

# **Design, Herstellung und Lebensdauer gradierter elektronenstrahlgedampfter Wärmedämmschichten im System Aluminiumoxid/Zirkonoxid**

Von der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften der  
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur

**Uwe Leushake**

aus Waltrop

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer.nat. W.A. Kaysser  
Univ.-Prof. Dr. rer.nat. Dr.-Ing. e.h. W. Dahl

Tag der mündlichen Prüfung: 30.4.2001

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar



## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Werkstoff-Forschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. in Köln.

Mein Dank gilt zunächst Herrn Prof. Dr. rer.nat. W.A. Kaysser für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit an seinem Institut und die wissenschaftliche und organisatorische Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. e.h. W. Dahl danke ich für die Übernahme des Korreferates und für sein Interesse am Fortgang der Arbeit.

Insbesondere bedanke ich mich bei Herrn Dr. M. Peters, der durch viele fachliche Impulse und seine organisatorische Unterstützung wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat. Bei Herrn Dr. U. Schulz bedanke ich mich für die fachliche Betreuung und Diskussionsbereitschaft sowie die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Allen Kollegen des Institutes für Werkstoff-Forschung danke ich für die angenehme Zusammenarbeit und die vielseitigen Hilfestellungen. Bei den Kollegen Dr. K. Fritscher, Dr. B. Hildmann und Dr. G. Staniek bedanke ich mich insbesondere für die wertvollen fachlichen Anregungen und die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen.

Für die hervorragende technische Unterstützung danke ich den Damen G. Paul und U. Krebber sowie den Herren K. Baumann, J. Brien, H. Frauenrath, T. Jung, M. Klaukien, C. Kröder, W. Luxem, Ing. grad. H. Mangers, H. Schurmann, B. Schier und W.-D. Zimmermann. Frau K. Patz danke ich besonders für die Korrektur des Manuskriptes.

Der Hermann-Reisner-Stiftung gebührt mein Dank für die Unterstützung im Rahmen des Eugen-Sänger Promotionsstipendiums. Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) bedanke ich mich für die Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogrammes Gradientenwerkstoffe. Ohne die finanzielle Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD) wäre der Aufenthalt am Idaho National Engineering Lab. (INEL) nicht möglich gewesen.

Für die Unterstützung während meines Aufenthaltes am Idaho National Engineering Lab. bedanke ich mich bei B.H. Rabin, R. Bitsoi, R.L. Williamson, A. Erikson und den anderen Kollegen.

Meiner Familie und Katja danke ich besonders herzlich für ihre Unterstützung und Geduld, ohne die die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN .....</b>	<b>3</b>
2.1	<b>Wärmedämmschichten für die Flugturbine .....</b>	<b>3</b>
2.2	<b>Versagen von Wärmedämmschichtsystemen .....</b>	<b>5</b>
2.2.1	Grundlagen des Versagens.....	5
2.2.2	Versagensmechanismen dünner Schichten .....	7
2.2.2.1	Versagen durch Buckling .....	8
2.2.2.2	Versagen durch Wedging .....	9
2.2.3	Experimentelle Methoden (zyklischer Thermowechselversuch).....	9
2.3	<b>Das Konzept der gradierten Werkstoffe (FGM).....</b>	<b>11</b>
2.3.1	Allgemeine Grundlagen und Ansätze .....	11
2.3.2	Gradierte WDS-Systeme.....	13
2.3.2.1	HVS/WDS-Gradierung.....	13
2.3.2.2	TGO/WDS-Gradierungen.....	14
2.4	<b>Elektronenstrahlverdampfung und Verdampfermaterialien .....</b>	<b>15</b>
2.4.1	Elektronenstrahlerzeugung und Anlagen .....	15
2.4.2	Vorgänge beim Verdampfen und Abscheiden .....	16
2.4.2.1	Wechselwirkung Elektronenstrahl-Materie.....	16
2.4.2.2	Grundlagen des PVD-Prozesses .....	17
2.4.2.3	Schicht- und Kristallwachstum.....	18
2.4.3	Verdampfermaterial .....	20
2.5	<b>Keramische Werkstoffe für die Anwendung als TBC .....</b>	<b>21</b>
2.5.1	Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkonoxid (PYSZ) .....	21
2.5.2	Aluminiumoxid .....	23
2.5.3	Aluminiumoxid–Zirkonoxid–Yttriumoxid .....	26
2.6	<b>Spannungen in WDS.....</b>	<b>27</b>
2.6.1	Spannungsmessung mittels optischer Fluoreszenzspektroskopie.....	28
2.6.2	Analytische Spannungs- und Temperaturfeldberechnungen .....	29
2.6.3	Die Methode der Finiten Elemente .....	30
2.6.3.1	Thermische Problemstellungen .....	32
2.6.3.2	Elastische Problemstellungen (Verschiebungsansatz) .....	32
2.6.4	Spannungen in WDS-Systemen.....	34
2.6.4.1	Spannungen in der Zirkonoxiddeckschicht .....	34
2.6.4.2	Spannungen im TGO.....	35
2.6.5	Spannungen in gradierten Systemen.....	36
<b>3</b>	<b>PRÄZISIERTER AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>37</b>

<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLES.....</b>	<b>38</b>
<b>4.1</b>	<b>Ingotherstellung und Evaluation.....</b>	<b>38</b>
<b>4.2</b>	<b>Ingots, metallische Substrate und Schichtsysteme.....</b>	<b>39</b>
4.2.1	Keramische Ingots .....	39
4.2.2	Substratmaterialien und Probenformen .....	39
4.2.3	Schichtsysteme .....	40
<b>4.3</b>	<b>Beschichtungen und verwendete EB-PVD-Anlagen.....</b>	<b>41</b>
4.3.1	Beschichtungsanlagen.....	41
4.3.2	Metallische Beschichtung.....	43
4.3.3	Keramische Beschichtung .....	43
4.3.3.1	Diskrete ZrO <sub>2</sub> –Schicht .....	43
4.3.3.2	Diskrete Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schicht .....	44
4.3.3.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> –Composite Schichten .....	44
4.3.3.4	Gradierte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> -Schicht.....	44
<b>4.4</b>	<b>Thermische Behandlungen.....</b>	<b>45</b>
<b>4.5</b>	<b>Thermowechselprüfung.....</b>	<b>45</b>
<b>4.6</b>	<b>Probencharakterisierung .....</b>	<b>47</b>
4.6.1	Röntgenfeinstrukturanalyse .....	47
4.6.2	Optische und elektronenmikroskopische Analyseverfahren .....	47
4.6.3	Chemische Analyseverfahren .....	48
4.6.4	Schichtdickenmessung.....	48
4.6.5	Rauhigkeitsmessung .....	49
<b>4.7</b>	<b>Materialkennwerte.....</b>	<b>49</b>
<b>4.8</b>	<b>Spannungs- und Temperaturfeldberechnungen .....</b>	<b>50</b>
4.8.1	Lastfalldefinition.....	50
4.8.2	Makroskopische Modellierung (Nastran, Multitherm).....	50
4.8.3	Mikrostrukturelle Modellierung (OOF).....	51
<b>4.9</b>	<b>Eigenspannungsmessungen.....</b>	<b>52</b>
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE.....</b>	<b>53</b>
<b>5.1</b>	<b>Ingotherstellung und Evaluation.....</b>	<b>53</b>
5.1.1	Pulvermetallurgische Ingotherstellung .....	53
5.1.2	Charakterisierung des Verdampfungsverhaltens .....	55
5.1.2.1	Zirkonoxid.....	55
5.1.2.2	Aluminiumoxid .....	56
<b>5.2</b>	<b>Verdampfung keramischer Materialien .....</b>	<b>56</b>
5.2.1	Aluminiumoxidverdampfung .....	57
5.2.1.1	Allgemeine Aspekte .....	57
5.2.1.2	Beschichtungen .....	58
5.2.2	Simultane Verdampfung von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....	58
5.2.3	Gradierte Schichten .....	59
5.2.4	Composite-Schichten .....	59

---

<b>5.3 Morphologie, Phasenausbildung und thermische Stabilität</b>	
<b>aluminiumoxidhaltiger Schichten.....</b>	<b>60</b>
5.3.1 Aluminiumoxide .....	60
5.3.2 Composite-Schichten .....	63
<b>5.4 Beschichtung der Heißgaskorrosionsproben für die</b>	
<b>Thermozyklierung.....</b>	<b>66</b>
<b>5.5 Spannungen im Standardschichtsystem .....</b>	<b>67</b>
5.5.1 Spannungen im isothermen Temperaturfeld (Lastfall 1+2).....	68
5.5.2 Spannungen im Temperaturgradienten (Lastfall 3) .....	69
5.5.3 Geometrie und Constrain – Einflüsse .....	69
5.5.4 Werkstoffeinfluß .....	71
5.5.5 Elasto-plastische Effekte.....	72
5.5.6 Mikromechanische Modellierung .....	73
<b>5.6 Design gradierter WDS-Systeme .....</b>	<b>76</b>
5.6.1 Anpassung der Schichtendicken für gleichen Wärmestrom .....	76
5.6.2 Gradierungsfunktionen .....	77
5.6.3 Spannungen in gradierten Wärmedämmschichtsystemen.....	78
5.6.3.1 Lastfall 1 .....	78
5.6.3.2 Lastfall 2 .....	79
5.6.3.3 Lastfall 3 .....	79
5.6.4 Die Energiefreisetzungsrates als Designkriterium .....	81
<b>5.7 Spannungen in gewachsenen und gedampften</b>	
<b>Aluminiumoxidschichten.....</b>	<b>81</b>
5.7.1 Einflußfaktoren .....	83
5.7.2 Spannungsmessungen im TGO.....	84
<b>5.8 Thermowechselversuche.....</b>	<b>86</b>
5.8.1 Mikrostrukturelle Änderungen.....	87
5.8.2 Versagenscharakterisierung .....	90
<b>6 DISKUSSION .....</b>	<b>93</b>
<b>6.1 Herstellung gedampfter Schichten .....</b>	<b>93</b>
6.1.1 Ingotherstellung .....	93
6.1.1.1 Konzept und pulvermetallurgische Herstellung.....	93
6.1.1.2 Aluminiumoxid-Ingots .....	95
6.1.2 Aluminiumoxid - Verdampfung .....	96
6.1.2.1 Substrattemperatur und Leistung.....	96
6.1.2.2 Schichtrate, Kammerdruck und Leistung.....	98
6.1.3 Co-Verdampfung von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und ZrO <sub>2</sub> .....	99
<b>6.2 Eigenschaften gedampfter Schichten .....</b>	<b>99</b>
6.2.1 Morphologie.....	100
6.2.2 Interfaceausbildung zwischen den einzelnen Schichten.....	102
6.2.3 Phasenausbildung und thermische Stabilität.....	103
<b>6.3 Spannungen und Versagen in WDS-Systemen.....</b>	<b>106</b>

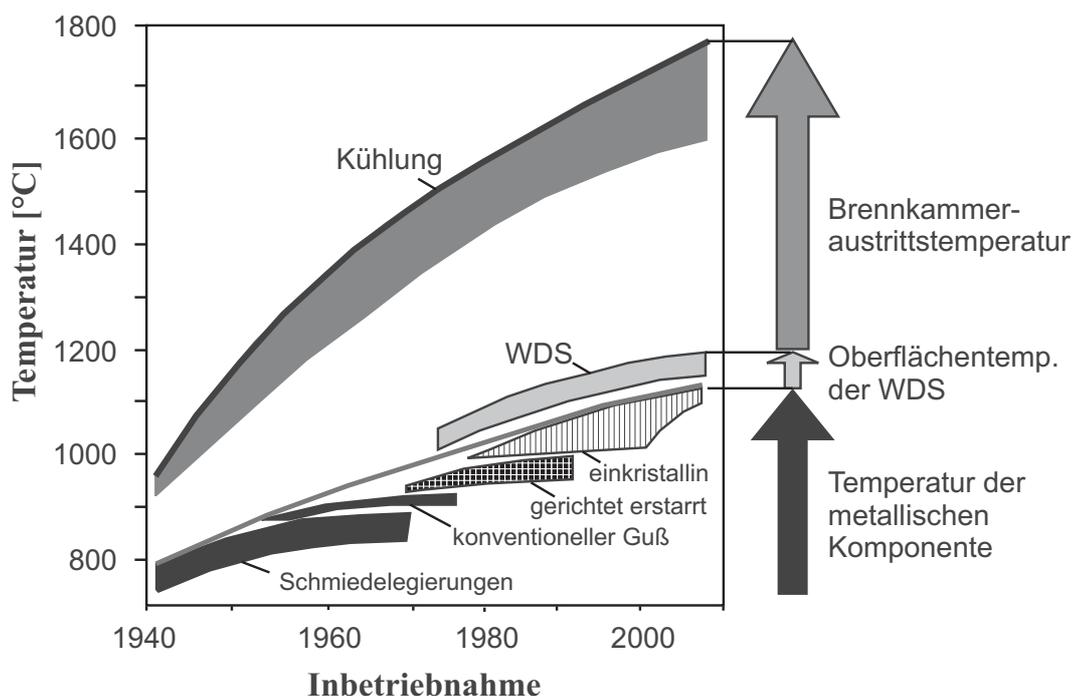
---

6.3.1	Modellierung und Experimente .....	107
6.3.1.1	Modellentwicklung und Annahmen .....	107
6.3.1.2	Eigenspannungsmessungen mittels Laserfluoreszenz.....	109
6.3.2	Spannungen in konventionellen WDS-Systemen .....	110
6.3.2.1	Geometrie und Schichtaufbau .....	110
6.3.2.2	Materialeinfluß .....	111
6.3.2.3	Elasto-plastische Effekte .....	112
6.3.2.4	Mikrostruktureinfluß .....	112
6.3.2.5	Spannungen im TGO / in diskreten Aluminiumoxidschichten .....	113
6.3.3	Design gradierter WDS-Systeme.....	114
6.3.4	Die untersuchten Schichtsysteme .....	115
6.3.5	Versagen unter zyklischer Thermowechselbelastung.....	116
6.3.5.1	Vergleichbarkeit unterschiedlicher Versuchsaufbauten.....	116
6.3.5.2	Einfluß der Zyklendauer.....	117
6.3.6	Lebensdauer und Versagen.....	119
6.3.7	Mikrostrukturelle Aspekte, Oxidation und TGO - Wachstum .....	123
6.3.8	Modell versus Experiment .....	127
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>129</b>
7.1	<b>Zusammenfassung: Gradierete WDS-Systeme für die Flugturbinen .....</b>	<b>129</b>
7.2	<b>Ausblick .....</b>	<b>132</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>135</b>
8.1	<b>Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen .....</b>	<b>135</b>
8.2	<b>Verzeichnis der verwendeten Symbole .....</b>	<b>136</b>
8.3	<b>Materialkennwerte.....</b>	<b>137</b>
<b>9</b>	<b>LITERATUR.....</b>	<b>138</b>

# 1 Einleitung

Die Forderungen nach sparsamen und umweltfreundlichen Triebwerken gewinnen durch die deutliche Zunahme des Luftverkehrs zunehmend an Bedeutung. Die gleichen Forderungen ergeben sich bei der Energieerzeugung für den Einsatz von stationären Turbinen im Kraftwerksbereich. Der Hauptansatzpunkt ist hierbei jeweils die Steigerung der Brennkammertemperatur. In der Vergangenheit wurden die Fortschritte in diesem Bereich primär über die Verbesserung der metallischen Legierungen und Kühltechnik erreicht (siehe Abb. 1). Die Legierungsoptimierung basiert auf einer Kombination von Legierungsentwicklung und Modifikation des Herstellungsverfahrens. Im Stand der Technik werden heute entsprechende einkristalline Nickelsuperlegierungen bis zum 0,9fachen der homologen Schmelztemperatur thermisch belastet [1]. Das weitere Steigerungspotential der metallischen Legierungsentwicklung ist jedoch durch deren Schmelzpunkt begrenzt, so daß für weitere Fortschritte alternative Konzepte notwendig sind. Hierbei haben keramische Wärmedämmschichten (WDS) ein großes Potential für die weitere Steigerung der Brennkammertemperatur.

Bereits Mitte der siebziger Jahre fanden keramische Wärmedämmschichten ihre Anwendung im Turbinenbau. Sie bestehen heutzutage aus Yttriumoxid teilstabilisiertem Zirkonoxid (PYSZ), welches eine geringe Wärmeleitfähigkeit mit einer für Keramiken hohen thermischen Ausdehnung und guten mechanischen Eigenschaften kombiniert. Frühe Einsatzbereiche lagen hauptsächlich im Bereich der Brennkammerisolierung, jedoch fokussiert sich das Anwendungsspektrum zur Zeit auf Turbinenlauf- und Leitschaufeln. Die Anwendung im heißen Bereich der Turbine stellt höchste Anforderungen an die WDS-Systeme in Bezug auf thermomechanische Belastbarkeit und Zuverlässigkeit. Für die nahe Zukunft werden Lebensdauern von bis zu 50.000 Betriebsstunden und Brennkammeraustrittstemperaturen von 1800°C angestrebt [3].



**Abb. 1:** Historische Entwicklung von Turbinenwerkstoffen und Brennkammeraustrittstemperatur [2].

Konventionelle mehrlagige WDS-Systeme bestehen aus einer metallischen Haftvermittlerschicht (HVS) und einer keramischen WDS. Die HVS schützt das Substrat vor Korrosion und Oxidation und verbessert die Haftung der WDS. Prinzipiell wird das Einsatzgebiet von Schichtsystemen durch verschiedene Parameter beeinflusst. Die Haftung zwischen den Schichten, die mechanische Festigkeit der Schichten selber und deren chemische und thermische Beständigkeit sind von Bedeutung. Die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften (E-Modul und thermische Ausdehnung) der einzelnen Schichten erzeugen bei thermischer Belastung Spannungen, welche den Anwendungsbereich des Schichtsystems limitieren.

Das Konzept der gradierten Werkstoffe ermöglicht die Erweiterung des Anwendungsbereiches diskreter Schichtwerkstoffe durch die Integration eines kontinuierlichen bzw. schrittweise angepaßten Überganges zwischen den Schichten. Dieser Übergang wird derart gestaltet, daß sich für einen definierten Lastfall ein optimierter Zustand einstellt. Als Optimierungskriterien dienen neben einer Veränderung des Spannungszustandes bzw. der Maxima auch andere funktionale Kriterien oder eine Kombination verschiedenster Aspekte. WDS-Systeme stellen die erste systematische und gezielte Anwendung des Gradientenkonzeptes dar.

Für die Anwendung dieses Konzeptes im Bereich von WDS-Systemen mit dem Einsatzbereich in der Turbine ist die Betrachtung der zum Versagen führenden Mechanismen von Bedeutung. Die offene Struktur der keramischen Schicht und die zusätzliche Sauerstoffionen leitfähigkeit des Zirkonoxides führen zu einer Oxidation der HVS und der Bildung eines thermisch gewachsenen Oxides (TGO) im Interface HVS/WDS. Dieses hauptsächlich aus Aluminiumoxid bestehende TGO stellt eine der Hauptversagensorte bei elektronenstrahlgedampften WDS-Systemen dar.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte die Erweiterung des konventionellen Systems um eine gradierte Aluminiumoxid/Zirkonoxid-Schicht. Dieses Konzept integriert mehrere Gesichtspunkte. Die Gradierung soll den Spannungszustand im Schichtsystem modifizieren. Die kontrollierte Herstellung einer Aluminiumoxidschicht im Interfacebereich kann eine verbesserte Kontrolle dieses für das Versagen kritischen Bereiches ermöglichen. Über die gradierte Schicht bzw. die Aluminiumoxidschicht wird eine Verringerung der HVS-Oxidation angestrebt.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Wärmedämmschichten für die Flugturbine

Die geschichtliche Entwicklung von WDS-Systemen beginnt mit der Entwicklung des Konzeptes und der Überprüfung im Labor zum Beginn der achtziger Jahre dieses Jahrhunderts. Bis 1995 erfolgte die Freigabe der Luftaufsichtsbehörde der USA von EB-PVD-Wärmedämmschichten für den Flugbetrieb. Verschiedenste Triebwerke namhafter Hersteller (z.B. GE 90 von General Electric, PW 4000 und JT9D von Pratt&Whitney [4]) sind mittlerweile mit beschichteten Turbinenschaufeln bestückt. In den nächsten Jahren wird der Großteil der Turbinen mit WDS-Systemen auf Turbinenschaufeln ausgerüstet sein, die erforderlichen industriellen Fertigungskapazitäten werden ausgebaut. In einem Flugtriebwerk kommen rund 60 beschichtete Schaufeln zum Einsatz. Der Markt ergibt sich aus der Erstausrüstung und dem Ersatzteilgeschäft. Eine detaillierte Zusammenfassung ist in [3, 5, 6] gegeben.

Wärmedämmschichten können prinzipiell nur einen positiven Effekt bei einer Anwendung im Temperaturgradienten oder bei instationären Temperaturwechseln erzielen. Im Falle eines stationären Wärmefflusses entsteht entsprechend der Wärmeleitfähigkeit, der Geometrie und der Schichtdicke ein Temperaturgradient über die Dicke (siehe Abb. 2). Dadurch kann die Temperatur der beschichteten Oberflächen reduziert werden. Bei instationären Wärmeströmen führt die WDS zu einer zeitlichen Verzögerung. Die sich überlagernden Effekte werden bei der Anwendung in der Flugturbine ausgenützt.

Die Vorteile von WDS-Systemen können auf verschiedene Weisen im Design einer Turbine berücksichtigt werden (siehe Abb. 3). Bei konstanten Betriebsbedingungen wird die Metalloberflächentemperatur des beschichteten Bauteils abgesenkt und die Lebensdauer verlängert (eine Erhöhung um 10-15°C entspricht einer Halbierung der Lebensdauer des metallischen Substrates [7]). Bei gleicher Metalloberflächentemperatur und verringerter Kühlung erhöht sich der Wirkungsgrad. Durch das höhere Bypass-Verhältnis wird die spezifische NO<sub>x</sub>-Emission verringert und eine vereinfachte Bauweise/Konstruktion ermöglicht. Die Erhöhung der Brennkammeraustrittstemperatur bei ansonsten konstanten Parametern verbessert Leistung und Wirkungsgrad. Die letzteren Varianten erfordern zuverlässige WDS-Systeme, da in diesen Fällen das Versagen der WDS ein nicht akzeptables lokales Aufschmelzen der Turbinenschaufel bedingt. Um dieses Versagen zu vermeiden, wird derzeit noch nicht das gesamte Steigerungspotential ausgeschöpft.

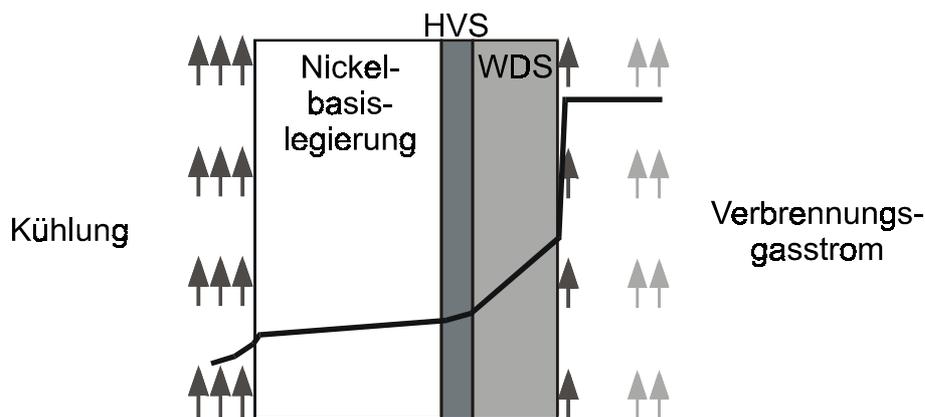
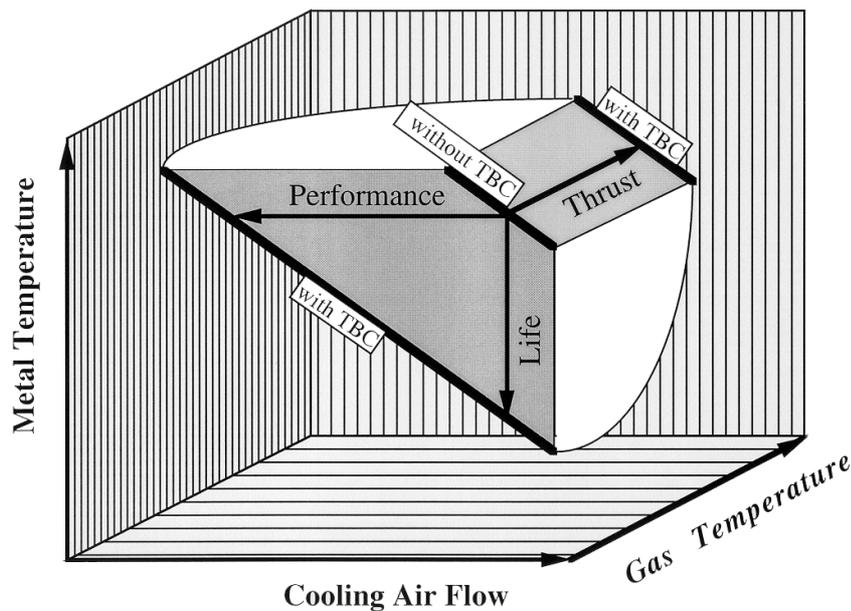
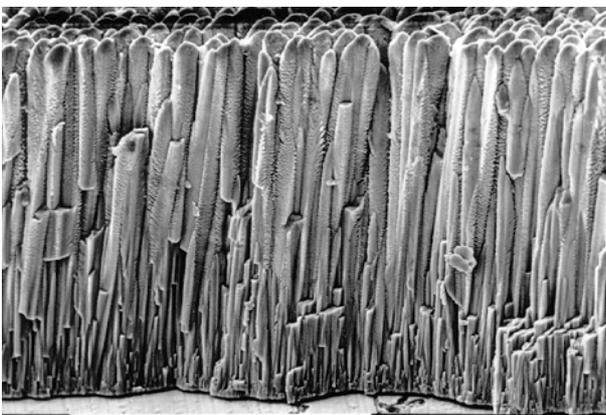


Abb. 2: Prinzipielle Wirkungsweise von WDS-Systemen

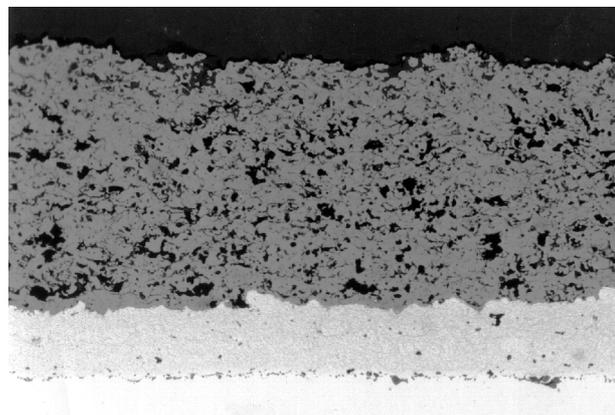


**Abb. 3:** Potential für die WDS-Systementwicklung [1]

Für den Einsatz im Hochtemperaturbereich auf metallischen Substraten hat sich Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkonoxid als Schichtwerkstoff bewährt. Aus der Vielzahl der möglichen Verfahren haben sich das Beschichten mittels Plasmaspritzen und Elektronenstrahlverdampfung (EB-PVD) als Verfahren mit industrieller Anwendbarkeit herauskristallisiert. Beide, auf unterschiedlichen Prinzipien basierende Verfahren, haben spezifische Vor- und Nachteile und finden aufgrund der unterschiedlichen Schichteigenschaften in verschiedenen Bereichen der Turbine ihre Anwendung [2]. Die Elektronenstrahlverdampfung erzeugt Schichten mit einer im Vergleich zum Plasmaspritzen höheren Thermowechselbeständigkeit (5-10fach) und findet Anwendung für die Beschichtung von höchstbelasteten Leit- und Laufschaufeln in der Turbine [4]. Weitere Vorteile gedampfter Schichten sind die geringere Rauigkeit, der höhere Erosionswiderstand, die gleichmäßigere Schichtdickenverteilung und das Offenbleiben der Kühlbohrungen bei der Herstellung [1]. Für diese Anwendungsbereiche überwiegen diese Vorteile die höheren Kosten und die geringere Flexibilität in der Materialauswahl. Für andere Anwendungsbereiche haben sich plasmagespritzte Schichten im Einsatz bewährt, z.B. bei Dichtungen in Turbinen [4]. Die Mikrostruktur gedampfter und plasmagespritzter Schichten ist im Vergleich beispielhaft in Abb. 4 dargestellt.



(a)



(b)

**Abb. 4:** Beispielhafte Mikrostruktur gedampfter (a) und gespritzter (b) WDS

Die Forschungsarbeiten im Bereich der WDS-Systeme beschränken sich nicht auf keramische Deckschichten aus Zirkonoxid. Alternative Keramiken, aber auch die Weiterentwicklung von Substratwerkstoffen und Haftvermittlerschicht-Legierungen (HVS-Legierungen) sind Gegenstand der aktuellen Forschung. Fortschritte in diesen Bereichen tragen zur Verbesserung des Gesamtsystems Turbine bei. Die materialwissenschaftlichen Forschungsaktivitäten werden ergänzt durch Aktivitäten im Bereich des Triebwerkbaus; insbesondere werden alternative Kühlkonzepte untersucht.

## 2.2 *Versagen von Wärmedämmschichtsystemen*

### 2.2.1 Grundlagen des Versagens

Die genaue Kenntnis der Versagensmechanismen und darauf basierender Lebensdauervorhersagen bilden die Basis für eine Integration von WDS-Systemen in das Triebwerksdesign. Ein Versagen der WDS gefährdet den sicheren Betrieb der Turbine und kann zu einem katastrophalen Versagen der Gesamteinheit führen. Lokale Abplatzungen der WDS verursachen eine stärkere thermische Belastung des metallischen Substrates, die im Extremfall zu lokalen Aufschmelzungen führen kann. Ein Wärmestau entsteht durch Delamination der WDS. Im Großteil der heutigen Triebwerke sind WDS-Systeme nicht in das Design integriert. Dieser Schritt ist für die Majorität der nächsten Generation von Triebwerken bzw. Gasturbinen vorgesehen. Zur Zeit wird die Absenkung der Metalloberflächentemperatur zur Lebensdauer- und Wartungsintervallverlängerung eingesetzt. Die Erfüllung der internationalen Sicherheitsbestimmungen in der Luftfahrtindustrie und höchste Sicherheitsaspekte sind wichtige Kriterien, die über den Einsatz und die technische Realisierung neuer Entwicklungen entscheiden.

Die Turbine ist eine für die Lebensdauer des Gesamtsystems Triebwerk kritische Komponente, wobei hier den Turbinenschaufeln besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden muß. Die Analyse des Versagensverhalten von WDS-Systemen bezüglich Ort und Mechanismus bildet die Grundlage für die Erstellung tragfähiger Lebensdauermodelle. Nachfolgend wird das Verhalten diskreter WDS-Systeme diskutiert. Das Versagen gradiertes Schichtsysteme im System  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  wurde bis jetzt noch nicht untersucht. Das Versagensverhalten alternativer gradiertes WDS-Systeme vom Typ HVS/PYSZ wurde charakterisiert (siehe Kapitel 2.3.2.1) und wird dominiert durch die ausgeprägte Oxidation der Metallpartikel in der keramischen Matrix der Zwischenschicht und führt zu einer verringerten Lebensdauer.

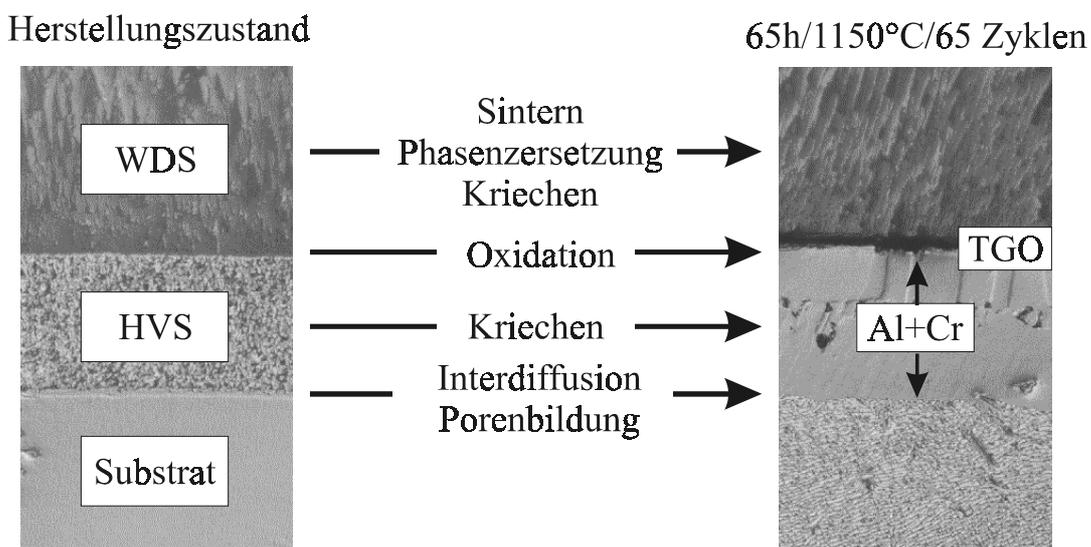
Über die Differenzierung der Mechanismen und der zugrunde liegenden Belastungsarten kann das Versagen in verschiedene Gruppen unterteilt werden. Eine weitere Unterteilung orientiert sich an dem Versagensort (siehe Abb. 5). Die Herstellung der Systeme ist soweit technisch beherrscht, daß eine fehlerfreie Herstellung möglich ist. Hier sind Qualitätssicherung und Kontrolle entscheidend für die Herstellungsqualität. Für diese Schichtsysteme ist ein Versagen nach längerer Lagerung bei RT (Schreibtischeffekt) bekannt, welches z.B. durch unterkritisches Rißwachstum im Zirkonoxid bedingt sein kann. Ursache für das unterkrische Rißwachstum im Interface TGO/ $\text{ZrO}_2$  ist eine durch Luftfeuchtigkeit beeinflusste m-t Phasenumwandlung an der Rißspitze (siehe Kapitel 2.5.1) [8]. Das Versagen der Schichtsysteme erfolgt in der Regel im Einsatz unter thermomechanischer Belastung.

Bei denen durch **thermochemische Reaktionen** bedingten Schädigungen sind die *Partikelerosion* und *Heißgaskorrosion* von sekundärer Bedeutung. Für die Heißgaskorrosion wurde insbesondere das Vorhandensein von aufgeschmolzenen Phasen als kritisch ermittelt. In [9] wird für verschiedene Turbinenarten und Einsatzgebiete eine aus  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  bestehende Schmelzphase für das Versagen verantwortlich gemacht; andere Quellen berichten über einen negativen Einfluß von Vanadaten. Einen besonders großen Einfluß auf das Versagen hat die *Oxidation* der HVS. Das sich hier bildende TGO stellt einen der Hauptversagensorte für gedampfte Schichten dar.

Die **thermomechanischen Belastungen** führen zu *Kriechen*, *plastischer Verformung*, *Ermüdung des gesamten Systems* sowie zu *Spannungen aufgrund von Temperaturunterschieden und unterschiedlichem Ausdehnungsverhalten*. Die auftretenden thermischen Spannungen werden überlagert mit **rein mechanischen Spannungen** durch den Betrieb der Turbine (Zentrifugalkräfte, Biegungen, Vibrationen). Kritisch sind hier die mit steigenden Temperaturen abnehmenden Festigkeiten. Experimentelle Beobachtungen haben gezeigt, daß ein Versagen häufig beim Abkühlen von erhöhten Temperaturen beobachtet wurde. Die sich ergebende Belastung durch *Thermoschock* führt zum Versagen der WDS-Systeme. In Flugtriebwerken müssen die Leitschaufeln und deren Beschichtungen Temperaturgradienten von  $\pm 100$  bis  $140^\circ\text{C}/\text{sec}$  widerstehen können, ohne zu versagen [10].

Die **rein thermischen Belastungen** verursachen *Sintern*, *mikrostrukturelle Veränderungen*, *Phasenzersetzungen* des Zirkonoxides und *Interdiffusion zwischen Substrat und HVS*. Diese Aspekte tragen ebenfalls zum Versagen bei.

In Abb. 5 sind die wichtigsten Versagensursachen und Orte beispielhaft zusammengefaßt. Die oben charakterisierten Effekte treten nicht getrennt sondern kombiniert und gleichzeitig auf. Versagen wird beobachtet, wenn eine Komponente der lokalen Belastung ihren kritischen Grenzwert überschreitet. Eine Lebensdauerverbesserung kann erreicht werden durch die Erhöhung der lokalen Festigkeit bzw. Verringerung der lokalen Belastung. Das Potential ist begrenzt durch einen möglichen Wechsel des Versagensmechanismus.



**Abb. 5:** Versagensorte und -ursachen für WDS

Das Herstellungsverfahren für die keramische WDS hat einen deutlichen Einfluß auf das Versagen. So unterscheiden sich Hauptmechanismen und Versagensorte plasmagespritzter WDS von denen elektronenstrahlgedampfter Systeme. In der Literatur wird für plasmagespritzte Schichten die Rißbildung und das anschließende Abplatzen der Keramik als Hauptversagensmechanismus dargestellt. Das Versagen findet im Zirkonoxid in der Nähe des WDS/HVS-Interfaces statt [6, 11-16]. In Ergänzung dazu wird von wenigen Autoren nur die Rißbildung entlang am Interface [17] oder die parallele Rißbildung am Interface und in der Keramik beobachtet. [18] untersuchte den Einfluß des Kriechens der WDS und stellte für gespritzte Keramiksichten mit geringerer Kriechneigung (z.B. Mullit) eine verlängerte Lebensdauer fest. Durch Kriechen werden Spannungen bei höheren Temperaturen abgebaut. Dieses resultiert in höheren Spannungen nach dem Abkühlen und beschleunigtem Versagen.

Die Bildung des TGOs wird auch bei plasmagespritzten WDS beobachtet, wobei diese sich der ausgeprägteren Oberflächenrauigkeit anpaßt. Durch den großen Unterschied zwischen Herstellungs- und Einsatztemperatur werden in der plasmagespritzten WDS thermisch aktivierte Vorgänge, wie z.B. Sintern, verstärkt beobachtet. Hierbei sind insbesondere die deutlich unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften des plasmagespritzten Zirkonoxides im Vergleich zum gedampften Material zu berücksichtigen.

Gedampfte Schichten weisen aufgrund der kolumnaren Struktur (siehe Abb. 4) eine gewisse strukturelle Flexibilität auf, die zu veränderten Bedingungen im Schichtsystem führt. Bei gedampften Schichten liegt der Hauptversagensort im thermisch gewachsenen Oxid (TGO). Durch die selektive Oxidation des in der HVS enthaltenen Aluminiums entsteht zwischen der HVS und der WDS ein thermisch gewachsenes Oxid, welches hauptsächlich aus  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht [19-21]. Die deutlichen Unterschiede der thermischen und mechanischen Eigenschaften des Aluminiumoxides im Vergleich zu den anderen Werkstoffen im Schichtsystem führen zu einer Spannungsakkumulation im Interfacebereich. Reduktionen der Oxidationsrate durch eine entsprechende Alitierung und Voroxidation [22] oder durch eine diskrete  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht [23-25] zeigen deutlich verbesserte Lebensdauern für gespritzte Schichten.

Basierend auf experimentellen Beobachtungen entwickelte Miller et al. im Rahmen eines NASA-HOST-Programmes ein Lebensdauermodell für plasmagespritzte Schichten, das eine versagenskritische Oxiddicke definiert [26-29]. Dieses Modell wurde anschließend durch die Integration einer mechanischen Dehnung erweitert [30, 31] und für die Anwendung auf EB-PVD-Schichten weiterentwickelt [29]. Neuere Untersuchungen [32, 33] bestätigen den Einfluß einer externen Dehnungsbeanspruchung auf die Lebensdauer. Eine Zusammenfassung von verschiedenen Aspekten des Versagens von WDS ist in [34] gegeben.

### 2.2.2 Versagensmechanismen dünner Schichten

Die obige Versagensbeschreibung umfaßt eine Vielzahl von Ursachen und Effekten, die sich schwer erfassen lassen. Eine Reduktion auf elementare Vorgänge erhöht das Verständnis. Als elementarste Form versagen keramische Schichten durch Rißbildung oder Abplatzungen. Wichtige Einflußfaktoren für das Versagen sind neben den Geometrien und den Belastungen insbesondere die Haftung zwischen HVS/TGO/WDS. Der Oxidationsprozeß und das Versagen gewachsener Oxide ist in [35] umfassend dargestellt. Haftende und dichte Oxidschichten sind die Grundlage für einen Oxidationsschutz. Detaillierte Untersuchungen haben zu der Erstellung von

Versagensdiagrammen für gewachsene Oxide auf verschiedenen Substraten geführt, wobei hier in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke und der Temperaturänderung der Versagensmodus vorherbestimmt werden kann [35, 36]. Die Chemie des Substrates und der HVS-Schicht beeinflusst die Oxidhaftung und somit auch die Lebensdauer von WDS [37].

Die Oxidschichten wachsen bei einer bestimmten Temperatur und werden dann abgekühlt. Im Vergleich zu den auftretenden Wachstumsspannungen sind die thermischen Spannungen deutlich größer [36]. Das Versagen unter Zug erfolgt über Rißbildung und anschließender Delamination. Aufgrund der in der Regel im Vergleich zum Metall kleineren thermischen Dehnung stehen die Schichten nach und zum Teil während der Abkühlung unter Druckspannungen. Für unter Druck stehende Oxidschichten werden in der Literatur zwei verschiedene Versagensmechanismen diskutiert, das „Buckling“ und das „Wedging“. Diese Ansätze gelten für dichte Schichten und sind nur eingeschränkt auf kolumnare WDS übertragbar.

### 2.2.2.1 Versagen durch Buckling

Buckling ist die bevorzugte Versagensart bei festen Oxiden und einem schwachen Interface (siehe Abb. 6) [35]. Grundlage sind ein bereits existierender Interfaceriß und die Überschreitung der kritischen Druckspannung  $\sigma_b$ . Dieser kritische Wert kann durch die folgende Gleichung bestimmt werden :

$$\sigma_b = \left[ \frac{kE_c}{12} (1 - \nu_c^2) \right] (t/c)^2 \quad \text{Gl. (1)}$$

mit  $k$ : Konstante  $\approx 14.7$        $t$ : Schichtdicke  
 $c$ : Rißradius       $E_c, \nu_c$ : Schichteigenschaften

Der wachsende Riß verläuft entlang des schwächsten Interface, welches bei EB-PVD-Schichten überwiegend das HVS/WDS-Interface ist [30]. Im Ausgangszustand (A) liegen an der Rißspitze weder Zug- noch Scherspannungen an und der Riß verharrt. Durch Ausbeulen der Schicht entstehen lokal Zugspannungen senkrecht zum Interface, die ein Rißwachstum auslösen. Gekrümmte Oberflächen führen zu höheren Triebkräften, und Buckling wird schon unterhalb des in Gl. (1) beschriebenen kritischen Wertes beobachtet. In [36, 38, 39] wird Buckling umfassend dargestellt.

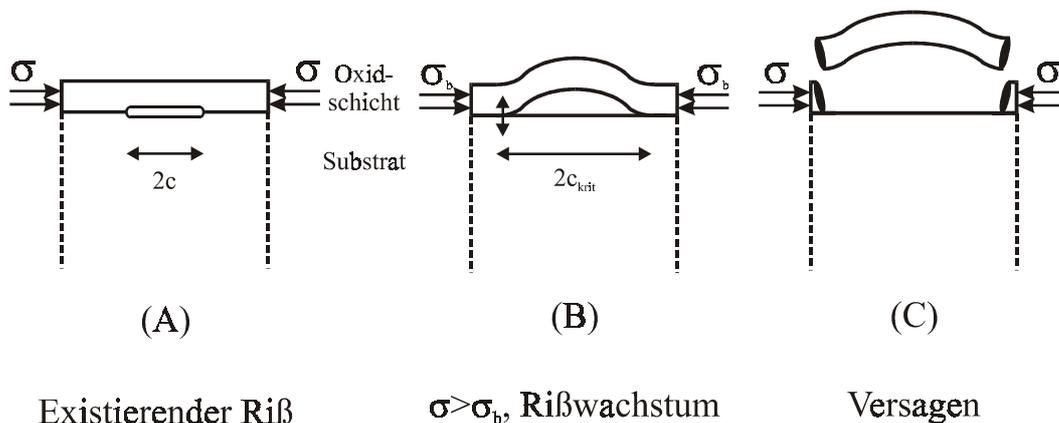
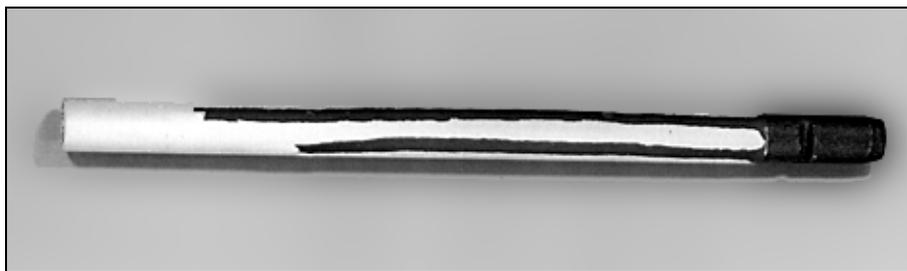


Abb. 6: Schematische Darstellung des Buckling – Effektes an flachen Substraten



**Abb. 7:** Versagen durch Buckling an einer thermozyklierten Probe

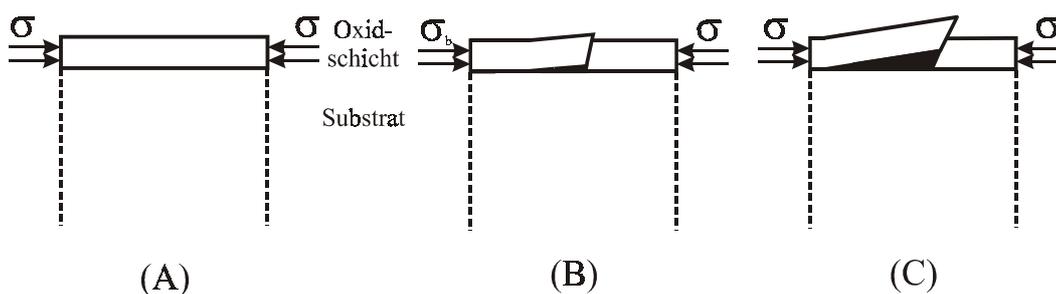
Der für das Buckling zwingend notwendig Anfangsriß kann durch herstellungsbedingte Fehler entstehen. Alternativ bildet er sich durch lokale Spannungsspitzen aufgrund entsprechender Interfacemorphologien. Hierbei ist insbesondere die Rauigkeit (Periodizität und Amplitude) ein dominierender Faktor. [40, 41] beschreibt als weitere Alternative eine Rißbildung aufgrund einer Korngrenze im darunterliegenden Metall. In Ergänzung zeigt [42] eine beschleunigte Rißbildung durch die Zirkonoxiddeckschicht. Ein typisches Erscheinungsbild des experimentellen Versagens durch Buckling ist in Abb. 7 dargestellt.

### 2.2.2.2 Versagen durch Wedging

Das Versagen durch Wedging, welches schematisch in Abb. 8 dargestellt ist, tritt bei gut haftenden Schichten auf. Initiiert wird dieser Mechanismus durch einen Scherspannungsriß. Die Rißausbreitung kann in der Anfangsphase stabil erfolgen, das Versagen erfolgt instabil [35]. Aus energetischen Betrachtungen kann ein Riß im Interface entstehen, wenn die in der Schicht gespeicherte elastische Energie größer ist als die Energie zur Schaffung einer neuen Oberfläche zwischen Oxid und Substrat. Dieser Ansatz gibt keine Rückschlüsse über Art und Mechanismus der Rißausbreitung. [35] zeigte eine gute Übereinstimmung der Theorie mit experimentellen Beobachtungen auf. Eine detailliertere Beschreibung der Rißausbreitung bei vergleichbaren Ergebnissen erhält man bei der Betrachtung numerischer Ansätze (FEM). Das Kriechen im TGO reduziert die gespeicherte elastische Energie und somit die Triebkraft für Wedging [36].

### 2.2.3 Experimentelle Methoden (zyklischer Thermowechselversuch)

Die experimentelle Untersuchung des Versagens von WDS-Systemen und Oxidschichten dient zur Überprüfung der theoretischen Konzepte und zur Beurteilung des Einsatzverhaltens. Dabei orientiert sich der überwiegende Teil der Tests mit seinen Testbedingungen an den realen Einsatzbedingungen. Die in der Turbine herrschenden Bedingungen bezüglich Temperatur,

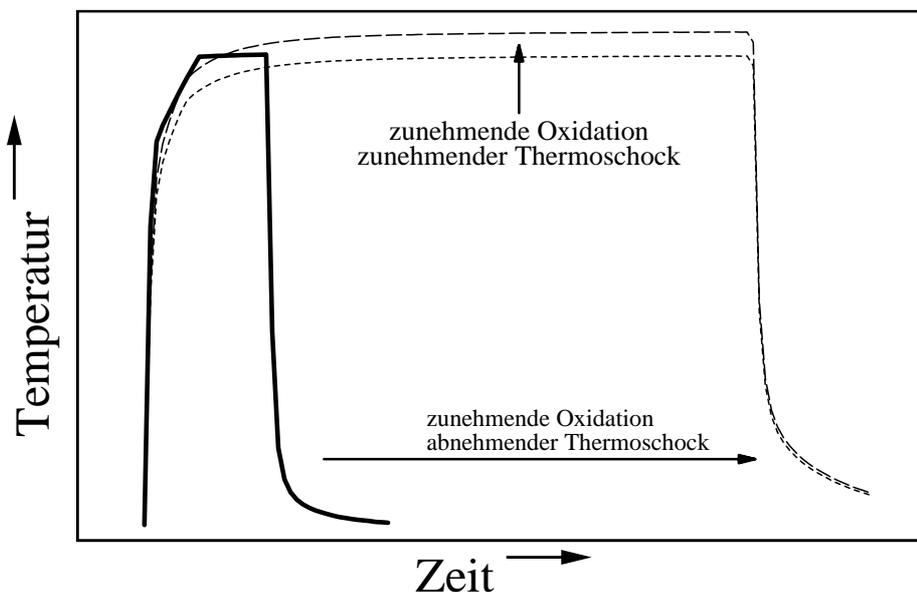


**Abb. 8:** Schematische Darstellung des Wedging - Effektes an flachen Substraten

Innenkühlung, Gasströmungsgeschwindigkeit, Partikelerosion und korrosiven Bedingungen können nur in Turbinenprüfständen (Einbau in eine reale Turbine) erreicht werden. Ein bezüglich thermischer Belastung, Erosion und Korrosion weitgehend realistischer Testaufbau ist der Burner-Rig-Versuch [43]. Aufgrund des komplexen Versuchsaufbaus und der kostenintensiven Versuche hat sich dieser Versuch nicht als Standardtest etabliert. Die Triebwerkshersteller verfügen über entsprechende Testeinrichtungen, in denen sie auch Testserien durchführen. Im Stand der Technik werden heute zyklische Thermowechselversuche und isotherme Glühversuche zum Ranking unterschiedlicher Schichtsysteme und zur Qualitätsüberprüfung eingesetzt. Die sich innerhalb dieser Versuchsreihen als vielversprechend erweisenden Schichtsysteme werden dann in weitergehenden und komplexeren Tests untersucht.

