_j \quad (44)$$

Grundlage für die weitere Modellierung ist nun derjenige Koeffizient α_1 , für den \overline{SSR} minimal wird. Im Zuge dessen ergeben sich die anderen beiden Parameter in Gleichung (43). Abbildung 5.11 (a) veranschaulicht das Vorgehen und stellt die gemittelte Summe der quadrierten Residuen als Funktion des Exponenten dar. Wie darin ersichtlich ist, wird die Restabweichung zwischen Messdaten und Modellkurve für $n_{\text{ox}} = \alpha_1 = 0.375$ minimal. Das bedeutet, dass das Wachstum der TGO auf der CoNiCrAlY-Legierung subparabolisch verläuft. Der ermittelte Exponent passt im Vergleich sehr gut zu den Werten aus [140] und steht im Einklang mit den Modellierungsergebnissen in [141].

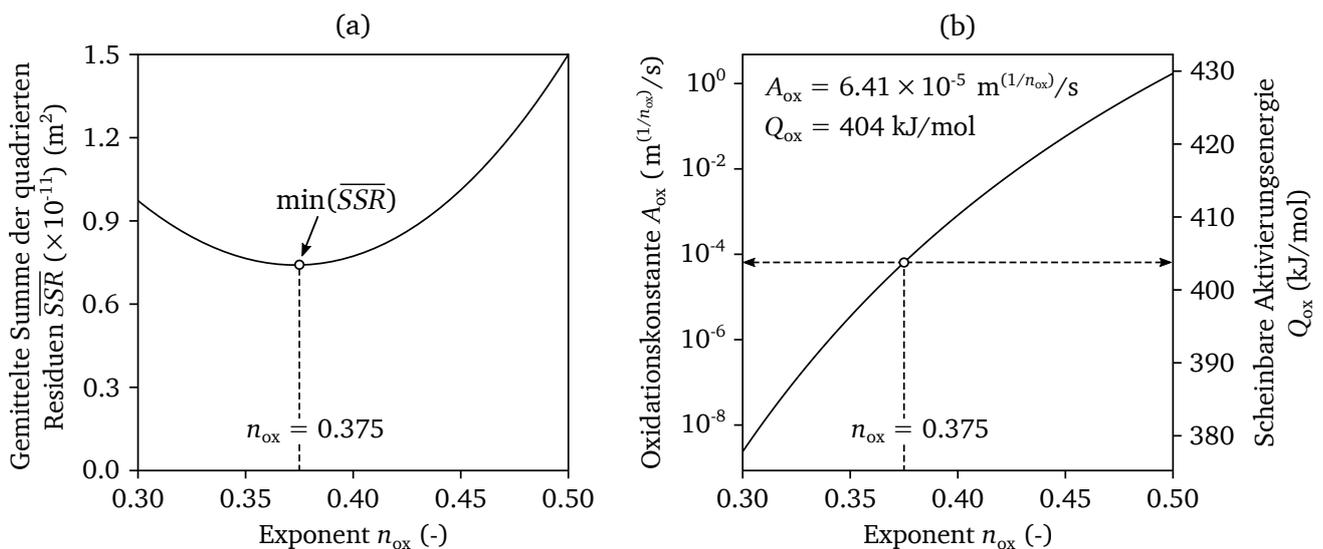


Abbildung 5.11: (a) Bestimmung des Zeitexponenten und (b) der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidbildung, sowie der scheinbaren Aktivierungsenergie

Aus Abbildung 5.11 (b) sind die zugehörigen Werte für die Geschwindigkeitskonstante, hier $A_{\text{ox}} = 6.41 \times 10^{-5} \text{ m}^{(1/n_{\text{ox}})}/\text{s}$, und die scheinbare Aktivierungsenergie ableitbar. Letztere liegt mit 404 kJ/mol in der Größenordnung der Al_2O_3 -Bildungsenthalpie, vgl. 5.2.1.

Vergleich zwischen Modell und Messdaten

Eine Zusammenstellung der gemessenen Oxiddicken und der Modellierungsergebnisse findet sich in Abbildung 5.12 (a). Der Auftragung ist zu entnehmen, dass das Temperatur-Zeitverhalten für alle drei Auslagerungstemperaturen und über einen weiten Zeitbereich gut durch die Modellierung wiedergegeben wird. Die größten Abweichungen sind im Bereich der Kurzzeitoxidation (100 h) zu finden. Das kann vor allem darauf zurückgeführt werden, dass die lokale Oxiddicke noch recht stark von der lokalen Grenzflächenbeschaffenheit (Berge, Täler, Hinterschneidungen) beeinflusst wird. Mit zunehmender Expositionsdauer, bei Wachstum der β -Verarmungszone und bei einer verglichen zur Rauheit der Grenzfläche großen Ausdehnung, homogenisiert sich das Wachstum des α -Al₂O₃.

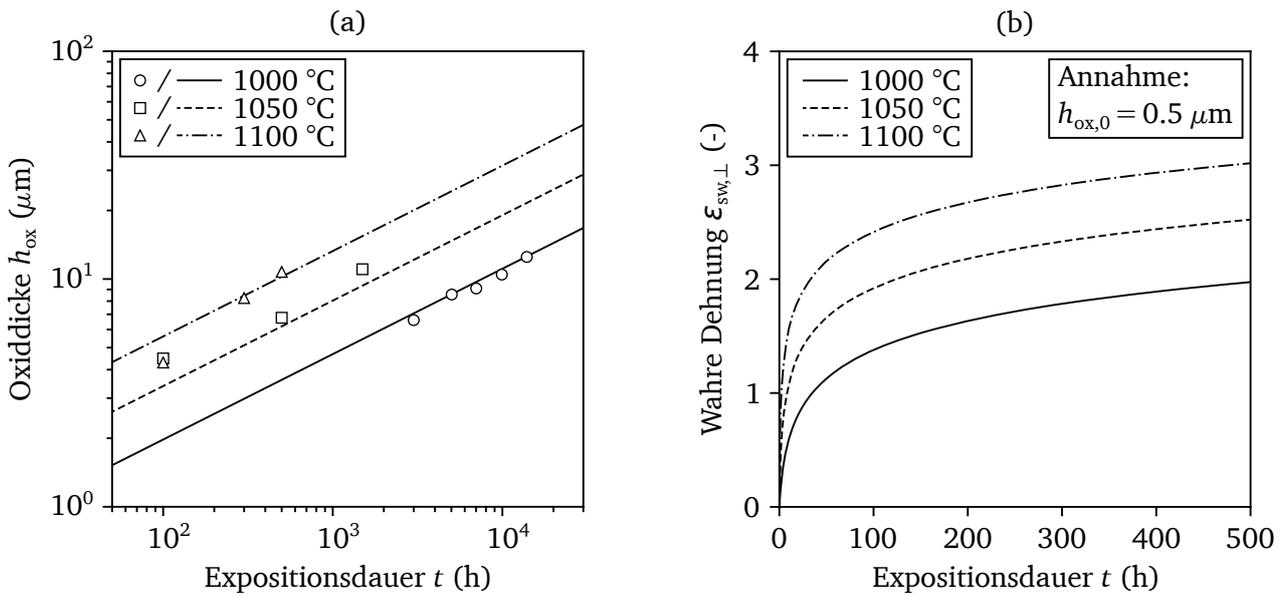


Abbildung 5.12: (a) Gemessenes und modelliertes Oxidwachstum auf einer CoNiCrAlY-Legierung nach isothermer Auslagerung und (b) äquivalente TGO-Dehnung in Normalenrichtung.

Die Finite-Element-Analyse (FEA) in Kapitel 8 erfordert die Angabe einer Dehnrate, um die Volumenzunahme der TGO-Elemente zu simulieren. Dazu wird die Dehnung aus Gleichung (40) in eine logarithmische oder „wahre“ Dehnung $\epsilon_{\text{sw},\perp}$ (engl. *Swelling Strain*) überführt, vgl. Abbildung 5.12 (b).

$$\epsilon_{\text{sw},\perp}(t) = \ln[1 + \epsilon_{\perp}(t)] \quad (45)$$

Deren Differentialquotient $\dot{\epsilon}_{\text{sw},\perp} = d\epsilon_{\text{sw},\perp}/dt$ entspricht der gesuchten Wachstumsrate in Normalenrichtung. Angenähert über einen Differenzenquotienten erhält man die Dehnrate im Zeitinkrement Δt :

$$\dot{\epsilon}_{\text{sw},\perp} \approx \frac{\Delta \epsilon_{\text{sw},\perp}}{\Delta t} = \frac{\epsilon_{\text{sw},\perp}(t + \Delta t) - \epsilon_{\text{sw},\perp}(t)}{\Delta t}. \quad (46)$$

Einsetzen der Gleichungen (40) und (45) führt auf das Dehnungsinkrement:

$$\Delta \epsilon_{\text{sw},\perp} = \ln \left[1 + \frac{h_{\text{ox}}(t + \Delta t) - h_{\text{ox}}(t)}{h_{\text{ox},0} \exp[\epsilon_{\text{sw},\perp}(t)]} \right]. \quad (47)$$

Als weitere notwendige Voraussetzung müssen eben jene erwähnten TGO-Elemente zu Beginn der FE-Rechnung bereits implementiert sein. Eine sinnvolle Oxidmodellierung beginnt ab einer Dicke von 0.5–1 μm , wie die Beispiele in [52, 119, 154] aufzeigen.

Als Bezugsgröße (vgl. Abschnitt 5.2.1) wird eine initiale TGO-Dicke von $h_{\text{ox},0} = 0.5 \mu\text{m}$ gewählt. Diese ist bei einer Auslagerung mit 1000 °C nach etwa 2.5 h erreicht. Bei 1100 °C braucht der Prozess lediglich 10 Minuten. Bezogen auf den in dieser Arbeit adressierten Betrachtungszeitraum von mehreren hundert Stunden sind „Vorlaufzeiten“ dieser Größenordnung vernachlässigbar.

5.4 Sintern der keramischen Deckschicht

Um die durch das Festphasensintern hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen auf der Makroebene zu verstehen, ist es notwendig, nachzuvollziehen, welche Veränderungen die Defektcluster der plasmagespritzten TBCs dabei erfahren. Hierzu muss die Beschaffenheit der keramischen Deckschichten vor und nach isothermer Auslagerung betrachtet werden.

Qualitative Analyse der Mikrostruktur

Abbildung 5.13 zeigt einen qualitativen Vergleich am Beispiel der REM-Aufnahmen der Schichtvariante GZO-B vor und nach Sinterung und stellt sogleich die beiden Porositätsvarianten LP und HP gegenüber.

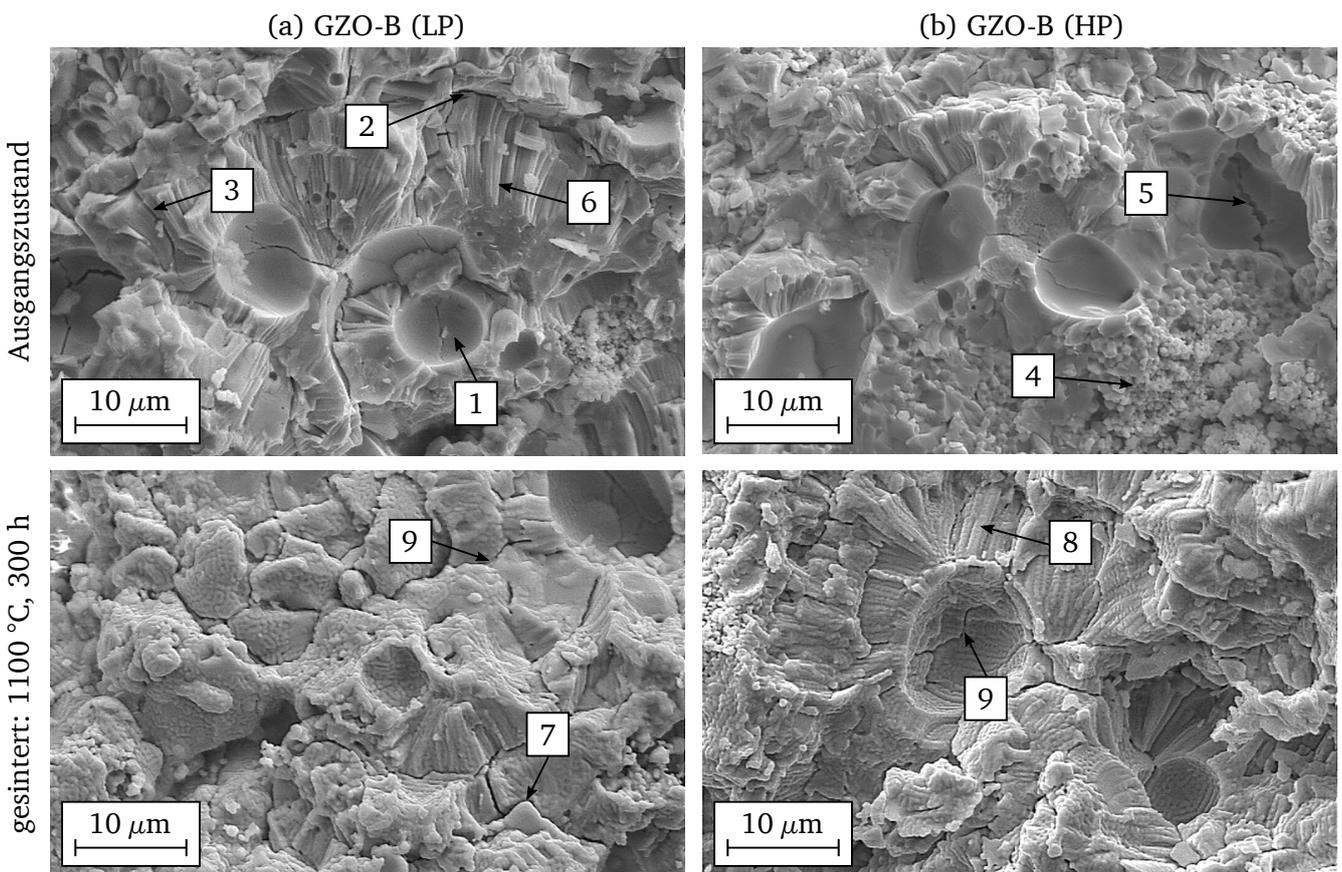


Abbildung 5.13: REM-Aufnahmen von GZO-B in den Varianten (a) LP und (b) HP im Ausgangszustand und nach isothermer Sinterung bei 1100 °C über 300 h.

Im Ausgangszustand lassen sich die aus Kapitel 2.2.2 bekannten intrinsischen Defekte plasmagespritzter Schichten wie (1) Poren, (2) inter- und (3) intralamellare Risse identifizieren. Gut zu erkennen, ist auch

der höhere Anteil (4) nicht-aufgeschmolzener Partikel im System GZO-B (HP). Die (5) scharf umrissenen Rissflanken verdeutlichen den Spröbruchcharakter der Oxidkeramik. In beiden Schichtvarianten wird die (6) dendritische Struktur der Lamellen sichtbar, was für eine schnell vorgeschrittene Erstarrung der geschmolzenen Partikel auf der Oberfläche spricht.

Beim Vergleich mit den gesinterten Schichten fallen vor allem die Auswirkungen der Hochtemperaturexposition auf die kleinskaligen Defekte auf. Neben dem reduzierten Anteil intralamellarer Risse zeigen die Detailaufnahmen des bei 1100 °C über 300h ausgelagerten GZO eine (7) ausgeprägte Verrundung der vormals scharfkantigen Lamellen. Auffällig ist darüber hinaus die (8) Vergrößerung der Dendriten, welche ein fortgeschrittenes Kornwachstum indizieren. Das treibt das Schließen der kleineren Defekte weiter voran. Wenngleich Interlamellarrisse größere Risslängen und -öffnungen aufweisen, so ist aufgrund der (9) erkennbaren Sinterhalsbildung davon auszugehen, dass auch das überwiegend offene interlamellare Rissnetzwerk bereits von beginnenden Schließeffekten betroffen ist.

Quantitative Analyse der Defektcluster

Ergänzend hierzu liefern die in den Abbildungen 5.14 und 5.15 dargestellten Auftragungen der kumulativen Porosität und der differentiellen Defektgrößenverteilung eine quantitative Einordnung des Sintereffekts auf die GZO-A-Schichten.

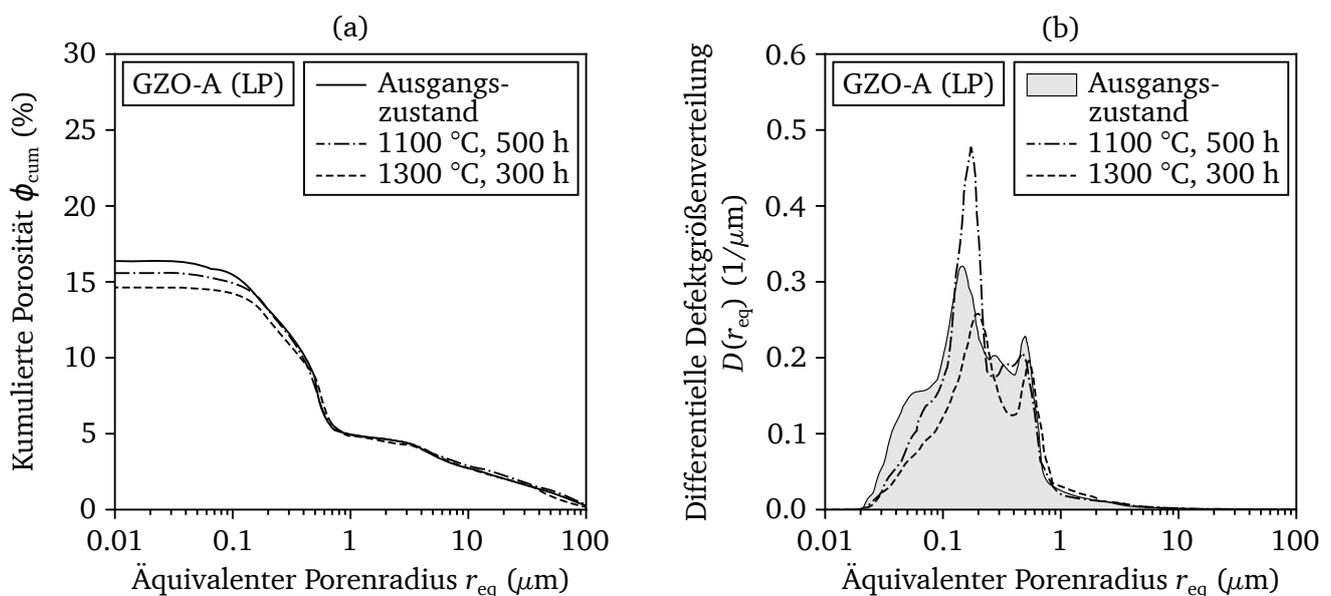


Abbildung 5.14: (a) Kumulierte Porosität und (b) differentielle Defektgrößenverteilung als Funktion des äquivalenten Porenradius für die Variante GZO-A (LP).

Mit den vorgenannten Erläuterungen erscheint die nach Sintern bei 1100 °C über 500h beobachtbare vermeintliche Zunahme der Defekte im Bereich $0.1 \mu\text{m} < r_{eq} \leq 0.4 \mu\text{m}$ zunächst nicht intuitiv. Um den Anstieg zu erklären, hilft eine differenzierte Betrachtung über den Beitrag einzelner Defektgrößen an der Gesamtporosität. Während die kumulierte Porosität nur geringfügig abnimmt, sinkt der spezifische Anteil kleiner Defekte durch intralamellares Risschließen maßgeblich. Der Anteil größerer Defekte mit $r_{eq} \geq 1 \mu\text{m}$, und dazu zählen Poren, bleibt in beiden Systemen (LP und HP) ohnehin nahezu unverändert. Neben der Annahme, dass diese erst spät zu schwinden beginnen, ist ihr Anteil an der Gesamtporosität verglichen zum Rissnetzwerk gering. Die Folge ist eine scheinbare Erhöhung des Anteils mittelgroßer Defekte.

Aus der qualitativen Analyse der GZO-B-Schichten geht hervor, dass nach mehreren hundert Stunden Auslagerung bei 1100 °C erste Anzeichen für ein beginnendes interlamellares Risschließen beobacht-

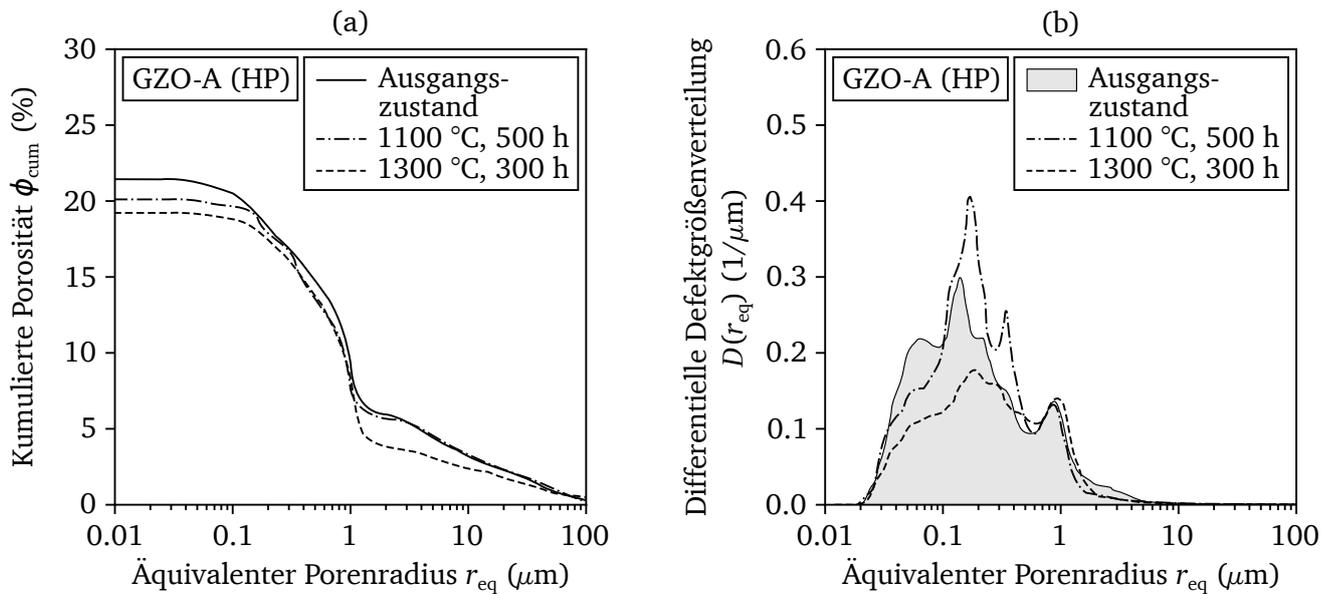


Abbildung 5.15: (a) Kumulierte Porosität und (b) differentielle Defektgrößenverteilung als Funktion des äquivalenten Porenradius für die Variante GZO-A (HP).

bar sind. Erwartungsgemäß führt die höhere Sinter Temperatur von 1300 °C zu einem Zustand, bei dem Sinterhalsbildung und Kornwachstum einen stärkeren Einfluss auf die Interlamellarrisse nehmen und das Schließen der Strukturen entsprechend forcieren. Hierüber erklärt sich die deutliche Reduktion der spezifischen Porosität im Bereich der mittelgroßen Defekte nach 300 h bei 1300 °C. Der sich leicht reduzierende Anteil großer Defekte lässt eine beginnende Porenschwindung vermuten.

In der Gesamtschau folgt die Erkenntnis, dass bei der skalenübergreifenden Modellierung effektiver Schichteigenschaften auf der makroskopischen Ebene, der Fokus vornehmlich auf die Veränderungen der Rissstrukturen zu legen ist.

Zwischenfazit

Aus den Vergleichen zwischen den gesinterten GZO-Schichten und ihren im Ausgangszustand befindlichen Pendanten ergibt sich, dass sich die Mikrostruktur der plasmagespritzten Systeme im Wesentlichen so verhält, wie es die theoretischen Überlegungen zum Sintern keramischer Werkstoffe beschreiben. Sowohl die mikroskopischen Untersuchungen als auch die Verteilungsfunktionen in Kombination mit der sukzessiven Porositätsreduktion lassen die bekannten und für das Zwischenstadium des Festphasensinterns typischen Charakteristika erkennen, vgl. Abschnitt 5.2.2.

5.5 Interdiffusion an der keramischen Bi-Materialgrenzfläche

Greift man die im Abschnitt 5.2.3 vorgestellten Überlegungen und Ergebnisse von KARAOGLANLI ET AL. [152] auf, geben hochaufgelöste REM-Aufnahmen der keramischen Bi-Materialgrenzfläche Aufschluss über diffusionsgetriebene Veränderungen in diesem Bereich – unter der Voraussetzung, dass ein ausreichender Stofftransport stattfindet. Wie der Vergleich der plasmagespritzten Multilagen-TBCs im Ausgangszustand und nach isothermer Auslagerung bei 1050 °C bis 500 h in Abbildung 5.16 aufzeigt, offenbaren die REM-Aufnahmen des GZO-YSZ-Übergangs keine Hinweise, die auf das Vorhandensein einer Interdiffusionszone schließen lassen. Ebenso wenig können diffusionsbedingte Porenbildungen festgestellt werden.

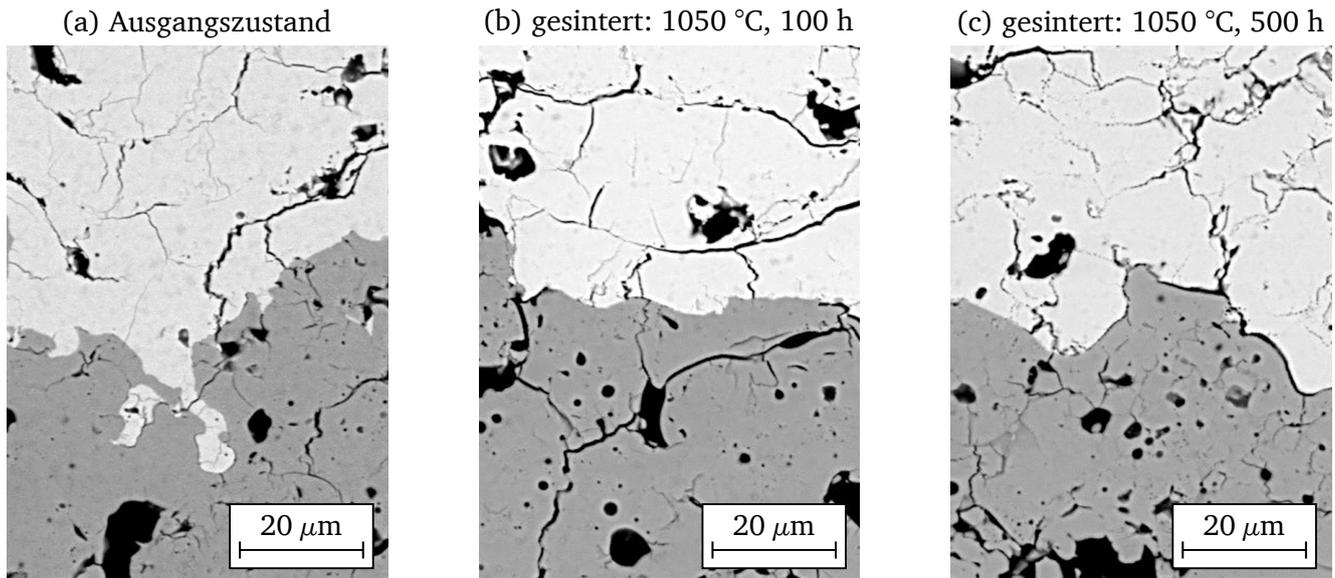


Abbildung 5.16: REM-Aufnahmen der GZO-YSZ-Grenzfläche plasmagespritzter Multilagen-TBCs (a) im Ausgangszustand und (b, c) nach isothermer Auslagerung.

Auch nach einer thermozyklischen Beanspruchung im Gasbrennerprüfstand bei Oberflächentemperaturen bis 1550 °C sind keine ausgeprägten Interdiffusionszonen oder zusätzliche Poren in Grenzflächennähe sichtbar, wie die Beispiele in [64] belegen. Hieraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass einerseits die hohe Defektdichte und andererseits die Orientierung der interlamellaren Rissstrukturen dazu beitragen, den Stofftransport über die interkeramische Grenzfläche zu behindern.

Mit ihrer Vorzugsorientierung parallel zur GZO-YSZ-Grenzfläche verlaufen Interlamellarrisse hauptsächlich senkrecht zum relevanten Konzentrationsgradienten. Womit sie sogleich eine wirksame Diffusionsbarriere darstellen. Wie zuvor dargelegt, handelt es sich hierbei um diejenigen Defekte, die beim Sintern erst zu einem späteren Zeitpunkt von erkennbaren Schließeffekten beeinflusst werden. Weshalb zudem angenommen werden kann, dass die den Stofftransport behindernde Wirkung vergleichsweise langlebig ist.

Dagegen weisen die stengelartigen Strukturen von EB-PVD-Systemen, wie sie KARAOGLANLI ET AL. untersuchten, hauptsächlich normal zur Grenzfläche ausgerichtete interkolumnare Risse und Spalten auf. Insgesamt sind solche Schichten in Richtung des Konzentrationsgradienten tendenziell homogener und weniger von Defektclustern durchsetzt. Was wiederum einen Stofftransport über die Bi-Materialgrenzfläche unterstützt. Gleiches kann man für DVC-Systeme mit ihrer hohen Vertikalrissdichte annehmen.

5.6 Kapitelzusammenfassung

Dieses Kapitel legte die Grundlagen zur FE-gestützten Bewertung des Hochtemperaturverhaltens der Multilagen-Wärmedämmschichtsysteme. Neben einer Darstellung der linear-elastischen Werkstoffkennwerte aller Verbundpartner wurde auf die Notwendigkeit eingegangen, plastisches und viskoplastisches Verformungsvermögen zu berücksichtigen. Die Kriechparameter der CoNiCrAlY-Legierung konnten direkt aus Zeitstandversuchen abgeleitet werden. Ein Vergleich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von YSZ und GZO verdeutlichte, dass die konkrete GZO-Mikrostruktur kaum Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit nimmt – analog zu den über YSZ-Systeme vorhandenen Erkenntnissen. Anders erscheint die Situation bei der Wärmeleitfähigkeit, die durch die Mikrostruktur gezielt veränderbar ist. Allerdings konnte gezeigt werden, dass sich mikrostrukturelle Effekte relativieren, wenn die temperaturabhängigen

Wärmeleitfähigkeiten der TBCs auf den intrinsischen Wert bei Raumtemperatur bezogen werden. Hier stellt sich über verschiedene Ausgangsmikrostrukturen ein vergleichbarer Verlauf ein.

Ein zweiter Schwerpunkt lag auf der Untersuchung und Modellierung der thermisch aktivierten und lebensdauerrelevanten Prozesse Oxidation, Sintern und Interdiffusion. Aus der Analyse der Oxidwachstumskinetik ging hervor, dass die Bildung der thermisch gewachsenen Oxidschicht auf der CoNiCrAlY-Haftvermittlerschicht einem subparabolischen Verlauf folgt. Der Vergleich mit Literaturdaten zu MCrAlY-Legierungen bestätigte dieses Ergebnis. Die scheinbare Aktivierungsenergie für Oxidation passte gut zur Bildungsenthalpie von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Aus der qualitativen und quantitativen Gegenüberstellung des Sinterverhaltens der niedrig- und hochporösen GZO-Schichten wurde ersichtlich, dass Kornwachstum und Sinterhalsbildung als allererstes ein Schließen der intralamellaren Risse hervorrufen. Größere Defekte, wie Interlamellarrisse und Poren, bleiben vergleichsweise lang erhalten, sodass sich die kumulierte Porosität der Systeme nur geringfügig ändert. Daraus folgt, dass eine auf den mikrostrukturellen Veränderungen basierte Modellierung makroskopischer Werkstoffeigenschaften vorrangig auf einer Beschreibung rissähnlicher Defekte aufbauen sollte. Eine reine Fokussierung auf die absolute Schichtporosität erscheint wenig zielführend.

Die materialographischen Vergleiche der gesinterten plasmagespritzten Multilagen-TBCs mit dem Ausgangszustand ergaben keine Hinweise auf eine diffusionsgetriebene Veränderung der GZO-YSZ-Grenzfläche, wie sie in der Literatur für EB-PVD-Systeme beobachtet wurden. Das unterstützt die Annahme, dass sich die Strukturintegrität der Multilagen-Wärmedämmschichten auf Basis einer oxidationsbeeinflussten Beanspruchung in Kombination mit einer sinterbedingten Degradation bewerten lässt. Wobei die Auswirkungen beider Mechanismen auf die Mikrostruktur und die multiplen makroskopischen Eigenschaftsänderungen (siehe Kapitel 6) ausreichend erfasst und berücksichtigt werden müssen.



6 Wirkmechanismenbasiertes, mikromechanisches Modell zur Ableitung makroskopischer Werkstoffkennwerte unter Berücksichtigung des Festphasensinterns

Dieses Kapitel widmet sich dem Sinterverhalten der keramischen Verbundwerkstoffe auf makroskopischer Ebene und verknüpft es mit der mikrostrukturellen Charakteristik. In der übergeordneten Struktur zur mechanismenbasierten Bewertung von Multilagen-Wärmedämmschichten ist dessen Inhalt gemäß Abbildung 6.1 innerhalb der Werkstoffcharakterisierung und modellhaften Beschreibung angesiedelt.

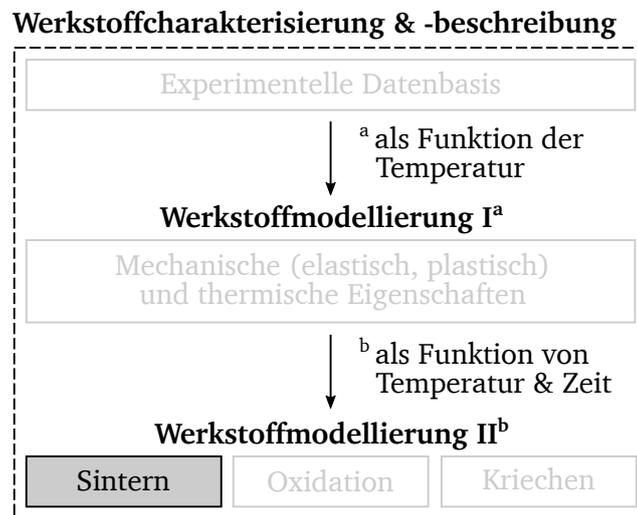


Abbildung 6.1: Zur Einordnung des Kapitels 6 in das Gesamtkonzept.

Abbildung 6.2 gibt einen Überblick über das entwickelte Vorgehen zur skalenübergreifenden Werkstoffmodellierung plasmagespritzter TBCs. Das wirkmechanismenbasierte Konzept ist darauf ausgelegt, die typischen Defektnetzwerke und ihre Entwicklung infolge einer Hochtemperaturexposition zu berücksichtigen und über geeignete Parameter zu beschreiben. Die abgeleiteten Kennwerte schaffen eine Verbindung zum makroskopisch messbaren Werkstoffverhalten. Ausgangspunkt der Betrachtungen sind Steifigkeitsmessungen freistehend gesinterter GZO- und YSZ-Schichten, sowie eine umfangreiche Bewertung der jeweiligen Poren- und Defektcluster über mikroskopische Untersuchungen und Porositätsanalysen (Schritt 1). Eine Gegenüberstellung diagnostischer Wirkbeziehungen, die den gängigen Stand des Wissens abbilden, liefert die notwendigen theoretischen Grundlagen, um die Mikro- und Makroskala der porösen Werkstoffe miteinander zu verknüpfen.

Die darauf aufbauende Entwicklung einer skalenverknüpfenden Modellierungsstrategie für Multilagen-Wärmedämmschichten ist als ein wesentliches Ziel dieser Arbeit zu verstehen. Dazu werden die vorgestellten Korrelationen hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf TBCs systematisch untersucht. Eine Besonderheit des hierüber entwickelten Konzepts ist, dass es die bisweilen diagnostischen Bestimmungsgleichungen in ein prognostisches Modell überführt.

Um die Robustheit der Vorhersagen und die Zuverlässigkeit des Modells zu steigern, werden die entsprechenden Grundlagenbeziehungen, sofern nötig, modifiziert und aufeinander abgestimmt. Hierbei wird die Mikro-Makroskalenverknüpfung immer als integraler Bestandteil angesehen und stringent bei jedem einzelnen Modellierungsschritt berücksichtigt (Schritt 2). Die Ergebnisplausibilität der Modifikationen einerseits und des Gesamtkonzepts andererseits wird anhand verfügbarer Literaturdaten validiert. Indem die notwendigen Eingangsinformationen auf: (1) einer sinterkinetischen Beschreibung der Steifigkeitsentwicklung und (2) einer Analyse der charakteristischen Mikrostruktur beschränkt bleiben, erhöht sich die Praktikabilität signifikant. Daraus folgen gewisse Einschränkungen, welche vorrangig die angestrebte Ableitung effektiver Materialkennwerte (Schritt 3) betreffen, die nötig sind, um das Eigenschaftsprofil

der TBCs als Funktion von Sintertemperatur und -dauer zu modellieren – hierbei besonders die effektive Wärmeleitfähigkeit. Neben den Grenzen der Approximationsfähigkeit wird gezeigt, wie auf messtechnischem Wege ein solides Fundament geformt werden kann, welches geeignet ist, die Vorhersagegüte weiter zu verbessern.

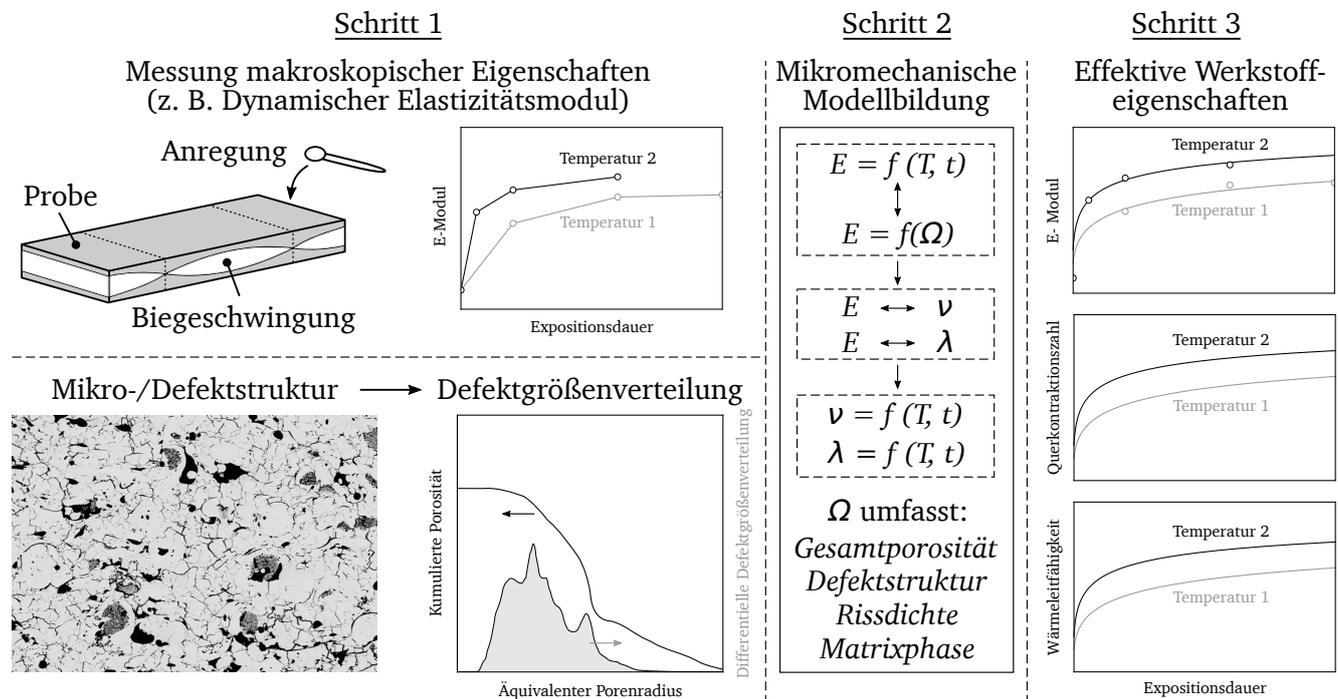


Abbildung 6.2: Schrittweises Vorgehen bei der Ableitung effektiver, makroskopischer Werkstoffkennwerte aus der TBC-Mikrostruktur.

6.1 Grundverständnis zur Thematik effektiver Materialeigenschaften poröser Wärmedämmschichten

Dieser Abschnitt vermittelt einen grundlegenden Überblick über mögliche Werkzeuge zur Beschreibung poröser keramischer Strukturen. Er untersucht die Übertragbarkeit dieser Werkzeuge auf plasmagespritzte TBCs im Allgemeinen und Multilagen-Wärmedämmschichten im Besonderen.

6.1.1 Elastizitätsmodul

Die einschlägige Literatur [137, 142, 155–157] liefert eine Reihe von Beziehungen, mit denen der monoton steigende E-Modul gesintertter TBCs analytisch beschreibbar ist. Im Allgemeinen hat sich dabei die Verwendung einer relativen Betrachtung etabliert, bei der die Steifigkeitszunahme $E(T, t) - E_0$ zu einem beliebigen Zeitpunkt seit Beginn der Auslagerung auf den maximal erwartbaren Zuwachs $E_\infty - E_0$ bezogen wird. Trotz des Bestrebens der Autoren, mit ihren Ansätzen den gleichen thermisch aktivierten Prozess abzubilden, unterscheiden sie sich ganz wesentlich bei der Darstellung von Temperatur-Zeitabhängigkeiten und der Verwendung elastischer Kennwerte, mit denen der Werkstoffzustand am Ende des Sintervorgangs definiert wird.

ZHU UND MILLER [155] und CHOI ET AL. [156] beschreiben die Zeitveränderlichkeit der Elastizität mit Gleichung (48) explizit. Dagegen findet sich die Temperaturabhängigkeit implizit sowohl im Vorfaktor C_E als auch in der Relaxationszeit τ wieder. Das erschwert die Ableitung eines allgemeingültigen Zusammenhangs, da diese Parameter für jede Temperatur angepasst werden müssen. Der langfristige Sinterzustand wird über einen E-Modul E_∞ abgebildet, wie er nach unendlich langer Auslagerung erwartbar wäre.

$$\frac{E(T, t) - E_0}{E_\infty - E_0} = C_E \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (48)$$

Wie Untersuchungen an plasmagespritzten [53, 156, 158] und im Siebdruckverfahren hergestellten YSZ-Schichten [159] zeigen, ist bei Sinterprozessen mit Temperaturen zwischen 1000 °C und 1300 °C bereits nach weniger als 100 h eine „Sättigung“ in der Steifigkeitsentwicklung festzustellen. Ein weiterer Anstieg scheint vernachlässigbar. In solchen Fällen kann für die Modellierung angenommen werden, dass dies den finalen Sinterzustand widerspiegelt.

Im von VASSEN ET AL. in [137] vorgestellten Ansatz⁶ werden sowohl Sinterdauer als auch -temperatur explizit in Form eines Arrhenius-Ansatzes berücksichtigt:

$$E(T, t) = \frac{\beta E_0 E_\infty}{\beta E_0 + E_\infty - E_0}, \quad \beta = f(T, t) = 1 + k_{\text{sint}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{sint}}}{RT}\right) t^{n_{\text{sint}}} \quad (49)$$

Die Bestimmung der langfristigen Entwicklung geschieht über die Annäherung an den E-Modul des Pulvermaterials (engl. *Bulk Material*⁷), das heißt über $E_\infty = E_{\text{Bulk}}$. Für die Sinterkinetik der Wärmedämmschicht ergibt das eine ähnliche Beschreibung wie für das Oxidationsverhalten der Haftvermittlerschicht über den Koeffizienten k_{sint} , die scheinbare Aktivierungsenergie Q_{sint} und den Zeitexponenten n_{sint} . Unter der Annahme hinreichender Temperaturunabhängigkeit lassen sich diese Parameter als Materialkonstanten direkt aus einer Anpassung an experimentell gemessene E-Module ermitteln. Das Modell besitzt damit mehrere vorteilhafte Optionen:

1. Die Kinetiken eines Schichtsystems bei unterschiedlichen Expositionsdauern und -temperaturen sind direkt vergleichbar.
2. Es ermöglicht, den Einfluss der Beschaffenheit mikrostrukturell verschiedener und unter gleichen Sinterrandbedingungen getesteter Schichten quantitativ zu vergleichen.
3. Gleichung (49) kann zur Interpolation von Zwischentemperaturen verwendet werden.

Die getroffene Annahme, wonach E_{Bulk} den Zustand nach hinreichend langer Sinterdauer repräsentiert, stellt eine erste Abschätzung dar. Interpretiert man die porösen Schichten als Zweiphasensysteme, bestehend aus einer Matrixphase (Feststoff) und der Porosität selbst, so entspräche E_{Bulk} am ehesten dem Wert des porenfreien Feststoffs. Den Ausführungen im Abschnitt 5.2.2 folgend gilt das Erreichen einer defektfreien Mikrostruktur für einen nicht mechanisch unterstützten Sinterprozess unter Standard-Luftatmosphäre als nahezu ausgeschlossen.

Die hohen Belastungen, denen eine Wärmedämmschicht beim Einsatz in Gasturbinen oder Flugtriebwerken unterliegt, begründet sich vorwiegend in den thermischen Randbedingungen und weniger den extern aufgeprägten mechanischen Beanspruchungen. Der typische Betriebszustand kann also mit dem Prozess eines drucklosen Festphasensinterns verglichen werden. Damit ist in den unter normalen Bedingungen und über lange Laufzeiten betriebenen TBCs mit dem Vorhandensein einer Restporosität zu rechnen. Der langfristig zu erwartende E-Modul wird unterhalb des Feststoffkennwerts liegen.

⁶ In Gleichung (49) wurde die originäre Beschreibung aus [137] abgewandelt und die Boltzmann-Konstante k_B durch die universelle Gaskonstante R ersetzt.

⁷ Die korrekte Übersetzung für *Bulk Material* ist Schütt- oder Füllgut.

PAUL [114] zeigt, dass für plasmagespritzte YSZ-Schichten auch nach länger anhaltenden Auslagerungen bei 1200 °C und 1400 °C noch immer 10–12 % Porosität festzustellen sind. Gleichzeitig lässt die zeitaufgelöste Entwicklung der gemessenen Steifigkeiten eine beginnende Sättigung vermuten. Die drucklos gesinterten Schichten erreichen etwa 35–45 % des von WINNUBST ET AL. [160] für dichtgesintertes YSZ ($\phi = 2\%$) mit 210 GPa dokumentierten E-Moduls und dem durch ADAMS ET AL. [161] für einen porenfreien Werkstoff berechneten Werts von 222 GPa.

Zum Einfluss der Aufheizrate

Die Anwendbarkeit beider Ansätze ist in ihrer vorgestellten Form auf die Dauer der Hochtemperaturexposition bei konstanter Temperatur eingeschränkt. Gemäß dem Konzept der *Master Sintering Curve*, beschrieben z. B. in RAYNER ET AL. [162], korreliert die sinterbedingte Änderung der Dichte eines porösen Materials mit der thermischen Beanspruchungshistorie $T(t)$. Für Grünlinge aus 3 mol% Y_2O_3 ZrO_2 weisen die Ergebnisse von CARUSO ET AL. [163] darauf hin, dass die Verdichtung sowohl mit 5 K/min als auch 10 K/min Aufheizrate ein vergleichbares Niveau erreicht. Wie MAZAHARI ET AL. [164] über eine Variation der Sintertemperatur zwischen 1250–1400 °C zeigen, stellt sich bei hinreichend langer Haltedauer ein Verdichtungsgrad ein, der als weitgehend unabhängig von der Auslagerungstemperatur angesehen werden kann.

Damit erscheint ein Einfluss der moderaten Aufheizrate von 8 K/min (vgl. Abbildung 5.9) auf den Sinterzustand der untersuchten GZO- und YSZ-Schichten mit Blick auf die langen Expositionsdauern vernachlässigbar.

6.1.2 Skalenverknüpfende Beschreibung

In der Literatur existieren zahlreiche Ansätze, um makroskopische elastische Kennwerte und mikrostrukturelle Eigenschaften keramischer Werkstoffe zu korrelieren. So sind neben linearen Approximationen auch auf Skalenbeziehungen basierende Modelle verfügbar. Die COBLE-KINGERY-Relation [165] ist ein einfacher Ansatz, welcher die normalerweise nichtlineare Beziehung zwischen Elastizitäts-, Kompressions- oder Schubmodul und Porosität berücksichtigt und über ein Polynom zweiter Ordnung abbildet. Zur Berechnung des effektiven E-Moduls E_p eines porösen Feststoffes wird in [166] eine modifizierte Variante dieser Beziehung aufgestellt:

$$\frac{E_p}{E_s} = 1 - k_{\text{pol}}\phi + (k_{\text{pol}} - 1)\phi^2. \quad (50)$$

Darin sind E_s der E-Modul der Matrixphase, ϕ die Porosität und k_{pol} der „intrinsische Modul“. Die Gültigkeit dieser Beziehung ist auf den Bereich $1 \leq k_{\text{pol}} \leq 2$ beschränkt, da größere Werte zu negativen Steifigkeitsverhältnissen führen. Für $k_{\text{pol}} = 1$ resultiert ein linearer Zusammenhang.

Zur Abschätzung der oberen und unteren Grenzwerte, innerhalb derer sich der effektive E-Modul eines Zweiphasenmaterials in Abhängigkeit der Porosität bewegt, dienen die von VOIGT [167] hergeleiteten Formulierungen über die Interaktion der elastischen Konstanten polykristalliner Werkstoffe mit quasi-isotropen Eigenschaften, in denen die Porosität randomisiert orientiert und verteilt ist. Nimmt man an, bei der zweiten Phase handelt es um Hohlräume, folgt aus der VOIGT-Bedingung eine Abnahme der effektiven Steifigkeit mit zunehmender Porosität [166]. Der Grenzwert $\phi = 1$ führt auf einen verschwindenden E-Modul [168]. Bei einem defektfreien Werkstoff ($\phi = 0$) entspricht der effektive E-Modul dem der Matrixphase.

Der SPRIGGS-Ansatz [169] kennzeichnet eine Klasse von Korrelationen, die eine exponentielle Beziehung zwischen E-Modul und Porosität unterstellt. Um die Grenzwertbedingung zu berücksichtigen, leiten PABST UND GREGOROVÁ [170] eine entsprechende Modifikation ab:

$$\frac{E_p}{E_s} = \exp\left(k_{\text{exp}} \frac{\phi}{1-\phi}\right). \quad (51)$$

Zur Vermeidung von Verwechslungen zwischen den intrinsischen Konstanten kennzeichnen die Subskripte *pol* und *exp* die Zugehörigkeit zum Polynomial- und Exponentialansatz.

WAGH ET AL. [171] verknüpfen die Mikrostruktur und das makroskopische, mechanische Werkstoffverhalten über einen Potenzansatz:

$$\frac{E_p}{E_s} = (1-\phi)^m. \quad (52)$$

Für poröse Keramiken geben die Autoren einen Exponenten von $m \approx 2$ an. Er kann bei heißisostatisch gepressten Systemen Werte um $m = 5.5$ erreichen. GIBSON UND ASHBY [172] leiten aus der Dimensionsanalyse zur Mechanik zellulär strukturierter Materialien und Hartschaumstoffe her, dass der Exponent im Falle einer offenen Struktur den Wert $m = 2$ annimmt. Geschlossene Zellstrukturen lassen sich mit $m = 3$ abbilden.

Das Modell von NIELSEN [173] stellt den Zusammenhang für einen isotropen Zweiphasenwerkstoff über einen die Geometrie des Porensystems beschreibenden Formfaktor ρ (engl. *shape factor*) her. Die in [174] für poröse Materialien abgeleitete Formulierung erfüllt die zuvor genannte Grenzwertbedingung ebenso:

$$\frac{E_p}{E_s} = \frac{(1-\phi)^2}{1 + \left(\frac{1}{\rho} - 1\right)\phi}. \quad (53)$$

Der Formfaktor liegt im Wertebereich $0 < \rho \leq 1$. Er ist umso kleiner, je mehr das Defektnetzwerk die Matrixphase durchdringt und in einzelne, fladenähnliche Strukturen untergliedert. Im Falle $\rho = 1$ handelt es sich bei den Defekten ausschließlich um sphäroidische Poren, die in der Matrixphase isoliert voneinander eingebettet sind und Gl. (53) geht in die Beziehung von WAGH ET AL. über.

Approximationen auf Basis der Gleichungen (50) - (53) haben den Vorteil, dass zur Modellierung des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen effektivem E-Modul und Porosität lediglich ein einziger Koeffizient aus der Anpassung an experimentelle Daten bestimmt werden muss. Die im NIELSEN-Ansatz integrierte geometrische Beschreibung der porositätsbildenden Defekte ermöglicht außerdem eine qualitative Validierung des Formfaktors mit den Ergebnissen der Mikrostrukturanalyse.

6.1.3 Querkontraktionszahl

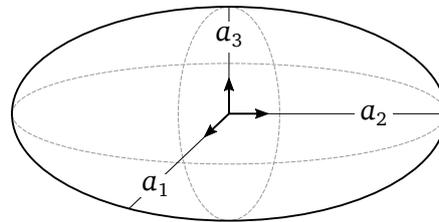
Neben der effektiven Schichtsteifigkeit spielt die Querkontraktionszahl als weiterer elastischer Werkstoffkennwert eine wesentliche Rolle in der Festigkeitslehre. Die Frage, ob die Beanspruchung einer

gegebenen Komponente durch einen ebenen Spannungszustand (ESZ, engl. *plane stress*) oder ebenen Verzerrungszustand (EVZ, engl. *plane strain*) charakterisiert werden kann, ist bei der Herleitung und Anwendung bruchmechanischer Gleichungen nicht zu vernachlässigen. So sind die mehrheitlich aus der Balken- und Plattentheorie abgeleiteten Zusammenhänge zur Beschreibung dünner Schichten und Schichtverbundwerkstoffe oftmals nur dann analytisch lösbar, wenn die Geometrie und der Belastungsfall die Bedingungen des ESZ oder EVZ erfüllen.

Die Querkontraktionszahl als Resultat einer porösen Matrixphase, also mikrostrukturaufgelöst, zu bestimmen, ist eine wichtige Aufgabe.

Eine Strategie, diese in Abhängigkeit der Geometrie inkludierter Poren modellhaft zu beschreiben, beruht auf der Abstraktion derselben als Rotationsellipsoide. Gemäß Abbildung 6.3 sind über die Längen der drei Halbachsen (a_1 , a_2 und a_3) und deren Verhältnisse untereinander eine Vielzahl von Defektgeometrien definierbar. Diese reichen von ideal- und quasisphäroidischen bis hin zu nadelförmigen Poren. Der klassische Scheibenriss (engl. *penny-shape crack*) lässt sich hierüber ebenfalls darstellen.

Poren: sphäroidisch
 $a_1 = a_2 = a_3$
 scheibenförmig
 $a_1 = a_2 \gg a_3$
 nadelförmig
 $a_1, a_2 \rightarrow 0; a_3 \neq 0$



Risse: scheibenförmig
 $a_1 = a_2; a_3 \rightarrow 0$

Abbildung 6.3: Abstraktion gängiger Poren- und Rissgeometrien als Rotationsellipsoid.

Defektspezifische Modellierung

Basierend auf dieser idealisierten Darstellungsweise und auf porenähnliche Defekte konzentriert, dokumentieren DUNN UND LEDBETTER [175] Beziehungen zwischen den elastischen Konstanten und der jeweiligen Porengeometrie. Die Modelle basieren im Wesentlichen auf den Zusammenfassungen von ZHAO ET AL. [176] für isotrope Werkstoffe mit in der Matrixphase eingebetteten Poren, deren Verteilung und Orientierung zufällig sind. Indem sie interlamellare Risse als Scheibenrisse interpretieren und die effektive Querkontraktionszahl mit der Rissdichte η korrelieren, liefern DUNN UND LEDBETTER auch eine rissstrukturfokussierte Beschreibung:

$$\nu_p = \frac{45 \nu_s (2 - \nu_s) + 16 \nu_s \eta (1 - \nu_s^2)}{45 (2 - \nu_s) + 16 \eta (1 - \nu_s^2) (10 - 3 \nu_s)} \quad (54)$$

Die Rissdichte in der Definition nach [177, 178] ist eine Funktion des geometriebeschreibenden Halbachsenverhältnisses und damit abhängig von Risslänge und -öffnung. Angenähert über den Lamellendurchmesser ergeben sich für plasmagespritzte TBCs Risslängen im Bereich 20–500 μm mit Rissöffnungen bis 1 μm [7, 107].

Der Ansatz von COCKS UND FLECK [107] basiert ebenfalls auf der Scheibenriss-Approximation und entwickelt die effektive Querkontraktionszahl mit Gleichung (55) über einen Skalierungsfaktor χ , der wiederum eine Funktion des dimensionslosen Schädigungsparameters f ist. Letzterer lässt sich als intrinsische

Schädigung auf mikrostruktureller Ebene, hervorgerufen durch zufällig angeordnete Risse, interpretieren. Poren und porenähnliche Defekte werden vernachlässigt.

$$\nu_p = \chi \nu_s, \quad \chi = 1 - \frac{16}{9} f \quad (55)$$

Der Skalierungsfaktor selbst ist als Proportionalitätsgröße aus dem E-Modulverhältnis E_p/E_s ermittelbar:

$$E_p = \chi E_s. \quad (56)$$

Die vorangestellten Wirkbeziehungen sind darauf ausgelegt, die Mikrostruktur über eine charakteristische Defektgeometrie darzustellen und entweder poren- oder rissähnliche Cluster zu erfassen. Wechselwirkungen zwischen benachbarten Defekten werden nicht berücksichtigt.

Defektkombinierende Modellierung

Im Modell von KACHANOV ET AL. [179] werden sowohl der „direkte Einfluss“, hauptsächlich durch das Vorhandensein von Poren und porenähnlichen Defekten, als auch der „indirekte Einfluss“ durch Mikrorisse und deren Interaktion verknüpft. Für die effektive Querkontraktionszahl führt das auf folgende Beziehung:

$$\nu_p = \nu_s \frac{E_p}{E_s} \left[1 + \frac{3(1 - \nu_s)(1 + 5\nu_s)}{2\nu_s(7 - 5\nu_s)} \frac{\phi}{1 - \phi} \right]. \quad (57)$$

In Schichten mit Porositäten kleiner 15% ist der direkte Effekt, dargestellt über den Term $\phi/(1 - \phi)$, vernachlässigbar [180], was letztlich auf die Kombination der Gleichungen (55) und (56) führt. Mit zunehmender Gesamtporosität sollte er allerdings berücksichtigt werden, da er ein zum indirekten (Interaktions-) Einfluss vergleichbares Niveau erreichen kann.

Auf dieser Grundlage mag es irritierend erscheinen, dass eben jener Interaktionsterm $1/(1 - \phi)$ nicht explizit aufgeführt ist. Er spiegelt sich jedoch implizit im Verhältnis der E-Module E_p/E_s wider und findet hierüber Eingang in die Ermittlung der effektiven Querkontraktionszahl.

SEVOSTIANOV ET AL. [180] validieren das Modell an plasmagespritzten YSZ-Wärmedämmschichten, deren Porositäten zwischen 10.3% und 13.2% liegen und finden eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Wärmeleitfähigkeiten. Die mit der analytischen Approximation verbundene relative Abweichung beträgt weniger als 10%.

6.1.4 Wärmeleitfähigkeit

Den Diskussionen von PARROT UND STUCKES [181] und SCHLICHTING ET AL. [16] folgend, kann die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_p eines porösen Materials, hier als Zweiphasensystem betrachtet, nicht größer sein, als die volumengemittelten Anteile der beiden Einzelphasen.

Vorausgesetzt, die Wärmeleitfähigkeit λ_s der Matrix ist größer als die des porenfüllenden Fluids λ_ϕ , so lassen sich aus dieser Überlegung entsprechende theoretische Grenzwerte ableiten. Für

$\phi = 0$ (porenfrei) erhält man als obere Schranke $\lambda_p = \lambda_s$. Mit $\phi = 1$ (nur Poren, ohne Matrix) ergibt sich die Untergrenze zu $\lambda_p = \lambda_\phi$.

Porositätsbasierte Modellierung

Mit der Porosität existiert eine vergleichsweise einfach zu messende Größe, um die mikroskopischen Charakteristika poröser Werkstoffe zu umschreiben. Deswegen bauen viele Modellierungsansätze die Korrelation zwischen der Mikrostruktur und den thermalen Eigenschaften auf makroskopischer Ebene über diesen Kennwert auf. KLEMENS [182] liefern eine solche Beschreibung:

$$\frac{\lambda_p}{\lambda_s} = 1 - \frac{4}{3}\phi. \quad (58)$$

BRAGINSKY ET AL. [183] zeigen mithilfe von zweidimensionalen Porenstrukturmodellen, dass das von KLEMENS vorgeschlagene lineare Modell die Wärmeleitfähigkeit isotroper poröser Materialien, deren kumulierte Porosität im Bereich $5\% < \phi < 30\%$ liegt, hinreichend approximiert. Das gilt insbesondere für geschlossene Defektstrukturen, sofern sie ausschließlich aus sphäroidischen Poren bestehen.

Betrachtet man den Gesamtwärmewiderstand im Zweiphasensystem als das Ergebnis einer Reihenschaltung der Einzelwiderstände von Matrix und Poren, ergibt sich nach TSAO [184] unter Anwendung der Mischungsregel (engl. *Rule of Mixtures*) folgender Ausdruck:

$$\frac{\lambda_p}{\lambda_s} = 1 - \phi \left(1 - \frac{\lambda_\phi}{\lambda_s} \right). \quad (59)$$

Diese allgemeine Formulierung berücksichtigt neben der Porosität selbst auch die Wärmeleitfähigkeit λ_ϕ des in den Poren befindlichen Fluids.

Das nichtlineare MAXWELL-EUCKEN-Modell [185] für ein in eine Matrixphase eingebettetes System geschlossener sphäroidischer Poren wird explizit unter der Bedingung hergeleitet, dass deren Radius klein ist, verglichen zum Abstand benachbarter Poren. Das schränkt die Gültigkeit der Formulierung in Gleichung (60) auf kleine Porositätswerte ein.

$$\frac{\lambda_p}{\lambda_s} = \frac{2 + \frac{\lambda_\phi}{\lambda_s} - 2\phi \left(1 - \frac{\lambda_\phi}{\lambda_s} \right)}{2 + \frac{\lambda_\phi}{\lambda_s} + \phi \left(1 - \frac{\lambda_\phi}{\lambda_s} \right)} \quad (60)$$

TICHÁ ET AL. [186] greifen bei ihren Überlegungen über das effektive Wärmeleitungsvermögen auf eine multiplikative Zerlegung der Anteile von Matrixphase und Poren zurück und leiten als Lösung eine exponentielle Ansatzfunktion ab:

$$\frac{\lambda_p}{\lambda_s} = \exp \left(-\frac{k_\lambda \phi}{1 - \phi} \right). \quad (61)$$

Mit der Interpretation des Formfaktors k_λ als „intrinsische Wärmeleitfähigkeit“ folgt für sphäroidische Porensysteme $k_\lambda = 3/2$. Wie die Autoren demonstrieren, approximiert das Modell die experimentell

ermittelte Korrelation zwischen Wärmeleitfähigkeit und Porosität für verschiedene Oxidkeramiken bis $\phi \approx 0.5$.

Mit Abbildung 6.4 (a) werden die porositätsbasierten Modelle anhand einer beispielhaften Berechnung der relativen effektiven Wärmeleitfähigkeit des Zweiphasensystems in Abhängigkeit der relativen Wärmeleitfähigkeit des porenfüllenden Materials gegenübergestellt.

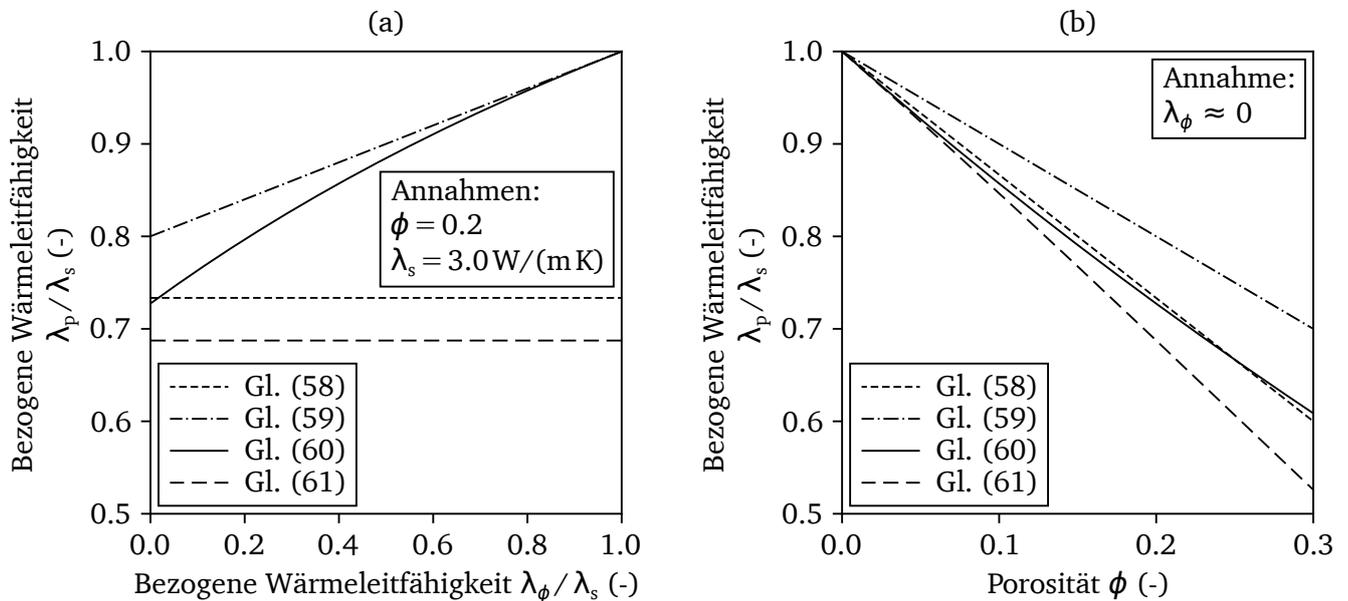


Abbildung 6.4: Effektive Wärmeleitfähigkeit eines Zweiphasensystems (a) in Abhängigkeit der thermalen Eigenschaften des porenfüllenden Materials und (b) als Funktion der Porosität.

Die verschiedenen Ansätze liefern dann ähnliche Ergebnisse, wenn gilt: $\lambda_\phi \ll \lambda_s$. Für luftgefüllte Poren ist $\lambda_\phi = 0.0262 \text{ W/(mK)}$ [187] vergleichsweise klein gegenüber den Werten der GZO- und YSZ-Matrix und kann in guter Näherung vernachlässigt werden. Die unter dieser Voraussetzung berechneten Lösungen sind in Abbildung 6.4 (b) als Funktion der Porosität dargestellt. Bei $\phi = 0.2$ liegt die größte Differenz zwischen den Approximationen bei knapp 10%.

Bis auf die Beziehung von TICHÁ ET AL., die über den Formfaktor zumindest theoretisch an beliebige Defektstrukturen anpassbar ist, gehen die vorgestellten Modelle alle von einem geschlossenen Netzwerk sphäroidischer Poren aus und vernachlässigen in der Regel etwaige Interaktionen zwischen benachbarten Defekten.

Rissstrukturorientierte Modellierung

TRICE ET AL. [18] liefern mit ihren Untersuchungen an plasmagespritzten YSZ-Schichten den Hinweis, dass die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit nach Sintern bei relativ niedrigen Temperaturen, hier 1000°C , im Wesentlichen auf dem „Ausheilen“ intralamellarer Risse beruht. Eine weitere Zunahme unter dem Einfluss höherer Sintertemperaturen ist verbunden mit einer Reduzierung der Gesamtporosität, welche auf das beginnende Schließen interlamellarer Defekte zurückgeführt wird.

Diese Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.2.2 zu den mikrostrukturellen Auswirkungen des Festphasensinterns auf die Multilagen-TBCs. Es ist somit nur konsequent, die Wärmeleitfähigkeits-Mikrostrukturbeziehung über rissnetzwerkfokussierte Ansätze abzubilden.

SEVOSTIANOV ET AL. [180] formulieren auf Basis der Arbeiten und systematischen Herleitungen von KACHANOV [179, 188, 189] ein Modell, in dem sich die in Abschnitt 6.1.3 eingeführten Defekteinfluss- und Interaktionsterme wiederfinden:

$$\lambda_p = \lambda_s \left[1 + \frac{8\alpha_{33}}{3(1-\phi)} + \frac{3}{2} \frac{\phi}{1-\phi} \right]^{-1} \quad (62)$$

Die effektive (*out-of-plane*) Wärmeleitfähigkeit des porösen Materials λ_p ist über die Wärmeleitfähigkeit der isotropen Matrixphase λ_s und die Porosität ϕ definiert. Der Einfluss des Rissdichte-Tensors α , in der Definition nach SAYERS UND KACHANOV [190] ein Tensor zweiter Ordnung, reduziert sich auf dessen skalare Komponente α_{33} . Für ein isotropes Zweiphasensystem kann $\alpha_{33} = \alpha_{11}$ angesetzt und über Gleichung (63) aus der *in-plane* Steifigkeit E_p/E_s bestimmt werden.

$$\frac{E_p}{E_s} = \left[1 + \frac{32(1-\nu_s^2)}{3(2-\nu_s)} \frac{\alpha_{11}}{(1-\phi)} + \frac{3(1-\nu_s)(9+5\nu_s)}{2(7-5\nu_s)} \frac{\phi}{1-\phi} \right]^{-1} \quad (63)$$

6.2 Übertragung auf plasmagespritzte Wärmedämmschichten

Im Folgenden werden die vorab beschriebenen Ansätze zu einem wirkmechanismenbasierten, mikro-mechanischen Modell zusammengefügt und auf die experimentell untersuchten Multilagen-TBCs übertragen. Jeder Modellierungsschritt beinhaltet neben einer Analyse der für GZO- und YSZ-Schichten abgeleiteten Kennwerte auch eine Einordnung der Ergebnisse in den Gesamtkontext. Die Validierung des Vorgehens und der einzelnen Resultate stützt sich auf Vergleiche mit verfügbaren Literaturdaten für ähnlich gestaltete (plasmagespritzte) Wärmedämmschichten.

Wie im Unterkapitel 4.3 erläutert, sind die Rissstrukturen in plasmagespritzten TBCs vorwiegend in zwei Vorzugsrichtungen angelegt: horizontal und vertikal. SEVOSTIANOV ET AL. [180] sprechen davon, dass die Orientungsverteilung der Mikrorisse eine transversal isotrope Symmetrie aufweist. Ausgehend vom mikrostrukturellen Erscheinungsbild der untersuchten Multilagen-TBCs, vgl. Abbildungen 4.4 und 5.13, ist in den YSZ- und GZO-Schichten keine eindeutige Vorzugsorientierung identifizierbar.

Alle folgenden Betrachtungen gehen nunmehr von isotropen TBC-Werkstoffen aus. Inwiefern sich diese Annahme auf die modellierten Kenngrößen und die hiernach ermittelte Beanspruchung des keramischen Werkstoffverbunds auswirkt, wird an entsprechender Stelle diskutiert.

6.2.1 Modellierung und Bewertung der effektiven Steifigkeit gesinterter TBCs unter Erwartung einer Restporosität

Mit der Beschreibung des effektiven E-Moduls beginnend, stellen sich zunächst zwei Fragen: (1) Welche Schichtsteifigkeit ist nach sehr langer Sinterdauer zu erwarten? (2) Welche der im Abschnitt 6.1.2 vorgestellten Beziehungen erscheint am geeignetsten, diesen Zustand auf Basis der Porosität zu approximieren? Dazu werden zunächst die für die GZO-A gemessenen und um die aus [99] ergänzten E-Module der isotherm bei 1100 °C über 500 h und 1300 °C über 300 h ausgelagerten Schichten mit dem Wert der Matrixphase normiert und über der Porosität aufgetragen (Abbildung 6.5). Die angegebenen Porositäten sind den Abbildungen 5.14 und 5.15 entnommen. Zur Einordnung der Messdaten seien die Ergebnisse der Porositätsuntersuchungen an gesinterten YSZ-Schichten von CHOI ET AL. [156] gegenübergestellt. Für

die Umrechnung der hierin dokumentierten Dichten und zugehörigen Steifigkeiten in äquivalente Porositäten gemäß Gleichung (29) wird für die Matrix eine theoretische Dichte von $\rho_{s,YSZ} = 6.10 \text{ g/cm}^3$ [25] und ein dynamischer E-Modul von $E_{s,YSZ} = 222 \text{ GPa}$ [161] angenommen. Thermophysikalische Analysen zirkoniumbasierter Pyrochlore liefern einen dynamischen Feststoffmodul von $E_{s,GZO} = 235 \text{ GPa}$ [127, 191]. Das stimmt gut mit den 248 GPa überein, die SCHMITT ET AL. [116] über Impuls-Echo-Verfahren an 98%-dichtgepressten Grünlingen messen.

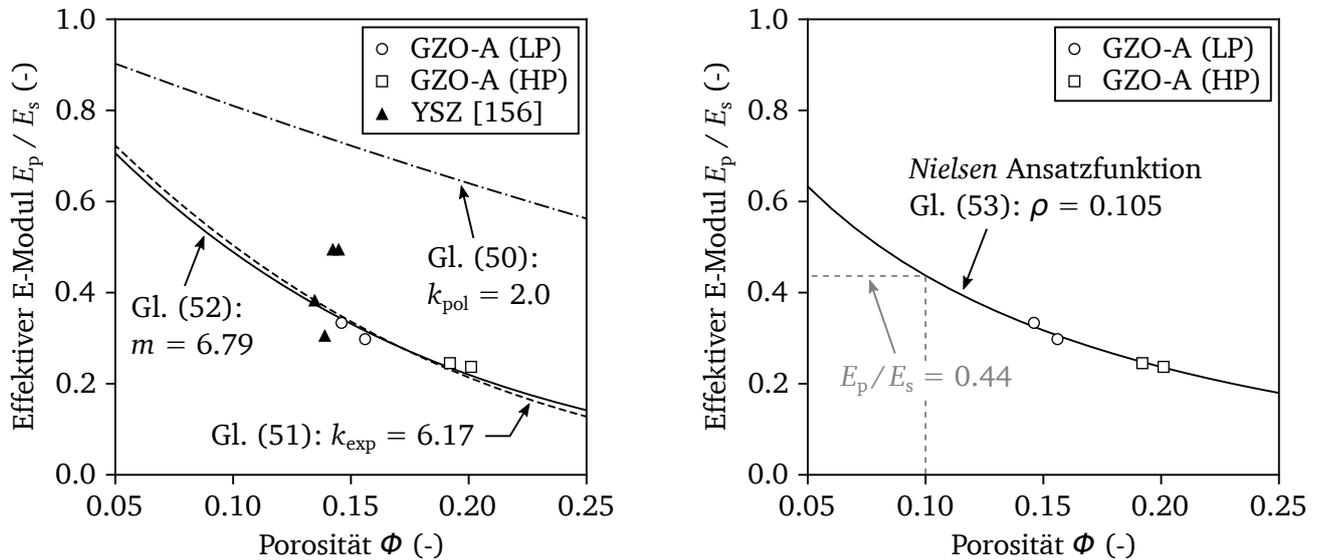


Abbildung 6.5: Approximation des effektiven E-Moduls in Abhängigkeit der Porosität und Vergleich der Ansatzfunktionen.

Dem direkten Vergleich der vier Modelle ist zu entnehmen, dass die Anpassung an die GZO-Daten sowohl über den Potenz- und Exponentialansatz, als auch der NIELSEN-Korrelation gelingt. Allerdings liegt der aus Gleichung (52) abgeleitete Exponent mit $m = 6.79$ oberhalb dessen, was für poröse Keramiken zu erwarten wäre. Unabhängig davon, ob es sich um ein offenes oder geschlossenes Defektnetzwerk handelt. Im Falle der Polynomialfunktion schränkt der aus physikalischer Sicht sinnvolle Wertebereich mit dem Maximum bei $k_{pol} = 2$ die Anpassungsgüte stark ein. Gleiches gilt für den intrinsischen Modul aus Gleichung (51), der mit $k_{exp} = 6.17$ etwa dem Dreifachen dessen entspricht, was PABST ET AL. [168] für poröses Al_2O_3 und ZrO_2 dokumentieren.

Den mit Gleichung (53) zu $\rho = 0.105$ berechneten Formfaktor ordnet NIELSEN [174] einem Netzwerk aus Poren zu, welches sich über die gesamte Matrixphase erstreckt und diese in fladenähnliche Areale untergliedert. Im Ergebnis deckt sich das mit der in Kapitel 4.4 beschriebenen und in Abbildung 4.4 gezeigten charakteristischen Mikrostruktur plasmagespritzter Schichten. Unter der Erwartung einer Restporosität von 10% liefert die Extrapolation einen effektiven E-Modul, der mit $E_{p,GZO} = 103 \text{ GPa}$ etwa 44% des Feststoffmoduls entspricht. Zur Erinnerung: Die in [114] dokumentierten E-Module gesinterter YSZ-Schichten ($\phi = 10\%$) liegen bei 35 – 45%. Wie Abbildung 6.5 belegt, werden die plasmagespritzten Systeme aus [156] ebenfalls durch die an GZO angepasste Kurve abgebildet. Auf dieser Grundlage berechnet sich der E-Modul des 90%-dichtgesinterten YSZ zu $E_{p,YSZ} = 98 \text{ GPa}$. Das stimmt sehr gut mit der Näherung von ZHU UND MILLER [155] überein, die basierend auf experimentellen Daten von WESLING ET AL. [192] einen Wert von $E_{\infty} = 100 \text{ GPa}$ ansetzen.

Die Gegenüberstellung mit konventionellen Wärmedämmschichten bestätigt sowohl das Vorgehen selbst als auch die Ergebnisse der porositätsgekoppelten Steifigkeitsabschätzung für lange Sinterdauern.

Die Modellierungsergebnisse sind wesentlicher Bestandteil der nachfolgenden Betrachtungen und deshalb noch einmal in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Effektive E-Module der YSZ- und GZO-Schichten mit Restporosität

| Schichttyp | YSZ | GZO-A | GZO-B | Referenz |
|--------------------------------|-----|-------|-------|-----------------|
| Feststoffmodul E_s (GPa) | 222 | 235 | 235 | [127, 161, 191] |
| Restporosität ϕ (%) | 10 | 10 | 10 | |
| Effektiver E-Modul E_p (GPa) | 98 | 103 | 103 | |

Steifigkeitsanalyse

Die Beziehungen aus [137], vorgestellt im Abschnitt 6.1.1, bilden die modelltheoretische Grundlage der folgenden Steifigkeitsanalyse. Aus der Anpassung⁸ von Gleichung (49) an dynamische E-Module (Impulsanregungsverfahren [193]), folgen die in Abbildung 6.6 dargestellten Zusammenhänge zwischen der Ausgangsporosität und dem Sinterverhalten freistehender YSZ- und GZO-Schichten. In dem E_∞ durch die effektiven E-Module E_p aus Tabelle 6.1 ersetzt wird, ist dem Einfluss einer erwartbaren Restporosität für $t \rightarrow \infty$ entsprechend Rechnung getragen. Die E-Module der gesinterten Systeme YSZ (LP) (1100 °C) und GZO-A (HP) (1300 °C) sind [99] entnommen, ebenso wie die Steifigkeiten aller YSZ- und GZO-Varianten im Ausgangszustand.

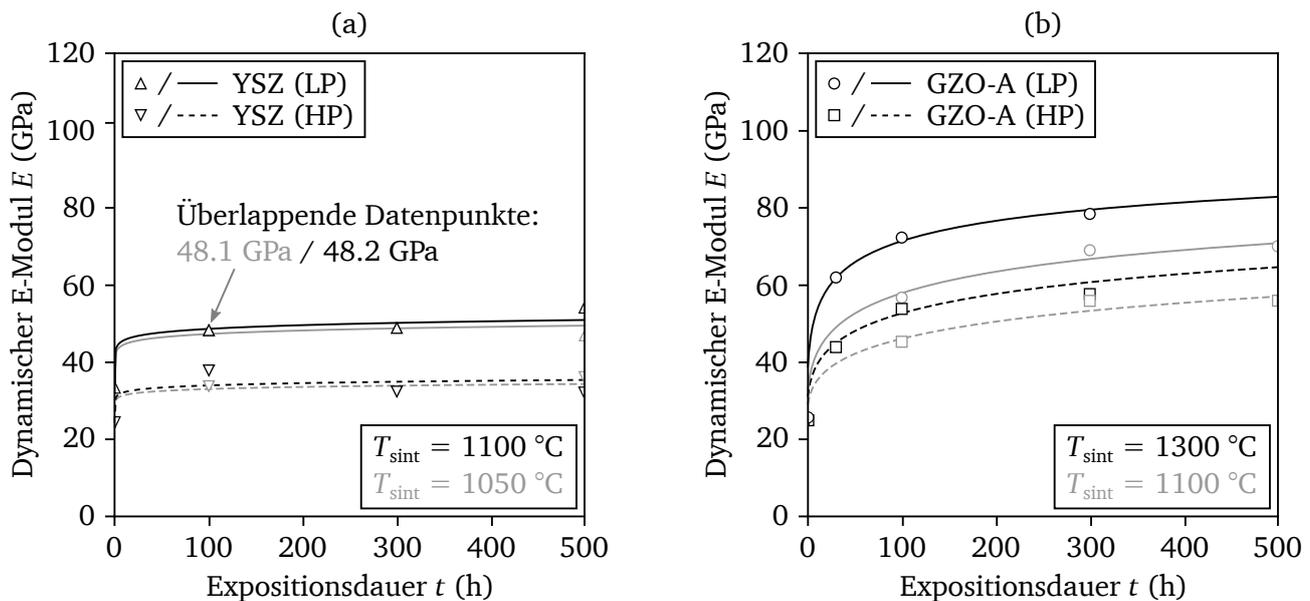


Abbildung 6.6: Dynamische E-Module und modellierte Steifigkeitsentwicklung der Schichttypen (a) YSZ (LP, HP) und (b) GZO-A (LP, HP) nach isothermer Auslagerung als Funktion der Expositionsdauer und -temperatur.

Bei Temperaturen von 1050 °C und 1100 °C zeigen die YSZ-Schichten insgesamt eine vergleichsweise geringe Versinterung. Zwar nimmt die Ausgangsporosität Einfluss auf den E-Modul im Ausgangszustand und damit indirekt auf den Wert der ausgelagerten Schichten, der zeitliche Verlauf erscheint davon unbeeinflusst. So liegt die modellierte Steifigkeit von YSZ (LP) nach 500 h bei 1050 °C um den Faktor 1.5 höher als im Ausgangszustand. Für die HP-Variante ergibt sich ein Zuwachs auf das 1.4-fache. Dieser bleibt auch durch die Temperaturerhöhung um $\Delta T = 50$ K erhalten. Der starke Anstieg zu Beginn der Auslagerung und der sich daran anschließende, scheinbar konstante Verlauf decken sich mit Ergebnissen

⁸ Die Approximation erfolgt unter Verwendung der Methode kleinster Fehlerquadrate (engl. *least squares*).

von CHOI ET AL. [156]. Für die bei 1316 °C gesinterten YSZ-Schichten ist nach etwa 100 h mit $E = 110$ GPa ein solches gleichbleibendes Niveau erreicht. Dieser Trend ist ebenso in [194] erkennbar. Die Kurve der hierin gemessenen Indentationsmodule flacht nach einer Exposition über 10 h bei 1150 °C deutlich ab. Der Zuwachs bis 200 h beträgt etwa 20 GPa. Im Zeitraum bis 10 h ist ein Anstieg um ~ 90 GPa zu verzeichnen.

Bei den GZO-Schichten sorgen die hohen Sintertemperaturen für einen stetigen Steifigkeitszuwachs. Trotz vergleichbarer Werte im Ausgangszustand versintert die niedrigporöse Schicht im gleichen Zeitraum stärker als die HP-Variante. Dies gilt für beide Auslagerungstemperaturen. Der Temperatureinfluss tritt deutlicher zutage als bei den YSZ-Systemen. So erreicht der E-Modul von GZO-A (LP) nach 500 h bei 1100 °C das 2.8-fache des Ausgangswerts ($t = 0$). Nach der Auslagerung bei 1300 °C ist ein Zuwachs um den Faktor 3.1 zu verzeichnen. Im gleichen Zeitraum zeigt die HP-Variante einen E-Modulanstieg auf das 2.3-fache (1100 °C) und 2.6-fache (1300 °C). Die Koeffizienten der in Abbildung 6.6 gezeigten Anpassungen sind in Tabelle 6.2 gelistet.

Tabelle 6.2: Parameter der Steifigkeitsmodellierung von YSZ und GZO

| Schichttyp | YSZ | | GZO-A | | GZO-B | |
|---|------|------|-------|------|-------|------|
| | LP | HP | LP | HP | LP | HP |
| Sinterkoeffizient k_{sint} ($1/h^{n_{\text{sint}}}$) | 11.8 | 8.40 | 105 | 5.60 | 486 | 85.0 |
| scheinbare Aktivierungsenergie Q_{sint} (kJ/mol) | 35.4 | 35.4 | 63.1 | 35.1 | 90.1 | 74.3 |
| Zeitexponent n_{sint} (-) | 0.12 | 0.10 | 0.42 | 0.39 | 0.54 | 0.46 |

Die dynamischen E-Module sind über die Grundfrequenz der Biegeschwingung ermittelt, vgl. [193]. Sie spiegeln die *in-plane* Schichtsteifigkeit wider. Eine gesonderte Analyse der *out-of-plane* Eigenschaften findet nicht statt. Die hierüber abgeleitete Vereinfachung eines isotropen Werkstoffverhaltens der TBCs ist deswegen zulässig, da plasmagespritzte Schichten in der Ebene tendenziell höhere Werte aufweisen als in Spritzrichtung. Gemäß ALLEN ET AL. [111] und SMITH ET AL. [195] liegt das Verhältnis von *in-plane* zu *out-of-plane* Steifigkeiten im Bereich $1.0 \leq E_{\parallel}/E_{\perp} \leq 1.5$. Das lässt sich mit einem Blick auf die Defektgrößenverteilung in Kapitel 4 erklären. Demnach sind interlamellare Rissstrukturen diejenigen mit der größten Häufung. Deren überwiegende *in-plane* Orientierung unterstützt die Dehnungstoleranz senkrecht dazu.

Die Annahme der Isotropie in Kombination mit der Fokussierung auf *in-plane* Schichtsteifigkeiten als Basiseingangsgrößen führt zu einer konservativen Auslegung des elastischen Werkstoffverhaltens.

Sinterstabilität

Das in Abbildung 6.6 gezeigte Verhalten unterstellt den GZO-Schichten eine geringere Sinterstabilität als den YSZ-TBCs. Eine Gegenüberstellung der auf den Ausgangszustand bezogenen Steifigkeiten gesintertter Systeme in Abbildung 6.7 widerlegt das. Der in dieser Auftragsung verwendete Temperatur-Zeitparameter H_p ist in Anlehnung an HOLLOMON-JAFFE [196] wie folgt definiert:

$$H_p = \frac{T}{1000} \ln t + C. \quad (64)$$

In die Berechnung des Kennwerts gehen die Temperatur T in Kelvin, die Zeit t in Stunden und eine Konstante C ein. WITTIG [197] gibt diese für plasmagespritzte YSZ-Schichten mit $C = 38$ berechnet.

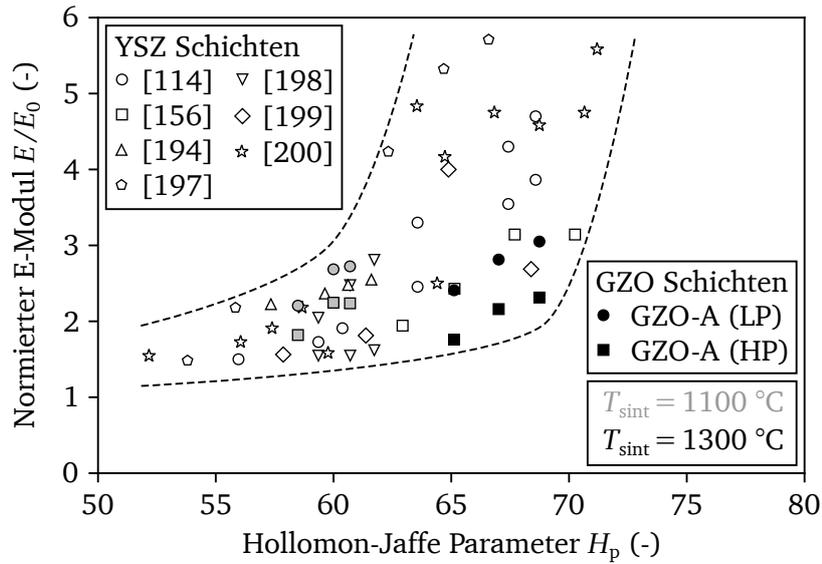


Abbildung 6.7: Vergleich der relativen E-Module plasmagespritzter YSZ- und GZO-Schichten.

Die Darstellung über einen die Temperatur und die Zeit koppelnden Parameter liefert zwei ganz wesentliche Erkenntnisse: (1) Die zuvor genannten Zuwachsraten der GZO-Steifigkeiten gliedern sich in dem Bereich ein, der für YSZ-basierte Wärmedämmschichten mit den Daten aus [114, 156, 194, 197–200] bekannt ist. (2) Oberhalb von ca. 1100 °C steigt das Verhältnis E/E_0 bei YSZ stark an, die Sinterstabilität nimmt rapide ab. Das zeigen die Trends in [156, 158, 197] gleichermaßen. Im Gegensatz dazu ist der Steifigkeitszuwachs der GZO-Systeme moderat.

GZO-Schichten neigen im Vergleich zu YSZ-TBCs im niedrigen Temperaturbereich zu einer etwas stärkeren Versinterung. Ihre Stärken hinsichtlich der Sinterstabilität kommen vor allem bei höheren Temperaturen zum Tragen.

Sinterrate

Analysiert man die Kinetik des Festphasensinterns über die zeitliche Änderung des Elastizitätsmoduls, lässt sich aus Gleichung (49) ein Zusammenhang für die Sinterrate ableiten. Nach Aufspaltung des kombinierten Temperatur-Zeitterms $\beta = f(T, t)$ in den Temperatureinfluss beschreibenden Arrhenius $\tilde{\beta} = f(T)$ und die Sinterdauer t resultiert die Beziehung:

$$\dot{E} = \frac{dE(T, t)}{dt} = E_0 \frac{\left(1 - \frac{E_0}{E_\infty}\right) n_{\text{sint}} \tilde{\beta} t^{n_{\text{sint}}-1}}{\left(1 + \frac{E_0}{E_\infty} \tilde{\beta} t^{n_{\text{sint}}}\right)^2}, \quad \tilde{\beta} = f(T) = k_{\text{sint}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{sint}}}{RT}\right). \quad (65)$$

Bei der Differentiation ist vorauszusetzen, dass die Parameter k_{sint} , Q_{sint} und n_{sint} von der Dauer der Hochtemperaturexposition unabhängig sind.

Abbildung 6.8 stellt die Sinterrate der GZO-Schichten gegenüber. Der Berechnung liegt die Annahme zugrunde, dass die Schichtsysteme für hinreichend lange Auslagerungszeiten ($t \rightarrow \infty$) ungeachtet der Ausgangsmikrostruktur bis auf eine Restporosität von 10% versintern, vgl. Tabelle 6.1.

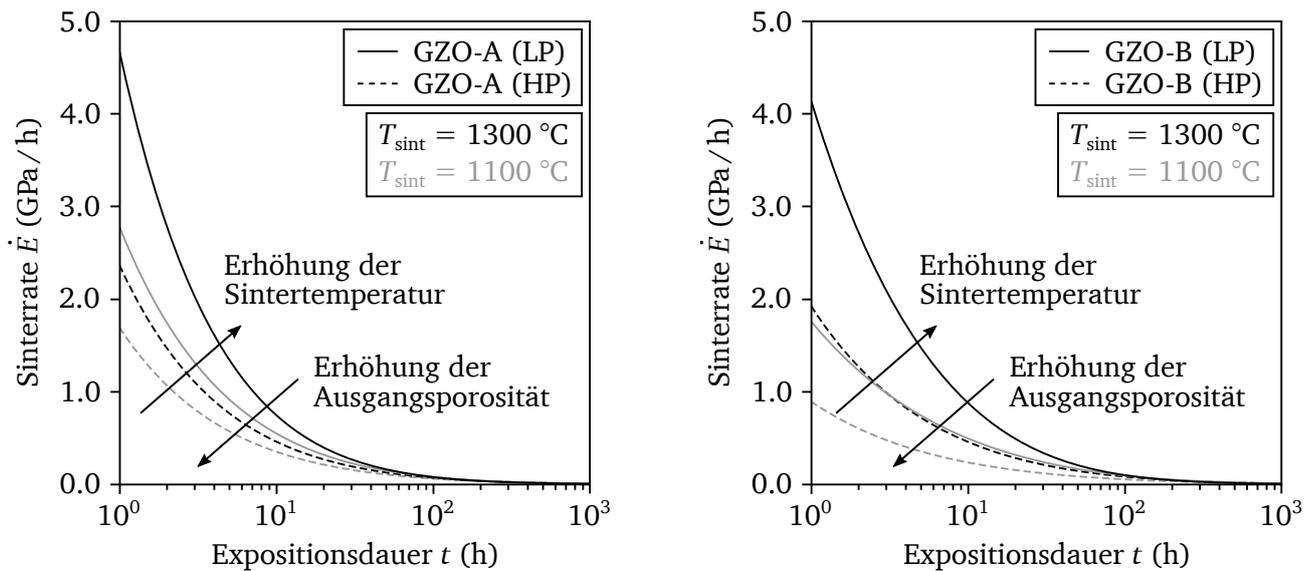


Abbildung 6.8: Einfluss der Porosität im Ausgangszustand und der Auslagerungstemperatur auf die Sinterrate der GZO-Schichten.

In beiden Systemen (A und B) wird das Festphasensintern durch die Erhöhung der Expositionstemperatur beschleunigt. Vergleicht man die GZO-A Varianten untereinander, ist zu erkennen, dass die Erhöhung der Porosität im Ausgangszustand von 16,4% auf 21,5% mit einer Halbierung der initialen Sinterrate einhergeht. Dieses Verhalten zeigt sich bei beiden Sintertemperaturen gleichermaßen und deckt sich mit der Analyse des Systems GZO-B. Auch hier weist die HP-Variante eine um etwa 5% höhere Ausgangsporosität auf, die mit einer zweifach geringeren Sinterrate korrespondiert.

Zwischenfazit

Die Triebkraft zum Sintern ist stark von der jeweiligen Mikrostruktur beeinflusst. Nach [99] führt einerseits die hohe spezifische Oberfläche nicht-aufgeschmolzener Partikel und andererseits die erhöhte Sinteraktivität von Mikrorissen zu einer Triebkraftsteigerung. Den Ausführungen im Unterkapitel 5.4 nach besitzt GZO-A (HP) einen deutlich höheren Anteil solcher kleinskaligen Defekte. Demnach wäre eine geringere Sinterstabilität als für GZO-A (LP) zu erwarten, was im Widerspruch zum beobachteten Verhalten und den abgeleiteten Sinterraten steht. Allerdings weist GZO-A (HP) auch einen signifikant höheren Anteil interlamellarer Risse und Poren auf. Diese großskaligen Defekte bleiben tendenziell am längsten erhalten, da insbesondere die Porenschwindung erst im Endstadium des Festphasensinterns durch das voranschreitende Kornwachstum intensiviert wird. Für das hier betrachtete Intervall des Anfangs- und Zwischenstadiums steht dies der verstärkten Sinteraktivität des Mikrorissnetzwerks und der nicht-aufgeschmolzenen Partikel entgegen und führt zu einer insgesamt geringeren Versinterung.

FROMMHERZ ET AL. [99] leiten aus ihren Untersuchungen des Systems GZO-B die Empfehlung ab, die Sinterstabilität der plasmagespritzten Schichten durch eine Erhöhung der kumulierten Porosität bei gleichzeitiger Reduzierung des Anteils nicht-aufgeschmolzener Partikel zu steigern. Dieses Erkenntnis kann auf Basis der vorliegenden Ergebnisse für GZO-A bestätigt und dahingehend präzisiert werden, dass speziell großskalige Defektstrukturen zu bevorzugen sind. Das Porositätsniveau allein über Submikrodefekte anzuheben, erscheint nicht zielführend.

6.2.2 Temperaturbezogene Inter- und Extrapolation

Wie Abschnitt 6.1.1 darlegt, ist Gleichung (49) durch die explizite Formulierung des Temperatur- und Zeiterms prädestiniert, nach der Anpassung an experimentelle Daten Zwischentemperaturen zu interpolieren. Auch eine Extrapolation auf höhere und niedrigere Sintertemperaturen ist möglich. Dafür sind Stützpunkte für mindestens zwei Expositionstemperaturen erforderlich. Als weitere notwendige Voraussetzung muss das Temperaturniveau ausreichend hoch sein, um Sintervorgänge zu forcieren. Dass Sintern umso relevanter wird, je höher die maximale Prozesstemperatur ist, gilt spätestens nach den vorangegangenen Diskussionen als unstrittig. Mit Blick auf eine numerische Beanspruchungsanalyse und die Verwendung von Gleichung (49) als Extrapolationswerkzeug bleibt die Frage nach der Definition einer realistischen, physikalisch motivierten Untergrenze, bis zu welcher der thermisch aktivierte Prozess berücksichtigt wird. Zur Beantwortung liefert die Literatur eine Reihe von Hinweisen für verschieden dotierte YSZ-Pulver und Schichten.

Die von WANG ET AL. [159] und KIM ET AL. [201] an Siebdruckfilmen gemessenen Verdichtungsraten indizieren eine Sinteraktivierung bei Temperaturen zwischen 950 °C und 1000 °C für 3 mol% Y₂O₃ ZrO₂ und 8 mol% Y₂O₃ ZrO₂. Vergleichbare Schlussfolgerungen liefern die Experimente von MATSUI ET AL [202] an YSZ-Pulvern. Hier setzt die sinterinduzierte Schwindung bei 5.2 wt.% Y₂O₃ ZrO₂ ab etwa 930 °C ein. Für hochdotiertes 13.4 wt.% Y₂O₃ ZrO₂ verschiebt sich der Beginn in den Bereich zwischen 1000 °C und 1050 °C. Das deckt sich mit den Erkenntnissen von ZHU UND MILLER [203] für plasmagespritztes 8 wt.% Y₂O₃ ZrO₂, wonach ein messbares Schwindungsverhalten der Schichten ab 1100 °C festzustellen ist. Wie die Daten für Auslagerungen bei 900 °C und 1000 °C belegen, bleibt die thermische Dehnung während der isothermen Expositionsphase im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Etwas anders sieht die Situation bei AHRENS ET AL. [53] aus. Deren freistehende Schichten weisen bei 1000 °C einen ausgeprägten Steifigkeitsanstieg auf. Das entspricht in etwa dem Temperaturbereich, ab dem auch für GZO mit einer technisch relevanten Veränderung der Mikrostruktur zu rechnen ist. Gemäß ZHOU ET AL. [204] ist bei einer Erhöhung der Auslagerungstemperatur von 800 °C auf 900 °C bereits ein messbares Kornwachstum festzustellen. Bei Temperaturen > 1000 °C steigt die Wachstumsrate noch einmal deutlich an.

Aus diesen Überlegungen heraus wird in dieser Arbeit die Extrapolationsuntergrenze mit 950 °C definiert. Sinterbedingte Werkstoffeigenschaftsänderungen werden erst bei der Bewertung der Strukturintegrität berücksichtigt, wenn diese Temperatur lokal in der Wärmedämmschicht erreicht ist. Unterhalb des Grenzwerts wird allein die Temperaturabhängigkeit der Kennwerte abgebildet.

Vor- und Rückwärtsextrapolation

Am Beispiel der Messungen zur Steifigkeit gesinterter YSZ-TBCs von WITTIG [197] wird nachgewiesen, dass das bis hierhin vorgestellte Modellierungskonzept in der Lage ist, auch Temperaturextrapolationen hinreichend abzubilden. Dazu werden zwei Fälle gegenübergestellt: Ziel des ersten Fallbeispiels in Abbildung 6.9 (a) ist es, ausgehend von niedrigen Prüftemperaturen (990 °C und 1190 °C) auf eine höhere Sintertemperatur (1290 °C) zu schließen. Hierfür wird der Begriff einer *Vorwärtsextrapolation* eingeführt. Analog dazu definiert die *Rückwärtsextrapolation* eine Approximation von höheren Prüftemperaturen auf ein niedrigeres Temperaturniveau, vgl. Abbildung 6.9 (b). In beiden Richtungen ist die Vorhersagegüte entgegen den Erwartungen und insbesondere die rückwärtige Extrapolation betreffend sehr gut. Die hierbei zu überbrückende Temperaturdifferenz von 200 K stellt für diffusionsgetriebene Prozesse eine große Schrittweite dar. Gleichzeitig bestätigt der vergleichsweise flache E-Modulanstieg bei 990 °C die zuvor abgeleitete Temperaturuntergrenze der Sinteraktivität.

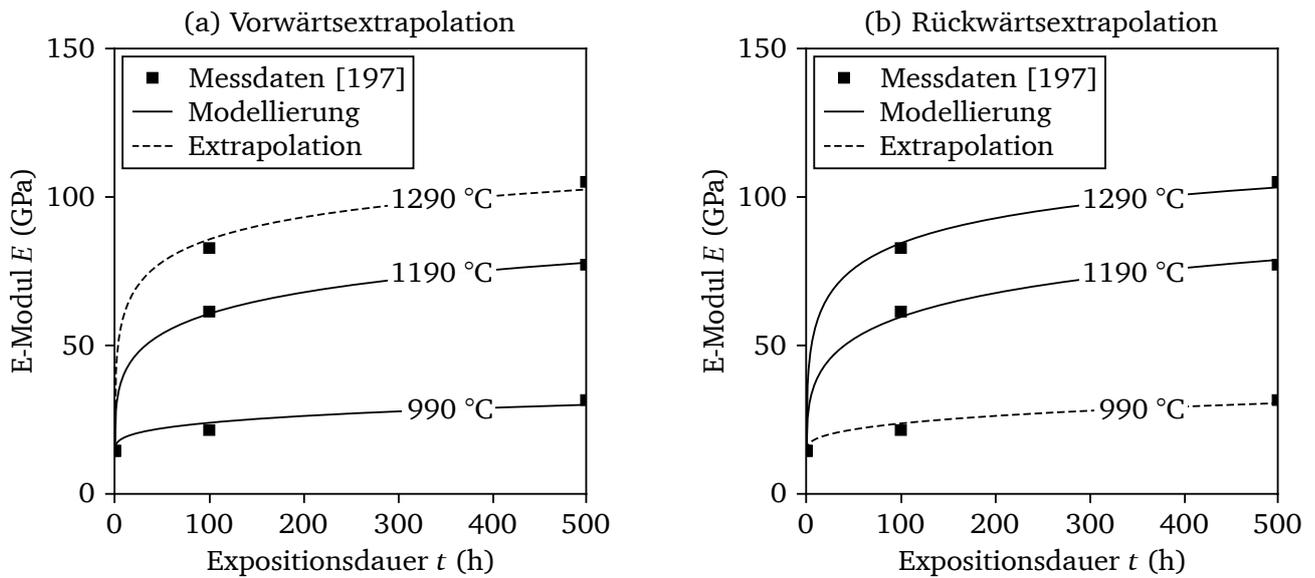


Abbildung 6.9: Validierung der Extrapolationsfähigkeit des modifizierten Konzepts zur Modellierung effektiver mechanischer TBC-Eigenschaften anhand der Messdaten aus [197].

Inwiefern die Güte der Approximation durch die zu erwartende Langzeitsteifigkeit beeinflusst wird, veranschaulicht Abbildung 6.10. Hierin sind die modellierten Werte über den gemessenen Daten aufgetragen. Bei einer exakten Übereinstimmung wären alle Punkte auf der 45°-Geraden gelegen. Die Grafiken vergleichen das Vor- und Rückwärtsextrapolationsvermögen von Gleichung (49) unter zwei Aspekten: (1) Die Annahme von VASSEN ET AL. [137] wonach die Langzeitsteifigkeit über den E-Modul des Bulkwerkstoffs, das heißt $E_{\infty} = E_{\text{Bulk}} = 222$ GPa, gegeben ist. (2) Die modifizierte Variante, die von einer 10%-igen Restporosität in den Schichten ausgeht. Den zugehörigen E-Modul hat WITTIG [197] zu $E_{\infty} = 145$ GPa abgeschätzt.

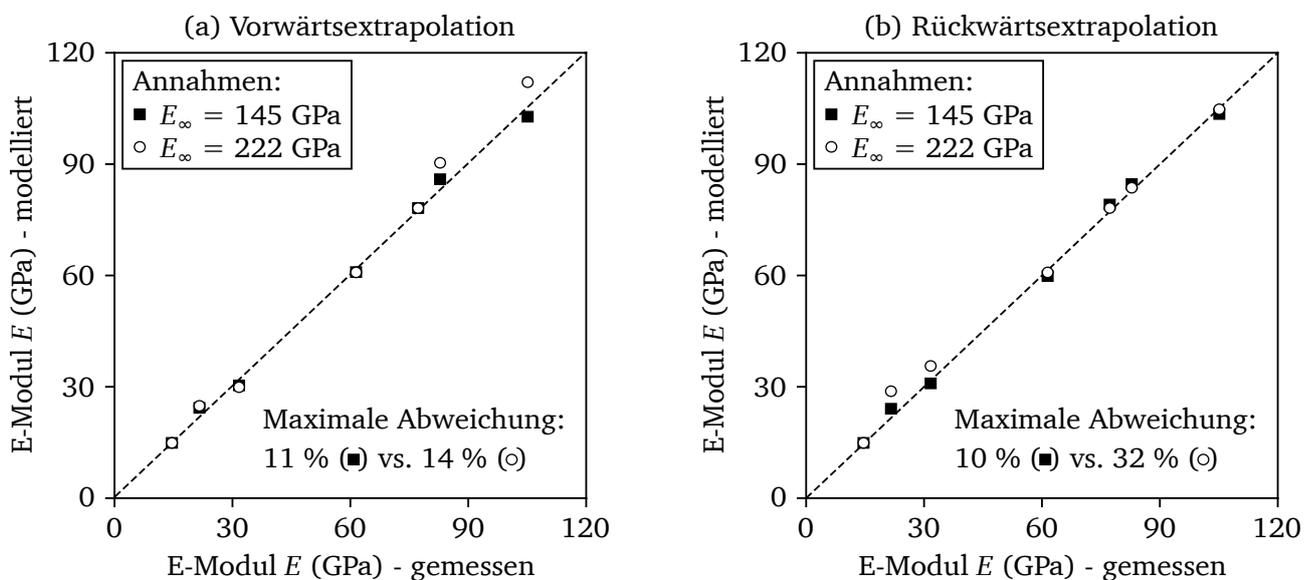


Abbildung 6.10: Zum Einfluss von E_{∞} auf das Approximationsvermögen und die Vorhersagegüte (vgl. Abbildung 6.9).

Offensichtlich ist es über beide Annahmen möglich, das Sinterverhalten über einen weiten Temperatur- und Zeitbereich abzubilden. Jedoch lässt sich feststellen, dass sowohl die Approximations- als auch die

Vorhersagegüte durch die Modifizierung deutlich verbessert werden. Insbesondere bei der Extrapolation zu niedrigeren Sinter Temperaturen sinkt der maximale relative Modellierungsfehler von 32 % auf 10 %.

Dieses wichtige Ergebnis legitimiert die zuvor eingeführte Modifikation und das Vorgehen zur Modellierung des TBC-Sinterns final und unterstreicht qualitativ wie quantitativ den Mehrwert einer solchen Anpassung.

6.2.3 Ableitung von Steifigkeitskennfeldern

Verknüpft man die Informationen des sinterinduzierten Anstiegs der effektiven Steifigkeit mit deren relativer Entwicklung als Funktion der Temperatur aus Abschnitt 5.1, ergibt sich das in Abbildung 6.11 gezeigte Schaubild. An dessen Beispiel sei der Einfluss einer thermozyklischen Beanspruchung auf den E-Modul von GZO-A (LP) beschrieben. Die sich im Ausgangszustand (A) bei Raumtemperatur befindliche Schicht wird zunächst auf $T = 1300\text{ °C}$ (B) aufgeheizt. Hierbei sinkt der E-Modul um etwa 30%. In der anschließenden isothermen Haltephase von 200 h (B \rightarrow C) versintert die Mikrostruktur, was mit einem irreversiblen E-Modulanstieg verbunden ist. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur (D) ist die effektive Steifigkeit im ersten Zyklus verglichen zu (A) auf das 3-fache angewachsen. Im nächsten Zyklus (D \rightarrow C \rightarrow E \rightarrow F) folgt ein weiterer Anstieg um knapp 20 %.

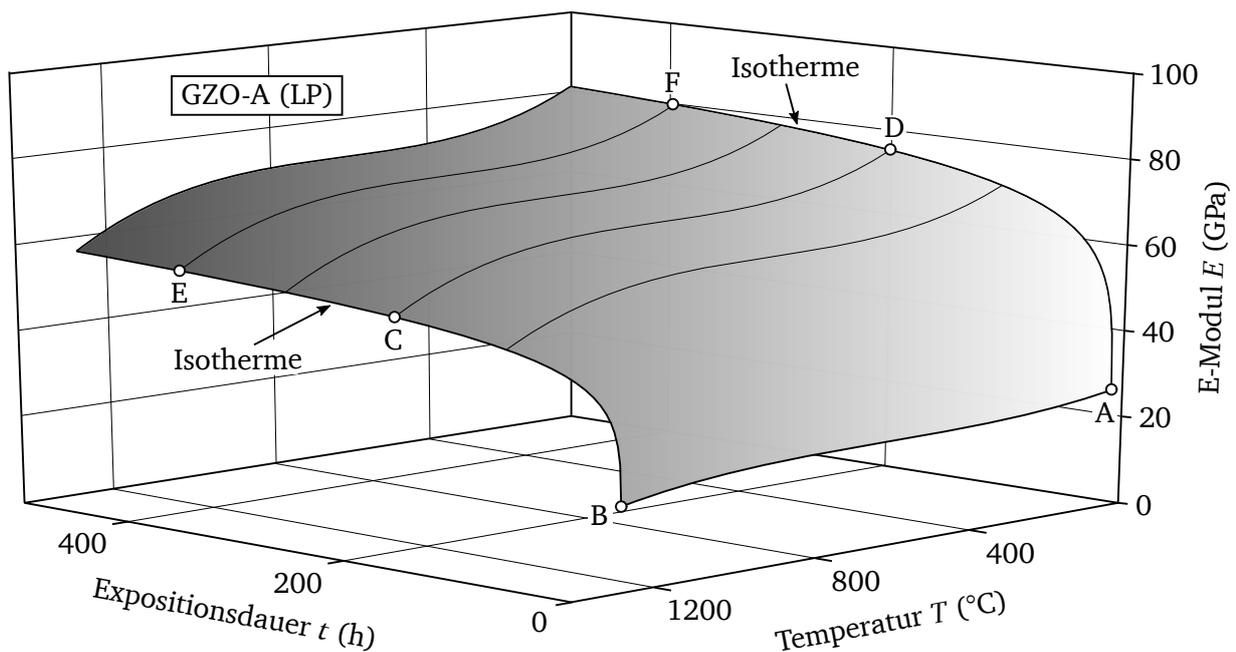


Abbildung 6.11: Aus der Kombination des sinterinduzierten Steifigkeitsverhaltens und der Temperaturabhängigkeit des E-Moduls abgeleitetes Kennfeld.