Isotherme und zyklische Versuche unterscheiden sich grundlegend in den zu analysierenden Aspekten. Bei der isothermen Versuchsführung werden die Proben für eine vorher definierte Zeit bei einer konstanten Temperatur geglüht, in der Regel an Luft. Der Hauptaspekt liegt auf der Analyse von thermisch aktivierten Effekten, insbesondere Oxidwachstum (Kinetik), Phasenumwandlung, chemischer Zersetzung und Sintern. Bei den zyklischen Thermowechselversuchen wird die Probe zyklisch aufgeheizt, isotherm gehalten und abgekühlt (siehe Abb. 9). Durch die Zyklisierung wird die Untersuchung um den Aspekt der Thermoschockbeständigkeit erweitert. Der Thermoschock bildet sich nicht einheitlich aus, es entsteht ein Temperaturgradient sowohl in radialer als auch in axialer Ausrichtung, der einen komplexen Spannungszustand erzeugt.

Obwohl sich zyklische Thermowechselversuche als quasi Standardtestmethode etabliert haben, sind die Ergebnisse der einzelnen Versuchsaufbauten untereinander nicht direkt vergleichbar. Dieses ist zum einen bedingt durch die Vielzahl von unterschiedlichen Probenformen, zum anderen ist das Aufheiz- und Abkühlverhalten stark aufbau- und probenabhängig. In der Regel wird im Temperaturbereich von 1100 bis 1135°C geprüft, wobei die Lebensdauer nahezu linear mit steigender Versuchstemperatur [29] sinkt. Höhere Temperaturen sind aufgrund der dann dominierenden Oxidation nicht von Interesse. Die Zyklusdefinition ist



**Abb. 9:** Schematische Darstellung von Thermowechselzyklen und Einflussfaktoren

nicht festgelegt, wobei die Prozeßführung die auftretenden Phänomene und somit indirekt die Schädigungsart beeinflussen kann (siehe Abb. 9). Kürzere Zyklen verringern den oxidativen Aspekt des Versagens. Ein durch das zyklische Abkühlen bedingtes zyklisches Aufreißen der Oxidschicht verändert die Kinetik der Oxidation. Eine erhöhte Temperatur bedingt stärkere Oxidation und höheren Thermoschock. Bei diesen Temperaturen kommen auch andere thermisch aktivierbare Vorgänge, wie z.B. Sintern und Kriechen, stärker zum Tragen. Dies kann eine Änderung des Schädigungsmechanismus bedingen. In [29] wurden plasmagespritzte WDS untersucht. Es zeigte sich für unter Inertgasatmosphäre durchgeführte Versuche eine deutlich verlängerte Lebensdauer als für an Luft durchgeführte Versuchen, d.h., die Oxidation und TGO Bildung ist die dominierende Versagensursache. Eine isotherme Voroxidation der Proben führte entsprechend zu einer Verringerung der zyklischen Lebensdauer. Eine Vergleichbarkeit unterschiedlicher Zyklenlängen kann erreicht werden, wenn die akkumulierte Oxidationszeit betrachtet wird. Unter Betrachtung dieses Aspektes ergibt sich kein deutlicher Einfluß der Zykluslänge auf die Lebensdauer. [44] dagegen berichtet von einer Lebensdauerzunahme mit abnehmender Zykluslänge. Ferner wurde festgestellt, daß die Lebensdauer sich mit steigender Dicke der WDS verringert. In [45] wird über einen Substrateinfluß auf die Lebensdauer für EB-PVD-Schichten berichtet. Die Aufheizgeschwindigkeit hat einen geringen Einfluß auf die Lebensdauer. In [14] und [46] wurde festgestellt, daß die Abkühlgeschwindigkeit die Lebensdauer des Schichtsystems nur gering beeinflusst, wobei jedoch eine grundlegende Änderung des Versagensmechanismus beobachtet wird. Dieser Aspekt wird in der Literatur jedoch kritisch diskutiert.

### **2.3 Das Konzept der gradierten Werkstoffe (FGM)**

Die vorherigen Ausführungen haben konventionelle Schichtwerkstoffe, deren Versagen und Anwendungsgrenzen beschrieben. Viele neue und technisch herausfordernde Anwendungen erfordern Hochleistungswerkstoffe mit Eigenschaftskombinationen, die mit einem konventionellen Material oft nicht oder nur unzureichend realisiert werden können. Das Anforderungsprofil kann dabei lokal verschiedene Eigenschaften und z.T. auch gegensätzliche Eigenschaftskombinationen enthalten. Ein Anwendungsbeispiel sind Turbinenschaufeln, die im Fußbereich hohe Festigkeiten und Duktilität und im oberen Bereich eine hohe Kriechfestigkeit aufweisen müssen. Weitere Beispiele für lokal angepaßte Systeme sind die seit über tausend Jahren in der Stahl- und Eisenverarbeitung eingesetzten diffusionsbasierenden Verfahren zur Kombination von Härte und Duktilität, z.B. Einsatzhärten oder Nitrieren. In der Natur weisen z.B. Bambus und Muschelschalen den Anforderungen lokal angepaßte Materialeigenschaften auf.

#### **2.3.1 Allgemeine Grundlagen und Ansätze**

Das Konzept der gradierten Werkstoffe (**FGM: Functionally Graded Materials**) kombiniert die lokale Variation einer oder mehrerer charakteristischer Werkstoffeigenschaften mit einem Designprozeß zur Erzielung eines optimalen Verhaltens für einen bestimmten Anwendungsfall. Die Gradierung kann zwei- oder dreidimensional bzw. kontinuierlich oder gestuft ausgebildet werden. Der Gradierungsaspekt ist vielseitig und kann neben dem Gehalt an unterschiedlichen Phasen oder der Mikrostruktur auch optische oder thermoelektrische Eigenschaften umfassen.

Gradierte Werkstoffe unterscheiden sich von homogenen Werkstoffen und von Composites aufgrund ihres mikroskopisch als auch makroskopisch heterogenen Gefüges. Das FGM-Konzept ist eng verbunden mit einem speziellen Anwendungsfall und beinhaltet einen nicht universell einsetzbaren Werkstoff. Bei einer Anwendung in einem nicht dem Design entsprechenden Anwendungsfall können die Vorteile des Gradientenkonzeptes nicht zum Tragen kommen und im Extremfall sogar eine Verschlechterung im Vergleich zu den konventionellen Werkstoffen darstellen. Das FGM-Konzept ist ein ingenieurmäßiger Ansatz zur Entwicklung eines Werkstoffs für eine spezielle Anwendung. Das Design eines Bauteiles erhält durch das integrierte Werkstoffdesign einen weiteren Freiheitsgrad, die allgemeine Verwendbarkeit eines Werkstoffes geht verloren.

Die Möglichkeiten der Herstellung gradiertter Werkstoffe sind vielseitig und neben den konventionellen Verfahren wurden spezielle Verfahrensvarianten entwickelt. Die Herstellung von gradierten Schichtsystemen erfolgte bisher zumeist mittels Plasmaspritzen. Das Plasmaspritzen bietet in dieser Anwendung einige Verfahrensvorteile. Die Elektronenstrahlverdampfung wurde aufgrund ihrer Komplexität und auch aufgrund der geringen Anlagenanzahl nur vereinzelt für die Herstellung gradiertter Werkstoffe verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Systeme gehören der Gruppe der chemisch gradierten Werkstoffe an. Die Mikrostruktur eines pulvermetallurgisch hergestellten chemisch gradierten FGMs ist beispielhaft in Abb. 10 dargestellt.

Das FGM-Konzept wurde zuerst Mitte der achtziger Jahre in Japan postuliert und fand in den dann gestarteten großen Forschungsprogrammen raschen Aufschwung und Akzeptanz. Der Begriff der gradierten Werkstoffe wurde jedoch schon 1972 von Bever et al. in Zusammenhang mit Composites und Polymeren verwendet [48, 49], jedoch nicht als vollständiges Konzept weiterentwickelt. Im Rahmen der japanischen Projekte wurden anfangs Wärmedämmschichtsysteme für Wiedereintrittskörper untersucht. Die Arbeitsschwerpunkte veränderten sich im Laufe der Entwicklung in andere Bereiche, z.B. Thermoelektrik. Weitere Forschungsschwerpunkte und Programme wurden auch in anderen Ländern implementiert (DFG Schwerpunktprogramm „Gradientenwerkstoffe“). Die inhaltlichen Schwerpunkte haben sich von den anfangs betrachteten herstellungstechnischen Fragen zu der Charakterisierung der Eigenschaften und Modellierung verschoben. Die Entwicklung und der aktuelle Stand auf dem Gebiet der FGM sind umfassend in [50-53] dargestellt. Die Unterscheidung zwischen gradierten Werkstoffen und

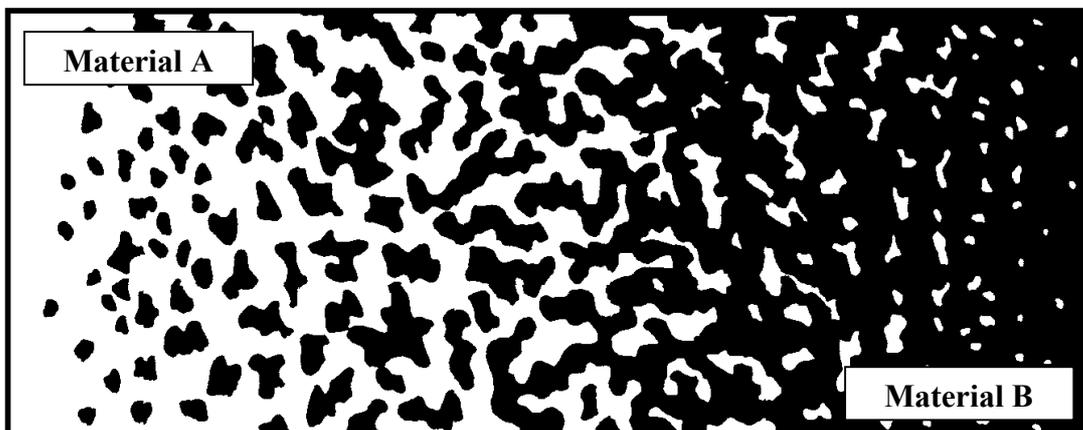


Abb. 10: Schematische Darstellung einer gradierten Mikrostruktur [47]

Mehrlagensystemen ist z.T. rein akademischer Natur. Ein Manko des Konzeptes der gradierten Werkstoffe ist die bis jetzt fehlende industrielle Anwendung in Großserien. Für eine industrielle Anwendung müssen die Vorteile durch den gradierten Aufbau die Nachteile der komplexen Herstellung und die damit verbundenen höheren Kosten überkompensieren.

Das Design ist ein substanzieller Bestandteil des FGM-Konzeptes. Die Gradierung wird über eine Funktion beschrieben, deren Parameter zur Einstellung des optimalen Zustandes variiert werden. In der Regel wird hier zuerst der Herstellungsfall betrachtet, der teilweise auch der Anwendungsfall ist. Sollte die Anwendung unter veränderten Bedingungen erfolgen, ist eine weitere Optimierung durchzuführen, wobei hier die herstellungsbedingten Eigenspannungen zu berücksichtigen sind. Die Güte des Designs wird bestimmt durch die Definition des Optimierungskriteriums. Die Versagensanalyse konventioneller Materialien ist hilfreich bei der Wahl des Optimierungskriteriums. Eine absolute Verringerung der Spannungsmaxima ist nicht in allen Fällen erreichbar. Eine Verbesserung des Gesamtsystems kann schon erreicht werden, wenn die Spannungsmaxima in Bereiche höherer Festigkeit oder entsprechender Duktilität verschoben werden.

### 2.3.2 Gradierte WDS-Systeme

WDS-Systeme bzw. thermale Schutzsysteme sind potentielle Anwendungsbereiche für gradierte Werkstoffe. Der Ansatz besteht in der Reduktion thermischer Spannungen durch einen gradierten Übergang. Bei denen im Stand der Technik beschriebenen konventionellen Metall/Keramik-Systemen limitieren diese Spannungen die Anwendungsbereiche. Ursache ist hier das unterschiedliche thermische Ausdehnungsverhalten der beiden unterschiedlichen Materialienklassen. Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften führen zu Spannungssingularitäten an freien Oberflächen.

Für die Anwendung als thermischen Schutz von Wiedereintrittskörpern wurden verschiedene Metall/Keramik-Systeme untersucht, z.B. Ni/ZrO<sub>2</sub> [54] bzw. Mo/ZrO<sub>2</sub> [55]. Die Belastungen beim Einsatz in einer Flugturbine unterscheiden sich grundlegend von denen der Wiedereintrittskörper. Schwerpunkte liegen auf Einsatztemperatur, Temperaturgradient, Lebensdauer und Oxidation. Für diese spezielle Anwendung wurden mehrere gradierte Systeme entworfen und teilweise schon hergestellt und evaluiert [4, 56]. Die Systeme unterscheiden sich grundsätzlich in Aufbau und den ausgewählten Keramiken, wobei zwei der wichtigsten Konzepte nachfolgend vorgestellt werden.

#### 2.3.2.1 HVS/WDS-Gradierung

Dieses Konzept reduziert Spannungskonzentrationen im Interfacebereich HVS/WDS durch eine Gradierung von der metallischen HVS-Legierung (NiCoCrAlY) zum keramischen Zirkonoxid (PYSZ). Die Herstellung ist nur mittels Plasmaspritzen möglich (siehe Kapitel 2.4.2.2). Diese gradierten Schichtsysteme zeigten unter reinen Thermoschockbedingungen eine gegenüber den konventionellen Systemen höhere Thermowechselbeständigkeit auf. Unter oxidativen Bedingungen erwies sich die deutlich höhere Oxidationsrate der im Zirkonoxid eingebetteten Metallpartikel als problematisch und führte teilweise zu einer verringerten Lebensdauer [14]. In Ergänzung beeinflusst die Gradierung nur geringfügig die Bruchzähigkeit der WDS-Systeme [57].

Das Gradientensystem HVS/WDS ist ein Beispiel für die Auswirkungen ungenauer oder nicht korrekter Randbedingungen für das Design und die Werkstoffauswahl gradiert Systeme. Der Einsatz in der Turbine erfolgt unter oxidativen Bedingungen und die Vernachlässigung dieses Aspektes ist Ursache für das beobachtete Verhalten. Für die Anwendung unter nicht oxidativen Bedingungen, z.B. Raketenbrennkammerauskleidung, ist dieses FGM-System eine vielversprechende Alternative. Weitergehende Darstellungen sind in [58-61] gegeben.

### 2.3.2.2 TGO/WDS-Gradierung

Ein alternatives Konzept, welches die Oxidation mit berücksichtigt, ist die Gradierung im keramischen System TGO/WDS. Dies wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht. Hierbei wird auf die HVS eine gradierte Schicht von Aluminiumoxid zum Zirkonoxid aufgedampft. Schon diskrete Aluminiumoxidschichten unterschiedlicher Herstellungsverfahren zeigten eine Lebensdauererlängerung [23, 62-64]. Durch die Gradierung sollen weitere positive Aspekte zur Geltung kommen.

Die Gradierung vom Aluminiumoxid zum Zirkonoxid soll die Oxidationsrate der HVS und die damit verbundenen Wachstumseffekte und Spannungen verringern. Die Kontrolle der Interfaceausbildung verbessert die Haftung im System HVS/TGO/WDS. Die Gestaltung der gradierten Zone erfolgt in Bezug auf eine Optimierung der Spannungsverteilung im Interfacebereich. Durch die Herstellung mittels Elektronenstrahlverdampfung sollen die mit dem Verfahren verbundenen hohen Thermoschockbeständigkeiten der Schichten mit den positiven Effekten des Gradientenkonzeptes kombiniert werden [65, 66]. Die technische Umsetzung dieses Ansatzes demonstrierte [67-69] durch die Herstellung dünner gradiert Schichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  über eine Eintiegelverdampfung mit spezieller Ingottechnologie. In der Literatur sind nur vereinzelt Keramik/Keramik gradierte WDS-Systeme beschrieben worden. [70] untersuchte plasmagespritzte gradierte  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Schichtsysteme zum Verständnis des Plasmaspritzvorganges. [65] zeigte in seinen Untersuchungen an plasmagespritzten Schichten im System  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  eine gegenüber reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systemen verbesserte Lebensdauer und Thermoschockbeständigkeit auf. Als vorteilhaft hat sich eine zusätzliche Zirkonoxiddeckschicht bewährt. Der Schichtaufbau und die sich daraus ergebenden Vorteile sind in Abb. 11 zusammenfassend dargestellt.

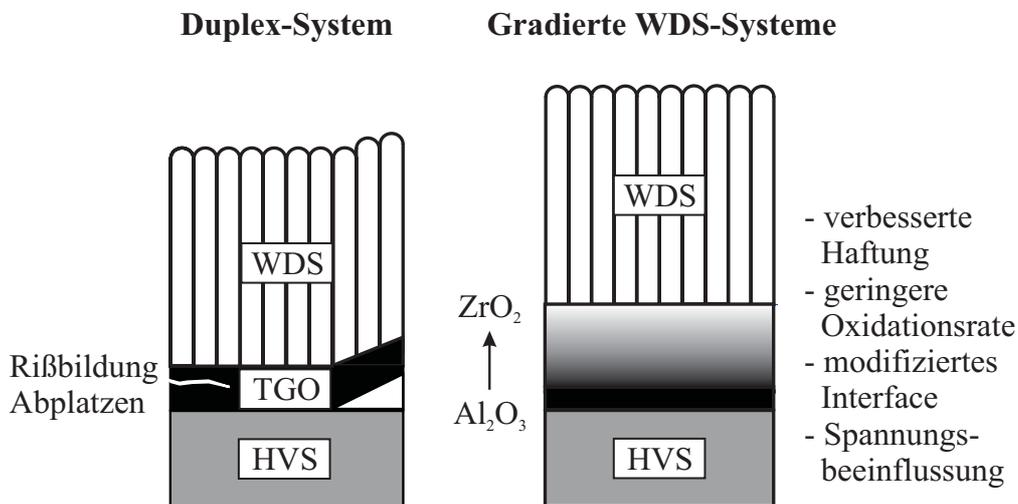


Abb. 11: Vorteil gradiert keramischer WDS-Systeme

## 2.4 Elektronenstrahlverdampfung und Verdampfermaterialien

Nach der Charakterisierung konventioneller Schichtsysteme und der daraus resultierenden Entwicklung der gradierten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -WDS-Systeme sind nun deren Herstellung und die verwendeten Keramiken von Interesse. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung mittels Elektronenstrahlverdampfung untersucht, welches nachfolgend beschrieben wird. Fundierte und weitergehende Darstellungen des PVD- bzw. EB-PVD-Verfahrens sind in [71-76] gegeben.

### 2.4.1 Elektronenstrahlerzeugung und Anlagen

Die Verwendung des Elektronenstrahls in der heutigen Technik ist vielseitig und reicht beispielsweise von der Anwendung in Bildschirmen über das Schweißen bis zum Verdampfen. Die Anwendungsbereiche unterscheiden sich hinsichtlich der verwendeten Elektronenstrahlquelle und deren Leistung. Grundvoraussetzung für die Erzeugung und die kontrollierte Führung eines Elektronenstrahls ist ein entsprechendes Vakuum, welches je nach Anwendung und Ort im Strahlengang variieren kann. Die Entwicklung der Elektronenstrahltechnologie verlief parallel mit der Entwicklung der Vakuumtechnologie. Erste technische Anwendungen und Versuche mit Elektronenstrahlen werden um die Jahrhundertwende datiert; die grundlegenden Arbeiten und Entwicklungen wurden im Zeitraum von Mitte der zwanziger bis Mitte der sechziger Jahre durchgeführt. Eine umfassende Beschreibung ist in [75] gegeben.

Eine Elektronenstrahlverdampfungsanlage ist im Prinzip modular aufgebaut und besteht aus mehreren Komponenten. Kernstück einer jeden Anlage ist die Elektronenstrahlkanone (siehe Abb. 12), in der die in der Kathode emittierten Elektronen beschleunigt, fokussiert und abgelenkt werden. Der Elektronenstrahl wird in die Prozeßkammer geführt, wo er auf das zu verdampfende Material trifft und dieses mit einem entsprechenden Muster abrasiert, aufschmilzt und verdampft. In der Prozeßkammer werden die zu beschichtenden Werkstücke in der sich ausbildenden

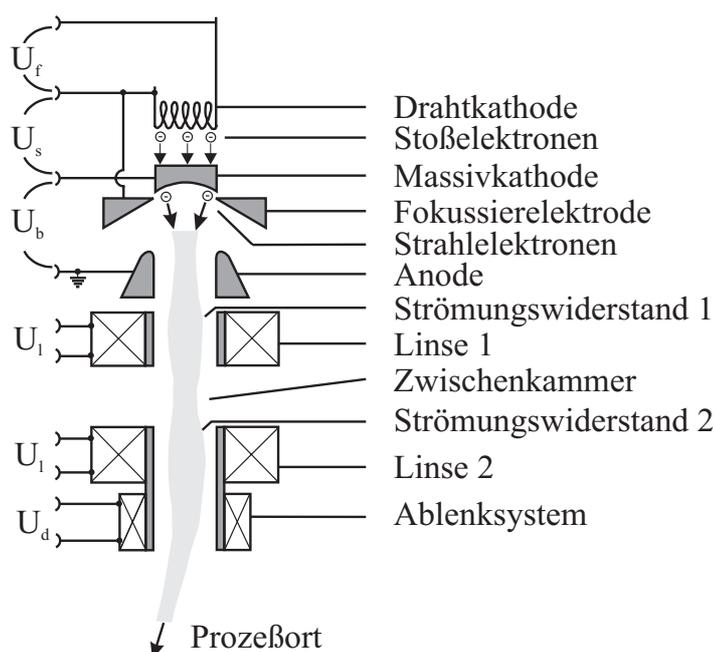


Abb. 12: Schematische Darstellung der verwendeten Elektronenkanone [78]

Dampf Wolke bewegt bzw. rotiert. An die Prozeßkammer schließen sich neben diversen Vakuumeinrichtungen auch noch das Werkstückhandhabungssystem (Vorheizofen und Chargierkammer) an. Die Beschichtung erfolgt entweder chargenweise oder kontinuierlich, mit z.T. deutlich unterschiedlichen Konzepten [77]. Das zu verdampfende Material muß entsprechend aufbereitet und in einer geeigneten Form vorliegen (siehe Kapitel 2.4.3).

Die Elektronenstrahlableitung und das Linsensystem ermöglichen eine vielseitige Kontrolle des Elektronenstrahls. Das Ablenkungssystem bei axialem Kanonenaufbau erlaubt die Abrasterung einer beliebigen Oberfläche mit einem frei wählbaren Muster, wobei neben der Geometrie auch nahezu beliebige lokale Verweilzeiten gewählt werden können. Das Linsensystem erlaubt die Fokussierung des Strahles und damit die Kontrolle über den lokalen Energieeintrag. Ein weiterer und elementarer Kontrollfaktor ist die Leistung des Elektronenstrahles selber, die in der Regel jedoch während einer Beschichtung nicht geändert wird.

## 2.4.2 Vorgänge beim Verdampfen und Abscheiden

### 2.4.2.1 Wechselwirkung Elektronenstrahl-Materie

Die Elektronenstrahltechnologie basiert auf der Nutzung des hochenergetischen Elektronenstrahls und deren Einkoppelung in die Materie. Die prinzipiellen Wechselwirkungen mit der Materie sind in Abb. 13 dargestellt. Die im Volumen absorbierte Energie erwärmt das Material. Wärmeverluste finden statt über Wärmeleitung durch den Tiegel und die Materie selber und über die Wärmestrahlung der erhitzten Oberfläche. Für die Verdampfung wird die Materie bis über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt. Neben den Wärmeverlusten durch Wärmeleitung und Strahlung wird zusätzliche Energie zum Verdampfen der Materie verbraucht. Durch die geeignete Wahl eines Strahlmusters mit entsprechenden lokalen Verweilzeiten können auch großflächige Bereiche aufgeschmolzen und verdampft werden. Bei einer konstanten Verdampfungsrate und einer entsprechenden Materialnachführung entsteht ein stationärer Zustand bezüglich Schmelzbadausbildung, Lage und Höhe. Dieser Zustand wird für eine konstante Beschichtung angestrebt.

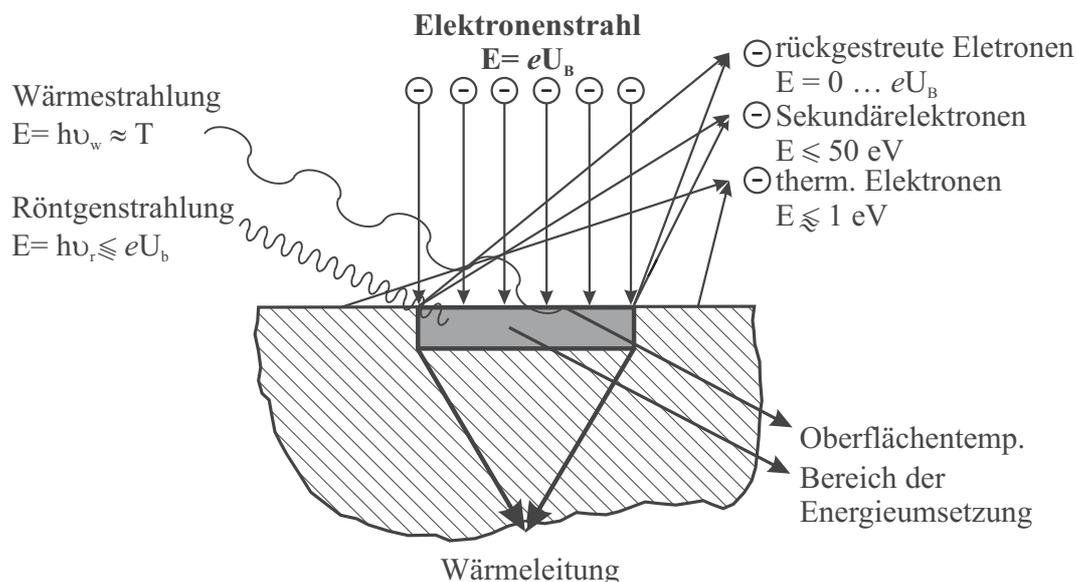


Abb. 13 Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Materie [75]

Die von der Schmelze reflektierten Elektronen (bis zu 30%), die Wärmestrahlung des Schmelzbades, die Strahlung durch die warme Kammerauskleidung, die Kristallisationswärme der sich abscheidenden Dampfteilchen und der Strahlungsverlust des Substrates selber bestimmen die Substrattemperatur. Bei Anlagen ohne zusätzliche Substratheizung, wie im Rahmen der vorliegenden Arbeit, ergibt sich eine direkte Abhängigkeit der Substrattemperatur von den Prozeßparametern, z.B. Elektronenstrahlleistung, und der geometrischen Anordnung. Die Substrattemperatur ist nur indirekt kontrollierbar. Bei einem stabilen Prozeß kann die Substrattemperatur nur innerhalb eines bestimmten Rahmens eingestellt werden, wodurch sich auch nur bestimmte Morphologien und Phasen abscheiden lassen.

#### 2.4.2.2 Grundlagen des PVD-Prozesses

Die Elektronenstrahlverdampfung gehört zur Gruppe der Verfahren mittels physikalischer Abscheidung aus der Gasphase (PVD) [74]. Über dem Schmelzbad bildet sich entsprechend der Temperatur eine Dampf Wolke aus. Zur Erzielung technisch interessanter Beschichtungsraten ( $>1 \mu\text{m}/\text{min}$ ) wird das Schmelzbad deutlich überhitzt. Die Schmelzbadtemperatur liegt im Falle des Zirkonoxides bei rund  $3500 - 4500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Dampfpartikel kondensieren auf allen Flächen, die kälter sind als die Verdampferquelle, also neben dem gewünschten Substrat auch auf der Kammerauskleidung. Dieser Vorgang wird durch mehrere Verfahrensparameter beeinflusst.

Der **Druck in der Prozeßkammer** beeinflusst die Ausbreitung des Elektronenstrahls durch Elektronen-Teilchenwechselwirkungen, andererseits kommt es zu Teilchen-Teilchenwechselwirkungen mit dem Dampfstrom. Beide Effekte können vernachlässigt werden, wenn die mittlere freie Weglänge der Dampfteilchen größer ist als der Abstand zwischen dem Verdampfer und dem Substrat. Bei einem Abstand von 20-30 cm ergeben sich daraus erforderliche Drücke von  $< 10^{-2} \text{ Pa}$  [76]. Der Druck selber weist auch lokale Variationen auf. Bei hohen Verdampfungsraten ist der Druck direkt über dem Schmelzbad höher, wodurch sich eine stärkere Streuung des Elektronenstrahles ergibt. An die Verdampfungsphase schließt sich die Transportphase der Dampfteilchen an. Der Druck beeinflusst Geschwindigkeit und Richtung der Dampfteilchen.

Bei der **Verdampfung von Verbindungen** kommt es zur partiellen oder vollständigen Dissoziation. In diesem Falle lassen sich stöchiometrische Schichten nicht durch einfache Verdampfung herstellen. Aufgrund einer geringen Dissoziation und/oder Rekombination bei der Kondensation können eine Reihe von Verbindungen, z.B. Chloride und Sulfide, thermisch verdampft werden. Für Zirkonoxid wurde in [79] eine Dampfzusammensetzung von  $\text{ZrO}:\text{ZrO}_2:\text{Zr}=4:1:0.7$  festgestellt. Aluminiumoxid dagegen kann problemlos verdampft werden [72].

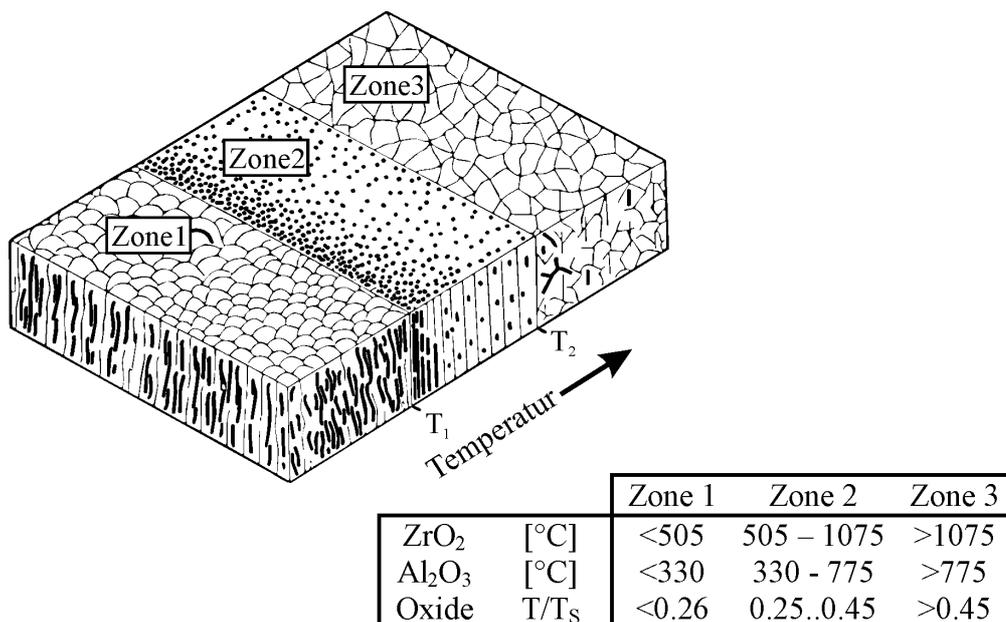
Beim **reaktiven Verdampfen** wird unter dosierter Zuführung eines Reaktionsgases ein metallisches Material oder eine niederwertige Verbindung, z.B. Zirkonsuboxide, in der gewünschten Stöchiometrie abgeschieden. Die zuzuführende Gasmenge wird bestimmt durch den erforderlichen Wertigkeitssprung der sich abscheidenden Verbindung. Zur stöchiometrischen Abscheidung von Zirkonoxid haben sich Sauerstoffpartialdrücke von max.  $10^{-2} \text{ mbar}$  als ausreichend erwiesen [71]. Der für die keramische Verdampfung erforderliche Sauerstoffpartialdruck schließt aufgrund der Oxidationsvorgänge die simultane Verdampfung mit Metallen aus. Die metallische Verdampfung ist ein Hochvakuumprozeß. Die Herstellung eines Metall/Keramik-gradierten Schichtsystems ist somit mittels EB-PVD nur eingeschränkt möglich.

Die **Mehrtiegelverdampfung** stellt einen besonderen Fall des EB-PVD-Verfahrens dar. Hierbei wird gleichzeitig aus mehreren verschiedenen Tiegeln verdampft, wobei sowohl eine Elektronenstrahlkanone (Elektronenspringstrahlverfahren) für mehrere Tiegel als auch eine Elektronenstrahlkanone pro Tiegel verwendet werden kann. Die Verdampfung aus mehreren Tiegeln bietet einige Vorteile. Die gleichmäßig beschichtbare Fläche wird durch eine geeignete Wahl der Tiegelanordnung vergrößert und erlaubt die Beschichtung größerer Bauteile. Durch die Entkoppelung des Verdampfungsverhaltens ergibt sich die Möglichkeit, bei konstanten Prozeßparametern gleichzeitig Verbindungen/Materialien mit einem stark unterschiedlichen Dampfdruck zu verdampfen und somit Composites einer bestimmten Zusammensetzung abzuscheiden. Bei einer kontinuierlichen oder stufenweisen Änderung der Verdampfungsparameter, insbesondere der flächenbezogenen Verdampfungsrate, können gradierte Schichtsysteme hergestellt werden [66, 80].

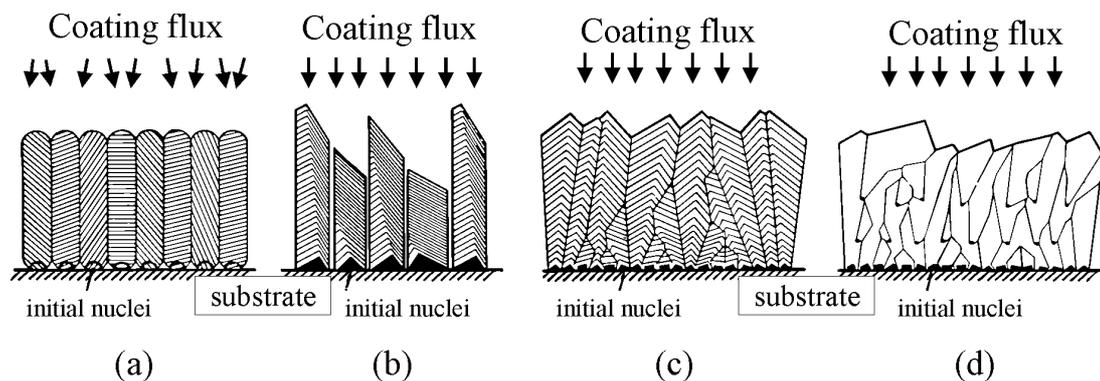
### 2.4.2.3 Schicht- und Kristallwachstum

Die letzte und für die Schichtausbildung entscheidende Phase der Gasteilchenbewegung ist die Kondensation auf dem Substrat. Die Kondensation läuft in mehreren Schritten ab, die auf verschiedenen Mechanismen basieren. Auf der Oberfläche auftreffende Dampfteilchen werden unter Abgabe ihrer kinetischen Energie an das Substrat zuerst lose als Adatom angebunden. Diese diffundieren dann unter Energieaustausch mit anderen Teilchen oder den Substratatomen auf der Oberfläche, bis sie einen niederenergetischen Gitterplatz gefunden haben oder wieder abgestäubt werden. Über die Volumendiffusion erreicht das sich auf einem Gitterplatz befindliche Adatom seine endgültige Position im Atomverband.

Diese auf den verschiedenen Diffusionsarten basierenden Kristallisationsvorgänge werden durch verschiedene Prozeßparameter beeinflusst. Maßgebliche Einflußgrößen sind Substrattemperatur, Dampfteilchenenergie, Druck, Gaszusammensetzung, Abschattungsvorgänge, Probenrotation und Aufdampftrate.



**Abb. 14:** Einfluß der Substrattemperatur auf die Schichtmorphologie [81]



**Abb. 15:** Zweidimensionales Schichtwachstum der Zone 2 [82]

Diffusionsvorgänge sind thermisch aktivierbar. Eine materialunabhängige Kenngröße ist die auf die Schmelztemperatur bezogene Temperatur, auch homologe Temperatur genannt. Basierend auf der homologen Temperatur wurden verschiedene Strukturzonenmodelle entwickelt. Ein grundlegendes Modell mit guter Übereinstimmung beim Aufdampfen wurde von Movchan [81] aufgestellt (siehe Abb. 14). Die Struktur in Zone 1 wird bestimmt durch die geringe Adatombeweglichkeit, die nicht zu einem ausreichenden Ausgleich der Abschattung ausreicht. Es bilden sich nadelförmige Kristallite mit kuppenförmigen Enden. In Zone 2 dominiert der Einfluß der Oberflächendiffusion, wodurch die Kristallite eine stengelförmige Form annehmen. In Zone 3 bildet sich aufgrund der ausreichenden Volumendiffusion ein dichtes, rekristallisiertes Gefüge. Mit steigender homologer Temperatur steigt der Durchmesser der Kristallite und es verringert sich die Oberflächenrauigkeit.

Eine Erweiterung des Modells von Movchan wurde von Van der Drift für die Zone 2 vorgenommen durch die Berücksichtigung von Dampfeinfallrichtung, Oberflächendiffusion, Keimbildungsbedingungen und kristallographisch anisotropen Kondensationskoeffizienten [82]. Die in Abb. 15a dargestellte Struktur der Zone T mit parallelen Kristalliten und runden Stengelköpfen entsteht bei isotropem Kondensationskoeffizient und einem diffusen Dampfeinfall. Die Orientierung der Kristallite wird bestimmt durch die Orientierung des kugelförmigen Keimes, wobei sich in kfz, krz und hpd-Gittern die Ebenen dichtester Packung parallel zur Oberfläche ausrichten. Bei kristallographischer Anisotropie bilden sich Kristallite mit facettierten Flächen geringster Verschiebungsgeschwindigkeit (Abb. 15b). Durch die Oberflächendiffusion wachsen die Kristallite auch in die Hohlräume und es entsteht eine dichte Struktur, wie sie für die Zone 2 typisch ist (Abb. 15c). Wird ferner eine ständige Neukeimung zugelassen, entsteht die in Abb. 15d dargestellte Struktur. Charakteristisch ist, daß die Kristallite kleiner als die Schichtdicke sind und deren Durchmesser mit der Höhe wächst. Für gesputterte Schichten hat Thornton [83] ein Modell entwickelt, in dem noch der Inertgasdruck sowie die Effekte von Abschattung und verschiedenen Diffusionswegen berücksichtigt werden.

Bei den hier betrachteten keramischen Materialien Zirkonoxid und Aluminiumoxid ergibt sich beim Zirkonoxid aufgrund der Stabilisierung mit Yttriumoxid nur eine Abhängigkeit der Morphologie von der Substrattemperatur. Im Falle des Aluminiumoxides ergibt sich außerdem noch eine Abhängigkeit der sich ausbildenden Phase von der Substrattemperatur (siehe Kapitel 2.5.2). Aufgrund der Unterschiede im Schmelzpunkt befinden sich die bei gleicher Substrattemperatur abgeschiedenen Schichten in unterschiedlichen Zonen des Kristallisationsmodells (siehe Abb. 14).

### 2.4.3 Verdampfermaterial

Die Verdampfermaterialien sind die Ausgangsmaterialien im Beschichtungsprozeß. Sie müssen bezüglich der chemischen Zusammensetzung und ihrer Aufbereitung den Anforderungen des EB-PVD-Prozesses gerecht werden. In großtechnischen Anlagen wird das zu verdampfende Material in einem kontinuierlichen Fördersystem verarbeitet. Das Material muß dafür in einer zylindrischen Form ( $\varnothing=50$  bzw. 63.5 mm), im Sprachgebrauch Ingots<sup>1</sup>, vorliegen und wird aus einem bodenlosen, seitlich führenden Tiegel verdampft. Kleinere Anlagen verwenden ein diskontinuierliches Verfahren über die Verdampfung von Tabletten und/oder Granalien. Die thermischen Belastungen sind schematisch in Abb. 16 dargestellt. Die Vorgänge in der Schmelze sind äußerst komplex, und erste Ansätze für eine numerische Beschreibung für metallische Schmelzen sind in [84-86] gegeben.

Die Chemie des Ingots muß entsprechend der gewünschten Schichtzusammensetzung und dem unterschiedlichen Verdampfungsverhalten der einzelnen Komponenten angepaßt werden. Primär bedingt durch Dissoziationsprozesse und unterschiedliche Dampfdrücke können sich bestimmte Elemente in der abgeschiedenen Schicht anreichern bzw. verarmen. Dieses Verhalten kann durch eine modifizierte Chemie des Ingots teilweise kompensiert werden.

Elemente oder Verbindungen mit einem stark unterschiedlichen Dampfdruck bei der Verdampfungstemperatur können nicht zusammen aus einem Tiegel verdampft werden und müssen über eine Mehrtiegelanordnung prozessiert werden. Elemente mit einem hohen Dampfdruck verdampfen mit einer höheren Rate und reichern sich somit in den Schichten an. Ist das Reservoir dieser Elemente in der Schmelze beschränkt, findet eine zeitlich abhängige Änderung der Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht statt. Bei einer kontinuierlichen Ingotsnachführung kann es zu einem zyklischen Anreicherungs- und Verarmungsverhalten kommen. Das unterschiedliche Verdampfungsverhalten kann gezielt genutzt werden, um gradierte oder mehrlagige Schichtsysteme zu erzeugen [68, 69].

Für die Definition der Anforderungen an ein Ingot muß grundlegend zwischen metallischen und keramischen Materialien unterschieden werden. Aufgrund der Relevanz im Rahmen dieser Arbeit werden nachfolgend nur keramische Ingots betrachtet. Bei keramischen Materialien ist insbesondere die Forderung nach einer ausreichenden Thermoschockbeständigkeit von grundlegender Bedeutung, wobei die Schockbelastungen aufgrund der gegenüber dem Metall höheren

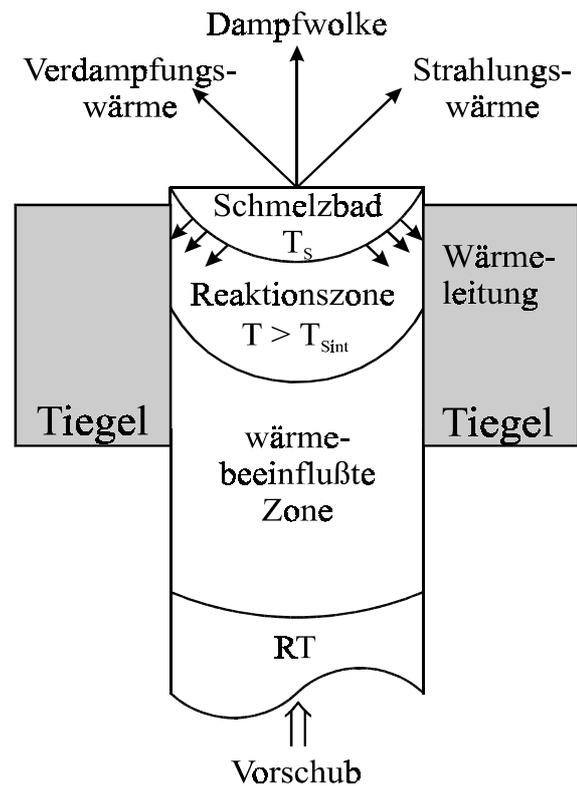


Abb. 16: Schematische Darstellung der thermischen Belastungen eines Ingots

<sup>1</sup> Der Begriff „Ingot“ impliziert die Herstellung über schmelzmetallurgische Verfahren. Dieses ist im Fall der keramischen Materialien nicht gegeben.

Schmelzbadtemperaturen und geringeren Wärmeleitfähigkeit deutlich höher sind. Für das keramische Ingot wird die erforderliche Beständigkeit im Stand der Technik durch einen porösen Formkörper realisiert, der eine relative Dichte von rund 60% aufweist [87]. Die Thermoschockbeständigkeit ist erforderlich, um den prozeßbedingten instationären Belastungen zu widerstehen. Das Verdampfungsverhalten selber wird über andere charakteristische Eigenschaften bestimmt. Das Ausgasen aus dem Ingot sollte nur in einem geringen Maße stattfinden, wobei sowohl das Ingot selber als auch dessen Vorbehandlung einen Einfluß haben [88]. Eine konstante Schmelzbadausbildung über den Zeitraum des Beschichtungsprozesses wird gegeben durch eine homogene Dichteverteilung, geringes und konstantes Ausgasverhalten und gleichmäßiges Aufschmelzen ohne Randaufwachsungen. Eine leichte Blasenbildung ist unter gewissen Umständen zu akzeptieren, Spritzer sind in keiner Form akzeptabel. Beide Effekte führen auch zu einem raschen Druckanstieg in der Beschichtungskammer und beeinflussen somit das Schichtwachstum und die Prozeßstabilität. Das Verhalten der Schmelze wird durch die Viskosität und Oberflächenspannung beeinflusst. Für Zirkonoxid sind aus der Literatur keine Angaben bekannt, für Aluminiumoxid werden Angaben in [89-93] gemacht.

Die zur Zeit kommerziell erhältlichen keramischen Ingots werden ausgehend von Pulvern aufgearbeitet, verpreßt und anschließend in pulver- und materialspezifischen Sinterschritten zu einem porösen Formkörper verdichtet. Aus der Literatur sind nur wenige Angaben zur Ingotherstellung bekannt [87, 94]. Eine profunde Zusammenfassung über die pulvermetallurgischen Grundlagen ist in [95, 96] gegeben. Die im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wichtige bimodale Pulvermischung und Pulververdichtung sind in [97-102] umfassend zusammengestellt.

## 2.5 *Keramische Werkstoffe für die Anwendung als TBC*

Die Anwendung von Wärmedämmschichten auf metallischen Substraten definiert ein spezifisches Anforderungsprofil an die Eigenschaften des keramischen Werkstoffes. Insbesondere die Kombination von geringer Wärmeleitfähigkeit und hoher thermischer Dehnung bei entsprechender Temperaturstabilität und mechanischen Eigenschaften schränkt die Auswahl der in Frage kommenden Materialien ein. Eine Keramik, die diese Forderungen erfüllt, ist Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkonoxid, welches sich für die Anwendung in WDS-Systemen etabliert hat. Aluminiumoxid findet Anwendung als Oxidationsschutz, wobei die Schichten sowohl gewachsen als auch durch Beschichtungsverfahren aufgebracht sein können.

### 2.5.1 **Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkonoxid (PYSZ)**

Unstabilisiertes Zirkonoxid weist eine ausgeprägte Polymorphie auf und folgende Phasenumwandlungen finden im Gleichgewichtsfall statt:



Die monokline-tetragonale Phasenumwandlung (m-t) ist mit einer deutlichen Volumenänderung (4-8%) verbunden und kann zu einem Versagen von größeren Bauteilen führen [103]. Sie hat einen martensitischen Charakter, ist stark korngößenabhängig und weist eine ausgeprägte

thermische Hysterese auf. Durch die Zugabe von geeigneten Stabilisatoren (MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) können die oben aufgeführten Umwandlungen teilweise oder vollständig bis unter RT verschoben werden und die metastabilen Phasen bleiben erhalten. Geringe Yttriumoxidgehalte (2-3 Mol.%) führen nach der Abkühlung zur Bildung einer metastabilen tetragonalen Phase, die spannungsinduziert in die monokline Phase umwandeln kann. Dieser Effekt wird als Umwandlungshärtung technisch vielseitig genutzt [104]. Bei Wärmedämmschichten ist dieser Effekt jedoch nicht von Bedeutung [71, 103]. Bei höheren Gehalten wird eine stabile tetragonale Phase (t') nach der Abkühlung beobachtet. Aus dieser Phase bestehen in der Regel gedampfte WDS, bei gespritzten Schichten sind bei gleicher Zusammensetzung teilweise noch monokline Anteile vorhanden.

Aufgrund der thermischen Beständigkeit hat sich Yttriumoxid als Stabilisator für die Anwendung bei WDS etabliert. Ein Ausschnitt aus dem sich in der Literatur etablierten Phasendiagramm Zirkonoxid–Yttriumoxid nach Scott ist in Abb. 17 dargestellt [105]. Der Bereich von 3-8 Mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird in der Literatur als teilstabilisiertes Zirkonoxid (PYSZ) bezeichnet und besteht hauptsächlich aus der metastabilen t'-Phase, wobei auch geringe Gehalte an monokliner und kubischer Phase auftreten können. Die t'-Phase wandelt im Gegensatz zur t-Phase nicht spannungsinduziert um, sondern erst durch Diffusion bei Temperaturen oberhalb von 1200°C. Diese Phasenumwandlung begrenzt den thermischen Anwendungsbereich von PYSZ-WDS-Systemen.

Die verschiedenen Zirkonoxidmodifikationen weisen ein anisotropes Verhalten auf. Insbesondere für die tetragonale Phase wird dieses Verhalten in Abhängigkeit vom Yttriumoxidgehalt beobachtet. Davon betroffen sind sowohl die thermische Dehnung als auch die elastischen Konstanten. Diese Anisotropie gewinnt an Bedeutung durch die ausgeprägte Textur von mittels EB-PVD hergestellten WDS-Systemen [76, 108].