Eine solche Abschätzung auf Basis isothermer Auslagerungsversuche an freistehenden Schichten setzt voraus, dass insbesondere die aus der Abkühlung resultierenden Spannungen keine weiteren Defekte induzieren oder vorhandene Mikrorisse wachsen lassen. Die Mikrostruktur wird allein durch das Sintern verändert. In der Realität und für beschichtete Komponenten ist allerdings davon auszugehen, dass dem nicht so ist und bereits die thermische Fehlpassung zum metallischen Werkstoffverbund für ein Spannungsniveau sorgt, welches unterkritisches Risswachstum unterstützt. Das wiederum hat zur Folge, dass ein Teil der in der TBC gespeicherten elastischen Dehnungsenergie abgebaut und deren effektive Steifigkeit verringert wird.

Unter diesem Aspekt stellen die zuvor getätigten Überlegungen für thermozyklierte Schichten eine eher konservative Abschätzung dar, besonders dann, wenn sie auf Substraten gebunden sind. Um im Rahmen eines Bauteil- und Werkstoffdesigns die untere Lebensdauergrenze zu approximieren, sind sie dennoch hilfreich.

6.2.4 Approximation einer effektiven Querkontraktionszahl

Mit dem Ansatz von DUNN UND LEDBETTER beginnend, der die effektive Querkontraktionszahl des Zweiphasensystems über eine ellipsoide Annäherung der Porengeometrie darstellt, zeigt Abbildung 6.12 (a), wie sich ν_p in Abhängigkeit der Porenform und der Querkontraktionszahl der Matrixphase ν_s entwickelt. Letztere sind in dieser Analyse auf den Bereich der für YSZ und GZO relevanten Querkontraktionszahlen eingeschränkt.

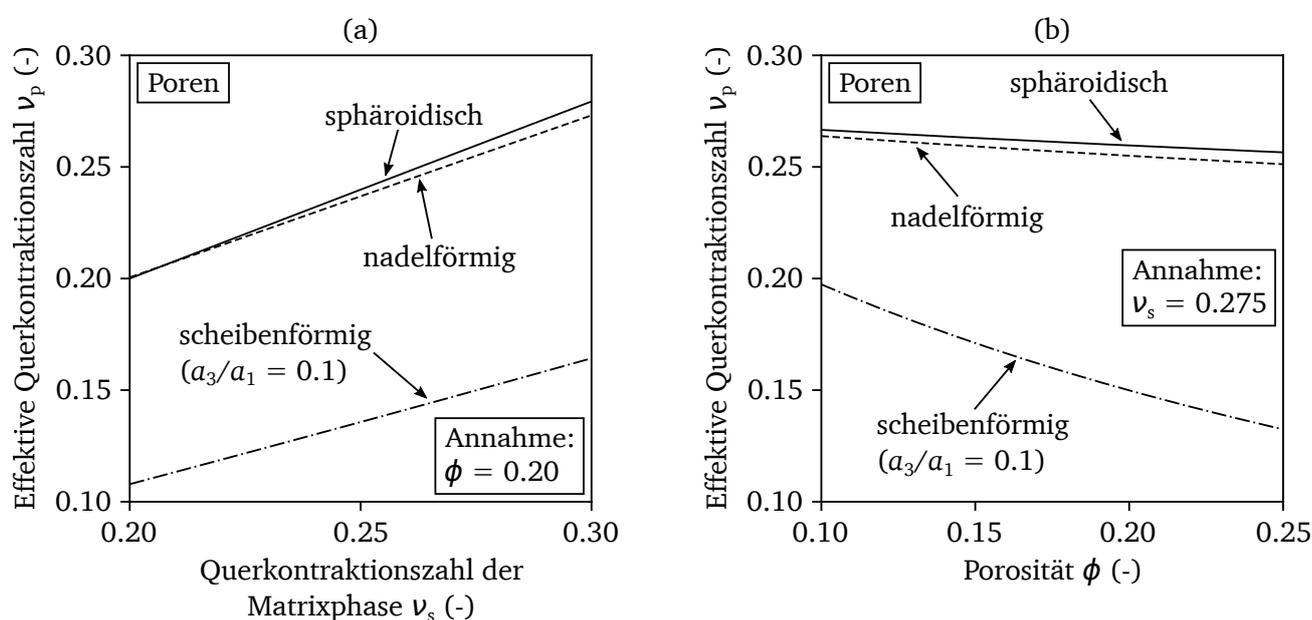


Abbildung 6.12: Effektive Querkontraktionszahl (a) in Abhängigkeit der Querkontraktionszahl der Matrixphase und (b) der Porosität für verschiedene Porengeometrien berechnet mit den Gleichungen aus DUNN UND LEDBETTER [175].

Abbildung 6.12 (b) verdeutlicht den Einfluss der kumulierten Porosität für eine gegebene Matrixphase. Die angenommene Querkontraktionszahl $\nu_s = 0.275$ orientiert sich an den für pyrochlores GZO ermittelten Werten aus [30, 191]. Für sphäroidische und nadelförmige Poren weicht der Effektivwert nur geringfügig vom Feststoffkennwert ab. Dies wird auch durch eine Variation der Porosität nicht wesentlich verändert. Anders stellt sich die Situation im Falle scheibenähnlicher Poren dar. Hier tritt eine nicht zu vernachlässigende Reduzierung der effektiven Querkontraktionszahl ein, wie der beispielhaft für ein Halbachsenverhältnis von $a_3/a_1 = 0.1$ gezeigte Verlauf darlegt.

Aus Kapitel 4.4 folgt für plasmagespritzte TBCs die Erkenntnis, dass ein Großteil der kumulierten Porosität aus dem Intra- und Interlamellarrissnetzwerk gebildet wird und der Anteil quasi-sphäroidischer Defekte vergleichsweise gering ist. Konsequenterweise liegt der Gedanke nahe, die Modellierung der Querkontraktionszahl vielmehr an den rissähnlichen Strukturen auszurichten.

Auf Scheibenrisse begrenzend veranschaulicht Abbildung 6.13 (a), welchen Einfluss die Rissdichte η auf die effektive Querkontraktionszahl gemäß Gleichung 54 besitzt. Aus der Grafik geht hervor, dass ν_p mit

steigender Rissdichte monoton abnimmt. Für kleine η bleibt der Effektivwert nahezu unverändert, siehe Abbildung 6.13 (b). Mit $\eta = 0$ wird eine defektfreie Schicht charakterisiert, was auf $\nu_p = \nu_s$ führt. Aus den in Abschnitt 6.1.3 genannten Abmessungen typischer Risslängen und -öffnungen in Kombination mit den Porositäten der untersuchten Multilagensysteme, vgl. Tabelle 4.2, ergeben sich die für YSZ und GZO relevanten Rissdichten zu $7 \leq \eta \leq 300$. Damit sinkt die effektive Querkontraktionszahl im Extremfall (Risslänge: $500\mu\text{m}$) auf etwa 10% des Werts der Matrixphase. Wobei das zunehmende Risssschließen infolge Sinterns und die damit einhergehende Abnahme der Rissdichte das Niveau wieder leicht anhebt.

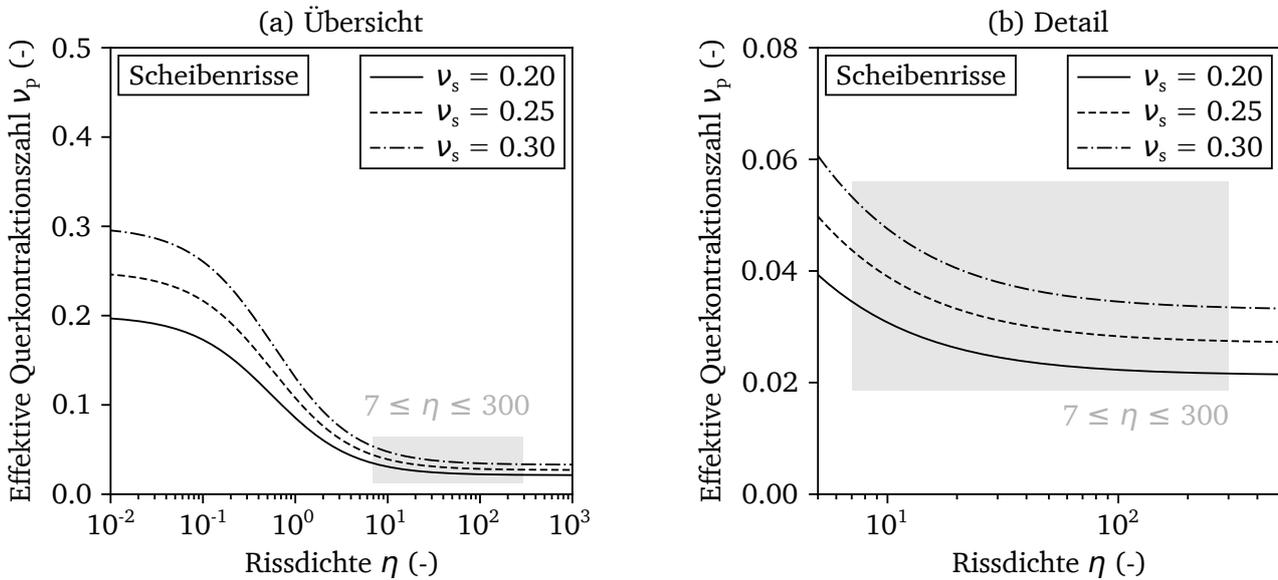


Abbildung 6.13: Effektive Querkontraktionszahl als Funktion der Rissdichte und der Querkontraktionszahl der Matrixphase berechnet mit den Gleichungen aus [175].

Die E-Module der untersuchten Multilagen-TBCs rangieren zwischen $E_p/E_s = 0.09$ im Ausgangszustand und $E_p/E_s = 0.44$ im Falle der auf 10% Restporosität gesinterten Systeme (vgl. Abbildung 6.6). Womit sich der von COCKS UND FLECK [107] herangezogene Schädigungsparameter gemäß Abbildung 6.14 (a) im Bereich $0.31 \leq f \leq 0.52$ bewegt.

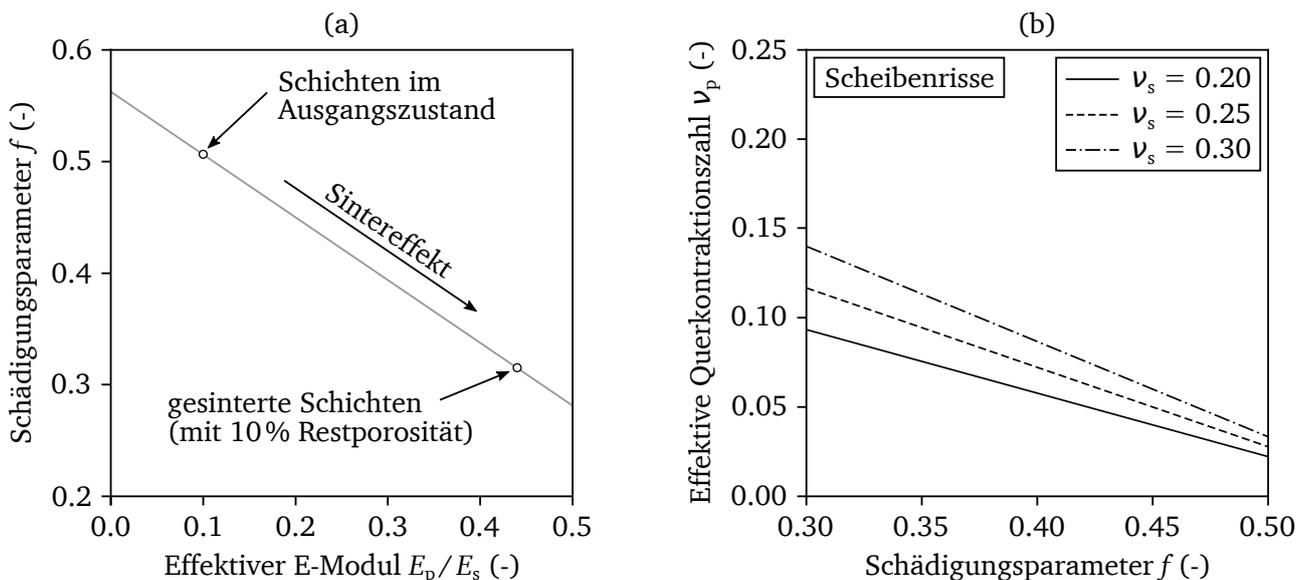


Abbildung 6.14: (a) Schädigungsparameter und (b) resultierende effektive Querkontraktionszahl bei Variation der Querkontraktionszahl der Matrixphase.

Das deckt sich mit den Angaben von SEVOSTIANOV ET AL. [180], aus denen für plasmagespritzte YSZ-Wärmedämmschichten Werte von $f \geq 0.32$ hervorgehen. Der Schädigungsparameter verhält sich indirekt proportional zum Verhältnis E_p/E_s . Dies scheint im Widerspruch zu dem für das Versagen von TBCs als Resultat einer sinterbedingten Abnahme der Nachgiebigkeit Bekannten. Allerdings beschreibt f in der Definition über die Gleichungen (55), (56) zwar makroskopische Effekte, welche aber wiederum auf mikrostrukturellen Veränderungen beruhen. Unstrittig ist, dass Sintern zum Riss schließen beiträgt, wodurch der Grad der intrinsischen und rein mikrostrukturell begründeten Schädigung abnimmt. Das bedeutet für die effektive Querkontraktionszahl gesinterter Schichten eine entsprechende Zunahme mit fortdauernder Expositionsdauer. Die berechneten Effektivwerte reichen gemäß Abbildung 6.14 (b) von $\nu_p = 0.02$ bis $\nu_p = 0.14$ und sind verglichen zum Modell von DUNN UND LEDBETTER etwa doppelt so groß. Mögliche Gründe für diese Abweichungen werden im Zwischenfazit diskutiert.

Behandelt man lediglich eine Art von Defekten, treten dort Probleme auf, wo die Mikrostruktur ein multimodales Porensystem bildet. Ein solch komplexes Netzwerk aus Mikrorissen verschiedener Größenordnungen und Orientierungen zusammen mit Poren und gegebenenfalls nicht-aufgeschmolzenen Partikeln stellt für die in dieser Arbeit untersuchten plasmagespritzten Wärmedämmschichten eher die Regel denn eine Ausnahme dar. Darüber hinaus ist bei den vergleichsweise hohen Ausgangsporositäten mit einem gesteigerten Interaktionspotential zwischen den Defekten zu rechnen.

Abschnitt 6.1.3 erläutert, dass KACHANOV ET AL. mit Gleichung (57) ein Werkzeug präsentieren, um auf eben jene wechselwirkenden Beziehungen im komplexen Cluster aus Poren und Rissen bei der Approximation effektiver Querkontraktionszahlen einzugehen. Beim Blick auf die zugrunde gelegte Bestimmungsgleichung wird deutlich, dass sich die effektive Querkontraktionszahl direkt proportional zum E-Modul verhält. Genau diese Proportionalität bildet das Vorhandensein von und die Interaktion zwischen Mikrorissen ab und führt des Weiteren dazu, dass ν_p mit fortwährender Hochtemperaturrexpositionsdauer ansteigt. Auf die Multilagensysteme übertragen, ergeben sich die in Abbildung 6.15 gezeigten Zusammenhänge.

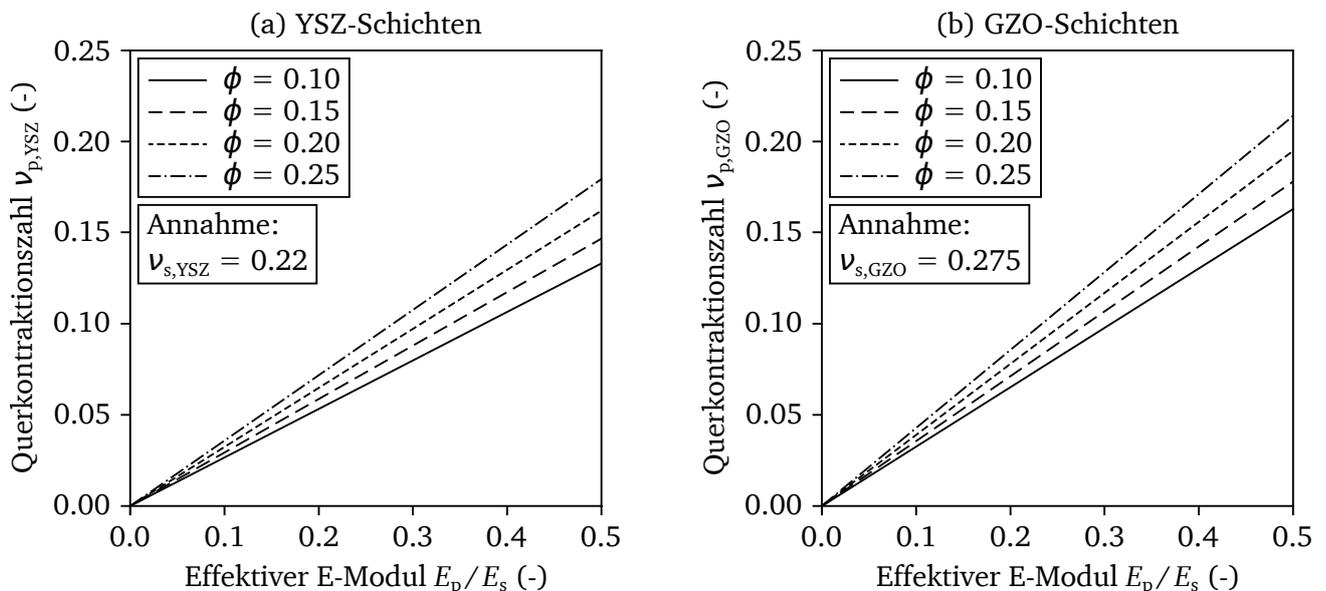


Abbildung 6.15: Effektive Querkontraktionszahl der (a) YSZ- und (b) GZO-Schichten als Funktion von Porosität und effektivem E-Modul berechnet nach den Beziehungen aus [179].

Demnach erhöht sich die Querkontraktionszahl der porösen GZO-Schichten infolge des sinterbedingten Riss schließen auf $\nu_{p,GZO} = 0.14$, vorausgesetzt es liegt dann eine Restporosität von 10% ($E_p/E_s = 0.44$)

vor. Im untersuchten Temperatur- und Zeitbereich bleibt der Anstieg insgesamt moderat. Mit $0.10 \leq \nu_{p,GZO} \leq 0.13$ nach 500h Auslagerung rangieren die Werte über alle GZO-Varianten (GZO-A und GZO-B) und Porositätsniveaus (LP und HP) hinweg in einem vergleichbaren Bereich.

Für YSZ gibt die Literatur [123, 205–207] Querkontraktionszahlen von $0.18 \leq \nu_{p,YSZ} \leq 0.22$ an, womit ein Effektivwert von $\nu_{p,YSZ} = 0.12$ (gesintert, 10 % Restporosität) erreicht wird. Das deckt sich mit den Angaben diverser Autoren [52, 154, 208–210], die für ihre numerischen Analysen $0.10 \leq \nu_{p,YSZ} \leq 0.12$ annehmen, sowie den Daten von OECHSNER [54] mit $\nu_{p,YSZ} = 0.15$. Für alle TBCs (YSZ und GZO) liegen die für den Ausgangszustand berechneten Querkontraktionszahlen bei $0.03 \leq \nu_p \leq 0.05$. Das korrespondiert gut mit dem von CHOI ET AL. [211] zu $\nu_p = 0.04$ ermittelten Wert für plasmagespritztes YSZ.

SEVOSTIANOV ET AL. [180] argumentieren, dass der Term $\phi/(1-\phi)$, der den „direkten“ Einfluss der Porosität widerspiegelt, bei Schichten mit Porositäten $< 15\%$ vernachlässigbar ist. Vergleicht man die Näherungslösung in Abbildung 6.16 (a) mit der vollständigen Lösung in Abbildung 6.15 (b), die alle Terme berücksichtigt, ist festzustellen, dass eine solche Vereinfachung zumindest für die in dieser Arbeit untersuchten TBCs nicht ohne weiteres möglich ist.

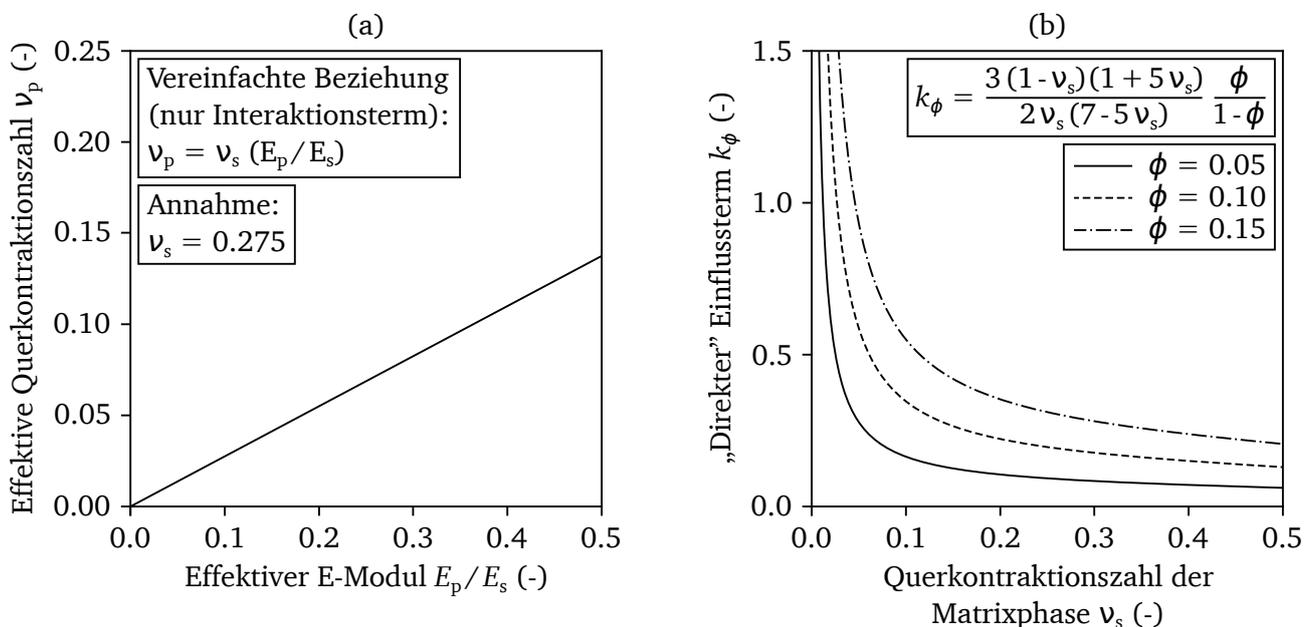


Abbildung 6.16: (a) Effektive Querkontraktionszahl als Funktion des effektiven E-Moduls berechnet nach der vereinfachten Beziehung aus [180] und (b) Abhängigkeit des „direkten“ Einflussterms aus Gleichung (57) von der Querkontraktionszahl der Matrixphase.

Wie Abbildung 6.16 (b) belegt, hängt der mit $\phi/(1-\phi)$ verknüpfte Vorfaktor stark von der Querkontraktionszahl der Matrixphase ab. Dies führt zu einem relevanten Einfluss des porositätskorrelierenden Terms auch für geringe Porositäten je kleiner ν_s ist. Bei $k_\phi = 1$ wäre sein Anteil am Effektivwert des Zweiphasensystems genauso groß wie der des Interaktionsterms.

Die Näherungsbeziehung kann nur dann in Betracht gezogen werden, wenn das kumulierte Porositätsniveau klein ist und die Matrixphase eine hinreichend große Querkontraktionszahl aufweist.

Zwischenfazit

Dieser Abschnitt befasste sich mit der Modellierung der effektiven Querkontraktionszahl poröser Werkstoffe und der Übertragung auf plasmagespritzte Multilagen-TBCs unter Berücksichtigung der mikrostrukturellen Besonderheiten, die solche Systeme mit sich bringen. Zusammenfassend verdeutlichen alle vier analysierten Modellierungsansätze den starken Einfluss der Defektcluster auf die effektiven elastischen Konstanten. Gerade bei multimodalen Porensystemen erscheint es umso wichtiger, das vorliegende mikrostrukturelle Netzwerk hinreichend und hinsichtlich der einzelnen Defektanteile an der Gesamtporosität zu charakterisieren.

Bei überwiegend porenähnlichen Defekten greifen die Formulierungen von DUNN UND LEDBETTER zur Bestimmung der Effektivwerte. Liegen hingegen ausgeprägte Rissnetzwerke vor, stellen die von COCKS UND FLECK sowie KACHANOV ET AL. aufgestellten Beziehungen eine Möglichkeit der Modellierung dar. Im Vergleich liefern diese Ansätze durchaus ähnliche Ergebnisse. Was nicht zuletzt daran liegt, dass beide die Entwicklung des effektiven E-Moduls nutzen, um auf die Querkontraktionszahl zu schließen. Im Gegensatz dazu bedient sich die Scheibenriss-Beziehung aus [175] einer Korrelation mit der Rissdichte, um ν_p zu approximieren. Deren Basisparameter Risslänge und -öffnung sind unter größerem Aufwand ermittelbar als bei der vergleichsweise einfachen Bestimmung einer intrinsischen Schädigung über E_p/E_s . Hinzu kommt, dass die Rissdichte eher als Verteilungsfunktion denn als skalare Größe dargestellt werden müsste, um das Spektrum der intra- und interlamellaren Rissstrukturen abzubilden.

In der Gesamtschau wirken die Ansätze robuster und im Sinne der Eingliederung in ein anwenderefreundliches Modellierungs- und Bewertungskonzept handlicher, welche den Schädigungsparameter über makroskopische Eigenschaften, z. B. die Steifigkeit, korrelieren. Davon abgesehen weisen alle Modelle die gleiche Tendenz auf und zeigen, dass ν_p in dem für plasmagespritzte Wärmedämmschichten relevanten Porositätsbereich wesentlich kleiner als die Querkontraktionszahl der jeweiligen Matrixphase ist. Welchen Einfluss das auf die zur Beschreibung der Grenzflächenbruchmechanik verwendeten Bi-Materialkennwerte hat, wird in Kapitel 7 näher beleuchtet.

6.2.5 Approximation einer effektiven Wärmeleitfähigkeit

Die Interpretationsfähigkeit der Ergebnisse, die man mit rein porositätsbasierten Werkstoffmodellen erhält, wenn man versucht, sie auf multimodale Porensysteme zu übertragen, wurde bereits hinreichend diskutiert. Dieser Abschnitt legt deshalb bewusst den Fokus auf die Ableitung einer effektiven Wärmeleitfähigkeit auf Grundlage der Arbeiten von SEVOSTIANOV ET AL. und KACHANOV gemäß den Gleichungen (62) und (63). In [180] wird die prinzipielle Eignung des Modells für plasmagespritzte YSZ-Schichten verifiziert. Dies jedoch ausschließlich als diagnostische Methode und nicht im Sinne einer Vorhersage thermaler Eigenschaften gesinterter Schichten.

Prognostische Validität

Die Anwendbarkeit des bis hierin entwickelten Modellierungskonzepts in Verbindung mit Gleichung (62) als Mittel zur prognostischen Abschätzung effektiver Wärmeleitfähigkeiten gesinterter TBC-Mikrostrukturen sei über die in [114] publizierten Ergebnisse der Sinteruntersuchungen an freistehenden YSZ-Schichten validiert. Im ersten Schritt werden die gemessenen Steifigkeiten der mit C1 und C2 bezeichneten plasmagespritzten Systeme analog zum Vorgehen in Abschnitt 6.1.1 approximiert, siehe Abbildung 6.17 (a). Darauf aufbauend wird im zweiten Schritt unter Berücksichtigung der kumulierten Porosität von 10 – 12% [114] die Rissdichte α_{11} über Gleichung (63) bestimmt. Die für die YSZ-Matrixphase zu $\lambda_s = 3.0 \text{ W/(mK)}$ angenommene Wärmeleitfähigkeit beruht auf dem von SCHLICHTING ET AL. [16] an dichtgepressten ($\rho > 99.9\%$) Grünlingen aus 3 mol% Y_2O_3 ZrO_2 gemessenen Wert bei Raumtemperatur. Damit sind alle Parameter vorhanden, um die effektive Wärmeleitfähigkeit zu berechnen.

Der Gegenüberstellung von experimentell ermittelten und berechneten Werten in Abbildung 6.17 (b) ist zu entnehmen, dass das entwickelte Modellierungsverfahren den zeitlichen Anstieg wiedergibt. In Summe stimmen Prognose und Messdaten der bei 1400 °C gesinterten Schichten sehr gut überein. Die Diskrepanz bei C1 (1200 °C) kann vielerlei Ursachen haben. Zum einen wirkt der von PAUL ermittelte Verlauf deshalb ungewöhnlich, weil die Differenz zur höheren Expositionstemperatur vergleichsweise gering ausgeprägt ist, was im Widerspruch zu den Ergebnissen von ZHU UND MILLER [158] steht. Die Autoren dokumentierten eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit beginnend von $\lambda = 1 \text{ W}/(\text{m K})$, die deutlich mit der Sintertemperatur korreliert. Bei 1100 °C steigt λ auf etwa 120% des Ausgangswerts an. Nach einer Auslagerung bei 1100 °C über 30 h liegt die Wärmeleitfähigkeit bereits bei $\lambda \approx 1.5 \text{ W}/(\text{m K})$. Diese Zuwachsverhältnisse passen auch zur Modellvorhersage aus Abbildung 6.17.

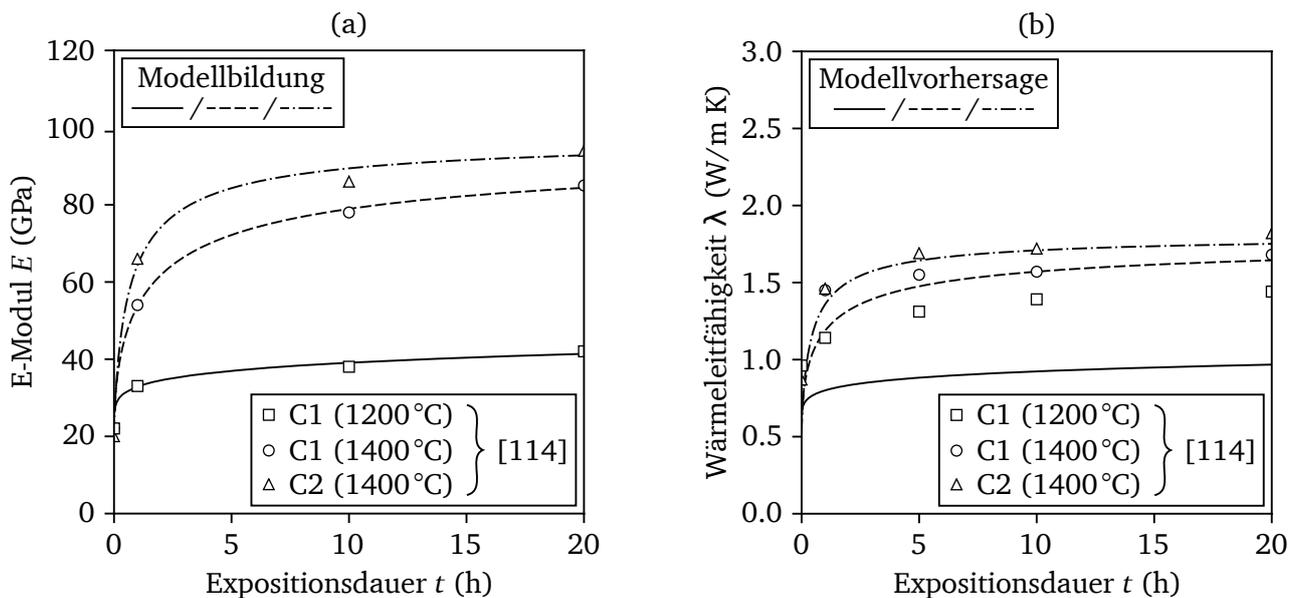


Abbildung 6.17: (a) E-Module gesinterner YSZ-TBCs aus [114] und davon abgeleitetes Modell, sowie (b) Vergleich zwischen gemessenen [114] und prognostizierten Wärmeleitfähigkeiten.

Zum anderen erscheint die Sinterrate für eine Auslagerung bei 1200 °C klein. Zumindest fällt der Anstieg des E-Moduls, der als Grundlage zur Ableitung der Wärmeleitfähigkeit dient, verglichen zu den Ergebnissen von WITTIG (vgl. Abbildung 6.9) gering aus. Das legt die Vermutung nahe, dass das in [114] zur E-Modulbestimmung genutzte Dreipunkt-Biegeverfahren eine Rolle spielt. Um zu verstehen, welchen Effekt die hierbei aufgeprägten Verformungen auf die Steifigkeitsantwort haben können, seien die Erkenntnisse zur Mikrostrukturtransformation aus Abschnitt 5.4 ins Gedächtnis gerufen. Demnach schließen sich beim Sintern zunächst die kleineren Defekte, deren räumliche Orientierung keiner konkreten Vorzugsrichtung zuzuordnen ist. Sie wirken sich deshalb sowohl auf den E-Modul als auch die Wärmeleitfähigkeit aus. Andererseits ist davon auszugehen, dass die größeren interlamellaren Risse bei den vergleichsweise kurzen Auslagerungszeiten ($t \leq 20 \text{ h}$) von Sintereffekten weitgehend unbeeinflusst bleiben. Diese offenen Strukturen sind prädestiniert dafür, um den aufeinanderliegenden Lamellen bei Lastaufbringung ein Abgleiten (engl. *Splat Sliding*) zu ermöglichen – wenn auch nur in begrenztem Maße. Das Resultat wäre eine scheinbare Erhöhung der Dehnungstoleranz, die in einem geringeren Steifigkeitszuwachs mündet. Mit steigender Expositionstemperatur ist das interlamellare Rissnetzwerk früher von Schließeffekten betroffen, wodurch der Freiheitsgrad zur Relativbewegung entsprechend eingeschränkt wird. Darüber hinaus belegen die in [193] dokumentierten Ergebnisse aus Ringversuchen, dass statische Verfahren wie die Dreipunkt-Biegung im Allgemeinen kleinere Steifigkeiten liefern als die Impulsanregungsmethode.

Für die in dieser Arbeit analysierten Schichtsysteme sind solche Überlegungen nachrangig, da deren effektive Steifigkeiten über das dynamische Impulsanregungsverfahren ermittelt werden, bei dem mechanisch induziertes *Splat Sliding* in der Form und Ausprägung keine Rolle spielt.

Wärmeleitfähigkeit der YSZ- und GZO-Schichten im Multilagensystem

Mit den in Abschnitt 6.1.1 bestimmten Steifigkeiten folgt die Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit der YSZ- und GZO-Schichten als Funktion von Sinter Temperatur und -dauer, wie sie in Abbildung 6.18 gezeigt ist. Die für die GZO-Matrix zu $\lambda_s = 2.3 \text{ W/(mK)}$ angenommene Wärmeleitfähigkeit orientiert sich an dem von WU ET AL. [133, 212] für die pyrochlore $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Struktur bestimmten Wert. Eine von den Autoren durchgeführte analytische Abschätzung auf Basis der Mischungsregel führt auf ein sehr ähnliches Ergebnis.

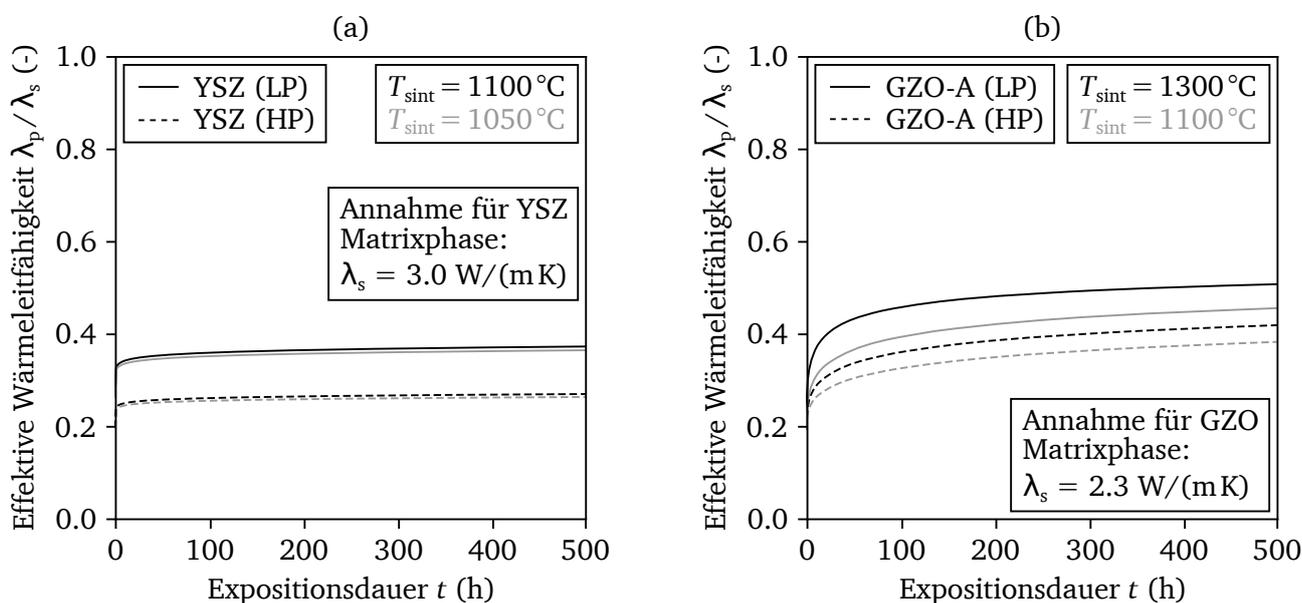


Abbildung 6.18: Modellierter Wärmeleitfähigkeit der Schichttypen (a) YSZ (LP, HP) und (b) GZO-A (LP, HP) nach isothermer Auslagerung als Funktion der Sinterdauer und -temperatur.

Aus der Grafik geht hervor, dass die Wärmeleitfähigkeit von GZO-A (HP) nach einer Stunde bei 1300°C auf $\lambda_{p,\text{GZO}} = 0.55 \text{ W/(mK)}$ ansteigt. Das ist erstaunlich nah an dem von BAKAN [4] für diese Temperatur gemessenen Wert von 0.58 W/(mK) . Bei der LP-Ausführung macht sich die geringere Defektdichte bemerkbar und erhöht die effektive Wärmeleitfähigkeit um rund 20% auf $\lambda_{p,\text{GZO}} = 0.67 \text{ W/(mK)}$.

Beim System YSZ (LP) folgt aus der Berechnung für eine einstündig bei 1100°C gesinterte Schicht $\lambda_{p,\text{YSZ}} = 0.98 \text{ W/(mK)}$. Auch hier weist die HP-Ausführung mit $\lambda_{p,\text{YSZ}} = 0.73 \text{ W/(mK)}$ eine signifikant geringere Wärmeleitfähigkeit auf. Der in [4] experimentell ermittelte Wert liegt bei 0.87 W/(mK) .

Die Gegenüberstellungen demonstrieren die sehr gute Vorhersagefähigkeit des wirkmechanismenbasierten Gesamtmodells. Vor dem Hintergrund einer auf die thermale Leistungsfähigkeit der Wärmedämmschichten fokussierten Auslegung mit dem Ziel einen möglichst hohen Temperaturgradienten zwischen der freien Oberfläche und dem metallischen Werkstoffverbund zu erzielen, ist die Bi-Materialkombination von GZO-A (HP) mit YSZ (HP) zu empfehlen. Beide Systeme weisen die geringste intrinsische Wärmeleitfähigkeit auf und sind im untersuchten Temperaturbereich die sinterstabilsten.

Kennfeldableitung

Über die Verknüpfung von Temperatur- und Zeitabhängigkeit kann analog zu Abbildung 6.11 ein Kennfeld der effektiven Wärmeleitfähigkeit für eine gegebene Sintertemperatur konstruiert werden. Im Beispiel aus Abbildung 6.19 ist das Kennfeld für eine bei $T = 1300\text{ °C}$ gesinterte Schicht vom Typ GZO-A (LP) berechnet.

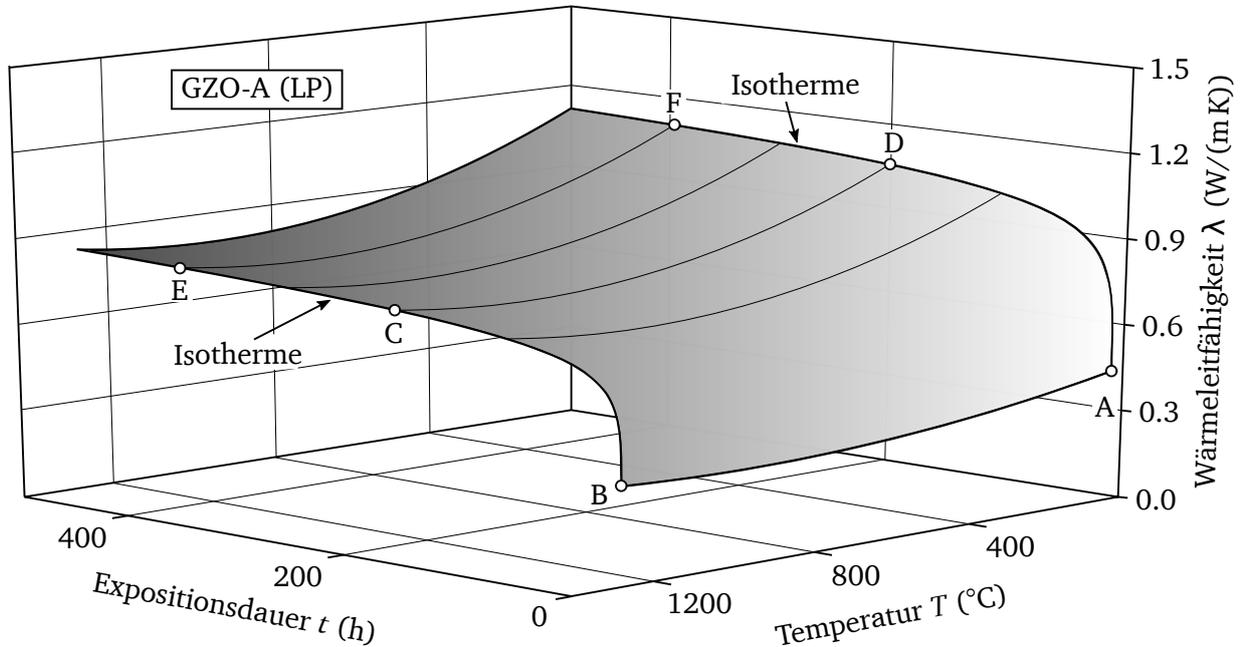


Abbildung 6.19: Beispielhaftes Kennfeld der temperatur- und zeitabhängigen Wärmeleitfähigkeit von GZO.

Zwischenfazit

Wie im Abschnitt 6.2.3 erläutert, sind die über isotherme Sinterversuche an freistehenden Schichten abgeleiteten Effekte auf die *in-plane* Steifigkeit als konservative Approximation dessen zu interpretieren, was für substratgebundene Schichten und betriebsnahe Temperaturwechselbeanspruchungen erwartbar ist. Im Falle der Wärmeleitfähigkeit ist keine eindeutige Aussage über die Konservativität der Abschätzungen möglich. Zwar folgt aus der Verknüpfung der Gleichungen (62) und (63) über die Rissdichte, dass Systeme mit niedriger Schichtsteifigkeit auch eine geringere Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Die Übertragung auf beschichtete Gasturbinenkomponenten erfordert vor allem deshalb eine gewisse Umsicht, weil die aus der thermomechanischen Beanspruchung resultierenden Vertikalrissstrukturen, welche die TBC in der Ebene entlasten, in Richtung des Hauptwärmestroms orientiert sind. Das kommt einer Segmentierung gleich, die der Defektstruktur von EB-PVD- und DVC-Schichten ähnelt. Deren wärmedämmende Wirkung ist tendenziell unter der plasmagespritzter Systeme anzusiedeln. Auf der anderen Seite sorgt der Temperaturgradient in der TBC für eine stärkere Versinterung im oberflächennahen Bereich, während diese mit zunehmender Annäherung an die Keramik-Metall-Grenzfläche abnimmt. Das Resultat ist eine über den Querschnitt variierende Wärmeleitfähigkeit. Von dieser ist zu erwarten, dass sie, lässt man die überlagerte mechanische Belastung gedanklich außen vor, für die betriebsnah beanspruchte Wärmedämmschicht im Mittel geringer ausfällt als im isothermen Belastungsfall. Die Auswirkungen der mechanischen und thermischen Beanspruchungshistorie stehen augenscheinlich in Konkurrenz zueinander. Welcher Anteil hierbei überwiegt, kann aufgrund der zahlreichen Einflussfaktoren nicht verallgemeinert werden. Insgesamt ist jedoch davon auszugehen, dass die wirkmechanismenbasierten Größen

das TBC-Verhalten zuverlässiger approximieren als die bis dato oftmals getroffene Annahme zeitlich unveränderlicher Wärmeleitfähigkeiten.

6.3 Kapitelzusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Grundlagen einer skalenübergreifenden Modellierung effektiver Materialeigenschaften poröser Feststoffe, dargestellt als Zweiphasensysteme, eingeführt. Ein Hauptaugenmerk bildete die Übertragung der diagnostischen Wirkbeziehungen auf plasmagespritzte Wärmedämmschichten und die systematische Beurteilung der Gebrauchseignung für komplexe, multimodale Porensysteme. Basierend auf dieser Analyse wurden die grundlegenden Approximationsalgorithmen derart kombiniert und modifiziert, dass ein prognostisches Gesamtmodell hergeleitet werden konnte. Durch den stringenten Bezug auf theoretische Grundlagen und physikalisch begründete Zusammenhänge entsteht ein in allen Modellierungsschritten skalenübergreifendes und wirkmechanismenbasiertes Konzept, was es erlaubt, sowohl mechanische als auch thermale Effektiveneigenschaften keramischer Multilagen-TBCs abzubilden. Mit der Fokussierung auf die makroskopische Steifigkeit einerseits und die Mikrostruktur der Wärmedämmschichten andererseits begründet sich das Konzept in zwei, mit vergleichsweise geringem experimentellem Aufwand ermittelbaren Größen. Auf die damit verbundenen Einschränkungen bei der Bestimmung von Effektivwerten wurde explizit eingegangen. Weiter wurde gezeigt, wie diese Einschränkungen zu reduzieren sind, um sowohl die Vorhersagegüte zu verbessern, als auch die Approximationsfähigkeit robuster zu gestalten. Über die Anwendung des entwickelten Konzepts auf Literaturdaten konnte dessen Gebrauchseignung validiert werden.

Im Zuge einer umfangreichen Analyse der Multilagen-Wärmedämmschichten wurden prinzipielle Auslegungsempfehlungen abgeleitet. So sind insbesondere hochporöse Mikrostrukturen geeignet, die Versinterung der TBC zu verlangsamen. Dabei kristallisierte sich heraus, dass eine Anhebung des Porositätsniveaus vorzugsweise über großskalige Defektstrukturen erfolgen sollte. Das alleinige Einbringen zusätzlicher Submikrodefekte scheint kaum dazu geeignet, den gewünschten Effekt vollends zu erzielen. Außerdem wurde dargelegt, dass eine Kombination der hochporösen GZO- und YSZ-Schichten das größte Potential besitzt, um den Temperaturgradienten über die TBC zu steigern und damit die zulässige Oberflächentemperatur auf der Heißgasseite signifikant zu erhöhen.



7 Vergleichende Betrachtungen zwischen dem beobachteten Schädigungsverhalten mehrlagiger Wärmedämmschichten und der analytischen Bruchmechanik

Mit Blick auf die vorangegangenen Kapitel stellt sich die Frage, inwieweit die Erkenntnisse zum Hochtemperaturverhalten der Multilagen-TBCs und besonders die auf dem Festphasensintern beruhenden Effekte ausreichen, um die experimentell festgestellten Versagensmuster anhand einfacher analytischer Zusammenhänge zu erklären. Als Grundlage der Analyse dienen die im Kapitel 2 vorgestellten Beziehungen zur Grenzflächenbruchmechanik. Diese werden zusammen mit den Ergebnissen und Modellierungen der Kapitel 4 - 6 verknüpft und auf die an GZO-YSZ-TBCs beobachteten Schädigungsmechanismen übertragen. Aus dem hierüber erarbeiteten Verständnis werden Auslegungs- und Designempfehlungen für Multilagen-Wärmedämmschichten abgeleitet.

7.1 Einfluss des Sinterns auf die mechanische Fehlpassung in kombinierten GZO-YSZ-Wärmedämmschichten

Die in Kapitel 2 eingeführten Beziehungen zur Beschreibung des durch Grenzflächenrisse initiierten Wärmedämmschichtversagens gelten in der vorgestellten Form – von wenigen Ausnahmen abgesehen – nur für den Fall, dass der Einfluss des zweiten DUNDUR's Parameters vernachlässigt werden kann. An dieser Stelle wird auf die Übertragbarkeit der Annahme $\beta_D = 0$ auf die untersuchten TBC-Verbundsysteme eingegangen: Während zu Beginn der Hochtemperaturrexposition der E-Modul von YSZ (LP) etwas größer als der von GZO-A (LP) ist, wächst letzterer durch das Sintern bei 1100 °C etwa auf das Dreifache des Ausgangswertes an. Wie Abbildung 7.1 (a) veranschaulicht, erhöht sich der erste DUNDUR's Parameter sukzessive von $\alpha_D = -0.09$ (Ausgangszustand) beginnend. Nach einer Sinterdauer von 10 h beträgt das Verhältnis der effektiven E-Module $\bar{E}_{GZO}/\bar{E}_{YSZ} = 1$, sodass die elastische Fehlpassung für diese Werkstoffkombination temporär verschwindet. Für Systeme, die über 500 h ausgelagert werden, steigt der Parameter auf $\alpha_D = 0.17$ an. Das bedeutet, genau dann, wenn die durch das TGO-Wachstum induzierten Spannungen in der TBC bei längeren Expositionsdauern an Relevanz gewinnen, schwächt die elastische Fehlpassung die GZO-YSZ-Grenzfläche zusätzlich.

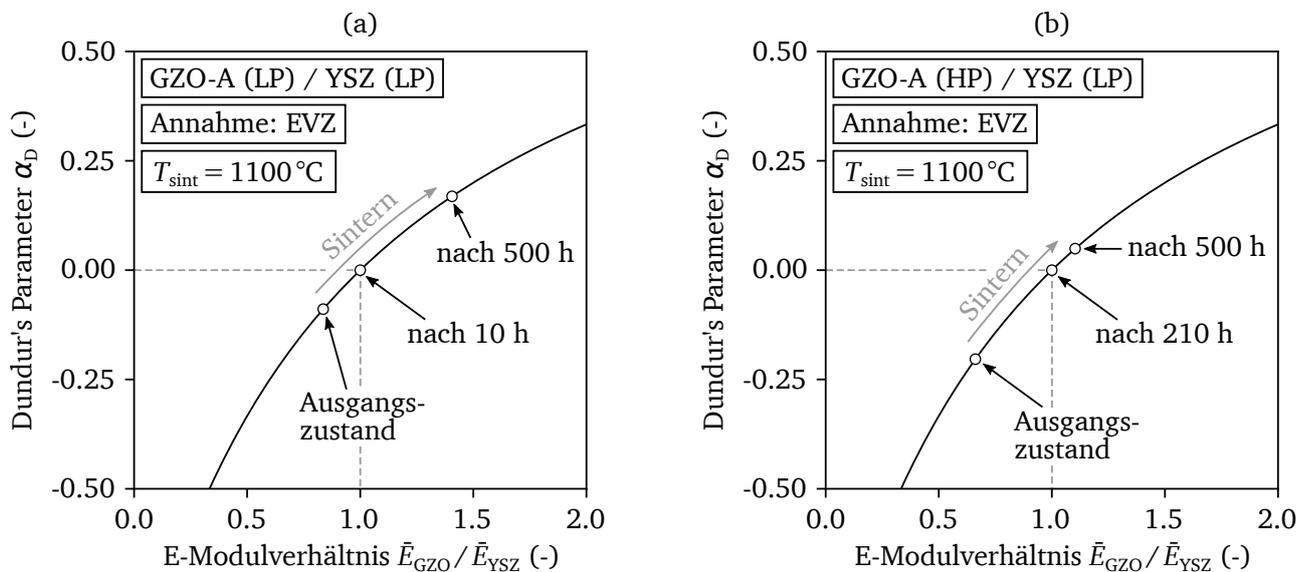


Abbildung 7.1: Mechanische Fehlpassung zwischen GZO und YSZ in Abhängigkeit der Porosität der GZO-Lage für verschiedene Sinterzustände.

Günstiger stellt sich die Situation für das System GZO-A (HP) / YSZ (LP) dar. Wie Abbildung 7.1 (b) belegt, verlagert sich der fehlpassungsfreie Zustand zeitlich nach hinten und wird nach etwa 210 h erreicht, gefolgt von einem Anstieg auf $\alpha_D = 0.05$.

Abbildung 7.2 zeigt, dass Bi-Materialkombinationen mit einer niedrigporösen YSZ-Schicht im Hinblick auf die elastische Fehlpassung an der interkeramischen Grenzfläche zu bevorzugen sind. Das entspricht nicht den Erwartungen, da YSZ (LP) stärker versintert als die HP-Variante. Für die Paarung mit den GZO-Schichten und deren ausgeprägtem Sinterverhalten ist dies allerdings von Vorteil.

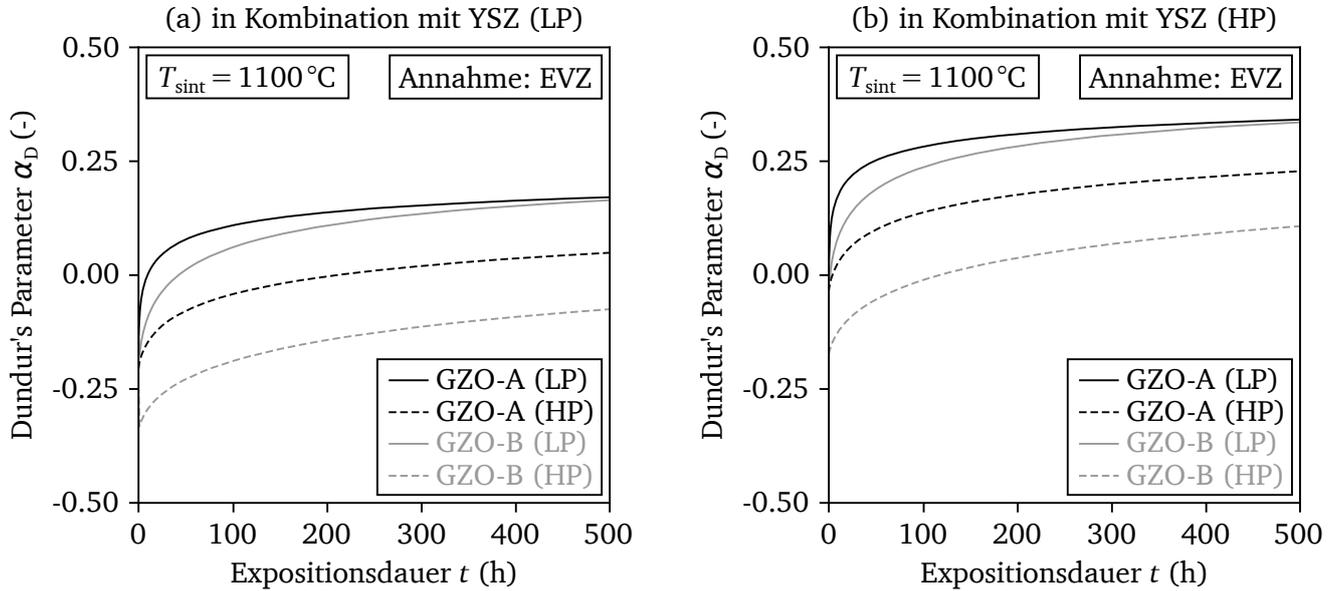


Abbildung 7.2: Zeitaufgelöste Entwicklung der mechanischen Fehlpassung zwischen GZO und YSZ nach Sintern bei 1100 °C in Abhängigkeit der Bi-Materialpaarung.