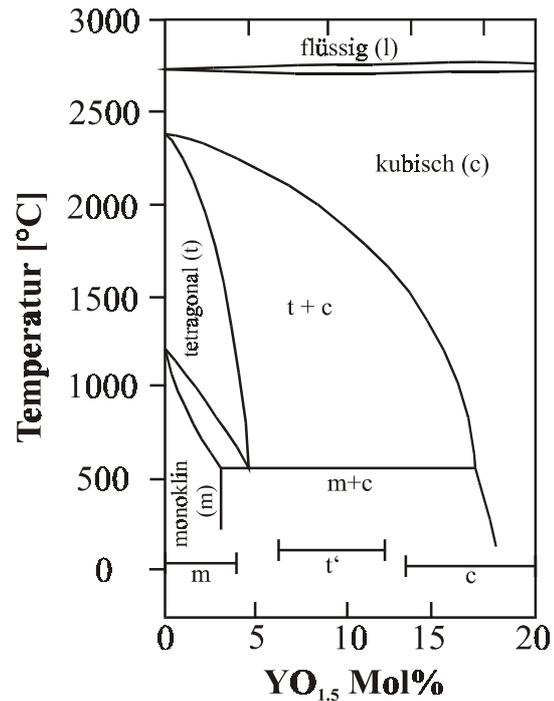


Abb. 17: Phasendiagramm ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [105]

			PSYZ	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Schmelzpunkt		°C	2720	2054
Wärmeleitfähigkeit λ	1000°C	W/mK	2.1	10.5
Spez. Wärmekapazität c <sub>p</sub>	1000°C	J/gK	0.65	1.216
Dichte	RT	g/cm <sup>3</sup>	6.05	3.98
E-Modul	RT	GPa	210	360
Thermische Dehnung α	1000°C	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	10.7	9.1
Biegebruchfestigkeit	RT	MPa	650	400
Bruchzähigkeit	RT	MNm <sup>3/2</sup>	5-15	3-4.5

Tab. 1: Eigenschaften von monolithischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub> [103, 106, 107]

Durch die Stabilisierung mit niederwertigen Elementen ( $Y^{3+}$ ) wird durch den Einbau von Sauerstoffionenfehlstellen eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit erzeugt, die im Bereich von Brennstoffzellen und Lambdasonden technisch genutzt wird. Der Selbstdiffusionskoeffizient für Zirkonionen in Zirkonoxid wird in der Literatur mit  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s (1200°C) angegeben, der Diffusionskoeffizient für Sauerstoffionen in Zirkonoxid liegt  $10^5$  bis  $10^7$ -fach höher [109].

Bei der Elektronenstrahlverdampfung von teilstabilisiertem Zirkonoxid ergeben sich keine kritischen technischen Probleme. Die ähnlichen Dampfdrücke von Zirkonoxid und Yttriumoxid führen in den abgeschiedenen Schichten zu einer dem Ingot ähnlichen Chemie. Die Morphologie der abgeschiedenen Schicht wird entscheidend über die Verdampfungsparameter bestimmt. Eine profunde Darstellung über die Wechselwirkungen von Herstellungsparametern und Morphologie von Zirkonoxid ist in [76] gegeben.

Eine grundlegende Zusammenfassung über Herstellung, verschiedene Stabilisatoren sowie deren Eigenschaften und Anwendungsbeispiele ist in [103] gegeben. Ergänzend sind in Tab. 1 die wichtigsten Eigenschaften zusammengefaßt. Ein bei teilstabilisiertem Zirkonoxid beobachtetes Phänomen ist das unterkritische Rißwachstum. Dieser Effekt wird beschleunigt durch eine luftfeuchtigkeitsbedingte t-m Phasenumwandlung [110, 111].

### 2.5.2 Aluminiumoxid

Aluminiumoxid ist eine vielseitig verwendete technische Keramik, deren Hauptanwendungsbereiche nicht im Bereich von WDS-Systemen, sondern im Bereich der technischen Keramik liegen. Aluminiumoxidschichten werden als Verschleißschutzschichten bzw. tribologische Schichten eingesetzt. Gewachsene bzw. aufgebraute Schichten werden auch zum Oxidationsschutz eingesetzt.

Zu Beginn der Arbeiten zu WDS-Systemen wurde auch Aluminiumoxid als Kandidat untersucht. Die hohe thermische Leitfähigkeit und geringe thermische Dehnung haben die technische Anwendung verhindert. Eine für die Anwendung im WDS-System besonders interessante Eigenschaft ist die geringe Sauerstoffleitfähigkeit, die zusammen mit einer dichten Deckschichtbildung einen stabilen Oxidationsschutz gewährleistet. Auf diesem Effekt basiert der Oxidationsschutz der Haftvermittlerschicht (HVS) für die Nickelsuperlegierungen, wobei hier durch die Zugabe von seltenen Erden die Haftfestigkeit des gewachsenen Oxides erhöht wird. Der Selbstdiffusionskoeffizient für Aluminiumionen in Aluminiumoxid wird in der Literatur mit  $10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s (2000K) angegeben, der Diffusionskoeffizient für Sauerstoffionen in Aluminiumoxid liegt bei  $10^{-13}$  [107]. Die Sauerstoffionendiffusionsrate liegt größenordnungsmäßig unter der von Zirkonoxid und begründet die gute Oxidationsschutzwirkung.

Aluminiumoxid verhält sich bezüglich Phasenausbildung und Umwandlungsverhalten grundlegend anders als Zirkonoxid. Für Aluminiumoxid existieren eine Vielzahl von verschiedenen, teilweise metastabilen Modifikationen.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weisen eine hexagonale Kristallstruktur auf,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind kubische Spinelle,  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat eine tetragonale Struktur,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gehört in die monokline Klasse,  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist orthorhombisch und  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist gekennzeichnet durch eine kubische Struktur [112].

In Abb. 18 sind die Aluminiumoxidmodifikationen in Abhängigkeit von dem Ausgangsmaterial (Aluminiumhydroxid) und der Glühtemperatur dargestellt. Die Umwandlungen von

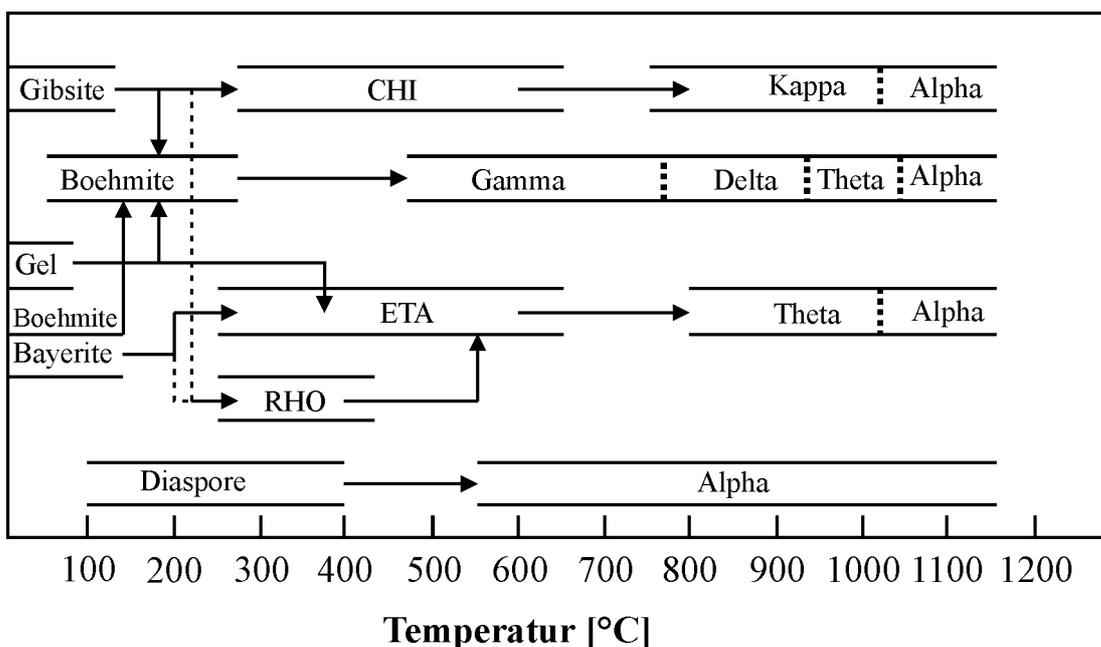


Abb. 18: Phasenumwandlungen im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [107]

Hydroxid zum Oxid und die Phasenumwandlungen des Oxides sind nicht reversibel. Die stabile und technisch interessante Modifikation ist das  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , welches sich in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial bei unterschiedlichen Temperaturen bildet. Die Umwandlungen zwischen den einzelnen Phasen sind mit z.T. deutlichen Volumenänderungen verbunden (siehe Abb. 19). [113] findet für CVD-Schichten bei der  $\kappa\text{-}\alpha$  Umwandlung die Ausbildung eines Rißnetzwerkes an den ehemaligen  $\kappa$ -Korngrenzen. Ferner weist das über die Umwandlung erhaltene  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  eine andere Mikrostruktur gegenüber direkt abgeschiedenem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  auf.

Die ausgeprägte Polymorphie von Aluminiumoxid beeinflusst maßgeblich die Phasenausbildung bei der Abscheidung aus der Gasphase. Es ergibt sich für die Substrattemperatur neben dem Einfluß auf die Morphologie auch eine Beeinflussung der Phasenausbildung (siehe Kapitel 2.4.2.1). In [114] wurden röntgenamorphe Schichten über die Verdampfung einer Schmelze hergestellt, deren Umwandlungsverhalten temperatur- und zeitabhängig ist (Abb. 20). Diese Ergebnisse werden in [112] bestätigt. Die  $\alpha$ -Modifikation entsteht primär aus der Umwandlung der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Modifikationen, sekundär und zu einem deutlich geringeren Anteil über die  $\theta$ -Modifikation (siehe Abb. 19). Aufgrund der erhöhten Substrattemperaturen scheiden sich Schichten bei der Verdampfung mittels Elektronenstrahl kristallin ab.

Zwei in der Literatur vorhandene Ergebnisse sind in Abb. 21 zusammengefaßt. Movchan berichtet für EB-PVD Verdampfung über eine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Bildung bei Temperaturen oberhalb  $450^\circ\text{C}$ ; dichte und haftende Schichten bilden sich bei Temperaturen oberhalb  $900^\circ\text{C}$  [115]. [116] dagegen berichtet von der Ausbildung von  $\gamma\text{-}\alpha$  Phasengemischen bei gedampften Schichten bis  $500^\circ\text{C}$ . Im Falle reaktiv gedampfter Schichten bildet sich  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  erst bei Temperaturen oberhalb  $1100^\circ\text{C}$  [117].

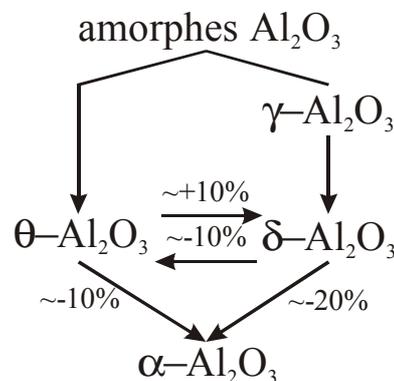
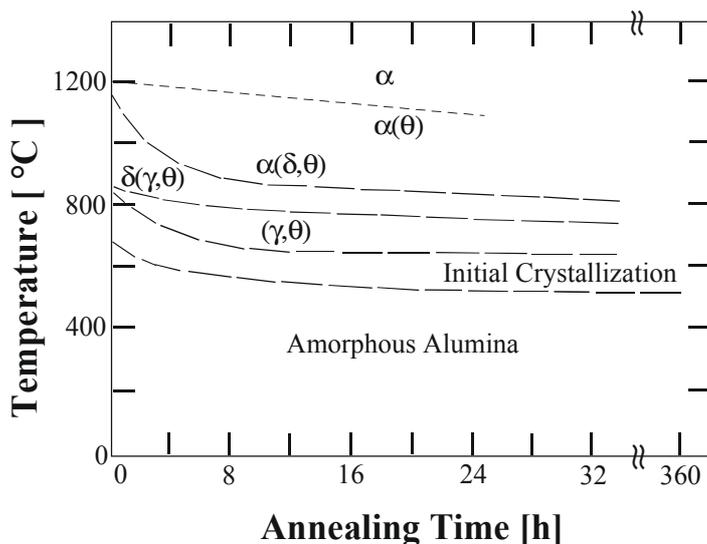


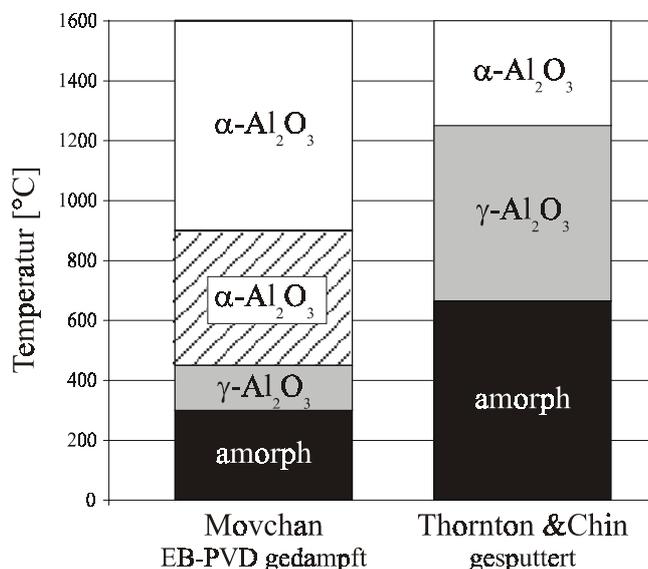
Abb. 19: Umwandlungsablauf für amorphes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [114]



**Abb. 20:** Umwandlungsverhalten röntgenamorpher Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten [114]

Thornton und Chin [115] untersuchten gesputterte Schichten und fanden eine α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung bei Substrattemperaturen oberhalb 1250°C. [118-120] dagegen berichtet für gepulstes Magnetronspütern eine α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung bei Substrattemperaturen oberhalb 760°C. In Übereinstimmung mit [121] wird die obere Grenze des Existenzbereiches für gesputterte röntgenamorphe Schichten bei 430-480°C angegeben. Die vorhandenen Angaben variieren in einem relativ großen Streuband, wobei auch die unterschiedlichen Verfahren und deren Einflüsse berücksichtigt werden müssen. Insbesondere das gepulste Sputtern führt durch die hohen Energiedichten zu einer niedrigeren α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildungstemperatur.

Eine profunde Zusammenfassung über die Herstellung, Eigenschaften, Mikrostruktur und Phasenumwandlungen von monolithischen Aluminiumoxiden und Hydroxiden ist in [107] gegeben. In [122] werden detailliert die Eigenschaften, Herstellung und Anwendung von α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der klassischen Pulvermetallurgie dargestellt. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tab. 1 zusammengefaßt.



**Abb. 21:** Einfluß der Substrattemperatur auf die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasenausbildung [117]

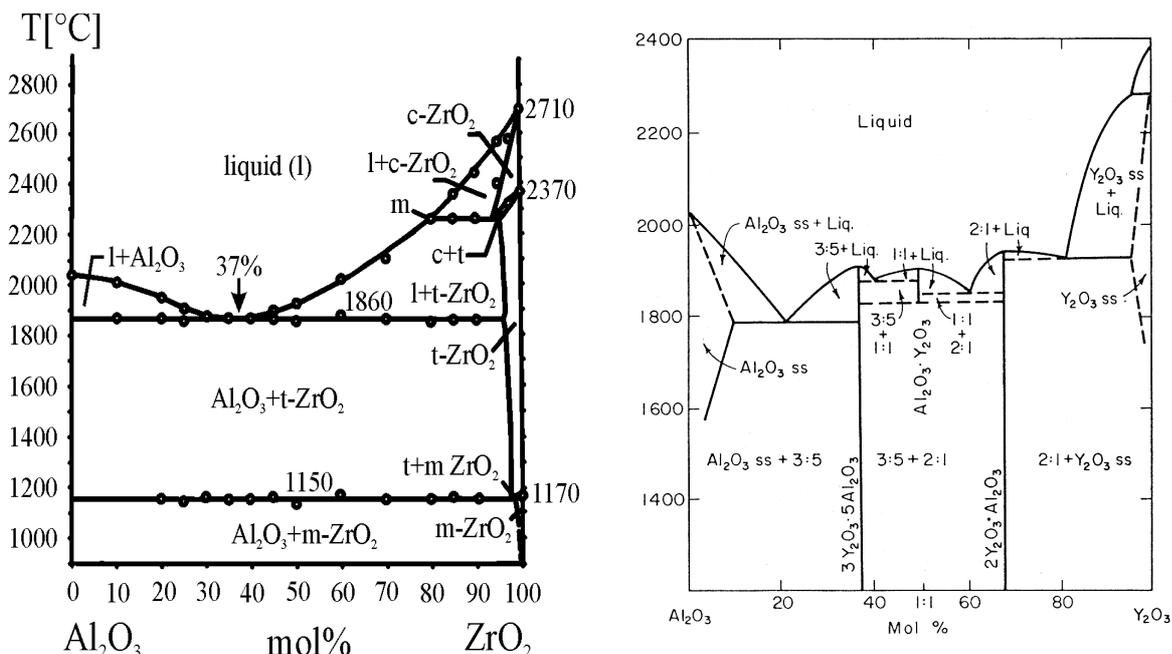


Abb. 22: Quasi-binäre Phasendiagramme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> [125] und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [123]

### 2.5.3 Aluminiumoxid – Zirkonoxid – Yttriumoxid

Bei der Kombination Aluminiumoxid-Zirkonoxid-Yttriumoxid müssen auch mögliche Reaktionen und Mischphasenbildungen berücksichtigt werden. Insbesondere bei der Herstellung über die Verdampfung sind theoretisch Reaktionen von Aluminiumoxid mit Yttriumoxid möglich.

In der Literatur werden verschiedene Varianten des quasibinären Gleichgewichtssystems Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> diskutiert, wobei in Abb. 22 eines beispielhaft dargestellt ist. Allen gemeinsam ist das dominierende eutektische System. Die Lage des Eutektikums bezüglich Zusammensetzung und Temperatur variiert deutlich. Eine andere Variante [123] weist zusätzlich ein peritektisches System bei hohen Temperaturen und Aluminiumoxidgehalten auf. Die im Phasendiagramm vorhandene Randlöslichkeit für Aluminiumoxid in Zirkonoxid wird in [19, 124] bestätigt. Dieser Effekt trägt zur guten Haftung von Zirkonoxidschichten auf Aluminiumoxid bei [21].

Das quasibinäre System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist ebenfalls in Abb. 22 dargestellt. Es existieren drei intermetallische Phasen sowie stark abnehmende Randlöslichkeiten. [124] fand in Untersuchungen von Diffusionsproben keine Löslichkeit für Yttriumoxid in Aluminiumoxid bei RT. Die niedrigstschmelzende Phase bildet sich bei rund 1800°C, das bedeutet analog zum System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> eine verringerte Einsatztemperatur.

Das Dreistoffsystem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde in [125] untersucht. Das System wird dominiert durch eine eutektische Erstarrung, wobei die Erstarrungspfade ebenfalls in Abb. 23 dargestellt sind. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zusammensetzungen aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und PYSZ befinden sich aufgrund des geringen Yttriumoxidgehaltes in der direkten Nähe des quasibinären Systems Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Aus diesem Grunde ist die Bildung von Yttriumaluminiden nicht zu erwarten.

In [126] wurden amorphe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Compositschichten auf Stahl mittels Magnetron-sputtern hergestellt und untersucht. Die Untersuchungen zeigten einen Einfluß des Aluminiumoxides auf das Kristallwachstum und die Phasenstabilität. Die Zugabe von Aluminiumoxid verringert deutlich die anfängliche Korngröße im Zirkonoxid. Dieser Effekt verringert sich bei

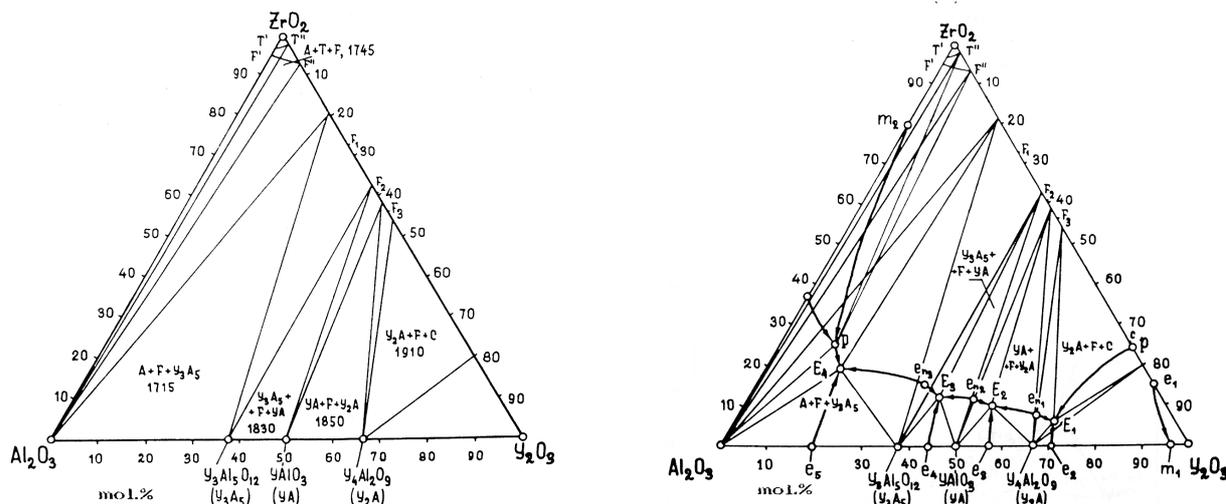


Abb. 23: Projektion der Phasengebiete und der Schmelzlinien im System  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$

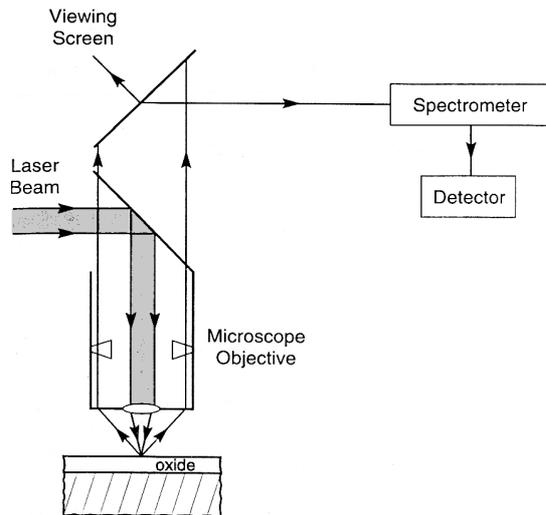
längeren Glühzeiten, und die Bildung der monoklinen Phase wird beobachtet. Untersuchungen an dem gleichen System zeigten auch eine im Vergleich zum Zirkonoxid deutliche Verbesserung des Oxidationsschutzes auf [127, 128]. Die gesputterten PYSZ-Schichten weisen nach der Herstellung die kristalline tetragonale Phase auf. Bei den  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Schichten bildet das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine amorphe Matrix für das Zirkonoxid [128].

Bei der Untersuchung von Zirkonoxid dotiertem Aluminiumoxid konnte eine Verzögerung der Umwandlung von Übergangsoxiden in die  $\alpha$ -Modifikation beobachtet werden [129]. Die Übergangsoxide weisen eine Löslichkeit für Zirkonoxid auf,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dagegen keine. Die für die Umwandlung notwendige Diffusion des Zirkonoxides aus den Aluminiumoxidkristalliten führt zu einer Ausscheidung von Zirkonoxid an den ehemaligen Aluminiumoxidkorngrenzen.

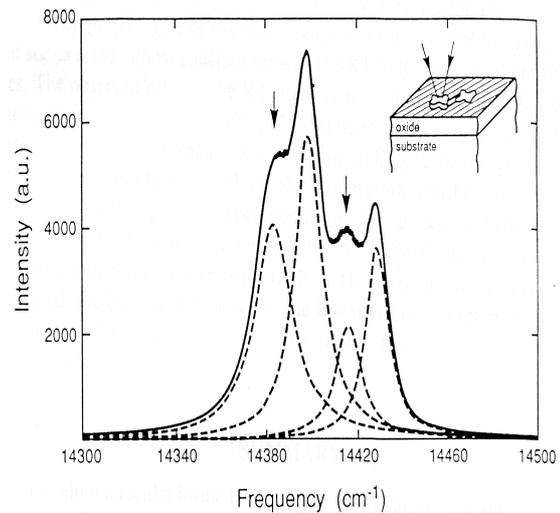
In der Literatur wird auch die Anwendung von Aluminiumoxid stabilisiertem Zirkonoxid und  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Composites bzw. Multilayersystemen für WDS-Systeme diskutiert [130]. [116] fand für gedampfte Schichten eine gegenseitige Beeinflussung der Phasenausbildung bei Mehrlagensystemen, wobei durch diese Anordnung die Bildung der tetragonalen Zirkonoxidphase gefördert und die Bildung der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Modifikation behindert wird und sich hauptsächlich die  $\gamma$ -Modifikation ausbildet. Die hier untersuchten Schichten wurden im Temperaturbereich von 300-500°C aufgebracht.

## 2.6 Spannungen in WDS

Der Spannungszustand in Wärmedämmschichten ist ein dominierender Einflußfaktor auf Verhalten und Lebensdauer. Das grundlegende Verständnis der Spannungsverteilung bildet die Basis für eine fundierte Versagensvorhersage und die Erstellung von Lebensdauermodellen, welche im Rahmen der industriellen Anwendung im Turbinenbau von elementarer Bedeutung sind. Der Versagensmechanismus (z.B. Abplatzen) und die Ausfallstelle sind charakteristisch für einen bestimmten Spannungszustand. Ziel ist es, diesen Zustand vorher zu bestimmen und Verbesserungskonzepte zu entwickeln. Zu diesem Zweck stehen als Hilfsmittel experimentelle Eigenspannungsmessungen und verschiedene Berechnungsverfahren zur Verfügung, wobei insbesondere die Kombination beider Ansätze ein zuverlässiges Werkzeug darstellt.



**Abb. 24:** Meßaufbau für die Spannungsmessung mittels optischer Fluoreszenzspektroskopie [134]



**Abb. 25:** Das R-Linien Fluoreszenzspektrum einer teilweise abgeplatzten Oxidschicht auf  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [134]

### 2.6.1 Spannungsmessung mittels optischer Fluoreszenzspektroskopie

Für die Messung von Eigenspannungen stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, die sich hinsichtlich ihrer Aussagekraft und der Größe des analysierten Bereiches unterscheiden. In der Regel werden die Spannungswerte über das analysierte Volumen gemittelt. Deshalb ist die Analyse eines gradierten Werkstoffes nicht möglich. Die Anwendung für dünne keramische Schichten schränkt die Verfahrenswahl ein. Für oberflächennahe Bereiche werden Röntgenbeugungsmessungen angewendet. Informationen aus tiefergelegenen Ebenen erhält man durch Beugung mit entsprechend höherer Energie, z.B. Neutronenbeugung. Eine zerstörende Methode stellt die Bohrlochtechnik dar. Im Rahmen dieser Arbeit kommt die Fluoreszenzspektroskopie zur Anwendung. Eine profunde Zusammenfassung der Eigenspannungsmessungen für keramische Schichten ist gegeben in [131].

Die von D. Clarke et al. entwickelte Methode der optischen Fluoreszenzspektroskopie basiert auf der Messung einer spannungsinduzierten piezospektroskopischen Frequenzänderung (siehe Abb. 24 und Abb. 25). Das im Aluminiumoxid substituierend eingebaute Chromoxid wird mittels Laserstrahlung angeregt und die Änderung der Chromfluoreszenzlinie bestimmt. Dieses kann auch durch eine Zirkonoxidwärmedämmschicht hindurch erfolgen. Ein auswertbares Signal erhält man bei minimalsten Dotierungen an Chrom, wie sie in gewachsenen Oxiden in der Regel enthalten sind. Bei bekannten piezospektroskopischen Konstanten, welche für die  $\alpha$ -Modifikation vollständig dokumentiert sind, kann die Änderung der Fluoreszenzlinie in Bezug auf ihre absolute Lage und ihre Aufweitung mit einer Spannung korreliert werden. Die so ermittelte Größe stellt die Hälfte der Spur des Spannungstensors dar und kann unter der Annahme eines biaxialen bzw. ebenen Spannungszustandes als Normalspannung innerhalb der Ebene interpretiert werden. Diese Meßmethode eignet sich hervorragend für Messungen am TGO [40, 132-135]. Sie ermöglicht die Messung der zeitlich- und temperaturabhängigen Spannungen im TGO. Sie ist allerdings auf Messungen bei RT beschränkt und setzt ferner ein texturfrees, polykristallines und dichtes Meßvolumen voraus [136]. Messungen an gedampften Schichten sind aus der Literatur nicht bekannt.

## 2.6.2 Analytische Spannungs- und Temperaturfeldberechnungen

Die Berechnung von Spannungs- und Temperaturfeldern ist eine sinnvolle Ergänzung zu experimentellen Arbeiten, die auch die Untersuchungen experimentell schwer zugänglicher Aspekte erlaubt. Die Berechnungen können dabei je nach Komplexität der Problemstellung entweder analytisch oder numerisch erfolgen. Analytische Lösungen bzw. exakte Berechnungen von thermischen oder mechanischen Problemstellungen können in der Regel nur für bestimmte Situationen und/oder Geometrien aufgestellt werden. Einige numerische Lösungsmethoden bieten einen allgemeinen Ansatz, auch für komplexere Problemstellungen. Die Lösungen können jedoch von den gewählten numerischen Parametern und Vereinfachungen abhängig sein und bilden somit nur eine Näherung. Es empfiehlt sich, numerische Lösungen anhand einfacher analytisch lösbarer Problemstellungen zu verifizieren.

Die Lösungen **thermischer Problemstellungen** basieren auf dem Fourierschen Grundgesetz des molekularen Wärmetransports. Die Proportionalität zwischen stationärem Wärmestrom und Temperaturgradienten ist die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ . Lösungen für ausgesuchte Geometrien sind in [137] gegeben. Im instationären Fall muß das Fouriersche Grundgesetz des molekularen Wärmetransports erweitert werden, die charakteristische Kenngröße ist in diesem Falle die Temperaturleitfähigkeit  $a$ .

Exakte Berechnungen für **mechanische Problemstellungen** basieren auf der Lösung des Kräfte- und Momentengleichgewichts. Durch Symmetrien und geeignete Randbedingungen können die Gleichungssysteme vereinfacht und mit einem vertretbaren Aufwand gelöst werden. Die Analytik hat in diesen Bereichen in den letzten Jahren deutliche Fortschritte gemacht. Neben der klassischen Spannungsbetrachtung wurde insbesondere auf dem Gebiet der klassischen Bruchmechanik für Interface- und gradierte Systeme [138-142] sowie der Betrachtung von Spannungssingularitäten an freien Oberflächen [143, 144] gearbeitet.

Für einfache Fragestellungen kann in erster Näherung eine Abschätzung durchgeführt werden. Die biaxialen Spannungen in einer dünnen Schicht  $\sigma_c$  auf einem relativ dicken Substrat werden durch die Dehnung des Substrates vorgegeben und können wie folgt angenähert werden:

$$\sigma_c = \frac{E_c}{1-\nu_c} * \Delta T * (\alpha_m - \alpha_c) \quad \text{Gl. (2)}$$

mit:  $E_c, \nu_c$ : E-Modul bzw. Querkontraktion der Schicht bei Referenztemperatur  
 $\alpha_c, \alpha_m$ : linearer Ausdehnungskoeffizient der Schicht bzw. des Substrates  
 $\Delta T$ : Temperaturdifferenz zur Referenztemperatur

Die verwendeten Materialkennwerte beeinflussen das Ergebnis und nur die Verwendung von Materialkennwerten, die die Mikrostruktur der Schicht und des Substrates repräsentieren, führt zu brauchbaren Ergebnissen. Diese Materialkennwerte von Schichten sind oft nicht bzw. nur unzureichend bekannt. Außerdem muß deren Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden. Am Beispiel der obigen Gleichung Gl. (2) sollte für die Abkühlung auf RT der E-Modul bei RT verwendet werden. Für die thermische Dehnung ist die lineare thermische Ausdehnung zwischen der Referenztemperatur und der Ausgangstemperatur zu wählen. In der Literatur sind zwei verschiedene Definitionen (linear gemittelt bzw. Sekantenmodul) vorhanden und für den linear gemittelten ist die Referenztemperatur nicht immer genau spezifiziert. Bei einer Abkühlung von

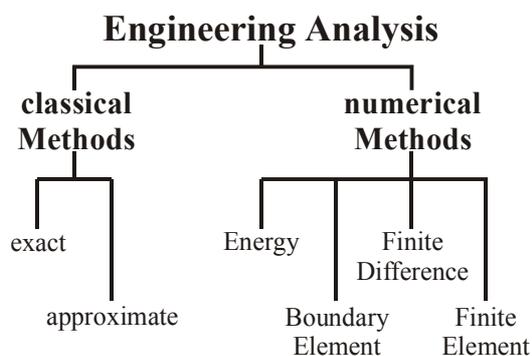
der Ausgangstemperatur auf eine von der Referenztemperatur verschiedene Temperatur ist die Korrektur der Bezugstemperatur für die thermische Dehnung durchzuführen.

### 2.6.3 Die Methode der Finiten Elemente

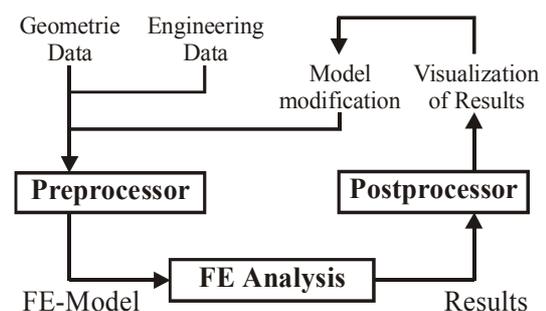
Die numerische Beschreibung des Zustandes eines Werkstoffes bzw. eines Bauteils in einem bestimmten Belastungsfeld hat in der Natur- und Ingenieurwissenschaft an grundlegender Bedeutung gewonnen und nimmt einen hohen Stellenwert ein (siehe Abb. 26). Diese Entwicklung lief parallel mit der Weiterentwicklung der Rechenkapazität von Computern. In einem großen thematischen Anwendungsbereich ermöglicht sie ein fundiertes Verständnis grundlegender Vorgänge und Phänomene bis hin zur Vorhersage des Verhaltens von Bauteilen bzw. ganzer Systeme. Die einzelnen Varianten der numerischen Simulation unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Annahmen und der zu analysierenden Problemstellung. Die dabei betrachteten Probleme können vielfältiger Natur sein und müssen sich nicht auf mechanische oder thermische Randbedingungen beschränken und können auch in entsprechenden Kombinationen auftreten.

Im Rahmen der Analyse von Festkörpersystemen findet die Finite Elemente Methode (FEM) ihre Anwendung. Sie ermöglicht die Analyse von mechanischen und thermischen Problemen mit stationärem oder instationärem Charakter. Elastisch-plastisches Werkstoffverhalten und die Temperaturabhängigkeit der Materialkennwerte werden bei Bedarf integriert. Eine profunde Beschreibung der FEM wird in [146, 147] gegeben, der prinzipielle Ablauf einer Analyse ist in Abb. 27 dargestellt. Im *Preprocessor* wird das Modell einschließlich Materialkennwerten, Vernetzungsstruktur, Randbedingungen und den zu berechnenden Größen definiert. Der *Solver* (FE-Analyse) löst das entsprechende Gleichungssystem und stellt die Lösungen zur Verfügung. Im *Postprocessor* werden die Ergebnisse aufbereitet und visualisiert. Basierend auf den Ergebnissen kann das Ausgangsmodell modifiziert und neu berechnet werden.

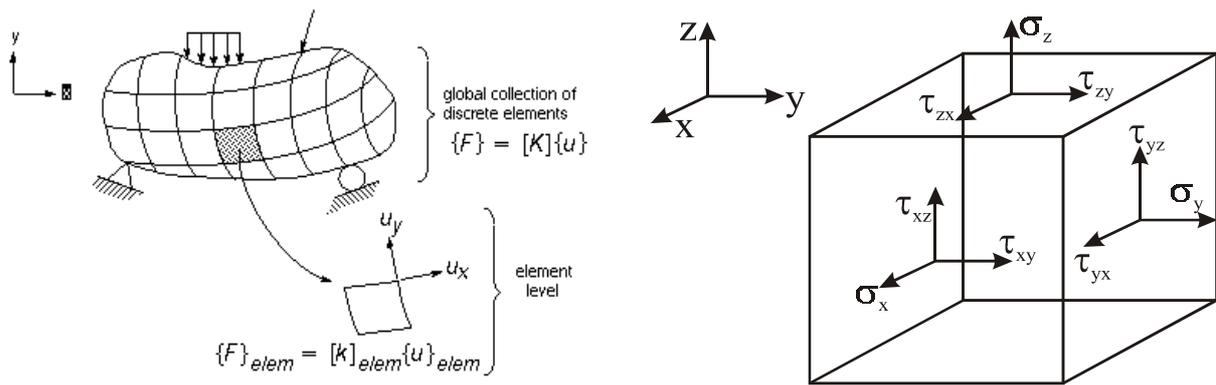
Die FEM basiert auf einer Diskretisierung des betrachteten Körpers in eine endliche Anzahl von genau definierten Elementen, deren Verhalten durch eine endliche Anzahl von Parametern gekennzeichnet ist (siehe Abb. 28). Es muß gelten, daß die Lösung des Gesamtsystems als strukturelle Vereinigung der Elemente genau den gleichen Regeln folgt, wie sie auch für das Problem mit diskreten Charakteren gelten [146]. Die einzelnen Spannungskomponenten in Bezug auf das Koordinatensystem sind in Abb. 29 definiert. Einige typische dreidimensionale Elemente sind in Abb. 30 dargestellt. Für einige Spezialfälle kann eine dreidimensionale Problemstellung auf eine



**Abb. 26:** Analytische Methoden in der Ingenieurwissenschaft [145]



**Abb. 27:** Prinzipieller Ablauf einer FEM-Simulation [145]

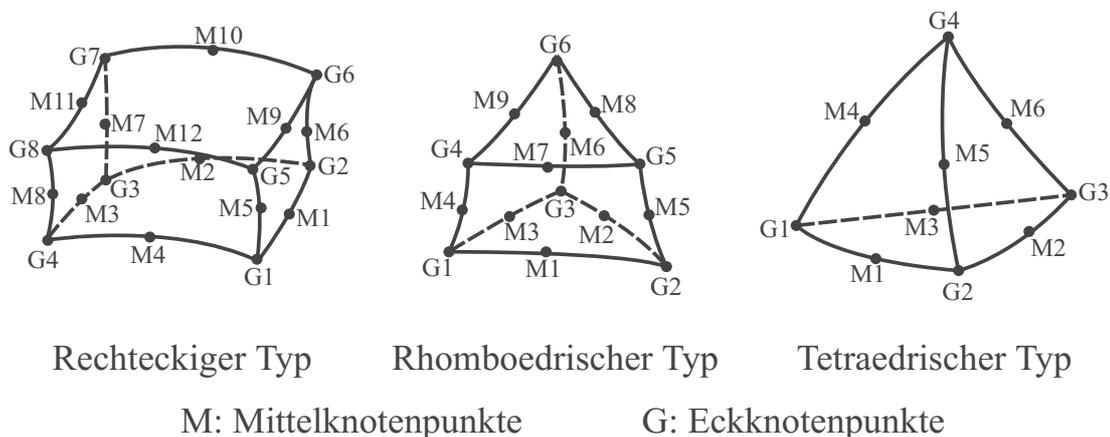


**Abb. 28:** Prinzip der Diskretisierung für ein FEM-Modell [145] **Abb. 29:** Das Koordinatensystem und die Spannungskomponenten

zweidimensionale Betrachtung vereinfacht werden, z.B. ebener Dehnungs- ( $\epsilon_z=0$ ) bzw. Spannungszustand ( $\sigma_z=0$ ), biaxialer Spannungszustand ( $\sigma_{xx}=\sigma_{yy}$ ) oder rotationssymmetrische Körper.

Für die Betrachtung gekoppelter thermomechanischer Problemstellungen, z.B. Spannungen in einem Temperaturfeld, ist ein zweistufiges Vorgehen notwendig. Zuerst muß das Temperaturfeld berechnet werden. Dieses wird dann als Lastfall zusammen mit den mechanischen Belastungen superpositioniert. Diese Vorgehensweise findet Anwendung sowohl bei instationären als auch stationären thermischen Belastungen und kann temperaturabhängige Materialkennwerte berücksichtigen. Der Einfluß der thermischen Dehnungen des Modells auf das Temperaturfeld wird im thermischen Solver nicht berücksichtigt und deshalb stimmen die so ermittelten Lösungen nur für den Fall kleiner Dehnungen. Der thermische Solver löst das Gleichungssystem für eine vorher bestimmte Geometrie. Die Änderung der Geometrie durch das berechnete Temperaturfeld wird erst im zweiten Schritt berechnet. Da die Geometrie ebenfalls in die thermischen Berechnungen einfließt, kann es bei Werkstoffen mit großer thermischer Dehnung zu Abweichungen kommen. Für diesen Fall ist ein mehrfach iteratives Vorgehen notwendig.

Bei der Betrachtung homogener Werkstoffe wird der Werkstoff durch die Angaben der Materialkennwerte exakt beschrieben. Bei heterogenen, mehrphasigen Werkstoffen oder komplexen Mikrostrukturen ergeben sich für die Berechnungen zwei unterschiedliche Ansätze. Die erste Ansatzart behandelt den Werkstoff als quasihomogen und verwendet die



**Abb. 30:** Verschiedene dreidimensionale Elementtypen

entsprechenden homogenisierten Materialkennwerte. Alternativ wird die entsprechende Mikrostruktur mit in das Modell integriert. Dieser zweite Ansatz ist deutlich komplexer, erfordert ein größeres Maß an Modellierungsaufwand und kann für komplexe Geometrien in der Regel nicht durchgeführt werden. Er liefert jedoch weitergehende Erkenntnisse, insbesondere dann wenn die Mikrostruktur das Verhalten des Gesamtsystems bestimmt. Auf diese Art ist es möglich, die mikrostrukturell abhängigen Eigenschaften zu berechnen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich thermomechanische Probleme mit stationärem Charakter analysiert, wobei verschiedene Programme verwendet wurden (NASTRAN [148], MultiTherm [149], OOF [150]). Die einzelnen Programme beinhalten unterschiedliche Solver für die verschiedenen Problemstellungen, z.B. thermischer und mechanischer Natur.

### 2.6.3.1 Thermische Problemstellungen

Die Betrachtung thermischer Problemstellungen erfordert einen anderen numerischen Ansatz und wird deshalb in der Regel von einem separaten Solver durchgeführt. Das Modell ist adiabatisch; falls es nicht durch weitere Randbedingungen definiert wird. Im stationären Fall definiert sich die Wärmebilanz unter Berücksichtigung von Strahlung und Wärmeleitung wie folgt:

$$[K]\{u\} + \{R\}\{u + T_{abs}\}^4 = \{P\} + \{N\} \quad \text{Gl. (3)}$$

mit: [K]: Wärmeleitfähigkeitsmatrix  
 {u}: Temperaturvektor  
 {R}: Strahlungsaustauschmatrix  
 {P}: Vektor des konstanten Wärmestroms  
 {N}: Vektor des temperaturabhängigen Wärmestroms

Im instationären Fall wird die stationäre Gleichung um einen instationären Anteil erweitert und stellt sich wie folgt dar:

$$[B]\{\dot{u}\} + [K]\{u\} + \{R\}\{u + T_{abs}\}^4 = \{P\} + \{N\} \quad \text{Gl. (4)}$$

mit: [B]: spezifische Wärmekapazitätsmatrix  
 {\dot{u}}: Vektor der zeitlichen Temperaturableitung

Als Randbedingungen für thermische Probleme werden entweder Temperaturverteilungen an den Oberflächen oder Wärmeströme durch die Oberfläche vorgegeben. Diese Werte sind entweder aus anderen Berechnungen gewonnen oder basieren auf vereinfachten Messungen. Die reale Temperaturverteilung einer Turbinenschaufel ist komplex und inhomogen und wird deshalb zur Verbesserung des grundlegenden Verständnisses bezüglich Geometrie und Temperaturverteilung vereinfacht. Insbesondere wird angenommen, daß nur ein eindimensionaler Wärmestrom stattfindet, welcher am ehesten in der Mitte der Schaufel anzutreffen ist.

### 2.6.3.2 Elastische Problemstellungen (Verschiebungsansatz)

Für die Lösungen von Spannungs- und Dehnungsverläufen von elastischen Kontinua wird der Verschiebungsansatz verwendet. Die ermittelte Verschiebung der einzelnen Knoten unter den angegebenen Belastungen bildet die Grundlage für die Berechnung der Dehnung und

Spannung der einzelnen Elemente. Dabei ist offensichtlich das ein Knotenpunkt, der zu verschiedenen Elementen gehört, in allen Elementen die gleiche Verschiebung durchführen muß. Ansonsten bleibt das Kontinuum nicht erhalten. Die Verschiebung ist abhängig von der angreifenden Kraft und der Steifigkeit des Körpers:

$$\{F\} = [k]\{v\} \quad \text{Gl. (5)}$$

mit:  $\{F\}$ : Lastvektor  
 $[k]$ : Steifigkeitsmatrix  
 $\{v\}$ : Verschiebungsvektor

Da der wirkliche Verschiebungszustand eines jeden Elementes unbekannt ist, erfolgt eine Annäherung der Längenänderungen durch eine einfache Funktion (Ansatzfunktion)  $N$  für jeden Knotenpunkt. Diese kann in Abhängigkeit vom gewählten Elementtyp variieren, z.B. linearer Ansatz für Elemente ohne Mittenknotenpunkte bzw. quadratischer Ansatz für Elemente mit Mittenknotenpunkten (siehe Abb. 30). Die Ansatzfunktion muß folgenden Kriterien genügen:

$$N_i(x_i, y_i, z_i) = I \quad \text{Gl. (6)}$$

$$N_i(x_J, y_J, z_J) = N_i(x_m, y_m, z_m) = 0 \quad \text{Gl. (7)}$$

Die Ansatzfunktionen werden zu einer Ansatzfunktionsmatrix  $[N]$  zusammengefaßt, so daß gilt:

$$\{v\} = [N]\{a^e\} \quad \text{Gl. (8)}$$

Bei bekannter Verschiebung der einzelnen Knotenpunkte  $\{a^e\}$  bestimmt sich die Verzerrung  $\{\varepsilon\}$  unter Verwendung eines linearen Operators  $[L]$  wie folgt:

$$\{\varepsilon\} = [L]\{v\} \quad \text{Gl. (9)}$$

Unter Berücksichtigung einer Anfangsdehnung  $\varepsilon_0$  und eines möglichen Eigen Spannungszustandes  $\sigma_0$  definiert sich der Spannungsvektor  $\{\sigma\}$  wie folgt:

$$\{\sigma\} = [D](\{\varepsilon\} - \{\varepsilon_0\}) + \{\sigma_0\} \quad \text{Gl. (10)}$$

mit:  $[D]$ : Elastizitätsmatrix

Die Spannungen in den Elementen werden in gleichwertige Knotenkräfte umgerechnet. Ziel ist es, die Knotenkräfte den vorhandenen Randbedingungen und angreifenden Kräften statisch gleichwertig zu machen. Dies erfolgt am einfachsten, indem den Knoten eine willkürliche virtuelle Verschiebung erteilt wird. Die daraus resultierenden Kräfte und Spannungen verrichten eine äußere und eine innere Arbeit, die gleichgesetzt wird. Das Prinzip basiert auf der Bestimmung der Gleichgewichtsbedingung für jedes Element durch die Minimierung der potentiellen Energie des Gesamtsystems.

## 2.6.4 Spannungen in WDS-Systemen

Die Betrachtung der Spannungen in WDS-Systemen kombiniert die Ergebnisse aus experimentellen Messung und theoretischen Berechnungen. Dabei ist zu differenzieren zwischen den herstellungsbedingten Spannungen und denen bei bzw. nach thermischer Belastung. Der Spannungszustand in WDS-Systemen wird aufgrund des Dickenverhältnisses Substrat/Schicht maßgeblich durch das Substrat bestimmt. EB-PVD Schichten werden bei einer konstanten Temperatur ( $\sim 900 - 1100^\circ\text{C}$ ) aufgebracht, und aufgrund des Verhältnisses der thermischen Dehnungen liegen die keramischen Schichten nach der Abkühlung unter Druckspannungen. Beim isothermen Einsatz oberhalb der Herstellungstemperatur kommt die Keramik unter Zugspannungen. Die Betrachtung der Spannungsverteilung im Temperaturgradienten oder bei instationären Vorgängen ist komplexer und läßt sich nicht verallgemeinern.

Im Rahmen der Entwicklung des Lebensdauerkonzeptes (NASA-Host) wurden umfangreiche Berechnungen des Spannungszustandes an plasmagespritzten Schichten durchgeführt, wobei dem Einfluß der Substratrauhigkeit auf die lokale Spannungsverteilung besondere Aufmerksamkeit gewidmet wurde [26, 27, 151, 152]. Es zeigte sich trotz der globalen Dominanz des Substrates eine lokal unterschiedliche Spannungsverteilung. In der Nähe der Bergspitzen bilden sich lokale Zugspannungen aus, in den Tälern dagegen Druckspannungen. Aufgrund der deutlich geringeren Substratrauhigkeit ( $R_a(\text{PS})=7$ ,  $R_a(\text{EBPVD})<1$ ) bei EB-PVD Schichten sind diese Effekte von untergeordneter Bedeutung für die Lebensdauer gedampfter Systeme. Im Rahmen dieser Arbeiten zeigte sich auch, daß die thermische Ausdehnung der HVS einen deutlichen Einfluß auf die Spannungen hat. Die Kriechfestigkeit von HVS und WDS hat einen eher sekundären Einfluß [153], was jedoch in der Literatur kontrovers diskutiert wird [26, 27]. Die Arbeiten wurden an plasmagespritzten Schichten durchgeführt, für EB-PVD-Schichtsysteme sind nur wenige entsprechende Berechnungen aus der Literatur bekannt [154]. In [155-157] wurden Berechnungen an plasmagespritzten WDS durchgeführt und verschiedene Aspekte untersucht. Grundlegende Untersuchungen zum Krümmungsradiuseinfluß auf die Spannungen in WDS wurden in [158] durchgeführt.

Die Berechnungen des Spannungszustandes an WDS ist ein komplexer Prozeß, da die Materialkennwerte zeit- und temperaturabhängig sind und andere zeitlich abhängige Vorgänge, wie z.B. Sintern und Kriechen, ablaufen. Dieses erfordert eine genaue Kenntnis der Materialkennwerte und einen hohen Modellierungsaufwand.