Vergleichbar zum ersten entwickelt sich der zweite DUNDUR's Parameter in Abbildung 7.3. Auch hier zeigt sich, dass in Multilag-TBCs, in denen YSZ (LP) die untere Lage bildet, β_D für lange Auslagerungszeiten nahe null liegt. Was die bruchmechanischen Beziehungen aus Abschnitt 2.3.2 stark vereinfacht.

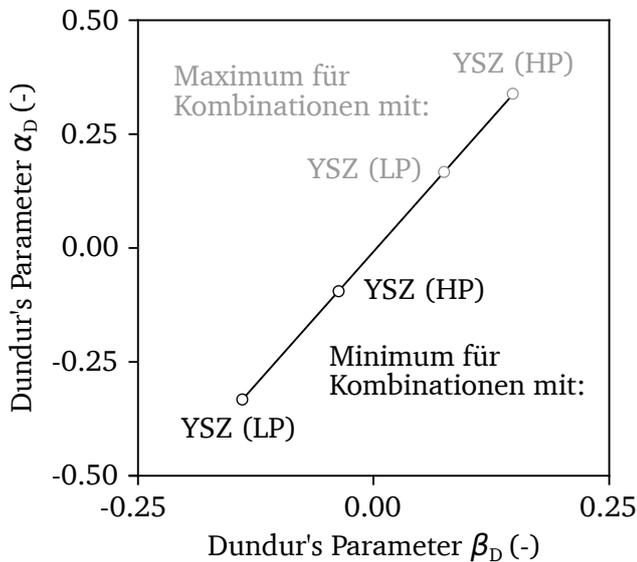


Abbildung 7.3: Einordnung der Bi-Materialparameter aus Abb. 7.2 in der α_D - β_D -Ebene.

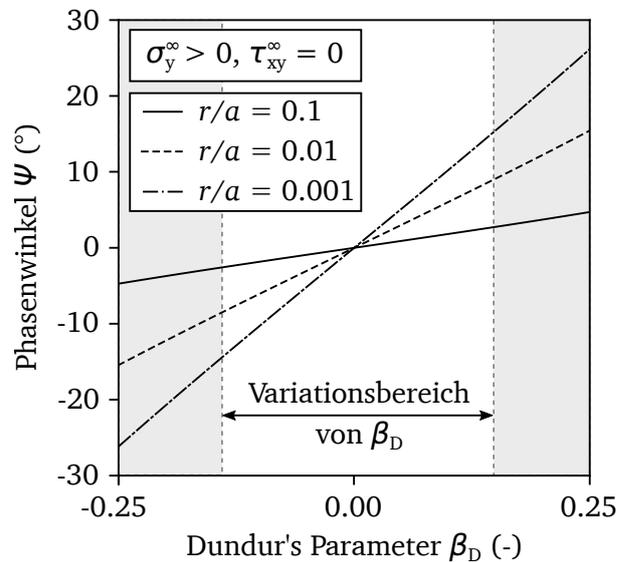


Abbildung 7.4: Phasenwinkel als Funktion von β_D und dem Abstand zur Risspitze r/a (angelehnt an [75]).

Die Vernachlässigbarkeit des Kennwerts für die anderen Systeme sei in Anlehnung an Kapitel 2.3.2 am Beispiel des Phasenwinkels ψ und des bei der Bestimmung der Energiefreisetzungsrates zu erwartenden relativen Fehlers δ_G diskutiert: Mit $-0.2 < \beta_D < 0.2$ liegt der geschätzte Fehler bei $|\delta_G| < 5\%$.

Vorausgesetzt, im Fernfeld liegen ausschließlich *out-of-plane* Zugspannungen an, so führt die Anwendung von Gleichung (12) auf den in Abbildung 7.4 gezeigten linearen Zusammenhang zwischen ψ und β_D . Der Phasenwinkel bewegt sich bei den untersuchten Multilagen-TBCs kurz vor der Risspitze ($r/a = 0.001$) zwischen $-15^\circ \leq \psi \leq 15^\circ$. Unter Beachtung der Beziehung zum Verhältnis der Spannungsintensitätsfaktoren aus Abbildung 2.10 folgt, dass die Beanspruchung an der Spitze des interkeramischen Grenzflächenrisses damit geringfügig vom reinen Mode I divergiert. Im Vergleich zu den Unsicherheiten experimentell ermittelter Werte sind solche Abweichungen meist klein genug, um vernachlässigt zu werden und das Delaminationsgeschehen dennoch hinreichend abzubilden [75]. Womit die Annahme $\beta_D = 0$ über alle GZO-YSZ-Kombinationen hinweg gerechtfertigt ist.

7.2 Einfluss der TBC-Architektur auf das Phänomen der Randdelamination im Wärmedämmschichtverbund

In isothermen Auslagerungsversuchen an beschichteten Flachproben kann ein Versagen der Multilagen-TBCs beobachtet werden, bei dem interlaminaire Risse an den freien Rändern initiieren, sich entlang der GZO-YSZ-Grenzfläche ausbreiten und zu einer partiellen Delamination der GZO-Schicht führen (vgl. [64]). Bei thermozyklischen Versuchen ist durch die sich wiederholende Wechselbeanspruchung sogar ein vollständiges Ablösen feststellbar. Wie die numerische Beanspruchungsanalyse eines quasistationären Abkühlvorgangs von 1100°C auf Raumtemperatur in [64] aufzeigt, reicht das aus der thermischen Fehlpassung an der Metall-Keramik-Grenzfläche resultierende Schubspannungsfeld über die $100\ \mu\text{m}$ dicke YSZ-Lage bis in die obere GZO-Schicht hinein (Abbildung 7.5).

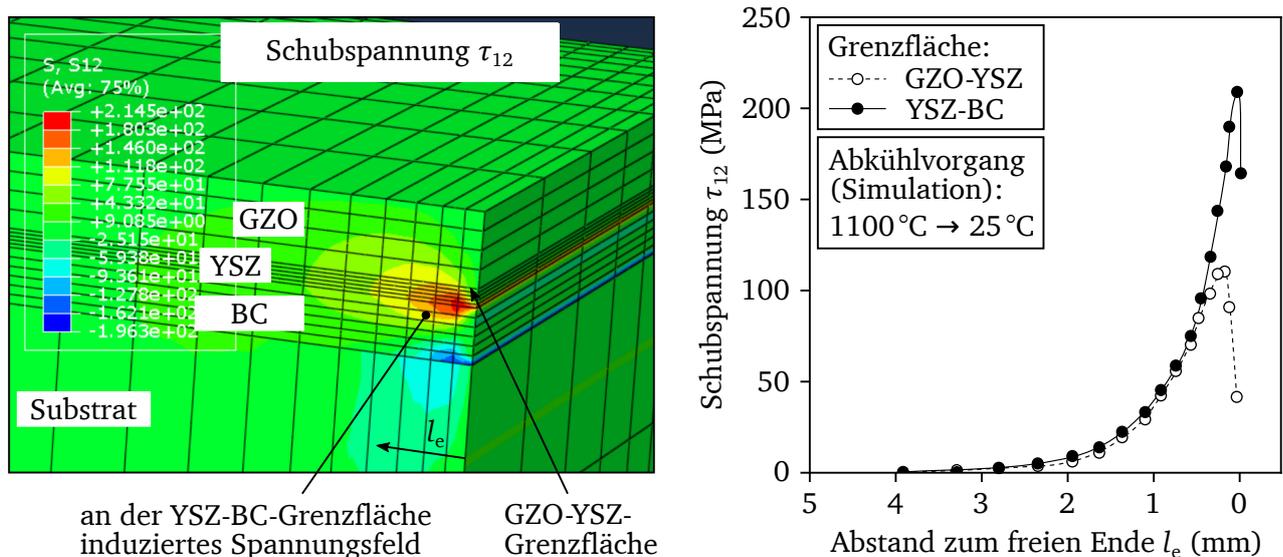


Abbildung 7.5: Durch das Abkühlen von 1100°C auf Raumtemperatur induziertes, randnahes Schubspannungsfeld in einer GZO-YSZ-beschichteten Flachprobe aus [64] (modifiziert).

Das führt an der Grenzfläche GZO-YSZ zu lokalen interlaminairen Spannungsüberhöhungen, die, sofern sie die örtliche Beanspruchbarkeit überschreiten, eine Delamination des GZO beginnend an den freien Rändern einleiten. Dieses Verhalten, in der Laminattheorie als *Randeffekt* [213] bezeichnet, ist nicht auf thermische Fehlpassungen beschränkt, sondern tritt ganz allgemein bei Schichtverbunden auf, wenn die gepaarten Werkstoffe unterschiedliche elastische Eigenschaften aufweisen.

Eine Möglichkeit den Einfluss des Schubspannungsfeldes zu mindern, bietet die Vergrößerung der YSZ-Schicht. Damit sinken zwar die Schubspannungen am Übergang YSZ-BC nicht, aber der größere räumliche Abstand zur interkeramischen Grenzfläche ist geeignet, das Spannungsniveau

an dieser Stelle zu reduzieren. Als simples konstruktives Element reduziert ein Anfasen der freien Ränder die Spannungssingularität am Rand, was wiederum die Lebensdauer der TBC deutlich erhöht, vgl. [214, 215].

7.3 Einfluss der Proben- bzw. Bauteilgeometrie auf die örtliche Beanspruchung

Der folgende Abschnitt widmet sich den konkreten Auswirkungen einer zeitveränderlichen elastischen Fehlpassung auf die lokale Beanspruchungssituation in der mehrlagigen Wärmedämmschicht am Beispiel eines außenbeschichteten Hohlzylinders. Die untersuchte Geometrie und Schichtarchitektur orientiert sich an den in [64] zur Ermittlung der kritischen Dehnung mehrlagiger TBCs im uniaxialen Druckversuch verwendeten Probekörpern. Die analytische Betrachtung setzt voraus, dass die Spannungen in radialer und tangentialer Richtung, sowie die Radialkomponente des Verschiebungsvektors unabhängig von der axialen Position im Zylinder sind. Es wird ferner ein in Umfang- und Axialrichtung homogenes Temperaturfeld $T(r, t)$ angenommen. Die Gleichungen zur Beschreibung der Spannungs- und Verschiebungssituation, sowie die notwendigen Rand- und Übergangsbedingungen sind Anhang E zu entnehmen.

7.3.1 Spannungsentwicklung in gesinterten Multilag-TBCs bei gekrümmten Grenzflächen

Abbildung 7.6 zeigt die radialen und tangentialen Spannungsverläufe in einem mit dem System GZO-A (HP)/YSZ (HP) beschichteten Zylinder infolge einer quasistationären Abkühlung von $T_{\max} = 1050^\circ\text{C}$ auf $T_{\min} = 25^\circ\text{C}$ nach isothermer Auslagerung aus dem spannungsfreien Zustand.

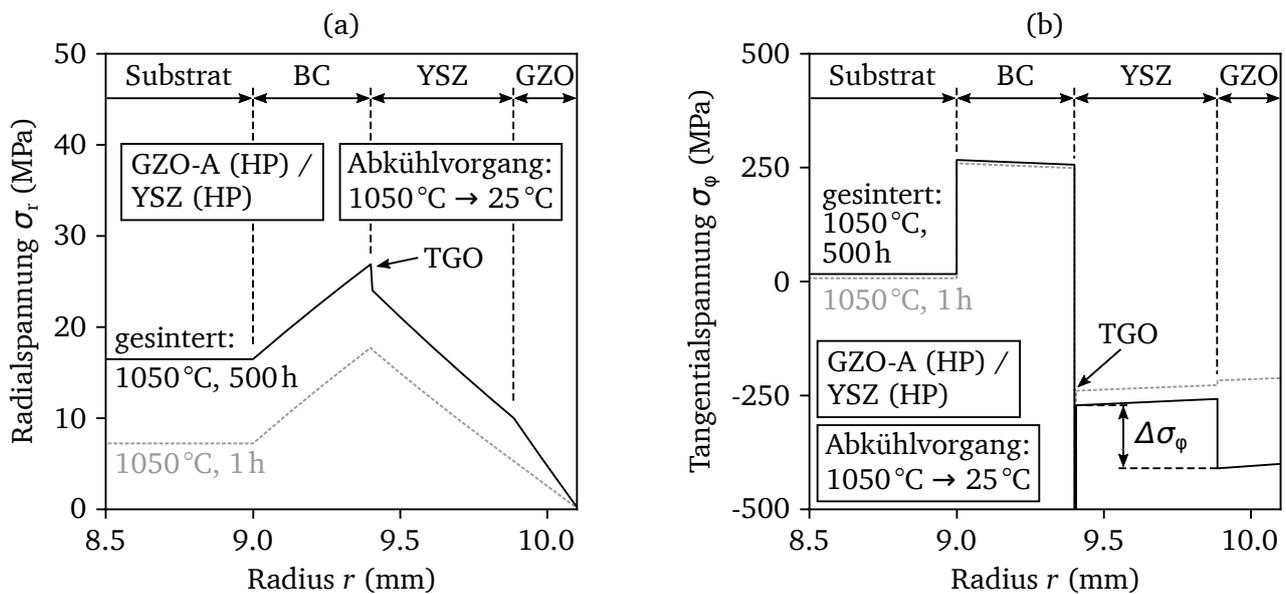


Abbildung 7.6: Resultierende (a) Radial- und (b) Tangentialspannungen im GZO-YSZ-beschichteten Zylinder infolge der Abkühlung auf Raumtemperatur nach isothermer Auslagerung bei 1050°C als Funktion der radialen Position.

Die Annahme der Spannungsfreiheit beruht auf der Überlegung, dass das Relaxationsvermögen der Haftvermittlerschicht in Verbindung mit der vorgeschalteten langen Haltedauer bei T_{\max} ausreicht, um sowohl herstellungsbedingte Eigenspannungen als auch durch den Aufheizprozess hervorgerufene Spannungen im Schichtsystem abzubauen. Darüber hinaus ist bekannt, dass YSZ-TBCs für sich genommen bereits ein ausgeprägtes Relaxationsvermögen besitzen, vgl. [203, 216, 217].

Bei der Berechnung wird von einem hohlzylinderförmigen Grundwerkstoff mit Außendurchmesser $r_a = 9\text{ mm}$ und Innendurchmesser $r_i = 0,01\text{ mm}$ ausgegangen. Die Schichtdicken sind mit $h_{\text{BC}} = 400\ \mu\text{m}$,

$h_{\text{YSZ}} = 480 \mu\text{m}$ und $h_{\text{GZO}} = 220 \mu\text{m}$ gegeben. Sämtliche zur Beanspruchungsanalyse verwendeten temperaturveränderlichen elastischen und thermalen Werkstoffkennwerte sind dem Kapitel 5.1 entnommen. Der Sinterinfluss ist über die Beziehungen aus Kapitel 5.4 berücksichtigt. Die Dicke der TGO-Schicht nach 1 h und 500 h bei 1050°C wird über das Wachstumsgesetz aus Abbildung 5.11 berechnet.

Radialspannungen

Sowohl YSZ- als auch GZO-Schicht stehen nach Abkühlung unter einer *out-of-plane* Zugbeanspruchung, die mit zunehmender Auslagerungsdauer lediglich leicht ansteigt. Wie Abbildung 7.6 (a) und Tabelle 7.1 belegen, sind die Radialspannungen an den versagenskritischen Grenzflächen YSZ-TGO und GZO-YSZ moderat ausgeprägt und liegen für alle betrachteten Schichtkombinationen auf einem vergleichbaren Niveau.

Tangentialspannungen

Anders stellt sich die Situation in tangentialer Richtung dar. Wie aus Gleichung (73) ersichtlich, sind die Spannungen indirekt proportional zur Dicke bzw. dem Querschnitt der jeweiligen Schicht. Für den großvolumigen Grundwerkstoff führt das zu einer relativ geringen tangentialen Beanspruchung. In der vergleichsweise dünnen Haftvermittlerschicht bildet sich ein hohes Zugspannungsniveau aus. Zur Einhaltung des Kräftegleichgewichts muss das Integral der Tangentialspannungen über dem Querschnitt des beschichteten Zylinders $\int \sigma_\varphi dr$ verschwinden. Für die Wärmedämmschichten hat das zur Folge, dass sie unter starken *in-plane* Druck gesetzt werden.

Ein Vergleich der Tangentialspannungen in Abbildung 7.6 (b), ausgewertet für die Zustände nach 1 h und 500 h isothermer Auslagerung, verdeutlicht den Einfluss des Festphasensinterns auf die Beanspruchung innerhalb der TBC. So ist das Druckspannungsniveau in YSZ und GZO nach kurzer Hochtemperaturexposition vergleichbar. Mit zunehmender Haltedauer nimmt die Steifigkeit des GZO stärker zu als die des YSZ, wodurch die obere Decklage eine stärkere Druckbeanspruchung erfährt. Parameterstudien in [206] belegen, dass sich das Tangentialspannungsniveau in der TBC durch das TGO-Wachstum kaum verändert. Insofern ist die Entwicklung der lokalen Beanspruchung ein Resultat des TBC-Sinterns.

Gemäß Tabelle 7.1 ergibt sich die aus Sicht des GZO günstigste Situation dann, wenn YSZ, unabhängig ob LP- oder HP-Variante, mit GZO-A (HP) gepaart wird. In beiden Fällen weisen die unmittelbar an der Grenzfläche ausgewerteten Tangentialspannungen im GZO die geringsten Absolutwerte auf. Für die YSZ-Schicht resultiert im Falle YSZ (LP) ein zur GZO-Lage vergleichbares Druckspannungsniveau, welches in der Variante YSZ (HP) weiter absinkt. Trotz seines in Bezug auf die Überbeanspruchung guten Abschneidens ist das System GZO-A (LP) / YSZ (LP) dasjenige, welches der höchsten absoluten Druckbeanspruchung unterliegt.

Tabelle 7.1: Grenzflächennahe radiale und tangentielle Spannungen in der GZO- und YSZ-Schicht nach isothermer Auslagerung bei 1050°C über 500 h und anschließender Abkühlung auf 25°C

| Schichtsystem | | σ_r (MPa) | | σ_φ (MPa) | |
|---------------|----------|------------------|-----|------------------------|------|
| | | GZO | YSZ | GZO | YSZ |
| GZO-A (LP) | YSZ (HP) | 12 | 26 | -500 | -270 |
| GZO-A (HP) | YSZ (HP) | 10 | 24 | -410 | -270 |
| GZO-A (LP) | YSZ (LP) | 12 | 32 | -500 | -390 |
| GZO-A (HP) | YSZ (LP) | 10 | 30 | -410 | -390 |

Axialspannungen

Gemäß den Ausführungen im Abschnitt 2.3.3 stellt die mechanische Anbindung der TBC an den Grundwerkstoff eine Zwangsbedingung dar, welche die freie Dehnbarkeit in axialer Richtung behindert. Die über die Zwangsdehnung induzierten Axialspannungen in der Wärmedämmschicht sind proportional zur effektiven Schichtsteifigkeit. Dies führt ähnlich wie in der Tangentialrichtung zu einer geringeren axialen Druckbeanspruchung der hochporösen GZO- und YSZ-Varianten (Abbildung 7.7).

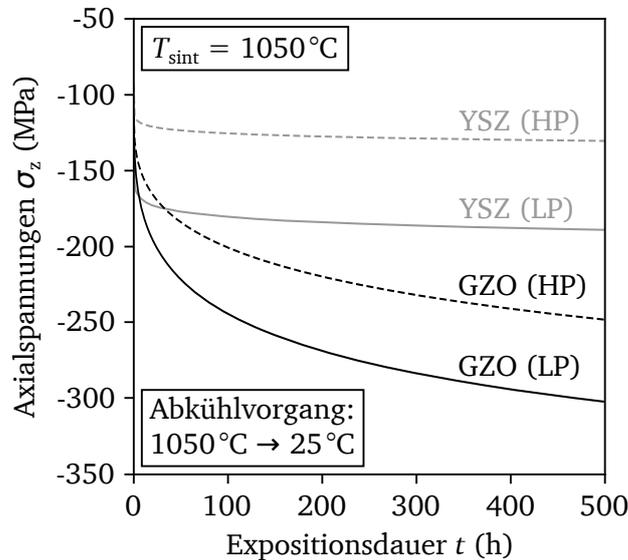
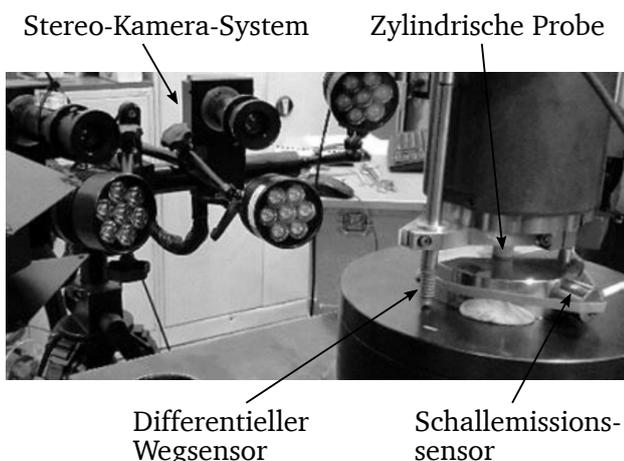


Abbildung 7.7: Axialspannungen in GZO und YSZ infolge der Abkühlung auf Raumtemperatur nach isothermer Auslagerung bei 1050 °C als Funktion der Expositionsdauer.

7.3.2 Stufenweises Versagen unter Druck stehender Multilagen-TBCs

Den Hochtemperaturlagerungen der beschichteten Zylinder folgen uniaxiale Druckversuche bei Raumtemperatur. Diese Untersuchungen, durchgeführt in [64, 218], werden mit einer in-situ Schallemissionsanalyse und optischer Oberflächendeformationsmessung begleitet (Abbildung 7.8).

(a) Experimenteller Aufbau der Druckversuche



(b) Zylindrische Probe

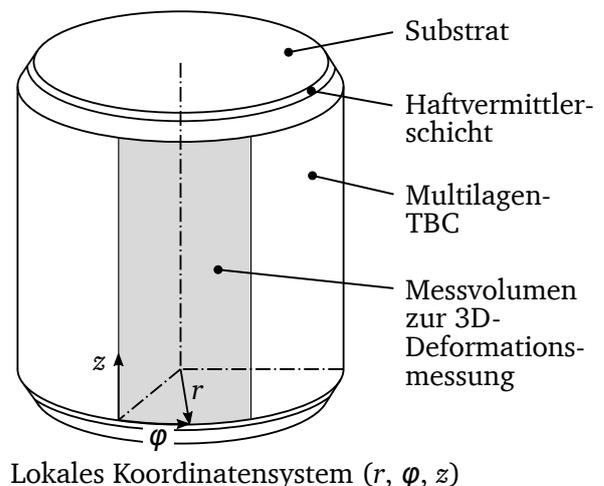


Abbildung 7.8: (a) Prinzipieller Aufbau der Druckversuchsmesstechnik und (b) schematische Darstellung des außenbeschichteten Zylinders mit Definition des Messvolumens zur optischen Verformungsmessung aus [64] (modifiziert).

Sie zeigen, dass Multilag-TBCs im Ausgangszustand ein dem Monolagensystem vergleichbares Versagen aufweisen, bei dem eine Delamination vorrangig entlang der Grenze zur Haftvermittlerschicht auftritt. Im Gegensatz dazu lässt sich über die Korrelation zwischen den Ergebnissen der Schallemissions- und bildoptischen Analysen ableiten, dass das Versagen der gesinterten Systeme üblicherweise entlang der GZO-YSZ-Grenzfläche initiierte.

Der Weg hin zum Totalversagen erfolgt stufenweise. Dies sei am Beispiel einer thermozyklierten Probe ($N = 500$, $t_h = 1\text{h}$) mit dem System GZO-A (HP)/YSZ (HP) erläutert: Die Gesamtdauer der Auslagerung bei $T_{\max} = 1050^\circ\text{C}$ summiert sich auf $t = 500\text{h}$. Die erwartbaren Spannungen infolge der thermischen Fehlpassung und dem TBC-Sintern entsprechen demnach exakt der in den Abbildungen 7.6 und 7.7 skizzierten Situation. Wie die flächig aufgelösten Oberflächendeformationen in Abbildung 7.9 belegen, kommt es an mehreren Stellen im Bereich des Zylindermittelschnitts (Position [1] und [2]) zur lokalen Aufwölbung der GZO-Schicht. Die anschließende Spallation ist zuerst an Position [1] sichtbar, bevor unter weiterer Prüflastzunahme auch die YSZ-Lage ablöst.

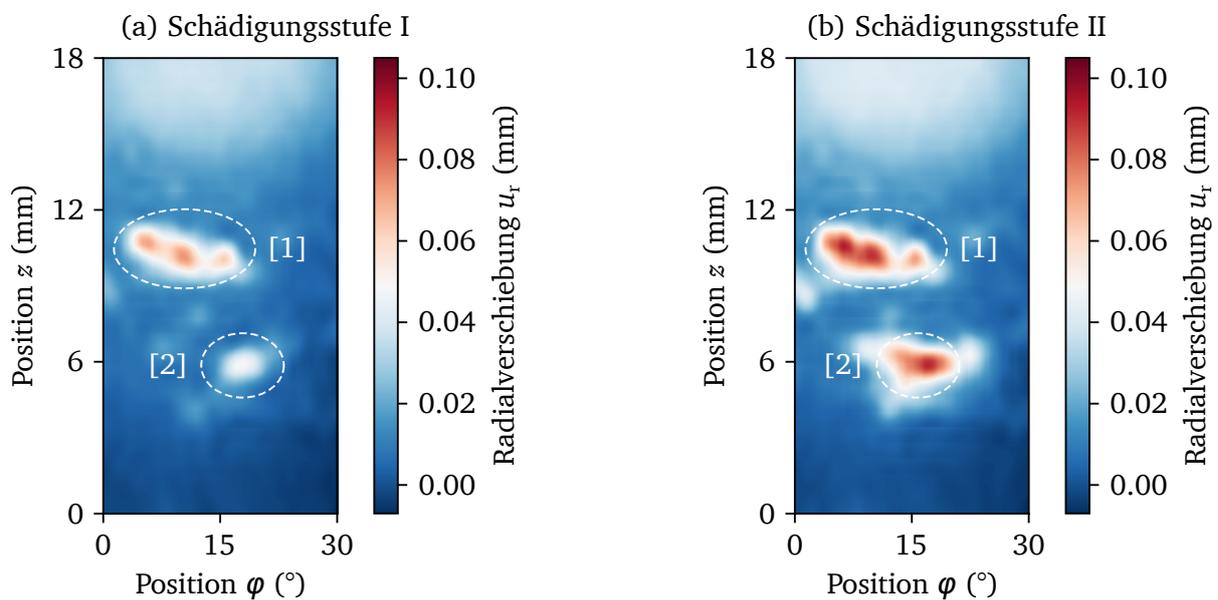


Abbildung 7.9: Flächig aufgelöste Deformation der TBC-Oberfläche ausgewertet bei verschiedenen Schädigungszuständen.

Die aus der Schallemissionsanalyse abgeleiteten Schädigungsstufen I und II sind mit einer Zylinderaxialdehnung von $\varepsilon_{m,I} = -0.89\%$ und $\varepsilon_{m,II} = -1.05\%$ verknüpft [219]. Setzt man einen ebenen Verzerrungszustand (EVZ) in der GZO-Schicht voraus, ergeben sich die im Moment der Aufnahme mechanisch einwirkenden Lasten zu $\sigma_{m,I} = -494\text{MPa}$ und $\sigma_{m,II} = -582\text{MPa}$. In Summe ist die axiale Druckbelastung der GZO-Lage durch die Überlagerung von thermisch-induzierten und mechanischen Spannungsanteilen wesentlich größer als in tangentialer Richtung. Damit lassen sich die Beziehungen aus Abschnitt 2.3.5 anwenden, um den Mechanismus der Aufwölbung quantitativ zu beschreiben. Abbildung 7.9 (a) in Verbindung mit [219] liefert $u_{\max} = 50.7\mu\text{m}$. Das führt mit Gleichung (21) zu einer Überbeanspruchung von $\sigma_I/\sigma_c = 1.04$. Die Rechnung bestätigt, dass der mit Stufe I verknüpfte Anstieg der Schallemission auf eine beginnende Aufwölbung der GZO-Schicht zurückführbar ist. Unter Anwendung von Gleichung (20) ergibt sich eine berechnete Anfangsrislänge von $a_e = 1.76\text{ mm}$. Zum Vergleich: Der gemessene Wert liegt bei $a_m = 1.85 \pm 0.15\text{ mm}$ (Abbildung 7.10). Diese gute Übereinstimmung belegt die Gültigkeit der bis hierhin getroffenen Annahmen. Hervorzuheben ist, dass die Bestimmung der Grenzflächenrislänge auf einer Approximation der Spannungssituation beruht, welche wiederum selbst direkt mit der Modellierung der mechanischen Werkstoffeigenschaften aus Kapitel 5 gekoppelt ist.

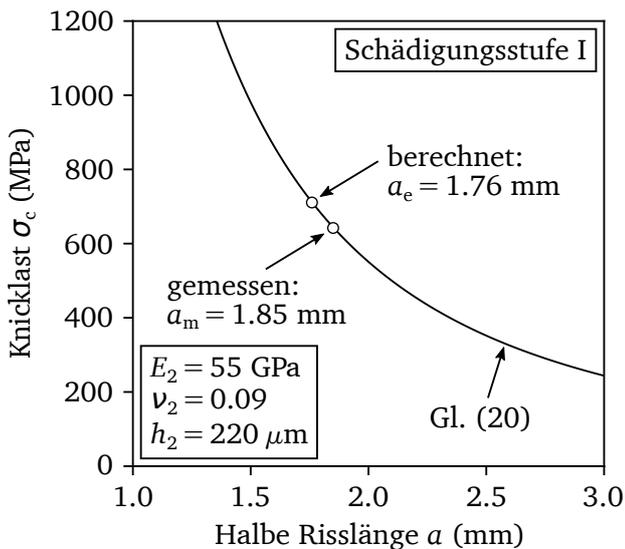


Abbildung 7.10: Berechnete und gemessene Anfangsrisslänge.

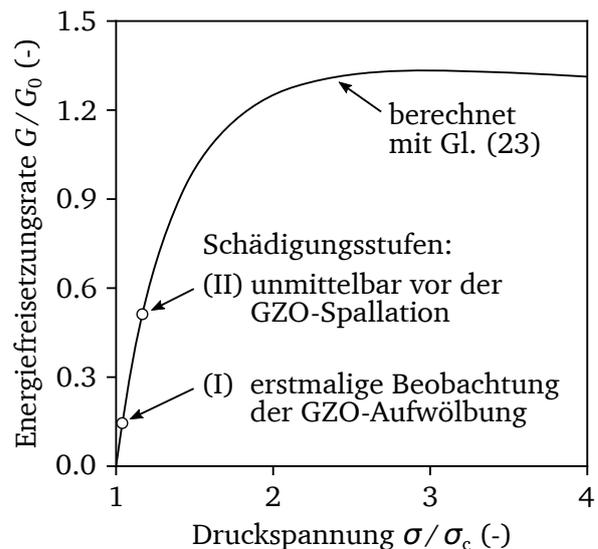


Abbildung 7.11: Energiefreisetzungsrate bei Aufwölbung der GZO-Schicht.

Wie Abbildung 7.11 darstellt, werden etwa 50% der in GZO verfügbaren Dehnungsenergie für den Prozess der Aufwölbung benötigt, bevor die Schicht endgültig abplatzt.

Die Ergebnisse belegen, dass sich die zuvor entwickelte Strategie sehr gut eignet, um auf Basis einer Temperatur und Expositionsdauer berücksichtigenden Materialcharakterisierung eine realistische Abschätzung der Beanspruchungssituation in Multilagen-Wärmedämmschichten auch nach thermozyklischer Sinterung und bei komplexeren Geometrien zu liefern.

7.4 Risswachstum in Multilagen-TBCs unter Temperaturwechselbeanspruchung

Das für Wärmedämmschichten typische Netzwerk aus Mikrorissen und Poren ist zunächst unkritisch, wengleich es mit fortwährender Betriebsdauer und wechselnder Beanspruchung oftmals den Ausgangspunkt für ein späteres Versagen liefert. Für die Bewertung der Strukturintegrität ist es neben der globalen Schädigung des Werkstoffverbunds, z. B. nach einer vorher definierten Anzahl an Betriebsstunden oder Lastwechseln, mindestens genauso interessant, den Fortschritt vom mikroskopischen zum makroskopischen Riss zu betrachten. Um die zyklische Rissausbreitung in einfacher Form abzubilden, werden eine Anfangsrisslänge und eine Risswachstumsrate benötigt. Einen ersten Anhaltspunkt für die Größe des Startrisses liefern die Mikrostrukturanalysen der Kapitel 4 und 5. Sie beschreiben, dass die größten Defekte, dargestellt über äquivalente Porenradien, in der Größenordnung $10 - 100 \mu\text{m}$ liegen. Dieses Ergebnis ist jedoch mit Vorsicht zu interpretieren, da es die räumliche Ausdehnung eines Defekts nur dann hinreichend widerspiegelt, wenn (quasi-)sphäroidische Poren vorliegen. Für rissähnliche Strukturen sind gemäß Abschnitt 4.3 Lamellendurchmesser und Auftragsschichtdicken brauchbare Näherungen. Allerdings werden die tatsächlichen Risslängen von weiteren Faktoren als nur den Pulver- und Spritzparametern beeinflusst. Das macht eine spezifische Analyse der jeweiligen TBC erforderlich.

7.4.1 Größenordnung makroskopischer Delaminationsrisse

Für isotherm gesinterte Schichten vom Typ YSZ (LP) sind in [64] grenzflächennahe Delaminationsrisslängen von $170 - 240 \mu\text{m}$ dokumentiert. Bei den ebenfalls untersuchten Multilagen-TBCs ist in den Schichten der niedrig- und hochporösen Varianten von GZO-A kein nennenswerter Unterschied in der maximalen Defektgröße feststellbar. Das gilt außerdem unabhängig von der zugeordneten Schädigungskategorie

(Delamination, Segmentierung, Scherung). Wie erwartet, treten die größten Längen von $240\mu\text{m}$ (Ausgangszustand) bis $460\mu\text{m}$ (gesintert, 1000 h bei 1050°C) bei den für eine Delamination relevanten Horizontalrissen auf.

7.4.2 Ableitung zyklischer Risswachstumsraten

In [64] sind Daten zur Rissgrößenverteilung in thermozyklisch beanspruchten GZO-YSZ-Systemen, aufgebracht auf zylinderförmigen Probekörpern, dokumentiert. Die Autoren untersuchen in ihrer Arbeit den Einfluss der Grenzflächenkrümmung auf die Dehnungstoleranz der TBCs, in dem sie die Zylindergeometrie über eine Anpassung des Substrataußenradius variieren. Die Probengeometrie entspricht der in Abbildung 7.8 (b) dargestellten. Der N -mal wiederholte Temperaturzyklus ist vergleichbar zu dem in Abbildung 5.9, mit einer Haltedauer von $t_h = 1\text{ h}$ bei $T_{\text{max}} = 1050^\circ\text{C}$.

Wertet man die Ergebnisse unter dem Aspekt aus, ein Fortschrittsgesetz für Delaminationsrisse abzuleiten, sind zwei Schlussfolgerungen zu ziehen: (1) Die Gegenüberstellung der Maximalrisslängen als Funktion der Zylindergeometrie in Abbildung 7.12 verdeutlicht, dass eine Vergrößerung des Substrataußenradius von $r_a = 4\text{ mm}$ auf $r_a = 9\text{ mm}$ keinen signifikanten Einfluss auf die Defektgröße nimmt, lässt man den Ausreißer bei $N = 500$ für YSZ außer Acht. (2) Das zyklische Risswachstum verläuft annähernd linear. Zur Approximation sei deshalb folgender Zusammenhang für die momentane Risslänge $a(N)$ aufgestellt:

$$a(N) = a_0 + N \frac{da}{dN} = a_0 \left[1 + N \frac{d(a/a_0)}{dN} \right]. \quad (66)$$

Eine Extrapolation zum Zeitpunkt vor der Erstbelastung ($N = 0$) führt auf die theoretischen Anfangsrisslängen $a_{0,\text{YSZ}} = 254\mu\text{m}$ und $a_{0,\text{GZO}} = 286\mu\text{m}$. Obwohl lediglich über einen einfachen Linearansatz approximiert, stimmt diese Größenordnung gut mit den zuvor genannten Werten der Schichten im Ausgangszustand überein.

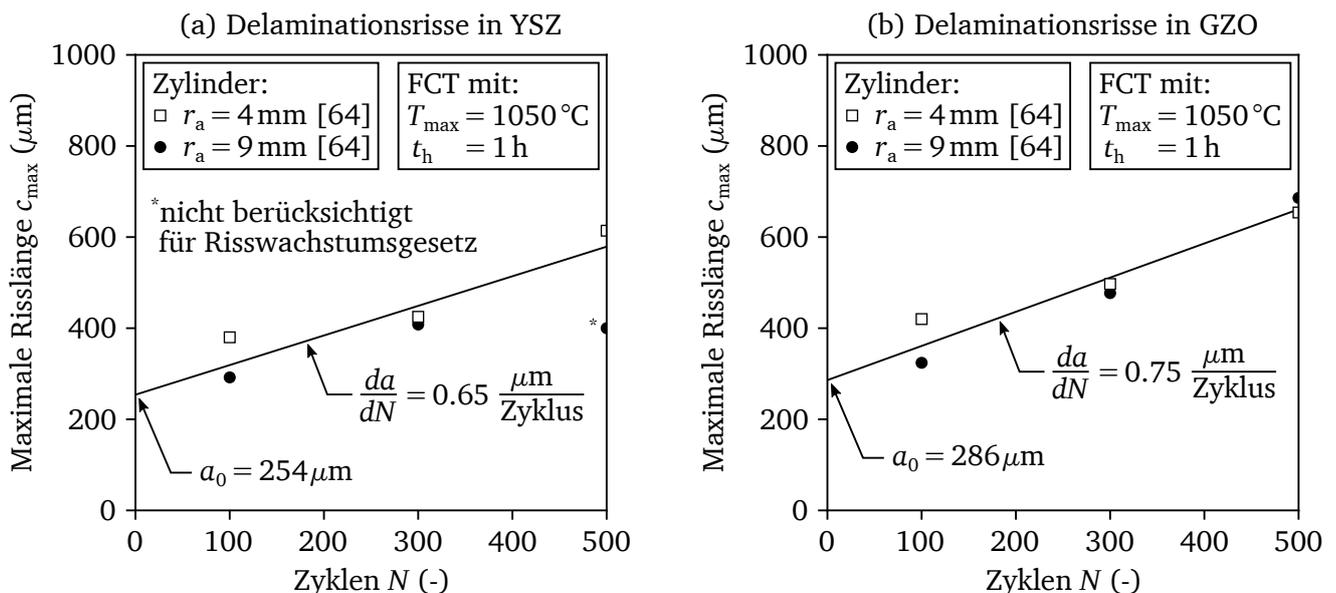


Abbildung 7.12: Größe der delaminationsrelevanten Risse in (a) YSZ und (b) GZO als Funktion der thermischen Lastwechsel und der Zylindergeometrie mit dem daraus abgeleiteten Risswachstumsgesetz. Die Datenpunkte sind [64] entnommen.

Die zyklischen Risswachstumsraten folgen schließlich zu $da/dN = 0.65\mu\text{m}/\text{Zyklus}$ für YSZ und $da/dN = 0.75\mu\text{m}/\text{Zyklus}$ für GZO. Interessanterweise verschwindet der Unterschied, sobald man die Risswachstumsraten auf die jeweiligen Ausgangsrisslängen normiert.

Mit $d(a/a_0)/dN = 0.0026/\text{Zyklus}$ lässt sich die Kinetik der Delaminationsrissausbreitung für den mehrlagigen keramischen Werkstoffverbund beschreiben.

Die Fortschrittsanalyse in dieser Form gilt für makroskopische Risse. Eine Untersuchung zum mikroskopischen Risswachstum in Multilagen-TBCs findet sich in Kapitel 8.

7.5 Kapitelzusammenfassung

Am Beispiel eines beschichteten Hohlzylinders wurde gezeigt, dass das entwickelte Modell zur wirkmechanismenbasierten Approximation der effektiven Werkstoffeigenschaften in Kombination mit einer analytischen Beschreibung der Spannungs-Dehnungssituation in der Lage ist, das Schädigungsverhalten der Multilagen-TBCs in Abhängigkeit ihres Auslagerungszustands in Ansätzen zu erklären. So ist die höchste Beanspruchung des keramischen Werkstoffverbunds im Ausgangszustand in der YSZ-Schicht in Form von *in-plane* Druckspannungen zu finden. Durch die Steifigkeitszunahme beim Sintern erfolgt ein Wechsel in die GZO-Lage hinein, wodurch sich auch der Ort, an dem ein makroskopisches Versagen potentiell als erstes sichtbar wird, in diesen Bereich verlagert. Für die untersuchte Geometrie erscheint eine Kombination von GZO-A (HP) mit YSZ (HP) als die potentiell langlebigste, weil sie mechanisch am wenigsten belastet wird.

Im Kapitel 8 schließt sich eine systematische numerische Untersuchung zum Einfluss von Schichtdickenverhältnissen und Grenzflächengeometrien an. Aus der Evaluation lokaler Spannungsfelder werden weitere Auslegungsempfehlungen abgeleitet. Die zuvor hergeleiteten Rissfortschrittsgesetze der YSZ- und GZO-Schichten liefern eine wichtige Eingangsgröße, um die numerische Bewertung der Strukturintegrität mit einer Analyse der lokalen Schädigungsentwicklung zu vervollständigen.

8 Numerische Untersuchungen zur Beanspruchung des keramischen Werkstoffverbunds und der lokalen Schädigungsentwicklung unter Hochtemperaturbelastung

In diesem Kapitel wird die Strukturintegrität der Multilagen-Wärmedämmschichten unter Anwendung der Finiten-Element-Analyse untersucht. Sie bildet sogleich den abschließenden Teil des entwickelten Gesamtkonzepts, vgl. Abbildung 8.1.

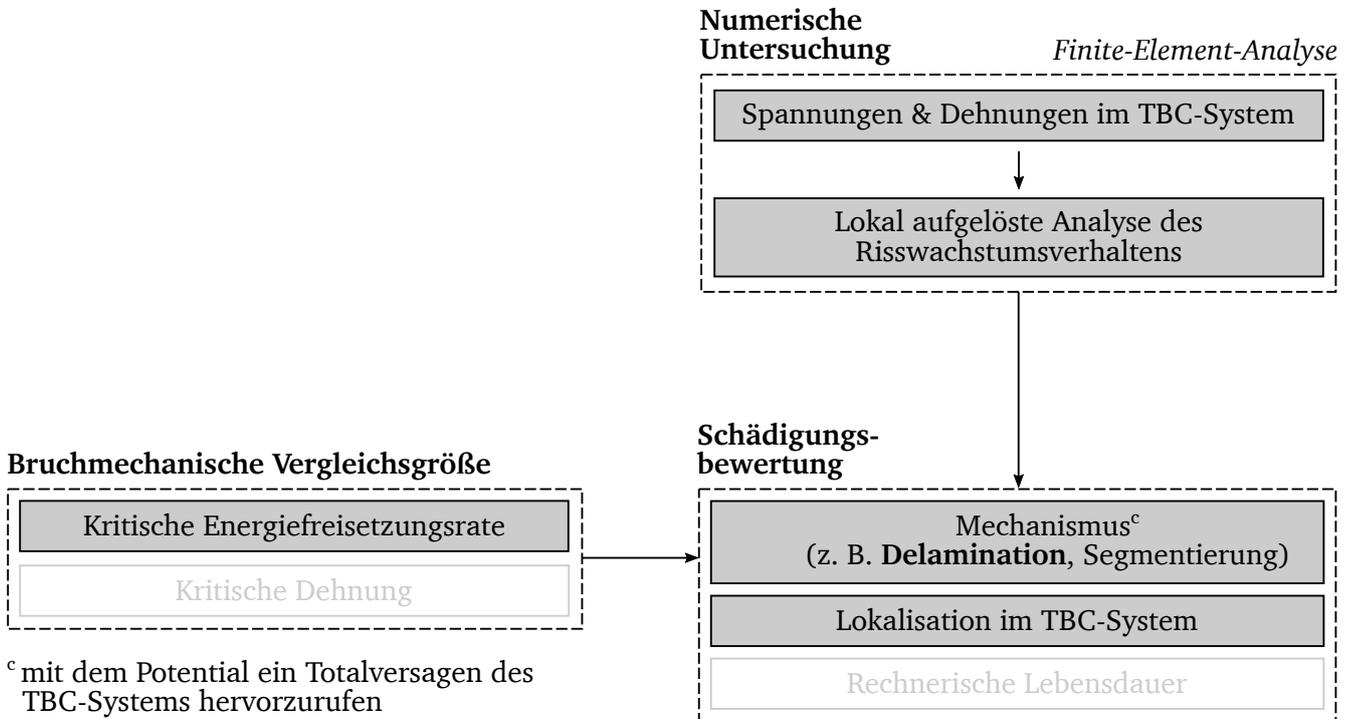


Abbildung 8.1: Zur Einordnung der Schädigungsanalyse und -bewertung in das Gesamtkonzept.

Durch systematische Parameterstudien, in denen die GZO-YSZ-Paarung, die Architektur der TBCs und die Grenzflächentopographien variiert werden, ergibt sich ein Gesamtbild über die Entwicklung der Beanspruchungssituation und des Schädigungsverhaltens unter Hochtemperaturbelastung.

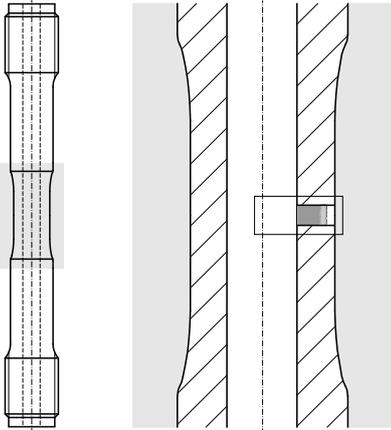
8.1 Finite-Element-Modell

Das verwendete FE-Modell in Abbildung 8.2 orientiert sich an den in [62–64] für thermomechanische Ermüdungsversuche an Wärmedämmschichten verwendeten zylinderförmigen Hohlproben mit einem Innenradius von $r_i = 5 \text{ mm}$. Die Dicke des Grundwerkstoffs beträgt $h_{\text{BM}} = 1.8 \text{ mm}$. Gefolgt von einer im Mittel $350 \mu\text{m}$ dicken Haftvermittlerschicht. Die mittlere Gesamtdicke des keramischen Werkstoffverbunds liegt bei $h_{\text{TBC}} = 500 \mu\text{m}$.

Um das reale Ausdehnungsverhalten der Hohlproben abzubilden, beinhaltet das Modell folgende Einschränkungen der Bewegungsfreiheitsgrade: (1) In der Ebene $z = 0$ wird die Translation in z -Richtung unterbunden. (2) Auf der gegenüberliegenden Seite (Ebene $z = \lambda/2$) sorgt ein *Equation Constraint* (vgl. [220]) dafür, dass die z -Verschiebung der gesamten Ebene an die Translation des Referenzpunktes (RP) gekoppelt ist. Somit gibt die thermische Ausdehnung des großvolumigen Substrats die Verschiebung im restlichen Werkstoffverbund vor. (3) An den Bi-Materialübergängen sorgen *Tie Constraints* (siehe [220]) für die mechanische Kopplung benachbarter Schichten. (4) Von den Grenzflächenverknüpfungen abgesehen, bleibt der Translationsfreiheitsgrad in radialer Richtung unbeschränkt.

HSUEH ET AL. [209] vergleichen ein reales Grenzflächenprofil mit dessen sinusoidaler Näherung. Sie zeigen, dass die entlang des approximierten Profils hervorgerufenen Spannungsfelder sowohl betragsmäßig

(a) Außenbeschichtete Hohlprobe



(b) Geometrie des Finite-Element-Modells

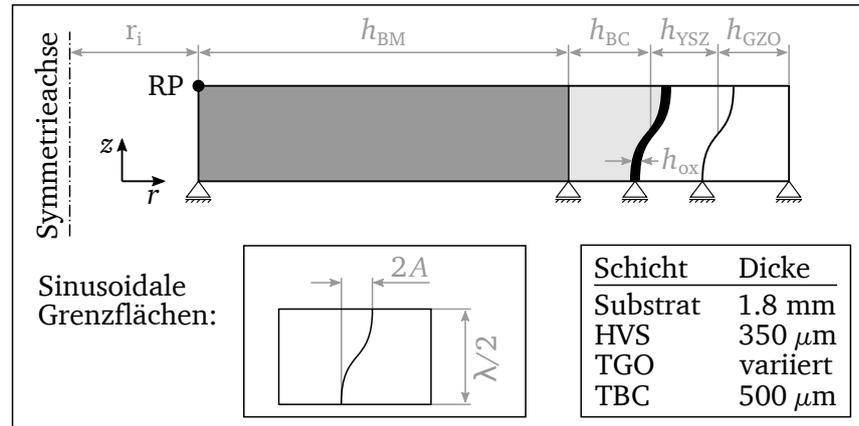


Abbildung 8.2: Geometrie des Finite-Element-Modells

als auch in ihrer Ausdehnung vergleichbar zum Realfall sind. Umgekehrt belegen GUPTA ET AL. [221], dass die über das Sinusprofil abgeleitete Spannungsinversion an den Profilspitzen und -tälern (vgl. Kapitel 8.2.1) infolge des TGO-Wachstums in ähnlicher Weise bei realen Profilierungen stattfindet. Deswegen und zur Vergleichbarkeit mit der Vielzahl an Quellen [143, 144, 207, 222–227], die diese Geometrie verwenden, sowie vor dem Hintergrund der eigenen Ergebnisse ist die Implementierung sinusoidaler Grenzflächen als valide anzusehen. Im Zuge der Beanspruchungs- und Schädigungsanalyse wird das Verhältnis h_{GZO}/h_{YSZ} ebenso wie die Lage der sinusförmigen Grenzflächenprofile zueinander und deren Rauheit variiert. Die Standardgeometrie der Grenzflächen ist mit $2A = 50 \mu\text{m}$ und $\lambda/2 = 75 \mu\text{m}$ definiert. Diese Parameter sind über ein bildanalytisches Extraktionsverfahren von den Topographien der experimentell untersuchten Proben abgeleitet. Eine ausführliche Beschreibung des zugrunde liegenden Vorgehens findet sich im Anhang F.

8.2 Linear-elastische Beanspruchungsanalyse

Die in diesem Unterkapitel vorgenommenen Untersuchungen beruhen auf der keramischen Bi-Materialkombination GZO-A (HP) / YSZ (HP). Wird die Paarung zum Zwecke der Analyse eines Werkstoffeinflusses verändert, findet sich im betreffenden Abschnitt ein expliziter Hinweis. Die Bewertung des komplexen Spannungsfelds erfolgt an den in Abbildung 8.3 definierten neuralgischen Positionen.

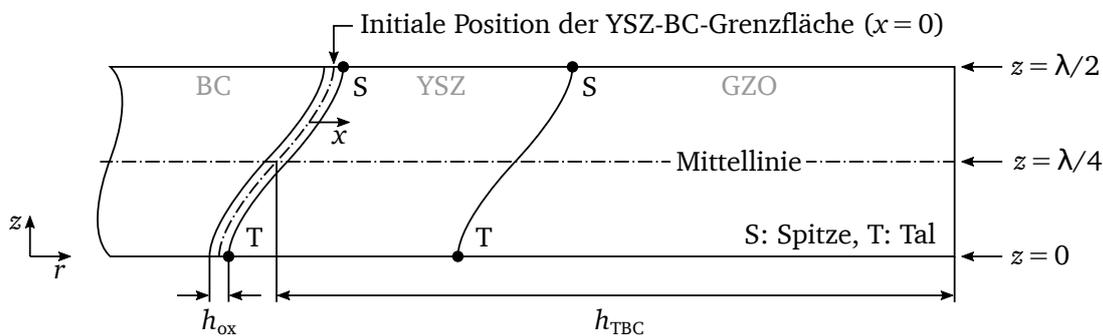


Abbildung 8.3: Definition der geometrischen Eckpunkte und Ebenen zur Auswertung der Beanspruchungssituation in der TBC.

Das sind zum einen die Grenzflächen selbst, insbesondere die Umkehrpositionen an der Spitze (engl. *Peak*) und im Tal (engl. *Valley*) der Rauheitsprofile. Zum anderen wird die räumliche Spannungsverteilung in der TBC über die drei Ebenen $z \in 0, \lambda/4, \lambda/2$ evaluiert. Zur Auswertung der Spannungen in den keramischen Schichten wird eine lokale Laufvariable x eingeführt. Deren Ursprung verschiebt sich

entlang der originären YSZ-BC-Grenzfläche, abhängig von der Ebene parallel zur Mittellinie, in welcher die Analyse erfolgt. Die Position $x = 0$ entspricht somit auch bei wachsender TGO dem ursprünglichen Übergang vom keramischen in den metallischen Werkstoffverbund. Die Orientierung von x fällt mit der radialen (*out-of-plane*) Richtung der übergeordneten Modellgeometrie zusammen.

8.2.1 Einfluss des Festphasensinterns

Die Frage, welchen Einfluss die sinterbedingte Steifigkeitszunahme der TBC auf den resultierenden Spannungszustand besitzt, soll über die Untersuchung eines Abkühlvorgangs ausgehend von einem spannungsfreien Zustand bei $T_{\max} = 1100\text{ °C}$ auf $T_{\min} = 20\text{ °C}$ beantwortet werden, in dem dieser Belastungsfall auf zwei Arten nachgerechnet wird: (1) ohne die Berücksichtigung der Sintereffekte und (2) mit Sintern der TBCs, das heißt einem sukzessiven Anstieg von E-Modul und Querkontraktionszahl. Die Rechnung setzt für alle Werkstoffe linear-elastisches Materialverhalten voraus, wobei deren Temperaturabhängigkeiten entsprechend den Daten aus Abschnitt 5.1 berücksichtigt sind. Die Dicke der TGO wird mit einer Schrittweite von $1\text{ }\mu\text{m}$ sukzessive angepasst. Für die Fälle mit Sintern wird die jeweilige TGO-Dicke über Gleichung (38) in eine äquivalente Expositionsdauer bei T_{\max} transformiert. Unter Anwendung der Parameter aus Tabelle 6.2 und Gleichung (49) folgen die Steifigkeiten von YSZ und GZO für jene Temperatur-Zeit-Werte. In den Fällen ohne Sintern entsprechen die E-Module denen der Schichten im Ausgangszustand aus Abbildung 6.6. Das analysierte Schichtdickenverhältnis liegt bei $h_{\text{GZO}}/h_{\text{YSZ}} = 4$.

Wie der Vergleich der radialen Spannungen am Übergang von YSZ zu TGO in Abbildung 8.4 zeigt, erhöht sich die grenzflächennahe Beanspruchung in der YSZ-Schicht infolge des Sinterns. Der Zeitpunkt des Umschlags vom Zug- in den Druckbereich an der Spitze des Rauheitsprofils ist in beiden Fällen vergleichbar und mit dem Erreichen einer TGO-Dicke von $h_{\text{ox}} \approx 6.5\text{ }\mu\text{m}$ verknüpft. Dass der Druck-Zug-Übergang im Rauheitstal trotz der fortgeschrittenen Oxidation ausbleibt, liegt an der vergleichsweise hohen Amplitude von $A = 25\text{ }\mu\text{m}$. Je kleiner diese ist, desto früher setzt die Transition ein [224], vorausgesetzt, die Wellenlänge bleibt konstant.

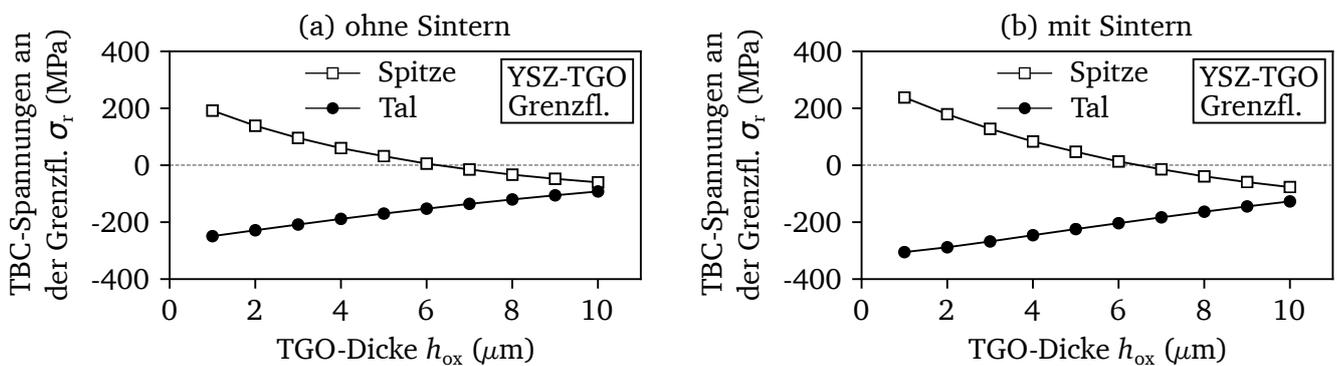


Abbildung 8.4: Radialspannungen an der Grenzfläche YSZ-TGO als Funktion der TGO-Dicke (a) ohne Sintern und (b) mit Sintern.

Aus der Auswertung der interkeramischen Grenzfläche in Abbildung 8.5 geht hervor, dass das Spannungsniveau an der Rauheitsspitze ohne Berücksichtigung von Sintereffekten trotz zunehmender Expositionsdauer nahezu konstant bleibt. Mit Sintern beobachtet man einen Anstieg der Zugbeanspruchung. Die Transition von Druck in Zug im Tal des Rauheitsprofils verlagert sich von $h_{\text{ox}} = 7\text{ }\mu\text{m}$ (ohne Sintern) auf $h_{\text{ox}} = 8\text{ }\mu\text{m}$ (mit Sintern). Bei der betrachteten Auslagerungstemperatur von 1100 °C entspricht das einer Verzögerung um knapp 130 h.

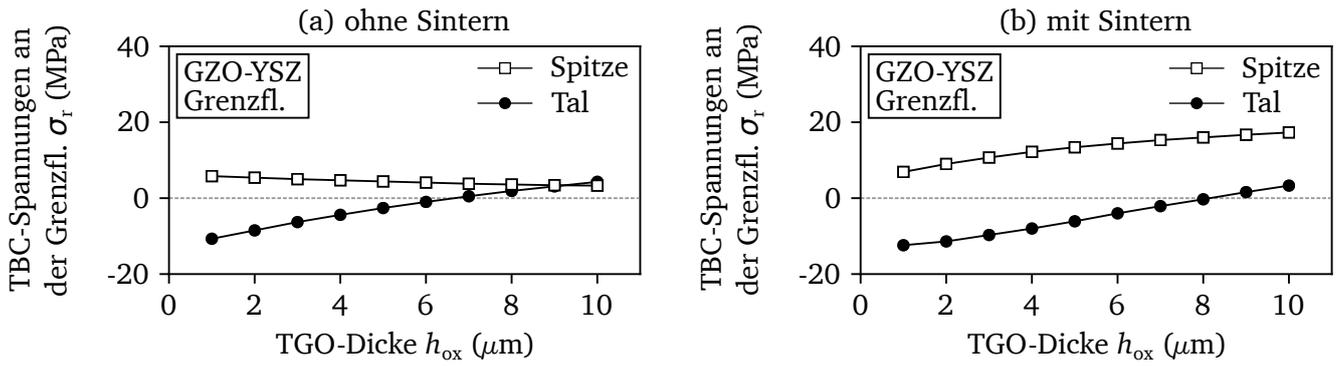


Abbildung 8.5: Radialspannungen an der Grenzfläche GZO-YSZ als Funktion der TGO-Dicke (a) ohne Sintern und (b) mit Sintern (rechts).

Wertet man das radiale TBC-Spannungsprofil in der Ebene $z = \lambda/2$ aus, zeigt Abbildung 8.6, dass der sinterbedingte Steifigkeitszuwachs eine Spannungsüberhöhung am Materialübergang von GZO zu YSZ ($x/h_{\text{TBC}} = 0.2$) induziert. Kurz hinter der Grenzfläche sinken die GZO-Spannungen mit zunehmendem Sinterereinfluss ab und gehen in eine lokale Druckbeanspruchung über.

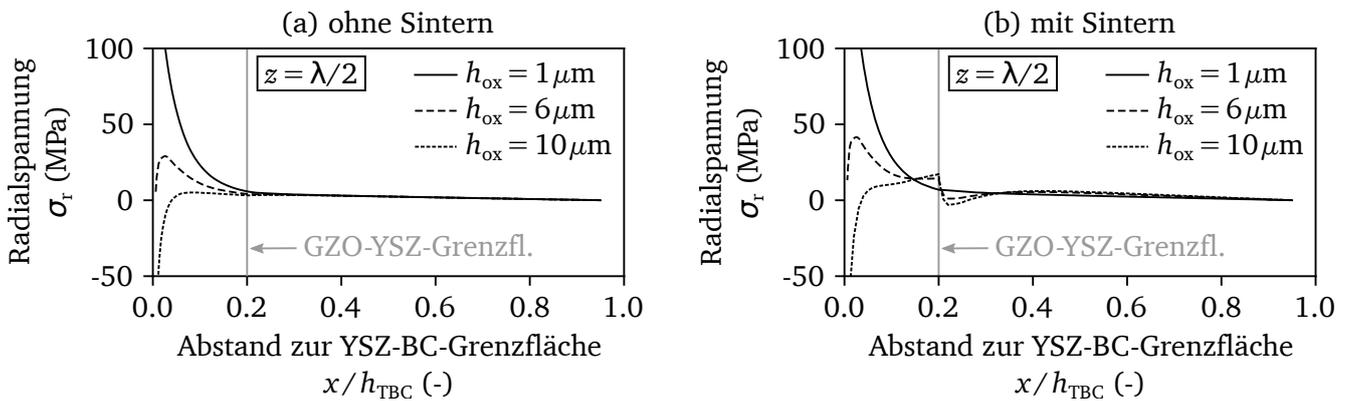


Abbildung 8.6: Radialspannungsverläufe in der Ebene $z = \lambda/2$ für verschiedene TGO-Dicken (a) ohne Sintern und (b) mit Sintern.

Abbildung 8.7 belegt, dass dieser engbegrenzten, druckbeanspruchten Zone bei $x/h_{\text{TBC}} = 0.22$ ein Bereich folgt, in dem die Zugspannungen verglichen zum Fall ohne Sintern leicht erhöht sind.

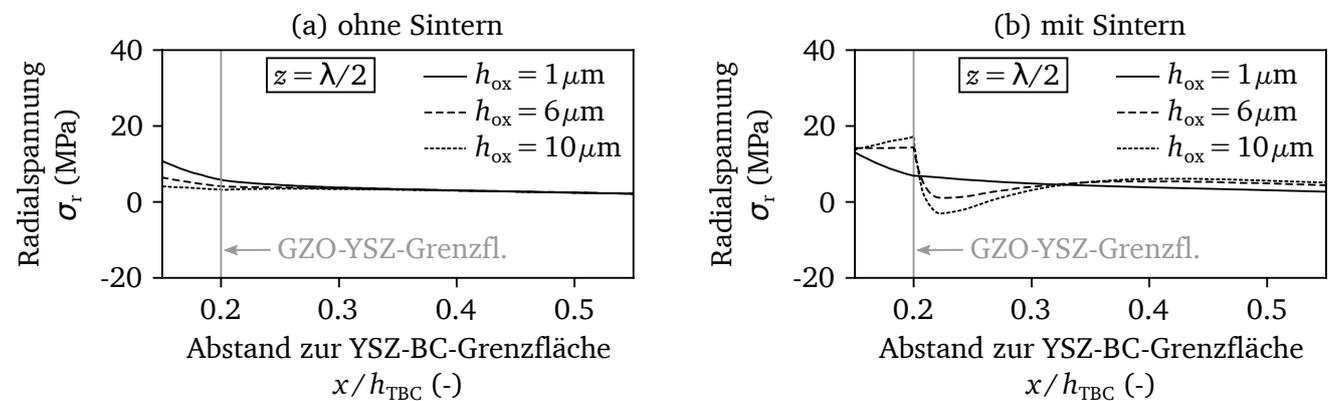


Abbildung 8.7: Radialspannungsverläufe in der Ebene $z = \lambda/2$ für verschiedene TGO-Dicken (a) ohne Sintern und (b) mit Sintern in unmittelbarer Umgebung der GZO-YSZ-Grenzfläche.

In der Ebene $z = 0$, gezeigt in Abbildung 8.8, bilden sich beiderseits der interkeramischen Grenzfläche lokale Zugspannungsüberhöhungen aus, deren Niveau weit über dem ohne Sintereinfluss zu erwartenden liegt.

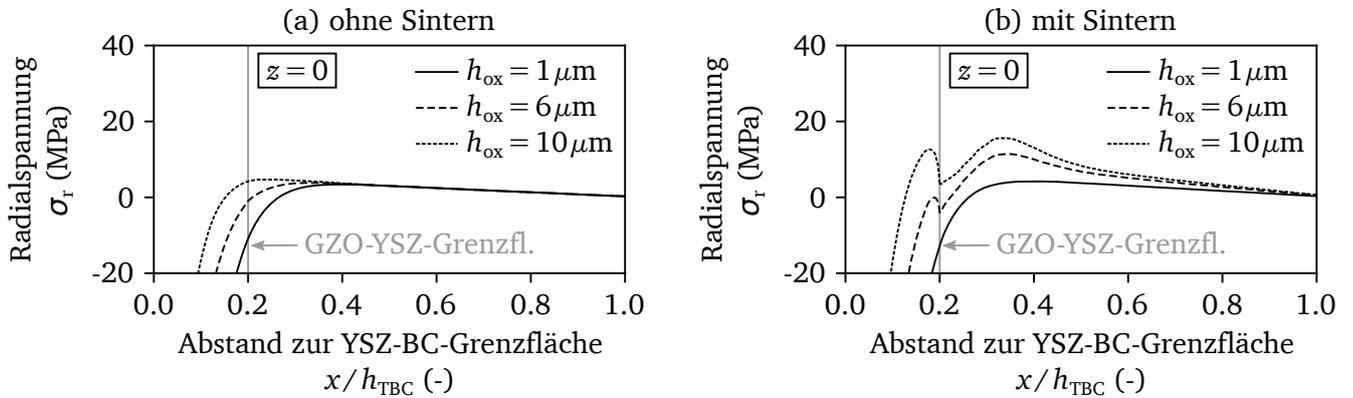


Abbildung 8.8: Radialspannungsverläufe in der Ebene $z = 0$ für verschiedene TGO-Dicken (a) ohne Sintern und (b) mit Sintern.

In der Gesamtschau wird deutlich, dass die Effekte, die sich durch das Festphasensintern ergeben, in einer Beanspruchungsanalyse nicht vernachlässigt werden sollten. Im betrachteten Werkstoffverbund führt Sintern dazu, dass sich die Stelle höchster delaminationsrelevanter Radialspannungen von der YSZ-TGO-Grenzfläche entfernt und in den Materialübergangsbereich GZO-YSZ verlagert (Abbildung 8.9).

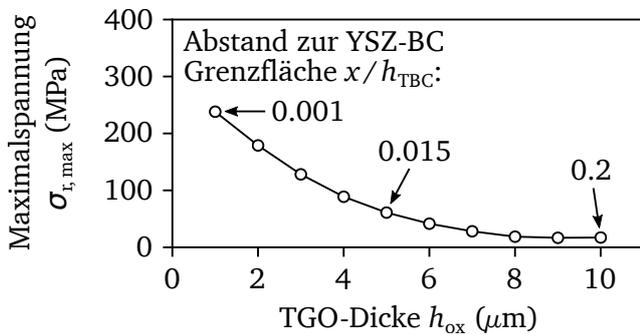


Abbildung 8.9: Verschiebung des Ortes maximaler Zugbeanspruchung der TBC als Funktion der TGO-Dicke.

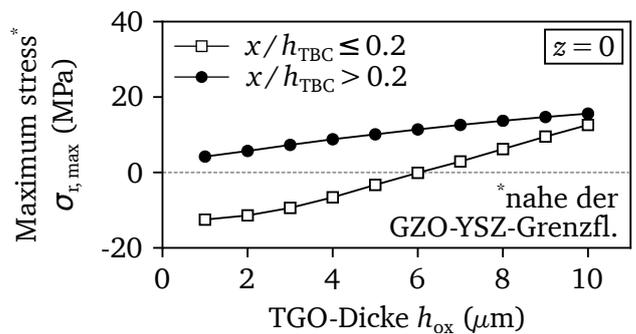


Abbildung 8.10: Maximale Zugbeanspruchungen bei $z = 0$ in unmittelbarer Umgebung des GZO-YSZ-Übergangs.

Abbildung 8.10 veranschaulicht, dass die unmittelbar vor und hinter der interkeramischen Grenzfläche vorherrschenden Beanspruchungen in der Ebene $z = 0$ mit zunehmender Expositionsdauer ansteigen und ein Niveau erreichen, das mit der Grenzflächenbelastung bei $z = \lambda/2$ in Abbildung 8.7 vergleichbar ist.

Diese Auswertung berücksichtigt nicht den Einfluss des Sinterns auf Risswachstum und kritische Vergleichsgrößen. Dennoch deckt sich die Verschiebung der Bereiche maximaler *out-of-plane* Spannungen, also den Orten einer wahrscheinlichsten Delamination, mit den Schädigungsbefunden von FROMMHERZ ET AL. [99], die in Biegeversuchen ein Versagen entlang der GZO-YSZ-Grenzfläche oder kurz oberhalb davon in der GZO-Lage beobachten.

8.2.2 Einfluss der keramischen Bi-Materialkombination

Aus dem Vergleich verschiedener keramischer Werkstoffpaarungen wird der Einfluss der elastischen Fehlpassung deutlich. Alle der vier in Abbildung 8.11 analysierten GZO-YSZ-Kombinationen zeigen die im vorangegangenen Abschnitt erläuterten Spannungsüberhöhungen in der Nähe der interkeramischen Grenzfläche. Sie sind dahingehend konsistent und belegen eine gewisse Allgemeingültigkeit der zuvor beschriebenen Phänomene.

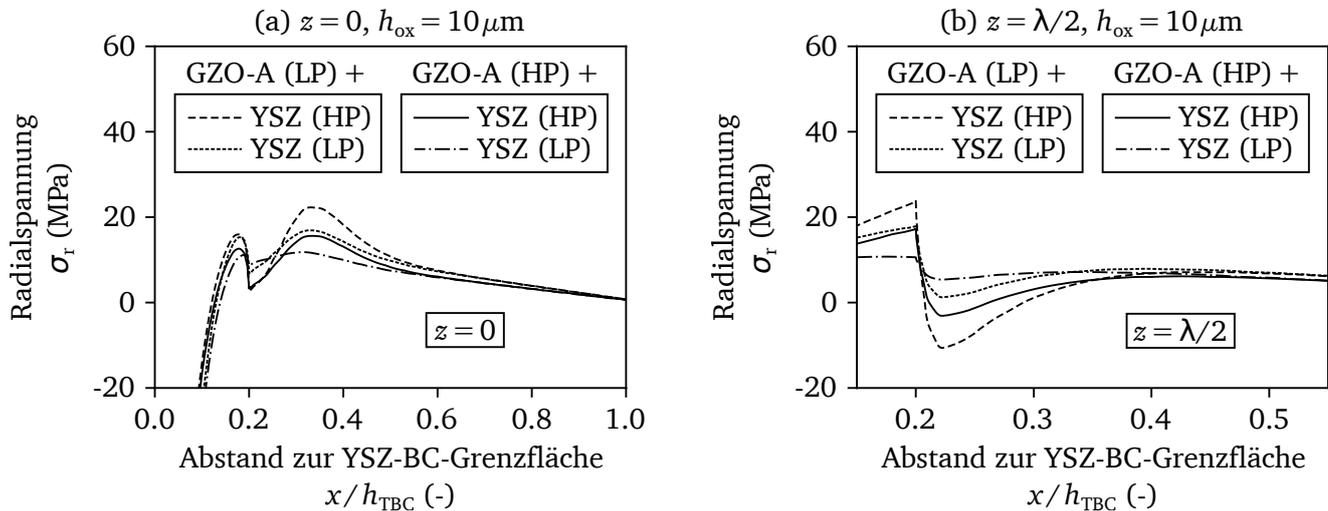


Abbildung 8.11: Vergleich der Radialspannungen für verschiedene Bi-Materialkombinationen in den Ebenen (a) $z = 0$ und (b) $z = \lambda/2$ mit $h_{\text{ox}} = 10 \mu\text{m}$.

Die Bi-Materialpaarungen mit GZO-A (LP) zeigen tendenziell eine stärkere Zugbeanspruchung in den grenzflächennahen Bereichen. Wenngleich das Radialspannungsniveau in der Variante GZO-A (HP) / YSZ (LP) insgesamt etwas niedriger ausfällt, ist die Zuglast direkt an der Grenzfläche bei $z = 0$ leicht erhöht gegenüber der Kombination GZO-A (HP) / YSZ (HP). Zur Erinnerung: Das sind die beiden Paarungen, die aus den Analysen der Unterkapitel 7.1 und 7.3 basierend auf den DUNDUR's Parametern als diejenigen mit den geringsten Fehlpassungen hervorgingen.

8.2.3 Einfluss der Phasenverschiebung zwischen GZO- und YSZ-Rauheitsprofilen

Die konkrete Ausgestaltung des Schichtaufbaus und dessen Dimensionierung nehmen Einfluss auf das Beanspruchungsniveau an und in direkter Nachbarschaft zur interkeramischen Grenzfläche. Um das zu beschreiben und eine Vorstellung für die Auswirkungen einer Designanpassung zu entwickeln, soll zunächst eine Relativverschiebung der Bi-Materialgrenzflächen untersucht werden (Abbildung 8.12).

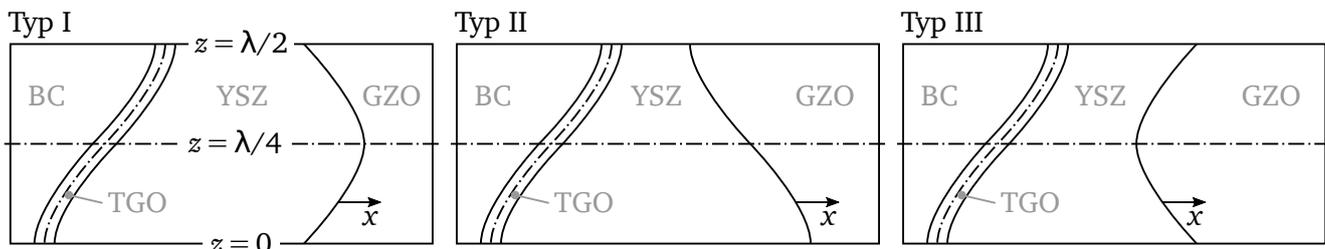


Abbildung 8.12: Variation der relativen Grenzflächenposition (Phasenverschiebung).

Ausgehend von einer ortsfesten YSZ-BC-Grenzfläche wird das sinusförmige Rauheitsprofil am Übergang GZO-YSZ sukzessive um eine Viertelwellenlänge verschoben. Der mittlere Abstand der Grenzflächen bleibt bei der Phasenverschiebung konstant. Das Schichtdickenverhältnis beträgt $h_{\text{GZO}}/h_{\text{YSZ}} = 4$.

In der Konfiguration Typ I (Abbildung 8.13) zeichnet sich ab, dass die Zugbeanspruchung in der YSZ-Schicht bei Annäherung an die interkeramische Grenzfläche zunimmt. Der lokalen Überbeanspruchung direkt am Materialübergang folgt eine schmale Zone ($0 \leq x/h_{\text{TBC}} \leq 0.02$), in der die Radialspannungen innerhalb der GZO-Schicht rapide abfallen. Eine Transition in den Druckbereich bleibt jedoch aus. Der sich anschließende Wiederanstieg der Zugspannungen an den stärker belasteten Profilrändern ($z = 0$ und $z = \lambda/2$) ist verglichen zur Gesamtdicke der TBC ebenfalls auf einen engen Bereich ($0.01 \leq x/h_{\text{TBC}} \leq 0.06$) begrenzt. Insgesamt stellen sich bei dieser Architektur neben der absoluten Beanspruchung nicht unwesentliche Spannungsgradienten an und um die GZO-YSZ-Grenzfläche ein.

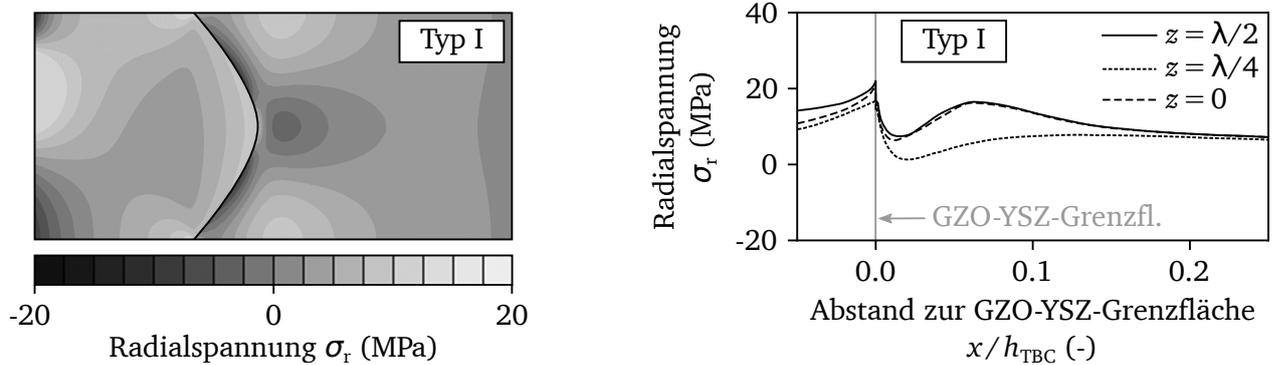


Abbildung 8.13: Entwicklung der Radialspannungen an der interkeramischen Grenzfläche für die Konfiguration Typ I mit $h_{\text{ox}} = 10 \mu\text{m}$.

Bei den beiden anderen Konfigurationen, Typ II (Abbildung 8.14) und Typ III (Abbildung 8.15), ähneln sich die Radialspannungsverläufe.

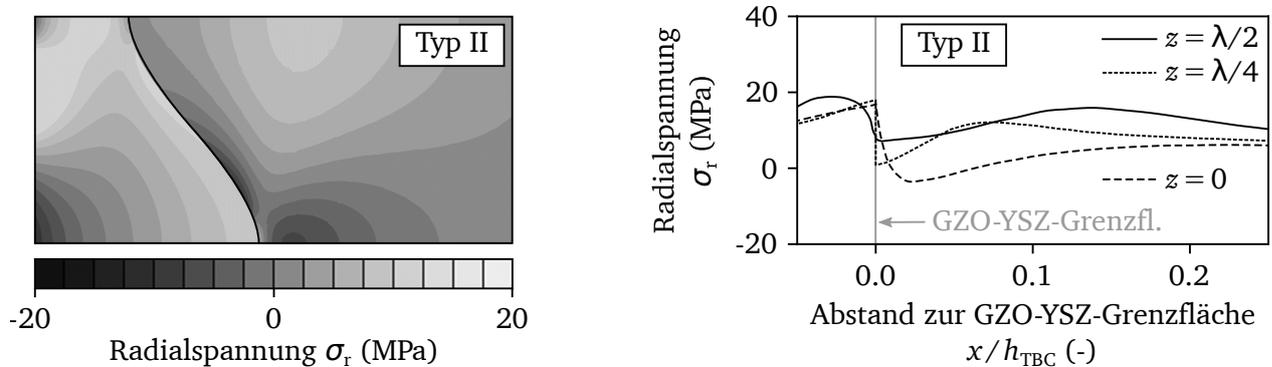


Abbildung 8.14: Entwicklung der Radialspannungen an der interkeramischen Grenzfläche für die Konfiguration Typ II mit $h_{\text{ox}} = 10 \mu\text{m}$.

Im Unterschied zu Typ I sind die Spannungsgradienten vor und hinter der GZO-YSZ-Grenzfläche etwas kleiner. Die sich lokal in der GZO entwickelnden Druckbereiche besitzen eine größere räumliche Ausdehnung. Zusammengefasst erwartet man eine geringere Beanspruchung der GZO-Lage im Materialübergangsbereich.

Die Architektur des Typs I ist sowohl für eine interlaminaire Rissausbreitung als auch für ein grenzflächenparalleles Kohäsivversagen in der GZO-Schicht als die potentiell kritischste der drei Konfigurationen anzusehen. Aus der Gegenüberstellung mit der phasengleichen Profilierung in Abbildung 8.7 (b) folgt, dass die auftretenden *out-of-plane* absoluten Zugspannungen um die GZO-YSZ-Grenzfläche vergleichbar sind.

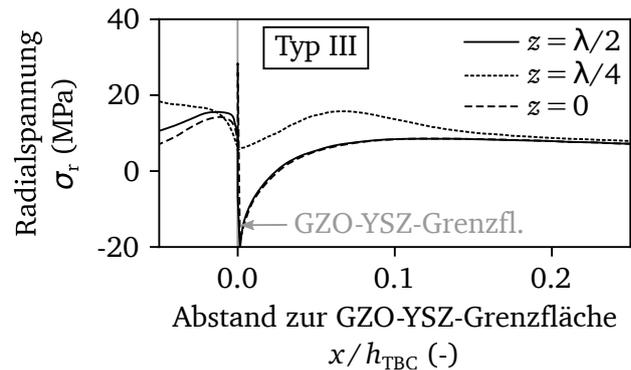
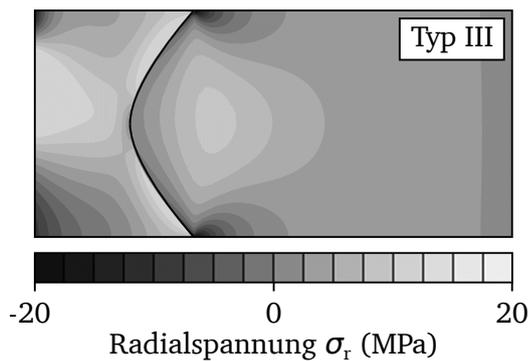


Abbildung 8.15: Entwicklung der Radialspannungen an der interkeramischen Grenzfläche für die Konfiguration Typ III mit $h_{\text{ox}} = 10 \mu\text{m}$.

8.2.4 Einfluss des Schichtdickenverhältnisses GZO zu YSZ

Aus Abbildung 8.13 ist ersichtlich, dass die höchsten Zugspannungen in den Randbereichen und speziell in der Ebene $z = \lambda/2$ auftreten, weshalb der Einfluss einer Variation der Schichtdicken von GZO und YSZ an dieser Stelle näher untersucht werden soll. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt auf Basis der Grenzflächenanordnung Typ I. Besonders interessant sind die maximalen Beanspruchungen der YSZ-Schicht direkt an der Grenzfläche und innerhalb der GZO-Lage im Nachlauf des Materialübergangs (vgl. Abbildung 8.13). Die Auswirkungen der Schichtdickenvariation von YSZ und GZO auf die Maximalspannungen an diesen Positionen sind in Abbildung 8.16 veranschaulicht. Zur Erinnerung: Die standardmäßig untersuchte Schichtarchitektur ist mit $h_{\text{GZO}}/h_{\text{YSZ}} = 4$ und $h_{\text{YSZ}}/h_{\text{TBC}} = 0.2$ gegeben.

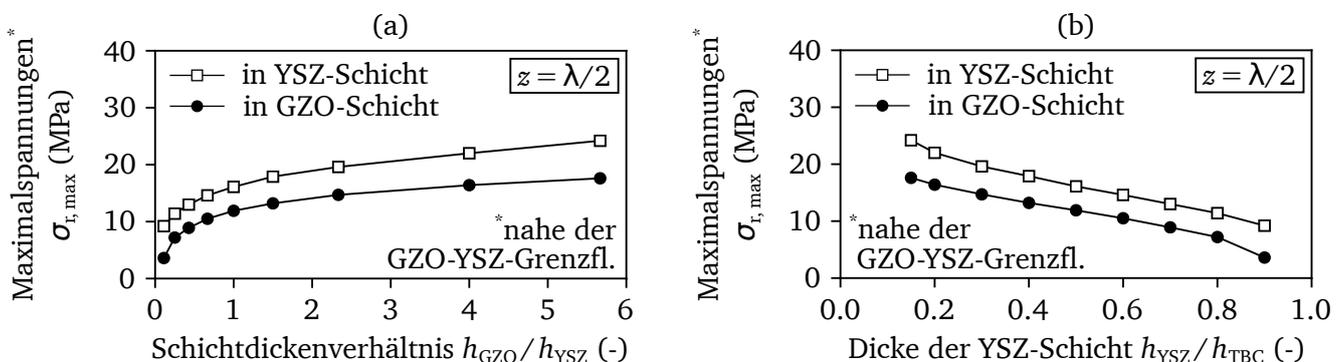


Abbildung 8.16: Maximale Zugbeanspruchungen in GZO und YSZ in unmittelbarer Umgebung der interkeramischen Grenzfläche als Funktion (a) des Schichtdickenverhältnisses und (b) der YSZ-Dicke.

Wie erwartet, führt die Verringerung der YSZ-Dicke zu einer stärkeren Interaktion mit dem oxidwachstumsinduzierten Spannungsfeld und hebt das Zugspannungsniveau an der interkeramischen Grenzfläche leicht an. Mit der Entfernung vom YSZ-TGO-Übergang geht wiederum eine Entlastung einher.

Entsprechend den Ausführungen aus Kapitel 2.2.2 macht eine Verringerung der GZO-Lage unter Beibehaltung der Gesamtdicke der Multilagen-TBC allein aus ökonomischen Gründen Sinn. Dazu kommt die aus bruchmechanischer Sicht hilfreiche Absenkung potentiell versagensfördernder Spannungen um die GZO-YSZ-Grenzfläche. Allerdings muss beim TBC-Design selbstverständlich auch die thermale Komponente in Betracht gezogen werden. Dennoch geben die Analysen einen Einblick, welche Parameter für eine Optimierung vorhanden sind und wie hoch Nutzen und Auf-

wand einzuschätzen sind. Abschließend dazu ein Beispiel: Verdoppelt man die YSZ-Schicht auf $h_{\text{YSZ}}/h_{\text{TBC}} = 0.4$, gleichbedeutend mit $h_{\text{GZO}}/h_{\text{YSZ}} = 1.5$, verringert das die Maximalbeanspruchung um knapp 20% gegenüber dem Standardfall. Bei $h_{\text{YSZ}}/h_{\text{TBC}} = 0.7$ kommen weitere 20% hinzu.

8.2.5 Einfluss der Grenzflächenrauheit

Die Auswirkungen der Grenzflächenprofilierung am Übergang vom keramischen zum metallischen Werkstoffverbund auf die Spannungsverteilung in der TBC, sowie deren Lebensdauer sind in zahlreichen analytischen, numerischen und experimentellen Studien eingehend untersucht worden, z. B. [54, 62, 119, 121, 224, 225, 228, 229]. Eine Gegenüberstellung der beispielhaft gelisteten Publikationen liefert im Kern die Erkenntnis, dass die konkrete Beanspruchungssituation immer im Zusammenhang mit der übergeordneten Bauteilgeometrie, dem angenommenen Verhalten der gepaarten Werkstoffe und nicht zuletzt mit den äußeren Belastungen – thermal wie mechanisch – gesehen werden muss. Setzt man diese Randbedingungen in einer Parameterstudie als konstant voraus, ist der lokale Spannungszustand hauptsächlich von der Rauheit der Grenzfläche bestimmt und die Ergebnisse lassen die Ableitung einer systemspezifischen Allgemeingültigkeit zu.

Für eine idealisierte Grenzfläche, dargestellt zum Beispiel über ein sinusförmiges Profil, ist mit dem Verhältnis der Amplitude A zur Wellenlänge λ ein dimensionsloser, die Rauheit beschreibender Parameter R definiert [54]:

$$R = \frac{A}{\lambda}. \quad (67)$$

Im Folgenden wird diskutiert, inwiefern sich das Spannungsniveau in der TBC durch eine Anpassung der Grenzflächenprofilierungen ändert. Dazu werden, wie Abbildung 8.17 darlegt, die Amplituden der sinusförmigen Profile getrennt voneinander moduliert, während die Wellenlänge unverändert bleibt. (Hinweis: In der linken Grafik wird aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Darstellung der TGO verzichtet. Im FE-Modell wird sie aber berücksichtigt.)

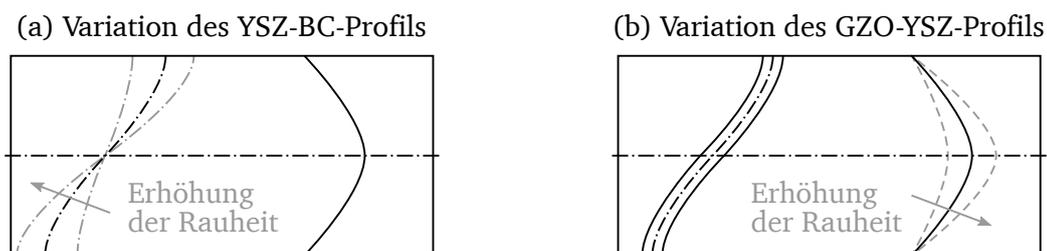


Abbildung 8.17: Variation der Rauheit an den Grenzflächen durch Amplitudenmodulation der sinusförmigen Profile.

Der Variationsbereich erstreckt sich von $R = 1/8$ (geringe Rauheit) bis $R = 1/4$ (hohe Rauheit). Der Standardfall ist wie in den vorangegangenen Abschnitten über $A = 25 \mu\text{m}$ und $\lambda = 150 \mu\text{m}$ definiert. Bei der Variation der YSZ-BC-Grenzfläche, gekennzeichnet über R_{YB} , bleibt die Rauheit der interkeramischen Grenzfläche konstant und entspricht mit $R_{\text{GY}} = 1/6$ der Standardkonfiguration. Analog wird bei der Modulation des GZO-YSZ-Profiles verfahren.

Wie Abbildung 8.18 veranschaulicht, sorgt die Erhöhung der Rauheit am ursprünglichen Bi-Materialübergang von BC zu YSZ dafür, dass sich die TBC-seitige Druckspannung in der Ebene $z = \lambda/2$ verstärkt.

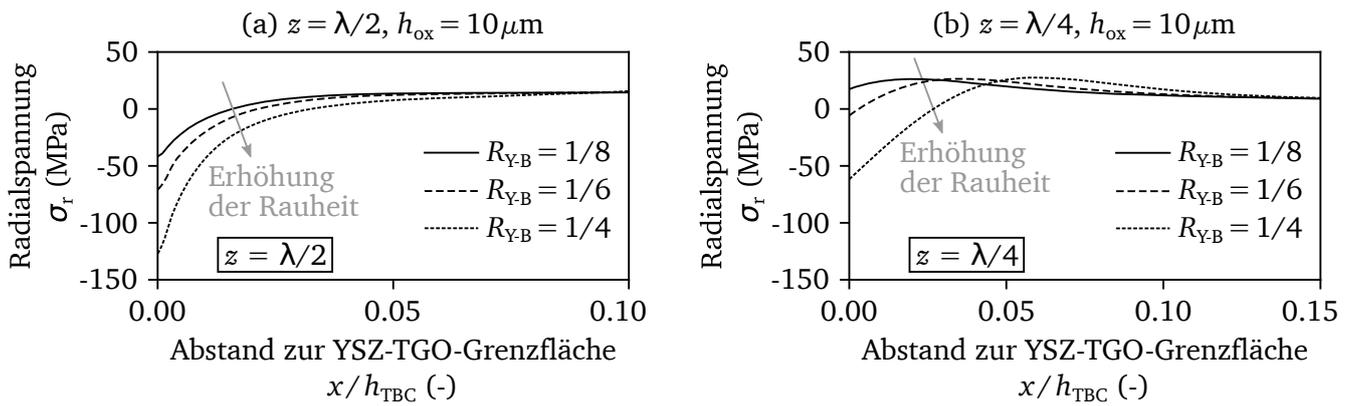


Abbildung 8.18: Entwicklung der radialen Spannungen an der YSZ-BC-Grenzfläche in Abhängigkeit der Rauheitsamplitude ausgewertet in den Ebenen (a) $z = \lambda/2$ und (b) $z = \lambda/4$ mit $h_{\text{ox}} = 10 \mu\text{m}$.

In der Ebene $z = \lambda/4$ ist unmittelbar an der Grenzfläche eine Transition vom Zug- in den Druckbereich zu erkennen. Daraus darf aber keinesfalls geschlossen werden, dass die gesamte Grenzfläche durch die Erhöhung der Rauheit von einer Zugentlastung profitiert. Das Gegenteil ist der Fall, wie die flächig aufgelöste Spannungsverteilung in Abbildung 8.19 deutlich macht. So wandert der Zugspannungsbereich in Richtung der Rauheitsprofilspitze und konzentriert dabei die räumliche Ausdehnung der höchstbeanspruchten Zone einhergehend mit einem Anstieg des Absolutwerts.

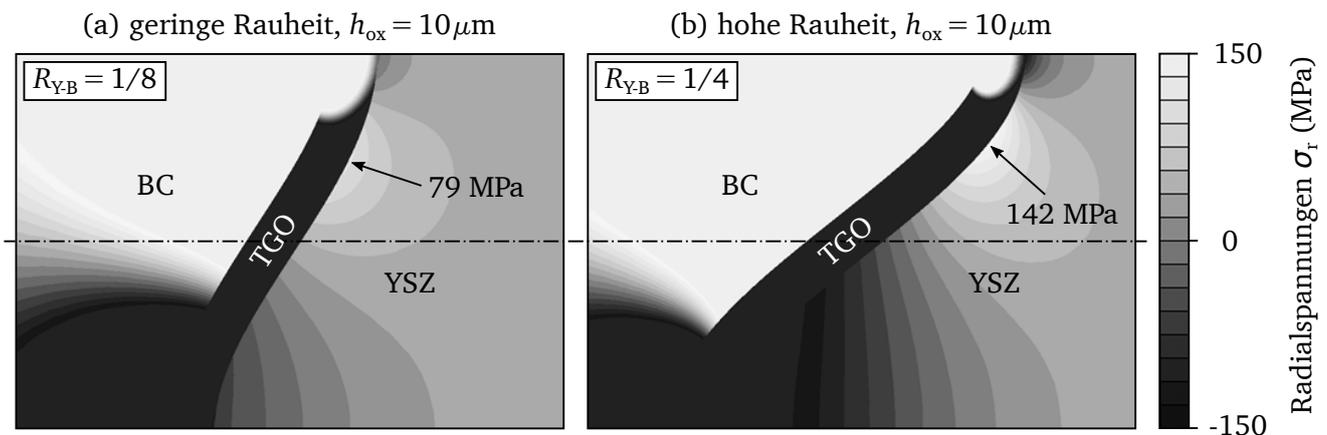


Abbildung 8.19: Vergleich der Radialspannungsverteilung um die YSZ-BC-Grenzfläche und Lokalisation der höchsten Zugbeanspruchung auf Seiten der TBC für (a) geringe ($R_{Y-B} = 1/8$) und (b) hohe Rauheit ($R_{Y-B} = 1/4$) mit $h_{\text{ox}} = 10 \mu\text{m}$.

Abbildung 8.18 (b) belegt zudem, dass die Rauheit der originären YSZ-BC-Grenzfläche die *out-of-plane* Spannungssituation an der interkeramischen Grenzfläche nicht wesentlich beeinflusst, da sich die Radialspannungen mit fortschreitender Entfernung von der TGO abbauen und nach einer mittleren Distanz von $x/h_{\text{TBC}} \approx 0.15$ (entspricht $75 \mu\text{m}$) ein vergleichbares Niveau erreichen. Zur Erinnerung: Die mittlere Dicke der YSZ-Schicht liegt bei $100 \mu\text{m}$.

Ein Blick auf die Entwicklung der Radialspannungen um den Materialübergang GZO-YSZ in Abbildung 8.20 veranschaulicht, dass bei allen drei Rauheiten das Spannungsniveau bis kurz vor der interkeramischen Grenzfläche ähnlich ist. Erst unmittelbar vor dem Übergang ($-0.05 \leq x/h_{\text{TBC}} < 0$) zeigt sich der lokale Einfluss der Rauheit. An der Grenzfläche selbst ist die lokale Zugbeanspruchung der TBC im Falle hoher Rauheit ($R_{G-Y} = 1/4$) etwas mehr als doppelt so hoch wie bei der flachen Profilierung ($R_{G-Y} = 1/8$). Die Auswirkungen auf Seiten der GZO ($x/h_{\text{TBC}} > 0$) sind vor allem dadurch gekennzeich-

net, dass die Spannungsüberhöhung im Nachlauf besonders im stark belasteten Randbereich ($z = \lambda/2$) mit zunehmender Rauheit weiter in die GZO-Lage hineingetragen wird, ohne das Niveau stark zu verändern. Damit geht eine gewisse „Entschärfung“ der grenzflächennahen Spannungsgradienten einher. In der Ebene $z = \lambda/4$ bleibt die Beanspruchung direkt an der Grenzfläche nahezu unverändert.

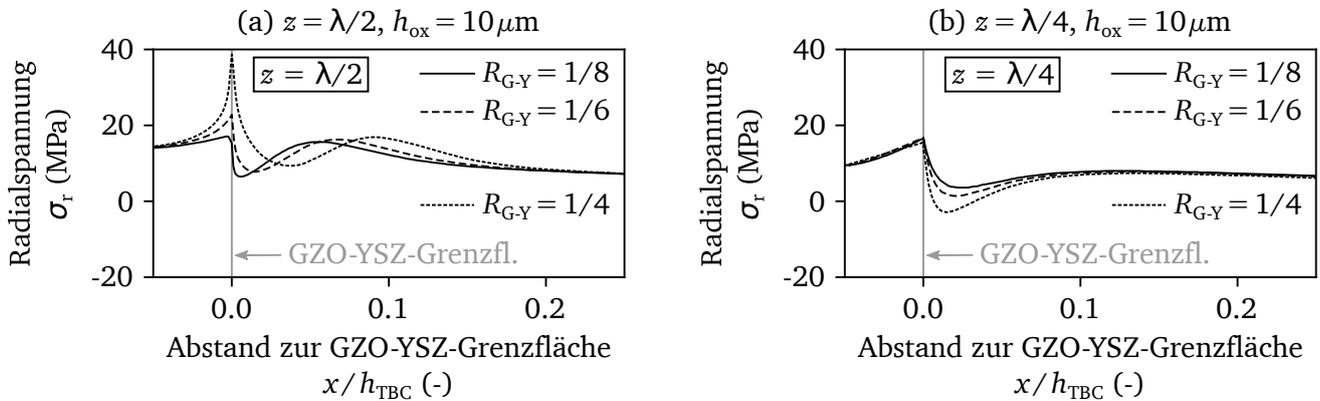


Abbildung 8.20: Entwicklung der radialen Spannungen an der GZO-YSZ-Grenzfläche in Abhängigkeit der Rauheitsamplitude ausgewertet in den Ebenen (a) $z = \lambda/2$ und (b) $z = \lambda/4$ mit $h_{ox} = 10 \mu\text{m}$.

In Ergänzung zu den vorangegangenen Grafiken und Erläuterungen stellt Abbildung 8.21 (a) die Spannungen, denen die TBC an der YSZ-TGO-Grenzfläche unterliegt, für alle drei Ebenen und die fünf untersuchten Rauheitsprofile gegenüber. Wie zuvor dargelegt, ist eine höhere Rauheit an dieser Stelle nicht mit einer globalen Entlastung gleichzusetzen ist (vgl. Abbildung 8.19).

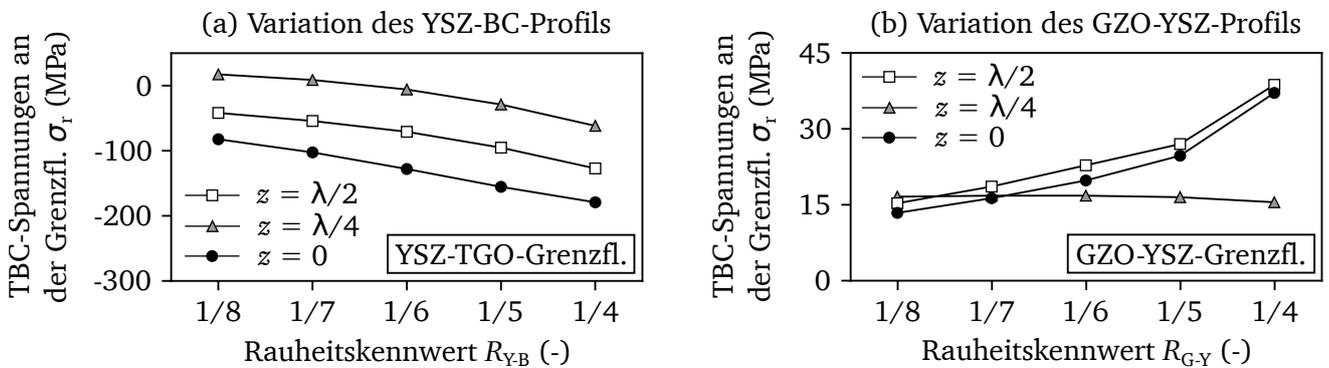


Abbildung 8.21: Out-of-plane Grenzflächenspannungen in der TBC als Funktion der Rauheitsamplitude am (a) YSZ-TGO- und (b) GZO-YSZ-Übergang nach Erreichen von $h_{ox} = 10 \mu\text{m}$.

Abbildung 8.21 (b) verdeutlicht, dass mit der Vergrößerung der Rauheit von $R_{G-Y} = 1/5 \rightarrow 1/4$ die lokale Belastung an den Randbereichen der GZO-YSZ-Grenzfläche um den gleichen Betrag ansteigt wie bei der Erhöhung von $R_{G-Y} = 1/8 \rightarrow 1/5$.

Die Analysen zeigen, dass die Gestaltung beider Bi-Materialübergänge eine wesentliche Rolle bei der Bewertung der lokalen Beanspruchungen im Multilagen-Wärmedämmschichtsystem einnimmt. Für den Design- und Auslegungsprozess ergibt sich hieraus die Herausforderung, zwischen einer haftungserhaltenden Rauheit und einer beanspruchungsmindernden Profilierung zu optimieren.

8.3 Schädigungsanalyse unter Berücksichtigung des temperatur-, zeit und spannungsabhängigen Materialverhaltens im Werkstoffverbund

Die Bewertung der Strukturintegrität der Multilagen-TBCs schließt mit einer Schädigungsanalyse am Beispiel des Systems GZO-A (LP) / YSZ (LP) ab. Diese Porositätskombination der beiden Wärmedämmschichten entspricht derjenigen, bei der BAKAN ET AL. [97] die in Kapitel 3.1 erläuterte und mit Abbildung 3.2 veranschaulichte Delaminationsverschiebung an die GZO-YSZ-Grenzfläche beobachten. Die Untersuchung erfolgt unter Berücksichtigung des in den Kapiteln 5 und 6 hergeleiteten temperatur-, zeit- und spannungsabhängigen Werkstoffverhaltens der Verbundmaterialien. Sie schließt das kontinuierliche Wachstum der TGO und das stetige Sintern von GZO und YSZ unter dem Einfluss der Maximaltemperatur genauso ein, wie das Kriechverhalten der Verbundwerkstoffe und das plastische Verformungsvermögen der Haftvermittlerschicht und des Oxids.

8.3.1 Lastfall und Implementierung des Risswachstums

Die FE-gestützte Bewertung basiert auf dem in Abbildung 8.22 gezeigten thermischen Lastfall. Dieser ist angelehnt an den Temperaturverlauf der isothermen Sinter- und Oxidationsversuche, vgl. Abbildung 5.9.

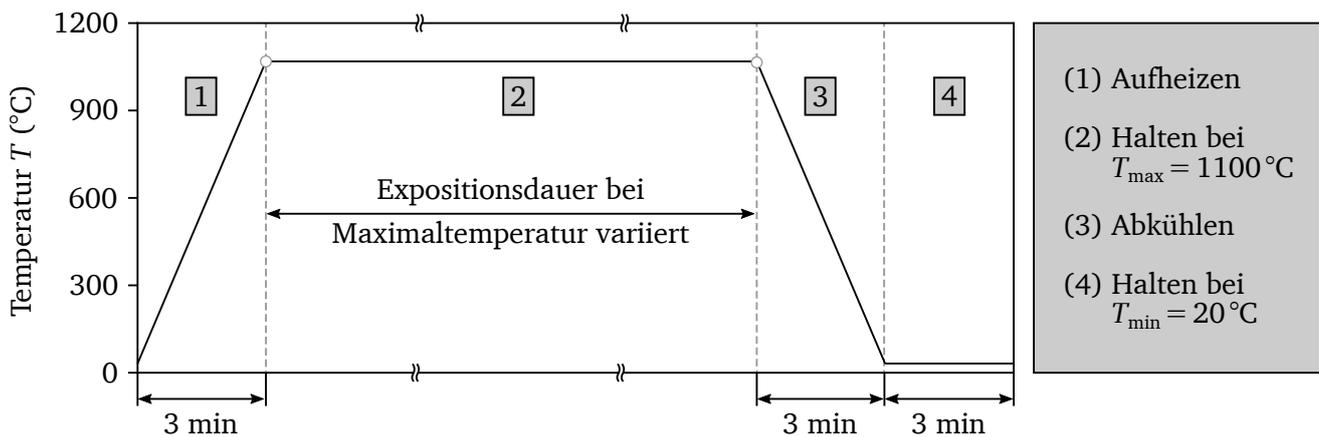


Abbildung 8.22: Für die Schädigungsanalyse verwendeter Temperaturzyklus.

Der Zyklus besteht aus vier Phasen: (1) dem Aufheizvorgang von Raumtemperatur ($T_{\min} = 20^\circ\text{C}$) auf Maximaltemperatur $T_{\max} = 1100^\circ\text{C}$ innerhalb von drei Minuten; (2) einer Haltephase bei T_{\max} , deren Dauer im Rahmen der Analyse variiert wird; (3) dem dreiminütigen Abkühlvorgang von T_{\max} auf T_{\min} und (4) einer Haltephase von drei Minuten bei Raumtemperatur. Oxidation und Sintern finden während der isothermen Haltephase (Phase 2) statt. Kriechprozesse sind in den Phasen 1-3 aktiv.

Die vierte Phase des Zyklus dient ausschließlich der Rissfortschrittsbewertung. In ihr sind sämtliche thermisch aktivierten Prozesse beendet. Ausgehend von einem initialen Anriss $a_0 = 0.5\mu\text{m}$, der von Beginn an vorhanden ist, wird der Riss in Phase 4 um das Inkrement $\Delta a = 1\mu\text{m}$ vergrößert (Abbildung 8.23). Dies geschieht durch Lösen der Kontaktbedingungen an den betreffenden Knoten des FE-Netzes. Die hierbei freigesetzte Energie ergibt sich aus der Differenz der totalen elastischen Dehnungsenergie $\Delta\Omega_{\text{tot}}$ zwischen dem Beginn und dem Ende der T_{\min} -Haltephase. Bezogen auf die neu gebildete Rissfläche ΔA_a stellt sie die Triebkraft zum Rissfortschritt G dar:

$$G = \frac{\Delta\Omega_{\text{tot}}}{\Delta A_a}. \quad (68)$$

Das verwendete Fortschrittsinkrement orientiert sich an den im Abschnitt 7.4.2 hergeleiteten zyklischen Risswachstumsraten für die Delamination in YSZ- und GZO-Schichten. Es bildet einen Kompromiss zwischen den ermittelten Werten (YSZ: $da/dN = 0.65 \mu\text{m}/\text{Zyklus}$, GZO: $da/dN = 0.75 \mu\text{m}/\text{Zyklus}$) und dem verwendeten FE-Netz mit dessen minimaler Auflösung von $0.5 \mu\text{m}$.



Abbildung 8.23: Rissfortschritt während der Haltephase bei Raumtemperatur ausgehend von einem initialen Grenzflächenriss.

Nach erfolgtem Rissfortschritt in Phase 4 wird der Riss der Länge $a_0 + \Delta a$ als neuer Initialriss a'_0 verwendet und die Analyse mit den ursprünglichen Ausgangszuständen der Werkstoffe und dem gleichen Temperaturzyklus wiederholt. Die neu gebildete Risslänge ist mit $a = a'_0 + \Delta a$ gegeben. Aus der Anzahl der Wiederholungen $n = 20$ ergibt sich die Gesamtrisslänge, bis zu der das Wachstum evaluiert wird, gemäß Gleichung (69) zu $a = 19.5 \mu\text{m}$.

$$a = a_0 + (n - 1)\Delta a \quad (69)$$

8.3.2 Gegenüberstellung potentieller Schädigungslokalisationen

Ein Vergleich potentieller Schädigungsorte an den beiden relevanten Materialübergängen YSZ-TGO und GZO-YSZ gibt Aufschluss darüber, an welcher Stelle ein Anriss definierter Länge die größte Energie beim Fortschritt freisetzt. In dieser beispielhaften Analyse werden vier mögliche Startpositionen separat untersucht. Gemäß Abbildung 8.24 befinden sich die Anrisse an den Bergen und Tälern der Rauheitsprofile. Ausgehend von den Rändern folgt der Riss der jeweiligen Grenzfläche. Aufgrund ihrer Positionierung an den Bi-Materialübergängen ist davon auszugehen, dass die Risspitzen in allen Fällen einer *Mixed-Mode*-Beanspruchung unterliegen.

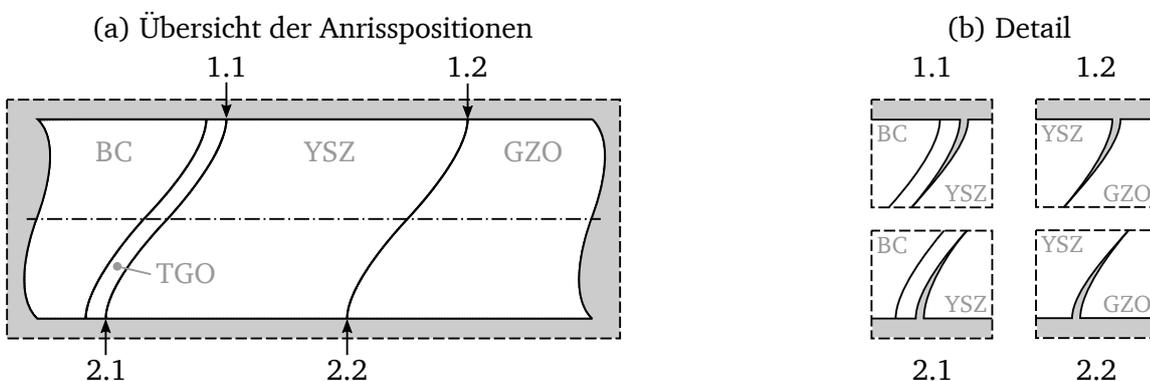


Abbildung 8.24: Lokalisation der Initialrisse an den Bi-Materialübergängen YSZ-TGO und GZO-YSZ. Die Pfeile markieren Position und Fortschrittsrichtung des Anrisses entlang der Grenzfläche.