### 2.6.4.1 Spannungen in der Zirkonoxiddeckschicht

Die linear elastischen Spannungen in der keramischen WDS lassen sich anhand Gl. 6 und den für gedampfte Schichten typischen mechanischen Eigenschaften (siehe Tab. 6) einfach abschätzen. Diese Abschätzungen ergeben eine konstante Spannung über die Schichtdicke und sind zutreffend für ein geringes Dickenverhältnis zwischen Substrat und Schicht. Bei einem größeren Dickenverhältnis entsteht durch die Krümmung des Substrates ein Spannungsgradient in der Schicht. [159, 160] konnte entsprechende Gradienten experimentell bei dicken plasmagespritzten Schichten auf Kupfer bzw. Aluminium nachweisen.

In [45] wurden über ein röntgenographisches Verfahren Spannungen an bei  $1100^\circ\text{C}$  abgeschiedenen vollstabilisiertem Zirkonoxid (FYSZ) auf zwei verschiedenen Substraten (IN100, CMSX4) gemessen. Es ergaben sich geringe Spannungswerte. Aufgrund des Verfahrens

wird nur ein oberflächennaher Bereich gemessen, der insbesondere bei der Ausbildung der runden Kolumnenkuppen nicht unbedingt mit den tieferliegenden Bereichen verglichen werden kann. Die gefundene Richtungsabhängigkeit wird durch die Ergebnisse in [161] bestätigt. Die im Rahmen dieser Arbeiten gemessenen Spannungen an schwach texturierten Proben auf IN100 liegen im Bereich von  $-40$  bis  $-3$  MPa. Für EB-PVD-Schichten wurde eine Abhängigkeit der Eigenspannung von der Herstellung durch [33] gefunden. Die integralen Eigenspannungen auf einem nicht näher spezifizierten Nickelsuperlegierungssubstrat liegen je nach Herstellungsparameter bei  $-70$  bis  $+20$  MPa.

Die Eigenspannungen unter thermischer Belastung werden in der Literatur nur für plasma-gespritzte Schichten diskutiert. [162] zeigte in seiner Arbeit, daß für unbehandelte Proben die Spannungswerte mit steigender Temperatur ansteigen. Bei Temperaturen oberhalb von  $450^\circ\text{C}$  führen mikrostrukturelle Veränderungen zu Änderungen des Spannungszustandes. Ferner wurde mit steigendem Temperaturgradienten in der Schicht eine zunehmenden Druckspannung gemessen. [161] findet keinen Einfluß einer thermischen Zyklierung auf den Spannungszustand von EB-PVD-WDS auf Turbinenschaufeln.

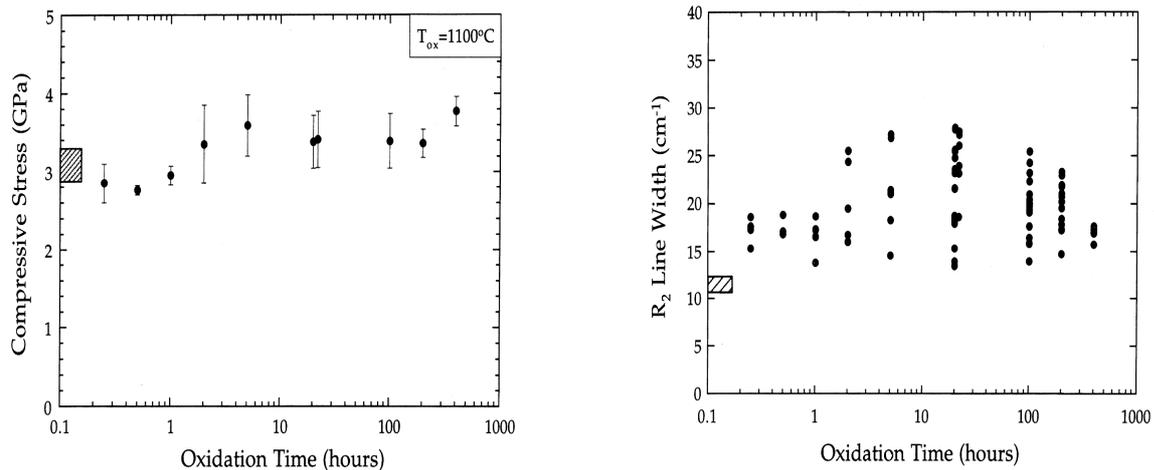
#### 2.6.4.2 Spannungen im TGO

Spannungen im TGO (mit oder ohne Zirkonoxiddeckschicht) können über die Methode der optischen Fluoreszenzspektroskopie gemessen werden (siehe Kapitel 2.6.1). Die Dehnung gewachsener Oxide  $\varepsilon_{TGO}(t)$  setzt sich aus vier unterschiedlichen Teilen zusammen. Neben den durch die Abkühlung bedingten Dehnungen  $\varepsilon^T$  treten wachstumsbedingte Dehnungen  $\varepsilon^G(t)$  auf. Zusätzliche Dehnungskomponenten ergeben sich durch eventuelle Phasentransformationen  $\varepsilon^P(t)$  und Relaxationsvorgänge im Substrat und in der Schicht  $\varepsilon^R(t)$  selber:

$$\varepsilon_{TGO}(t) = \varepsilon^T + \varepsilon^G(t) + \varepsilon^P(t) + \varepsilon^R(t) \quad \text{Gl. (11)}$$

[40, 163] zeigten in ihren Untersuchungen an gewachsenen Oxidschichten, daß Oxidations-temperatur und Dauer einen geringen Einfluß auf den Spannungszustand im TGO haben (siehe Abb. 31). Die Wachstumsspannungen sind gegenüber den beim Abkühlen auftretenden thermischen Spannungen klein [34]. Die Druckeigenspannungen betragen rund  $3.6$  GPa, wobei die durch die Abkühlung bedingten Spannungen zu  $3.3$  GPa berechnet werden. Die Differenz entsteht durch die Wachstumsspannungen und zu Beginn des Oxidationsprozesses ablaufende Phasenumwandlungen. Die Relaxation des Substrats kann vernachlässigt werden, die Relaxation in der Schicht erfolgt nach dem Coble–Kriechmechanismus [40, 163]. Die Abb. 31 dargestellte Peakaufweitung der Fluoreszenzlinie ist bedingt durch einen Spannungsgradienten in der Schicht.

Für TGO auf Nickelsuperlegierungen wurden nach einer Oxidation bei  $1100^\circ\text{C}$  Druckeigenspannungen in Höhe von  $4.1$  GPa gemessen [134]. [8] berichtet von ähnlichen hohen Druckeigenspannungen im TGO unter einer Zirkonoxiddeckschicht auf NiCoCrAlY-HVS/PWA 1481–Nickelsuperlegierung nach einer Oxidation bei  $1121^\circ\text{C}$ . [34] stellte einen Einfluß verschiedener Substrate auf die Eigenspannungen fest, wobei diese auch auf die unterschiedlichen thermischen Spannungen nach dem Abkühlen zurückzuführen sind. [164] analysierte numerisch den Krümmungseinfluß des Substrates auf den Spannungszustand in thermisch gewachsenen Oxiden und zeigte einen starken Einfluß des Verhältnisses von Oxidschichtdicke und Krümmungsradius auf.



**Abb. 31:** Spannung und Peakaufweitung als Funktion der Glühzeit für TGO auf NiAl [163]

### 2.6.5 Spannungen in gradierten Systemen

Die Betrachtung von Spannungen in gradierten Systemen beschränkt sich in der Regel auf die Berechnung derselben. Experimentelle Messungen sind aus der Literatur nur für gesinterte Systeme mit mehrlagigem Aufbau bekannt [165-167]. Den Metall/Keramik-Gradientensystemen wurde große Aufmerksamkeit gewidmet, insbesondere dem System HVS/WDS. Eine detaillierte Darstellung der Spannungsanalyse in diesem System ist in [168] gegeben.

Aufgrund der in einem gradierten Werkstoff vorherrschenden lokalen Variation von Mikrostruktur, mechanischen Eigenschaften und dem daraus resultierenden Spannungsgradienten ergeben sich bei einer bruchmechanischen Betrachtung neue Gesichtspunkte, die eine Modifikation der klassischen Theorie erfordern. Auch die Betrachtung von Spannungssingularitäten an freien Oberflächen muß für gradierte Systeme entsprechend modifiziert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf dieses Themengebiet nicht weiter eingegangen. Detailliertere Darstellungen zu diesen Themen sind in [138-144, 169-171] gegeben.

Grundlegender Bestandteil des FGM-Konzepts ist das Design des Gradientens [172-174]. Das Design beinhaltet die Beschreibung des Gradierungsverlaufes mittels mathematischer Funktionen. Durch eine geeignete Parametervariation kann ein optimierter Zustand unter einem bestimmten Lastfall ermittelt werden. Die Wahl der Gradierungsfunktion hat einen Einfluß auf das Optimierungsergebnis, wobei sich jedoch ein einfacher Potenzansatz etabliert hat [143]. Es konnte gezeigt werden, daß durch die geeignete Wahl einer Gradierungsfunktion die Spannungsverteilung gradiertter Systeme minimiert werden kann [175-179]. Für symmetrisch aufgebaute Systeme ergeben sich symmetrische Spannungsprofile und keine resultierenden Durchbiegungen nach der Herstellung. Für unsymmetrische komplett gradierte Systeme konnte ferner gezeigt werden, das sich bei einer linearen Gradierung ein Minimum einstellt [179]. Kontinuierlich gradierte Systeme weisen einen kontinuierlichen Spannungsverlauf auf. Gestufte diskrete Schichtsysteme weisen am Interface der einzelnen Schichten jeweils einen Spannungssprung auf, wobei sich mit steigender Schichtanzahl der Spannungsverlauf dem eines kontinuierlichen Systems annähert [176].

### 3 Präzisierte Aufgabenstellung

Das konventionelle WDS-System Substrat/HVS/WDS befindet sich in den verschiedensten Triebwerken namhafter Hersteller im Einsatz. In der näheren Zukunft wird der Anteil an beschichteten Turbinenschaufeln weiter zunehmen. Die Integration der WDS in das Design der Turbine ist der nächste wichtige Entwicklungsschritt. Parallel dazu erfordern die Bestrebungen nach weiterer Erhöhung der Verbrennungstemperatur und längerer Lebensdauer neue Ansätze, die über das vorhandene WDS-Konzept hinausgehen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Konzept des gradierten Wärmedämmschichtsystems  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  entwickelt. Die Herstellung erfolgt mittels EB-PVD-Beschichtungen und integriert die mikrostrukturellen Vorteile dieser Beschichtungstechnologie.

Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erarbeitung der Grundlagen für die Herstellung des gradierten Schichtsystems. Zur Realisierung des Konzeptes mußte ein Verfahren zur Herstellung keramischer Verdampfermaterialien entwickelt werden, wobei hier insbesondere eine hohe Flexibilität in Bezug auf die zu verarbeitenden Keramiken gefordert ist. Daran schließt sich die Optimierung der Prozeßführung für die Verdampfung von Aluminiumoxid und der simultanen Verdampfung von Aluminium- und Zirkonoxid an. Der nächste Schritt ist die Charakterisierung des Verhaltens gedampfter Schichten bezüglich Mikrostruktur und Phasenausbildung. In der Literatur sind zu diesem Themenkomplex nur wenige und zum Teil widersprüchliche Angaben vorhanden. Diese sollen durch eine systematische Untersuchung der Verdampfungsparameter und thermischen Stabilität ergänzt werden. Diese Untersuchungen umfassen auch die gleichzeitige Verdampfung von Aluminiumoxid und Zirkonoxid sowie die Herstellung gradiertes Schichtsysteme.

Parallel wird die Spannungsverteilung in den Schichtsystemen und deren Beeinflussungsmöglichkeiten mittels linear elastischer FEM-Berechnungen untersucht. Ein grundlegendes Verständnis des Spannungszustandes in Wärmedämmschichten soll erarbeitet werden. Hierbei werden verschiedene anwendungsnahe Geometrien und Lastfälle betrachtet. Die Berechnungen werden ergänzt durch Spannungsmessungen an gewachsenen und gedampften Aluminiumoxiden. Basierend auf diesen Erkenntnissen erfolgt das Design des gradierten Schichtsystems. Die entwickelte Definition der normierten Wärmeleitung ermöglicht den Vergleich unterschiedlicher Schichtsysteme und ist von elementarer Bedeutung für das Design.

Vier verschiedene Modellsysteme wurden basierend auf den vorherigen Ergebnissen ausgearbeitet und mittels EB-PVD-Technologie hergestellt. In kurzen zyklischen Thermowechselversuchen wird das Versagen der Schichtsysteme untersucht. Die ermittelten Lebensdauern und das auftretende Versagen wird mit den Berechnungen korreliert und das Gesamtkonzept wird überprüft und bewertet.

## 4 Experimentelles

### 4.1 Ingotherstellung und Evaluation

Zur eindeutigen Begriffsklärung wird an dieser Stelle definiert, daß bis zum Entzug der Preßhilfsmittel ein Grünkörper (letzter Prozeßschritt) vorliegt. Nachfolgend wird der Grünkörper als Ingot bezeichnet. Die Verwendung des Begriffes Ingot erfolgt aus Analogiegründen zu den metallischen Materialien, obwohl keine schmelzmetallurgische Herstellung erfolgte.

Die Arbeiten im Bereich der Herstellung keramischer Ingots umfaßten die gezielte Auswahl keramischer Pulver und deren pulvermetallurgische Aufbereitung. Die Arbeiten basierten auf denen in [180] gewonnenen Erkenntnissen zur Pulveraufbereitung. Die Entwicklung erfolgte für Ingots aus Zirkonoxid und wurde anschließend auf anderer Oxidkeramiken übertragen.

Die verwendeten kommerziell erhältlichen keramischen Pulver sind in Tab. 2 spezifiziert. Aufgrund der Rohstoffquellen und der Herstellungsrouten enthalten Zirkonoxidpulver in der Regel Hafniumoxid (< 2 Gew.%). Das Pulver Z3 ist aufgrund der besonderen Herstellung und/oder des Rohstoffs hafniumoxidfrei.

Für die Anwendung bimodaler Mischungen sind Pulver mit unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen ( $d_{50}$ ) erforderlich. Pulver mit großen Partikeldurchmessern (Z1s, A2s) wurden über eine Glühung (1450°C, 1h, Luft) aus den feineren Pulvern (Z1, A2) hergestellt. Die Wahl der Glühtemperaturen erfolgte anhand von Sinterdiagrammen und Vorversuchen. Die gesinterten Pulver wurden hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit und Verpreßbarkeit qualitativ charakterisiert und bewertet. In einem Lasergranulometer wurden die Partikelgrößen nach EN 7275 (Entwurf von 1992) ermittelt.

Die Mischung erfolgte naß (Isopropanol) und unter Zugabe der Preßhilfsmittel (Wachsmischung [180]) in einem Hochgeschwindigkeitsmischer (Ultra Turrax T50). Anschließend wurde die Suspension in einem Rotationsvakuumverdampfer (Büchi 011) getrocknet, gesiebt und in einem Taumelmischer granuliert.

Bezeichnung	Chemie		Phase	spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Partikelgröße [µm]
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rest			
Z1	4	ZrO <sub>2</sub>	t	15.7	0.267
Z1s			t	-	51.8
Z2	3	ZrO <sub>2</sub>	Baddeleyite	5.6	0.90
Z3	--	ZrO <sub>2</sub>	m	6.4	0.57
Z3f	--	ZrO <sub>2</sub>	m	12	0.3

Bezeichnung	Chemie		Phase	spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Partikelgröße [µm]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
A1	>99.99		α	9.0-12.0	0.5
A2	>99.8		α	0.8-1.2	35
A2s			α	-	22

**Tab. 2:** Spezifizierung der verwendeten Pulver

Die aufbereitete Pulvermischung wurde axial in einer losen Preßform ( $\varnothing=55$  mm bzw. 70 mm) mit variablem Druck (2 - 8 MPa) verdichtet, bei einem geringen Durchmesser/Höhen-Verhältnis. Der Grünkörper wurde anschließend in einer dünnen Latexhülle unter Vakuum gekapselt und isostatisch nachverdichtet bei 200-250 MPa. Durch eine mechanische Bearbeitung (Drehen, Planen) wurde der Grünkörper auf die gewünschte Geometrie gebracht. Abschließend wurden in einer Wärmebehandlung dem Grünkörper die verwendeten Preßhilfsmittel entzogen (450°C, 2 Std.). Gewichtsmessungen und Versuche in einer DSC bestätigten den vollständigen Entzug der Preßhilfsmittel. Die Dichte der Ingots und Preßkörper wurde auf geometrischem Wege ermittelt, entsprechende Bindergehalte wurden berücksichtigt.

Die Evaluation des Verdampfungsverhaltens erfolgte in einem speziellen Testzyklus (siehe Kapitel 4.3). Die Elektronenstrahlleistung und das zu verwendende Muster wurden an das zu verdampfende Material angepaßt. Die Aufheizung erfolgte schrittweise bis zum Aufschmelzen. An diese Phase schloß sich eine konstante Verdampfungsphase an. Abschließend wurde der Ingot schnell abgekühlt und direkt wieder aufgeschmolzen zur Simulation prozeßbedingter Thermoschockbelastungen. Die Beurteilung des Ingotverhaltens erfolgte qualitativ unter Berücksichtigung der Schmelzbadausbildung, dem Ausgasverhalten, der Thermoschockbeständigkeit, der Handhabbarkeit und dem Spritzerverhalten. Von primärer Bedeutung ist eine hohe Thermoschockbeständigkeit sowie ein gutes Verdampfungsverhalten, die Handhabung ist von eher sekundärer Ordnung.

## 4.2 Ingots, metallische Substrate und Schichtsysteme

### 4.2.1 Keramische Ingots

Für die Beschichtungen wurden kommerzielle **Zirkonoxid Ingots** verwendet, die in Tab. 3 spezifiziert sind. Die eingesetzten **Aluminiumoxid Ingots** wurden aus den Pulvern A1 und A2s (siehe Kapitel 4.1) selber hergestellt. Die relative Dichte der Ingots betrug 63% bei einer Reinheit von >99.8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 4.2.2 Substratmaterialien und Probenformen

Die chemische Zusammensetzung der verwendeten metallischen Substrate ist in Tab. 4 zusammengefaßt.

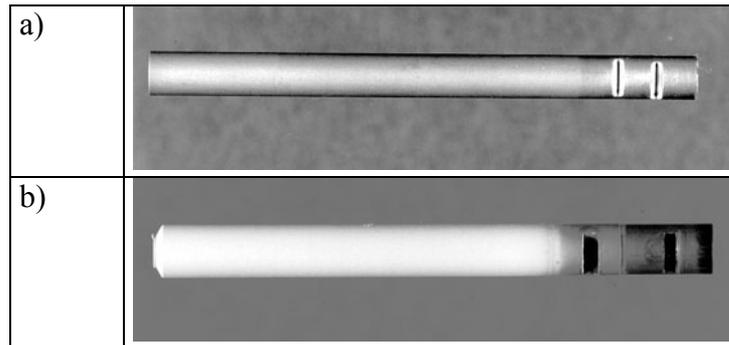
Für die **Analyse der Phasenausbildung und des Beschichtungsverhaltens** wurde der rost- und säurebeständige ferritische Stahl X8 Cr17 (1.4016) als Substrat verwendet. Der Stahl ist aluminiumoxidfrei, d.h. jegliche detektierbare Aluminiumphase resultierte aus der Beschichtung. Die Probengeometrie betrug 25\*25\*2.5 mm. Die zu beschichtende Oberfläche war geschliffen.

Firma	ZrO <sub>2</sub> Gew.%	Y Gew.%	Hf Gew.%	Ti Gew.%	Mg Gew.%	Si Gew.%	Al Gew.%	Dichte %
Transtech	Rest	5.0 – 6.2	<1.46	<0.10	<0.10	<0.05	<0.01	61
Daiichi	Rest	5.0 – 6.0	<1.75	<0.10	<0.05	<0.01	<0.05	59 - 64

**Tab. 3:** Spezifikation der verwendeten Zirkonoxid Ingots (Datenblatt Hersteller)

Material		Ni	Co	Cr	Al	Ti	Mo	V	Fe	Si	C	Mn
IN 100	min	Rest	13	8	5	4.5	2	0.7		-	0.15	-
	max		17	11	6	5.5	4	1.2	1		0.20	
N 75	min	Rest	-	18.0	0.3	0.2	-	-	3.2		0.08	
	max			21.0		0.6				1.0	0.15	1.0
IN 617	min	Rest	10.0	20.0	0.6	0.20	8.0	-			0.05	
	max		13.0	23.0	1.5	0.60	10.0		2.0	0.7	0.10	0.7
X6 Cr17	min	-	-	15.5	-	-	-	-	Rest			
	max			17.5						1.00	0.08	1.00

**Tab. 4:** Chemie der verwendeten metallischen Substrate (Gew.%, Datenblatt der Hersteller)



**Abb. 32:** HGK- Proben mit HVS(a) und WDS(b)

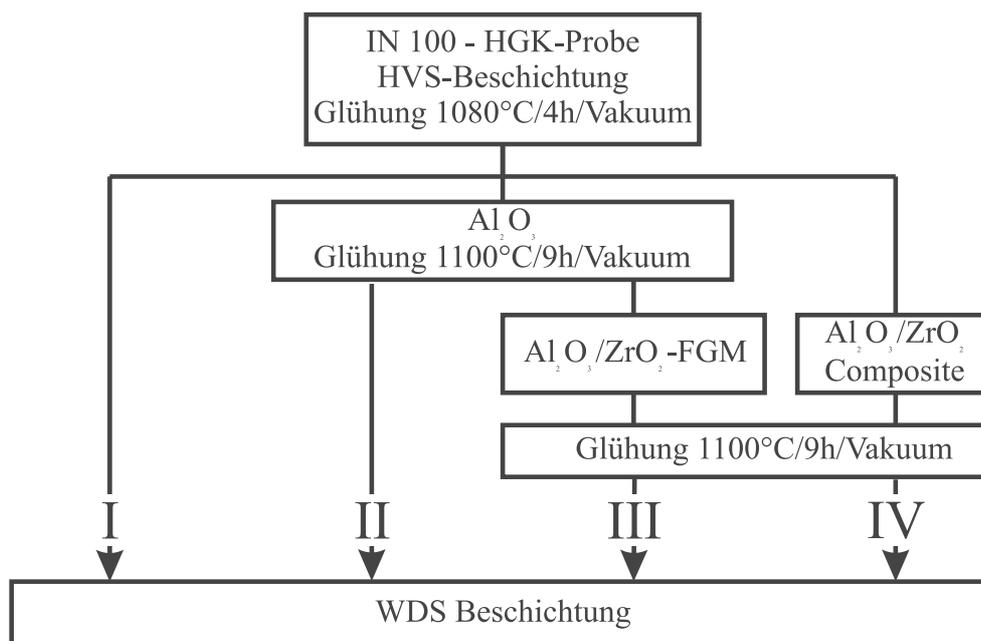
Die **Analyse der Eigenspannungen** gewachsener und gedampfter Proben erfolgte auf verschiedenen Nickelsuperlegierungs substraten. Es kamen Flachproben unterschiedlicher Geometrie zur Anwendung, die einseitig mit einer 100-150  $\mu\text{m}$  dicken HVS beschichtet waren.

Die **Thermowechselversuche** erfolgten an Heißgaskorrosionsproben (HGK-Proben) aus der gerichtet erstarrten Nickelsuperlegierung IN 100, siehe Abb. 32. Die HGK-Proben waren 9 mm im Durchmesser und wiesen bei einer Gesamtlänge von 66 mm eine Versuchslänge von ca. 50 mm auf. Aus herstellungstechnischen Gründen waren die Stirnflächen nicht mit einer HVS beschichtet und der Probenfuß nicht keramisch.

#### 4.2.3 Schichtsysteme

Es wurden vier verschiedene Schichtsysteme auf HGK-Proben hergestellt und mittels Thermowechselversuchen evaluiert. Die verschiedenen Systeme sind in Abb. 33 und Tab. 5 zusammengestellt.

- **Schichtsystem I: Standardschichtsystem:** Das Standardschichtsystem besteht aus einer NiCoCrAlY - HVS-Schicht und einer WDS. Dieses System ist der aktuelle Stand der Technik.
- **Schichtsystem II: diskrete Aluminiumoxidschicht:** Dieses Schichtsystem II erweitert das Schichtsystem I um eine diskrete ca. 5-10  $\mu\text{m}$  dicke  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht am Interface HVS/WDS.
- **Schichtsystem III: Gradiertes Schichtsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ :** Das gradierte Schichtsystem stellt eine Erweiterung des Schichtsystems II dar. Der Übergang zwischen der diskreten Aluminiumoxidschicht und der WDS erfolgt durch eine kontinuierlich gradierte Schicht im System  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .



**Abb. 33:** Herstellungsablauf der verschiedenen Schichtsysteme

Schicht-System	HVS $\mu\text{m}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ $\mu\text{m}$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ FGM $\mu\text{m}$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Composite $\mu\text{m}$	WDS $\mu\text{m}$	Gesamt- Dicke $\mu\text{m}$
I	106	---	---	---	223	329
II	107	10	---	---	192	309
III	106	7	51	---	208	372
IV	108	---	---	37	211	356

**Tab. 5:** Schichtdicken der untersuchten Schichtsysteme

- **Schichtsystem IV: Composite Interlayer:** Das Schichtsystem IV ist gekennzeichnet durch eine aluminiumoxidreiche  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Composite-Schicht zwischen HVS und WDS. Dieses Schichtsystem beinhaltet keine diskrete Aluminiumoxidschicht.

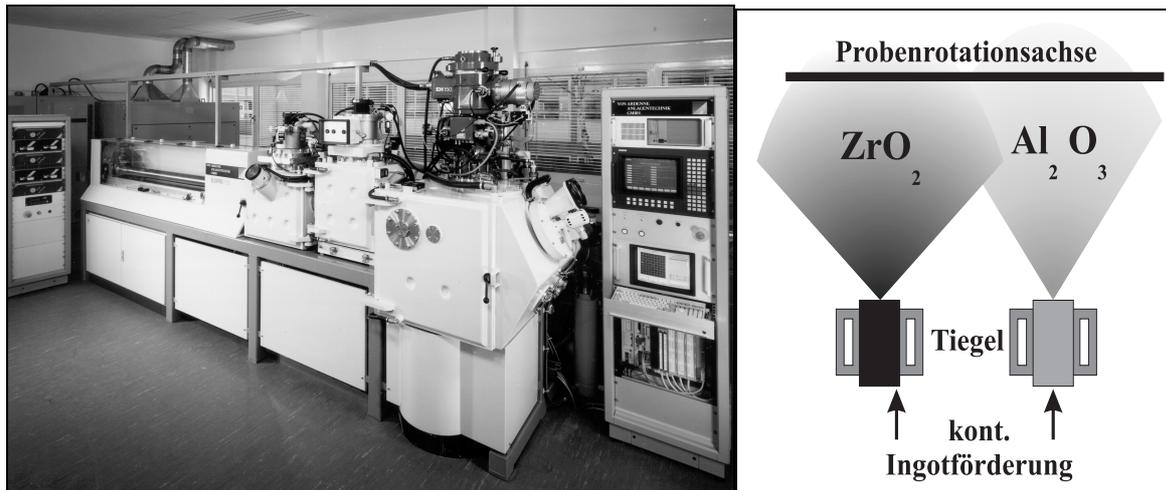
### 4.3 Beschichtungen und verwendete EB-PVD-Anlagen

#### 4.3.1 Beschichtungsanlagen

Im Rahmen der Arbeit wurden zwei verschiedene Beschichtungsanlagen verwendet. Die durchgeführten metallischen Beschichtungen erfolgten ausschließlich an einer modifizierten LEYBOLD ESC 1/3/60-EB PVD Anlage, welche in [76] detailliert beschrieben ist.

Die keramischen Beschichtungen erfolgten in der EB-PVD-Anlage „ESPRI 150“ der Firma „von Ardenne Anlagentechnik GmbH“, die eine Forschungsanlage ist und nach dem Elektronensprinkstrahlverfahren (ESPRI) arbeitet (siehe Abb. 34).

Diese Beschichtungsanlage besteht aus einer Chargierkammer, einer Vorheizkammer (Wolframheizleiter) und der eigentlichen Beschichtungskammer. Die Kammern sind in Reihe



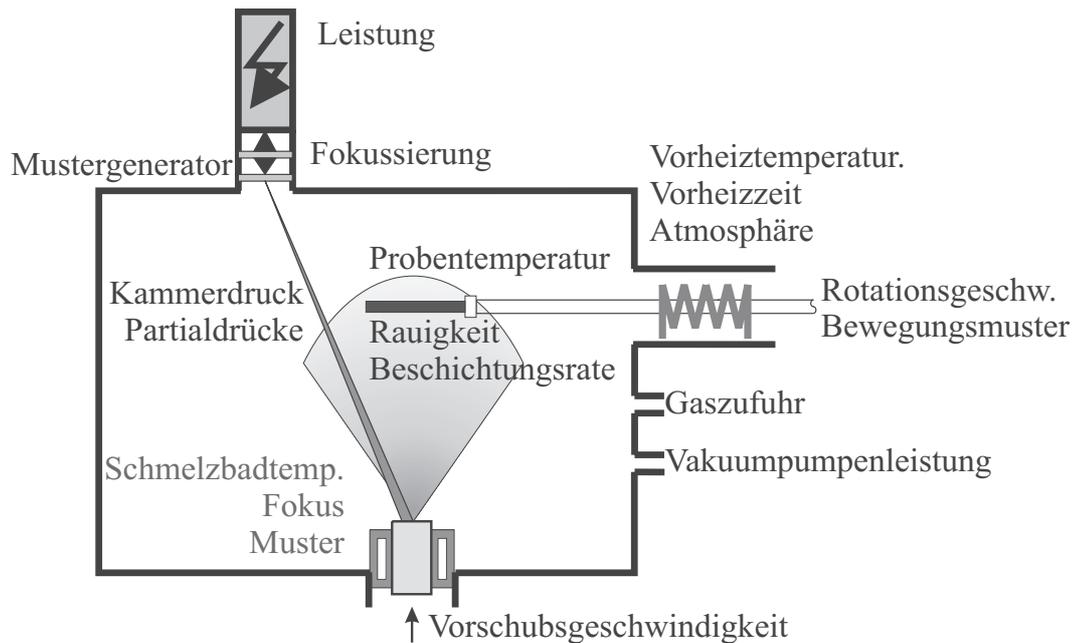
**Abb. 34:** ESPRI-EB-PVD Beschichtungsanlage und Springstrahlprinzip

angeordnet und durch Vakuumschieber getrennt. Die Proben können über das Handhabungssystem zwischen den einzelnen Kammern axial verfahren und zusätzlich rotiert werden (Planetengetriebe). Die maximale Substratgröße beträgt axial 300 mm und radial 120 mm. Die Anordnung der zwei Tiegel in der Verdampfungskammer ist flexibel, d.h. sie können sowohl in Probenrotationsachse als auch senkrecht dazu angeordnet werden. Verschiedene Tiegelformen und Durchmesser können zur Anwendung kommen. Die Elektronenkanone ist außermittig auf der Beschichtungskammer angeordnet und trifft unter einem Winkel auf beide Tiegel. Jede Prozeßkammer und die Kanone verfügen über ein separates Vakuumsystem. Die Steuerung erfolgt über eine SPS-Anlage, wobei gleichzeitig ein Computer verschiedene Versuchsparameter aufzeichnet. Während der Beschichtung kann noch optional Gas (z.B. Sauerstoff) in die Kammer eingeleitet werden (reaktive Verdampfung).

Die Elektronenstrahlkanone ist eine Axialkanone (Typ EH150) mit einer maximalen Leistung von 150 KW (siehe Abb. 12). Das computergesteuerte Ablenkungssystem ermöglicht die Anwendung vordefinierter Muster, wobei der Elektronenstrahl zwischen den beiden Tiegeln wechseln kann. Die Ablenkfrequenz beträgt 500 Hz bei einem Kegelwinkel von  $\pm 30^\circ$ . Die Gesamtleistung wird über den Abstand zwischen Kathode und Anode bei konstanter Beschleunigungsspannung bestimmt und kann während des Versuches variiert werden, jedoch nicht innerhalb eines Musters. Die Leistung auf dem einzelnen Ingot wird bestimmt durch das jeweilige Muster und die lokale Verweilzeit.

Die Anlage ist nicht mit einer zusätzlichen Substratheizung ausgestattet. Die sich einstellende Substrattemperatur ergibt sich im Gleichgewichtsfall durch die am Schmelzbad reflektierten Elektronen, die Strahlungswärme des Schmelzbades und der Kammer, die Kristallisationswärme der sich abscheidenden Gaspartikel und die Abstrahlung des Substrates selber. Dadurch läßt sich die Substrattemperatur nur in einem gewissen Rahmen einstellen und ist abhängig von der Elektronenstrahlleistung und anderen Prozeßparametern. Der Verdampfungsprozeß selber ist abhängig von verschiedenen physikalischen Größen, die teilweise nicht direkt kontrolliert werden können, sondern nur indirekt durch die Prozeßparameter beeinflusst werden (siehe Abb. 35).

Nach dem Einstellen konstanter Verdampfungsbedingungen in der Prozeßkammer wurden die gründlich gereinigten, homogen durchwärmten Proben in die Beschichtungskammer eingefahren und beschichtet. Die Schichtdicke wurde über die Verweilzeit in der Kammer und



**Abb. 35:** Direkte und indirekte Parameter (Prozessparameter) des Verdampfungsprozesses

der Beschichtungsrate bestimmt. Abschließend kühlten die Proben in der Chargierkammer frei ab. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Beschichtungen erfolgten in der Regel auf stehenden Substraten. Die HGK-Proben wurden rotierend beschichtet.

#### 4.3.2 Metallische Beschichtung

Die Beschichtungen der Nickelsuperlegierungen für die Eigenspannungsmessungen erfolgte unter Standardbedingungen.

Die Beschichtung der HGK-Proben erfolgte auf einem Planetengetriebe bei 950°C, einem Kammerdruck von  $10^{-5}$  mbar und einer Beschichtungsrate von rund 8  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Die metallische Beschichtung der HVS hat die Zusammensetzung 48 Gew.% Ni, 22% Co, 18% Cr, 12% Al, 0,24% Y. Die mittlere Schichtdicke betrug 107  $\mu\text{m}$ . Nach der Beschichtung wurden die Proben gepeent und anschließend bei 1080°C/4h/Vakuum ( $<10^{-5}$  mbar) geglüht.

#### 4.3.3 Keramische Beschichtung

Die keramische Beschichtung unterscheidet sich von der metallischen Versuchsführung durch die Zugabe von Sauerstoff zur stöchiometrischen Abscheidung. Ferner kam eine andere Tiegelform zur Anwendung.

##### 4.3.3.1 Diskrete $\text{ZrO}_2$ -Schicht

Auf den HGK-Proben wurden nach den Standardparametern 190-220  $\mu\text{m}$  dicke Schichten aus stöchiometrisch abgeschiedenem Zirkonoxid aufgebracht. Die Beschichtung erfolgte bei Substrattemperaturen von rund 1000°C, einem Kammerdruck von  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar bei einer mittleren Schichtdicke von 6-8  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Die Temperatur ist über die Dauer der Beschichtung

nahezu konstant. Die Beschichtung erfolgte bei einer Leistung von rund 40 kW. Die 12 HGK-Proben wurden in 3 verschiedenen Beschichtungsdurchläufen mit einer WDS beschichtet.

#### 4.3.3.2 Diskrete $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht

Die durchgeführten Versuche lassen sich in zwei verschiedene Bereiche unterteilen. Zum ersten wurden im Rahmen der Ingotevaluation Beschichtungsversuche zur Optimierung der Prozeßparameter für die Aluminiumoxidverdampfung im allgemeinen durchgeführt (Leistung /Muster/Tiegelform). Im Rahmen der weiterführenden Versuche wurden Morphologie und Phasenausbildung in Abhängigkeit von der Substrattemperatur untersucht.

Zum Zweiten erfolgte für die Schichtsysteme 2 und 3 die Beschichtung mit einer diskreten Aluminiumoxidschicht. Die Proben wurden nach dem Vorheizen auf rund 1000°C mit einer 5–10 µm dicken Schicht versehen. Die Beschichtungsrate betrug 2 µm/min bei einer konstanten Beschichtungstemperatur von 750°C. Die Leistung der Kanone betrug 33 kW.

#### 4.3.3.3 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Composite Schichten

Bei der Composite Beschichtung wurden beide Tiegel in der Beschichtungskammer mit Ingots (PYSZ und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bestückt und die lokale Abhängigkeit der Zusammensetzung bei konstanten Verdampfungsparametern ausgenutzt. Die Composites dienten als Modelllegierungen für das gradierte System. Composites unterschiedlicher Zusammensetzung ergaben sich aufgrund der räumlich abhängigen Abscheidungsrate der einzelnen Komponenten. Die Bestimmung der Beschichtungstemperatur erfolgte mittig auf dem Probenhalter. Aufgrund des Abstands zur Haltermitte kann bei einigen Composite-Proben (bis zu 150 mm Abstand von der Mitte) eine verringerte lokale Substrattemperatur vorliegen.

Die HGK-Proben des Schichtsystems 4 wurden bei einer konstanten gleichzeitigen Verdampfung von Aluminiumoxid und Zirkonoxid hergestellt. Die Proben wurden nach dem Vorheizen bei 1000°C in die Kammer eingefahren. Die Beschichtung erfolgte bei steigenden Substrattemperaturen von 860 bis 960°C. Die mittlere Beschichtungsrate betrug 1.5 µm/min bei einer Schichtdicke von 36 µm. Der Kammerdruck betrug  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar. Die Zusammensetzung der Schicht betrug 72 At.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 28 At.%  $\text{ZrO}_2$ . Die Beschichtung erfolgte mit einer Leistung von 40 kW; der Focus ist der Verdampfung von reinem  $\text{ZrO}_2$  angepaßt.

#### 4.3.3.4 Gradierte $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Schicht

Die gradierte Schicht wurde über einen Wechsel der Verdampfungsparameter und ein Verfahren der Proben innerhalb der sich ausbildenden Dampfkeule eingestellt. Die Versuchsparameter wurden in Vorversuchen ermittelt. Die gradierte Schicht beinhaltete auch eine reine Zirkonoxidschicht, auf die im weiteren Verlauf die eigentliche WDS aufgebracht wurde.

Während der Beschichtung der HGK-Proben steigt die Substrattemperatur. Bei der aluminiumoxidreichen Verdampfung betrug die Substrattemperatur 830°C und stieg mit dem Wechsel zum Zirkonoxid auf 900°C an. Der Druck während der Beschichtung lag konstant im  $10^{-2}$  mbar-Bereich; die Beschichtungsrate betrug 2.5 µm/min, bei einer Schichtdicke von 51 µm. In Analogie zu den Composite-Schichten erfolgte die Verdampfung mit einer Leistung von 40 kW. In bestimmten Abständen wurde das Verweilzeitenverhältnis geändert und die Probe in der Dampf Wolke verfahren.

#### 4.4 Thermische Behandlungen

Die thermische Behandlung der keramischen Schichten erfolgte in einem Vakuumofen bei einem Druck von  $<10^{-5}$  mbar. Die Proben befanden sich in einem Zirkonoxidrohr und wurden von außen durch einen widerstandsbeheizten Ofen erwärmt. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit betrug nominal  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Die Glühungen erfolgten sequentiell, wobei die Glühzeiten auf Temperatur addiert wurden.

Die Glühungen der HGK-Proben wurden in einem Vakuumglühofen der Firma Pfeiffer Vakuumanlagen, Typ MOV241T, durchgeführt. Glühdauer und Reihenfolge basierten auf den Erkenntnissen aus dem Umwandlungsverhalten gedampfter Aluminiumoxidschichten und den Arbeiten [181, 182]. Die einzelnen gedampften aluminiumoxidhaltigen Schichten wurden jeweils einer separaten Glühbehandlung unterzogen (siehe Kapitel 4.2.3)

#### 4.5 Thermowechselprüfung

Die Thermowechselprüfung erfolgte in einem zyklischen Ofentest (siehe Abb. 36). Ein Computer steuert zwei voneinander unabhängige Öfen. Im vorliegenden Fall wurden jeweils 4 Proben zusammen getestet. Bei einer geringeren Probenanzahl wurde über Dummies die Probenanzahl stets auf vier aufgestockt. Die Proben wurden auf einem Halter pneumatisch vertikal verfahren zwischen dem geheizten Ofen und der Ruheposition mit Abkühlung an bewegter Luft. Temperatureichmessungen erfolgten an Proben mit einem mittigen Thermoelement. Die Temperaturmeßwerte waren raumtemperaturkompensiert und wurden gleitend gemittelt. Die Öfen waren mit widerstandsbeheizten  $\text{MoSi}_2$ -Heizleitern bestückt, wobei aufgrund der langwelligen

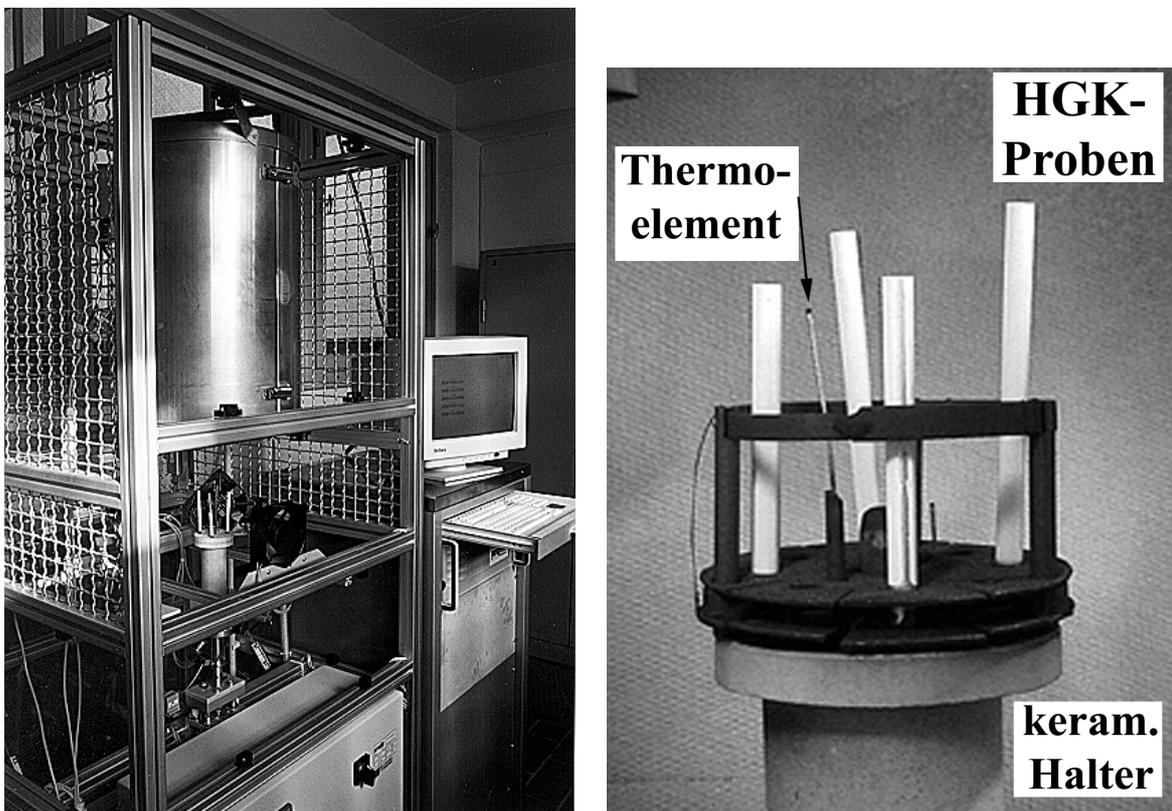
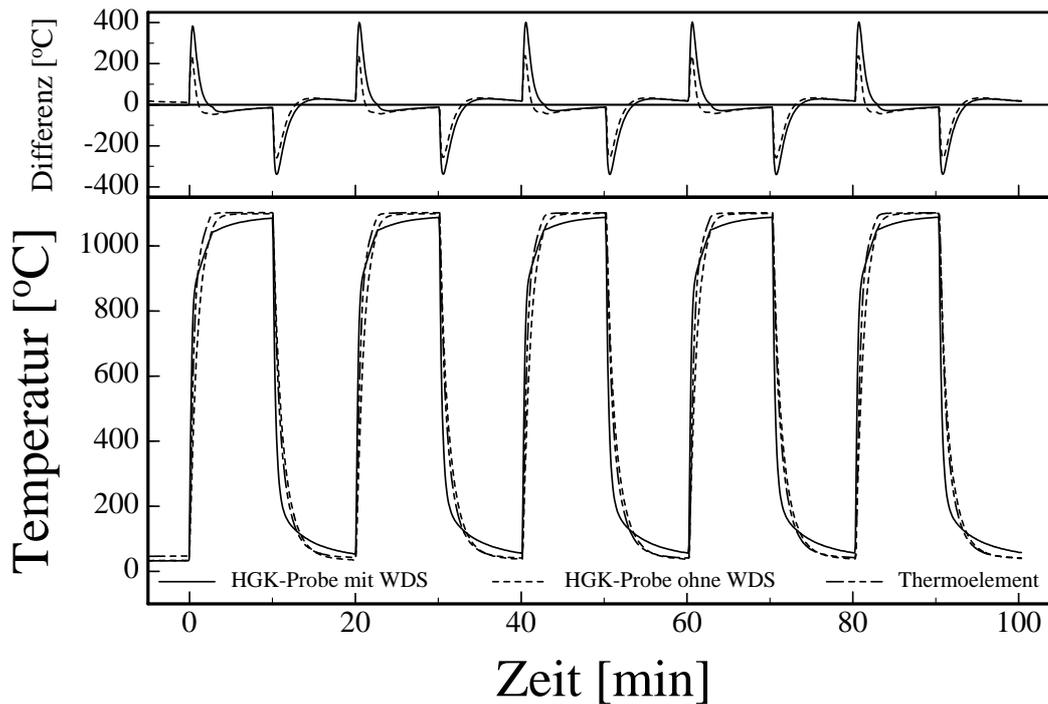


Abb. 36: Thermowechselvorrichtung und Probenhalter



**Abb. 37:** Gemessener Temperaturverlauf im Thermowechselversuch und Differenz Probenmitte HGK-Probe zum freistehenden Thermoelement

Infrarotstrahlung die Wärmeeinkopplung in der Oberfläche der Zirkonoxidschicht erfolgte. Die Prüfung wurde an Laborluft durchgeführt.

Der Zyklus bestand aus einer zehnminütigen Aufheiz- und Haltephase und einer gleichlangen Abkühlphase. Die Proben wurden zwischen 1100°C und 50°C zyklisiert (siehe Abb. 37). Deutlich ersichtlich ist der durch die WDS bedingte Unterschied im Temperaturverlauf zwischen innen und außen.

Die optische Kontrolle der Proben wurde in regelmäßigen Abständen durchgeführt und als Ausfallkriterium wurden Abplatzungen von 10% Flächenanteil gewählt. Abplatzungen am Kopf wurden aufgrund des dort auftretenden Eckeneffektes und der stärkeren Oxidation nicht vollständig berücksichtigt.

Alle Proben wurden zur Gewährleistung einer  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung vor dem eigentlichen zyklischen Thermowechseltest bei 1100°C für zwei Stunden voroxidiert. Jeweils eine Probe des Schichtsystems I und II wurde bei 1100°C für 20 bzw. 50 Stunden an Luft voroxidiert.

Die Probenmitte der HGK-Proben erwärmte sich in circa 5 min auf Temperaturen oberhalb 1060°C bis 1080°C, wobei die Aufheizung der Probe mit WDS langsamer verlief. Die Zykluslänge der Heizphase von 10 min entsprach somit einer Oxidationszeit von 5 min. Die gesamte Oxidationszeit in Stunden ergab sich aus dem Zwölftel der Zyklenzahl.

Die Proben wurden nach Versuchsende eingebettet und anschließend getrennt und metallographisch präpariert. Die untersuchten Schnitte lagen circa 2 cm von der oberen Kante der Probe entfernt. Die weiteren Untersuchungen (TGO - Dickenbestimmung, Schadensstellenanalyse) erfolgten im Rasterelektronenmikroskop.

## 4.6 Probencharakterisierung

### 4.6.1 Röntgenfeinstrukturanalyse

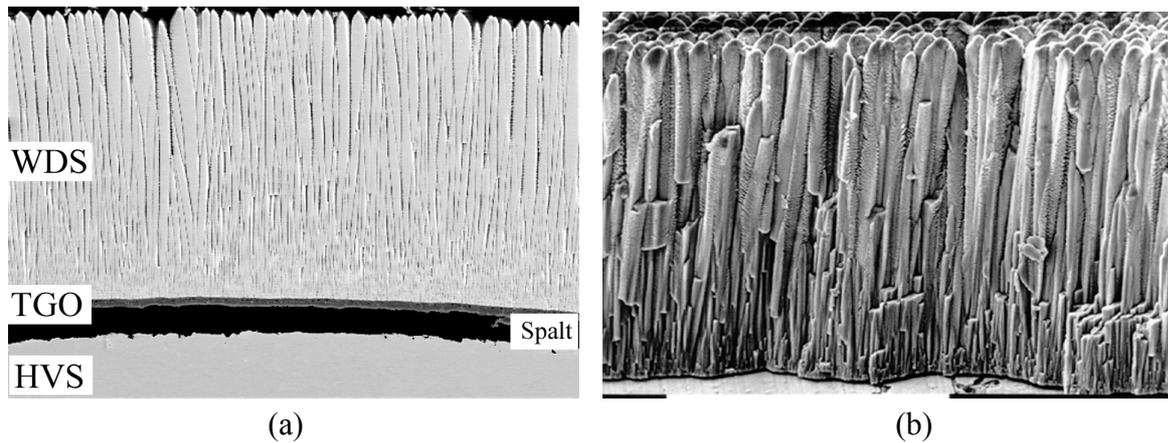
Die röntgenographischen Untersuchungen an Pulvern und Wärmedämmschichten wurde an einem SIEMENS D5000 Diffraktometer durchgeführt. Das verwendete Gerät verfügte über einen auswechselbaren Strichfokus, Graphit-Sekundärmonochromator und verwendet Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda=0.15406$  nm). Das Meßprogramm umfaßte den Winkelbereich  $2\theta$  von  $20-80^\circ$  bei einer Schrittweite von  $0,02^\circ$   $2\theta$  und Meßzeit von 4sec. Die Auswertung der gemessenen Diagramme erfolgte durch die zum Gerät gehörenden Software (Siemens „Diffrac AT“), wobei keine Untergrundkompensation durchgeführt wurde. Die Phasenidentifizierung erfolgte anhand der JPDS Dateien, wobei hier aufgrund der vorhandenen Textur eine deutlich Abweichung der vorgegebenen Intensitätsverhältnisse berücksichtigt werden mußte. Die Analyse der Aluminiumoxidphasen gestaltete sich aufgrund der Peaküberlagerung der einzelnen Modifikationen schwierig. Bei der Analyse der Composite-Schichten erschwerte eine weitere Überlagerung mit der Zirkonoxidphase die Analyse.