Abbildung 8.25 stellt das Rissfortschrittsverhalten an der YSZ-TGO-Grenzfläche für verschiedene Hochtemperaturexpositionsauern gegenüber. Die berechneten Energiefreisetzungsrate G sind auf die in [64] und [99] dokumentierten kritischen Energiefreisetzungsrate G_c bezogen. Neben dem intrinsischen Widerstand gegen Delaminationsrissausbreitung der Schichtsysteme im Ausgangszustand geben die Autoren G_c -Werte für gesinterte TBCs als Funktion der TGO-Dicke an. Durch Umrechnung der TGO-Dicke in äquivalente Haltedauern bei $T_{\max} = 1100^\circ\text{C}$ mit den Gleichungen (38) und (39), sowie den Konstanten aus Abbildung 5.11 ergeben sich die zur Normierung benötigten kritischen Energiefreisetzungsrate. Fehlende Datenpunkte werden mit den vorhandenen Stützstellen linear interpoliert. Tabelle 8.1 fasst die verwendeten Bezugswerte für beide analysierten Grenzflächen zusammen.

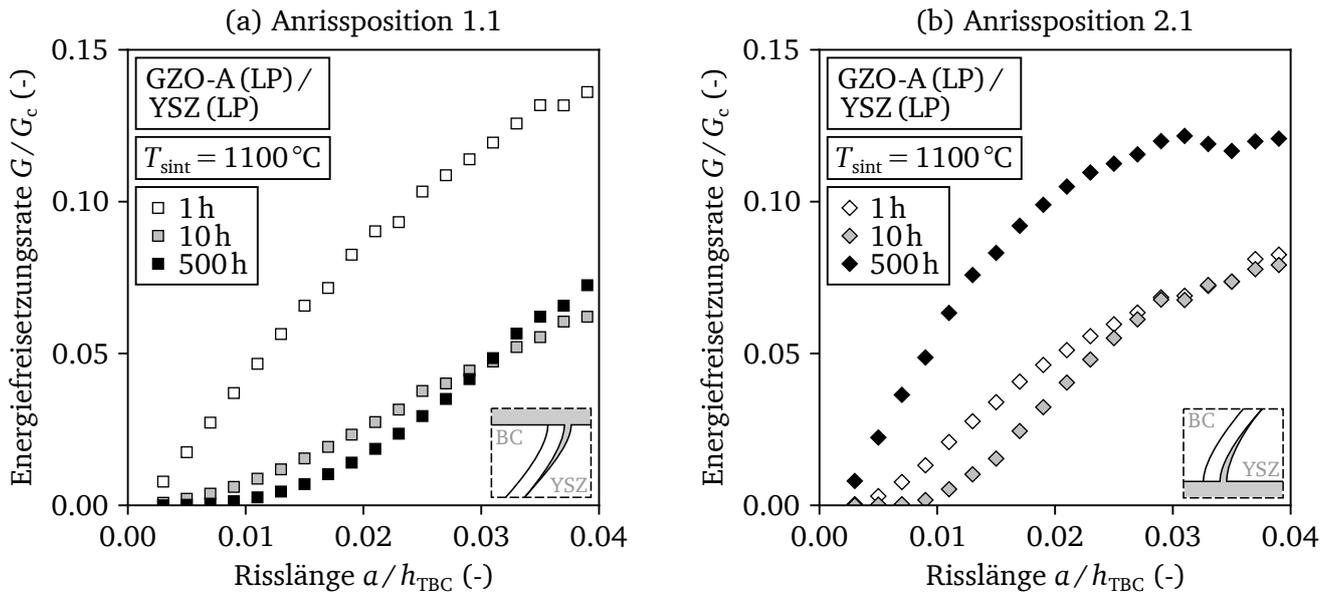


Abbildung 8.25: Energiefreisetzungsrate für ein Risswachstum entlang der YSZ-TGO-Grenzfläche an (a) Anrissposition 1.1 und (b) Anrissposition 2.1 als Funktion der Expositionsdauer bei $T_{\max} = 1100^\circ\text{C}$.

Erwartungsgemäß sinkt die in Abbildung 8.25 (a) gezeigte Energiefreisetzungsrate für die Anrissposition 1.1 mit zunehmender Auslagerungsdauer ab. Der Grund hierfür ist die wachsende Oxidschicht und die allmähliche Abnahme der radialen Zugspannungen an der Rauheitsspitze, vgl. Abbildung 8.4 (b). Im Gegenzug sorgt die Abnahme der Druckspannungen im Rauheitstal für einen Anstieg der Triebkraft zum Rissfortschritt an der Anrissposition 2.1, siehe Abbildung 8.25 (b).

Tabelle 8.1: Kritische Energiefreisetzungsrate G_c für Delamination [64, 99]

| Grenzfläche | Expositionsdauer bei 1100°C | | | |
|-------------|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 1 h | 10 h | 100 h | 500 h |
| YSZ-TGO | 151J/m^2 | 151J/m^2 | 151J/m^2 | 100J/m^2 |
| GZO-YSZ | 94J/m^2 | 94J/m^2 | 60J/m^2 | 36J/m^2 |

Der Gegenüberstellung der Anrisspositionen 1.2 und 2.2 an der GZO-YSZ-Grenzfläche in Abbildung 8.26 ist zu entnehmen, dass der Verlauf der Energiefreisetzungsrate an beiden Lokalisationen vergleichbar ist und mit der Expositionsdauer anwächst. Startrisse an diesen Positionen besitzen demnach ein ähnliches Schädigungspotential, welches mit zunehmendem Sinterereinfluss steigt.

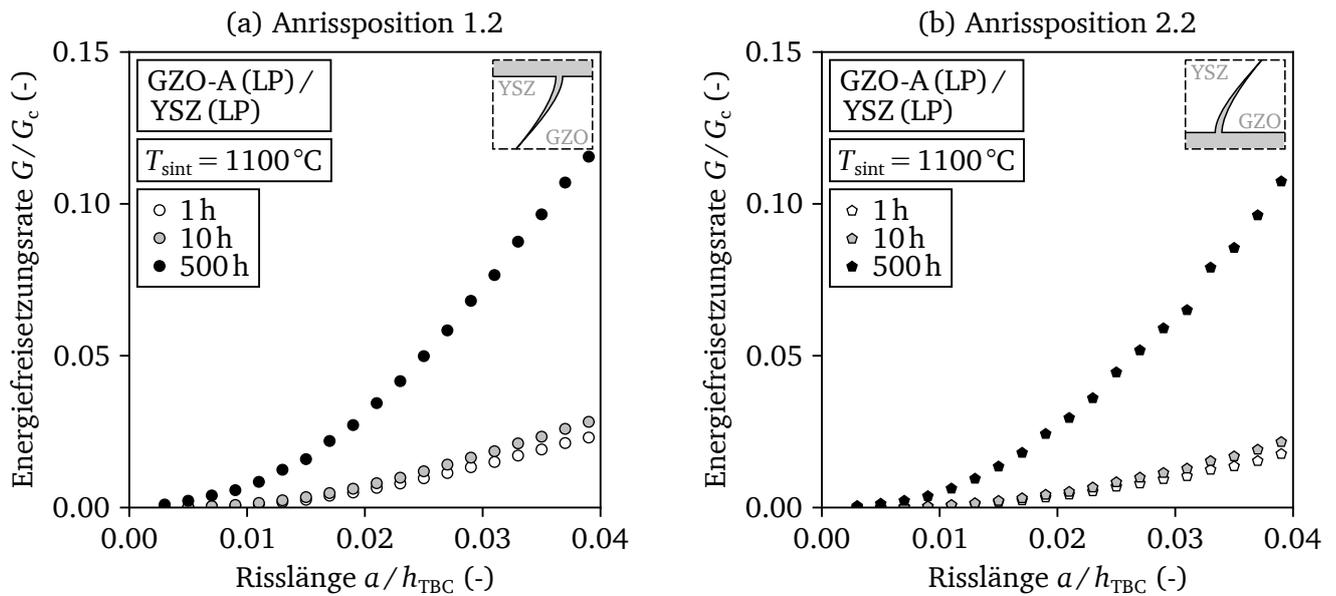


Abbildung 8.26: Energiefreisetzungsraten für ein Risswachstum entlang der GZO-YSZ-Grenzfläche an (a) Anrissposition 1.2 und (b) Anrissposition 2.2 als Funktion der Expositionsdauer bei $T_{\max} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

8.3.3 Transition des potentiellen Versagensortes

Aus den zuvor dargelegten Ergebnissen lässt sich der Schluss ziehen, dass ein Wechsel des Ortes, von dem ein vorhandener Grenzflächenanriss eine nachhaltige Schädigung der Multilagen-TBC hervorrufen kann, mit steigender Expositionsdauer wahrscheinlicher wird. Abbildung 8.27 verdeutlicht diesen Transitionsmechanismus durch den Vergleich der Anrissposition 1.1 am YSZ-TGO-Übergang mit der Anrissposition 1.2 an der GZO-YSZ-Grenzfläche. Während zu Beginn der Auslagerung die höchsten Energiefreisetzungsraten für einen YSZ-TGO-Riss feststellbar sind, verringert sich die Triebkraft mit der Auslagerungszeit sukzessive und steigt sogleich für den GZO-YSZ-Riss an.

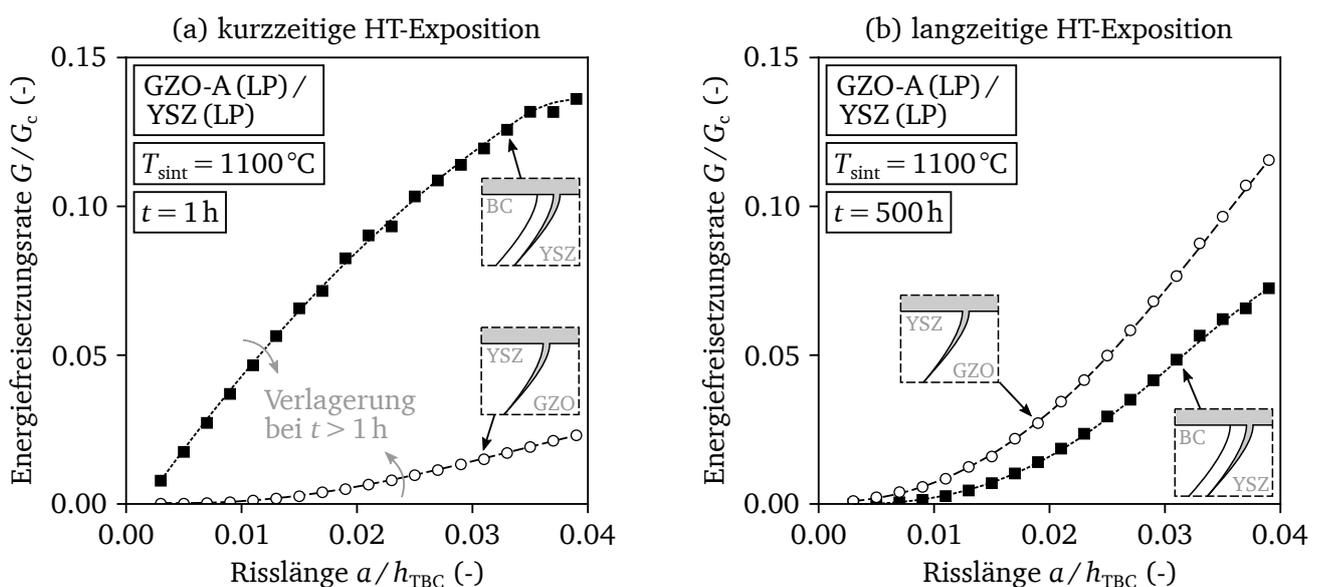


Abbildung 8.27: Gegenüberstellung des Rissausbreitungsverhaltens an den Positionen 1.1 (YSZ-TGO) und 1.2 (GZO-YSZ) bei (a) kurzzeitiger und (b) langzeitiger Hochtemperaturexposition.

Gemäß Abbildung 8.28 ist der Zeitpunkt der Transition von der Anrisslänge beeinflusst. Für kurze Anrisse findet sie im Bereich 30–70 h statt. Bei längeren Anrissen ist die GZO-YSZ-Grenzfläche bereits nach etwa 50 h bei 1100 °C als schädigungsrelevanter einzustufen.

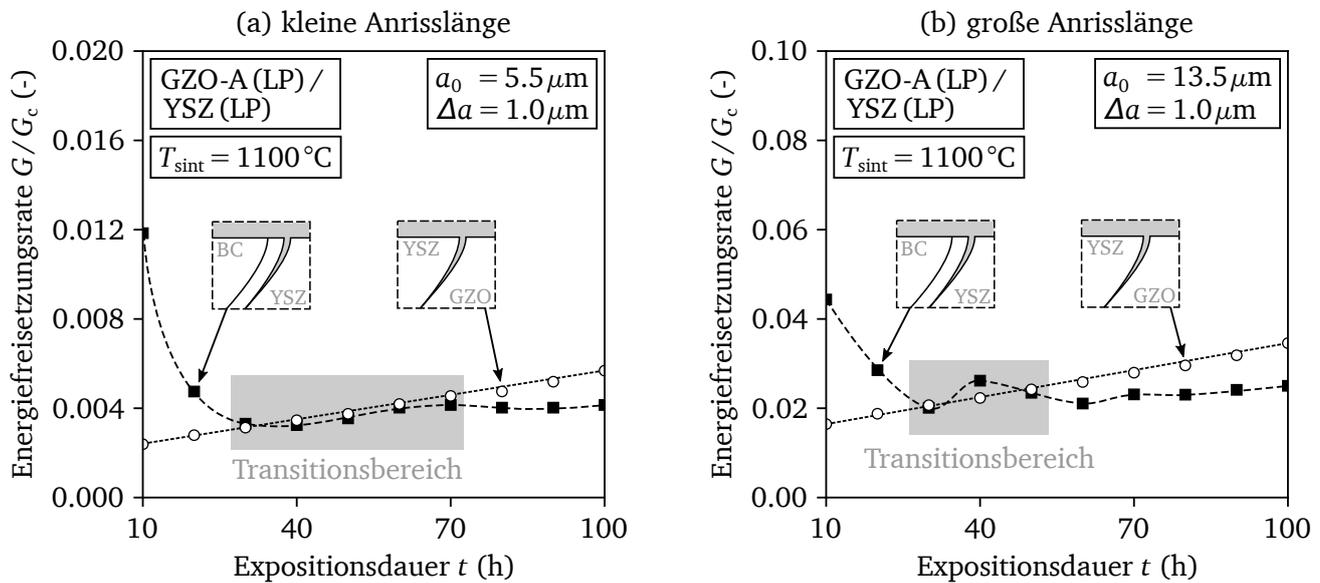


Abbildung 8.28: Identifizierung des Umschlags der potentiell kritischsten Schädigungslokalisierung für (a) kleine und (b) große Anrisslängen.

8.4 Kapitelzusammenfassung

Mit diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der umfangreichen Werkstoffanalysen und Modellbildungen in Beanspruchungs- und Schädigungsbewertungen zusammengeführt. Aus der linear-elastischen FE-Untersuchung verschiedener Schichtsysteme konnte der Einfluss der keramischen Materialpaarungen auf die Entwicklung der lokalen Spannungssituation bewertet werden. Schichtdickenvariationen und Analysen zur Phasenverschiebung der Bi-Materialgrenzflächen YSZ-TGO und GZO-YSZ liefern einen Einblick, welchen Effekt eine Anpassung der TBC-Architektur mit sich bringt. Aus diesen Ergebnissen ließen sich Empfehlungen für das Design der Schichtsysteme ableiten. Bei der darauf aufbauenden Schädigungsuntersuchung fanden mit der Oxidation, dem Sintern und dem Kriechen die thermisch aktivierten Prozesse Berücksichtigung, die die effektive Beanspruchung des Werkstoffverbunds maßgeblich beeinflussen.

Anhand einer Parameterstudie, die den Rissfortschritt an verschiedenen Anrisspositionen am Bi-Materialübergang YSZ-TGO und der GZO-YSZ-Grenzfläche bewertet, konnte gezeigt werden, dass ein Umschlag des schädigungsrelevanten Bereichs an den GZO-YSZ-Übergang umso wahrscheinlicher wird, je länger die Hochtemperaturexposition der TBC andauert. Der Zeitpunkt, ab dem der Wechsel der Schädigungslokalisierung abgeschlossen ist, ist von der Ausgangslänge des Defekts abhängig und verkürzt sich für große Anrisse.

Die Ergebnisse der Schädigungsevaluation zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus der Spannungsanalyse abgeleiteten Erkenntnissen zu den Stellen höchster *out-of-plane* Beanspruchungen im keramischen Werkstoffverbund. Die Strukturintegritätsuntersuchung ist insofern als konsistent zu erachten. Zugleich ist das entwickelte Bewertungskonzept in der Lage, den beobachteten Mechanismus einer Transition der Schädigungslokalisierung in Multilagen-TBCs abhängig vom Sinterzustand quantitativ und bruchmechanisch fundiert zu beschreiben.

9 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Forschungsarbeit war es, ein tieferes Verständnis für das Potential und die Anwendungsgrenzen keramischer Multilagen-Wärmedämmschichten zu entwickeln. Derartige Systeme spielen eine Schlüsselrolle beim übergeordneten Bestreben nach emissionsarmen und im Wirkungsgrad gesteigerten Luftfahrtantrieben und stationären Gasturbinen. Im Fokus der Untersuchungen stand das Hochtemperaturverhalten des komplexen Werkstoffverbunds und der beobachtete und bisweilen nicht verstandene Mechanismus eines Ortwechsels des Versagens in Multilagen-Wärmedämmschichten abhängig von deren Mikrostruktur und der Art und Weise der Hochtemperaturexposition. Die Motivation zu dieser Arbeit begründete sich darin, die Verbundsysteme hinsichtlich der in ihnen stattfindenden thermisch aktivierten Prozesse zu charakterisieren und deren Relevanz auf das Schädigungsverhalten zu bewerten, um den Mechanismus der Versagenstransition bruchmechanisch zu evaluieren und auf Einflussfaktoren zu untersuchen. Hierzu wurde ein übergeordnetes Konzept zur Bewertung der Strukturintegrität entwickelt, welches dem Anwender (1) einen Ablaufplan zur systematischen Charakterisierung des Werkstoffverbunds sowie (2) eine gezielte und auf den Beanspruchungsfall ausgerichtete Bewertung der Systeme ermöglicht.

Wie Abbildung 9.1 zusammenfasst, ging der Strukturintegritätsanalyse eine umfangreiche Ermittlung der makroskopischen und mikrostrukturellen Eigenschaften voraus. Die Beschreibung des Hochtemperaturverhaltens umfasste die Oxidation der Haftvermittlerschicht ebenso wie das Kriechvermögen der Verbundpartner. Den Schwerpunkt bildete die umfängliche Analyse der Defektstrukturen in gesinterten GZO- und YSZ-Wärmedämmschichten sowie die Bewertung des Einflusses verschiedener Ausgangsporositäten und intrinsischer Poren- und Rissnetzwerke auf das Sinterverhalten.

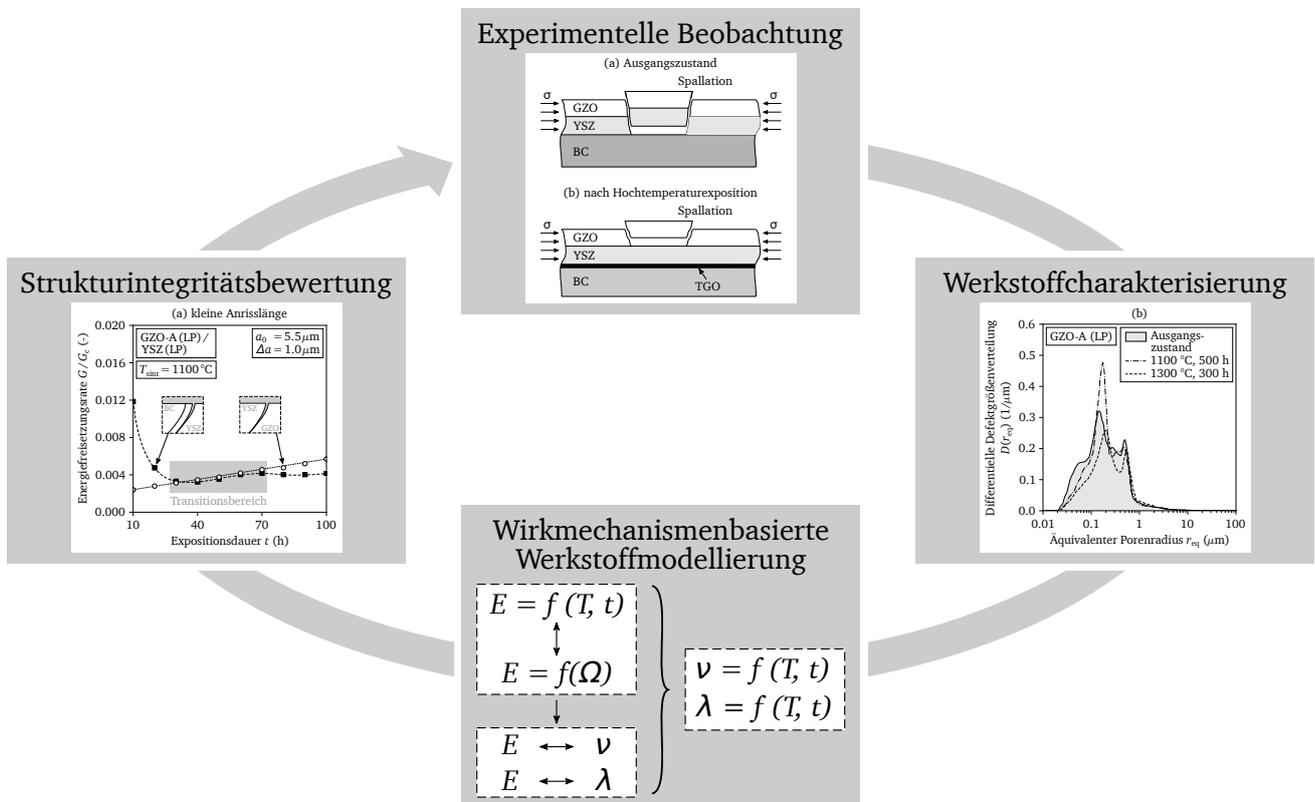


Abbildung 9.1: Zusammenfassende Darstellung des Inhalts der Forschungsarbeit.

Die Auswertungen zur Mikrostruktur lieferten wertvolle Hinweise für die Modellierung effektiver Eigenschaften der porösen keramischen Zweiphasensysteme und die bei der Modellbildung zu berücksichtigenden Defektnetzwerke. Mit diesen Informationen wurde ein wirkmechanismenbasiertes Mo-

dell erstellt, um eben jene Effektiveigenschaften temperatur- und zeitaufgelöst beschreiben zu können und einer bruchmechanischen Bewertung zugänglich zu machen. Der formulierte Ansatz basiert auf einer skalenübergreifenden Kopplung zwischen der Mikrostruktur der Wärmedämmschichten und der Schichtsteifigkeit auf der makroskopischen Ebene. Er entwickelt den effektiven Elastizitätsmodul unter Berücksichtigung eines beim freien (drucklosen) Festphasensinterns und hinreichend langen Auslagerungszeiten von Restporosität geprägten Zustands. Diagnostische Beziehungen, die die Steifigkeit mit der Querkontraktionszahl sowie der Wärmeleitfähigkeit der porösen Systeme koppeln, wurden erweitert und als prognostische Gleichungen zur Vorhersage der elastischen und thermalen Eigenschaften herangezogen. Die für jeden Modellierungsschritt durchgeführten Validierungen mit Literaturdaten belegen eine gute Vorhersagefähigkeit sowohl in der Zeit als auch für inter- und extrapolierte Temperaturen.

Mit Blick auf die Übertragbarkeit der in dieser Forschungsarbeit eingeführten Modellierungs- und Bewertungsstrategie ist festzuhalten, dass sie auf der Grundlage der Charakteristika plasmagespritzter Wärmedämmschichten entwickelt wurde. Durch eine systematische Analyse der Mikrostruktur im Ausgangszustand befindlicher und gesinterter Schichten wurden die intrinsischen Defekte identifiziert, deren Verteilung bestimmt und ihr Einfluss auf das makroskopische mechanische Werkstoffverhalten bewertet. Es konnte gezeigt werden, dass intralamellare Rissnetzwerke und nicht-aufgeschmolzene Partikel als erstes von sinterbedingten Schließeffekten betroffen sind. Größere Strukturen wie interlamellare Risse und Poren werden erst bei weitaus höheren Temperaturen und langen Expositionsdauern nennenswert und messbar beeinflusst. Für das weitere Vorgehen ergab sich daraus die Schlussfolgerung, besonders diese Defekte in den Fokus der Modellbildung zu stellen. Demnach ist eine direkte Übertragung des Konzepts auf kolumnar strukturierte Wärmedämmschichten nicht ohne Weiteres möglich. Vielmehr müssen die Modellierungsschritte angepasst werden, in denen das Defektnetzwerk auf intrinsische Schädigungsparameter und Kennwerte zur Quantifizierung der Rissdichte reduziert wird. Davon abgesehen lässt sich das übergeordnete Bewertungskonzept auf alle bekannten Wärmedämmschichtstrukturen anwenden.

Aufbauend auf dem Stand des Wissens über das Schädigungsverhalten in Bi-Materialien, besonders der Grenzflächendelamination, und den generierten Erkenntnissen zum Hochtemperaturverhalten wurden die experimentell untersuchten GZO-YSZ-Systeme analytisch bewertet. Hieraus ließen sich Kombinationen ableiten, die aus mechanischer Sicht günstige Paarungen darstellen, weil sie die geringsten Fehlpassungen hervorrufen und an der versagensrelevanten interkeramischen Grenzfläche am wenigsten belastet werden. Die auf analytischem Wege entwickelten Ergebnisse korrelierten sehr gut mit den Resultaten der linear-elastischen Finite-Element-basierten Untersuchungen über die Entwicklung lokaler Spannungen im Wärmedämmschichtverbund. Hierin wurden ergänzende Analysen zum Einfluss der Architektur und den Schichtdicken von GZO und YSZ vorgenommen und hinsichtlich ihres Effekts auf die Beanspruchungen senkrecht zur Schichtebene bewertet, da diese als für den zu untersuchenden Mechanismus der Delamination relevanter angesehen wurden. Die Auswertungen lieferten Hinweise darauf, dass im komplexen Zusammenspiel zwischen Oxidation, Sintern, Kriechprozessen sowie den thermischen und mechanischen Fehlpassungen mit zunehmender Hochtemperaturrexpositionsdauer ein Umschlag der höchstbeanspruchten Grenzfläche an den GZO-YSZ-Übergang stattfinden kann.

Mit der abschließenden Schädigungsanalyse, in der relevante Anrisspositionen an beiden Grenzflächen separat untersucht wurden, konnte ein Wechsel im Rissausbreitungsverhalten belegt werden. Die Parameterstudie bestätigte, dass ausgehend von einem vorhandenen Anriss am GZO-YSZ-Übergang ein stetiges Risswachstum möglich ist. Die Triebkraft zum Rissfortschritt wuchs an allen Anrisspositionen mit der Expositionsdauer an. Anders bei der YSZ-TGO-Grenzfläche: Hier wurde die zeitliche Entwicklung der Triebkraft von der Positionierung des Initialrisses beeinflusst. Daraus ließ sich schlussfolgern, dass Defekte an der GZO-YSZ-Grenzfläche umso relevanter für ein makroskopisches Risswachstum werden, je länger die Multilagen-Wärmedämmschichten unter dem Einfluss der Hochtemperatur stehen. Somit begründeten die numerischen Untersuchungen die in Experimenten beobachteten Verschiebungen der Versagenslokalisation. Wenngleich die Untersuchungen zur Schädigungsentwicklung am Beispiel eines Delaminationsversagens durchgeführt wurden, können mit dem vorgestellten Ansatz ebenso der Me-

chanismus der Segmentierung oder ein gekoppeltes Horizontal- und Vertikalrisswachstum, wie es in thermomechanisch beanspruchten Wärmedämmschichtsystemen zu beobachten ist, evaluiert werden.

Das in dieser Arbeit entwickelte Konzept zur Bewertung der Strukturintegrität keramischer Multilagen-Wärmedämmschichten und die daraus resultierenden Ergebnisse der analytischen und FE-basierten Evaluationen zum effektiven Beanspruchungszustand leisten einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Schädigungsentwicklung in hochtemperaturbelasteten keramisch-metallischen Verbundsystemen. Auf dessen Grundlage kann die Auslegung mehrlagiger Wärmedämmschichten zukünftig näher am Anwendungsfall orientiert erfolgen und das Potential dieser Systeme besser ausgenutzt werden. Zugleich liefert die wirkmechanismenbasierte und skalenübergreifende Modellbildung einen wichtigen Beitrag, um das komplexe Hochtemperaturverhalten keramischer Wärmedämmschichten in einer bruchmechanischen Bewertung temperatur- wie zeitaufgelöst zu implementieren. Aus Sicht des Autors sind die dargestellten Erkenntnisse und entwickelten Strategien sowohl für die praktische Anwendung als auch für den Grundlagenforschungsbereich von Bedeutung und stellen mit dieser bereichsübergreifenden Wirkung einen erheblichen Wissenszuwachs dar.



10 Ausblick

Das entwickelte Konzept zur Bewertung der Strukturintegrität keramischer Multilagen-Wärmedämmschichten wurde anhand plasmagespritzter Systeme bestehend aus der Kombination von Gadolinium-zirkonat (GZO) und Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) validiert. Obgleich einer generellen Übertragbarkeit auf andere potentiell infrage kommende Bi-Materialpaarungen von zum Beispiel Lanthanzirkonat und YSZ nichts im Wege steht, ist es ratsam, dies durch experimentelle Studien – vergleichbar zu den in dieser Arbeit vorgenommenen – und deren systematische Auswertung zu überprüfen.

Aktuelle Entwicklungen in der Forschung zielen darauf ab, neben Multilagen-Wärmedämmschichten auch die etablierten, aber bisweilen auf Temperaturen bis maximal 1200 °C beschränkten YSZ-Monolagensysteme durch eine Kombination von (1) gezielter Dotierung mit Seltenerd-Elementen, (2) anwendungsspezifisch optimierter Mikrostruktur und (3) die Verwendung alternativer Herstellungsverfahren wie dem Suspensions-Plasmaspritzen für Dauerbetriebstemperaturen von 1400 °C weiterzuentwickeln. Grundsätzlich ist das vorgestellte Konzept in der Lage, eine wirkmechanismenbasierte Bewertung solcher Systeme zu ermöglichen, sofern die aus dem intrinsischen Defektnetzwerk abgeleiteten Modellgrößen entsprechend der vorliegenden Mikrostruktur angepasst werden.

Mit der Steigerung der Anwendungstemperaturen geht die Herausforderung einher, Wärmedämmschichtsysteme zu entwickeln, die eine hinreichende Beständigkeit gegen Calcium-Magnesium-Aluminium-Silikate (CMAS) vorweisen. Infolge der hohen Temperaturen schmelzen im Luftmassenstrom befindliche CMAS-Partikel. Im Kontakt mit der Oberfläche der Wärmedämmschichten haften sie an und dringen teilweise in die poröse Mikrostruktur ein, wo sie offene Porositäten füllen und aufgrund der niedrigeren Temperaturen wieder erstarren. Hierdurch reduziert sich die Dehnungstoleranz signifikant und damit verbunden die Lebensdauer der Wärmedämmschichten. Auch in diesem Punkt schafft das erarbeitete Konzept die Möglichkeit zur Evaluierung des CMAS-induzierten Schädigungspotentials.

Im realen Belastungsfall unterliegen Wärmedämmschichtsysteme einem Temperaturgradienten, der sich zwischen der heißgasexponierten Oberfläche der keramischen Deckschicht und der luftgekühlten Innenseite des Grundwerkstoffs ausbildet. Zusätzlich variieren der Gradient und die absoluten Temperaturen mit dem Betriebszustand der Turbomaschine. Hier sollten weitere Forschungsarbeiten ansetzen und den Einfluss einer zyklischen Temperaturwechselbeanspruchung mit gradueller Temperaturverteilung auf den potentiellen Schädigungsort und dessen mögliche Transition als Funktion der thermischen Belastungshistorie untersuchen.

Die im Rahmen der Strukturintegritätsbewertung vorgenommene Analyse beschränkte sich auf die Betrachtung eines an den versagensrelevanten Grenzflächen orientierten Mikrorisswachstums. Ausgehend von als kritisch identifizierten Positionen wurde das Wachstum der Delaminationsrisse an vier Stellen separat untersucht. Die Mikrostruktur der Wärmedämmschichten weist eine Vielzahl intrinsischer Defekte auf, die miteinander interagieren. Sie nehmen Einfluss auf die Ausbildung der lokalen Spannungs-Dehnungssituation und damit auf die lokale Risspitzenbeanspruchung. Es ist deshalb anzuraten, die Analyse der Strukturintegrität um eine gekoppelte Rissfortschrittsbetrachtung zu ergänzen, in dem mehrere Anrisspositionen simultan untersucht werden und das lokale Risswachstum verglichen wird. Des Weiteren sollte die Bewertung neben der Grenzflächenschädigung um die kohäsive Delamination in den Wärmedämmschichten ergänzt werden. Zur Vollständigkeit gehört je nach Beanspruchungsfall auch die Betrachtung eines möglichen Segmentierungsversagens.

Insgesamt bietet der entwickelte Ansatz das Potential zu einem umfänglichen Lebensdauervorhersagemodell für Multilagen-Wärmedämmschichten komplettiert zu werden. Abbildung 10.1 skizziert eine mögliche Strategie. Basierend auf den in dieser Arbeit abgeleiteten Gesetzen über die Kinetik des Rissfortschritts (da/dN) in GZO- und YSZ-Schichten ist eine Erweiterung der Mikrorissanalyse zu makroskopischen Schädigungsuntersuchungen möglich. In Verbindung mit den Ergebnissen der bruchmecha-

nischen Experimente aus [64, 99] und einer Finite-Element-basierten Risswachstumsanalyse kann eine Abschätzung der theoretischen Lebensdauer ($G/G_c = 1 \rightarrow N_c$) erfolgen. Alle notwendigen Teilschritte wurden in dieser Arbeit vorgestellt. Am Beispiel eines quasistationär ablaufenden Hochtemperaturzyklus konnte die prinzipielle Umsetzbarkeit der numerisch gestützten Methoden verifiziert werden. Zwar wurde die Rissfortschrittsuntersuchung nur mit einer Wachstumsrate durchgeführt, sie kann aber in dieser Form auf eine Menge von Fortschrittsraten $(\Delta a/\Delta N)_{i>1}$ ausgedehnt werden.

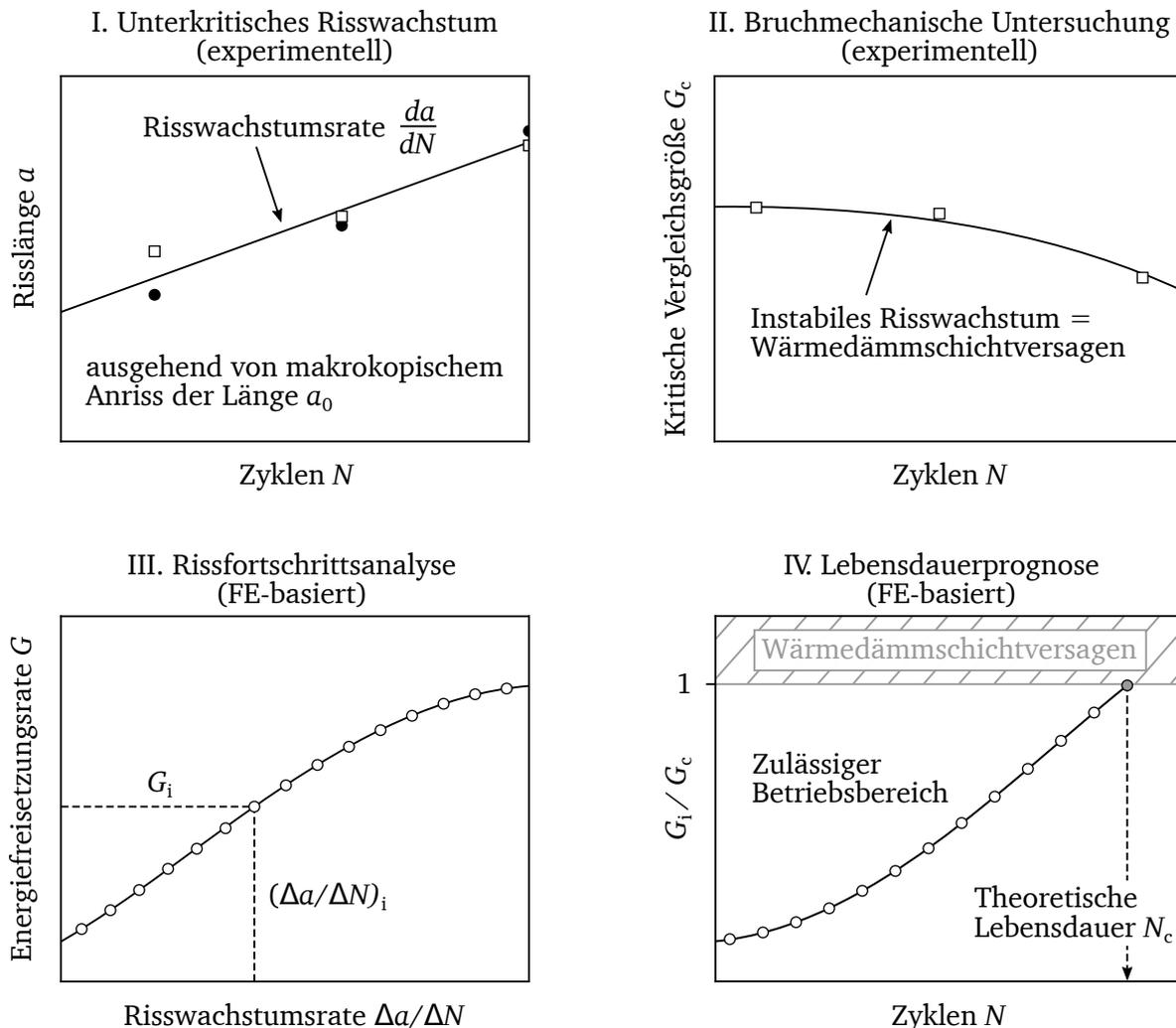


Abbildung 10.1: Strategie zur Erweiterung des entwickelten Bewertungskonzepts und Verwendung als Lebensdauervorhersagemodell.

Ein Teil der erwähnten offenen Fragestellungen, die die Interaktionsmechanismen zwischen konkurrierenden Defekten und deren Einfluss auf das Schädigungsverhalten betreffen, sind Gegenstand aktueller Arbeiten. In Planung ist des Weiteren die numerische Evaluation betriebsnah beanspruchter GZO-YSZ-Systeme. Hierzu stehen mit den experimentellen Ergebnissen aus [64] entsprechende Validierungsdaten zur Verfügung.

Literaturverzeichnis

1. *Flightpath 2050 - Europe's vision for aviation: Report of the high-level group on aviation research* (Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2012).
2. Lechner, C. & Seume, J. *Stationäre Gasturbinen* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2010).
3. Wadley Research Group - University of Virginia. <https://www2.virginia.edu/ms/research/wadley/high-temp.html>. Abgerufen am: 2021-03-15.
4. Bakan, E. *Yttria-stabilized zirconia/gadolinium zirconate double-layer plasma-sprayed thermal barrier coating systems (TBCs): Dissertation (Universität Bochum, 2015)* (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 2015).
5. Darolia, R. *Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects. International Materials Reviews* **58**, 315–348 (2013).
6. Nicholls, J. R. *Designing oxidation-resistant coatings. JOM* **52**, 28–35 (2000).
7. Padture, N. P., Gell, M. & Jordan, E. H. *Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. Science (New York, N.Y.)* **296**, 280–284 (2002).
8. Rabiei, A. *Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings. Acta Materialia* **48**, 3963–3976 (2000).
9. Smialek, J. *Maintaining adhesion of protective Al₂O₃ scales. JOM* **52**, 22–25 (2000).
10. Gleeson, B. *Thermal barrier coatings for aeroengine applications. Journal of Propulsion and Power* **22**, 375–383 (2006).
11. Konter, M. & Bossmann, H.-P. in *Modern gas turbine systems* (Hrsg. Peter Jansohn) 327–381e (Woodhead Publishing, 2013).
12. Stecura, S. *Effects of compositional changes on the performance of a thermal barrier coating system: NASA technical memorandum 78976*. NASA, Cleveland, OH, USA, 1978.
13. Levine, S. R. & Stecura, S. *Thermal-barrier coatings for utility gas turbines: EPRI-AP-2618, Research project 1039, Final report*. NASA, Cleveland, OH, USA, 1982.
14. Liebert, C. H. & Levine, S. R. *Further industrial tests of ceramic thermal-barrier coatings: NASA technical paper 2057*. NASA, Cleveland, OH, USA, 1982.
15. Bakan, E. & Vaßen, R. *Ceramic top coats of plasma-sprayed thermal barrier coatings: Materials, processes, and properties. Journal of Thermal Spray Technology* **26**, 992–1010 (2017).
16. Schlichting, K. W., Padture, N. P. & Klemens, P. G. *Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia. Journal of Materials Science* **36**, 3003–3010 (2001).
17. Nicholls, J. R., Lawson, K. J., Johnstone, A. & Rickerby, D. S. *Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs. Surface and Coatings Technology* **151-152**, 383–391 (2002).
18. Trice, R. W. u. a. *Effect of heat treatment on phase stability, microstructure, and thermal conductivity of plasma-sprayed YSZ. Journal of Materials Science* **37**, 2359–2365 (2002).
19. Pan, W., Phillpot, S. R., Wan, C., Chernatynskiy, A. & Qu, Z. *Low thermal conductivity oxides. MRS Bulletin* **37**, 917–922 (2012).
20. Levi, C. G. *Emerging materials and processes for thermal barrier systems. Current Opinion in Solid State and Materials Science* **8**, 77–91 (2004).
21. Sodeoka, S. u. a. *Thermal and mechanical properties of ZrO₂-CeO₂ plasma-sprayed coatings. Journal of Thermal Spray Technology* **6**, 361–367 (1997).
22. Raghavan, S. *Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides. Acta Materialia* **49**, 169–179 (2001).

23. Raghavan, S. u. a. *Ta₂O₅/Nb₂O₅ and Y₂O₃ co-doped zirconias for thermal barrier coatings*. *Journal of the American Ceramic Society* **87**, 431–437 (2004).
24. Zhu, D. & Miller, R. A. *Development of advanced low conductivity thermal barrier coatings*. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **1**, 86–94 (2004).
25. Vaßen, R., Cao, X., Tietz, F., Basu, D. & Stöver, D. *Zirconates as new materials for thermal barrier coatings*. *Journal of the American Ceramic Society* **83**, 2023–2028 (2000).
26. Vaßen, R., Jarligo, M. O., Steinke, T., Mack, D. E. & Stöver, D. *Overview on advanced thermal barrier coatings*. *Surface and Coatings Technology* **205**, 938–942 (2010).
27. Vaßen, R. *Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen: Zugl.: Habilitationsschrift (Universität Bochum, 2004)* (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 2004).
28. Vassen, R., Stuke, A. & Stöver, D. *Recent developments in the field of thermal barrier coatings*. *Journal of Thermal Spray Technology* **18**, 181–186 (2009).
29. Subramanian, M. A., Aravamudan, G. & Subba Rao, G. V. *Oxide pyrochlores — A review*. *Progress in Solid State Chemistry* **15**, 55–143 (1983).
30. van Dijk, M. P., de Vries, K. J. & Burggraaf, A. J. *Oxygen ion and mixed conductivity in compounds with the fluorite and pyrochlore structure*. *Solid State Ionics* **9 & 10**, 913–920 (1983).
31. Leckie, R. M., Krämer, S., Rühle, M. & Levi, C. G. *Thermochemical compatibility between alumina and ZrO₂-GdO₃/2 thermal barrier coatings*. *Acta Materialia* **53**, 3281–3292 (2005).
32. Oerlikon Metco Europe GmbH. *Preisauskunft für GZO- und YSZ-Pulver: E-Mail* (Hrsg. Adam, M.) 2020-11-19.
33. Schmitt, M. P., Rai, A. K., Bhattacharya, R., Zhu, D. & Wolfe, D. E. *Multilayer thermal barrier coating (TBC) architectures utilizing rare earth doped YSZ and rare earth pyrochlores*. *Surface and Coatings Technology* **251**, 56–63 (2014).
34. Feuerstein, A. u. a. *Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by thermal spray and EBPVD: A review*. *Journal of Thermal Spray Technology* **17**, 199–213 (2008).
35. Karger, M., Vaßen, R. & Stöver, D. *Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: Spraying process, microstructure and thermal cycling behavior*. *Surface and Coatings Technology* **206**, 16–23 (2011).
36. Bengtsson, P. & Johannesson, T. *Characterization of microstructural defects in plasma-sprayed thermal barrier coatings*. *Journal of Thermal Spray Technology* **4**, 245–251 (1995).
37. Viswanathan, V., Dwivedi, G. & Sampath, S. *Multilayer, multimaterial thermal barrier coating systems: Design, synthesis, and performance assessment*. *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 1769–1777 (2015).
38. Guo, H. B., Vaßen, R. & Stöver, D. *Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings with high segmentation crack density*. *Surface and Coatings Technology* **186**, 353–363 (2004).
39. Curry, N., VanEvery, K., Snyder, T. & Markocsan, N. *Thermal conductivity analysis and lifetime testing of suspension plasma-sprayed thermal barrier coatings*. *Coatings* **4**, 630–650 (2014).
40. Aghasibeig, M., Tarasi, F., Lima, R. S., Dolatabadi, A. & Moreau, C. *A review on suspension thermal spray patented technology evolution*. *Journal of Thermal Spray Technology* **28**, 1579–1605 (2019).
41. De Goes, W. U. u. a. *Thermal barrier coatings with novel architectures for diesel engine applications*. *Surface and Coatings Technology* **396**, 1–15 (2020).

42. Bernard, B. u. a. *Effect of suspension plasma-sprayed YSZ columnar microstructure and bond coat surface preparation on thermal barrier coating properties.* *Journal of Thermal Spray Technology* **26**, 1025–1037 (2017).
43. Kassner, H., Siegert, R., Hathiramani, D., Vassen, R. & Stoeber, D. *Application of suspension plasma spraying (SPS) for manufacture of ceramic coatings.* *Journal of Thermal Spray Technology* **17**, 115–123 (2008).
44. Zhou, D. u. a. *Thermal cycling performances of multilayered yttria-stabilized zirconia/gadolinium zirconate thermal barrier coatings.* *Journal of the American Ceramic Society* **103**, 2048–2061 (2020).
45. Mahade, S. u. a. *Isothermal oxidation behavior of Gd₂Zr₂O₇/YSZ multilayered thermal barrier coatings.* *International Journal of Applied Ceramic Technology* **13**, 443–450 (2016).
46. Mahade, S., Curry, N., Björklund, S., Markocsan, N. & Joshi, S. *Durability of gadolinium zirconate/YSZ double-layered thermal barrier coatings under different thermal cyclic test conditions.* *Materials* **12**, 1–14 (2019).
47. Killinger, A. u. a. *Review of new developments in suspension and solution precursor thermal spray processes.* *Journal of Thermal Spray Technology* **20**, 677–695 (2011).
48. Jordan, E. H., Jiang, C. & Gell, M. *The solution precursor plasma spray (SPPS) process: A review with energy considerations.* *Journal of Thermal Spray Technology* **24**, 1153–1165 (2015).
49. Parks, W. P., Hoffman, E. E., Lee, W. Y. & Wright, I. G. *Thermal barrier coatings issues in advanced land-based gas turbines.* *Journal of Thermal Spray Technology* **6**, 187–192 (1997).
50. Heinecke, B. *Schädigung von Wärmedämmschichtsystemen mit unterschiedlichen Haftvermittlerschichten unter zyklischer Beanspruchung: Dissertation (Technische Universität Darmstadt, 2004)* (Shaker Verlag, Aachen, 2004).
51. Rösler, J., Bäker, M. & Volgmann, M. *Stress state and failure mechanisms of thermal barrier coatings: Role of creep in thermally grown oxide.* *Acta Materialia* **49**, 3659–3670 (2001).
52. Rösler, J., Bäker, M. & Aufzug, K. *A parametric study of the stress state of thermal barrier coatings Part I: creep relaxation.* *Acta Materialia* **52**, 4809–4817 (2004).
53. Ahrens, M., Lampenscherf, S., Vaßen, R. & Stöver, D. *Sintering and creep processes in plasma-sprayed thermal barrier coatings.* *Journal of Thermal Spray Technology* **13**, 432–442 (2004).
54. Oechsner, M. *Ein Beitrag zur Lebensdauervorhersage von keramischen Wärmedämmschichten: Dissertation (VDI Verlag, Düsseldorf, 2001).*
55. Smialek, J. L., Archer, F. A. & Garlick, R. G. *Turbine airfoil degradation in the persian gulf war.* *JOM* **46**, 39–41 (1994).
56. Krämer, S., Yang, J., Levi, C. G. & Johnson, C. A. *Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) deposits.* *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 3167–3175 (2006).
57. Krämer, S. u. a. *Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration.* *Materials Science and Engineering: A* **490**, 26–35 (2008).
58. Levi, C. G., Hutchinson, J. W., Vidal-Sétif, M.-H. & Johnson, C. A. *Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits.* *MRS Bulletin* **37**, 932–941 (2012).
59. Krause, A. R., Li, X. & Padture, N. P. *Interaction between ceramic powder and molten calcia-magnesia-alumino-silicate (CMAS) glass, and its implication on CMAS-resistant thermal barrier coatings.* *Scripta Materialia* **112**, 118–122 (2016).

60. Garces, H. F., Senturk, B. S. & Pature, N. P. *In situ Raman spectroscopy studies of high-temperature degradation of thermal barrier coatings by molten silicate deposits. Scripta Materialia* **76**, 29–32 (2014).
61. Krause, A. R. u. a. *Calcium-magnesia-alumino-silicate (CMAS)-induced degradation and failure of air plasma sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings. Acta Materialia* **105**, 355–366 (2016).
62. Schmidt, A., Aleksanoglu, H., Mao, T., Scholz, A. & Berger, C. *Influence of bond coat roughness on life time of APS thermal barrier coating systems under thermo-mechanical load. Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* **4**, 208–220 (2010).
63. Aleksanoglu, H. u. a. *Determining a critical strain for APS thermal barrier coatings under service relevant loading conditions. International Journal of Fatigue* **53**, 40–48 (2013).
64. Adam, M. u. a. *Entwicklung eines mechanismen-basierten Lebensdauermodells für Bi-Layer Wärmedämmschichtsysteme, Teil I und II: Gemeinsamer Abschlussbericht zu DFG/FVV Forschungsvorhaben (FVV Nr. 1108 und 1195)* (Hrsg. Forschungsvereinigung für Verbrennungskraftmaschinen e. V.) Frankfurt am Main, 2018.
65. Bolcavage, A., Feuerstein, A., Foster, J. & Moore, P. *Thermal shock testing of thermal barrier coating/bondcoat systems. Journal of Thermal Spray Technology* **13**, 389–397 (2004).
66. Faulhaber, S., Mercer, C., Moon, M., Hutchinson, J. W. & Evans, A. G. *Buckling delamination in compressed multilayers on curved substrates with accompanying ridge cracks. Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **54**, 1004–1028 (2006).
67. Heeg, B., Tolpygo, V. K. & Clarke, D. R. *Damage evolution in thermal barrier coatings with thermal cycling. Journal of the American Ceramic Society* **94**, S112–S119 (2011).
68. Rice, J. R., Suo, Z. & Wang, J.-S. in *Metal–Ceramic Interfaces* (Hrsg. M. Rühle, A. G. Evans, M. F. Ashby, J.P. Hirth) 269–294 (Pergamon Press, 1990).
69. England, A. H. *A crack between dissimilar media. Journal of Applied Mechanics* **32**, 400–402 (1965).
70. Erdogan, F. *Stress distribution in bonded dissimilar materials with cracks. Journal of Applied Mechanics* **32**, 403–410 (1965).
71. Rice, J. R. & Sih, G. C. *Plane problems of cracks in dissimilar media. Journal of Applied Mechanics* **32**, 418–423 (1965).
72. Bogy, D. B. *Edge-bonded dissimilar orthogonal elastic wedges under normal and shear loading. Journal of Applied Mechanics* **35**, 460–466 (1968).
73. Suga, T., Elssner, G. & Schmauder, S. *Composite parameters and mechanical compatibility of material joints. Journal of Composite Materials* **22**, 917–934 (1988).
74. Malyshev, B. M. & Salganik, R. L. *The strength of adhesive joints using the theory of cracks. International Journal of Fracture Mechanics* **1-1** (1965).
75. Begley, M. R. & Hutchinson, J. W. *The mechanics and reliability of films, multilayers and coatings* (Cambridge University Press, Cambridge, 2017).
76. Evans, A. G. & Hutchinson, J. W. *The mechanics of coating delamination in thermal gradients. Surface and Coatings Technology* **201**, 7905–7916 (2007).
77. Evans, A. G., Crumley, G. B. & Demaray, R. E. *On the mechanical behavior of brittle coatings and layers. Oxidation of Metals* **20**, 193–216 (1983).
78. Timoshenko, S. P. & Gere, J. M. *Theory of elastic stability* (Dover Publications, Newburyport, 2012).
79. Hutchinson, J. W. & Suo, Z. in *Advances in Applied Mechanics* 63–191 (Academic Press, Inc., 1991).

-
80. Stecura, S. *Two-layer thermal barrier coating for high temperature components*. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **56**, 1082–1086 (1977).
 81. Stecura, S. *Optimization of the Ni-Cr-Al-Y/ZrO₂-Y₂O₃ thermal barrier system: NASA technical memorandum 86905*. NASA, Cleveland, OH, USA, 1986.
 82. Miller, R. A. & Berndt, C. C. *Performance of thermal barrier coatings in high heat flux environments*. *Thin Solid Films* **119**, 195–202 (1984).
 83. Miller, R. A. *Oxidation-based model for thermal barrier coating life*. *Journal of the American Ceramic Society* **67**, 517–521 (1984).
 84. Strawbridge, A., Evans, H. E. & Ponton, C. B. *Spallation of oxide scales from NiCrAlY overlay coatings*. *Materials Science Forum* **251-254**, 365–372 (1997).
 85. Armitt, J., Holmes, R., Manning, M. I., Meadowcroft, D. B. & Metcalfe, E. *Spalling of steam-grown oxide from superheater and reheater tube steels*. *Technical planning study 76-655. Final report*. 1978.
 86. Schütze, M. in *Protective oxide scales and their breakdown* (Hrsg. Holmes, D. R.) (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 1997).
 87. Schütze, M. *u. a. Fracture mechanics based failure prediction of thermal barrier coatings*. **51**, 277–284 (2010).
 88. Griffith, A. A. *The phenomena of rupture and flow in solids*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* **21**, 163–198 (1921).
 89. Schütze, M., Tortorelli, P. F. & Wright, I. G. *Development of a comprehensive oxide scale failure diagram*. *Oxidation of Metals* **73**, 389–418 (2010).
 90. Schütze, M. in *High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings* (Hrsg. Y. Saito, B. Önay & T. Maruyama) 39–49 (Elsevier B.V., 1992).
 91. Evans, H. E. *Spallation models and their relevance to steam-grown oxides*. *Materials at High Temperatures* **22**, 155–166 (2005).
 92. Charalambides, P. G., Lund, J., Evans, A. G. & McMeeking, R. M. *A test specimen for determining the fracture resistance of bimaterial interfaces*. *Journal of Applied Mechanics* **56**, 77–82 (1989).
 93. Hofinger, I., Oechsner, M., Bahr, H.-A. & Swain, M. V. *Modified four-point bending specimen for determining the interface fracture energy for thin, brittle layers*. *International Journal of Fracture* **92**, 213–220 (1998).
 94. Bose, S. & DeMasi-Marcin, J. *Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney*. *Journal of Thermal Spray Technology* **6**, 99–104 (1997).
 95. Meier, S. M., Nissley, D. M. & Sheffler, K. D. *Thermal barrier coating life prediction model development: Phase II - Final report*. East Hartford, CT, 1991.
 96. Mahade, S., Curry, N., Björklund, S., Markocsan, N. & Nylén, P. *Failure analysis of Gd₂Zr₂O₇/YSZ multi-layered thermal barrier coatings subjected to thermal cyclic fatigue*. *Journal of Alloys and Compounds* **689**, 1011–1019 (2016).
 97. Bakan, E., Mack, D. E., Mauer, G., Mücke, R. & Vaßen, R. *Porosity–property relationships of plasma-sprayed Gd₂Zr₂O₇/YSZ thermal barrier coatings*. *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 2647–2654 (2015).
 98. Bakan, E., Mack, D. E., Mauer, G. & Vaßen, R. *Gadolinium zirconate/YSZ thermal barrier coatings: Plasma spraying, microstructure, and thermal cycling behavior*. *Journal of the American Ceramic Society* **97**, 4045–4051 (2014).