### 4.6.2 Optische und elektronenmikroskopische Analyseverfahren

Querschliffe an eingebetteten Proben wurden auf konventionellem Wege (Schleifen und Polieren) hergestellt. Die optische Analyse erfolgte durch Lichtmikroskope mit einer maximalen Vergrößerung von 1000:1. Das Metal wurde mit dem Nickelstandardätzmittel M15 geätzt [183].

Die HGK-Proben wurden zur Analyse zuerst vollständig leitend eingebettet und dann anschließend getrennt. Auf diese Art Weise wurde das Abplatzen der Schichten beim Trennen vermieden. Anschließend wurden die Proben dann zur weiteren Verarbeitung noch einmal eingebettet und präpariert. Trotz dieser aufwendigen Präparation konnte eine Reiß- und Spaltbildung im Bereich BC/TGO/WDS nicht vermieden werden. Dies erschwerte die Unterscheidung zwischen versuchsbedingten und präparativen Rissen. Artefakte entstehen durch den Eintrag von Material in den Spalt. Durch eine modifizierte Präparationstechnik mit kurzen Polierzeiten wurden Spalteintrag und Abrundungen verringert auf Kosten vermehrter Kratzer.

Die Betrachtung von Querschliffen und Bruchflächen ergibt einen unterschiedlichen Eindruck und Informationsgehalt über die Mikrostruktur (siehe Abb. 38). Die Untersuchungen wurden an einem „PHILIPS SEM 525 M“ Rasterelektronenmikroskop sowie an einem „LEO 982“ durchgeführt. Das „PHILIPS SEM 525 M“ - Mikroskop ist von konventioneller Bauart. Die Beschleunigungsspannung kann im Bereich von 5.000 bis 20.000V variiert werden. Die Bildverarbeitung erfolgt auf fotografischem Weg. Das Mikroskop „LEO 982“ ist mit einer Schottky-Feld-Emmisons-Kathode (FEK) ausgestattet. Die Beschleunigungsspannung kann im Bereich von 200-30.000V eingestellt werden. In Kombination mit der FEK können an nichtleitenden Proben hohe Auflösungen bei geringen Beschleunigungsspannungen erreicht werden. Weiterhin stehen zwei Sekundärelektronen-Detektoren und ein Rückstreuелеktronen-Detektor zur Verfügung. Das EDX-Analysesystem (ISIS 300) ist an das Mikroskop angeschlossen (siehe Kapitel 4.6.3)



**Abb. 38:** Querschliff (a) und Bruchfläche (b) eines WDS-Systems

Aufnahmen wurden in den beiden Mikroskopen gemacht; die Proben wurden in der Regel mit Gold besputtert. Bei denen im Rasterelektronenmikroskop „LEO 982“ untersuchten Proben konnte aufgrund der geringeren Beschleunigungsspannung auf eine Beschichtung verzichtet werden. Die EDX-Analyse erforderte ein Besputtern mit Kohlenstoff.

Die Proben wurden so angeordnet, daß die Unterseite des Bildes dem Substrat zugewandt war. Die Bruchkante verlief parallel zur Rotationsachse des Probenhandhabungssystems. Der Bruch wurde erzeugt durch eine rückseitige Ankerung der Proben und unter Kühlung in flüssigem Stickstoff. Die Proben wurden so gebrochen, daß in der keramischen Schicht nur Zugspannungen vorlagen.

#### 4.6.3 Chemische Analyseverfahren

**EDX:** Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) wurde mit dem EDX-SYSTEM ISIS 300 durchgeführt, das mit dem Elektronenmikroskop „LEO 982“ kombiniert war. Das Gerät ermöglichte EDX-Messungen ab der Ordnungszahl 4 (Beryllium). Zur Anwendung kamen ein computergesteuerter digitaler Pulsprozessor für die Erfassung hoher Zählraten. Das Spektrometer arbeitete mit einem PENTAFET Plus/S-ATW-Detektor. Die hier verwendeten Proben wurden leitend eingebettet und mit Kohlenstoff besputtert. Neben Punkt- und Flächenanalysen wurden insbesondere bei den gradierten Proben Linescans zur Ermittlung des Gradierungsverlaufs durchgeführt. Die Messungen erfolgten teilweise standardlos (qualitativ). Die quantitativen Messungen erfolgten mit Standard bei 20 kV, 1024 Kanälen (2eV/Kanal) und einem konstanten Arbeitsabstand (10 mm). Die prozentualen Anteile der gemessenen Elemente wurden normiert, der Kohlenstoff wurde herausgerechnet.

**RFA:** Die Röntgenfluoreszenzanalyse (Firma Seiko, SEA 2010) wurde unter Verwendung von Standards (vollquantitativ) durchgeführt. Sie fand Anwendung für die Zusammensetzungsbestimmung der HVS, WDS und der  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Composites.

#### 4.6.4 Schichtdickenmessung

Die Schichtdickenmessung wurden direkt nach der Beschichtung mit einem Permascope (Fischer) durchgeführt. Für magnetische Proben fand das magnetinduktive Verfahren Anwendung, bei nicht magnetischen Werkstoffen wurde das Wirbelstromverfahren angewendet.

Kontrollmessungen mittels Mikrometerschraube zeigten eine Übereinstimmung von stets besser als 10  $\mu\text{m}$  auf. Die Schichtdicke wurde entlang der Probenmittenachse in regelmäßigen Abständen gemessen.

Die Schichtdicke an Querschliffen wurde bei einer Vergrößerung von mindestens 3000:1 für das TGO und 400:1 für die Interdiffusionszone direkt am Elektronenmikroskop unter Verwendung der implementierten Routinen ausgemessen. Die Rauigkeiten wurden optisch gemittelt. Die angegebenen Werte ergeben sich als Mittelwert aus mindestens zehn willkürlich ausgewählten Messungen. Die Interdiffusionszone wurde definiert als Differenz des Abstandes von der  $\gamma/\gamma'$ -Phasengrenze bis zum TGO und der ehemaligen nominalen HVS-Dicke (siehe Abb. 83).

#### 4.6.5 Rauigkeitsmessung

Die Rauigkeitsmessungen erfolgten mechanisch mit einem Mahr Perthometer M4Pi. Die angegebenen Rauigkeitswerte  $R_a$  stellen den arithmetischen Mittelwert von mindestens drei Messungen dar. Die Meßlänge betrug 4.2 mm.

#### 4.7 Materialkennwerte

Die Materialkennwerte bilden die Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeiten durchgeführten Berechnungen. In Tab. 6 sind die wichtigsten Materialdaten der verwendeten Werkstoffe aufgeführt. Die Materialkennwerte der Composites wurden über die lineare bzw. reziproke Mischungsregel bestimmt. Die einzelnen Kennwerte und deren Temperaturabhängigkeit wurden zusammengestellt aus Herstellerangaben, verschiedenen Veröffentlichungen und Messungen des Instituts für Werkstoff-Forschung (siehe Kapitel 8.3). Kennwerte, die außerhalb oder zwischen einzelnen Meßpunkten lagen, wurden durch Interpolation ermittelt.

In der Literatur wird der Elastizitätsmodul von gedampftem Zirkonoxid kontrovers diskutiert. Der Wert für RT liegt im Bereich von 13 bis 130 MPa, wobei unterschiedliche Meßmethoden angewendet wurden. In [33] konnte ein Einfluß des Eigenspannungszustandes auf den E-Modul in der Ebene nachgewiesen werden. Mit steigenden Druckeigenspannungen steigt der E-Modul der Schicht durch die Erhöhung der interkolumnaren Kontaktpunkte. Das Verhältnis muß nicht linear sein, wie in diesem Fall. Ein deutlicher Unterschied zeigte sich auch in [184] im Vergleich freistehender Schichten und Schichten im Verbund mit dem Substrat. Einen Unterschied im E-Modul freistehender Schichten zwischen Druck- und Zugbelastung konnte in [185] nicht festgestellt werden. Aus diesem Grunde werden für Zirkonoxid verschiedene Elastizitätsmoduli verwendet und deren Einfluß auf das Schichtsystem untersucht. Für die mikrostrukturelle Modellierung wurden Elastizitätsmodul-Kennwerte von monolithischem Material verwendet.

			IN 100	NiCoCrAlY	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PYSZ
E-Modul	RT	GPa	215	140	360	125
Querkontraktion	RT		0.3	0.3	0.24	0.23
Thermische Dehnung	1000°C	10 <sup>-6</sup> 1/k	16.3	16.6	8.0	10.8
Wärmeleitfähigkeit	1000°C	W/mK	30	27.5	6.0	1.4

**Tab. 6:** Ausgesuchte mechanische Kennwerte für WDS-Systeme

## 4.8 Spannungs- und Temperaturfeldberechnungen

Einheitlich in allen Berechnungen wurden Zugspannungen positiv und Druckspannungen mit negativen Vorzeichen dargestellt. Bei den Ergebnissen der FEM-Berechnungen ergaben sich zwei verschiedene Auswertungsarten. Die Spannung konnte auf das Element oder den Knotenpunkt bezogen werden. Die Zahlenwerte unterschieden sich, da die Elementspannung den gemittelten Wert der Spannungen aller im Element enthaltenen Knoten darstellt. Die dargestellten Ergebnisse wurden, soweit nicht explizit anders erwähnt, als Elementspannungen angegeben. Bei axialsymmetrischen Geometrien wurden Zylinderkoordinatensysteme angewendet.

### 4.8.1 Lastfalldefinition

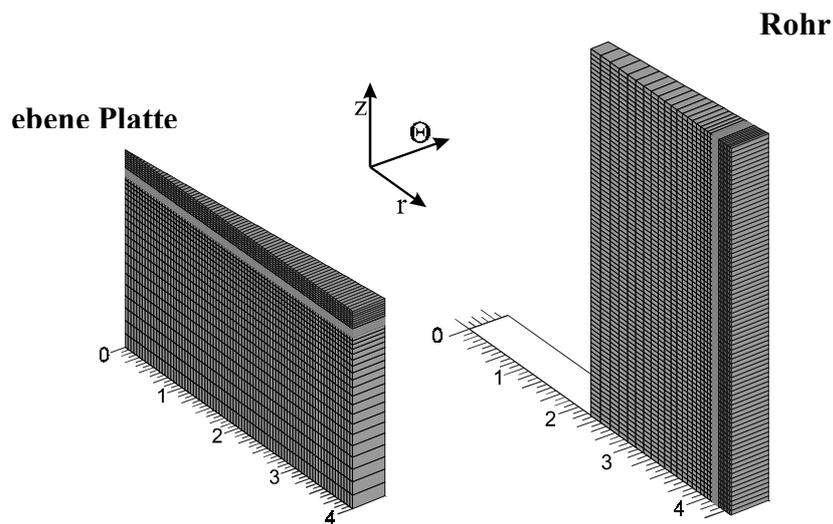
Es wurden drei verschiedene statische Lastfälle ausgewählt, die jeweils einen relevanten Anwendungsfall darstellen:

- Lastfall 1:** Abkühlung von Herstellungstemperatur ( $\Delta T = -1000^\circ\text{C}$ )
- Lastfall 2:** Isotherme Temperatur  $1100^\circ\text{C}$  (Isothermes Halten beim TW-Versuchen,  $\Delta T = +100^\circ\text{C}$ )
- Lastfall 3:** Temperaturgradient  $\Delta T = 300^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{innen}} = 900^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{außen}} = 1200^\circ\text{C}$ , analog dem Einsatz in einer Turbinenschaufel)

### 4.8.2 Makroskopische Modellierung (Nastran, Multitherm)

Die makroskopische Modellierung erfolgte mittels zweier unterschiedlicher Programmpakete. Kennzeichnend für diesen Betrachtungsansatz war die Homogenisierung der Schichten unter Verwendung der schichtspezifischen Materialkennwerte.

Das am MIT von S. Suresh und M. Finot entwickelte Programm **MultiTherm** betrachtete die Mitte einer unendlichen Platte unter verschiedenen Randbedingungen (z.B. biaxialer Spannungszustand, äußere Biegung oder Zug). Eine Modellierung war aufgrund der Geometriebeschränkung nur insofern nötig, als daß die Anzahl der Knotenpunkte entlang der Mittenlinie definiert werden mußten. Das Programm berücksichtigte elastisch-plastische Problemstellungen, aber keine temperaturabhängigen Materialkennwerte. Die Definition gradierter Schichten erfolgte anhand einer Gradierungsfunktion, wobei alle Materialeigenschaften entsprechend dieser Funktion über die Dicke der Schicht variierten. Das Programm erlaubte auch die Betrachtung thermischer Problemstellungen, wobei hier bei instationären Belastungen die jeweils stationäre Temperaturverteilung berechnet wurde. Neben der Betrachtung von Spannung, Dehnung, Temperaturverteilung und Krümmung erlaubte das Programm auch die Betrachtung der akkumulierten plastischen Dehnung. Weiterhin berechnete das Programm die Energiefreisetzungsrate  $G_1$  des betrachteten Schichtsystems. Die lokale Energiefreisetzungsrate  $G_1(x)$  ist diejenige Energie, die bei der vollständigen Trennung des Schichtsystems an der betrachteten Stelle frei würde. Diese Definition der Energiefreisetzungsrate unterschied sich von der bruchmechanischen Definition für die Beschreibung des Rißwachstums. Die Orte mit einer hohen Energiefreisetzungsrate waren die bevorzugten Versagensorte.

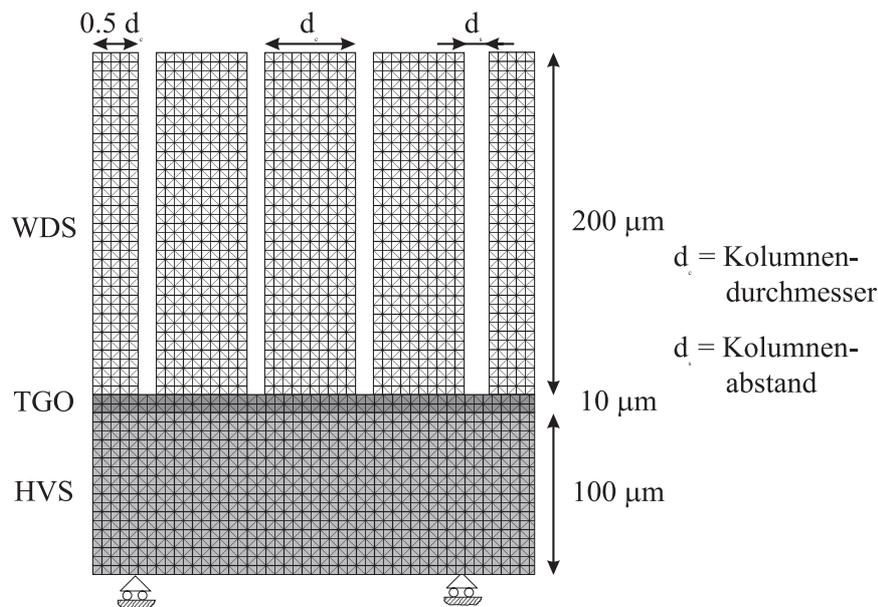


**Abb. 39:** Schematische Darstellung der verwendeten dreidimensionalen Modelle

Das von McNeal-Schwendler vertriebene Programmpaket **NASTRAN** besteht aus den typischen Programmteilen Pre- und Postprocessor und Solver. Aufgrund der vorhandenen Solver konnten verschiedene Problemstellungen betrachtet werden. Das Modell konnte im Preprocessor ohne geometrische Beschränkungen selbst aufgebaut werden. Gradierte Schichten mußten über ein diskretes Schichtsystem angenähert werden, wobei jedoch die Materialeigenschaften unabhängig voneinander variiert werden konnten. Temperaturabhängige Materialkennwerte (mit Ausnahme der Dichte und Querkontraktion) fanden Anwendung in den Berechnungen. Der vom Solver zur Verfügung gestellte axialsymmetrische dreieckige Elementtyp durfte nur minimal verzerrt werden, und deshalb erforderte die Betrachtung von dünnen Schichten auf dicken Substraten sehr hohe Elementanzahlen. Zur Vereinfachung wurden dreidimensionale Modelle (siehe Abb. 39) mit entsprechenden dreidimensionalen Elementen (siehe Abb. 30) entwickelt, wobei die Symmetrie durch eine geeignete Wahl der Randbedingungen simuliert wurde. Durch diese Vorgehensweise konnten bei gleichen Genauigkeiten die Elementanzahl und die benötigten Rechenzeiten drastisch reduziert werden im Vergleich zu Modellen mit axialsymmetrisch dreieckigen Elementen. Bei dem Plattenmodell erfolgte der Schichtaufbau in Dickenrichtung, beim Rohr bzw. Stab in radialer Richtung. Das Standardsystem bestand aus einem 2 mm dicken Substrat, 100  $\mu\text{m}$  HVS, 10  $\mu\text{m}$  TGO und 200  $\mu\text{m}$  WDS.

#### 4.8.3 Mikrostrukturelle Modellierung (OOF)

Die mikrostrukturelle Modellierung wurde mit Hilfe des speziell für diese Problemstellungen entwickelten FEM-Programms OOF durchgeführt. Das von W.C. Craig, S.A. Langer und E. Fuller am NIST, USA entwickelte Programm erlaubte die Betrachtung linear elastischer mechanischer Problemstellungen und bot darüber hinaus Ansätze für die Betrachtung des Versagens und der Rißausbreitung. Thermische Problemstellungen konnten in der aktuellen Version nicht betrachtet werden, d.h. diese Berechnungen betrachteten nur den Lastfall 1. Das Programm bot nur eine regelmäßige Vernetzung mit tetraedrischen Elementen. Die Elementgröße der erstellten Modelle betrug 2.5  $\mu\text{m}$  bzw. 1.25  $\mu\text{m}$ . Vergleiche wurden nur zwischen Modellen mit gleicher Elementgröße durchgeführt. Ein FEM-Modell mit einer kolumnaren



**Abb. 40:** Verwendete Modell für die mikrostrukturelle Modellierung

Mikrostruktur (siehe Abb. 40) umfaßte nur HVS, TGO und WDS. Die durch das Substrat entstehenden thermischen Dehnungen wurden durch eine externe Dehnung simuliert. Für die Unterkante der HVS wurde keine Biegung zugelassen, die Seitenflächen blieben plan. Das Modell bildete einen Querschnitt durch eine unendliche Platte.

Aus Symmetriegründen wurde das Modell derart gestaltet, daß die jeweiligen äußeren Säulen nur halb modelliert wurden. Die Modellbreite wurde den Erfordernissen der säulenartigen Struktur angepaßt. Die Werkstoffeigenschaften waren isotrop und für die Betrachtung der Zwischenräume wurden „leere Elemente“ (ohne mechanische Eigenschaften) verwendet. Ein Kontakt wurde in Ermangelung von Kontaktelementen mit isotropen Elementen gleicher thermischer Dehnung und unterschiedlichem E-Modul simuliert. Bei der Betrachtung des Versagens wurde ein Griffith-Kriterium mit einer Oberflächenenergie von  $12 \text{ J/m}^2$  gewählt [122].

#### 4.9 Eigenspannungsmessungen

Die Eigenspannungsmessungen erfolgten in Zusammenarbeit mit M. Hollatz, A. Ullrich, Dr. M. Bobeth und Prof. W. Pompe, TU Dresden. Die verwendete Meßapparatur ist in [186] beschrieben und stellt die Kombination eines Laser-Scanning-Mikroskops (Carl Zeiss, LSM 330) mit einer optischen Beugungsbank dar. Die Meßzeit wurde den einzelnen Signalen angepaßt, wobei aufgrund der bei RT betriebenen CCD-Zeile längere Meßzeiten erforderlich waren. Die Messungen erfolgten an auf NiCoCrAlY-HVS thermisch gewachsenen Oxiden. Untersucht wurden unterschiedliche Substrate und Glühbehandlungen sowie der Einfluß der WDS. Für die Messungen wurden verschiedene Nickelsuperlegierungen mit einer Standard-HVS versehen, d.h. inklusive Peenen und Glühen. Die Oberflächenrauigkeit ergibt sich durch den Peen-Vorgang und wurde für alle Proben konstant gehalten. Die WDS wurden ebenfalls unter Standardbedingungen aufgebracht. Die gedampften Oxide wurden vor der Beschichtung mit WDS  $1100^\circ\text{C}/9\text{h}$  geglüht.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Ingotherstellung und Evaluation

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Entwicklung des Herstellungsverfahrens keramischer Ingots und deren Evaluation dargestellt. Die pulvermetallurgische Herstellung ist für beide verwendeten Keramiken (Aluminium- und Zirkonoxid) einheitlich. Das Verdampfungsverhalten der Ingots ist jedoch grundlegend unterschiedlich und wird von daher getrennt behandelt. Die Verdampfung für die Herstellung von Schichtsystemen wird in Kapitel 5.2 beschrieben.

#### 5.1.1 Pulvermetallurgische Ingotherstellung

Das Konzept der rein pulvermetallurgischen Ingotherstellung basiert auf dem Effekt der Dichtesteigerung durch bi- oder multimodale Pulvermischung. Aufgrund der fehlenden kommerziellen Verfügbarkeit grober keramischer Pulver wurden diese aus feinen Pulvern selber hergestellt. Das Sintern des Zirkonoxidpulvers Z1 bei 1450°C/1h zeigte die gewünschte Vergrößerung des Partikeldurchmessers. Der Anlieferungszustand ist sprühgetrocknet und koaguliert. Das Sintern fand nur zwischen den Partikeln der Koagulate statt. Die Glühbehandlung des Aluminiumoxidpulvers A2 hatte keinen meßbaren Einfluß auf die Partikelgröße, jedoch wurde eine deutliche Volumenverringerng der Schüttung durch die Glühung beobachtet.

Die Abhängigkeit der Gründichte vom Mischungsverhältnis für zwei verschiedene Zirkonoxid-Pulver ist in Abb. 41 dargestellt. Das Mischungsmodell nach Furnas [98] basiert auf den Ausgangsgründichten und beschreibt den Mischungsverlauf mit guter Übereinstimmung nur bei geringen Gehalten an grobem Pulver. Das Mischungsverhältnis mit maximaler Gründichte wurde vom Modell gut vorhergesagt.

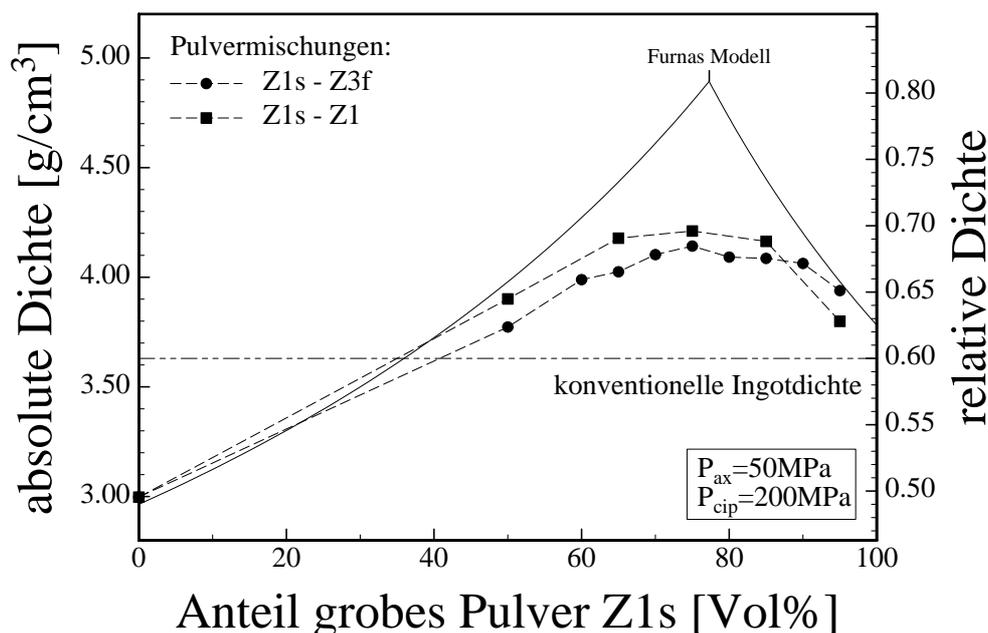


Abb. 41: Gründichte verschiedener Zirkonoxid-Pulvermischungen (mit Preßhilfsmittel)

Die Handhabbarkeit des Grünkörpers wurde durch das Pulvermischungsverhältnis bestimmt. Mischungen mit hohem Anteil an grobem Pulver (> 80-85%) wiesen nach dem Entfernen der Preßhilfsmittel eine geringe Grünfestigkeit auf. Eine weitere Handhabung/Bearbeitung dieser Mischungen war nicht möglich. Bei geringen Gehalten an grobem Pulver (<50Vol%) wurde das angestrebte Gründichteniveau nicht erreicht (siehe Abb. 41).

Bei der nachfolgenden zweistufigen Verdichtung war das Verhältnis von axialem zum isostatischem Druck ausschlaggebend für die Geometrie. Ein hoher axialer Preßdruck verringerte die radiale Schrumpfung bei der isostatischen Nachverdichtung. Durch eine geeignete Wahl des Druckverhältnisses konnte die Geometrie des Ingots so beeinflusst werden, daß eine anschließende maschinelle Bearbeitung nur in einem sehr geringen Umfang erforderlich war. Die relative Gründichte war von der Druckkombinationen nahezu unabhängig, jedoch wurde eine geringe Abhängigkeit vom untersuchten Gesamtdruckniveau (100 - 400 MPa) beobachtet. Der minimale axiale Preßdruck war vorgegeben durch eine Mindesthandhabbarkeit des Grünkörpers. Der maximale Preßdruck war vorgegeben durch die Vermeidung von kopfseitigen Kegelbrüchen.

Die vollständige Entfernung der Preßhilfsmittel war von grundlegender Bedeutung für die Verdampfbarkeit. Reste von Preßhilfsmitteln führten beim ersten Auftreffen des Elektronenstrahls auf den Ingot zu einem katastrophalen Versagen bzw. zu einem erhöhten Ausgasen während der Verdampfung. Aufgrund der besseren Bearbeitbarkeit wurden die Preßhilfsmittel nach der mechanischen Bearbeitung entzogen. Die Aufheizgeschwindigkeit während dieser Glühbehandlung wurde so gewählt, daß keine Schädigung des Grünkörpers erfolgte.

Im Rahmen der Ingotentwicklung wurden auch teilweise gesinterte Ingots getestet. Katastrophales Versagen wurde beim ersten Auftreffen des Elektronenstrahls auf das Ingot beobachtet. Ferner mußte die Sintertemperatur jeder Pulvermischung spezifisch angepaßt werden und dieses beschränkt die Universalität des Konzeptes. Aus diesen Gründen wurde nachfolgend auf das Sintern der Ingotgrünkörper verzichtet.

Für die verwendeten Zirkonoxidpulver hatte sich das Mischungsverhältnis von 65Vol% grobem Pulver und 35% feinem Pulver als optimal für die Herstellung und Verdampfung erwiesen. Die Übertragung auf die Verarbeitung von Aluminiumoxidpulvern ermöglichte die erfolgreiche Herstellung von Aluminiumoxid-Ingots mit einer relativen Dichte von 63%. Diese erzielte Dichte lag geringfügig unter der der Zirkonoxid-Ingots, wobei das Partikelgrößenverhältnis geringer war. Dieses und die resultierenden Dichte sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Im Falle des Aluminiumoxides wurden ferner auch Ingots mit einem Durchmesser von 63.5 mm hergestellt. Bei der zweistufigen Verdichtung in einer größeren Preßform (70 mm Durchmesser) wurden gleiche Preßdrücke verwendet. Die Dichte der größeren Ingots entsprachen der mit kleinerem Durchmesser.

Pulver		Mischungsverhältnis	Partikelgrößenverhältnis	Dichte [%]
Fein	grob			
Z1	Z1s	35:65	1:194	69
Z3f	Z1s	35:65	1:172	66
A2s	A1	35:65	1:44	63

**Tab. 7:** Pulvermischungen und Ingots

## 5.1.2 Charakterisierung des Verdampfungsverhaltens

### 5.1.2.1 Zirkonoxid

Das generelle Verdampfungsverhalten der selbst hergestellten teilstabilisierten Zirkonoxid-ingots war vergleichbar mit dem kommerzieller Qualitäten. Während der Testphasen wurde ein ruhiges Schmelzbad und keine Spritzer bei einem zufriedenstellenden Ausgasverhalten beobachtet. Die Thermoschockbeständigkeit war ausreichend, und die Ingots widerstanden den prozeßbedingten Aufheiz- und Abkühlvorgängen.

Es wurden verschiedene Pulvermischungen untersucht, die sich hinsichtlich des mittleren Partikeldurchmessers des groben Pulvers unterschieden. Bei geringen Pulverpartikelgrößen wurde in der aufgeschmolzenen Zone eine starke radiale Schrumpfung beobachtet, die zu einer Spaltwirkung mit dem Tiegel geführt hat. Mit steigendem Partikeldurchmesser der groben Pulverfraktion wurde die Schrumpfungseigung verringert. Das grobe Pulver bildet das Gerüst und es sintern nur die kleineren Partikel untereinander und an die Matrix, die von den groben Partikeln geformt wird.

Die rein pulvermetallurgisch hergestellten  $ZrO_2$ -Ingots schmolzen im Bereich von 30 bis 35 kW Elektronenstrahlleistung großflächig auf und unterschieden sich in diesem Punkt nicht von den kommerziellen Qualitäten. Die Schmelzbadtiefe betrug 1-2 mm. Die Beschichtung selber wurde unter Verwendung eines zeilenförmigen Rechteckmusters bei rund 60 kW durchgeführt.

Ein getestetes Ingot ist in Abb. 42 dargestellt. Eine lokale Dissoziation des Zirkonoxids bedingte die dunkle Verfärbung der erstarrten Schmelze. Die sichtbaren seitlichen Aufwachsungen wären durch eine geänderte Strahlführung zu vermeiden gewesen. In Abb. 43 ist das Interface zwischen ehemaliger Schmelze und dem Grünkörper dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der direkte Übergang zwischen Schmelze und Grünkörper; eine ausgeprägte Sinterzone hatte sich nicht ausgebildet. Die Schmelze erstarrt ohne Lunker und Blasen. Teilweise wiesen die Ingots horizontale und vertikale Risse unterhalb der Schmelzezone auf, die jedoch den Zusammenhalt nicht beeinträchtigten.

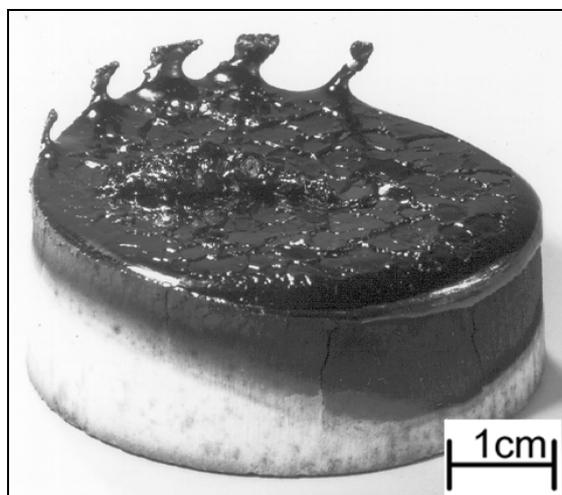


Abb. 42: PYSZ-Ingot

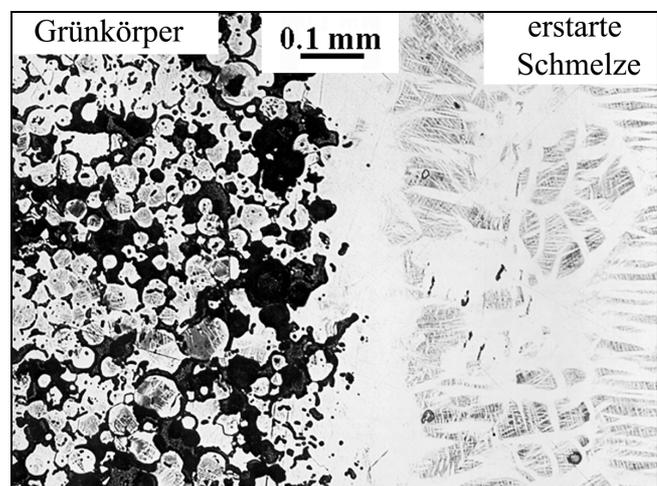


Abb. 43: Interface Schmelze /Grünkörper im metallographischen Schliff

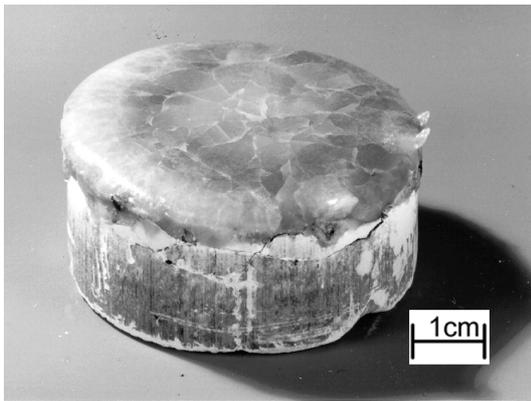


Abb. 44: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ingot

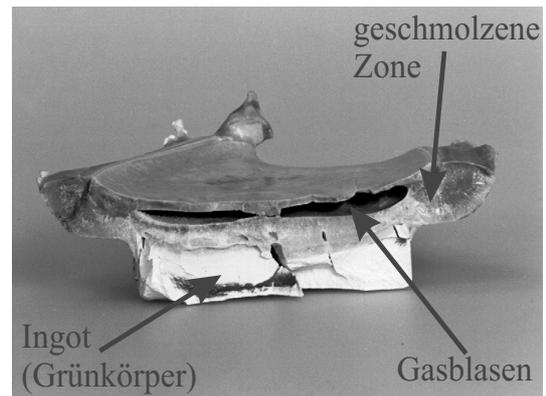


Abb. 45: Blasenbildung im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ingot

### 5.1.2.2 Aluminiumoxid

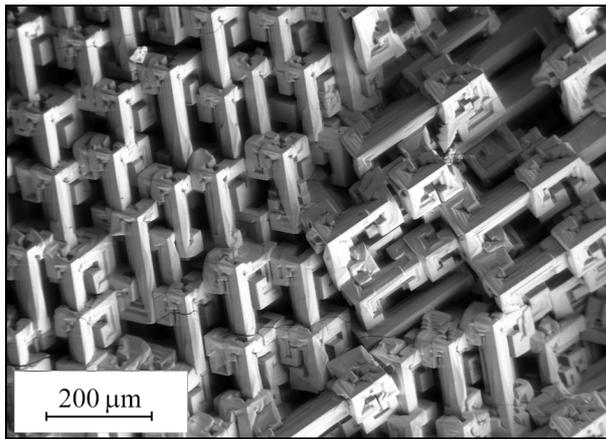
Das Verdampfungsverhalten der Aluminiumoxid-Ingots hatte eine vom Zirkonoxid abweichenden Charakteristik. Die zum Aufschmelzen benötigte Elektronenstrahlleistung war mit 15-20 kW im Vergleich zu 30-35 kW deutlich geringer. Dieser Kennwert war abhängig vom Ingottdurchmesser und Elektronenstrahlmustertyp. Wegen der speziell der Verdampfung von Aluminiumoxid angepassten Verdampfungsmuster war eine direkte Vergleichbarkeit zum Zirkonoxid nicht mehr gegeben. Die Schmelzbadtiefe war mit 3-4 mm ebenfalls größer als im Falle des Zirkonoxides. Die Oberfläche war nach dem Aufschmelzen glasartig und wies ein feines Mikrorißnetzwerk auf (siehe Abb. 44). Der Ingot wies nach dem Aufschmelzen sowohl horizontale als auch vertikale Risse auf, die jedoch das Abdampfverhalten nicht beeinträchtigt haben.

Bei der Verdampfung von Aluminiumoxid mit hohen Leistungen wurde in fast regelmäßigen Abständen ein starkes Blubbern und Spritzen der Schmelze beobachtet. Unterhalb der Schmelzbadoberfläche und in der Nähe des Interface Ingot/Schmelze bildeten sich großflächige Gasblasen (siehe Abb. 45). Die Innenseite der Blasen wies eine signifikante kristalline Struktur auf (siehe Abb. 46). Die kristallisierte Schmelze und die Kristalle bestanden aus  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, der Gehalt möglicher Verunreinigungen lag unterhalb der Nachweisgrenze (EDX-Analyse).

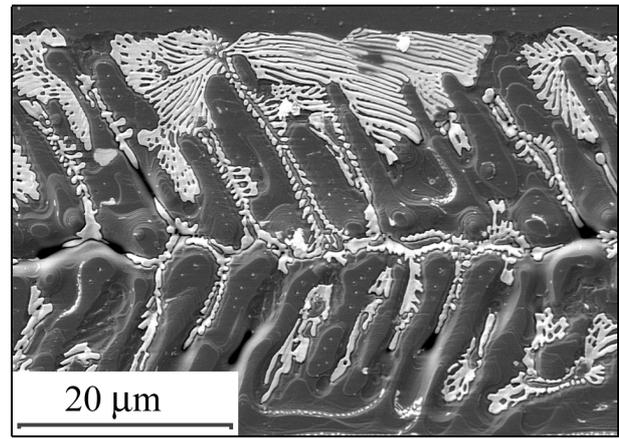
Das Interface zwischen der erstarrten Schmelze und dem restlichen Ingot bildete sich analog zum Zirkonoxid aus. Das verwendete feinere Ausgangspulver bedingte jedoch ein insgesamt dichteres Gefüge unterhalb der Schmelzlinie. Die gleichzeitige Verdampfung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> führte zu Verunreinigungen durch Zirkonoxid auf der Oberfläche des Aluminiumoxid-Ingots. Es bildeten sich primäre  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dendriten mit eutektischen Restschmelzebereichen aus (siehe Abb. 47). Die Aluminiumoxidschmelze scheint bei der Verdampfungstemperatur subjektiv eine geringere Viskosität und eine höhere Oberflächenspannung aufzuweisen als Zirkonoxid, was die Ausbildung großer Blasen unterstützte.

## 5.2 Verdampfung keramischer Materialien

Die Ergebnisse zum Thema der Verdampfung keramischer Materialien werden nachfolgend dargestellt. Schwerpunkt war insbesondere die Verdampfung von Aluminiumoxid. Zu diesem Themenkomplex waren aus der Literatur und im Hause keine Angaben vorhanden. Die simultane Verdampfung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub> ermöglichte die Herstellung von Composite- und gradierten



**Abb. 46:** Oberfläche einer Blase in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ingots



**Abb. 47:** Oberfläche eines verunreinigten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ingots

Schichten. Die Parameter für eine Beschichtung unterschieden sich von der Ingotanalyse, insbesondere beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Prozeßführung der Beschichtung erfolgte mit anderen Parameters als die Ingotevaluation. Die Parameter orientierten sich an der gewünschten Substrattemperatur und den Beschichtungsbedingungen. Die Ergebnisse zu diesem Bereich sind in Kapitel 5.4 detailliert für die Herstellung der HGK-Proben beschrieben.

## 5.2.1 Aluminiumoxidverdampfung

### 5.2.1.1 Allgemeine Aspekte

Aluminiumoxid schmolz und verdampfte bei deutlich geringeren Leistungen als Zirkonoxid. Die Verdampfung mit geringer Leistung erlaubte eine konstante Prozeßführung über einen längeren Zeitraum. Bei einer Absenkung des Leistungsniveaus auf 20 kW und der Verwendung eines kleineren Ingots stellte sich eine Substrattemperatur von rund  $550^\circ\text{C}$  ein. Bei großen Ingots und hoher Leistung stieg die Temperatur kurzfristig bis auf  $960^\circ\text{C}$ . Der Temperaturbereich oberhalb  $775^\circ\text{C}$  war mit der Leistung von 20kW nicht zu erreichen. Die Vergrößerung der Verdampfungsfläche durch zusätzliches Granulat und/oder eine andere Tiegelform steigerte die Substrattemperatur nur marginal. Die Verringerung des Abstandes Ingots/Substrat war aus anlagentechnischen Gründen nicht möglich. Mit geringerem Abstand nimmt die Wahrchein-

Run	Leistung kW	Temperaturen			Druck [mbar]	Schicht- rate [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ]
		Vorheizen [ $^\circ\text{C}$ ]	Beschichtung [ $^\circ\text{C}$ ]	Nachglühen [ $^\circ\text{C}$ ]		
1	35	960	960-980	-	$<1 \cdot 10^{-3}$	60
2	20	1000	800	-	$4.3 \cdot 10^{-3}$	6
3	20	1090	$3 \cdot 1060-800$	$995^\circ\text{C}/5\text{min}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	4.5
4	35	1000	750	-	$1.5 \cdot 10^{-3}$	45
5	20	600	550	-	$4 \cdot 10^{-3}$	2
6	50	740	650	-	$4 \cdot 10^{-3}$	$>70$
C1-C7	40	970	915	-	$7 \cdot 10^{-3}$	5.4

**Tab. 8:** Parameter für verschiedene stehende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und Composite Beschichtungen

lichkeit der Ausbildung von Schichtfehlern, wie z.B. Spritzern auf dem Substrat, zu und wurde deshalb nicht angestrebt. Die erforderliche Steigerung der Elektronenstrahlleistung führte zu einer Verschlechterung des Verdampfungsverhaltens (siehe Kapitel 5.1.2.2). Dieser Effekt konnte durch die Wahl kreisförmiger Elektronenstrahlmuster teilweise kompensiert werden.

### 5.2.1.2 Beschichtungen

Die Beschichtungen wurden nach der Optimierung des Verdampfungsverhaltens zur Analyse der Morphologie- und Phasenausbildung in der ESPRI durchgeführt. Die Prozeßparameter für die durchgeführten unterschiedlichen Beschichtungen (Runs) sind in Tab. 8 zusammengefaßt, wobei alle Beschichtungen stehend erfolgten. Die Beschichtungen unterschieden sich hinsichtlich Leistung, Muster, Beschichtungstemperatur, Druck und resultierender Beschichtungsrate. Die Beschichtungsrate ergab sich aus den verwendeten Prozeßparametern und war nicht unabhängig variierbar.

In Run 1 wurde zur Einstellung hoher Substrattemperaturen mit sehr hoher Leistung beschichtet, wobei Spritzer in Kauf genommen wurden. Andere Versuche wurden mit deutlich geringerer Leistung durchgeführt. Die höhere Leistung in Run 4 wurde durch ein verändertes Muster kompensiert, was zu der geringen Substrattemperatur im Vergleich zu Run 1 führte. Ein erhöhtes Vakuum resultierte in einer deutlich erhöhten Beschichtungsrate bei gleicher Leistung. Bei konstantem Druck sinkt die Rate mit sinkender Leistung (Vergleich Run A5 und A6). Diese Tendenz kann bei der Bedampfung von Zirkonoxid nicht bestätigt werden; hier wird eine genau entgegengesetzte Tendenz beobachtet.

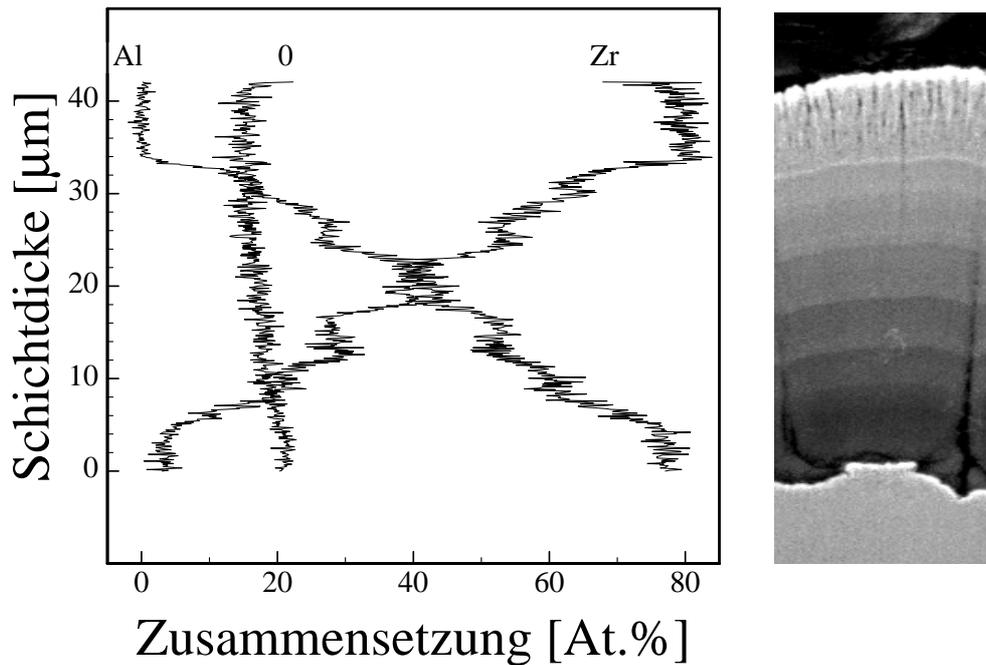
In Run 3 wurde die Probe während der Beschichtung mehrfach in der Vorheizkammer aufgeheizt, mit dem Ziel der Anhebung der Substrattemperatur. Die Abkühlung erfolgte jedoch sehr schnell nach dem Wiedereinfahren in die Kammer, wobei nur eine kurzfristige Temperaturanhebung erzielt werden konnte. Das Zwischenheizen stellte somit keine sinnvolle Möglichkeit zu einer kontrollierten Anhebung der Substrattemperatur dar.

In Run 5 wurde im Gegensatz zu den vorherigen Runs die Abscheidung bei niedrigen Substrattemperaturen angestrebt. Die sich ausbildende Substrattemperatur von rund 550°C war die sich einstellende Gleichgewichtstemperatur zwischen Probenerwärmung und der Abstrahlung in die Kammer. Eine weitere Absenkung der Substrattemperatur war nicht möglich, da ansonsten die Verdampfung zum Erliegen kommt. Eine Substratkühlung ist für EB-PVD-Anlagen nicht bekannt.

In Run 6 wurde mit erhöhter Elektronenstrahlleistung trotz auftretender Spritzer beschichtet. Die mit deutlich höherer Beschichtungsrate abgeschiedene Schicht war weich und haftete nicht oder nur unzureichend. Aufgrund dieser Eigenschaften und der aufgetretenen Spritzer waren Parameter ähnlich Run 6 von keinem technischen Interesse.

### 5.2.2 Simultane Verdampfung von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

Die simultane Verdampfung mit konstanten oder veränderlichen Parametern bei unterschiedlichen Ingotmaterialien war eine spezielle Anwendung der Springstrahltechnologie. Bei den variablen Parametern handelte es sich um Muster und Verweilzeit, die Gesamtleistung und der Fokus blieben konstant auf dem höheren Niveau der Zirkonoxidverdampfung. Vorversuche



**Abb. 48:** Zusammensetzungsverlauf über die Dicke einer gradierten Schicht

zur simultanen Verdampfung haben gezeigt, daß die Verwendung unterschiedlicher Muster für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  von Vorteil war.

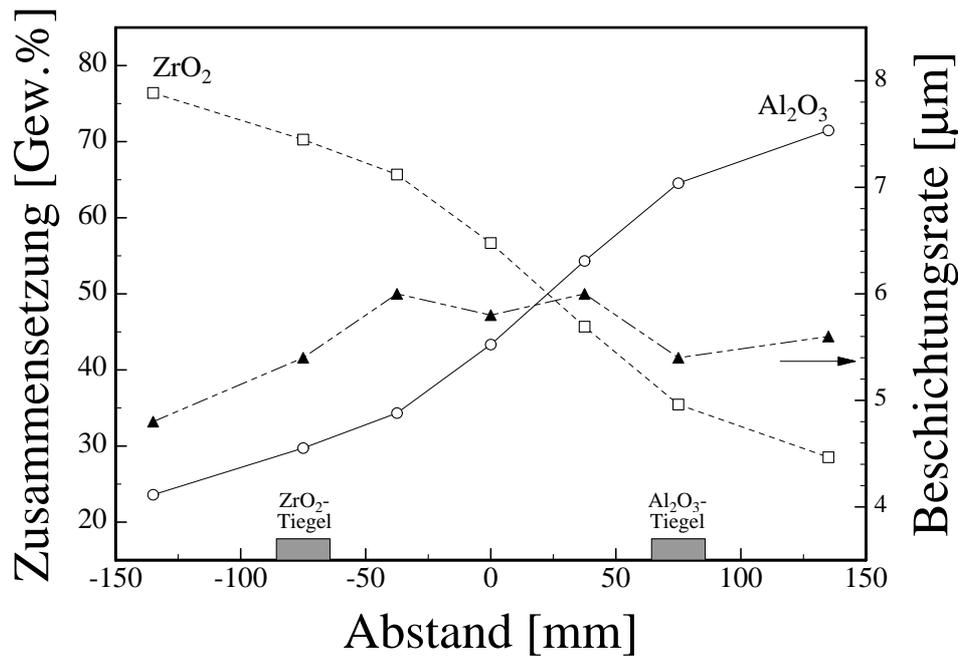
Bei der simultanen Verdampfung zeigte sich bei allen Versuchen beim Verfahren der Proben in die Beschichtungskammer ein deutlicher Substrattemperaturabfall. Dieses wurde ebenfalls bei der Beschichtung mit reinem Aluminiumoxid beobachtet. Je nach Veränderung der Prozeßparameter zum Zirkonoxid hin stieg die Substrattemperatur wieder an. Bei der Verdampfung von Zirkonoxid oder zirkonoxidreichen Composites ließen sich deutlich höhere Substrattemperaturen erreichen als bei der Composite-Verdampfung.

### 5.2.3 Gradierte Schichten

Die gradierten Schichten wurden durch eine Kombination aus Veränderung der Verdampfungsparameter und einer Änderung der Probenposition hergestellt. Dieser Herstellung waren umfangreiche Testversuche vorausgegangen, in denen sowohl der Positionseinfluß als auch die unterschiedlichen Verweilzeitkombinationen des Elektronenstrahlmusters untersucht wurden. Die Schichtraten bestimmten die einzelnen lokalen Verweilzeiten. Die Parameteränderung und das Probenverfahren erfolgten manuell. In Abb. 48 ist beispielhaft der Gradierungsverlauf und die Mikrostruktur einer gradierten Schicht zu sehen.