99. Frommherz, M., Scholz, A., Oechsner, M., Bakan, E. & Vaßen, R. *Gadolinium zirconate/YSZ thermal barrier coatings: Mixed-mode interfacial fracture toughness and sintering behavior*. *Surface and Coatings Technology* **286**, 119–128 (2016).
100. Hortig, P. *Zyklisches Langzeitverhalten von Schutzschichten auf Gasturbinenschaufelwerkstoffen unter betriebsnaher Kriechermüdungsbeanspruchung*. Dissertation (Technische Hochschule, Darmstadt, 1996).
101. Schmidt, A. *Haltbarkeit thermomechanisch beanspruchter Wärmedämmschichtsysteme: Dissertation (Technische Universität Darmstadt, 2007)* (VDI Verlag, Düsseldorf, 2007).
102. Pfennig, A. & Fedelich, B. *Oxidation of single crystal PWA 1483 at 950 °C in flowing air*. *Corrosion Science* **50**, 2484–2492 (2008).
103. Shah, D. M. & Cetel, A. *Evaluation of PWA1483 for large single crystal IGT blade applications*. in *Superalloys 2000* (Hrsg. Pollock, T. M. u. a.) (TMS, 2000), 295–304.
104. Montavon, G., Sampath, S., Berndt, C. C., Herman, H. & Coddet, C. *Effects of vacuum plasma spray processing parameters on splat morphology*. *Journal of Thermal Spray Technology* **4**, 67–74 (1995).
105. Pawlowski, L. *The science and engineering of thermal spray coatings* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2008).
106. McPherson, R. *A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings*. *Surface and Coatings Technology* **39-40**, 173–181 (1989).
107. Cocks, A. & Fleck, N. A. *Constrained sintering of an air-plasma-sprayed thermal barrier coating*. *Acta Materialia* **58**, 4233–4244 (2010).
108. Kosfeld, R., Eckey, H. F. & Türck, M. *Deskriptive Statistik* (Springer Fachmedien, Wiesbaden, 2016).
109. Vaßen, R. in *Ceramics science and technology* (Hrsg. Riedel, R. & Chen, I.-W.) 95–115 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013).
110. Kulkarni, A., Vaidya, A., Goland, A., Sampath, S. & Herman, H. *Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings*. *Materials Science and Engineering: A* **359**, 100–111 (2003).
111. Allen, A. J. u. a. *Microstructural characterization of yttria-stabilized zirconia plasma-sprayed deposits using multiple small-angle neutron scattering*. *Acta Materialia* **49**, 1661–1675 (2001).
112. Petorak, C., Ilavsky, J., Wang, H., Porter, W. & Trice, R. *Microstructural evolution of 7wt.% Y₂O₃-ZrO₂ thermal barrier coatings due to stress relaxation at elevated temperatures and the concomitant changes in thermal conductivity*. *Surface and Coatings Technology* **205**, 57–65 (2010).
113. Nimmo, J. R. in *Encyclopedia of soils in the environment* (Hrsg. Hillel, D.) 295–303 (Elsevier, London, 2013).
114. Paul, S. *Assessing coating reliability through pore architecture evaluation*. *Journal of Thermal Spray Technology* **19**, 779–786 (2010).
115. Meyer, K. & Klobes, P. *Comparison between different presentations of pore size distribution in porous materials*. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **363**, 174–178 (1999).
116. Schmitt, M. P. u. a. *Effect of Gd content on mechanical properties and erosion durability of substoichiometric Gd₂Zr₂O₇*. *Surface and Coatings Technology* **313**, 177–183 (2017).
117. Hermann, W., Sockel, H. G., Han, J. & Bertram, A. in *Superalloys 1996* (Hrsg. Kissinger, R. D. u. a.) 229–238 (TMS The Minerals Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, 1996).
118. Karunaratne, M. S. A., Kyaw, S., Jones, A., Morrell, R. & Thomson, R. C. *Modelling the coefficient of thermal expansion in Ni-based superalloys and bond coatings*. *Journal of Materials Science* **51**, 4213–4226 (2016).

119. Bednarz, P. *Finite element simulation of stress evolution in thermal barrier coating systems: Dissertation (RWTH Aachen, 2006)* (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 2007).
120. Munro, R. G. *Evaluated material properties for a sintered alpha-alumina. Journal of the American Ceramic Society* **80**, 1919–1928 (1997).
121. Bäker, M., Rösler, J. & Heinze, G. *A parametric study of the stress state of thermal barrier coatings Part II: cooling stresses. Acta Materialia* **53**, 469–476 (2005).
122. Bäker, M., Rösler, J. & Affeldt, E. *The influence of axial loading on the interface stresses of thermal barrier coatings. Computational Materials Science* **47**, 466–470 (2009).
123. Ranjbar-far, M., Absi, J., Mariaux, G. & Dubois, F. *Simulation of the effect of material properties and interface roughness on the stress distribution in thermal barrier coatings using finite element method. Materials & Design* **31**, 772–781 (2010).
124. Feng, J., Xiao, B., Zhou, R. & Pan, W. *Thermal expansions of Ln₂Zr₂O₇ (Ln = La, Nd, Sm, and Gd) pyrochlore. Journal of Applied Physics* **111**, 103535 (2012).
125. Guo, L., Guo, H., Peng, H. & Gong, S. *Thermophysical properties of Yb₂O₃ doped Gd₂Zr₂O₇ and thermal cycling durability of (Gd_{0.9}Yb_{0.1})₂Zr₂O₇/YSZ thermal barrier coatings. Journal of the European Ceramic Society* **34**, 1255–1263 (2014).
126. Lehmann, H., Pitzer, D., Pracht, G., Vassen, R. & Stöver, D. *Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system. Journal of the American Ceramic Society* **86**, 1338–1344 (2003).
127. Pan, W., Wan, C. L., Xu, Q., Wang, J. D. & Qu, Z. X. *Thermal diffusivity of samarium–gadolinium zirconate solid solutions. Thermochimica Acta* **455**, 16–20 (2007).
128. Hayashi, H. *u. a. Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents. Solid State Ionics* **176**, 613–619 (2005).
129. Liu, Z.-G., Ouyang, J.-H. & Zhou, Y. *Influence of gadolinia on thermal expansion property of ZrO₂–4.5mol%Y₂O₃ ceramics. Journal of Alloys and Compounds* **473**, L17–L19 (2009).
130. Vaßen, R., Czech, N., Malléner, W., Stamm, W. & Stöver, D. *Influence of impurity content and porosity of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia layers on the sintering behaviour. Surface and Coatings Technology* **141**, 135–140 (2001).
131. Padture, N. *u. a. Towards durable thermal barrier coatings with novel microstructures deposited by solution-precursor plasma spray. Acta Materialia* **49**, 2251–2257 (2001).
132. Bobzin, K., Bagcivan, N., Brögelmann, T. & Yildirim, B. *Influence of temperature on phase stability and thermal conductivity of single- and double-ceramic-layer EB–PVD TBC top coats consisting of 7YSZ, Gd₂Zr₂O₇ and La₂Zr₂O₇. Surface and Coatings Technology* **237**, 56–64 (2013).
133. Wu, J. *u. a. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications. Journal of the American Ceramic Society* **85**, 3031–3035 (2002).
134. Ren, X., Guo, S., Zhao, M. & Pan, W. *Thermal conductivity and mechanical properties of YSZ/LaPO₄ composites. Journal of Materials Science* **49**, 2243–2251 (2014).
135. Wan, C. L. *u. a. Effect of point defects on the thermal transport properties of (LaxGd_{1-x})₂Zr₂O₇: Experiment and theoretical model. Phys. Rev. B (Physical Review B)* **74**, 144109-1 - 144109-9 (2006).
136. Laidler, K. J. *A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics: IUPAC Recommendations 1996. Pure and Applied Chemistry* **68**, 149–192 (1996).
137. Vaßen, R., Giesen, S. & Stöver, D. *Lifetime of plasma-sprayed thermal barrier coatings: Comparison of numerical and experimental results. Journal of Thermal Spray Technology* **18**, 835–845 (2009).
138. Maier, H. J., Niendorf, T. & Bürgel, R. *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik* (Springer Fachmedien, Wiesbaden, 2015).

139. Quadakkers, W. J., Naumenko, D., Wessel, E., Kochubey, V. & Singheiser, L. *Growth rates of alumina scales on Fe–Cr–Al alloys. Oxidation of Metals* **61**, 17–37 (2004).
140. Naumenko, D., Gleeson, B., Wessel, E., Singheiser, L. & Quadakkers, W. J. *Correlation between the microstructure, growth mechanism, and growth kinetics of alumina scales on a FeCrAlY alloy. Metallurgical and Materials Transactions A* **38**, 2974–2983 (2007).
141. Busso, E. P., Lin, J., Sakurai, S. & Nakayama, M. *A mechanistic study of oxidation-induced degradation in a plasma-sprayed thermal barrier coating system. Part I: Model formulation. Acta Materialia* **49**, 1515–1528 (2001).
142. Beck, T. u. a. *Damage mechanisms and lifetime behavior of plasma-sprayed thermal barrier coating systems for gas turbines — Part II: Modeling. Surface and Coatings Technology* **202**, 5901–5908 (2008).
143. Busso, E. P. & Qian, Z. Q. *A mechanistic study of microcracking in transversely isotropic ceramic-metal systems. Acta Materialia* **54**, 325–338 (2006).
144. Evans, A. G., Mumm, D. R., Hutchinson, J. W., Meier, G. H. & Pettit, F. S. *Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. Progress in Materials Science* **46**, 505–553 (2001).
145. Echsler, H., Rensch, D. & Schütze, M. *Bond coat oxidation and its significance for life expectancy of thermal barrier coating systems. Materials Science and Technology* **20**, 307–318 (2004).
146. Karlsson, A. M. & Evans, A. G. *A numerical model for the cyclic instability of thermally grown oxides in thermal barrier systems. Acta Materialia* **49**, 1793–1804 (2001).
147. Salmang, H., Scholze, H. & Telle, R. *Keramik 7. Aufl.* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007).
148. Iyasara, A. C., Azubike, T. C., Azubike, O. F., Tse, D. T. & Olajide, O. I. *The role of sintering in the production of ceramic materials.* 1st National Conference/Exhibition SIT 2015, Akanu Ibiam Federal Polytechnic, Unwana, Nigeria, 2015.
149. Gazza, G. E. & Katz, R. N. *Densification of ceramics by gas overpressure sintering. MRS Proceedings* **251**, 81 (1991).
150. Kang, S.-J. L. in *Sintering* (Hrsg. Kang, S.-J. L.) 57–87 (Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005).
151. Elsaß, M. *Interdiffusionsphänomene in MCrAlY-beschichteten Nickelbasis-Werkstoffen.* Dissertation (Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2018).
152. Karaoglanli, A. C., Doleker, K. M. & Ozgurluk, Y. *Interface failure behavior of yttria stabilized zirconia (YSZ), La₂Zr₂O₇, Gd₂Zr₂O₇, YSZ/La₂Zr₂O₇ and YSZ/Gd₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings (TBCs) in thermal cyclic exposure. Materials Characterization* **159**, 110072 (2020).
153. *ISO 21608:2012-03, Korrosion von Metallen und Legierungen - Prüfmethode für isotherme Oxidationsuntersuchungen unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen für metallische Werkstoffe.* Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2012.
154. Bäker, M. *Finite element simulation of interface cracks in thermal barrier coatings. Computational Materials Science* **64**, 79–83 (2012).
155. Zhu, D. & Miller, R. A. *Determination of creep behavior of thermal barrier coatings under laser imposed high thermal and stress gradient conditions. Journal of Materials Research* **14**, 146–161 (1999).
156. Choi, S. R., Zhu, D. & Miller, R. A. *Effect of sintering on mechanical properties of plasma-sprayed zirconia-based thermal barrier coatings. Journal of the American Ceramic Society* **88**, 2859–2867 (2005).

-
157. Kyaw, S., Jones, A. & Hyde, T. *Predicting failure within TBC system: Finite element simulation of stress within TBC system as affected by sintering of APS TBC, geometry of substrate and creep of TGO*. *Engineering Failure Analysis* **27**, 150–164 (2013).
 158. Zhu, D. & Miller, R. A. *Thermal conductivity and elastic modulus evolution of thermal barrier coatings under high heat flux conditions*. *Journal of Thermal Spray Technology* **9**, 175–180 (2000).
 159. Wang, X., Kim, J.-S. & Atkinson, A. *Constrained sintering of 8mol% Y2O3 stabilised zirconia films*. *Journal of the European Ceramic Society* **32**, 4121–4128 (2012).
 160. Winnubst, A. J. A., Keizer, K. & Burggraaf, A. J. *Mechanical properties and fracture behaviour of ZrO2-Y2O3 ceramics*. *Journal of Materials Science* **18**, 1958–1966 (1983).
 161. Adams, J. W., Ruh, R. & Mazdidasni, K. S. *Young's modulus, flexural strength, and fracture of yttria-stabilized zirconia versus temperature*. *Journal of the American Ceramic Society* **80**, 903–908 (1997).
 162. Rayner, A. J., Clemmer, R. M. C. & Corbin, S. F. *Determination of the activation energy and master sintering curve for NiO/YSZ composite solid oxide fuel cell anodes*. *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 1060–1065 (2015).
 163. Caruso, R., Mamana, N. & Benavidez, E. *Densification kinetics of ZrO2-based ceramics using a master sintering curve*. *Journal of Alloys and Compounds* **495**, 570–573 (2010).
 164. Mazaheri, M., Simchi, A., Dourandish, M. & Golestani-Fard, F. *Master sintering curves of a nanoscale 3Y-TZP powder compacts*. *Ceramics International* **35**, 547–554 (2009).
 165. Coble, R. L. & Kingery, W. D. *Effect of porosity on physical properties of sintered alumina*. *Journal of the American Ceramic Society* **39**, 377–385 (1956).
 166. Pabst, W. & Gregorová, E. *Effective elastic properties of alumina-zirconia composite ceramics - Part 2. Micromechanical modeling*. *Ceramics - Silikaty* **48**, 15–23 (2004).
 167. Voigt, W. *Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper*. *Annalen der Physik* **274**, 573–587 (1889).
 168. Pabst, W., Gregorová, E. & Tichá, G. *Elasticity of porous ceramics - A critical study of modulus-porosity relations*. *Journal of the European Ceramic Society* **26**, 1085–1097 (2006).
 169. Spriggs, R. M. *Expression for effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminum oxide*. *Journal of the American Ceramic Society* **44**, 628–629 (1961).
 170. Pabst, W. & Gregorová, E. *Mooney-type relation for the porosity dependence of the effective tensile modulus of ceramics*. *Journal of Materials Science* **39**, 3213–3215 (2004).
 171. Wagh, A. S., Poepfel, R. B. & Singh, J. P. *Open pore description of mechanical properties of ceramics*. *Journal of Materials Science* **26**, 3862–3868 (1991).
 172. Gibson, L. J. & Ashby, M. F. *The mechanics of three-dimensional cellular materials*. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* **382**, 43–59 (1982).
 173. Nielsen, L. F. *Elastic properties of two-phase materials*. *Materials Science and Engineering* **52**, 39–62 (1982).
 174. Nielsen, L. F. *Elasticity and damping of porous materials and impregnated materials*. *Journal of the American Ceramic Society* **67**, 93–98 (1984).
 175. Dunn, M. L. & Ledbetter, H. *Poisson's ratio of porous and microcracked solids: Theory and application to oxide superconductors*. *Journal of Materials Research* **10**, 2715–2722 (1995).
 176. Zhao, Y. H., Tandon, G. P. & Weng, G. J. *Elastic moduli for a class of porous materials*. *Acta Mechanica* **76**, 105–131 (1989).
 177. Bristow, J. R. *Microcracks, and the static and dynamic elastic constants of annealed and heavily cold-worked metals*. *British Journal of Applied Physics* **11**, 81–85 (1960).

178. Budiansky, B. & O'connell, R. J. *Elastic moduli of a cracked solid. International Journal of Solids and Structures* **12**, 81–97 (1976).
179. Kachanov, M., Tsukrov, I. & Shafiro, B. *Effective moduli of solids with cavities of various shapes. Applied Mechanics Reviews* **47**, S151–S174 (1994).
180. Sevostianov, I., Kachanov, M., Ruud, J., Lorraine, P. & Dubois, M. *Quantitative characterization of microstructures of plasma-sprayed coatings and their conductive and elastic properties. Materials Science and Engineering: A* **386**, 164–174 (2004).
181. Parrott, J. E. & Stuckes, A. D. *Thermal conductivity of solids* (Pion Ltd., London, 1975).
182. Klemens, P. G. *Thermal conductivity of inhomogeneous media. High Temperatures - High Pressures* **23**, 241 (1991).
183. Braginsky, L., Shklover, V., Witz, G. & Bossmann, H.-P. *Thermal conductivity of porous structures. Journal of Thermal Spray Technology* **75**, 241 (2007).
184. Tsao, G. T.-N. *Thermal conductivity of two-phase materials. Industrial & Engineering Chemistry* **53**, 395–397 (1961).
185. Maxwell, J. C. *A treatise on electricity and magnetism* 3. Aufl. (Dover Publications, Inc., New York, 1961).
186. Tichá, G., Pabst, W. & Smith, D. S. *Predictive model for the thermal conductivity of porous materials with matrix-inclusion type microstructure. Journal of Materials Science* **40**, 5045–5047 (2005).
187. *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data* 99. Aufl. (Hrsg. Rumble, J. R., Lide, D. R. & Bruno, T. J.) (CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2018).
188. Kachanov, M. *Continuum model of medium with cracks. Journal of the Engineering Mechanics Division* **106**, 1039–1051 (1980).
189. Kachanov, M. *Elastic solids with many cracks and related problems. Advances in Applied Mechanics* **30**, 259–445 (1993).
190. Sayers, C. M. & Kachanov, M. *Microcrack-induced elastic wave anisotropy of brittle rocks. Journal of Geophysical Research* **100**, 4149–4156 (1995).
191. Shimamura, K., Arima, T., Idemitsu, K. & Inagaki, Y. *Thermophysical properties of rare-earth-stabilized zirconia and zirconate pyrochlores as surrogates for actinide-doped zirconia. International Journal of Thermophysics* **28**, 1074–1084 (2007).
192. Wesling, K. F., Socie, D. F. & Beardsley, B. *Fatigue of thick thermal barrier coatings. Journal of the American Ceramic Society* **77**, 1863–1868 (1994).
193. *DIN EN 843-2:2007-03, Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 2: Bestimmung des Elastizitätsmoduls, Schubmoduls und der Poissonzahl.* Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2007.
194. Guo, S. & Kagawa, Y. *Young's moduli of zirconia top-coat and thermally grown oxide in a plasma-sprayed thermal barrier coating system. Scripta Materialia* **50**, 1401–1406 (2004).
195. Smith, G. M. u. a. *Orientation-dependent mechanical and thermal properties of plasma-sprayed ceramics. Journal of the American Ceramic Society* **101**, 2471–2481 (2018).
196. Hollomon, J. H. & Jaffe, L. D. *Time-temperature relations in tempering steel. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Iron and Steel Division* **162**, 223–249 (1945).
197. Wittig, P. *Ermittlung und Vorhersage lebensdauerrelevanter, mechanischer Eigenschaften betriebsähnlich belasteter, plasmagespritzter Wärmedämmschichten.* Dissertation (Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2017).

-
198. Dwivedi, G., Viswanathan, V., Sampath, S., Shyam, A. & Lara-Curzio, E. *Fracture toughness of plasma-sprayed thermal barrier ceramics: Influence of processing, microstructure, and thermal aging.* *Journal of the American Ceramic Society* **97**, 2736–2744 (2014).
 199. Langjahr, P. A., Oberacker, R. & Hoffmann, M. J. *Long-term behavior and application limits of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coatings.* *Journal of the American Ceramic Society* **84**, 1301–1308 (2001).
 200. Thompson, J. A. & Clyne, T. W. *The effect of heat treatment on the stiffness of zirconia top coats in plasma-sprayed TBCs.* *Acta Materialia* **49**, 1565–1575 (2001).
 201. Kim, J.-S., Rudkin, R. A., Wang, X. & Atkinson, A. *Constrained sintering kinetics of 3YSZ films.* *Journal of the European Ceramic Society* **31**, 2231–2239 (2011).
 202. Matsui, K., Matsumoto, A., Uehara, M., Enomoto, N. & Hojo, J. *Sintering kinetics at isothermal shrinkage: Effect of specific surface area on the initial sintering stage of fine zirconia powder.* *Journal of the American Ceramic Society* **90**, 44–49 (2007).
 203. Zhu, D. & Miller, R. A. *Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia- and hafnia-based thermal barrier coatings.* *Surface and Coatings Technology* **108-109**, 114–120 (1998).
 204. Zhou, M. u. a. *Densification and grain growth of Gd₂Zr₂O₇ nanoceramics during pressureless sintering.* *Journal of the European Ceramic Society* **37**, 1059–1065 (2017).
 205. Rybicki, E. F., Shadley, J. R., Xiong, Y. & Greving, D. *A cantilever beam method for evaluating Young's modulus and Poisson's ratio of thermal spray coatings.* *Journal of Thermal Spray Technology* **4**, 377–383 (1995).
 206. Kerkhoff, G. *Vergleich zwischen experimentell beobachteten Versagensmustern und berechneten Spannungsverteilungen in thermisch belasteten ebenen und gekrümmten 8YSZ Wärmedämmschichten: Dissertation (Universität Bochum, 2000)* (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 2000).
 207. Ahmadian, S., Thistle, C. & Jordan, E. H. *Experimental and finite element study of an air plasma sprayed thermal barrier coating under fixed cycle duration at various temperatures.* *Journal of the American Ceramic Society* **96**, 3210–3217 (2013).
 208. Cheng, J., Jordan, E., Barber, B. & Gell, M. *Thermal/residual stress in an electron beam physical vapor deposited thermal barrier coating system.* *Acta Materialia* **46**, 5839–5850 (1998).
 209. Hsueh, C.-H. u. a. *Effects of interface roughness on residual stresses in thermal barrier coatings.* *Journal of the American Ceramic Society* **82**, 1073–1075 (1999).
 210. Bäker, M. *The influence of creep properties on crack propagation in thermal barrier coatings.* *Journal of Physics: Conference Series* **240** (2010).
 211. Choi, S. R., Zhu, D. & Miller, R. A. *Mechanical properties/database of plasma-sprayed ZrO₂-8wt% Y₂O₃ thermal barrier coatings.* *International Journal of Applied Ceramic Technology* **1**, 330–342 (2004).
 212. Wu, J. u. a. *Thermal conductivity of ceramics in the ZrO₂-GdO_{1.5} system.* *Journal of Materials Research* **17**, 3193–3200 (2002).
 213. Becker, W. & Gross, D. *Mechanik elastischer Körper und Strukturen* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2002).
 214. Brodin, H., Li, X. H. & Sjöström, S. *Influence on thermal barrier coating delamination behaviour of edge geometry.* in *Fracture of nano and engineering materials and structures* (Hrsg. Gdoutos, E. E.) (Springer-Verlag, Dordrecht, 2006), 273–274.
 215. Sjöström, S. & Brodin, H. *Influence of TBC end geometry on the TMF life of an APS TBC.* *Procedia Engineering* **2**, 1363–1371 (2010).

216. Dickinson, G. R., Petorak, C., Bowman, K. & Trice, R. W. *Stress relaxation of compression loaded plasma-sprayed 7 wt% Y2O3-ZrO2 stand-alone coatings. Journal of the American Ceramic Society* **88**, 2202–2208 (2005).
217. Lal, D., Kumar, P., Sampath, S. & Jayaram, V. *Hysteretic and time dependent deformation of plasma sprayed zirconia ceramics. Acta Materialia* **194**, 394–402 (2020).
218. Adam, M., Kontermann, C. & Oechsner, M. *A study on failure of double-layer thermal barrier coatings subjected to uniaxial compression tests using acoustic emission analysis and digital image correlation. Structural Integrity Procedia* **13**, 1226–1231 (2018).
219. Adam, M., Kontermann, C. & Oechsner, M. in *Bruchmechanische Werkstoff- und Bauteilbewertung: Beanspruchungsanalyse, Prüfmethoden und Anwendungen* (Hrsg. Deutscher Verband für Materialforschung und -prüfung e.V.) 197–206 (DVM e.V., Berlin, 2019).
220. Dassault Systèmes Simulia Corp. *Simulia: Abaqus 6.13 manual collection* (2013).
221. Gupta, M., Skogsberg, K. & Nylén, P. *Influence of topcoat-bondcoat interface roughness on stresses and lifetime in thermal barrier coatings. Journal of Thermal Spray Technology* **23**, 170–181 (2014).
222. He, M. Y., Evans, A. G. & Hutchinson, J. W. *Effects of morphology on the decohesion of compressed thin films. Physica Status Solidi (a)* **166**, 19–35 (1998).
223. Freborg, A. M., Ferguson, B. L., Brindley, W. J. & Petrus, G. J. *Modeling oxidation induced stresses in thermal barrier coatings. Materials Science and Engineering: A* **245**, 182–190 (1998).
224. Ahrens, M., Vaßen, R. & Stöver, D. *Stress distributions in plasma-sprayed thermal barrier coatings as a function of interface roughness and oxide scale thickness. Surface and Coatings Technology* **161**, 26–35 (2002).
225. Evans, H. E. *Oxidation failure of TBC systems: An assessment of mechanisms. Surface and Coatings Technology* **206**, 1512–1521 (2011).
226. Bäker, M. & Seiler, P. *A guide to finite element simulations of thermal barrier coatings. Journal of Thermal Spray Technology* **26**, 1146–1160 (2017).
227. Krishnasamy, J., Ponnusami, S. A., Turteltaub, S. & van der Zwaag, S. *Numerical investigation into the effect of splats and pores on the thermal fracture of air plasma-sprayed thermal barrier coatings. Journal of Thermal Spray Technology* **28**, 1881–1892 (2019).
228. Eriksson, R. u. a. *TBC bond coat–top coat interface roughness: Influence on fatigue life and modelling aspects. Surface and Coatings Technology* **236**, 230–238 (2013).
229. Nowak, W. u. a. *Effect of processing parameters on MCrAlY bondcoat roughness and lifetime of APS–TBC systems. Surface and Coatings Technology* **260**, 82–89 (2014).
230. Mahade, S. u. a. *Influence of YSZ layer thickness on the durability of gadolinium zirconate/YSZ double-layered thermal barrier coatings produced by suspension plasma spray. Surface and Coatings Technology* **357**, 456–465 (2019).
231. Zhong, X. u. a. *Thermal shock behavior of toughened gadolinium zirconate/YSZ double-ceramic-layered thermal barrier coating. Journal of Alloys and Compounds* **593**, 50–55 (2014).
232. Vaßen, R., Traeger, F. & Stöver, D. *New thermal barrier coatings based on pyrochlore/YSZ double-layer systems. International Journal of Applied Ceramic Technology* **1**, 351–361 (2004).
233. Munawar, A. U., Schulz, U., Cerri, G. & Lau, H. *Microstructure and cyclic lifetime of Gd and Dy-containing EB-PVD TBCs deposited as single and double-layer on various bond coats. Surface and Coatings Technology* **245**, 92–101 (2014).
234. Naumenko, D., Pillai, R., Chyrkin, A. & Quadackers, W. J. *Overview on recent developments of bondcoats for plasma-sprayed thermal barrier coatings. Journal of Thermal Spray Technology* **26**, 1743–1757 (2017).

-
235. Blackman, R. B. & Tukey, J. W. *The measurement of power spectra from the point of view of communications engineering — Part I. The Bell System Technical Journal* **37**, 185–282 (1958).
 236. Heinzl, G., Rüdiger, A. & Schilling, R. *Spectrum and spectral density estimation by the discrete Fourier transform (DFT), including a comprehensive list of window functions and some new at-top windows* (Hrsg. Max Planck Society) 2002.
 237. Busso, E. P. u. a. *A physics-based life prediction methodology for thermal barrier coating systems. Acta Materialia* **55**, 1491–1503 (2007).
 238. Trostel, R. *Instationäre Wärmespannungen in Hohlzylindern mit Kreisringquerschnitt. Ingenieur-Archiv* **24**, 1–26 (1956).
 239. Tsui, Y. C. & Clyne, T. W. *An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings Part 1: Planar geometry. Thin Solid Films* **306**, 23–33 (1997).
 240. *DIN EN ISO 4288:1998-04, Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Regeln und Verfahren für die Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit (ISO 4288:1996)*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1998.
 241. *DIN EN ISO 16610-21:2013-06, Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Filterung - Teil 21: Lineare Profilfilter: Gauß-Filter (ISO 16610-21:2011)*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2013.
 242. *DIN EN ISO 16610-22:2016-04, Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Filterung - Teil 22: Lineare Profilfilter: Spline-Filter (ISO 16610-22:2015)*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2016.
 243. Krystek, M. *Form filtering by splines. Measurement* **18**, 9–15 (1996).
 244. Eriksson, R., Brodin, H., Johansson, S., Östergren, L. & Li, X.-H. *Influence of interface roughness on the fatigue life of thermal barrier coatings. in Proceedings of the 13th International Conference on Fracture* (Hrsg. International Conference on Fracture) (2013), 4762–4771.



Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Schematische Darstellung einer Gasturbine in der Ausführung als Flugtriebwerk | 1 |
| 1.2 | Vergleich zwischen offenem Joule-Prozess und realem Gasturbinen-Kreisprozess | 2 |
| 1.3 | Einfluss von Verdichtungsverhältnis und Turbineneintrittstemperatur auf den thermischen Wirkungsgrad und die Turbinenaustrittstemperatur aufgetragen über der spezifischen Leistung im Joule-Prozess. | 3 |
| 1.4 | Historische und prognostizierte Entwicklung der für Flugtriebwerke und Gasturbinen relevanten Hochtemperaturwerkstoffe und Kühlkonzepte | 3 |
| 2.1 | Schematische Darstellung einer Hochdruckturbinenschaufel und grundsätzlicher Aufbau eines Wärmedämmschichtsystems, wie es typischerweise für solche Komponenten verwendet wird | 5 |
| 2.2 | Mikrostruktur eines konventionellen Wärmedämmschichtsystems mit plasmagespritzter Deckschicht | 8 |
| 2.3 | Allgemeiner Aufbau und Funktionalität einer zweilagigen Wärmedämmschicht im Vergleich zum Monolagensystem | 11 |
| 2.4 | Formierung der kolumnaren Strukturen im SPS-Prozess | 13 |
| 2.5 | Schädigungsmechanismen in thermisch und thermomechanisch ermüdeten Wärmedämmschichten | 14 |
| 2.6 | Prozess des Totalversagens einer in der Schichtebene zugbeanspruchten oder druckbeanspruchten TBC | 16 |
| 2.7 | Mögliches Szenario des Totalversagens einer konvex gekrümmten TBC ausgehend von einem vorhandenen Grenzflächenriss | 17 |
| 2.8 | Zur Definition eines Risses an einer Bi-Material-Grenzfläche | 17 |
| 2.9 | Fehler bei der Berechnung der Energiefreisetzungsrate unter Vernachlässigung von β_D . . | 19 |
| 2.10 | Zusammenhang zwischen Spannungsintensitätsfaktoren und Phasenwinkel für $\beta_D = 0$. . | 19 |
| 2.11 | Prinzipieller Zusammenhang zwischen der Dehnungsenergiedichte linear-elastischer Werkstoffe und dem E-Modul | 20 |
| 2.12 | Definition der Parameter zur Beschreibung der durch Temperaturgradienten getriebenen Delamination | 21 |
| 2.13 | Energiefreisetzungsrate für eine durch Temperaturgradienten getriebene Delamination und potentieller Ort der Schädigung als Funktion der dimensionslosen thermischen Fehlpassung | 22 |
| 2.14 | Definition der Parameter zur Beschreibung der Knickbeanspruchung | 23 |
| 2.15 | Mechanisches Stabilitätsdiagramm zur Bestimmung der TBC-Lebensdauer nach dem Konzept der kritischen Dehnung | 26 |
| 2.16 | Bewertungsdiagramm zur Ermittlung der Lebensdauer nach dem Konzept der kritischen Energiefreisetzungsrate | 27 |
| 3.1 | Lebensdauervorhersage auf Basis kritischen Oxidwachstums | 29 |
| 3.2 | Delamination thermisch zyklierter Multilagen-TBCs vom Typ GZO-YSZ mit niedrigporösem und hochporösem GZO | 30 |
| 3.3 | Experimentell beobachtetes Versagen der GZO-YSZ-Multilagen-TBCs für Systeme im Ausgangszustand und nach fortwährender Hochtemperaturreexposition | 30 |
| 3.4 | Konzept zur Bewertung der Strukturintegrität von Wärmedämmschichtsystemen | 32 |
| 4.1 | Zur Einordnung des Kapitels 4 in die Gesamtstruktur | 33 |
| 4.2 | Übersicht der untersuchten Multilagen-TBCs | 33 |
| 4.3 | Unterscheidung uni-, bi- und multimodaler Porensysteme | 35 |
| 4.4 | Multilagen-Wärmedämmschicht vom Typ GZO-YSZ im Ausgangszustand und GZO-Mikrostruktur mit den für plasmagespritzte Schichten typischen intrinsischen Defekten . . | 37 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.5 | Interaktion zwischen nicht-aufgeschmolzenen Partikeln und Rissstrukturen am Beispiel der Schicht GZO-B (HP) | 38 |
| 4.6 | Kumulierte Porosität und differentielle Defektgrößenverteilung der GZO-A-Schichten im Ausgangszustand über dem äquivalenten Porenradius | 39 |
| 5.1 | Zur Einordnung des Kapitels 5 in das Gesamtkonzept | 41 |
| 5.2 | Temperaturabhängige Elastizitätsmodule und thermische Ausdehnungskoeffizienten von Grundwerkstoff, sowie Haftvermittler- und Oxidschicht | 42 |
| 5.3 | Kriechparameter für CoNiCrAlY abgeleitet aus den in [100] publizierten Zeitstanddaten | 43 |
| 5.4 | Relativer Elastizitätsmodul der YSZ- und GZO-Schichten in Abhängigkeit der Temperatur | 44 |
| 5.5 | Thermische Ausdehnungskoeffizienten von YSZ und GZO in Abhängigkeit der Temperatur | 45 |
| 5.6 | Wärmeleitfähigkeiten von YSZ und GZO mit unterschiedlichen Mikrostrukturen | 46 |
| 5.7 | Wärmeleitfähigkeiten aus Abbildung 5.6 bezogen auf den Wert bei Raumtemperatur | 46 |
| 5.8 | Phänomenologie des Festphasensinterns | 50 |
| 5.9 | Exemplarischer Temperaturverlauf der isothermen Oxidations- und Sinterversuche | 51 |
| 5.10 | Vorgehen zur Ermittlung des normalen TGO-Wachstums | 52 |
| 5.11 | Bestimmung des Zeitexponenten und der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidbildung, sowie der scheinbaren Aktivierungsenergie | 53 |
| 5.12 | Gemessenes und modelliertes Oxidwachstum auf einer CoNiCrAlY-Legierung nach isothermer Auslagerung und äquivalente TGO-Dehnung in Normalenrichtung | 54 |
| 5.13 | REM-Aufnahmen von GZO-B in den Varianten LP und HP im Ausgangszustand und nach isothermer Sinterung bei 1100 °C über 300 h. | 55 |
| 5.14 | Kumulierte Porosität und differentielle Defektgrößenverteilung als Funktion des äquivalenten Porenradius für die Variante GZO-A (LP) | 56 |
| 5.15 | Kumulierte Porosität und differentielle Defektgrößenverteilung als Funktion des äquivalenten Porenradius für die Variante GZO-A (HP) | 57 |
| 5.16 | REM-Aufnahmen der GZO-YSZ-Grenzfläche plasmagespritzter Multilagen-TBCs im Ausgangszustand und nach isothermer Auslagerung | 58 |
| 6.1 | Zur Einordnung des Kapitels 6 in das Gesamtkonzept. | 61 |
| 6.2 | Schrittweises Vorgehen bei der Ableitung effektiver, makroskopischer Werkstoffkennwerte aus der TBC-Mikrostruktur | 62 |
| 6.3 | Abstraktion gängiger Poren- und Rissgeometrien als Rotationsellipsoid. | 66 |
| 6.4 | Effektive Wärmeleitfähigkeit eines Zweiphasensystems in Abhängigkeit der thermalen Eigenschaften des porenfüllenden Materials und als Funktion der Porosität | 69 |
| 6.5 | Approximation des effektiven E-Moduls in Abhängigkeit der Porosität und Vergleich der Ansatzfunktionen. | 71 |
| 6.6 | Dynamische E-Module und modellierte Steifigkeitsentwicklung der Schichttypen YSZ (LP, HP) und GZO-A (LP, HP) nach isothermer Auslagerung als Funktion der Expositionsdauer und -temperatur | 72 |
| 6.7 | Vergleich der relativen E-Module plasmagespritzter YSZ- und GZO-Schichten | 74 |
| 6.8 | Einfluss der Porosität im Ausgangszustand und der Auslagerungstemperatur auf die Sinterrate der GZO-Schichten | 75 |
| 6.9 | Validierung der Extrapolationsfähigkeit des modifizierten Konzepts zur Modellierung effektiver mechanischer TBC-Eigenschaften anhand der Messdaten aus [197] | 77 |
| 6.10 | Zum Einfluss von E_{∞} auf das Approximationsvermögen und die Vorhersagegüte | 77 |
| 6.11 | Aus der Kombination des sinterinduzierten Steifigkeitsverhaltens und der Temperaturabhängigkeit des E-Moduls abgeleitetes Kennfeld | 78 |
| 6.12 | Effektive Querkontraktionszahl in Abhängigkeit der Querkontraktionszahl der Matrixphase und der Porosität für verschiedene Porengeometrien. | 79 |
| 6.13 | Effektive Querkontraktionszahl als Funktion der Rissdichte und der Querkontraktionszahl der Matrixphase. | 80 |

| | | |
|------|---|-----|
| 6.14 | Schädigungsparameter und resultierende effektive Querkontraktionszahl bei Variation der Querkontraktionszahl der Matrixphase. | 80 |
| 6.15 | Effektive Querkontraktionszahl der YSZ- und GZO-Schichten als Funktion von Porosität und effektivem E-Modul berechnet nach den Beziehungen aus [179] | 81 |
| 6.16 | Effektive Querkontraktionszahl als Funktion des effektiven E-Moduls berechnet nach der vereinfachten Beziehung aus [180] und Abhängigkeit des „direkten“ Einflusstems aus Gleichung (57) von der Querkontraktionszahl der Matrixphase | 82 |
| 6.17 | E-Module gesinterter YSZ-TBCs und davon abgeleitetes Modell, sowie Vergleich zwischen gemessenen und prognostizierten Wärmeleitfähigkeiten. | 84 |
| 6.18 | Modellierte Wärmeleitfähigkeit der Schichttypen YSZ (LP, HP) und GZO-A (LP, HP) nach isothermer Auslagerung als Funktion der Sinterdauer und -temperatur | 85 |
| 6.19 | Beispielhaftes Kennfeld der temperatur- und zeitabhängigen Wärmeleitfähigkeit von GZO | 86 |
| 7.1 | Mechanische Fehlpassung zwischen GZO und YSZ in Abhängigkeit der Porosität der GZO-Lage für verschiedene Sinterzustände | 89 |
| 7.2 | Zeitaufgelöste Entwicklung der mechanischen Fehlpassung zwischen GZO und YSZ nach Sintern bei 1100 °C in Abhängigkeit der Bi-Materialpaarung | 90 |
| 7.3 | Einordnung der Bi-Materialparameter aus Abb. 7.2 in der α_D - β_D -Ebene | 90 |
| 7.4 | Phasenwinkel als Funktion von β_D und dem Abstand zur Rissspitze r/a | 90 |
| 7.5 | Durch das Abkühlen von 1100 °C auf Raumtemperatur induziertes, randnahes Schubspannungsfeld in einer GZO-YSZ-beschichteten Flachprobe | 91 |
| 7.6 | Resultierende Radial- und Tangentialspannungen im GZO-YSZ-beschichteten Zylinder infolge der Abkühlung auf Raumtemperatur nach isothermer Auslagerung bei 1050 °C als Funktion der radialen Position | 92 |
| 7.7 | Axialspannungen in GZO und YSZ infolge der Abkühlung auf Raumtemperatur nach isothermer Auslagerung bei 1050 °C als Funktion der Expositionsdauer | 94 |
| 7.8 | Prinzipieller Aufbau der Druckversuchsmesstechnik und schematische Darstellung des außenbeschichteten Zylinders mit Definition des Messvolumens zur optischen Verformungsmessung | 94 |
| 7.9 | Flächig aufgelöste Deformation der TBC-Oberfläche ausgewertet bei verschiedenen Schädigungszuständen | 95 |
| 7.10 | Berechnete und gemessene Anfangsrisslänge | 96 |
| 7.11 | Energiefreisetzungsrates bei Aufwölbung der GZO-Schicht | 96 |
| 7.12 | Größe der delaminationsrelevanten Risse in YSZ und GZO als Funktion der thermischen Lastwechsel und der Zylindergeometrie mit dem daraus abgeleiteten Risswachstumsgesetz | 97 |
| 8.1 | Zur Einordnung der Schädigungsanalyse und -bewertung in das Gesamtkonzept | 99 |
| 8.2 | Geometrie des Finite-Element-Modells | 100 |
| 8.3 | Definition der geometrischen Eckpunkte und Ebenen zur Auswertung der Beanspruchungssituation in der TBC | 100 |
| 8.4 | Radialspannungen an der Grenzfläche YSZ-TGO als Funktion der TGO-Dicke ohne Sintern und mit Sintern | 101 |
| 8.5 | Radialspannungen an der Grenzfläche GZO-YSZ als Funktion der TGO-Dicke ohne Sintern und mit Sintern | 102 |
| 8.6 | Radialspannungsverläufe in der Ebene $z = \lambda/2$ für verschiedene TGO-Dicken ohne Sintern und mit Sintern | 102 |
| 8.7 | Radialspannungsverläufe in der Ebene $z = \lambda/2$ für verschiedene TGO-Dicken ohne Sintern und mit Sintern in unmittelbarer Umgebung der GZO-YSZ-Grenzfläche | 102 |
| 8.8 | Radialspannungsverläufe in der Ebene $z = 0$ für verschiedene TGO-Dicken ohne Sintern und mit Sintern | 103 |
| 8.9 | Verschiebung des Ortes maximaler Zugbeanspruchung der TBC als Funktion der TGO-Dicke | 103 |

| | | |
|------|--|-----|
| 8.10 | Maximale Zugbeanspruchungen bei $z = 0$ in unmittelbarer Umgebung des GZO-YSZ-Übergangs | 103 |
| 8.11 | Vergleich der Radialspannungen für verschiedene Bi-Materialkombinationen in den Ebenen $z = 0$ und $z = \lambda/2$ mit $h_{\text{ox}} = 10\mu\text{m}$ | 104 |
| 8.12 | Variation der relativen Grenzflächenposition (Phasenverschiebung) | 104 |
| 8.13 | Entwicklung der Radialspannungen an der interkeramischen Grenzfläche für die Konfiguration Typ I mit $h_{\text{ox}} = 10\mu\text{m}$ | 105 |
| 8.14 | Entwicklung der Radialspannungen an der interkeramischen Grenzfläche für die Konfiguration Typ II mit $h_{\text{ox}} = 10\mu\text{m}$ | 105 |
| 8.15 | Entwicklung der Radialspannungen an der interkeramischen Grenzfläche für die Konfiguration Typ III mit $h_{\text{ox}} = 10\mu\text{m}$ | 106 |
| 8.16 | Maximale Zugbeanspruchungen in GZO und YSZ in unmittelbarer Umgebung der interkeramischen Grenzfläche als Funktion des Schichtdickenverhältnisses und der YSZ-Dicke | 106 |
| 8.17 | Variation der Rauheit an den Grenzflächen durch Amplitudenmodulation der sinusförmigen Profile | 107 |
| 8.18 | Entwicklung der radialen Spannungen an der YSZ-BC-Grenzfläche in Abhängigkeit der Rauheitsamplitude ausgewertet in den Ebenen $z = \lambda/2$ und $z = \lambda/4$ mit $h_{\text{ox}} = 10\mu\text{m}$ | 108 |
| 8.19 | Vergleich der Radialspannungsverteilung um die YSZ-BC-Grenzfläche und Lokalisation der höchsten Zugbeanspruchung auf Seiten der TBC für geringe ($R_{\text{YB}} = 1/8$) und hohe Rauheit ($R_{\text{YB}} = 1/4$) mit $h_{\text{ox}} = 10\mu\text{m}$ | 108 |
| 8.20 | Entwicklung der radialen Spannungen an der GZO-YSZ-Grenzfläche in Abhängigkeit der Rauheitsamplitude ausgewertet in den Ebenen $z = \lambda/2$ und $z = \lambda/4$ mit $h_{\text{ox}} = 10\mu\text{m}$ | 109 |
| 8.21 | <i>Out-of-plane</i> Grenzflächenspannungen in der TBC als Funktion der Rauheitsamplitude am YSZ-TGO- und GZO-YSZ-Übergang nach Erreichen von $h_{\text{ox}} = 10\mu\text{m}$ | 109 |
| 8.22 | Für die Schädigungsanalyse verwendeter Temperaturzyklus | 110 |
| 8.23 | Rissfortschritt während der Haltephase bei Raumtemperatur ausgehend von einem initialen Grenzflächenriss | 111 |
| 8.24 | Lokalisation der Initialrisse an den Bi-Materialübergängen YSZ-TGO und GZO-YSZ. | 111 |
| 8.25 | Energiefreisetzungsraten für ein Risswachstum entlang der YSZ-TGO-Grenzfläche an Anrissposition 1.1 und Anrissposition 2.1 als Funktion der Expositionsdauer bei T_{max} | 112 |
| 8.26 | Energiefreisetzungsraten für ein Risswachstum entlang der GZO-YSZ-Grenzfläche an Anrissposition 1.2 und Anrissposition 2.2 als Funktion der Expositionsdauer bei T_{max} | 113 |
| 8.27 | Gegenüberstellung des Rissausbreitungsverhaltens an den Positionen 1.1 (YSZ-TGO) und 1.2 (GZO-YSZ) bei kurzzeitiger und langzeitiger Hochtemperaturexposition | 113 |
| 8.28 | Identifizierung des Umschlags der potentiell kritischsten Schädigungslokalisierung für kleine und große Anrisslängen | 114 |
| 9.1 | Zusammenfassende Darstellung des Inhalts der Forschungsarbeit | 115 |
| 10.1 | Strategie zur Erweiterung des entwickelten Bewertungskonzepts und Verwendung als Lebensdauervorhersagemodell | 120 |
| B.1 | Relative GZO-Dicke als Funktion des Verhältnisses der Schichtdicken von GZO zu YSZ | 145 |
| B.2 | Zulässige TBC-Oberflächentemperatur unter Vorgabe der relativen GZO-Dicke | 145 |
| C.1 | Gegenüberstellung der Rohdaten und der nach Anwendung des HANN-Fensters resultierenden Verläufe zur Bestimmung der differentiellen Defektgrößenverteilung der GZO-A-Schichten im Ausgangszustand | 147 |
| C.2 | Gegenüberstellung der Rohdaten und der nach Anwendung des HANN-Fensters resultierenden Verläufe zur Bestimmung der differentiellen Defektgrößenverteilung der GZO-A-Schichten nach isothermer Sinterung bei 1100 °C über 500 h | 148 |
| C.3 | Gegenüberstellung der Rohdaten und der nach Anwendung des HANN-Fensters resultierenden Verläufe zur Bestimmung der differentiellen Defektgrößenverteilung der GZO-A-Schichten nach isothermer Sinterung bei 1300 °C über 300 h | 148 |

| | | |
|----|--|-----|
| F1 | Zur Einordnung der bildbasierten Grenzflächenanalyse in das Gesamtkonzept | 153 |
| F2 | Zur Definition der Rauheitskennwerte | 153 |
| F3 | Vorgehen zur Ermittlung des Rauheitsprofils | 155 |
| F4 | Vergleich zwischen GAUSS-Filterung und Spline-basierter Filterung | 156 |
| F5 | Montage von acht Einzelbildern zu einem Panorama | 157 |
| F6 | Postprocessing-Strategie zur Extraktion von Grenzflächen aus lichtmikroskopischen Aufnahmen | 157 |
| F7 | Vergleich der Rauheitsprofile aus der Analyse in Drauf- und Untersicht | 158 |
| F8 | Ausschnitt der zur modellhaften Abstraktion verwendeten realen Grenzflächen | 159 |
| F9 | Abstrahierte Profile für die YSZ-BC- und GZO-YSZ-Grenzfläche basierend auf dem Kosinusansatz | 160 |



Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|-----|
| 4.1 | Nominelle Zusammensetzung der Nickelbasislegierung PWA 1483 und der CoNiCrAlY-Haftvermittlerschicht | 35 |
| 4.2 | Kumulierte Porositäten der YSZ- und GZO-Schichten im Ausgangszustand | 38 |
| 5.1 | NORTON-Kriechparameter der TGO | 43 |
| 5.2 | Parameter zur Beschreibung ideal-plastischer BC- und TGO-Verformung | 44 |
| 6.1 | Effektive E-Module der YSZ- und GZO-Schichten mit Restporosität | 72 |
| 6.2 | Parameter der Steifigkeitsmodellierung von YSZ und GZO | 73 |
| 7.1 | Grenzflächennahe radiale und tangentielle Spannungen in der GZO- und YSZ-Schicht nach isothermer Auslagerung bei 1050 °C über 500 h und anschließender Abkühlung auf 25 °C . | 93 |
| 8.1 | Kritische Energiefreisetzungsrate G_c für Delamination | 112 |
| A.1 | Überblick über die in der Literatur untersuchten Multilagen-Wärmedämmschichten | 143 |
| D.1 | Modelle und zugehörige Parameter zur Beschreibung des Oxidwachstums | 149 |
| F.1 | Vergleich der Filterfunktionen | 156 |
| F.2 | Einfluss der Analyserichtung auf die Ermittlung der Rauheitskennwerte | 158 |
| F.3 | Vergleich der Modelle zur Beschreibung sinusoidaler Grenzflächenprofile | 160 |



A Übersicht der Literatur über Multilagen-Wärmedämmschichten

Tabelle A.1 gibt einen Überblick über die in der Literatur untersuchten Multilagen-Systeme und deren Architekturen. In einigen Fällen sind den Referenzen keine Angaben (k. A.) über den Schichtaufbau zu entnehmen.

Tabelle A.1: Überblick über die in der Literatur untersuchten Multilagen-Wärmedämmschichten

| Schichttyp | Totale Schichtdicke (μm) | Dickenverhältnis ($\mu\text{m} / \mu\text{m}$) | Herstellprozess | Referenz |
|-----------------|--|---|-----------------|-------------|
| GZO / YSZ | 500 | 400 / 100 | APS / APS | [64, 97–99] |
| GZO / YSZ | 600 | 200 / 400 | APS / APS | [64] |
| GZO / YSZ | 500 | 400 / 100 | SPS / SPS | [46, 230] |
| GZO / YSZ | 500 | 100 / 100 | SPS / SPS | [46, 230] |
| GZO / YSZ | 500 | 100 / 400 | SPS / SPS | [46, 230] |
| GZO / YSZ | 250 | 100 / 150 | APS / APS | [231] |
| GZO / YSZ | 300 | 240 / 60 | SPS / SPS | [96] |
| GZO / YSZ | 600 | 490 / 110 | SPS / APS | [44] |
| GZO / YSZ | 200 | 100 / 100 | EB-PVD / EB-PVD | [132] |
| GZO / YSZ | 300-500 | k. A. | APS / APS | [232] |
| GZO / YSZ | k. A. | k. A. | EB-PVD / EB-PVD | [233] |
| GZO / GZO / YSZ | 300 | 30 / 210 / 60 | SPS / SPS / SPS | [96] |
| GZO / GZO / YSZ | 660 | 300 / 150 / 110 | SPS / SPS / APS | [44] |
| LZO / YSZ | 300-500 | k. A. | APS / APS | [232] |
| LZO / YSZ | 200 | 100 / 100 | EB-PVD / EB-PVD | [132] |
| DySZ / YSZ | k. A. | k. A. | EB-PVD / EB-PVD | [233] |

Bei der Mehrzahl der TBCs handelt es sich um plasmagespritzte (APS oder SPS) Schichten, die eine GZO-mit einer YSZ-Lage kombinieren und ein Doppellagensystem bilden. Sie weisen Gesamtdicken zwischen $200 - 600 \mu\text{m}$ und ein GZO-Dickenverhältnis von $0.2 \leq h_{\text{GZO}}/h_{\text{TBC}} \leq 0.8$ auf. ZHOU ET AL. [44] und MAHADE ET AL. [96] belegen die Möglichkeit zur Erweiterung auf drei Lagen. Beispiele für die Verwendung von Lanthanzirkonat (LZO) statt GZO finden sich in [132], [232].



B Überlegungen zur Auslegung einer GZO-YSZ-Wärmedämmschicht

Die Gesamtdicke der TBC ergibt sich aus der Addition der Dicken von GZO- und YSZ-Lage. Hieraus folgt für die relative GZO-Dicke $h_{\text{GZO}}/h_{\text{TBC}}$ der in Gleichung (70) formulierte und mit Abbildung B.1 veranschaulichte Zusammenhang.

$$\frac{h_{\text{GZO}}}{h_{\text{TBC}}} = \frac{1}{1 + h_{\text{YSZ}}/h_{\text{GZO}}} = \frac{1}{1 + 1/h'} \quad (70)$$

Wie im Unterkapitel 2.2.2 dargelegt, existieren zwei wesentliche Forderungen, die es bei der Auslegung der Multilagen-Wärmedämmschichten zu beachten gilt: (1) Um die Temperatur an der heißgasseitigen Bauteiloberfläche zu erhöhen und ohne die zulässige Einsatztemperaturgrenze des YSZ zu überschreiten, wird eine hinreichend dicke GZO-Lage benötigt. (2) Da GZO-Rohmaterial teurer als YSZ-Pulver ist, sollte die GZO-Schicht möglichst dünn ausgeführt werden. Die beiden Anforderungen führen somit zu einer Optimierungsaufgabe, die an drei Fallbeispielen diskutiert werden soll:

Fall 1

Der Anwendungstemperaturbereich von MCrAlY-Legierungen in stationären Gasturbinen liegt bei 850–1000 °C [2, 234]. Begrenzt man die zulässige Temperatur der Haftvermittlerschicht auf $T_{\text{BC,max}} = T_{\text{YSZ/BC}} = 950$ °C und fordert für die YSZ an der Grenzfläche zu GZO eine Höchsttemperatur von $T_{\text{YSZ,max}} = T_{\text{GZO/YSZ}} = 1100$ °C, um eine ausreichende Reserve zur Phasenumwandlungsgrenze zu gewährleisten, ergibt sich der in Abbildung B.2 gezeigte Verlauf der Oberflächentemperatur als Funktion des Schichtdickenverhältnisses.