### 5.2.4 Composite-Schichten

Composite-Schichten wurden bei konstanten Verdampfungsbedingungen aufgebracht. Je nach Verhältnis der Verweilzeiten und der Gesamtleistung bildeten sich die Dampfkeulen in der Beschichtungskammer unterschiedlich aus. Dies führte zu einer Variation der abgeschiedenen Schicht von der Position des Substrates innerhalb der Kammer (siehe Abb. 49). Es hat sich gezeigt, daß sich Schichten über einen weiten Zusammensetzungsbereich abscheiden ließen. Die



**Abb. 49:** Lokale Zusammensetzung bei stehenden Proben nach einer Zweitiegelverdampfung mit konstanten Parametern

Beschichtungsrate zeigte eine lokale Abhängigkeit auf. Der asymmetrische Verlauf deutete auf eine unterschiedliche Dampfkeulenausbildung für die verschiedenen Keramiken hin. Die Zirkonoxidkeule ist breiter geformt als die des Aluminiumoxides. Ein verringerter Kammerdruck führte zu einer schmaleren Ausbildung der Aluminiumoxidkeule.

Die im nachfolgenden untersuchten Composite-Schichten (C1 bis C7) wurden in einem Beschichtungsvorgang hergestellt. Die in Tab. 8 angegebenen Beschichtungsparameter sind Mittelwerte über die Beschichtungsdauer bzw. über das gesamte Zusammensetzungsspektrum. Die Zusammensetzung der untersuchten Composites ist in Tab. 10 aufgeführt.

### 5.3 Morphologie, Phasenausbildung und thermische Stabilität aluminiumoxidhaltiger Schichten

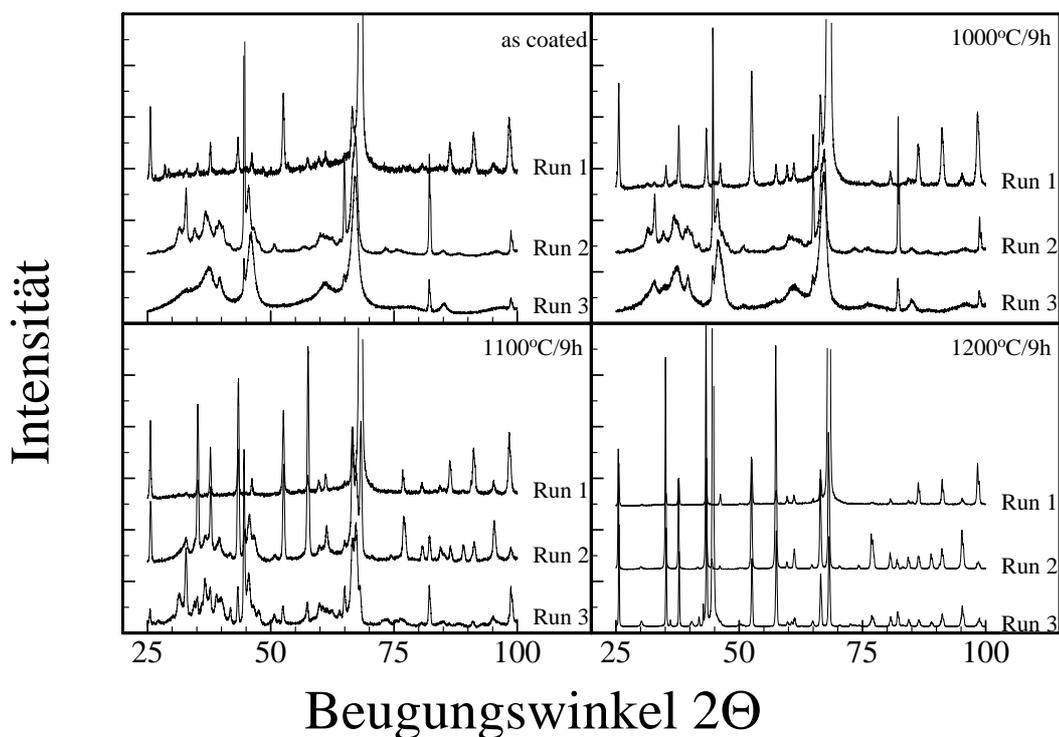
Nachfolgend wurden ausgesuchte diskrete Aluminiumoxide und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Composite-Schichten im Hinblick auf Morphologie, Phasenausbildung und Stabilität untersucht.

#### 5.3.1 Aluminiumoxide

**Röntgenographische Phasenanalyse:** Die Phasenausbildung in Abhängigkeit von der Substrattemperatur während der Abscheidung ist in Tab. 9 aufgeführt. Die Röntgenbeugungsdiagramme für Run 1 bis Run 3 sind in Abb. 50 dargestellt. Aufgrund der ähnlichen Phasenausbildung der Versuche Run 3, Run 4 und Run 6 wurden die Proben aus Run 4 und Run 6 nicht weitergehend untersucht.

Run	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Phasen						
	Ausgangs- zustand	1000°C		1100°C		1200°C	
		1 h	9 h	1 h	9 h	1 h	9 h
1	α	α	α	α	α	α	α
2	δ	δ	α+δ	α+δ	α+δ	α+δ	α+δ
3	θ+δ	θ+δ	θ+δ	θ+δ+α	θ+δ+α	θ+δ+α	θ+α
4	θ+δ	---	---	---	---	---	---
5	amorph	---	---	---	---	---	---
6	θ+δ	---	---	---	---	---	---

**Tab. 9:** Umwandlungsverhalten diskreter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten



**Abb. 50:** Beugungsdiagramme Run 1 bis Run 3

Im Ausgangszustand zeigten die Peaks der Versuche Run 2 bis 5 eine z.T. deutliche Verbreiterung gegenüber den monolithischen Keramiken und Run 1. Mit sinkender Substrattemperatur nahm die Peakverbreiterung zu. Im Run 1 bildete sich direkt  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In Run 2-4 und 6 bildeten sich die metastabilen  $\delta$  bzw.  $\delta+\theta$  Modifikationen aus. In Run 5 wurde im Temperaturbereich um 550°C röntgenamorphes Aluminiumoxid abgeschieden.

Sequentielle thermische Glühbehandlungen in Vakuum an gleichen Proben mit metastabil abgeschiedenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oxiden führten zu Phasenumwandlungen. Die zeitliche Abhängigkeit der Phasenumwandlung für verschiedene Glühtemperaturen ist in Tab. 9 zusammengefasst. Die Phasenausbildung nach 3 Std. Gesamtglühdauer waren identisch mit denen nach 1 Std. und wurde nicht explizit aufgeführt. Das in-situ abgeschiedene  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> war thermisch stabil. Erste Anteile der  $\delta$ -Phase wandelten schon bei niedrigen Temperaturen (1000°C/9h) in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um.

Für Run 3 wurde eine vollständige Umwandlung der  $\delta$ -Phase nach  $1200^{\circ}\text{C}/9\text{h}$  beobachtet, wogegen Run 2 noch Reste der  $\delta$ -Phase aufwies. Die  $\theta$ -Modifikation war thermisch stabiler und lag noch nach  $1200^{\circ}\text{C}/9\text{h}$  vor. Der genaue Ablauf bzw. die Zwischenstufen der Phasenumwandlung und die Anteile der einzelnen umgewandelten Phasen konnte nicht bestimmt werden.

**Morphologie:** Die Ausbildung der Morphologie erwies sich beim Aluminiumoxid als komplex. Das bei niedriger Schichtrate in Run 5 erzeugte amorphe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  war kolumnar wie die Schichten aus Run 2 bis 4 (siehe Abb. 51). Die Form und Ausbildung variierte mit der Substrattemperatur. Für den Run 5 ergab sich eine ähnlich dem Zirkonoxid bekannte Morphologie. Die Form der Kolumnen war dabei eher säulenförmig mit runden, blumenkohlartigen Köpfen und einer gewissen fedrigen Substruktur. Die bei höheren Temperaturen abgeschiedenen Kolumnen waren unregelmäßiger, runder und wiesen stark abgerundete Köpfe auf. Die sequentielle Beschichtung (Run 3) führt zu einer Entartung des kolumnaren Wachstums. Die Kristallite waren wurmartig ausgebildet (siehe Abb. 51). Es zeigten sich deutliche Höhenunterschiede in der Schicht und ein uneinheitliches Gesamtbild.

Bei normalem Druck und einer hohen Elektronenstrahlleistung wurde bei einer hohen Beschichtungsrate  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Run 6 abgeschieden. Die Schicht erwies sich als sehr weich und schlecht haftend. Es bildete sich eine feine faserige Struktur aus (siehe Abb. 51). Die Fasern weisen keinen Zusammenhalt untereinander auf, was die unzureichenden mechanischen Eigenschaften der Schicht begründet. Aus diesem Grund wurde diese Parameterkombination nicht

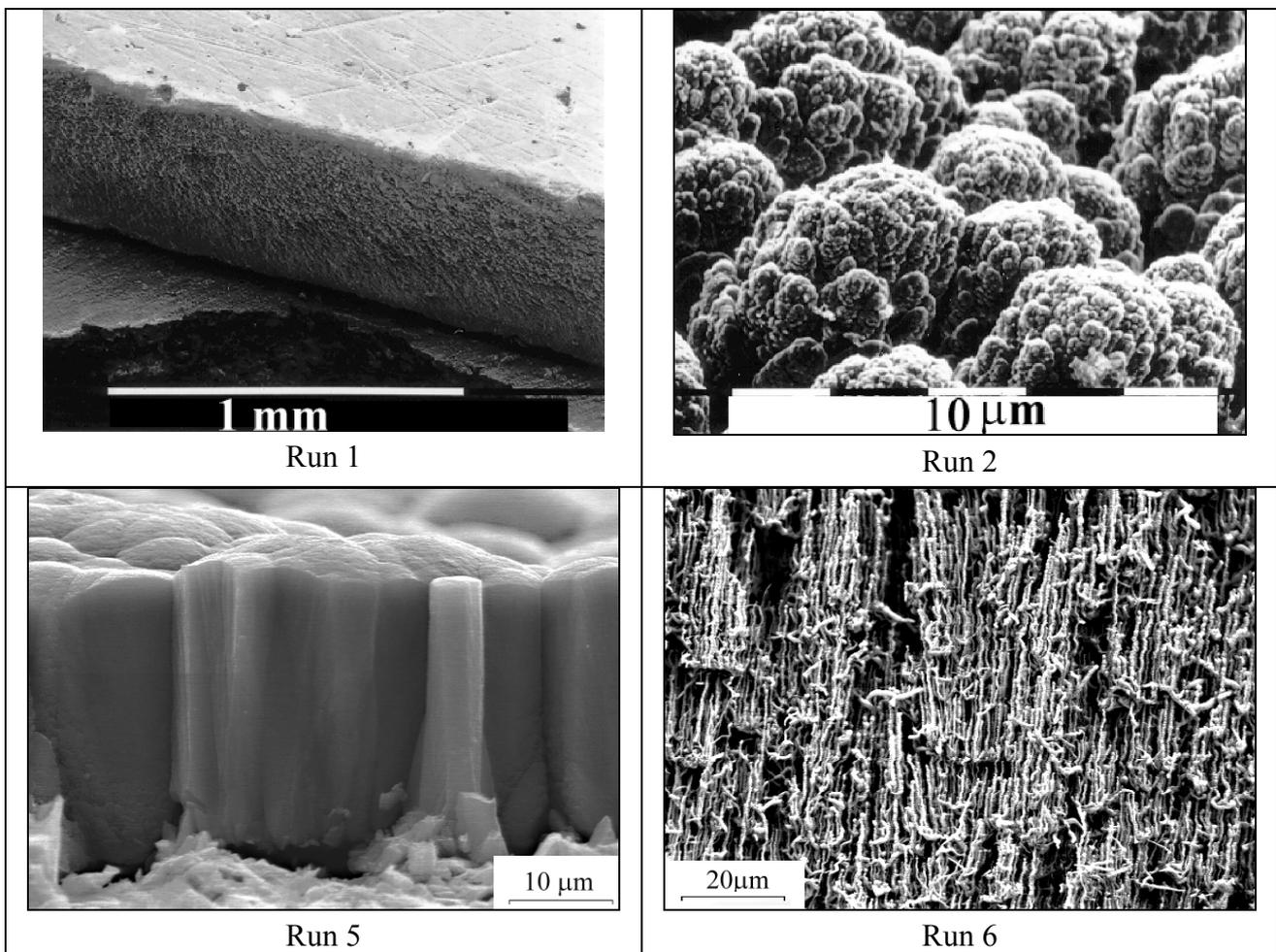


Abb. 51: Morphologie verschiedener Beschichtungsversuche (Ausgangszustand)

weitergehend untersucht. Die in Run 1 abgeschiedene Schicht weist eine ähnliche Struktur auf, jedoch mit deutlich besseren mechanischen Eigenschaften. Die Glühungen bedingten Änderungen in der Morphologie, welche aufgrund der relativ kurzen Zeiten (max. 24h) nicht besonders ausgeprägt sind. Die vorhandene Federstruktur verrundete an den Kanten. Bei den höheren Glühtemperaturen kam es zu einer Segmentierung der Schicht. Beide Phänomene waren eindeutig auf Sintervorgänge zurückzuführen. Für die Schichten aus Run 2 zeigte sich nach der Glühung ein Herauslösen einzelner Kolumnen. Die umgebenden Kolumnen waren kürzer. Es wurde teilweise ein Abplatzen der Schicht vom Stahlsubstrat (Run 2 und Run 1) beobachtet, wobei die Schädigung parallel mit der  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Bildung stattfand.

Aus den durchgeführten Versuchen konnte kein direkter Zusammenhang zwischen Morphologie und Phasenausbildung hergeleitet werden. Wie der Vergleich von Run 1 und Run 4 aufzeigt, hat die Beschichtungsrate bzw. der Kammerdruck einen entscheidenden Einfluß auf die Morphologie bei unterschiedlicher Phasenausbildung. Die anderen Runs lieferten unterschiedliche Ausbildungen einer kolumnaren Struktur.

### 5.3.2 Composite-Schichten

Die Herstellungsparameter und die Zusammensetzung der untersuchten Composite-Schichten sind in Tab. 8 und Tab. 10 spezifiziert.

**Röntgenographische Phasenanalyse:** Die Beugungsdiagramme verschiedener Composite-Schichten sind in Abb. 52 dargestellt. Die Zusammensetzung der Schicht beeinflusste die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung. Mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt nahm diese zu, was sich in der hohen Intensität des Substrat-Peaks deutlich zeigte. Die Phasenzusammensetzung der Composite-Schichten ist in Tab. 10 zusammengefaßt. Die unterschiedlichen metastabilen Oxide sind in der Tabelle unter diesem Begriff zusammengefaßt, da eine exakte Phasenanalyse aufgrund der ausgeprägten Peaküberlagerung nur eingeschränkt möglich war.

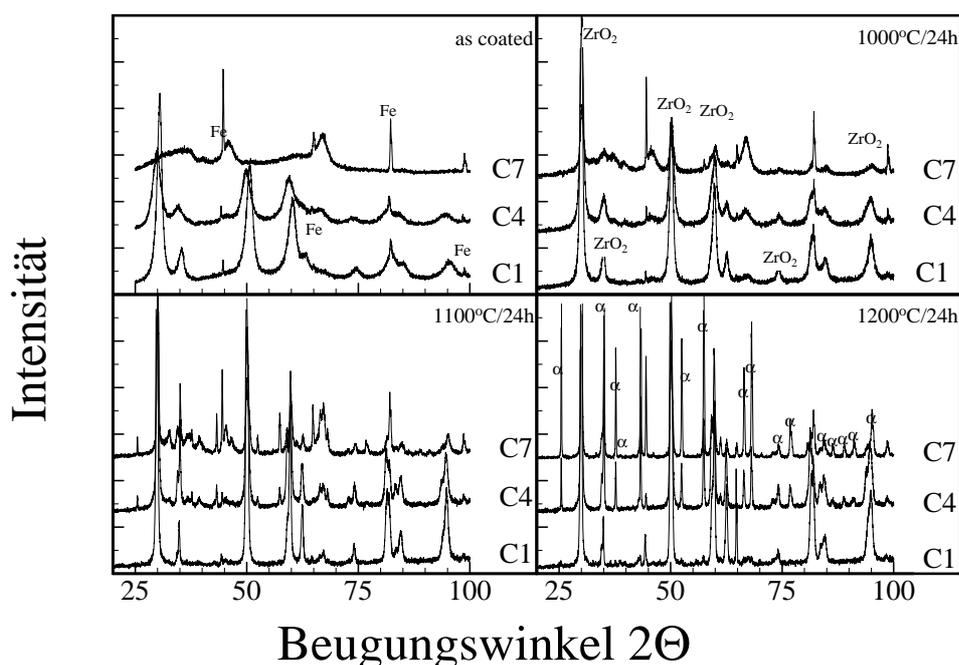


Abb. 52: Beugungsdiagramme thermisch modifizierter  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Composite-Schichten

Für den Herstellungszustand zeigen sich für die Schichten deutlich unterschiedliche Verläufe der Röntgenbeugungsdiagramme (siehe Abb. 52). Bis zur Zusammensetzung der Schicht C6 nimmt mit sinkendem Zirkonoxidgehalt die Intensität der Zirkonoxidpeaks ab, bis er bei C7 nicht mehr vorliegt. Die Peaks zeichnen sich generell durch eine große Halbwertsbreite aus. Die aluminiumoxidreiche Schicht C7 unterscheidet sich nicht von der des reinen Aluminiumoxides. Diskrete Aluminiumoxidreflexe sind nicht erkennbar, d.h. es liegt röntgenamorph vor.

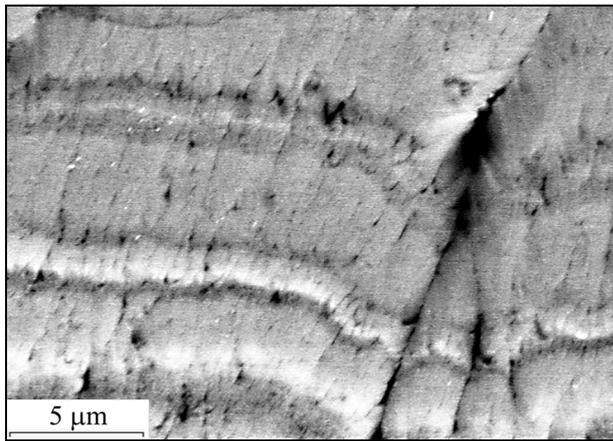
Die Phasenausbildung in Abhängigkeit von der Glühzeit und Glühzeit ist in Tab. 10 zusammengefasst. Die Bildung metastabiler Oxide wurde bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten beobachtet. Es bildete sich nachweislich die  $\delta$ -Modifikation aus. Einige Peaks in den Röntgenbeugungsdiagrammen konnten nicht eindeutig zugeordnet werden, und das Vorhandensein von weiteren Aluminiumoxidphasen konnte im Detail nicht unterschieden werden. Insbesondere bei der Umwandlung des amorphen Aluminiumoxides war die Bildung anderer metastabiler Phasen möglich.

Im Allgemeinen wurde in Abhängigkeit von Glühzeit und Temperatur eine Verringerung der Halbwertsbreiten der Zirkonoxidpeaks beobachtet. Mit steigender Temperatur lief dieser Effekt bei kürzeren Zeiten ab. Vergleichsmessungen mit Schichtsystemen auf einer Nickelsuperlegierung und HVS führte zu einer früheren Ausbildung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dieser Effekt konnte

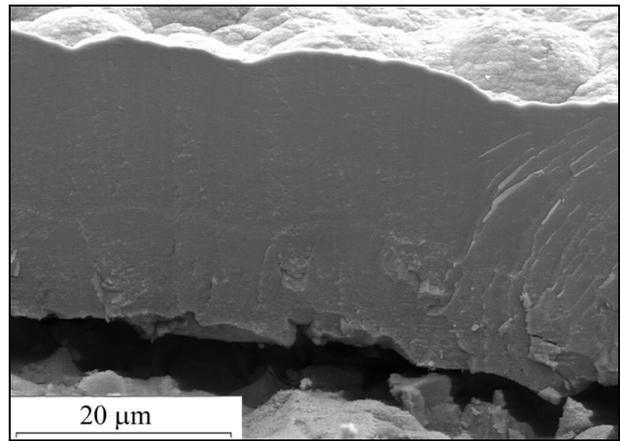
Zusammensetzung		Schichtsysteme						
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	%	24	30	34	43	54	65	71
$\text{ZrO}_2$	%	76	70	66	57	46	35	29

Temp. [°C]	Dauer [h]									
as coated		$\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	-	-	-	-	amorph
		$\text{ZrO}_2$	t	t	t	t	t	t	t	-
1000	3	$\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	-	-	-	-	meta
		$\text{ZrO}_2$	t	t	t	t	t	t	t	t
	9	$\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	meta	meta	meta	meta	meta
		$\text{ZrO}_2$	t	t	t	t	t	t	t	t
	24	$\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	meta	meta	meta	meta	meta
		$\text{ZrO}_2$	t	t	t	t	t	t	t	t
1100	3	$\text{Al}_2\text{O}_3$	meta	meta	meta	meta	meta	meta	meta	meta
		$\text{ZrO}_2$	t	t	t	t	t	t	t	t
	9	$\text{Al}_2\text{O}_3$	meta	meta	meta	meta	$\alpha$ +meta	$\alpha$ +meta	$\alpha$ +meta	$\alpha$ +meta
		$\text{ZrO}_2$	t	t	t	t	t	t	t	t
	24	$\text{Al}_2\text{O}_3$	meta	meta	$\alpha$ +meta					
		$\text{ZrO}_2$	t	t	t	t	t	t	t	t
1200	3	$\text{Al}_2\text{O}_3$	meta	meta	$\alpha$ +meta					
		$\text{ZrO}_2$	t	t	t	t	t	t	t	t
	9	$\text{Al}_2\text{O}_3$	meta	meta	$\alpha$ +meta	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
		$\text{ZrO}_2$	t	t	t	t	t	t	t	t
	24	$\text{Al}_2\text{O}_3$	meta	meta	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
		$\text{ZrO}_2$	t	t	t	t	t	t	t	t

**Tab. 10:** Zusammensetzung und Phasenausbildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Composites (Substrattemperatur = 750°C)



**Abb. 53:** Mikrostruktur C7 (as coated)



**Abb. 54:** Bruchfläche C4 (as coated)

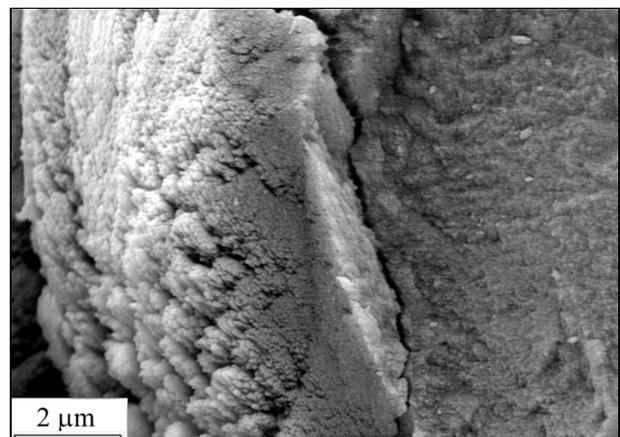
eindeutig auf die HVS-Oxidation zurückgeführt werden und war nicht einer Phasenumwandlung zuzuschreiben. Bei den verwendeten Substraten handelte es sich um aluminiumfreie Legierungen, so daß eine oxidationsbedingte Aluminiumoxidbildung ausgeschlossen werden konnte.

**Morphologie:** Mikrostrukturell wiesen die stehend beschichteten Schichten deutlich Unterschiede zu den Standard-Zirkonoxidschichten auf. In Abb. 53 ist die Mikrostruktur der aluminiumoxidreichen Schicht C7 dargestellt. Deutlich erkennbar sind lokale Zusammensetzungsschwankungen, die unperiodisch auftraten. Diese basierten auf prozeßtechnischen Schwankungen und traten für das gesamte untersuchte Schichtsystem C1 bis C7 auf. Sie waren jedoch für die aluminiumoxidreichen Zusammensetzungen ausgeprägter, da es sich um aluminiumoxidreichere Zonen handelte.

Die Morphologie änderte sich über den untersuchten Zusammensetzungsbereich. Insbesondere die Zusammensetzung C4 wies eine fast dichte Struktur auf (siehe Abb. 54). Der Bruchverlauf lag teilweise zwischen den Kolumnen, aber auch Risse durch Kolumnen sowie horizontale Risse, die die Kolumnen durchtrennten, wurden beobachtet. Ferner lag eine stufenweise Anordnung der horizontalen Risse vor. Die Kolumnenköpfe waren abgerundet, und die Kolumnen selber wiesen teilweise eine Federstruktur auf (siehe Abb. 55).

Die thermische Alterung innerhalb des untersuchten Temperatur-Zeitfeldes führte zu einer geringen Morphologieänderung. Die Federstrukturen versinterten, die Schichten wurden dichter und die kolumnare Struktur war weniger deutlich erkennbar (siehe Abb. 56). Nach 1200°C/9h wurde bei dem Schichtsystem C7 makroskopisch eine deutliche Segmentierung beobachtet. Detaillierte Untersuchungen im REM zeigten für die Systeme C1 und C7 ein Rißnetzwerk auf, während die mittlere Zusammensetzung C4 dicht war.

Mit steigendem Aluminiumoxidgehalt veränderte sich die Oberflächenmorphologie (siehe Abb. 57). Die bei hohen Zirkonoxidgehalten vorhandene kristalline, eckige Struktur verringerte sich und es bildete sich eine abgerundete Struktur aus. Analog dazu änderte sich auch die Struktur im Querschliff.



**Abb. 55:** Federstruktur C1

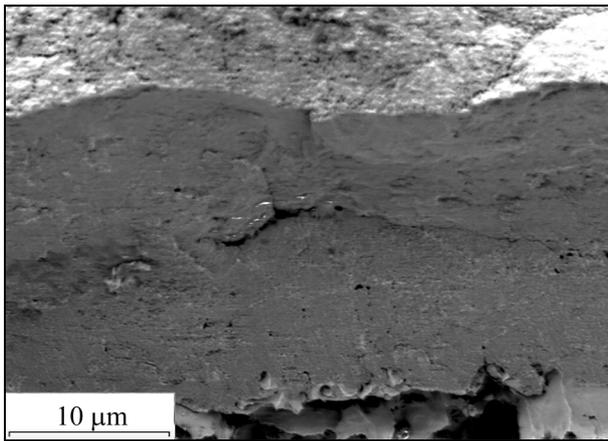


Abb. 56: Bruchfläche C4 1200°C/24h

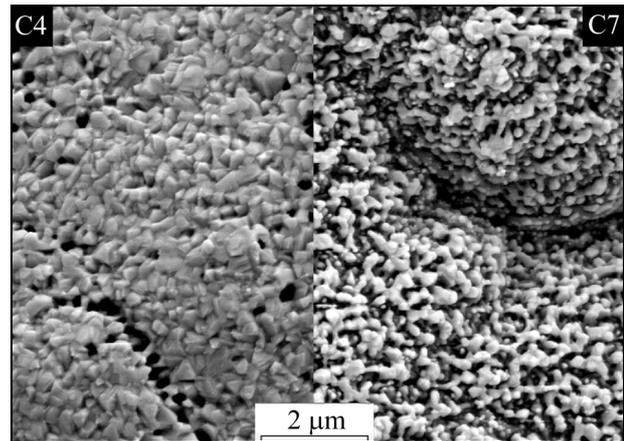


Abb. 57: Vergleich Oberfläche C4/C7

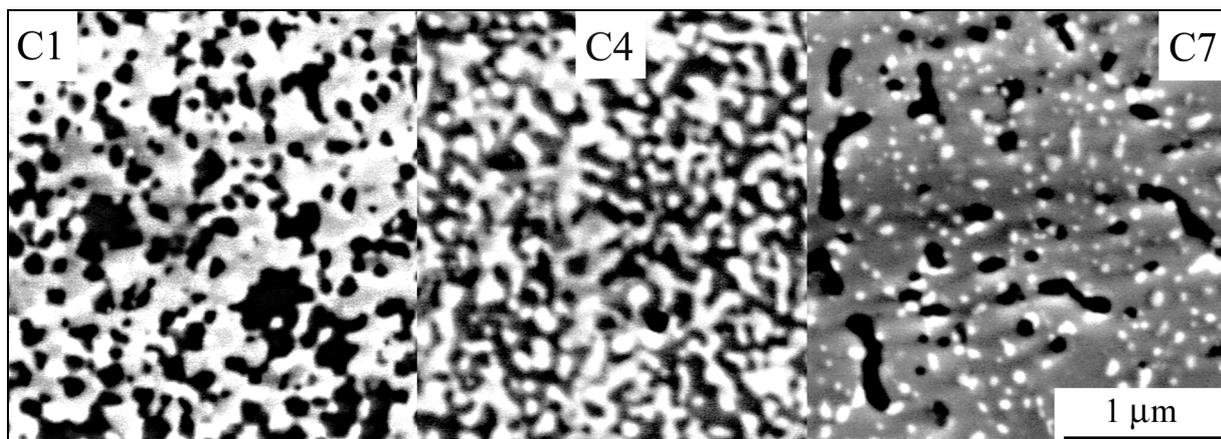


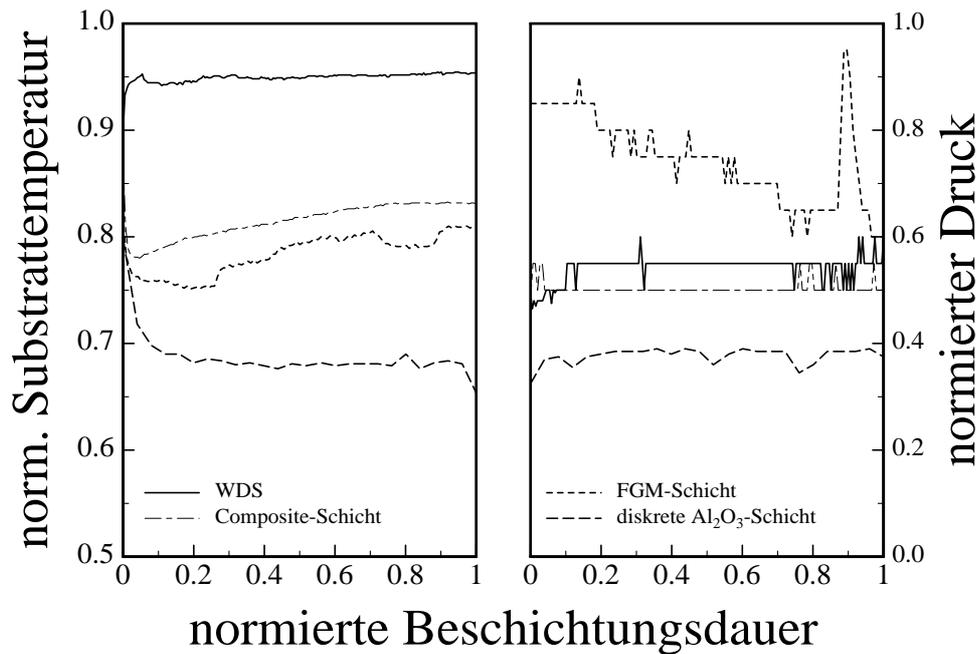
Abb. 58: Mikrostruktur C1, C4 und C7 nach 1200°C/24h

Die Phasen und die Poren rundeten sich ab, insbesondere bei der Zusammensetzung C7 (siehe Abb. 58). Die teilweise nach der Herstellung vorhandenen Konzentrationsunterschiede haben sich zu einem gewissen Grade ausgeglichen und waren nicht mehr so ausgeprägt vorhanden.

#### 5.4 Beschichtung der Heißgaskorrosionsproben für die Thermozyklierung

Die Beschichtung der zylindrischen Heißgaskorrosionsproben (HGK-Proben) erfolgte im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen rotierend. Die Beschichtungsparameter beeinflussen die thermozyklische Lebensdauer. Zwei wichtige Prozeßparameter sind in Abb. 59 als Funktion der normierten Beschichtungsdauer zusammengestellt. Die normierte Beschichtungsdauer ermöglicht den Vergleich verschiedener Beschichtungen; so variiert die Beschichtungsdauer von 4 min (diskrete  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht) bis zu 35 min (WDS). Die Beschichtungsdauer ergibt sich aus der gewünschten Schichtdicke, der lokalen Aufdampftrate und dem Korrekturfaktor für die Rotation. Die WDS-Systeme 2-4 bestehen aus mehreren Schichten. Diese wurden nacheinander durchgeführt mit den entsprechenden Zwischenglühungen (siehe Abb. 33)

Die Beschichtung mit **Zirkonoxid** erfolgte unter Verwendung der Standardparameter. Die Substrattemperatur war nahezu konstant über die Beschichtungsdauer, wobei nur ein geringer Temperaturabfall beim Verfahren der Proben vom Heizer in die Kammer beobachtet wurden (siehe Abb. 59). Der Druck variierte während der Beschichtung nur minimal.



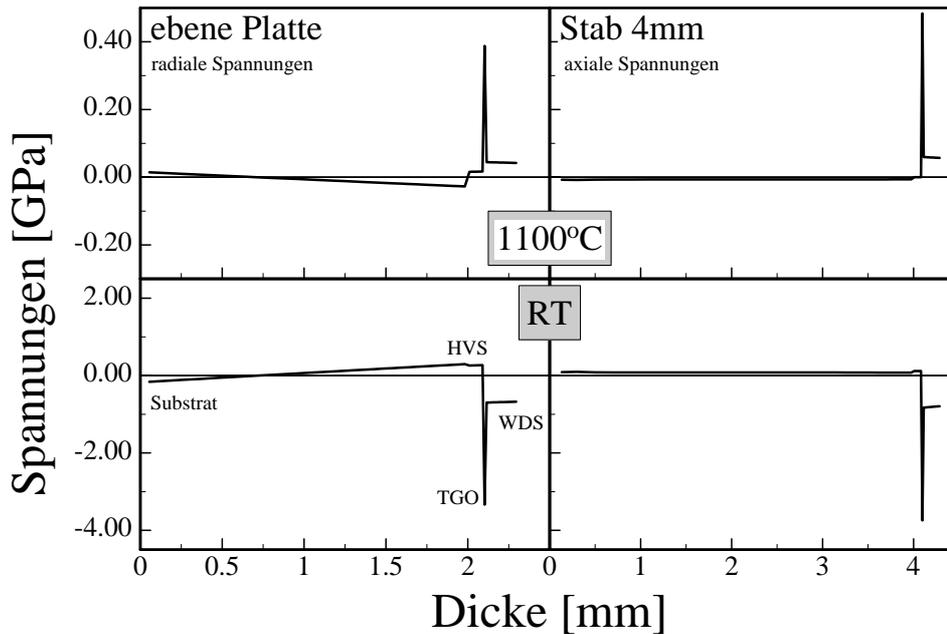
**Abb. 59:** Beschichtungsparameter für die HGK-Probenherstellung

Bei der Verdampfung von **Aluminiumoxid** wurden die Proben bei rund 1100°C vorgeheizt. Beim Verfahren in die Beschichtungskammer erfolgte ein deutlicher anfänglicher Temperaturabfall, und eine anschließende Nivellierung auf niedrigem Niveau wurde beobachtet (siehe Abb. 59). Die Gleichgewichtstemperatur lag im betrachteten Fall bei rund 750°C. Der Beschichtungsdruck war auf geringem Niveau weitgehend konstant.

Bei der Herstellung der **Composite- und gradierten Schichten** stieg die Substrattemperatur nach dem anfänglichen Abfall wieder an. Der Abfall war für die gradierte Schicht stärker als für die Composite-Schicht (siehe Abb. 59). Während bei der Composite-Schicht ein quasi konstanter Druck vorlag, führten die Parameteränderungen bei der gradierten Schicht zu einem unstetigen und schwankenden Verlauf. Der Gradierungsverlauf war annähernd linear über die Schichtdicke. Die integrale Zusammensetzung der Composite-Schicht betrug 50 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 50 Gew.% ZrO<sub>2</sub>.

### 5.5 Spannungen im Standardschichtsystem

Nachfolgend werden die Berechnungsergebnisse zu den verschiedenen Lastfällen bei Standardschichtsystemen dargestellt. Der Einfluß von Geometrie, Schichtaufbau und Materialkennwerten wurde, basierend auf systematischen Berechnungen, analysiert. Das Verständnis des Spannungszustandes in konventionellen Schichtsystemen bildet die Grundlage der Versagensanalyse. Das Design gradiertter Schichtsysteme basiert ebenfalls auf den hier dargelegten Ergebnissen.



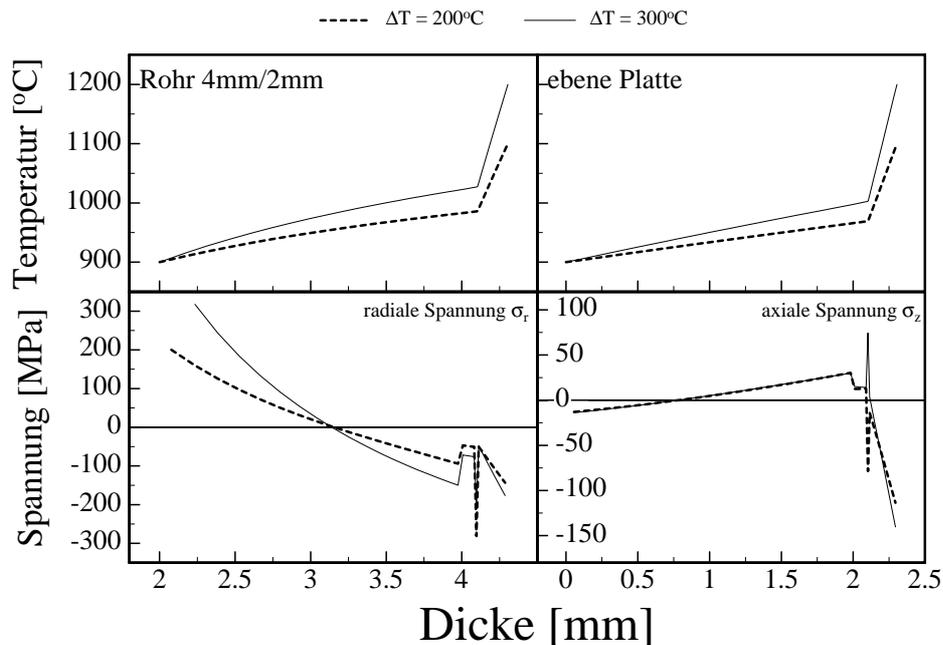
**Abb. 60:** Prinzipieller Spannungsverlauf in WDS-Systemen für verschiedene Geometrien bei isothermer Belastung

### 5.5.1 Spannungen im isothermen Temperaturfeld (Lastfall 1+2)

Der Lastfall 1 entsprach einer isothermen Temperatur in Höhe der Raumtemperatur (RT). Diese Ergebnisse konnten mit denen der isothermen Temperatur von 1100°C (Lastfall 2) zusammengefasst werden. Der sich ausbildende Spannungszustand war analog; die Vorzeichen waren abhängig von der betrachteten Temperaturdifferenz. Für die Betrachtung des Lastfalls 1 war die Verwendung von temperaturabhängigen Materialkennwerten nicht erforderlich, da hier auf die Referenztemperatur abgekühlt wurde. Das Erwärmen von 1000 auf 1100°C erforderte die Verwendung temperaturabhängiger Materialkennwerte und die Berücksichtigung des spannungsfreien Zustandes bei 1000°C.

Die wichtigsten Spannungen entlang der Mittenachse bzw. des Radius für die isotherme Temperaturänderung sind in Abb. 60 zusammengefasst. Nach der Abkühlung lagen die keramischen Schichten unter Druckspannungen; bei einer isothermen Erwärmung auf 1100°C unter Zugspannungen. Die Berechnungen stimmten mit Abschätzungen anhand Gl. 2 überein.

Die Berechnungen zeigten auf, dass für die Scheibe mit axialem Schichtaufbau die Schubspannungskomponenten  $\tau_{r\theta}$  und  $\tau_{\theta z}$  gleich Null waren. Die Beträge der axialen Normalspannungen  $\sigma_z$  sowie der Schubspannungskomponente  $\tau_{rz}$  waren gering und konnten vernachlässigt werden. Die beiden in der Ebene liegenden Spannungskomponenten  $\sigma_r$  und  $\sigma_\theta$  stimmen fast überein, was einem annähernd bi-axialen Spannungszustand entspricht. Für den Stab bzw. das Rohr mit radialem Schichtaufbau können die radialen Spannungen  $\sigma_r$  sowie sämtliche Schubspannungskomponenten vernachlässigt werden. Die axialen Spannungen entsprechen den Umfangsspannungen. Der Vergleich der beiden Geometrien zeigt keinen grundlegenden Unterschied im Spannungsverlauf auf. Die Betrachtung isothermer Lastfälle kann somit prinzipiell an einer der beiden Geometrien erfolgen.



**Abb. 61:** Spannungen und Temperaturverteilung unterschiedlicher Geometrien in verschiedenen Temperaturgradienten (Lastfall 3)

### 5.5.2 Spannungen im Temperaturgradienten (Lastfall 3)

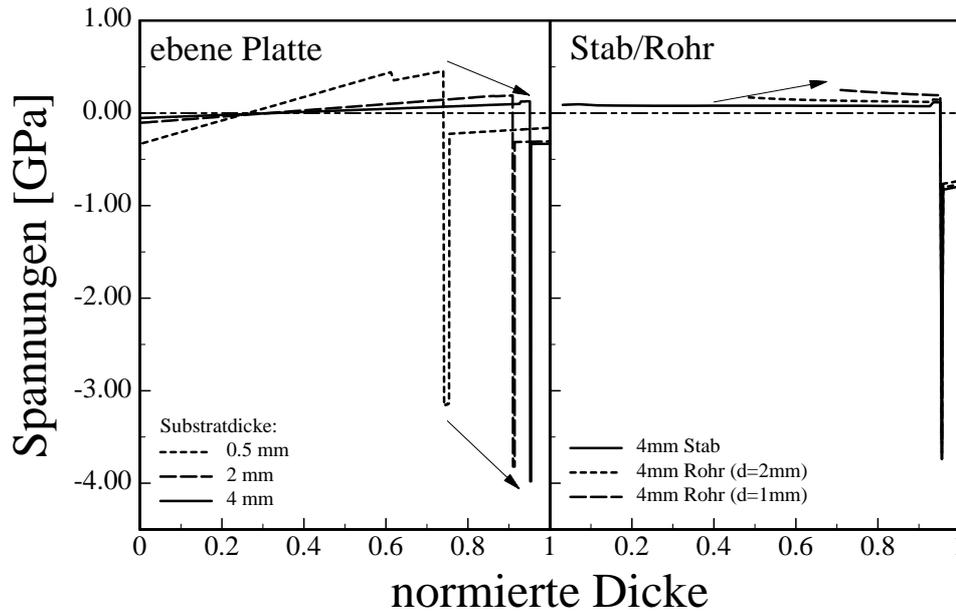
Die Betrachtung der Spannungen im Temperaturgradienten erfolgte unter Verwendung temperaturabhängiger Materialkennwerte sowohl für den thermischen als auch für den mechanischen Solver. Weiterhin mußte in den Berechnungen die von RT verschiedene Referenztemperatur berücksichtigt werden. Unter Vernachlässigung dieser Aspekte ergaben sich deutliche Abweichungen zu den dargestellten Berechnungen.

Die Ergebnisse für zwei verschiedene Temperaturgradienten ( $\Delta T_1=200^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T_2=300^\circ\text{C}$ ) sind in Abb. 61 zusammengefaßt. Der Wärmestrom durch die Platte war konstant, beim Rohr nahm er mit abnehmenden Radius zu, wodurch sich ein nicht linearer Temperaturverlauf ergab. Beide Temperaturgradienten wiesen für die keramischen Schichten Druckspannungen auf, deren Höhe jedoch geometrieabhängig war. Eine größere Temperaturdifferenz über die Schichtdicke bedingte einen größeren Temperaturgradienten und resultierte in einer Erhöhung der TGO-Temperatur sowie einer deutlichen Änderung des Spannungszustands für die ebene Platte. Dies war bedingt durch die Erhöhung der TGO-Temperatur oberhalb der angenommenen Referenztemperatur, wodurch Zugspannungen entstanden.

Der Vergleich des Spannungsverlaufes des Lastfalls 2 zu den isothermen Belastungen zeigte deutliche Unterschiede in Verlauf und Betrag auf. In Analogie zum vorherigen Lastfall können die Scherspannungen und die Spannungskomponente in Schichtaufbauichtung vernachlässigt werden.

### 5.5.3 Geometrie und Constrain – Einflüsse

Die Geometrie, der Schichtaufbau und die Ausdehnungsmöglichkeiten (Constrain) sind aufgrund der technischen Anwendung vorgegeben und können nur eingeschränkt variiert werden. Die nachfolgenden Berechnungen zum Geometrieinfluß waren rein linear elastisch und



**Abb. 62:** Spannungsverlauf in verschiedenen Geometrien

betrachteten den Lastfall 1. Die Abhängigkeit des Wärmestroms von der Geometrie führt zu nicht vergleichbaren Rahmenbedingungen, und deshalb war die Betrachtung des Lastfalls 3 nicht sinnvoll. Die einzelnen Einflüsse werden nachfolgend diskutiert und sind in Abb. 62 zusammengefaßt.

**Substrat:** Bei der ebenen Platte ergaben sich Unterschiede bei unterschiedlicher Substratdicke durch eine Spannungsrelaxation mittels Biegung. Mit steigender Dicke verringerte sich dieser Relaxationseffekt, und der Spannungsverlauf näherte sich dem des fixierten Substrates an. Die Fixierung erlaubte keine Verschiebung der Knotenpunkte der Unterkante des Substrates in Dickenrichtung (Festlager). Mit steigender Substratdicke nehmen die Druckspannungen in der Keramik zu. Der Einfluß der Dicke und des Radius waren im untersuchten Variationsbereich für Rohr/Stab von geringerer Bedeutung.

**HVS und TGO:** Die Dicken dieser beiden Schichten hatten im technisch interessanten Variationsbereich nur einen geringen Einfluß auf den Spannungszustand in der Schicht selber und den des Schichtsystems.

**WDS:** Die WDS war die dickste der drei Schichten und hatte damit einen dominierenden Charakter. Mit steigender Schichtdicke stiegen die Spannungen in der HVS an, die Druckspannungen im TGO und der WDS verringerten sich.

**Constrains:** Constrains sind Reduzierungen der Modellfreiheitsgrade. Das Unterbinden der Biegung für die Scheibengeometrie entsprach dem Spannungszustand auf einem unendlich dicken Substrat. Eine Dehnungsbehinderung normal zum Schichtaufbau wurde für beide Geometrien nicht untersucht, da sie technisch nicht relevant ist. Bei der Betrachtung der zylindrischen Geometrie ergab sich für eine Dehnungsbehinderung in axialer Richtung eine z.T. deutliche Variation im Spannungszustand. Maßgebend für die Art der Modifikation war die Wahl der Fixierungstemperatur. Bei einer Fixierung auf erhöhter Temperatur ergab sich nach der Abkühlung eine deutliche Erhöhung der axialen Spannungen. Alle anderen Spannungen wurden im Vergleich dazu nur gering verändert, insbesondere die Schubspannungskomponenten.

Dementsprechend verkleinerten sich die axialen Spannungen, wenn eine Fixierung bei RT erfolgte und das Schichtsystem anschließend aufgeheizt wurde. Diese einseitige Änderung des Spannungszustandes kann den Versagensmechanismus grundlegend ändern. Hohe axiale Spannungen würden zu Zugspannungen in den keramischen Schichten führen und damit zu einer Ribbildung in der Schicht. Analoge Überlegungen lassen sich auch für die Scheibengeometrie anstellen.

#### 5.5.4 Werkstoffeinfluß

Am Beispiel der Abkühlung von der Herstellungstemperatur (Lastfall 1) für eine ebene Scheibe wurden systematische Werkstoffkennwertmodifikationen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. 11 und Tab. 12 zusammengefaßt sind. Für den Fall des isothermen Einsatzes oberhalb der Referenztemperatur können die Änderungen der Werkstoffeigenschaften durch eine Umkehr der Spannungsänderung ebenfalls aus der nachfolgenden Tabelle abgeschätzt werden. Eine Abschätzung für den Temperaturgradienten ist nicht möglich.

Die Eigenschaften realer technischer Werkstoffe können jedoch nicht beliebig kombiniert werden, sondern sind materialabhängig miteinander kombiniert. Die Auswirkungen der sich überlagernden Tendenzen müssen berechnet werden. Ein alternatives Substrat für den Einsatz in der Flugturbine ist die einkristalline Nickelsuperlegierung CMSX4. Die Eigenschaften waren stark anisotrop und betragen in der kriechfestesten <100>-Richtung : E-Modul=130 GPa,

Parameter		Spannung			
		Substrat	HVS	TGO	WDS
E-Modul (Substrat)	↑	↑	↓↓	↓↓	↓↓
	↓	↓	↑↑	↑↑	↑↑
E-Modul (HVS)	↑	↓	↑↑	↓	↓
	↓	↑	↓↓	↑	↑
E-Modul (TGO)	↑	+ -	+ -	↑↑	+ -
	↓	+ -	+ -	↓↓	+ -
E-Modul (WDS)	↑	↑	↑	↑	↓
	↓	↓	↓	↓	↑

**Tab. 11:** Einfluß des E-Moduls auf den Spannungszustand des Standardsystems mit IN100 als Substrat

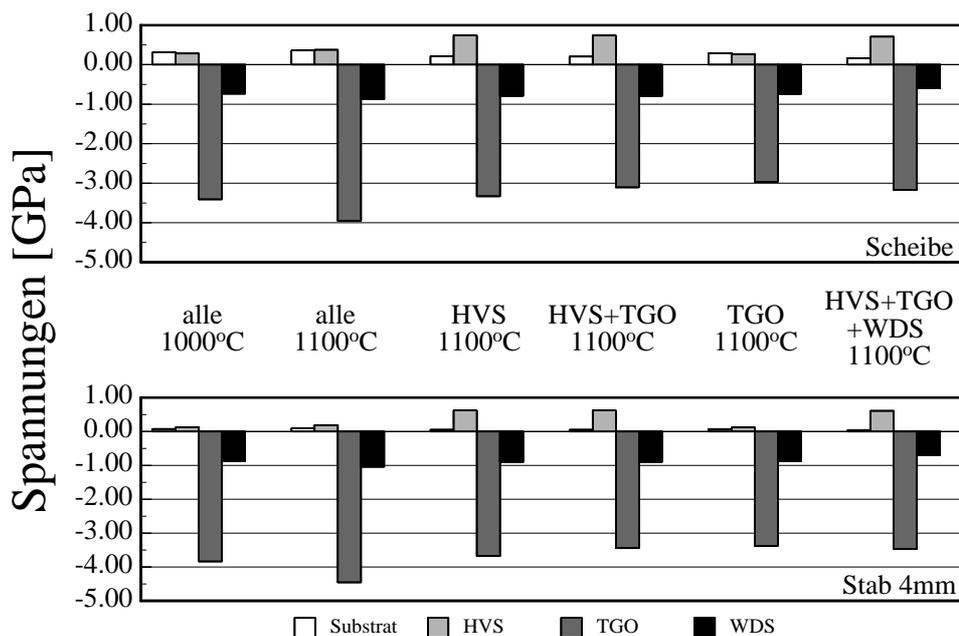
Parameter		Spannung			
		Substrat	HVS	TGO	WDS
$\alpha$ (Substrat)	↑	↑	↓↓	↓↓	↓↓
	↓	↓	↑↑	↑↑	↑↑
$\alpha$ (HVS)	↑	↓	↑↑	↓	↓
	↓	↑	↓↓	↑	↑
$\alpha$ (TGO)	↑	+ -	+ -	↑↑	+ -
	↓	+ -	+ -	↓↓	+ -
$\alpha$ (WDS)	↑	↑	↑	↑	↓
	↓	↓	↓	↓	↑

**Tab. 12:** Einfluß der thermischen Dehnung auf den Spannungszustand des Standardsystems mit IN100 als Substrat

$\alpha(RT-1000^\circ\text{C}) = 14.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Die Auswirkungen des alternativen Substrates beeinflussten die Spannungen deutlich durch die gleichzeitige Absenkung des E-Moduls und die Anhebung der thermischen Dehnung. Die Spannungen im TGO und der WDS verringerten sich deutlich, z.B. von 3500 MPa auf 2500 MPa im TGO. Im Gegenzug verdoppeln sich die Spannungen in der HVS. Unter diesen Gesichtspunkten ist die Verwendung dieses Substrates von Vorteil.

### 5.5.5 Elasto-plastische Effekte

In den vorangegangenen Berechnungen wurden rein linear elastische Ansätze gemacht. Eine erweiterte Betrachtung berücksichtigte die Auswirkungen einer vollständigen Relaxation bei  $1100^\circ\text{C}$  nach dem Abkühlen. In den linear elastischen Berechnungen unterschieden sich die Spannungen nach dem Abkühlen, solange mit einer gleichen Referenztemperatur gerechnet wurde. Die Variation der Referenztemperatur (spannungsfreier Zustand) simuliert eine vollständige Relaxation einer oder mehrerer Schichten (siehe Abb. 63). Die Ausgangssituation war mit einer spannungsfreien Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  berechnet worden und entsprach den durchgeführten linear elastischen Berechnungen. Die vollständige Relaxation aller Schichten bei  $1100^\circ\text{C}$  führte zu insgesamt erhöhten Spannungen nach dem Abkühlen. Das spannungsfreie TGO-Wachstum bei  $1100^\circ\text{C}$  änderte die gemachten Randbedingungen. Weiterhin konnte angenommen werden, daß durch Kriechen die Spannungen in der HVS relaxierten und ein spannungsfreier Zustand erreicht wurde. Die Auswirkungen dieser Relaxationseffekte sind in Abb. 63 dargestellt und zeigten keinen Geometrieeinfluß auf. Die Relaxation einer einzelnen Schicht bei einer erhöhten Temperatur führte zu einer Spannungserhöhung nach dem Abkühlen in derselben. Im Falle der Relaxation des TGOs und der WDS verringern sich die entsprechenden Druckspannungen. Die Auswirkungen auf die Spannungen im Substrat waren gering. Die einzelnen Relaxationseffekte beeinflussten sich gegenseitig nur in einem geringen Umfang.



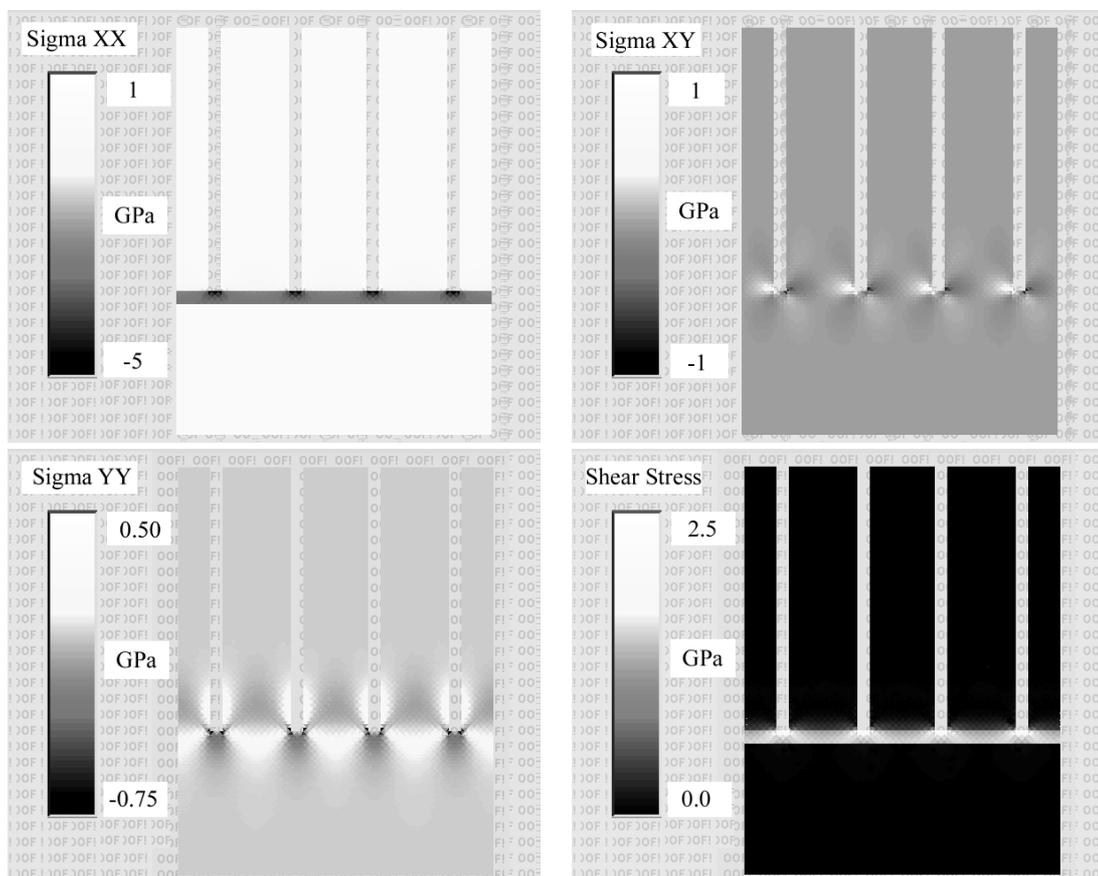
**Abb. 63:** Auswirkung veränderter Referenztemperaturen auf den Spannungszustand in einer ebenen Platte nach der Abkühlung von  $1100^\circ\text{C}$

### 5.5.6 Mikromechanische Modellierung

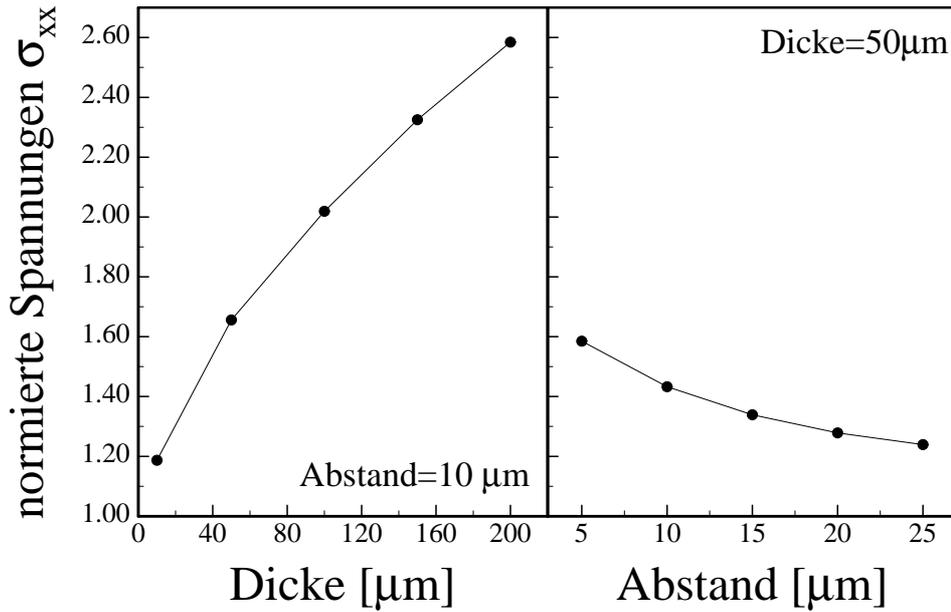
Die mikromechanische Modellierung betrachtet die WDS nicht als homogene sondern als kolumnare Struktur. Hierdurch können die Materialeigenschaften von gesintertem Zirkonoxid verwendet werden, die Berücksichtigung der Mikrostruktur in den Materialkennwerten ist nicht notwendig.

Die nachfolgenden Berechnungen bezogen sich ausschließlich auf den Lastfall 1. Aufgrund der Diskontinuitäten zwischen den Kolumnen entstand eine komplexere Spannungsverteilung, wobei die Schub- und Scherspannungskomponenten nicht mehr vernachlässigt werden konnten. Die prinzipielle Verteilung für eine kolumnare Struktur ist in Abb. 64 dargestellt. In den interkolumnaren Zwischenräumen entstehen im TGO hohe Druckspannungen und darüber hinaus bildete sich ein Spannungsgradient.

Der Einfluß von Geometrievariationen des Stengeldurchmessers und Kolumnenabstands ist in Abb. 65 dargestellt. Die Spannungen wurden auf den Betrag der diskreten Schicht normiert. Es zeigte sich für alle Kombinationen eine Erhöhung der Maximalspannung im TGO gegenüber der Betrachtung der diskreten Schichten. Bei gleicher Kolumnendicke verringerten sich mit zunehmendem Kolumnenabstand die Maximalspannungen im TGO. Bei konstantem Kolumnenabstand nahmen diese Spannungen mit zunehmender Kolumnendicke zu.

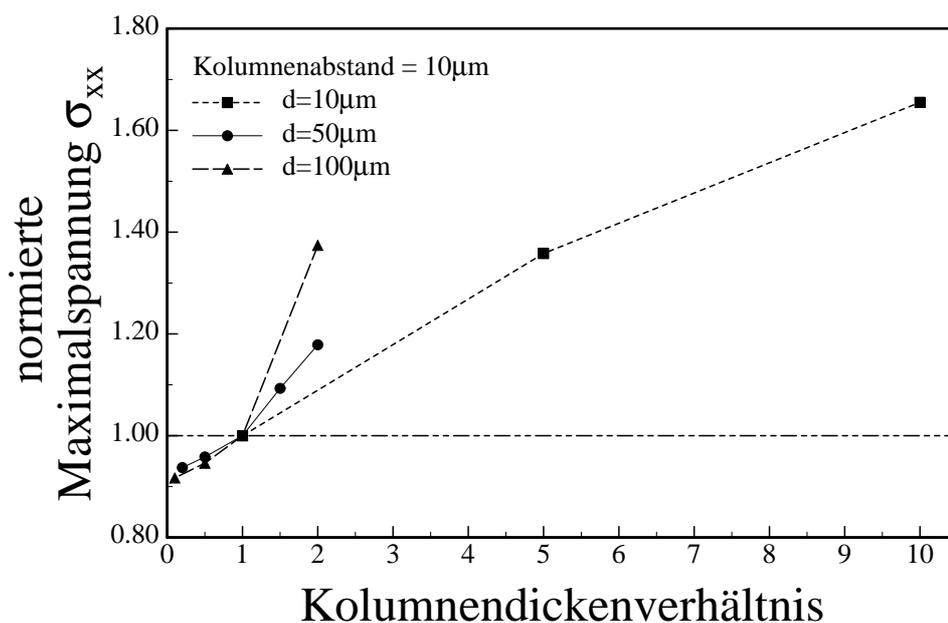


**Abb. 64:** Spannungsverteilung bei kolumnarer WDS-Struktur in GPa  
(Kolumnendicke = 50  $\mu\text{m}$ , Kolumnenabstand = 10  $\mu\text{m}$ )



**Abb. 65:** Einfluß von Geometrievariationen der kolumnaren Mikrostruktur auf die maximale Spannung im TGO (normiert auf die Spannung der dichten, diskreten Schicht)

In vorherigen Fall wurden gleichmäßige Kolumnen betrachtet. Bei realen Schichten wurden jedoch auch unterschiedliche Kolumnenausbildungen beobachtet. Die Auswirkung der Kombination unterschiedlicher Kolumnendurchmesser ist in Abb. 66 dargestellt. Das Kolumnendickenverhältnis ist definiert als der Quotient aus Referenzkolumnendicke zu der Dicke der variierten Kolumne. Die berechneten Spannungen wurden normiert auf den Betrag des Kolumnendickenverhältnisses gleich eins, d.h. homogene Kolumnendicke. Die Schicht bestand jeweils



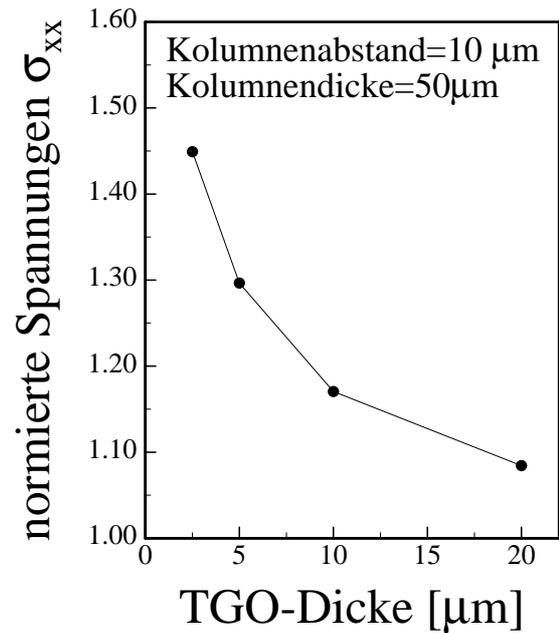
**Abb. 66:** Einfluß der Kombination unterschiedlicher Kolumnendurchmesser auf die normierte Maximalspannung im TGO

abwechselnd aus Kolumnen der beiden betrachteten Durchmesser. Mit steigendem Verhältnis der Kolumnendicke nehmen die maximalen Spannungen im TGO am Fuß der Kolumne zu, wobei sich jedoch für jeden Kolumnendurchmesser ein anderer Steigungsverlauf ergibt. Der Verlauf wurde mit abnehmender Dicke der Bezugskolumne flacher. Generell läßt sich feststellen, daß die Kombination von Kolumnen unterschiedlicher Durchmesser die maximale TGO-Spannung deutlich erhöhte.

Im Gegensatz zu der makroskopischen Ansatz (siehe Kapitel 5.5.1) ergibt sich bei der mikromechanischen Modellbetrachtung eine Abhängigkeit der Spannungen von der TGO-Dicke, die in Abb. 67 dargestellt ist. Die Ergebnisse wurden auf die TGO-Spannungen einer diskreten Schicht normiert und mit konstanter Elementgröße berechnet. Die Berechnungen wiesen mit zunehmender Schichtdicke eine Verringerung des maximalen Spannungsbetrages im TGO auf.

Die Berücksichtigung eines interkolumnaren Kontaktes wurde modelliert über die Verwendung isotroper Elemente im oberen 2/3 des Zwischenraumes der Kolumnen. Es zeigte sich kein Einfluß des E-Moduls der „Kontakt-Elemente“ auf die Maximalspannungen im TGO. Selbst eine dichte Zirkonoxiddeckschicht beeinflusste den Spannungszustand im TGO nicht. Der Abstand war ausreichend groß, um eine Wechselwirkung der sich ausbildenden Spannungsfelder nicht zuzulassen. An den Kontaktstellen zwischen den Kontakt-Elementen und den Kolumnen bildeten sich in Analogie zum TGO Spannungssingularitäten aus. Mit steigendem E-Modul der „Kontaktelemente“ stieg der Druckspannungszustand in der Schicht jedoch selber an.

Der verwendete Solver (OOF) bietet auch die Möglichkeit der Betrachtung von Reißbildung und Wachstum. Das Versagenskriterium ist hierbei die Energieminimierung durch die Schaffung neuer Oberflächen und die Verringerung der elastisch gespeicherten Energie im System. Diese Berechnungen erfolgten anhand eines Griffith-Kriterium für das TGO. Die Berechnungen wurden iterativ mit einer Schrittweite von 100°C Abkühlung ausgehend von 1000°C berechnet. Nach der Berechnung des Spannungszustandes wurde in einem separaten Schritt das Versagen überprüft. Beim Auftreten des Versagens wurden die Berechnungen zur Reißausbildung iterativ bis zum Erreichen eines stabilen Risses wiederholt. Erst dann konnte ein weiterer Abkühlungsschritt erfolgen. Bei dem aus der Literatur bekannten Wert für die Oberflächenenergie von 12J/m<sup>2</sup> zeigte sich nach dem Abkühlen keine Reißbildung. Bei einer Verringerung der Oberflächenenergie wurde sofort eine totale Reißbildung beobachtet. Die iterativen Berechnungen zeigten ein instabiles Reißwachstum nach dem ersten Auftreten eines Risses auf. Das TGO löste sich vollständig ab, wobei die Risse an den Ecken der Kolumnen starteten.



**Abb. 67.** Einfluß der TGO-Dicke auf die Spannungen im TGO

## 5.6 Design gradierter WDS-Systeme

Basierend auf der vorhergehenden Betrachtung des Spannungszustandes des diskreten Schichtsystems kann das Design der gradierten Schicht erfolgen. Das Design ist integraler Bestandteil des FGM-Konzepts. Aufgrund der vorhergehenden Berechnungen wurde die maximale Hauptspannung  $\sigma_{xx}$  bzw.  $\sigma_r$  als Hauptdesignkriterium betrachtet. Die Ergebnisse der isothermen Lastfälle konnten bei unterschiedlichen Gradierungsverläufen untereinander verglichen werden. Aufgrund des von außen vorgegebenen Temperaturgradientens ist im dritten Lastfall der Wärmefluß durch die Schicht vom Schichtaufbau bzw. der Gradierung selber abhängig und erschwert den direkten Vergleich bei unterschiedlicher Gradierung. Eine Vergleichbarkeit ist nur bei einem vergleichbaren Wärmestrom gegeben. Aus diesem Grunde mußte das nachfolgende Konzept der an den Wärmestrom angepaßten Schichtdicken entwickelt werden.

### 5.6.1 Anpassung der Schichtdicken für gleichen Wärmestrom

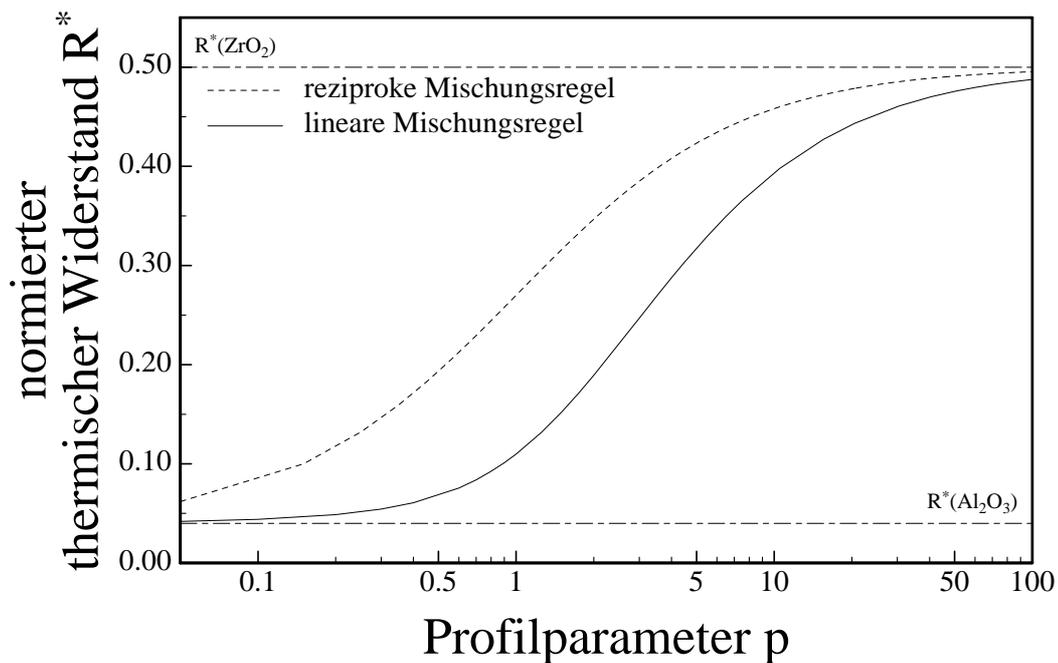
Das Konzept basiert auf einer Schichtdickenanpassung der keramischen Schicht zur Einstellung gleicher stationärer Wärmeströme durch das gesamte Schichtsystem. Der Wärmestrom durch die Schicht ist abhängig von der integralen Wärmeleitfähigkeit des gesamten Schichtsystems. Bei einer Änderung der Schichtzusammensetzung oder des Aufbaus muß die Schichtdicke entsprechend der Veränderung der Wärmeleitung angepaßt werden. Für einen diskreten Schichtaufbau ist dieses Problem recht einfach analytisch lösbar. Für gradierte Schichten ist der Ansatz aufgrund der lokalen Eigenschaftsvariation komplexer. Die Wärmeleitfähigkeit einer gradierten Schicht kann in Abhängigkeit von der Gradierungsfunktion berechnet werden unter Verwendung des normierten thermischen Widerstandes  $R^*$ :

$$j_{qx} = -\lambda^* \frac{dT}{dx} = \frac{\lambda^*}{s} \Delta T = \frac{\Delta T}{R^* s} \quad \text{Gl. (12)}$$

$$R^* = \frac{1}{s} \int_0^s \frac{1}{\lambda(x)} dx \quad \text{Gl. (13)}$$

mit:  $R^*$  : normierter thermischer Widerstand  
 $j_{qx}$  : eindimensionaler Wärmestrom  
 $\Delta T$  : Temperaturgradient  
 $s$  : Schichtdicke

Die Wärmeleitfähigkeit als Funktion des Ortes ist gegeben durch die Kombination der Gradierungsfunktion und der Mischungsregel. Der Verlauf des normierten thermischen Widerstands ist in Abb. 68 dargestellt und ermöglicht die Berechnung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Gradierungsfunktion. Aus dem Verhältnis des thermischen Widerstandes bestimmt sich das Schichtdickenverhältnis. Zur Einstellung des gleichen Wärmestroms muß eine Aluminiumoxidschicht um den Faktor 12,5 dicker sein als eine Zirkonoxidschicht. Eine linear gradierte Schicht erreicht bei einer um den Faktor 1,9 bis 4,6 dicken Schicht den gleichen Wärmestrom. Der Wärmestrom für die nachfolgend im Design betrachteten Systeme ist in Tab. 13 zusammen-



**Abb. 68:** Normierter thermischer Widerstand als Funktion des Profilparameters  $p$  für verschiedene Mischungsregeln

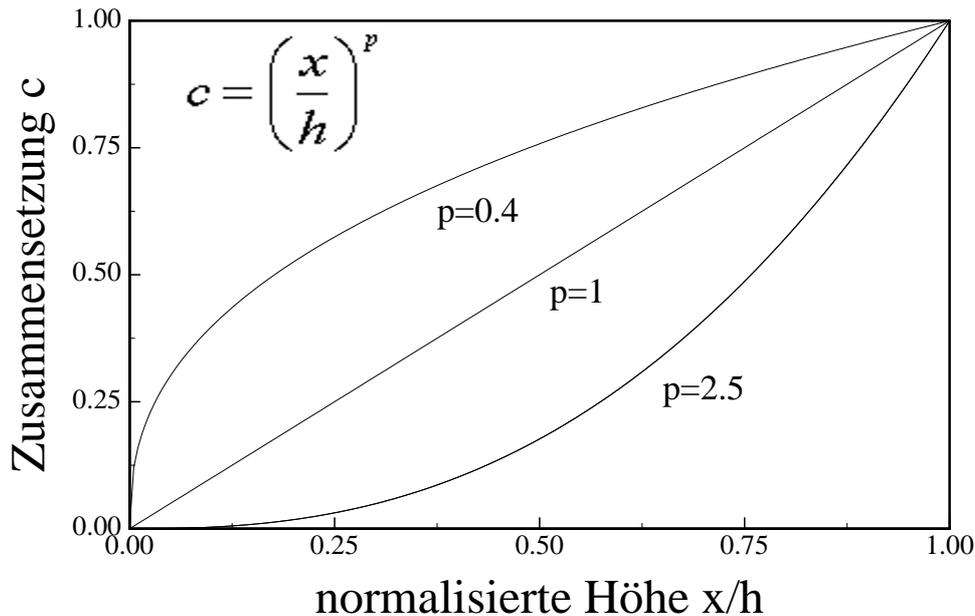
WDS-System	Temperaturgradient	Wärmestrom [MW/m]
200 $\mu\text{m}$ WDS (Schichtsystem 1)	900-1200°C	1.40
200 $\mu\text{m}$ FGM		2.17
500 $\mu\text{m}$ FGM		1.26
50 $\mu\text{m}$ FGM + 175 $\mu\text{m}$ WDS (Schichtsystem 3)		1.41
50 $\mu\text{m}$ Composite+175 $\mu\text{m}$ WDS (Schichtsystem 4)		1.45

**Tab. 13:** Wärmeströme für verschiedene WDS-Systeme im Lastfall 3

gefaßt. Die Schichtsysteme 1, 3 und 4 wurden entsprechend dem Konzept auf einen ähnlichen Wärmestrom angepaßt. Basierend auf diesen Berechnungen erfolgte die Festlegung der Schichtdicken für die vier im zyklischen Thermowechseltest untersuchten Systeme. Der Vergleich der Wärmeströme des Schichtsystems 1 mit einem gradierten System gleicher Dicke zeigte die Wichtigkeit der Schichtdickenanpassung.

### 5.6.2 Gradierungsfunktionen

Das Design der gradierten Schicht beruht auf einer Parametervariation der Gradierungsfunktion. Diese Gradierungsfunktion ist eine willkürlich wählbare Funktion, die den Übergang zwischen den beiden Materialien innerhalb der gradierten Schicht beschreibt. Etabliert hat sich ein einfacher Potenzansatz (siehe Abb. 69). Der Profilparameter  $p$  beschreibt den Gradierungsverlauf. Die Gradierungsfunktion beschreibt streng gesehen die chemische Zusammensetzung als Funktion des Ortes. Unter Verwendung einer geeigneten Mischungsregel kann dann der Verlauf der Materialeigenschaften, z.B. der thermischen Dehnung, bestimmt werden. Verschiedene



**Abb. 69:** Gradierungsverlauf in Abhängigkeit des Profilparameters eines Potenzansatzes

Eigenschaften werden durch entsprechende Mischungsregeln beschrieben, so daß der Eigenschaftsverlauf nicht dem Gradierungsverlauf entsprechen muß. Die vereinfachte Annahme, beide Funktionen gleichzusetzen, d.h. die Gradierungsfunktion beschreibt den Verlauf aller Eigenschaften, hat sich jedoch bei der Modellierung gradierter Werkstoffe etabliert und wurde nachfolgend verwendet.

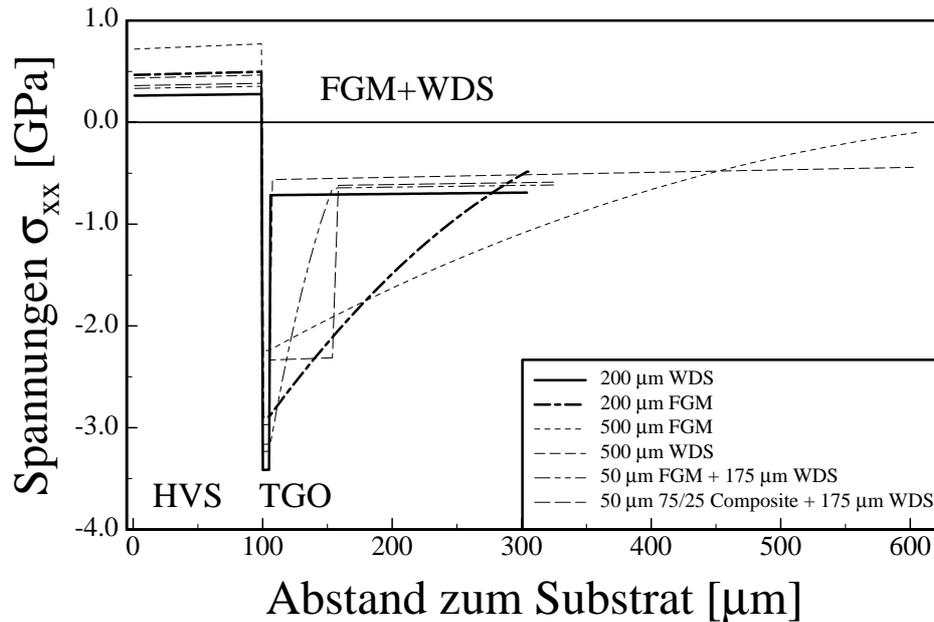
Untersuchungen über den Einfluß des Profilparameters auf das betrachtete gradierte Schichtsystem (Schichtsystem 3) zeigten nur geringe Änderungen des Spannungsverlaufes in den anderen Schichten und den maximalen Spannungen. Der Spannungsverlauf innerhalb der gradierten Schicht wurde vom Profilparameter bestimmt, wobei die Variationen entsprechend gering waren. Aus Vereinfachungsgründen und im Hinblick auf eine technische Umsetzung wurden in den weiterführenden Berechnungen nur lineare Gradierungen betrachtet.

### 5.6.3 Spannungen in gradierten Wärmedämmschichtsystemen

Die Spannungsverläufe in gradierten Schichtsystemen unterschieden sich durch den kontinuierlichen Spannungsverlauf im Interface TGO/WDS grundlegend von den diskreten Schichtsystemen. Die nachfolgenden linear elastischen Berechnungen erfolgten ausschließlich für die ebene Platte mit Schichtaufbau in Dickenrichtung und können mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.5.1 verglichen werden. Zum direkten Vergleich sind die Spannungsverläufe des konventionellen Schichtsystems ebenfalls aufgeführt. Die gradierten Systeme unterscheiden sich bezüglich ihres Schichtaufbaus bzw. der entsprechenden Schichtdicken.

#### 5.6.3.1 Lastfall 1

Die Spannungen nach dem Abkühlen für die verschiedenen gradierten Systeme sind in Abb. 70 dargestellt. Die beiden komplett gradierten WDS-Systeme mit unterschiedlichen Schichtdicken weisen geringere Spannungen im TGO auf. Insbesondere die 500  $\mu\text{m}$  dicke FGM-



**Abb. 70:** Spannungsverlauf in verschiedenen Schichtsystemen für den Lastfall 1

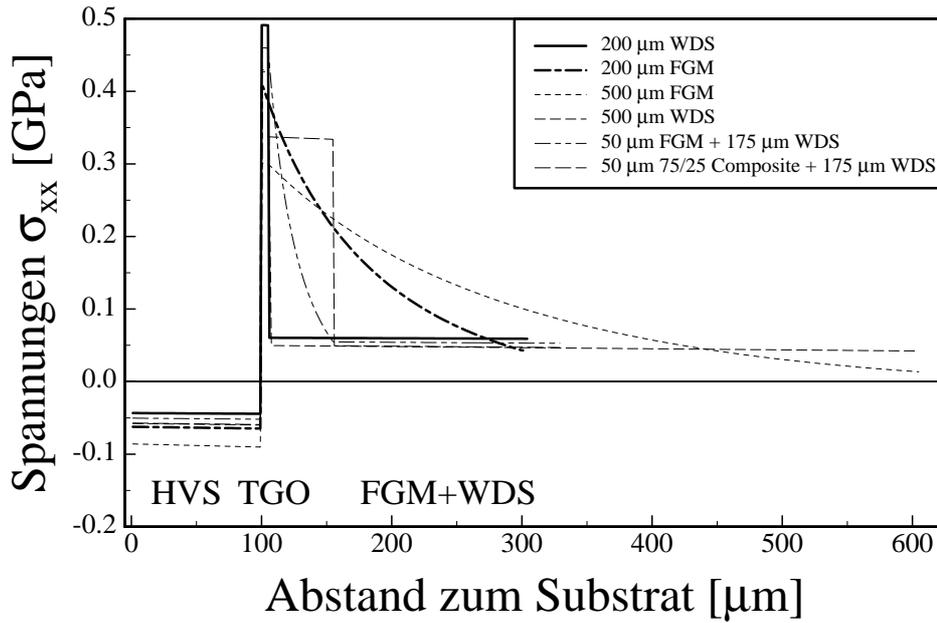
Schicht zeigt deutlich geringere Werte im TGO auf. Für die gradierten Systeme mit einer zusätzlichen diskreten WDS zeigte sich nur eine geringfügige Änderung der Spannung. Das WDS-Systeme mit einer diskreten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Composite-Schicht zeigt einen gestuften Spannungsverlauf, die gradierten Systeme weisen einen kontinuierlichen Verlauf über die gradierte Schichtdicke auf. Durch die Gradierung konnte das Spannungsniveau im TGO positiv beeinflusst werden. Der Vorteil der Gradierung wurde insbesondere beim Vergleich mit konventionellen Systemen gleicher Schichtdicke deutlich. Das Spannungsniveau in der WDS selber wird jedoch nur marginal verändert. Die maximalen Substratspannungen verhielten sich gegenläufig zu den TGO-Spannungen, d.h. stiegen bei einer gradierten Schicht an. Das Substrat ist jedoch unkritisch für ein mögliches Versagen und kann diese höheren Spannungen tolerieren.

### 5.6.3.2 Lastfall 2

Die Spannungen bei einer isothermen Temperatur von  $1100^\circ\text{C}$  sind in Abb. 71 dargestellt. Die Vorzeichen der Spannungsverteilung änderte sich mit der Änderung der Temperaturdifferenz im Vergleich zum Lastfall 1. Im Aluminiumoxid liegen die höchsten Zugspannungen vor, wobei die gradierten Systeme wiederum die geringeren Beträge aufwiesen. In den keramischen Schichten entstehen Zugspannungen, wenn diese über ihrer Referenztemperatur thermisch belastet werden. In Analogie zum Lastfall 1 traten am Interface HVS/TGO bzw. HVS/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein unstetiger Spannungsverlauf auf. Dieser könnte nur durch eine weitere gradierte Schicht vermieden werden.

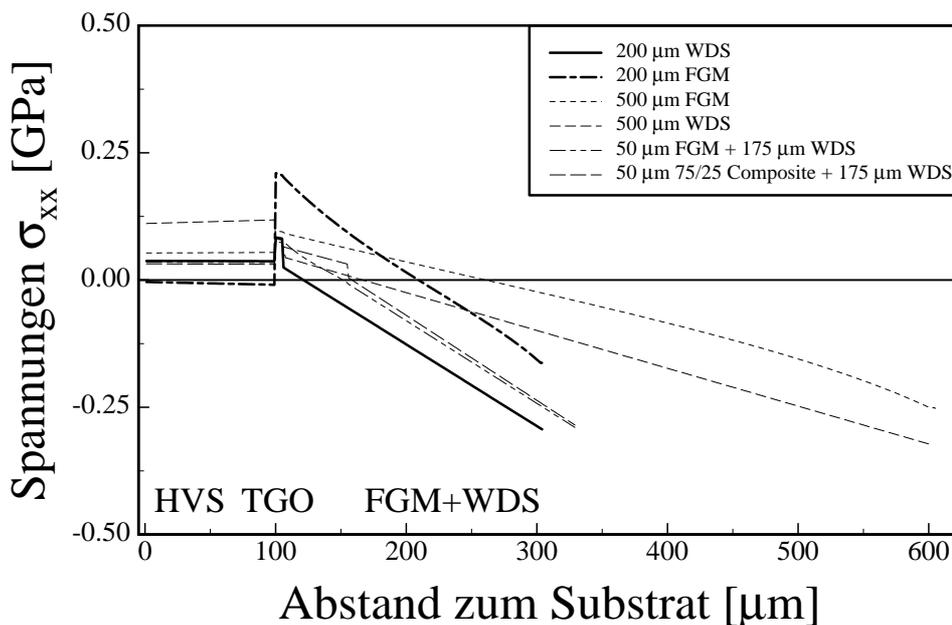
### 5.6.3.3 Lastfall 3

Die Spannungsverläufe im Temperaturgradienten sind in Abb. 72 zusammengefasst. Im Vergleich zum Standardsystem zeigte das gradierte System bei gleicher Schichtdicke deutlich höhere Spannungen, was auf den höheren Wärmestrom zurückzuführen war (siehe Tab. 13). Die Schichtsysteme mit angepaßtem Wärmestrom (500 $\mu\text{m}$  FGM, 50 $\mu\text{m}$  FGM + 175 $\mu\text{m}$  WDS bzw.

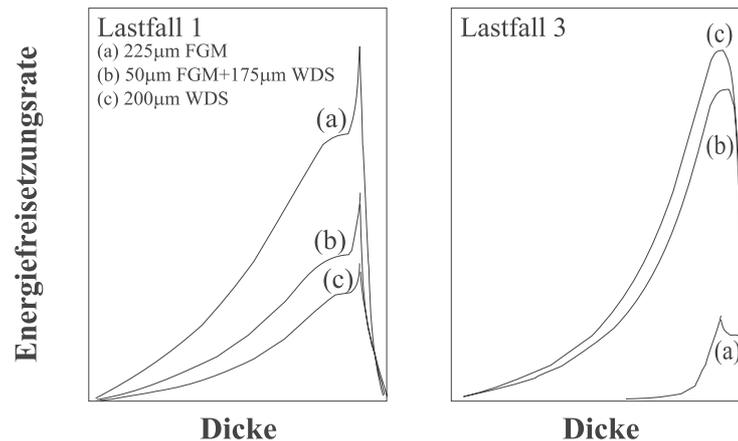


**Abb. 71:** Spannungsverlauf in verschiedenen Schichtsystemen für den Lastfall 2

50  $\mu\text{m}$  Composite + 175  $\mu\text{m}$  WDS) zeigten vergleichbare Spannungen im TGO bei einem geringfügig erhöhten Verlauf in der WDS. In der Betrachtung dieses Lastfalles zeigten sich deutliche Nachteile für das vorher positiv bewertete Schichtsystem aus einem 200  $\mu\text{m}$  FGM-Layer. Vorteilhafter sind in diesem Falle die Schichtsysteme mit einer diskreten Zirkonoxiddeckschicht (Schichtsystem 3+4).



**Abb. 72:** Spannungsverlauf in verschiedenen Schichtsystemen für den Lastfall 3 (Temperaturgradienten)



**Abb. 73:** Energiefreisetzungsraten verschiedener Schichtsysteme

#### 5.6.4 Die Energiefreisetzungsraten als Designkriterium

Die Energiefreisetzungsraten wurden als ein alternatives Designkriterium für WDS betrachtet. Die in diesem Fall betrachtete Energiefreisetzungsraten beschreibt die freiwerdende Energie bei einer vollständigen Delamination des Schichtsystems und unterscheidet sich von der bruchmechanischen Definition, die das Rißwachstum beschreibt.

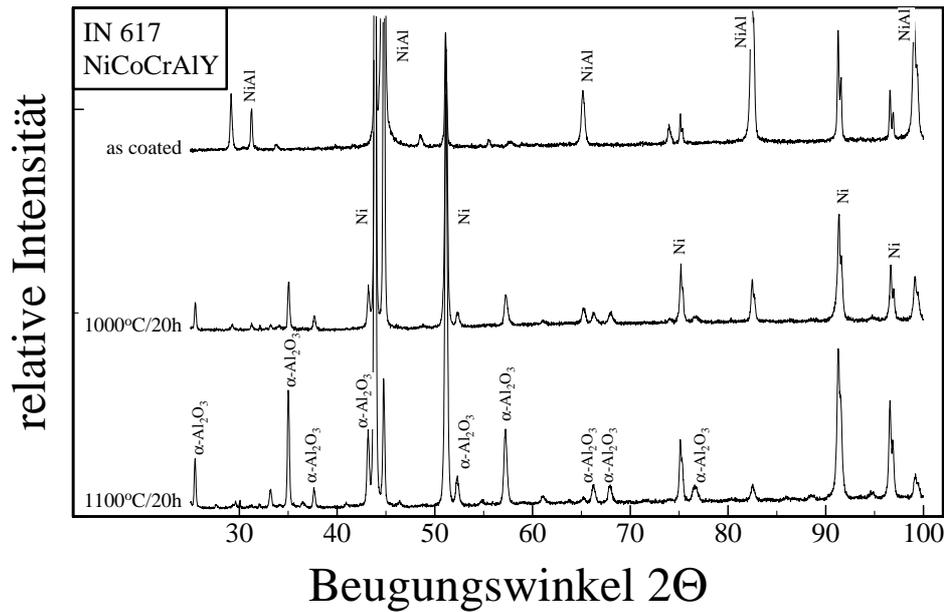
Der Verlauf der Energiefreisetzungsraten für verschiedene Systeme und Lastfälle ist in Abb. 73 dargestellt. Das Maximum der Energiefreisetzungsraten befand sich in allen Fällen im TGO bzw. Interface HVS/TGO. Die Ergebnisse der betrachteten Lastfälle sind in Tab. 14 zusammengefasst. Unter Betrachtung der Energiefreisetzungsraten zeigten die gradierten Schichtsysteme in den Lastfällen 1+2 Nachteile auf. Diese Tendenz steht im Gegensatz zu den reinen Spannungsbetrachtungen und verdeutlicht die Wichtigkeit dieser Betrachtung. Im Lastfall 3 waren die gradierten Systeme durch eine geringere Energiefreisetzungsraten gekennzeichnet. Wie in Abb. 73 zu erkennen ist, ändert sich der Verlauf der Energiefreisetzungsraten über die Schichtdicke mit dem Lastfall und dem Schichtsystem. In Analogie zu den Spannungsberechnungen des Lastfalls 3 wurden Vorteile für die Thermozyklierung ausgewählter Schichtsysteme ermittelt.

#### 5.7 Spannungen in gewachsenen und gedampften Aluminiumoxidschichten

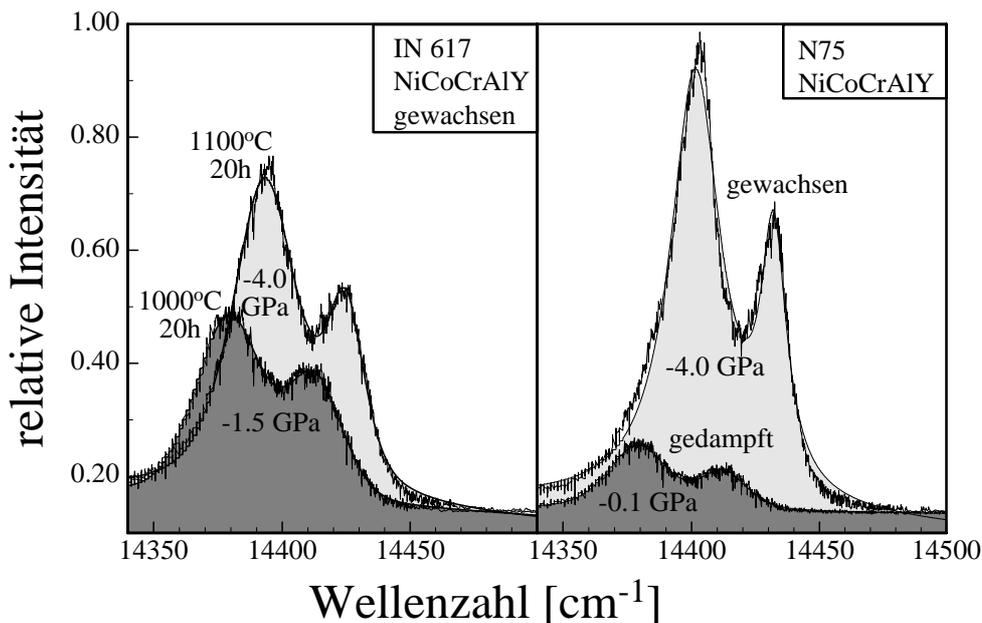
Die TGO-Bildung basierte auf der Oxidation der HVS und war temperatur- und zeitabhängig. Die Röntgenbeugungsdiagramme der HVS im Ausgangszustand und nach verschiedenen Oxidationsbehandlungen sind in Abb. 74 zusammengefasst. Bei Oxidationstemperaturen oberhalb 1000°C bildete sich das gewachsene Oxid in der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modifikation aus. Die gedampften Oxide lagen nach einer entsprechenden Glühbehandlung ebenfalls in der

Energiefreisetzungsraten [J/m <sup>2</sup> ]	200 µm WDS	200 µm WDS (ohne TGO)	225 µm FGM	500 µm FGM	50µm FGM + 175µm WDS	50 µm 75/25- Composite + 175µm WDS
Lastfall 1	406	346	1123	1634	610	703
Lastfall 2	7,1	5,8	20,1	29,2	10,9	15,4
Lastfall 3	17,8	17,6	4,3	21,3	16,7	15,9

**Tab. 14:** Berechnete maximale Energiefreisetzungsraten verschiedener WDS-Systeme



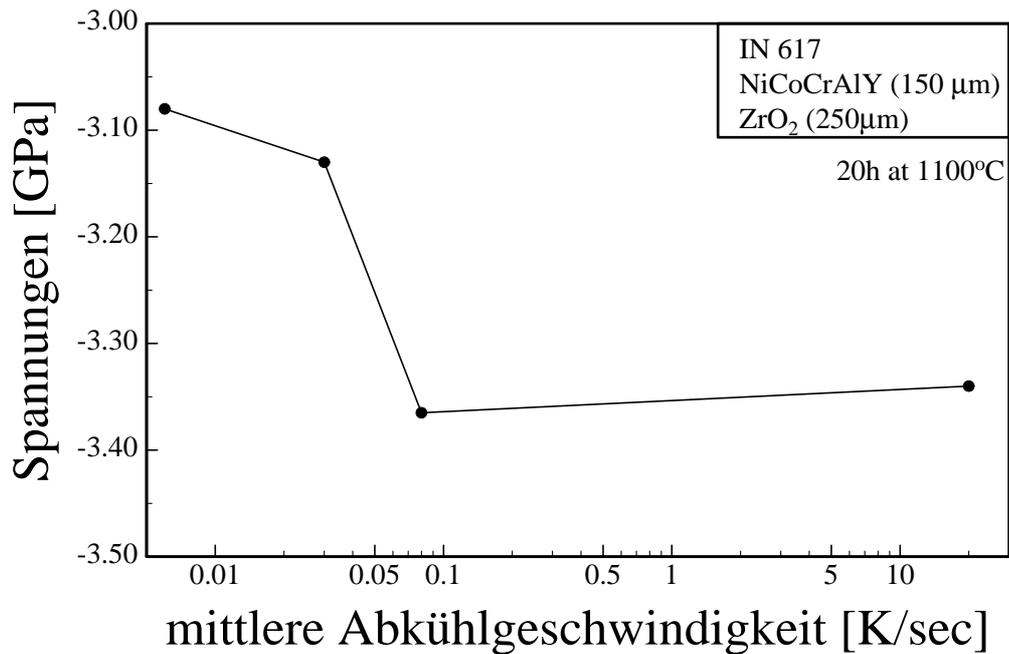
**Abb. 74:** Röntgenbeugungsdiagramm einer HVS nach verschiedenen Glühungen an Luft



**Abb. 75:** Ausgewählte Röntgenfluoreszenz-Spektren verschiedener gewachsener und gedampfter Aluminiumoxide

$\alpha$ -Modifikation vor. Somit wurde für beide verschiedenen Schichttypen die Grundlage für die erfolgreiche Durchführung der Spannungsmessungen gegeben.

Aufgrund der Durchführbarkeit der Messungen konnte auf einen ausreichenden Chromgehalt in den zu analysierenden Aluminiumoxidschicht geschlossen werden. Ein lokaler Chromgradient und/oder ein Spannungsgradient bedingt eine Peak-Verbreiterung, wobei eine Unterscheidung der beiden Effekte nicht möglich war. Eine Peakverbreiterung wurde nicht beobachtet. Einige ausgesuchte Röntgenfluoreszenz-Spektren von gedampften und gewachsenen Schichten sind in Abb. 75 dargestellt. Die Messungen an Proben mit WDS wurden an gedampften und

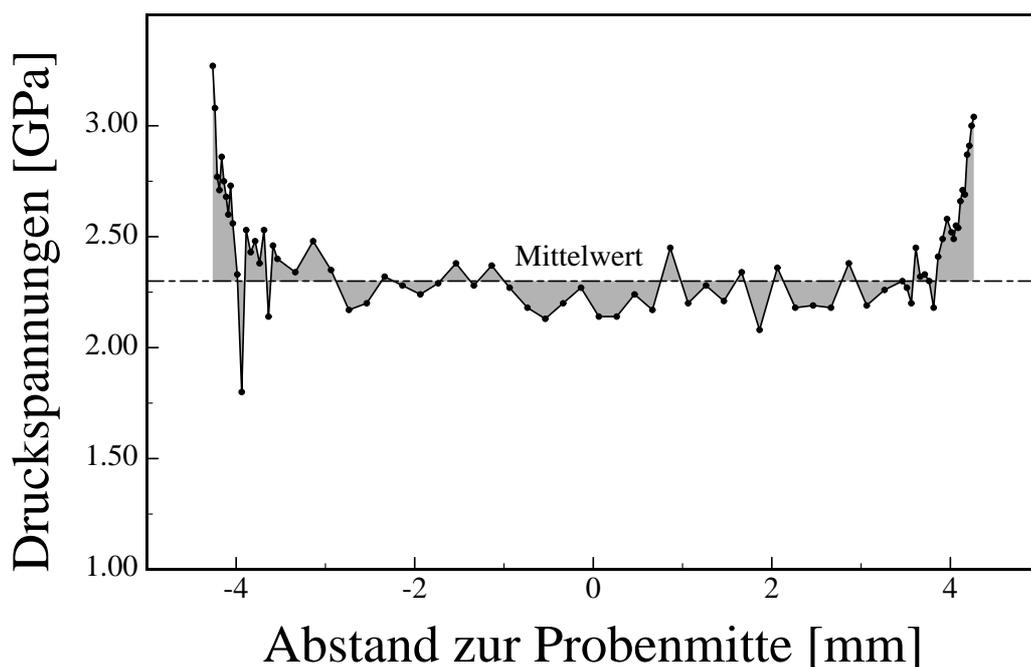


**Abb. 76:** Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf die TGO-Eigenstressungen

gewachsenen Proben durchgeführt, wobei unterschiedliche Meßzeiten für die unterschiedlichen Aluminiumoxid-Schichttypen notwendig waren.