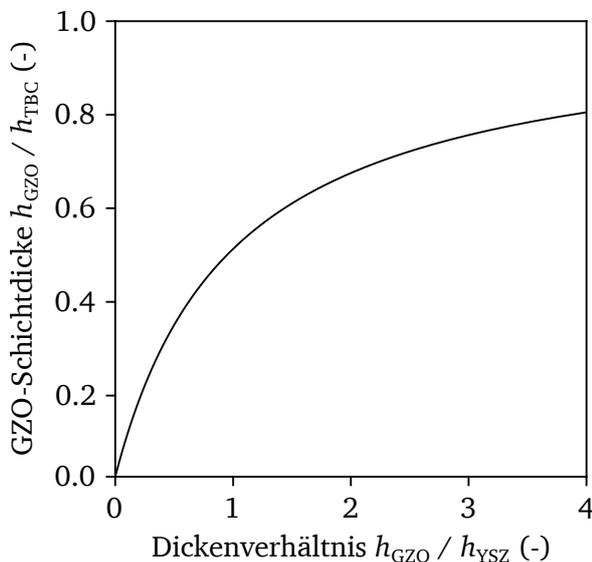


Abbildung B.1: Relative GZO-Dicke als Funktion des Verhältnisses der Schichtdicken von GZO zu YSZ.

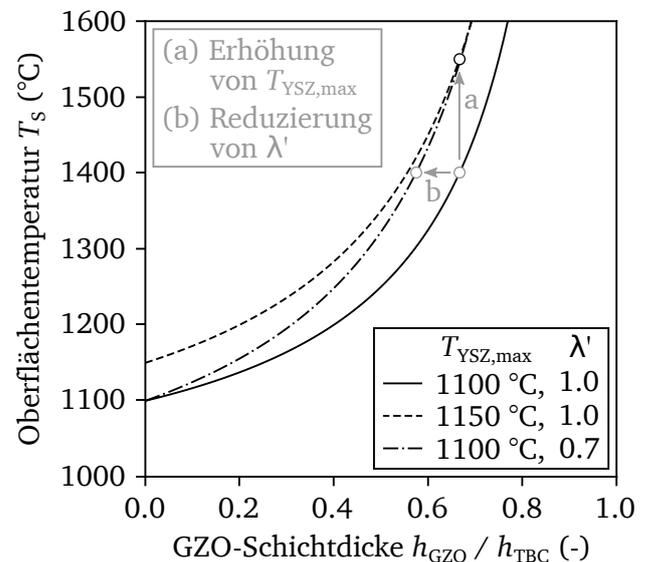


Abbildung B.2: Zulässige TBC-Oberflächentemperatur unter Vorgabe der relativen GZO-Dicke.

Die zusätzliche Annahme $\lambda' = \lambda_{\text{GZO}}/\lambda_{\text{YSZ}} = 1$ bedeutet, dass GZO und YSZ die gleichen Wärmedämmeigenschaften besitzen. Mit einem Dickenverhältnis von $h' = 2.0$, das entspricht $h_{\text{GZO}}/h_{\text{TBC}} = 0.67$, beträgt die zulässige Temperatur an der GZO-Oberfläche für diesen Fall $T_s = 1400$ °C.

Fall 2

Wie Abbildung B.2 weiter veranschaulicht, bewirkt eine geringfügige Erhöhung der Grenztemperatur auf $T_{\text{YSZ,max}} = 1150\text{ °C}$ unter sonst gleichen Randbedingungen, dass eine zulässige Oberflächentemperatur auf $T_{\text{S}} = 1550\text{ °C}$ erreichbar wird. Eine weitere Steigerung ist nicht empfehlenswert, da T_{S} bereits der Grenze der Phasenstabilität von GZO entspricht.

Fall 3

Eine vergleichbare Oberflächentemperatur ($T_{\text{S}} = 1550\text{ °C}$) kann durch die Absenkung der Wärmeleitfähigkeit von GZO, zum Beispiel über eine gezielte Optimierung der Mikrostruktur, realisiert werden. Die hierfür notwendige Wärmeleitfähigkeit ergibt sich zu $\lambda' \approx 0.7$. Der Vorteil des mikrostrukturoptimierten Designs liegt darin, dass die Maximaltemperatur der YSZ-Lage wieder auf $T_{\text{YSZ,max}} = 1100\text{ °C}$ gesenkt werden kann. Auch ließe sich die zur Erreichung von $T_{\text{S}} = 1400\text{ °C}$ notwendige relative GZO-Dicke um 10 % auf $h_{\text{GZO}}/h_{\text{TBC}} = 0.57$ reduzieren.

C Aufbereitung der Rohdaten zur Bewertung der Defektgrößenverteilungen

Das zur Glättung der Rohdaten verwendete HANN-Fenster [235, 236] ist eine gebräuchliche Fensterfunktion, um zusammenhängende Datensätze sequentiell innerhalb einer definierten Fensterbreite N zu filtern:

$$w_j = \frac{1}{2} \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi j}{N}\right) \right] \quad \text{mit} \quad j = 0 \dots N - 1. \quad (71)$$

Für die Ableitung der in den Abbildungen C.1 - C.3 gezeigten Defektgrößenverteilungen wird ein Fenster der Breite $N = 21$ verwendet.

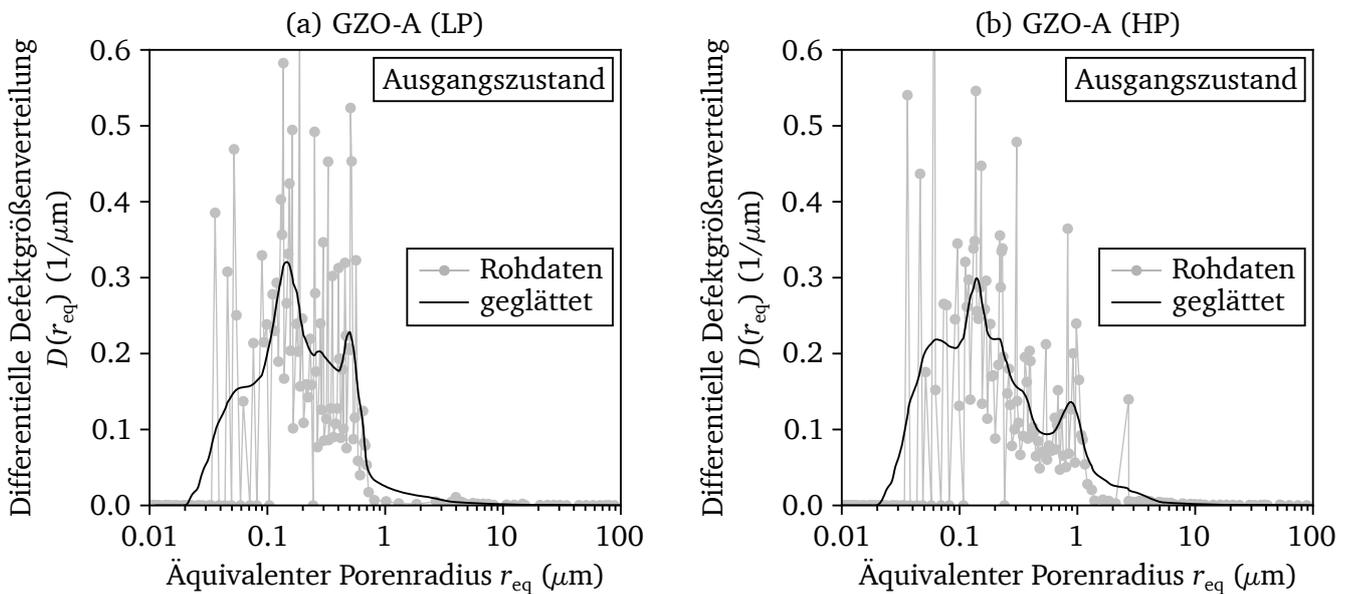


Abbildung C.1: Gegenüberstellung der Rohdaten und der nach Anwendung des HANN-Fensters resultierenden Verläufe zur Bestimmung der differentiellen Defektgrößenverteilung der GZO-A-Schichten im Ausgangszustand.

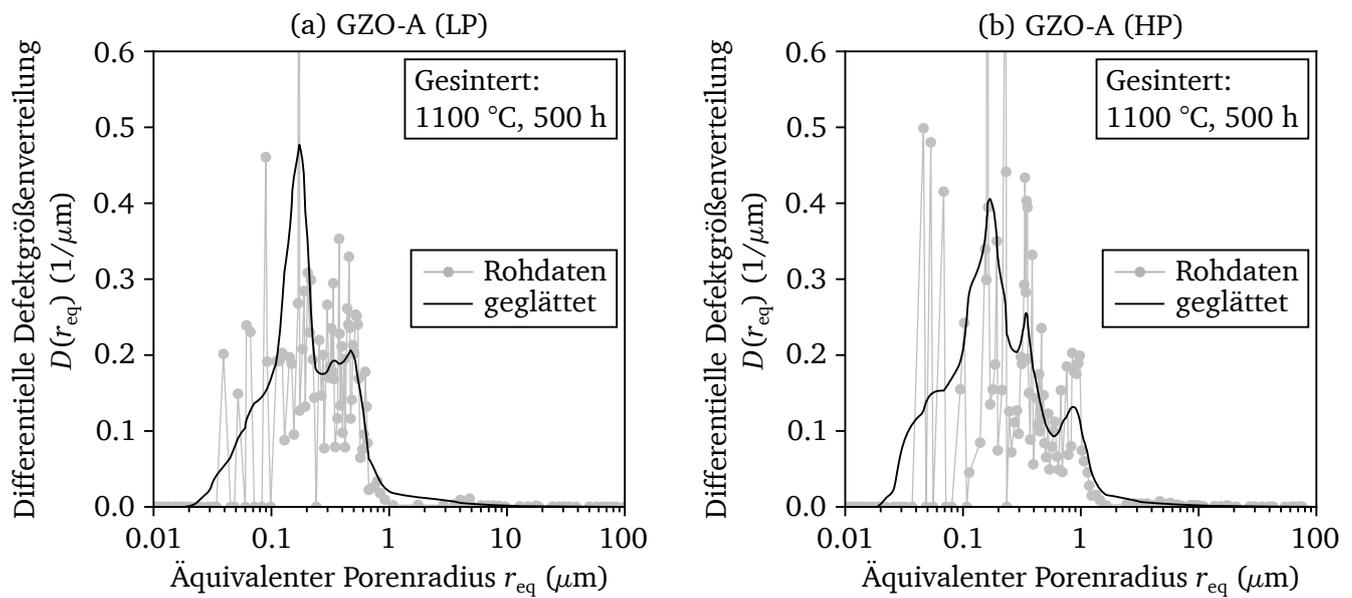


Abbildung C.2: Gegenüberstellung der Rohdaten und der nach Anwendung des HANN-Fensters resultierenden Verläufe zur Bestimmung der differentiellen Defektgrößenverteilung der GZO-A-Schichten nach isothermer Sinterung bei 1100 °C über 500 h.

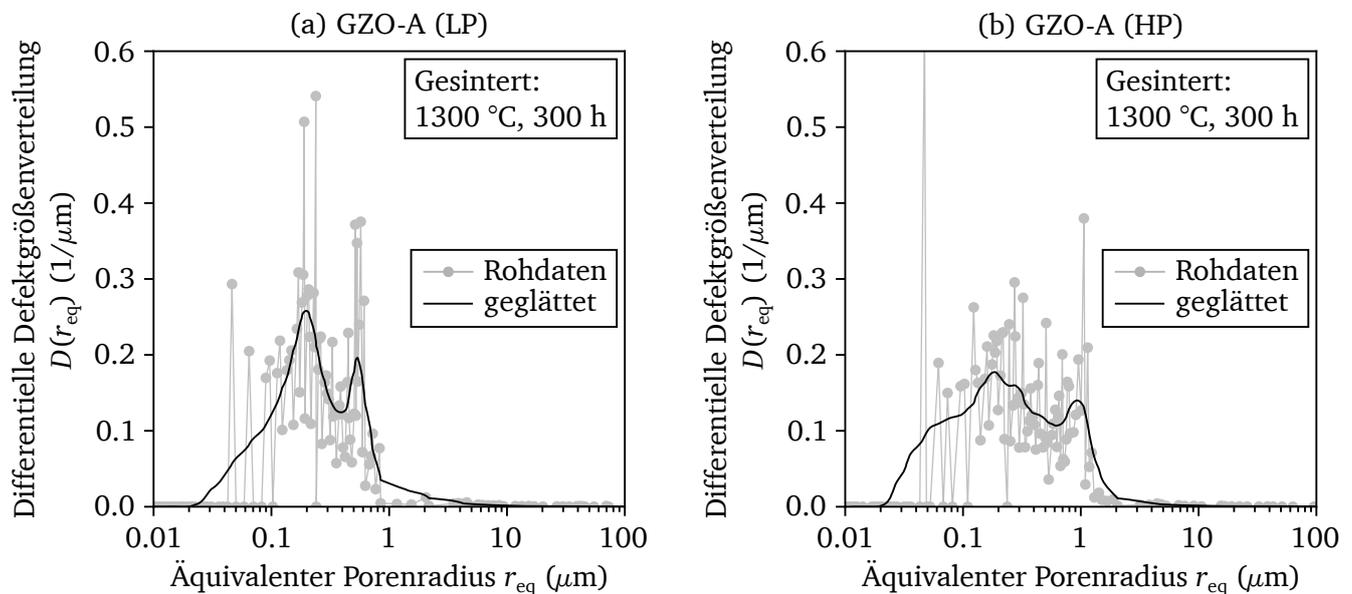


Abbildung C.3: Gegenüberstellung der Rohdaten und der nach Anwendung des HANN-Fensters resultierenden Verläufe zur Bestimmung der differentiellen Defektgrößenverteilung der GZO-A-Schichten nach isothermer Sinterung bei 1300 °C über 300 h.

Tabelle D.1: Modelle und zugehörige Parameter zur Beschreibung des Oxidwachstums

| Gleichung | Parameter | | | Temperatur | Referenz |
|---|----------------------------|--|--|---|--------------------|
| | Q_{ox} | k_{ox} | k'_{ox} | | |
| $h_{\text{ox}} = (2k'_{\text{ox}} t)^{n_{\text{ox}}}$ | — | — | $3 \times 10^{17} \text{ m}^2/\text{s}$ $12 \times 10^{17} \text{ m}^2/\text{s}$ $81 \times 10^{17} \text{ m}^2/\text{s}$ | 1100 °C 1200 °C 1300 °C | [144] |
| $h_{\text{ox}} = (k'_{\text{ox}} t)^{n_{\text{ox}}}$ | — | — | $1.61 \mu\text{m}^2/\text{h}$ | 1020 °C | [54] |
| $h_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{ox}}}{RT}\right) t^{n_{\text{ox}}}$ | 87.5 kJ/mol | $7.48 \times 10^{-4} \text{ m}/\text{s}^{n_{\text{ox}}}$ | — | — | [137] ^a |
| $h_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{ox}}}{R} \left[\frac{1}{T_{\text{R}}} - \frac{1}{T}\right]\right) t^{n_{\text{ox}}}$ | 82.2 kJ/mol | $5 \times 10^{-9} \text{ m}/\text{s}^{n_{\text{ox}}}$ | — | 950 °C | [143] ^b |
| $h_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{ox}}}{R} \left[\frac{1}{T_{\text{R}}} - \frac{1}{T}\right]\right) t^{n_{\text{ox}}}$ | 767 kJ/mol | $1 \times 10^{-6} \text{ m}/\text{s}^{n_{\text{ox}}}$ | — | 1000 °C | [237] ^b |
| $h_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{ox}}}{RT}\right) \left(\frac{t}{\tau}\right)^{n_{\text{ox}}}$ | 65.2 kJ/mol 69.7 kJ/mol | $2.09 \times 10^{-5} \text{ m}$ $2.79 \times 10^{-5} \text{ m}$ | $3.42 \times 10^{-8} \text{ m}$ $4.40 \times 10^{-8} \text{ m}$ $4.93 \times 10^{-8} \text{ m}$ $6.21 \times 10^{-8} \text{ m}$ | 950 °C 1000 °C 1050 °C 1100 °C | [145] |

^a VASSEN ET AL. [137] geben eine scheinbare Aktivierungsenergie von 0.907 eV an. Diese wurde zum Zwecke der Vergleichbarkeit umgerechnet.

^b Die von BUSO ET AL. in [143] und [237] verwendete Referenztemperatur beträgt $T_{\text{R}} = 2424 \text{ K}$.



E Berechnung thermischer Spannungen in Hohlzylindern

Dieser Abschnitt nimmt Bezug auf die Beanspruchungsuntersuchungen in Kapitel 7 und führt in die Grundlagen der analytischen Abschätzung thermischer Spannungen in beschichteten Hohlzylindern ein.

Vorausgesetzt, die Spannungen in radialer und tangentialer Richtung sowie die Radialkomponente des Verschiebungsvektors sind unabhängig von der axialen Position im Zylinder, folgen die durch das Temperaturfeld $T(r, t)$ induzierten Radialspannungen an einer beliebigen Stelle $r_i \leq r \leq r_a$ im Mittelschnitt nach TROSTEL [238]:

$$\sigma_r(r, T(r, t)) = -\alpha_{\text{th}} \frac{E}{1-\nu} \frac{1}{r_a^2 - r_i^2} \left\{ \left[\left(\frac{r_a}{r} \right)^2 - 1 \right] \int_{r_i}^r r T dr - \left[1 - \left(\frac{r_i}{r} \right)^2 \right] \int_r^{r_a} r T dr \right\} \quad (72)$$

sowie analog dazu die tangentiale Komponente des Spannungsfeldes:

$$\sigma_\varphi(r, T(r, t)) = -\alpha_{\text{th}} \frac{E}{1-\nu} \left\{ T - \frac{1}{r_a^2 - r_i^2} \left(\left[\left(\frac{r_a}{r} \right)^2 + 1 \right] \int_{r_i}^r r T dr + \left[1 + \left(\frac{r_i}{r} \right)^2 \right] \int_r^{r_a} r T dr \right) \right\} \quad (73)$$

und die Axialspannungen im Hohlzylinder:

$$\sigma_z(r, T(r, t)) = -\alpha_{\text{th}} \frac{E}{1-\nu} \left\{ T - \frac{2\nu}{r_a^2 - r_i^2} \int_{r_i}^{r_a} r T dr - \frac{1-\nu}{\alpha_{\text{th}}} C(t) \right\}. \quad (74)$$

In die Herleitung der Gleichungen fließt die Bedingung verschwindender Radialspannungen am inneren und äußeren Rand des Zylinders, das heißt $\sigma_r(r_i) = \sigma_r(r_a) = 0$, ein. Im Falle eines axial zwischen zwei starren Wänden eingespannten Zylinders wird die Verschiebung in axialer Richtung unterbunden. Daraus folgt: $C(t) = 0$. Bei freier Längenausdehnung nimmt die Funktion folgende Form an:

$$C(t) = \alpha_{\text{th}} \frac{2}{r_a^2 - r_i^2} \int_{r_i}^{r_a} r T dr. \quad (75)$$

Ausgehend von einer über den Querschnitt konstanten Temperatur ($dT/dr = 0$) vereinfacht sich das Integral in den Gleichungen (72) - (74) zu:

$$\int_{r_i}^{r_a} r T dr = \frac{T}{2} (r_a^2 - r_i^2) \quad \text{mit} \quad T = T(t). \quad (76)$$

Randbedingungen an Materialübergängen

Die obigen Beziehungen bilden die Grundlage zur Berechnung des mehrachsigen Spannungszustands im Wärmedämmschichtsystem, indem die am Umfang applizierten Schichten als separate Hohlzylinder modelliert werden. Ihre Verknüpfung an den Grenzflächen erfolgt analog zu EVANS ET AL. [77] sowie TSUI UND CLYNE [239] über Radialspannungs- und Verschiebungsrandbedingungen. Für jede der Grenzflächen im Werkstoffverbund wird (1) ein Kräftegleichgewicht zwischen den Schichten unmittelbar am linken

und am rechten Ufer des Materialübergangs angenommen und (2) von gleichen Radialverschiebungen u_r beiderseits der Grenzfläche ausgegangen:

$$\sigma_r^{\text{linkes Ufer}} = \sigma_r^{\text{rechtes Ufer}} \quad \text{und} \quad u_r^{\text{linkes Ufer}} = u_r^{\text{rechtes Ufer}}. \quad (77)$$

Die $n = 5$ Schichten im GZO-YSZ-Wärmedämmschichtsystem bilden $n - 1$ Grenzflächen aus, für die insgesamt $2(n - 1)$ Randbedingungen aufzustellen sind. Mit den beiden Annahmen verschwindender Radialspannungen am äußeren und inneren Rand des Hohlzylinders ergeben sich in Summe $2n$ Bedingungen, über die das aus den Gleichungen (72) - (74) resultierende Gleichungssystem gelöst werden kann.

F Methodik zur bildbasierten Grenzflächenanalyse

Den Inhalt dieses Kapitels bildet die Ableitung eines bildanalytischen Verfahrens zur Extraktion und Parametrisierung von Bi-Materialgrenzflächen sowie deren Abstraktion hin zu einem periodischen Profil (Abbildung F.1) als Eingangsinformation für die numerische Beanspruchungsanalyse in Kapitel 8.

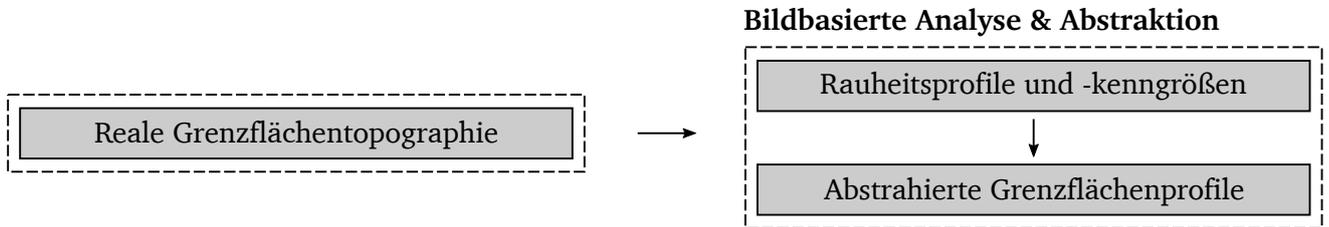


Abbildung F.1: Zur Einordnung der bildbasierten Grenzflächenanalyse in das Gesamtkonzept.

F.1 Grundlagen zur Beschreibung von Oberflächen über Profilkenngrößen

Zur quantitativen Charakterisierung der Eigenschaften einer Oberfläche existiert eine Vielzahl an Kenngrößen. Je nachdem auf welches Profil Bezug genommen wird, werden sie als *W*-Kenngrößen für die Beschreibung der Welligkeit oder im Falle der Rauheit als *R*-Werte bezeichnet. Für das nachfolgend erläuterte Vorgehen sind letztere maßgeblich. Anhand des generischen Profils in Abbildung F.2 seien die wichtigsten Rauheitskennwerte eingeführt.

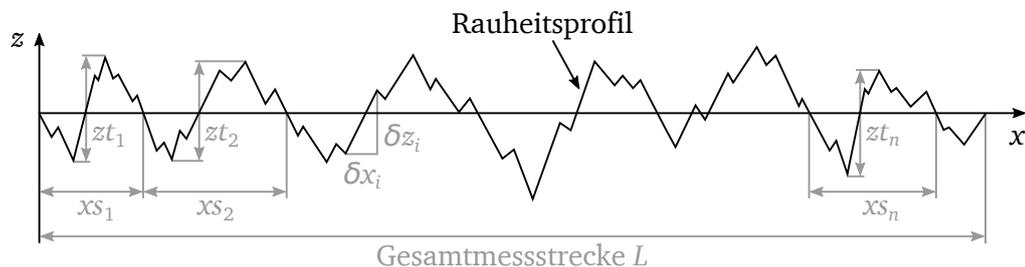


Abbildung F.2: Zur Definition der Rauheitskennwerte.

Der Mittenrauwert Ra ist eine Rauheitsgröße, die mit geringem Aufwand auswertbar ist. Er stellt einen Standardparameter zur Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit dar. Der Ra -Wert wird über alle Spitzen und Täler z_i bestimmt und ist wie folgt definiert:

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |z_i|. \quad (78)$$

Im Gegensatz zum Mittenrauwert ist das quadratische Mittel Rq in Gleichung (79), auch als *RMS* bezeichnet, empfindlicher gegenüber kleinen Änderungen im Rauheitsprofil. Deswegen wird Rq in solchen Fällen herangezogen, wenn lokale Ausreißer, hervorgerufen z. B. durch Kerben, bei der Bewertung der Oberfläche berücksichtigt werden sollen.

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i^2} \quad (79)$$

Eine weitere, die Profilhöhe charakterisierende Größe ist der Rc -Wert. Er entspricht dem Mittelwert aller über die Gesamtmessstrecke ermittelten Abstände $z t_i$ zwischen dem tiefsten Tal und der sich daran anschließenden höchsten Spitze:

$$Rc = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z t_i. \quad (80)$$

Als Abstandsparameter beschreibt der RSm -Wert die Wellenlänge des R-Profiles. Er entspricht dem arithmetischen Mittel der Abstände $x s_i$ zwischen den Nulldurchgängen:

$$RSm = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x s_i. \quad (81)$$

Die Steigungsparameter $R\Delta a$ und $R\Delta q$ sind als Mischgrößen zu verstehen. Indem sie auf den partiellen Ableitungen $\delta z_i / \delta x_i$ des Profils aufbauen, enthalten sie sowohl Höhen- als auch Abstandsinformationen.

$$R\Delta a = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\delta z_i}{\delta x_i} \quad (82)$$

$$R\Delta q = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\delta z_i}{\delta x_i} - \theta_m \right)^2}, \quad \theta_m = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{z_i - z_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \right) \quad (83)$$

F.1.1 Ermittlung von Rauheitsprofilen

Als Einstieg in den Abstraktionsprozess wird ein sequentielles Vorgehen skizziert, mit dem aus der dreidimensionalen Oberflächenstruktur ein zweidimensionales Rauheitsprofil ermittelt werden kann. Der allgemeine Ablauf sei am Beispiel einer einseitig CoNiCrAlY-beschichteten Biegeprobe (Länge: 50 mm, Breite: 5 mm, Höhe: 4 mm) erläutert. Die Abtastung der Oberfläche kann über ein Profilometer entweder taktil oder optisch sowie über laserbasierte Verfahren erfolgen.

Abbildung E3 (a) zeigt das Ergebnis einer taktilen Messung auf der beschichteten Seite der Biegeprobe. Das abgetastete Profil ist eine Schätzung der wahren Oberfläche, da bereits der Abtastprozess eine Vorfilterung darstellt. Zum einen kann die endliche Messspitze nicht an allen Stellen bis an den Grund der Profilierung vordringen. Zum anderen werden bei der unidirektionalen Abtastung nur die sichtbaren Merkmale erfasst (Sichtlinienverfahren). Etwaige Hinterschneidungen in der Oberfläche bleiben unberücksichtigt. Davon abgesehen enthält das Profil neben der Strukturinformation die übergeordnete (globale) Geometrie des Bauteils bzw. der Probe. Die Auswahl geeigneter Filterfunktionen, um diese zu extrahieren, richtet sich nach der vorliegenden Geometrie. Im gezeigten Beispiel (b) genügt ein Polynom zweiten Grades. Die Formfilterung führt auf das unter (c) gezeigte formreduzierte Profil. Aus diesem wird in einer zweistufigen Filterabfolge das Rauheitsprofil abgeleitet. Der sogenannte λ_s -Frequenzfilter bestimmt den Übergang von der Rauheit zu höherfrequenten Anteilen (kürzere Wellenlängen), wie sie zum Beispiel über die mechanische Abtastung eingetragen werden können, wenn die Messspitze beim Abfahren der Oberfläche zum Schwingen angeregt wird. Um solche Signalanteile zu entfernen, ist der λ_s -Filter als Tiefpassfilter ausgelegt. Das resultierende Primärprofil (P-Profil), abgebildet unter (d), beinhaltet nunmehr die Rauheit und die Welligkeit (W-Profil) der Oberfläche. Letztere kann durch eine erneute Tiefpassfilterung mit der Grenzwellenlänge λ_c , die den Übergang vom Rauheits-

profil (R-Profil) zu niederfrequenten Anteilen definiert, extrahiert werden, siehe Punkt (e). Analog führt die λ_c -Hochpassfilterung des P-Profiles auf das R-Profil. Alternativ liefert eine Subtraktion der Welligkeit vom Primärprofil die Rauheit. Das R-Profil bildet die Grundlage zur Bestimmung der Rauheitsparameter und zur weiteren Abstraktion der Oberfläche.

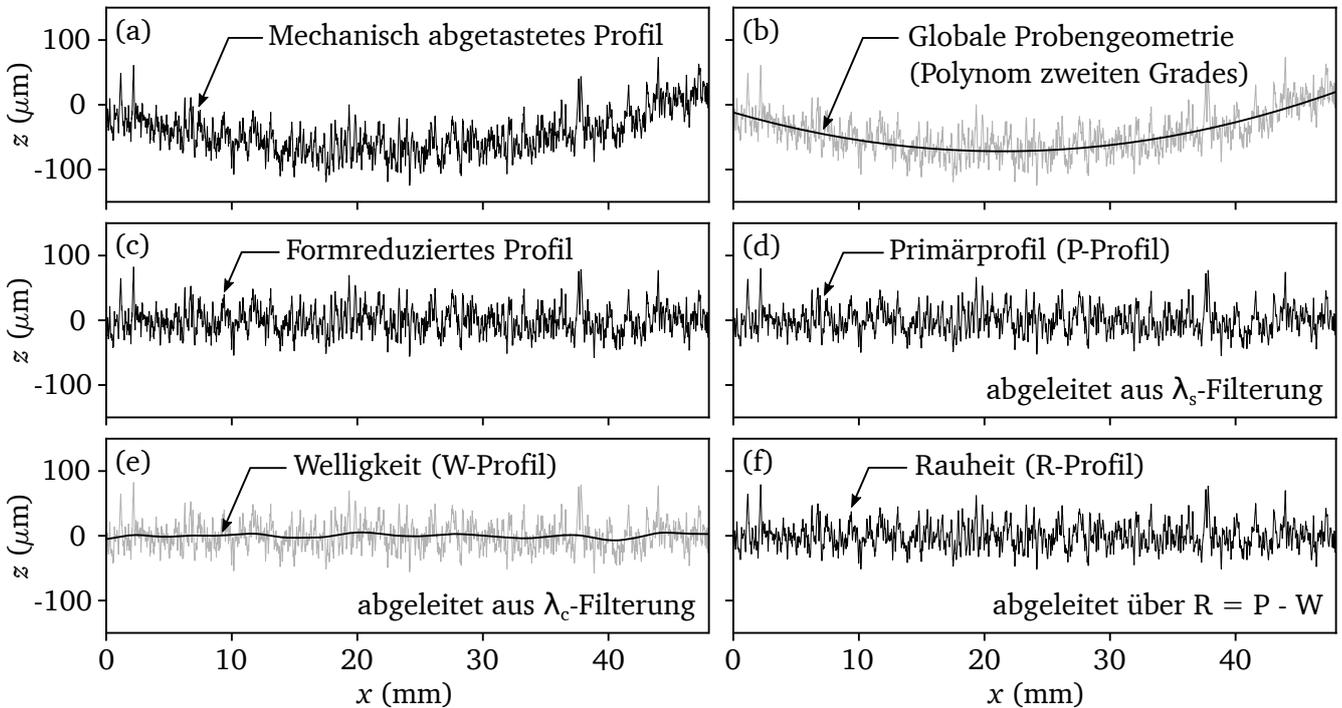


Abbildung F.3: Vorgehen zur Ermittlung des Rauheitsprofils.

Die Wahl der Grenzwellenlängen, auch als *Cut-off-Frequenzen* bezeichnet, und der erforderlichen Einzel- und Gesamtmessstrecken richtet sich nach der Art der Profilierung – periodisch oder aperiodisch – sowie der zu erwartenden Rauheit, charakterisiert über Ra , Rz oder RSm . Im Beispiel der beschichteten Biegeprobe liegen die auf Basis des Herstellungsprozesses geschätzten Werte bei $Ra > 12\mu\text{m}$ und $Rz > 64\mu\text{m}$. DIN EN ISO 4288:1998 [240] sieht für diesen Fall Einzelmessstrecken von 8 mm bei einer Gesamtlänge von 40 mm vor.

F.1.2 Profilfilterung

Gängige Oberflächentastgeräte verwenden zur Grenzwellenlängenfilterung nach DIN EN ISO 16610-21:2013 [241] einen GAUSS-Filter mit einer 50%-Übertragungscharakteristik. Dessen Übertragungsfunktion besitzt die Form einer GAUSS'SCHEN Glockenkurve, woraus sich der Name des Filters ableitet. Mathematisch entspricht die Profilfilterung oder -glättung einer Faltung der Profile mit der Filterfunktion. Die Faltung mit einer Übertragungsfunktion, die sich ins Unendliche – positiv wie negativ – erstreckt, führt dazu, dass die Profilränder nicht korrekt abgebildet werden können. Das macht es erforderlich, einen Teil der Gesamtmessstrecke als Einschwing- und Beruhigungsstrecke zu verwenden. Wie Abbildung F.4 (a) veranschaulicht, entsprechen die Vor- und Nachlaufstrecken (l_A , l_B) jeweils der halben Grenzwellenlänge des Profilfilters ($\lambda_s/2$ bzw. $\lambda_c/2$). Der Verlust dieser Bereiche ist in der Regel unproblematisch, wenn die Taststrecke entsprechend vergrößert wird. Kleine Probenabmessungen hingegen erschweren oder verhindern die Realisierung der in der Norm empfohlenen Einzel- und Gesamtmessstrecken.

Mit Spline-Profilfiltern ist es möglich, das gesamte abgetastete Profil auszunutzen. DIN EN ISO 16610-22:2016 [242] sieht einen auf kubischen Kardinal-Spline-Funktionen aufgebauten Filter als Alternative

zur GAUSS-Filterung vor. Auf die technische Umsetzung wird aufgrund seiner Komplexität in vielen Fällen allerdings verzichtet. Die im Rahmen dieser Arbeit in der Programmiersprache PYTHON™ vorgenommene Implementierung basiert auf den in [242, 243] angegebenen Gleichungssystemen. Neben der Fähigkeit zur vollumfänglichen Analyse der gesamten Taststrecke besitzt die Spline-Filterung einen weiteren Vorteil: Die zu definierenden Grenzwellenlängen λ_s und λ_c entsprechen denen des GAUSS-Filters, womit eine Verknüpfung mit den bekannten Normungen gegeben ist. Wie eine Gegenüberstellung beider Filter in Abbildung F.4 verdeutlicht, sind die extrahierten Welligkeitsprofile vergleichbar. Gleiches gilt für die R-Profile.

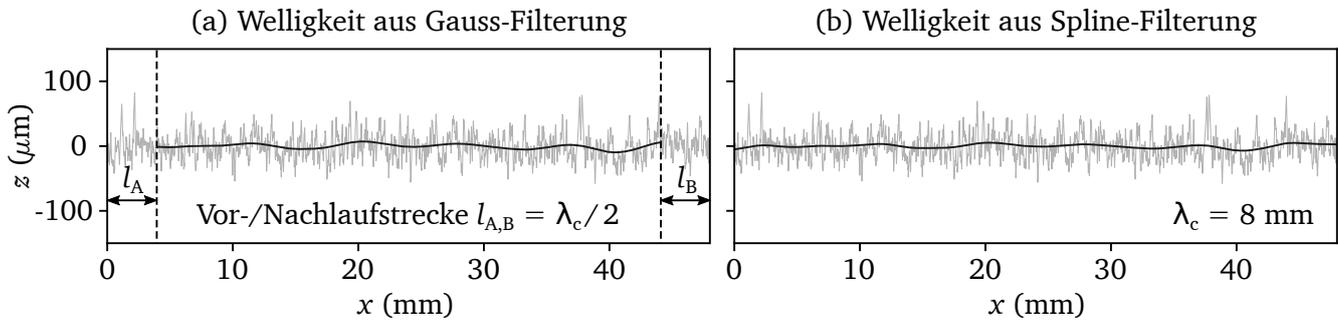


Abbildung F.4: Vergleich zwischen (a) GAUSS-Filterung und (b) Spline-basierter Filterung.

Tabelle F.1 vergleicht die Rauheitskennwerte aus der integrierten Analysesoftware des verwendeten Profilometers mit denen der eigens programmierten digitalen GAUSS- und Spline-Filter für das Profil aus Abbildung F.3 (a).

Tabelle F.1: Vergleich der Filterfunktionen

| Kennwert | Profilometer | Digitale Profilfilterung | |
|----------|--------------------|--------------------------|---------------------|
| | | Gauss | Spline |
| Ra | $14.6 \mu\text{m}$ | $14.9 \mu\text{m}$ | $15.1 \mu\text{m}$ |
| Rz | $96.6 \mu\text{m}$ | $101.4 \mu\text{m}$ | $101.4 \mu\text{m}$ |

Im Ergebnis stimmen sowohl der Mittenrauwert Ra als auch die gemittelte Rautiefe Rz sehr gut überein. Der Vergleich zwischen den programmierten Filtern bestätigt die Äquivalenz von GAUSS- und kubischer Kardinal-Spline-Filterung.

F.2 Methodisches Vorgehen zur bildanalytischen Grenzflächenextraktion

Der in diesem Abschnitt vorgestellten bildbasierten Profilextraktion liegt das von ERIKSSON ET AL. [228, 244] entwickelte Verfahren zugrunde, bei dem lichtmikroskopische Aufnahmen dazu verwendet werden, um mittels eines simulierten (digitalen) Profilometers Grenzflächen freizustellen. Ziel ist es, dieses Konzept gezielt zu modifizieren, um den Informationsgewinn bei der Abstraktion zu erhöhen und die Handhabung zu vereinfachen.

Im Rahmen der Gesamtprofilanalyse werden im ersten Schritt mehrere sich im Randbereich überlappende Einzelaufnahmen angefertigt und zu einem Panorama vereint (Abbildung F.5). Es können sowohl intakte als auch geschädigte TBCs untersucht werden, sofern der originäre Materialübergang erkennbar und zusammenhängend ist. Die Auflösung ist mit $0.52 \mu\text{m}/\text{px}$ feiner gewählt, als in [244] vorgeschlagen.

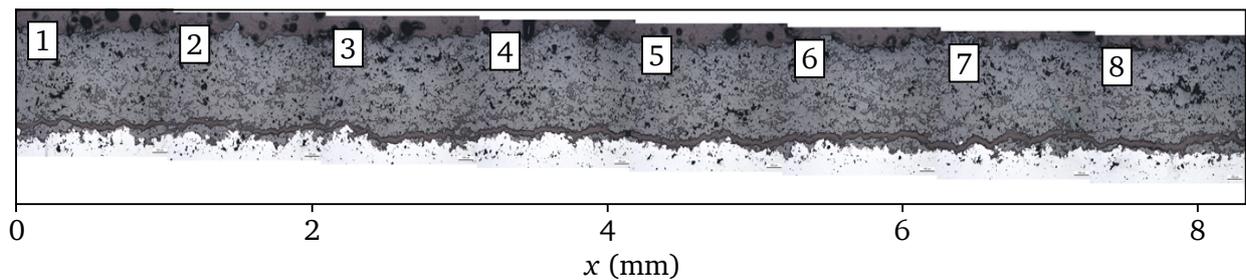


Abbildung F.5: Montage von acht Einzelbildern zu einem Panorama.

Abbildung F.6 veranschaulicht den Ablauf der Merkmalsextraktion. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird das Vorgehen an der unter (a) dargestellten Einzelaufnahme erläutert.

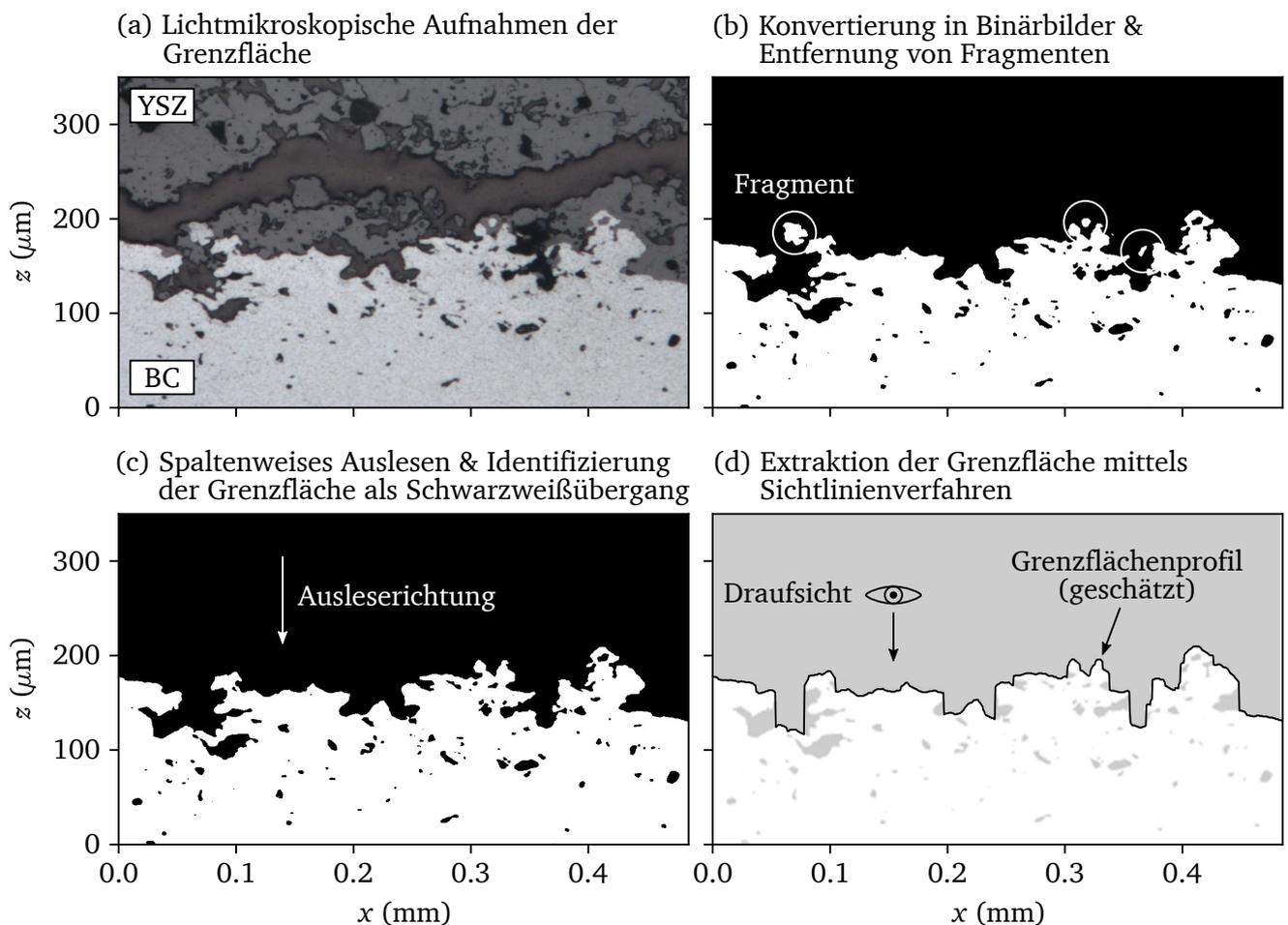


Abbildung F.6: Postprocessing-Strategie zur Extraktion von Grenzflächen aus lichtmikroskopischen Aufnahmen.

Im ersten Schritt (b) der Bildnachbearbeitung wird das Farbbild in eine Graustufenaufnahme umgewandelt und anschließend binarisiert.

Eine wesentliche Modifikation besteht darin, alle Fragmente zu entfernen, die nicht mit der freizustellenden Grenzfläche verbunden sind.

Die Grenzfläche wird im nächsten Schritt (c) durch spaltenweises Auslesen der Bildinformationen als Schwarzweißübergang identifiziert. Wie Abbildung F.6 (d) veranschaulicht, können Hinterschneidungen

durch das digitale Sichtlinienverfahren nicht erfasst werden. Im Hinblick auf die übergeordnete Zielsetzung eine Eingangsgröße für die FE-gestützte Beanspruchungsanalyse in Form eines periodischen Grenzflächenprofils bereitzustellen, sind die erfassbaren Informationen hinreichend. Wichtigstes, zu erfüllendes Kriterium ist, dass das bildanalytisch abgetastete Profil als Schätzung der wahren Grenzfläche deren Amplituden- und Wellenlängeninformationen wiedergibt. Im letzten Schritt erfolgt die sequentielle Filterung hin zu einem R -Profil nach dem im Abschnitt F.1.1 dargelegten Vorgehen. Hier setzen weitere Modifikationen an:

1. Die digitalen λ_s - und λ_c -Filter basieren auf kubischen Kardinal-Spline-Funktionen. Dadurch ist der zur Verfügung stehende Bildausschnitt auf der gesamten Länge auswertbar. Das stellt einen Informationsgewinn dar und schafft die Möglichkeit, vergleichsweise kurze Grenzflächen normgerecht zu analysieren.
2. Wie im Abschnitt F.1.1 diskutiert, geht mit der Abtastung durch eine endliche Tastspitze eine erste Profilfilterung einher. Durch den Verzicht auf die Simulation des Profilometers bleiben wesentliche Informationen über die Tiefe und Feinheit der Oberflächenprofilierung erhalten. Gleichzeitig verringern sich der Implementierungsaufwand bei der Programmierung und die Komplexität der Auswerteroutine.

Abbildung F.7 geht auf den Einfluss der Ausleserichtung (Draufsicht: schwarz-nach-weiß, Untersicht: weiß-nach-schwarz) auf das ermittelte Rauheitsprofil ein. Geringe Abweichungen sind nur an den Positionen feststellbar, an denen das Oberflächenprofil Hinterschneidungen aufweist.

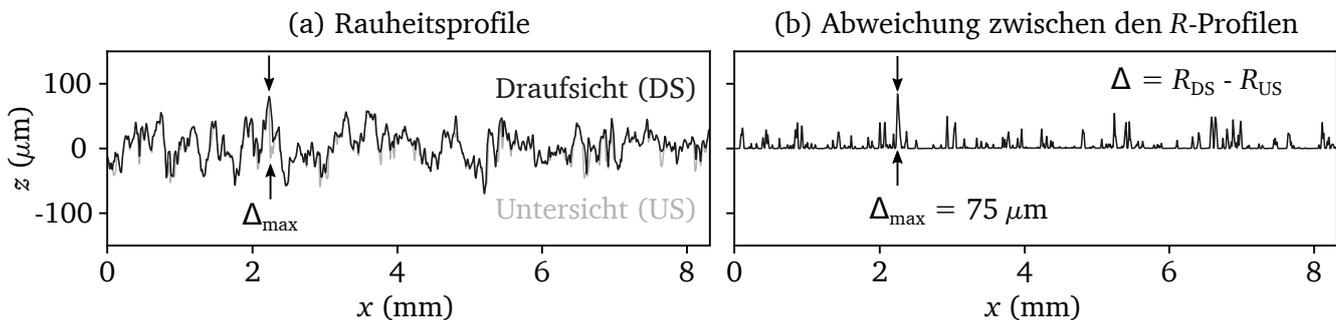


Abbildung F.7: Vergleich der Rauheitsprofile aus der Analyse in Drauf- und Untersicht.

Vergleicht man die aus den Profilen ermittelten Rauheitskenngrößen in Tabelle F.2, wird deutlich, dass die Analyserichtung das Ergebnis nicht signifikant beeinflusst. Das entspricht den Erwartungen, da die Oberfläche der Haftvermittlerschicht durch einen Spritzprozess hervorgebracht wird und vor dem Auftragen der Deckschicht keine mechanische Aufbereitung erfährt. Die entstandenen Ungängen sind demnach zufällig verteilt und lassen keine Vorzugsrichtung erwarten.

Tabelle F.2: Einfluss der Analyserichtung auf die Ermittlung der Rauheitskennwerte

| | R_a (μm) | $R\Delta a$ (μm) | R_q (μm) | $R\Delta q$ (μm) | R_c (μm) | RSm (μm) |
|------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Draufsicht | 18.5 | 0.66 | 23.4 | 0.92 | 150 | 174 |
| Untersicht | 19.2 | 0.70 | 23.8 | 0.99 | 145 | 167 |

F.3 Abstraktion der Bi-Materialgrenzflächen

Anhand der in Abbildung F.8 ausschnittsweise gezeigten Grenzflächenprofile werden in diesem Abschnitt die Bi-Materialübergänge zwischen GZO und YSZ, sowie YSZ und Haftvermittlerschicht abstrahiert.

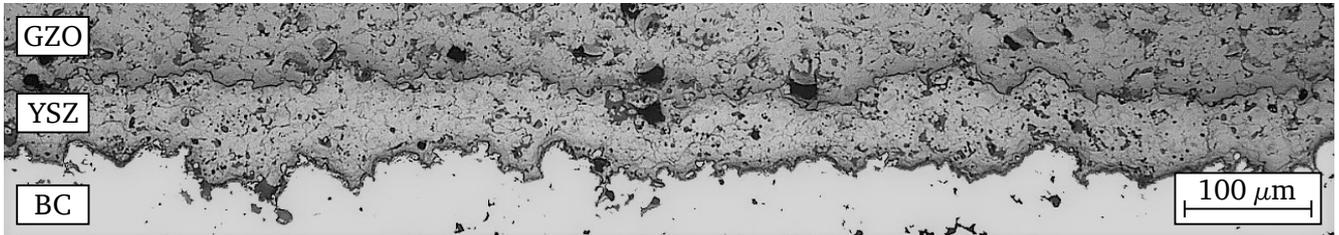


Abbildung F.8: Ausschnitt der zur modellhaften Abstraktion verwendeten realen Grenzflächen.

Die Literatur weist eine Vielzahl von Modellfunktionen aus, auf deren Grundlage die Rauheitskennwerte in eine idealisierte Grenzfläche überführt werden können. Deren Geometrien reichen von elliptischen bzw. halbkreisförmigen Profilierungen [119] bis zu Sägezahnprofilen [228]. Etabliert haben sich Modelle, die die Profilierung über einen Kosinusansatz beschreiben:

$$z(x) = A \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right). \quad (84)$$

Das hat mehrere Gründe: (1) Die trigonometrische Funktion ist über den gesamten Verlauf stetig und unterstützt dadurch die numerische Stabilität bei der FE-basierten Spannungsanalyse. (2) Die mit dem Kosinusprofil berechneten Absolutspannungen in der TBC sind vergleichbar zu den Beanspruchungen, die über das reale Grenzflächenprofil induziert werden (vgl. Unterkapitel 8.1).

Amplitude A und Wellenlänge λ lassen sich als Funktion des Mittenrauwerths beschreiben (Modell 1):

$$A = \frac{\pi}{2}Ra, \quad \lambda = 2\pi \frac{Ra}{R\Delta a}. \quad (85)$$

Ähnlich erfolgt die Definition über das quadratische Mittel (Modell 2) [228]:

$$A = \sqrt{2}Rq, \quad \lambda = 2\pi \frac{Rq}{R\Delta q}. \quad (86)$$

Eine andere Herangehensweise setzt auf die unmittelbare Verwendung der Informationen über die mittlere Profilhöhe und die mittlere Wellenlänge (Modell 3) [244]:

$$A = \frac{1}{2}Rc, \quad \lambda = RSm. \quad (87)$$

Abbildung F.9 veranschaulicht die mittels der drei Modellfunktionen abstrahierten Grenzflächenprofilierungen. In der Gegenüberstellung bestätigt sich der subjektive Eindruck, der aus Abbildung F.8 zu gewinnen ist, wonach die Rauheit der beiden Grenzflächen vergleichbar ist. Beide Materialübergänge lassen sich über $\lambda = 150\mu\text{m}$ repräsentieren.

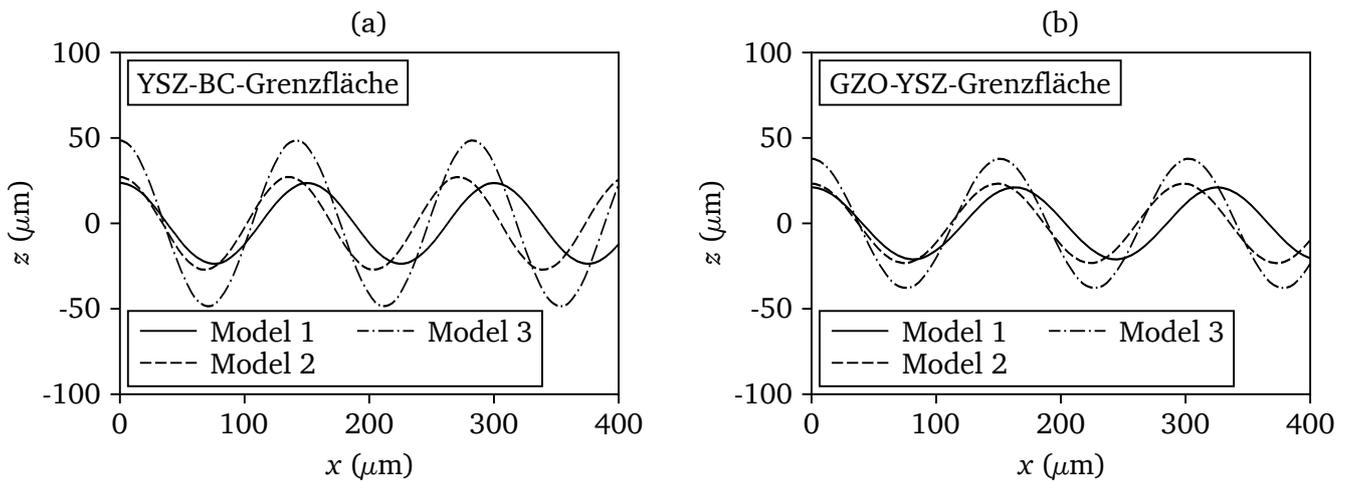


Abbildung F.9: Abstrahierte Profile für die (a) YSZ-BC- und (b) GZO-YSZ-Grenzfläche basierend auf dem Kosinusansatz.

Gemäß Tabelle F.3 liegt das Verhältnis der beiden Parameter zwischen $3 \leq \lambda/A \leq 8$. Das entspricht dem Wertebereich, den ERIKSSON ET AL. [228] zur Abschätzung der Wellenlänge empfehlen, wenn nur der Amplitudenwert bekannt ist.

Tabelle F.3: Vergleich der Modelle zur Beschreibung sinusoidaler Grenzflächenprofile

| Grenzfläche | Modell | Amplitude A (μm) | Wellenlänge λ (μm) | λ/A (-) |
|-------------|--------|---------------------------------|---|-----------------|
| YSZ-BC | 1 | 24 | 150 | 6 |
| | 2 | 27 | 136 | 5 |
| | 3 | 49 | 141 | 3 |
| GZO-YSZ | 1 | 21 | 163 | 8 |
| | 2 | 23 | 149 | 6 |
| | 3 | 38 | 151 | 4 |

Für das FE-Modell wird als Standardwert eine Amplitude von $A = 25\mu\text{m}$ gewählt. Diese gilt für beide Grenzflächen gleichermaßen. Um den gezeigten Variationen Rechnung zu tragen, beinhaltet die Beanspruchungsanalyse in Kapitel 8 eine Parameterstudie, die den Einfluss der Rauheit infolge einer Amplitudenmodulation auf die lokale Spannungsentwicklung untersucht.