### 5.7.1 Einflußfaktoren

Als Grundlage für die weiteren Messungen wurden zuerst der Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf den Spannungszustand nach einer Glühung bei 1100°C im gewachsenen TGO untersucht (siehe Abb. 76). Mit abnehmender Abkühlgeschwindigkeit verringerten sich die Druckspannungen im TGO, d.h. Relaxationsvorgänge traten auf. Die Spannungsvariation betrug rund



**Abb. 77:** Verlauf der Spannungen im TGO

10%. Unter der Annahme einer linear abhängigen thermischen Dehnung konnte anhand von Gleichung 2 die spannungsfreie Temperatur der langsamen Abkühlung zu rund 750°C abgeschätzt werden.

Die Spannungsverteilung quer über die Probenbreite ist in Abb. 77 dargestellt. Die Spannungswerte stiegen in den Randbereichen deutlich an. Im Innenbereich waren die Messungen konstant. Die nachfolgenden Messungen wurden im mittleren Probenbereich durchgeführt.

### 5.7.2 Spannungsmessungen im TGO

Der Einfluß verschiedener Oxidationstemperaturen und der WDS auf die Spannungen im TGO wurde am Beispiel des Substratwerkstoffes IN 617 untersucht (siehe Abb. 78). Für das Schichtsystem mit WDS lagen bei 1000°C keine Meßwerte vor. Die linear-elastischen Berechnungen ermittelten höhere Spannungen als die gemessenen Werten. Diese Diskrepanz war bei der 1000°C Glühung größer als bei 1100°C. Die WDS verringert die Spannungen im TGO. Diese Tendenz korrelierte mit den Berechnungen.

In Abb. 79 ist der Vergleich verschiedener Substrate zusammengefaßt. Die Spannungen in gewachsenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten (TGO) auf N75 als Substrat waren deutlich größer als bei IN 617. Diese Tendenz wurde durch die Berechnungen bestätigt (siehe Materialkennwerte Tab. 4). In Analogie zu den vorherigen Messungen sind auch für N75 die berechneten Spannungen größer als die gemessenen.

Die in Abb. 79 dargestellten Spannungen für gedampfte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten unterschieden sich grundlegend von den Spannungen der gewachsenen Schichten. Die Spannungen in den gedampften Schichten sind deutlich niedriger. Die Berechnungen haben für die gedampften Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten keine Unterschiede zu den gewachsenen Schichten aufgezeigt. Für die gedampften Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten auf unterschiedlichen Substraten ergab sich eine weitgehende Unabhängigkeit des Spannungszustands vom Substrat und der Glühbehandlung. Die Spannungen auf dünnen

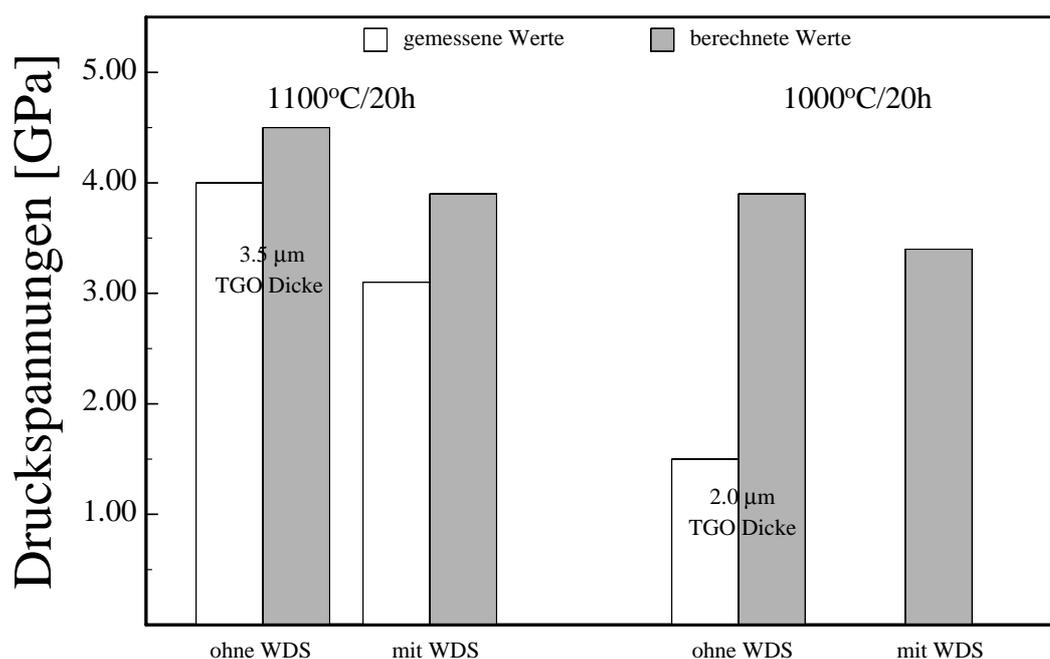
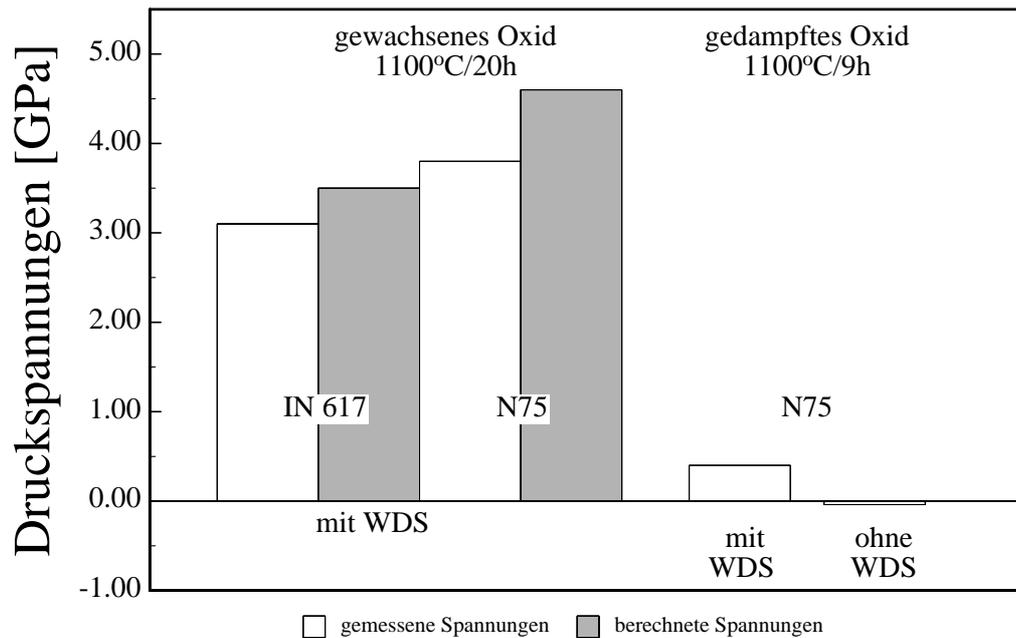


Abb. 78: Berechnete und gemessene Spannungen an gewachsenen TGO auf IN 617



**Abb. 79:** Spannungen an gewachsenen und gedampften  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten auf N75

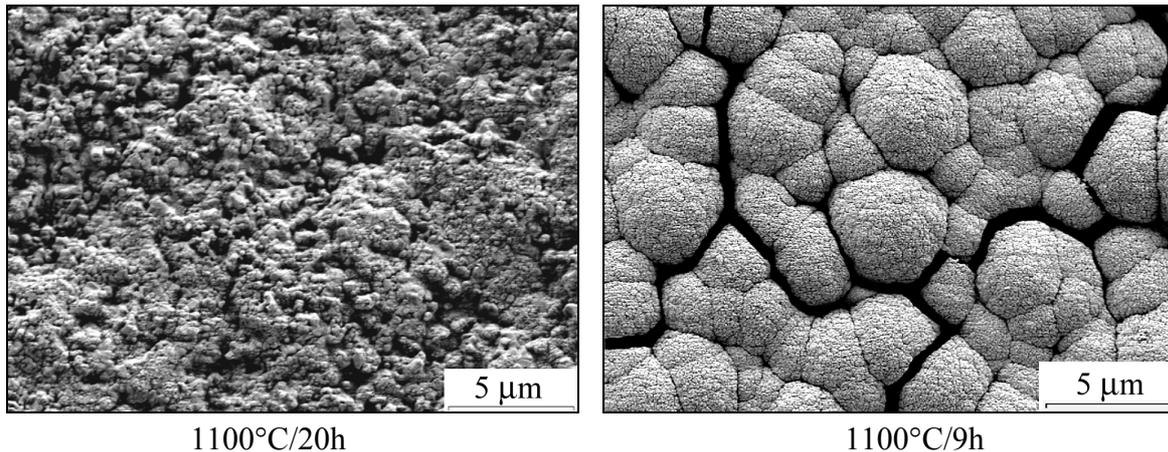
Substraten aus ST-37 betragen nach einer Glühbehandlung von  $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$  +0.3 bis +0.4 MPa. Diese lagen in der Größenordnung der Spannungen auf Nickelsuperlegierungen nach Glühungen bei  $1100^\circ\text{C}$ . Die zusätzliche WDS verringerte die Spannungen in der gedampften  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht.

Ergebnisse verschiedener Messungen sind in Tab. 15 zusammengefaßt. Die Peakbreite gibt Aufschluß über Spannungs- bzw. Chromgradienten im TGO. Die natürliche Peakbreite, d.h. spannungsfrei und ohne Chromgradient, beträgt  $10 - 16 \text{ cm}^{-1}$ . Die gemessene Peakbreite der gedampften Aluminiumoxide war vergleichbar. Die WDS beeinflusste dieses nicht. Die Rauigkeit gedampfter Schichten, welche größer war als die der gewachsenen Schichten, hatte keinen Einfluß auf die Peakbreite.

Bei gewachsenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten wurde eine zeitliche Änderung der Rauigkeit festgestellt. Nach dem Peenen/Glügen wurde die Rauigkeit der HVS zu  $R_a=0.34 \mu\text{m}$  bestimmt. Nach einer Glühung bei  $1000^\circ\text{C}/20\text{h}$  erhöhte sich die Rauigkeit des TGOs auf  $R_a=0.50 \mu\text{m}$ ; nach

Substrat	TGO	WDS [ $\mu\text{m}$ ]	Glühung	Spannung [GPa]	Peakbreite [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Rauigkeit $R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]
ST 37	Gedampft	0	$1200^\circ\text{C}/2\text{h}$	0.02	12.4	1.71
ST 37	Gedampft	0	$1200^\circ\text{C}/15\text{h}$	0.41	-	-
N75	Gedampft	0	$1100^\circ\text{C}/9\text{h}$	0.04	13.9	0.57
N75	Gedampft	0	$1100^\circ\text{C}/22\text{h}$	0.01	14.1	0.41
N75	Gedampft	190	$1100^\circ\text{C}/9\text{h}$	-0.43	15.9	(1.66)
N75	Gedampft	190	$1100^\circ\text{C}/22\text{h}$	-0.29	15.7	(1.41)
N75	gewachsen	250	$1100^\circ\text{C}/20\text{h}$	-3.8	-	-
IN 617	gewachsen	255	$1100^\circ\text{C}/20\text{h}$	-3.0	-	-
IN 617	gewachsen	0	$1000^\circ\text{C}/20\text{h}$	$-1.5 \pm 0.1$	17.8	0.41
IN 617	gewachsen	0	$1100^\circ\text{C}/20\text{h}$	$-3.9 \pm 0.5$	25.8	1.05

**Tab. 15:** Spannungen, Peakbreite und Rauigkeiten verschiedener TGO's auf NiCoCrAlY-HVS auf verschiedenen Substraten

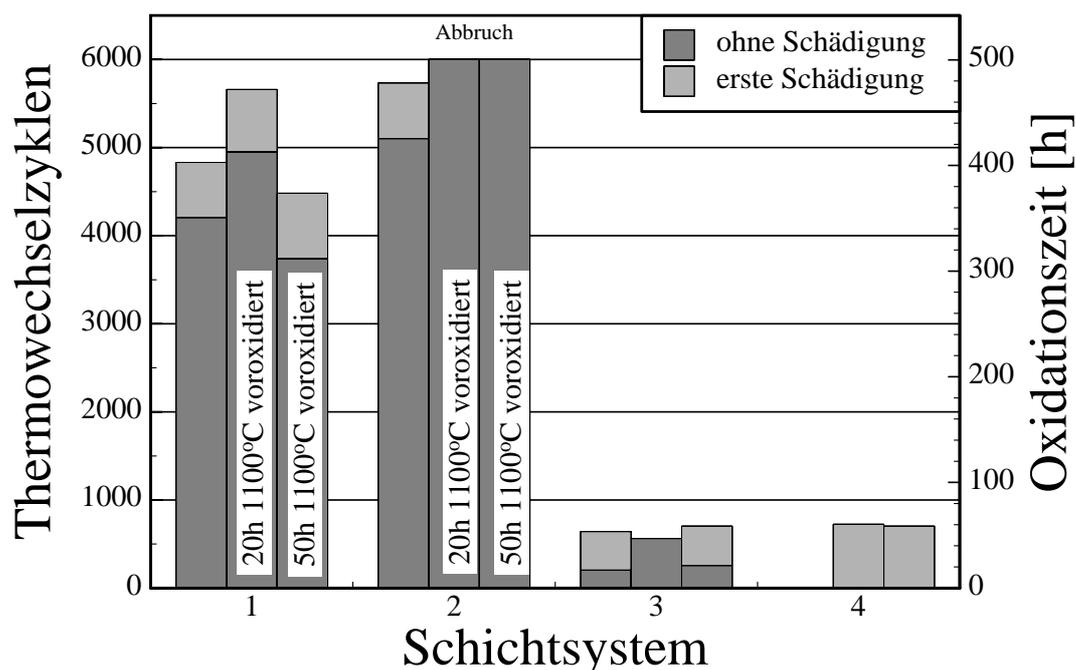


**Abb. 80:** Oberfläche gewachsener (links) und gedampfter (rechts) Oxide

1100°C/20h sogar auf  $R_a=1.05\ \mu\text{m}$ . Die Oberflächen der unterschiedlichen Schichttypen sind in Abb. 80 zu sehen. Im Falle der gewachsenen Oxide ergibt sich eine nahezu homogene Schichtstruktur, die die Oberflächenrauigkeit der HVS abbildet. Im Falle der gedampften Oxide bildet sich eine inselförmige, kolumnare Struktur mit eigener Oberflächencharakteristik aus. Die Rauigkeit wurde auch durch die Ausbildung der Kolumneköpfe beeinflusst.

### 5.8 Thermowechselversuche

Als abschließende Untersuchungen wurden zyklische Thermowechseltests zur Evaluation und Bewertung der hergestellten Schichtsysteme durchgeführt. Die maximale Zyklenanzahl bis zum Versagen für die untersuchten Schichtsysteme ist in Abb. 81 zusammengefasst. In der Wartezeit zwischen Beschichtung und Evaluation wurde bei den Proben des Schichtsystems 4 die Bildung von Rissen und Ablätzungen am Probenfuß beobachtet. Zwei Proben dieses



**Abb. 81:** Ergebnisse der Thermowechselversuche (1100°C, 10 min Heizen/10 min Kühlen)

Schichtsystem	Probe	Oxidationszeit <sup>(1)</sup> [h]	Interdiffusionszone [μm]	Ti-Gehalt HVS [Gew%]	TGO-Dicke [μm]
1	1	402	40.8±1.8	1.8	6.5 ± 0.4
	2	490	58.5±2.0	1.9	6.7 ± 0.4
	3	425	47.6±1.1	2.0	6.6 ± 0.6
2	1	478	48.3±3.1	1.9	≤5.0
	2	520	38.4±2.0	1.7	≤5.0
	3	550	46.7±1.9	1.9	≤4.5
3	1	53	31.1±3.0	1.4	≤ 3
	2	47	40.3±4.7	1.2	≤ 3
	3	59	32.6±2.6	1.3	≤ 3
4	1	0	12.6±1.4	0.5	≤ 1
	2	60	27.6±1.2	1.5	≤ 1
	3	59	30.4±2.3	1.3	≤ 1

<sup>(1)</sup> Berechnete Oxidationsdauer inklusive Voroxidationszeiten (siehe Kapitel 4.5)

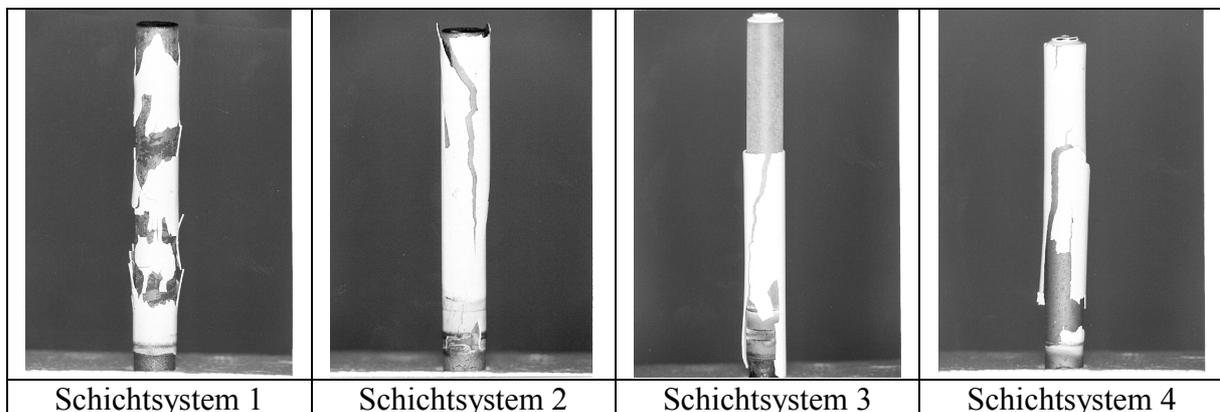
**Tab. 16:** Metallographische Auswertung der Schichtsysteme nach dem Versagen

Schichtsystemen wurden trotz der Schädigung getestet. Aufgrund der Vorschädigung wurden die Ergebnisse nur bedingt gewertet. Die Oberfläche aller Proben dieses Schichtsystems wiesen eine grobe, schuppenartige Struktur auf, die bei anderen Systemen nicht beobachtet wurde.

Das typische Erscheinungsbild des Versagens ist für die untersuchten Schichtsysteme in Abb. 82 dargestellt. Das beobachtete Erscheinungsbild unterschied sich von dem, das bei der Standardversuchsführung mit längeren Zyklen beobachtet wurde. Es entsprach nicht einer der klassischen Versagensmechanismen durch Buckling oder Wedging. Bemerkenswert war die großflächige Separation der WDS in verschiedenen Systemen (Schichtsystem 2, 3 und 4).

### 5.8.1 Mikrostrukturelle Änderungen

Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse basieren auf rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen an Querschliffen. Sie sind zusammengefasst für die verschiedenen Schicht- und Interfacebereiche und werden ergänzt durch eine detaillierte Versagenscharakterisierung (siehe Tab. 16).



**Abb. 82:** Erscheinungsbild des Versagens für die untersuchten Schichtsysteme nach der Thermozyklierung bei 1100°C, Zyklus: 10 min heizen / 10min kühlen

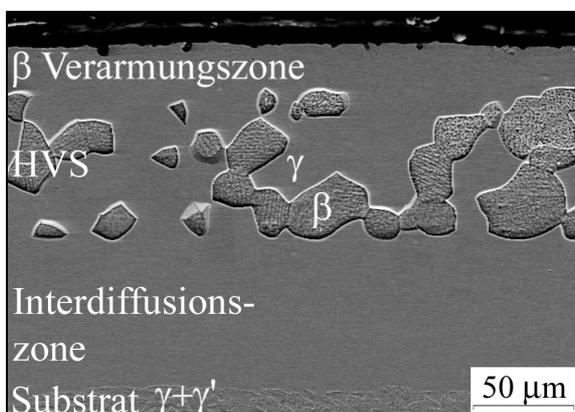
**Substrat/HVS und HVS:** Die im Interface stattfindenden mikrostrukturellen Änderungen sind in Abb. 83 dargestellt. Im Interface HVS/Substrat bildete sich eine zeitabhängige Interdiffusionszone aus (siehe Tab. 16). Die diffusionsbasierte Anreicherung von Titan in der HVS wurde mittels quantitativer Flächenanalysen mit der EDX-Analyse bestimmt und ist in Tab. 16 zusammengefaßt. Titan war das einzige nicht in der HVS vorliegende Element, d.h. alle in der HVS vorliegenden Gehalte basierten auf Diffusionsvorgängen aus dem Substrat. Nach dem Peenen und Glühen der HVS betrug der Gehalt schon 0.5 Gew.%. Während der thermischen Zyklisierung erhöhte sich der Titangehalt. Ein Gradient innerhalb der Schicht konnte mittels Linescans nicht nachgewiesen werden. Die zeitliche Änderung des Titangehaltes konnte mit einem parabolischen Diffusionsgesetz angenähert werden. Das Dickenwachstum der gesamten Interdiffusionszone ließ sich aufgrund der großen Streuung nicht über eine parabolische Wachstumsfunktion annähern.

Die TGO-Bildung bedingte die Auflösung der aluminiumreichen  $\beta$ -Phase am Interface HVS/TGO ( $\beta$ -Verarmungszone) (siehe Abb. 83). Die Dicke dieser Zone war zeitabhängig. Eine Restzone mit  $\gamma$  und  $\beta$ -NiAl wurde in allen Schichtsystemen beobachtet.

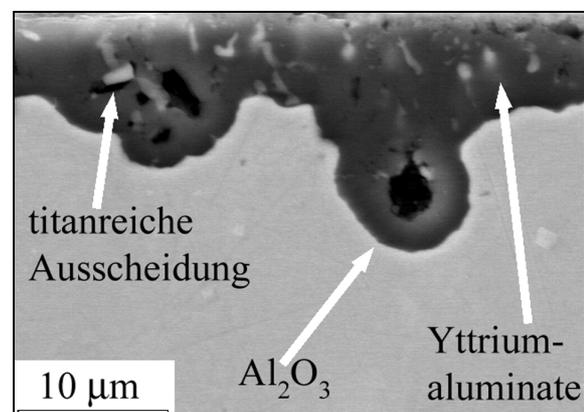
**HVS/TGO und TGO:** Im Interface HVS/TGO bildeten sich Oxidpflocke aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (siehe Abb. 84). Teilweise enthielten diese Oxidpflocke noch andere Oxide, z.B. Titanoxide. Bei einer lokalen Anhäufung dieser Oxidpflocke erfolgte das Versagen im Interface HVS/TGO. Die Ausbildung der Oxidpflocke wurde schon nach kurzer thermischer Belastung beobachtet.

Die TGO-Dicke nahm mit steigender Oxidationszeit zu. Die Schichtdicken der Systeme 2 und 3 konnten aufgrund der schwierigen Unterscheidung zwischen gedampfter und gewachsener Schicht nicht exakt bestimmt werden. Aufgrund der kurzen akkumulierten Oxidationsdauer der Schichtsysteme 3 und 4 konnte der Einfluß der gradierten bzw. Composite-Schicht auf die TGO-Bildung nicht untersucht werden. Für das Schichtsystem 2 wurden trotz der längeren Oxidationszeiten geringere TGO-Dicken bestimmt. Die unterschiedlichen Voroxidationszeiten im Schichtsystem 1 hatten keinen erkennbaren Einfluß auf die Schichtdicke des TGOs.

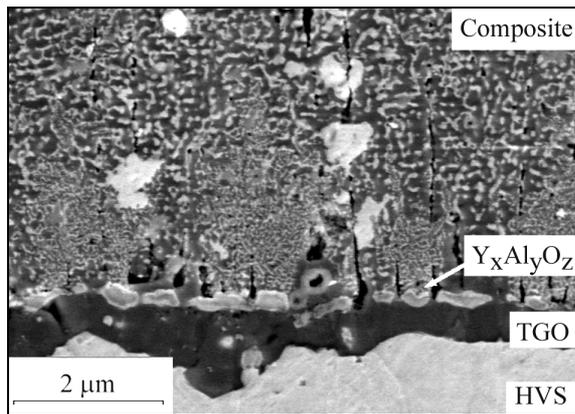
In allen Schichtsystemen wurde die Ausbildung von Yttriumaluminat-Phasen in zwei von einander verschiedenen Anordnungen beobachtet (siehe Abb. 84 bis Abb. 86). Die EDX-Analyse von Teilchen an verschiedenen Systemen ergab eine Zusammensetzung nahe  $\text{Y}_x\text{Al}_{3x}\text{O}_{3x}$ , wobei die Partikelgröße im Bereich der lateralen Meßauflösung lag und entsprechende



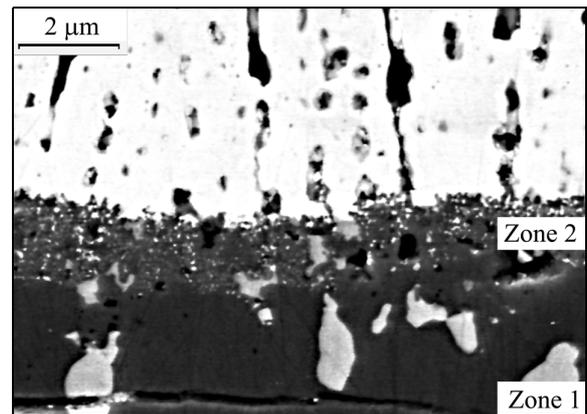
**Abb. 83:** Interdiffusion und  $\beta$ -Verarmung im Schichtsystem 1 nach 1100°C/490h



**Abb. 84:** Ausscheidungen im TGO und Oxidpflocke, Schichtsystem 1 nach 1100°C/402h

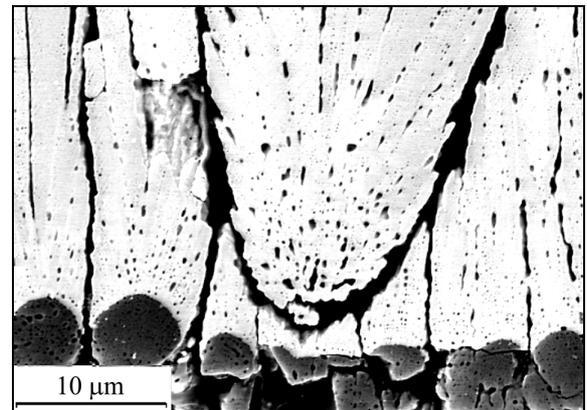


**Abb. 85:** Yttriumaluminat nach der Herstellung, Schichtsystem 4



**Abb. 86:** TGO-Zonenausbildung, Schichtsystem 1, 1100°C/425h

Streuungen aufwies. Direkt nach der Herstellung bzw. nach kurzer thermischer Belastung zeigte sich im Schichtsystem 4 eine laterale Ausbreitung entlang des ehemaligen Interfaces HVS/WDS (siehe Abb. 85). Im weiteren Verlauf der Oxidation wurden Ausscheidungen innerhalb des TGOs gefunden, wobei hier die Ausrichtung teilweise senkrecht zum Interface TGO/WDS erfolgte (siehe Abb. 86). Die Morphologie aller Ausscheidungen war rundlich mit z.T. komplexer Form. Das Interface zwischen Ausscheidung und TGO wies keine mikroskopisch sichtbaren Fehlstellen auf. Risse im TGO durchtrennten teilweise die Ausscheidung (siehe Abb. 86). Eine Rißinitiierung von den Ausscheidungen aus wurde nicht beobachtet.



**Abb. 87:** Wachstumsfehler und Interface diskrete  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WDS}$  im Schichtsystem 2, 1100°C/478h

Das TGO des Schichtsystems 1 besteht aus zwei verschiedenen Bereichen. Bis auf die Höhe der lateralen Yttriumaluminat ist das TGO dicht und zeigt dann eine gewisse Porosität auf (siehe Abb. 86). Bei den anderen Systemen wurde die Zone 2 nicht beobachtet.

**TGO/WDS:** Die poröse Zone 2 des TGO im Schichtsystem 1 zeigte verstreute, eingebettete Zirkonoxidpartikel (siehe Abb. 86) auf. Ein kontinuierlicher Übergang vom Aluminiumoxid zum Zirkonoxid wurde nicht beobachtet. Für das Interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  wurde bei den anderen untersuchten Schichtsystemen ein scharfer Übergang beobachtet. Mittels BSE-Aufnahmen konnte die thermische Stabilität nachgewiesen werden. Interdiffusion und Löslichkeiten von Aluminiumoxid in Zirkonoxid bzw. Zirkonoxid in Aluminiumoxid liegen unterhalb der mittels EDX-Analyse bestimmbarer Gehalte.

**WDS:** Die Kolumnen verrundeten durch Versinterung. Teilweise liefen deutlich sichtbare vertikale Risse durch die WDS. Mit steigender thermischer Belastung nahm die Versinterung und die Segmentbildung zu. Innerhalb der WDS wurden keine Besonderheiten beobachtet. Im Falle des Schichtsystems 2 ergaben sich viele Wachstumsfehler in der WDS, die auf der starken Abrundung der Aluminiumoxidkolumnen basierten (siehe Abb. 87). Bei den anderen Schicht-

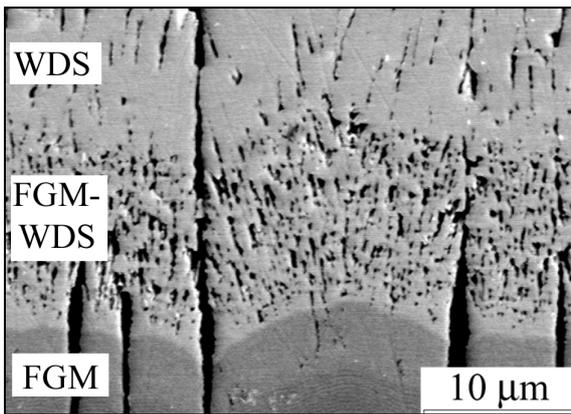


Abb. 88: Interface FGM-Layer/WDS im Schichtsystem 3, 1100°C/47h

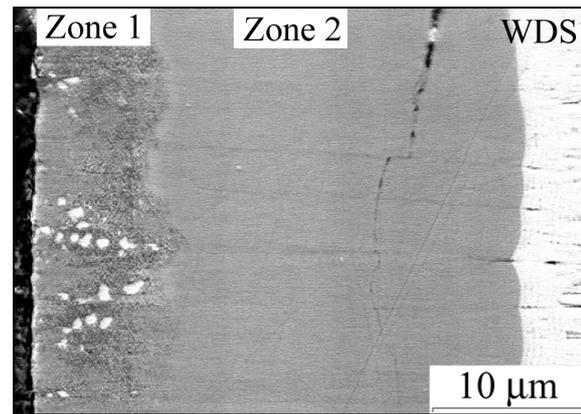


Abb. 89: Mikrostruktur der Composite-Schicht nach der Herstellung

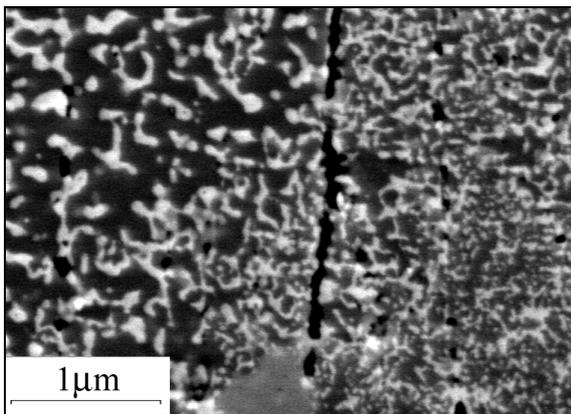


Abb. 90: Composite Zone 1, Schichtsystem 4, 1100°C/60h

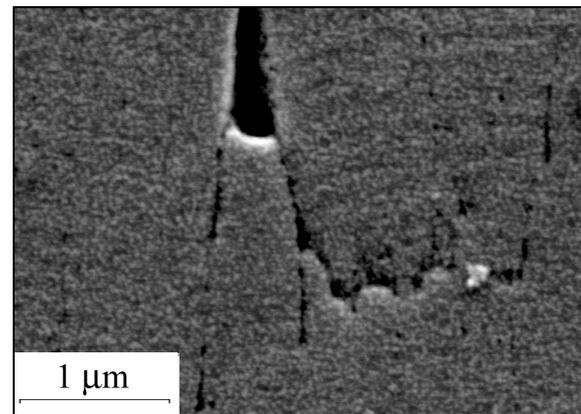


Abb. 91: Composite Zone 2, Schichtsystem 4, 1100°C/60h

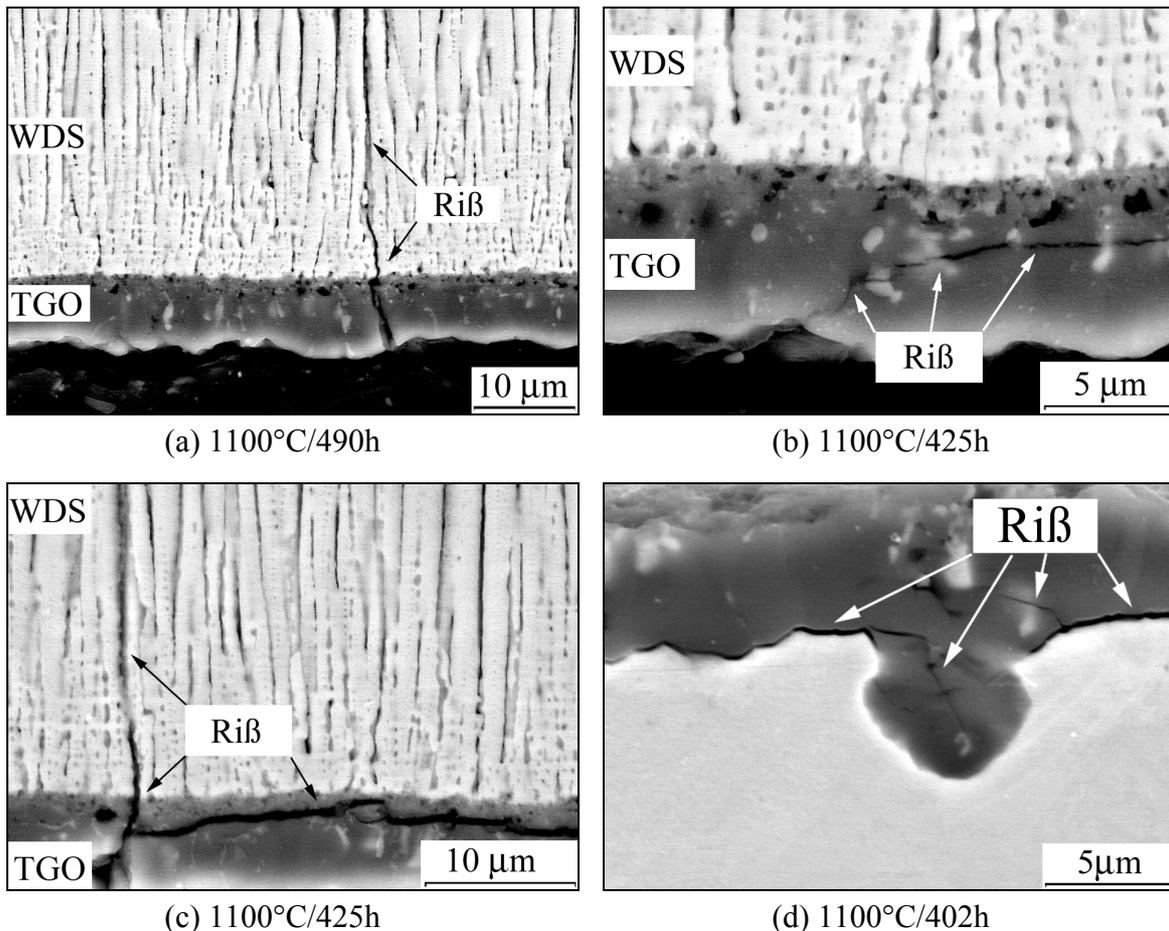
systemen (3 und 4) war das Interface ebener ausgebildet und die Anzahl der Wachstumsdefekte entsprechend geringer.

**Gradierte Schicht und Composite - Interlayer:** Die gradierte Schicht wies einen herstellungsbedingten gestuften Gradierungsverlauf auf. Innerhalb dieser Schichten war eine schichtweise Substruktur zu erkennen (siehe detaillierte Darstellung in [181]). Es bildeten sich Kolumnen mit gradierter Struktur aus. Die innerhalb der Herstellung der gradierten Zone aufgebraute Zirkonoxidschicht zeigte eine porösere Morphologie auf als die Standardschicht (siehe Abb. 88).

Der Composite-Interlayer zeigte die im Schichtsystem 3 beobachtete Substruktur auf, wobei die Schicht selber homogener bzw. dichter ist. Makroskopisch betrachtet wiesen diese Schichten zwei unterschiedliche Zonen auf (siehe Abb. 89). In Zone I liegt eine porösere und gröbere Morphologie vor mit einzelnen Zirkonoxidpartikeln (siehe Abb. 90). Zone 2 weist deutlich feinere und dichtere Strukturen auf (siehe Abb. 91).

### 5.8.2 Versagenscharakterisierung

Die Versagenscharakterisierung basierte auf den vorhergehenden Analysen und wurde ergänzt durch röntgenographische Untersuchungen an Innen- und Außenseiten abgeplatzter Schichten. Die WDS bestand in allen Fällen aus tetragonalem Zirkonoxid. In allen Schichtsystemen waren charakteristische  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Peaks an der Rückseite der abgeplatzten WDS

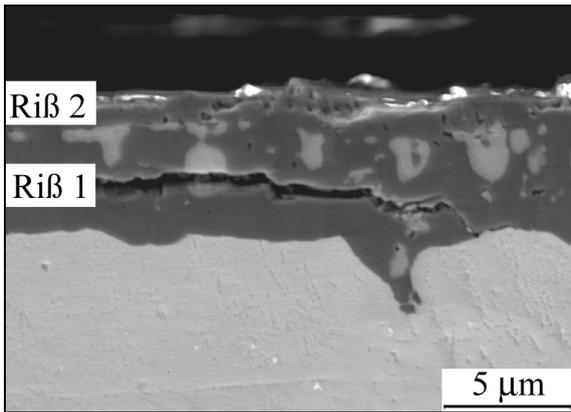


**Abb. 92:** Rißformationen im TGO des Schichtsystems 1

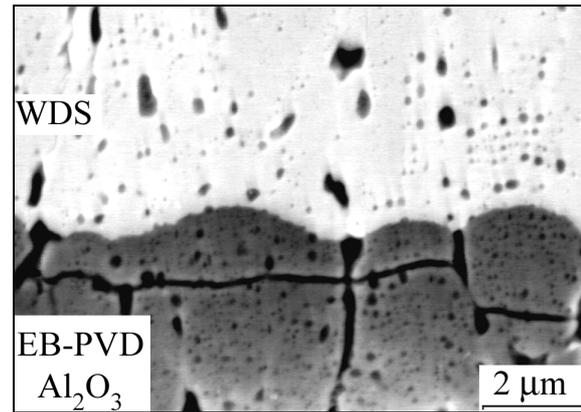
vorhanden. Demzufolge lag der Versagensort innerhalb der Aluminiumoxidschicht, der gradierten Schicht, im Interface TGO/HVS oder in der Composite-Schicht. Eine genaue Lokalisierung der Versagensorte ist über röntgenographische Untersuchungen nicht möglich. Die normierte Reflexintensität kann als indirekter Hinweis auf die noch vorhandene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtdicke gewertet werden. Diese war im System 3 am größten, wobei die beobachteten Reflexe auch von der tieferliegenden gradierten Schicht stammen konnten.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen lieferten für die verschiedenen Schichtsysteme unterschiedliche Versagensorte, die nachfolgend aufgeführt sind.

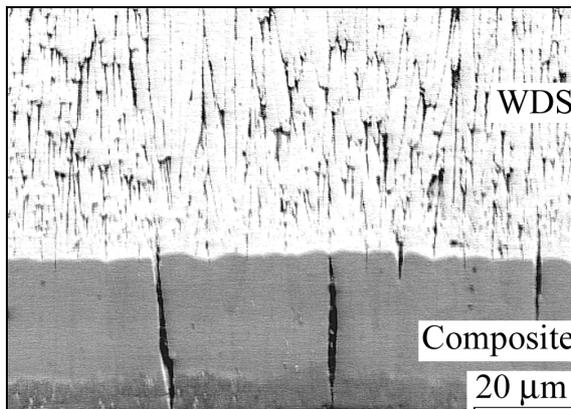
**Schichtsystem 1:** Es wurden mehrere vertikale Risse in der WDS beobachtet (siehe Abb. 92a), die jedoch nicht direkt zur Delamination führten. Die zum Versagen führenden Risse wurden sowohl im TGO selbst, im Interface HVS/TGO als auch selten im Interface WDS/TGO beobachtet (siehe Abb. 92 b-c). Auslöser der Querrisse im Interface HVS/TGO waren die Oxidpflocke in der HVS (siehe Abb. 92d). Risse im TGO entstanden auch durch Rißumleitung bzw. Verzweigung von vertikalen Rissen (siehe Abb. 92c). Der Riß im TGO selber befand sich häufig in der porösen Schicht oberhalb der Yttriumaluminatate. Für den Fall, daß die WDS noch vorhanden war, wurde der Riß im Interface BC/TGO beobachtet. Die Yttriumaluminatate hatten keinen Einfluß auf das Versagen. Die Partikel wurden getrennt und beeinflussten den Rißverlauf unwesentlich. Ein Rißumlenkung am Interface wurde nicht beobachtet, genauso wenig wie eine Rißinitiation an einem Partikel (siehe Abb. 92b).



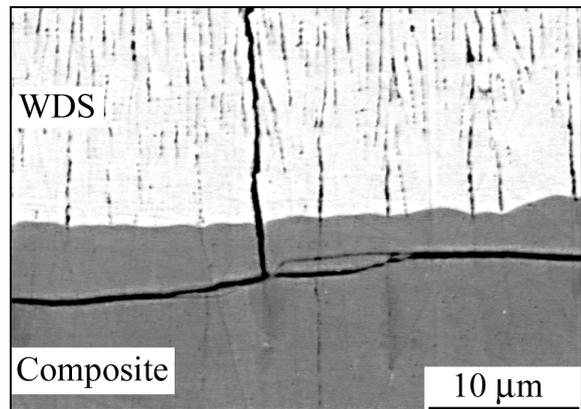
**Abb. 93:** Doppelrißformation im Schichtsystem 2, 1100°C/520h



**Abb. 94:** Rißfront im Schichtsystem 2, 1100°C/550h



**Abb. 95:** Rißformation im Schichtsystem 4, 1100°C/60h



**Schichtsystem 2:** Das Versagen im Schichtsystem 2 unterscheidet sich deutlich von dem des Schichtsystems 1. Die Rißbildung trat in der gedampften  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht bzw. im Interface TGO/gedampfte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf. Teilweise war eine mehrfache Rißbildung zu beobachten, d.h. unterhalb des Risses im Interface TGO/gedampfte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  befanden sich noch weitere Risse im TGO (siehe Abb. 93). Die Rißfront innerhalb der gedampften  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht verlief nicht eben (siehe Abb. 94), da zwischen den einzelnen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kolumnen ein Wechsel der Rißebeine stattfand. Rißbildung innerhalb der WDS wurde nicht beobachtet. Vereinzelt erfolgte auch eine Separation im Interface HVS/TGO, jedoch in einem deutlich geringeren Umfang als im Schichtsystem 1. Die im Schichtsystem 1 beobachtete ausgeprägte Oxidpflockbildung fand zu einem deutlich geringeren Maße statt.

**Schichtsystem 3:** Das Versagen des gradierten Schichtsystems erfolgte in Analogie zum Schichtsystem 2 in der gedampften  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht bzw. im Interface TGO/gedampfte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wobei eine Rißbildung im TGO selber nicht beobachtet wurde. Eine weitere Rißbildung wurde in der FGM-Schicht und im TGO beobachtet. Die WDS und das Interface  $\text{ZrO}_2$  (FGM)/ $\text{ZrO}_2$  (WDS) zeigten keine Risse auf.

**Schichtsystem 4:** Für das Composite Schichtsystem erfolgte das Versagen hauptsächlich in der Composite-Schicht (siehe Abb. 95). Vertikale Risse entstanden durch die Schrumpfung und Segmentierung der Composite-Schicht, welche in einem größeren Umfang stattgefunden hat als in der WDS. Die horizontalen Risse verliefen in verschiedenen Ebenen sowohl in Zone 1 als auch 2. Nur in diesem Schichtsystem wurden auch horizontale Risse in der WDS beobachtet, die in der Nähe des Interfaces Composite-Schicht/WDS auftraten.

## 6 Diskussion

### 6.1 Herstellung gedampfter Schichten

#### 6.1.1 Ingotherstellung

Die Verfügbarkeit von Ingots ist Grundlage für die Herstellung von gedampften Schichten in der verwendeten Bedampfungsanlage. Während kleinere Forschungsanlagen mit einer Verdampfung von Granalien aus einem Tiegel arbeiten, hat sich in der Industrie die Ingotverdampfung etabliert. Die Umsetzung des entwickelten FGM-Konzeptes erforderte die Entwicklung einer neuen Herstellungsrouten für keramische Ingots.

Obwohl Standardqualitäten aus teilstabilisiertem Zirkonoxid kommerziell erhältlich sind, waren zu Beginn dieser Arbeit nur wenige Angaben aus der Literatur zum Thema Ingotherstellung bekannt. In der optischen Industrie werden Beschichtungen mit Zirkonoxid und Aluminiumoxid mittels Tablettenverdampfung durchgeführt. Die Tablettenherstellung lieferte keine Hinweise für die Herstellung der deutlich größeren Ingots. [87, 94] beschränkten sich in ihren Ausführungen auf die Herstellung von Zirkonoxid-Ingots. In diesen Arbeiten wurde über eine kontrollierte Dichte die erforderliche Thermoschockbeständigkeit eingestellt. Aufgrund der Verwendung ausgesuchter Pulver und der komplexen Sintervorgänge war keine Übertragbarkeit des Herstellungsverfahrens auf andere Keramiken gegeben. Auch die Betrachtung der schmelzmetallurgischen Herstellung metallischer Ingots lieferte keine Ansätze.

##### 6.1.1.1 Konzept und pulvermetallurgische Herstellung

Der Konzeptentwicklung voran ging eine grundlegende Definition des notwendigen Eigenschaftsspektrums eines keramischen Ingots. Teilweise haben die geforderten Eigenschaften einen schwer quantifizierbaren und somit eher beschreibenden Charakter, wie z.B. gutes Verdampfungsverhalten. Ein keramisches Ingot sollte folgende Eigenschaften aufweisen:

- gute Handhabbarkeit
- geringes Ausdampfverhalten
- hohe Dichtehomogenität
- ausreichende Thermoschockbeständigkeit
- geringe Schrumpfung
- konstante Schmelzbadausbildung
- gute Verdampfbarkeit

Basierend auf den oben geforderten Eigenschaften und der zusätzlichen Forderung nach einer Materialflexibilität wurde das Konzept der pulvermetallurgischen Aufbereitung bi- und/oder multimodaler Pulvermischungen entwickelt. Die im Stand der Technik verwendeten Sinterungen schränken die Übertragbarkeit ein und sollten aus diesem Grunde nicht durchgeführt werden. Ohne Sinterung können konventionelle Pulvermischungen in der Regel jedoch nicht das etablierte Dichteniveau (60% relative Dichte) erreichen. Hier setzt das Konzept der bi- bzw. multimodalen Pulvermischungen an, welches eine Möglichkeit der Dichtesteigerung ohne Sintern bietet. Bi-modale Pulvermischungen sind in der Pulvermetallurgie durch die Verarbeitung von Composites bekannt [95, 97], wurden aber nicht im Bereich der Ingotherstellung verwendet.

Versuche mit unterschiedlichen Pulvermischungen (siehe Abb. 41) bewiesen den Dichtesteigerungseffekt. Die Dichtesteigerung hängt von dem Mischungsverhältnis der beiden Pulverfraktionen und dem Partikeldurchmesser Verhältnis ab. Mit steigendem Durchmesser Verhältnis können bei gleichem Mischungsverhältnis größere Dichten erzielt werden (siehe Tab. 7). Mehrere Ansätze zur mathematischen Beschreibung des Dichteverlaufes sind in [98, 100-102] gegeben. Das einfache Modell von Furnas [98] beschreibt für geringe Gehalte sehr gut den experimentell beobachteten Verlauf und erlaubt die Bestimmung des Mischungsverhältnisses maximaler Dichte. Für eine weitergehende Betrachtung und genauere Beschreibungen wäre die Anwendung komplexerer Modelle notwendig. Furnas vernachlässigt in seinem Modell die Partikelform und -größe und verwendet nur die Gründichte der Ausgangspulver. Dies ist Ursache für die beobachteten Abweichungen. Für die durchgeführten Arbeiten hat sich jedoch das Modell als ausreichend erwiesen.

Modellbetrachtungen zum Verhalten bimodaler Mischungen [95] gehen von zwei idealen Pulvern mit jeweils einheitlicher Partikelgröße aus. Eine Dichtesteigerung wird erst bei einem Verhältnis der mittleren Partikeldurchmesser größer als fünf beobachtet. Daraus ergeben sich die Anforderungen an die real zu verwendenden Pulver. Angestrebt wird die Verwendung zweier Pulver mit enger Partikelgrößenverteilung und dem entsprechenden Verhältnis der mittleren Partikeldurchmesser. Die im Rahmen der Arbeit verwendeten Pulver genügten diesen Spezifikationen (siehe Tab. 7).

Es konnte gezeigt werden, daß die Gründichte in einem weiten Mischungsbereich das angestrebte Dichtenniveau überschreitet. Der Optimierungsparameter für das Mischungsverhältnis der Pulverfraktionen ist die Verdampfbarkeit. Bei den durchgeführten Untersuchungen hat sich ein Verhältnis von 65% grobem Pulver zu 35% feinem Pulver als optimal erwiesen unter der Voraussetzung, daß das Verhältnis der mittleren Partikeldurchmesser groß ist. Die Verwendung von Preßhilfsmitteln ermöglicht eine weitere Dichtesteigerung, eine Homogenisierung der Dichteverteilung und eine Verbesserung der mechanischen Bearbeitbarkeit. Sie gehört zum Stand der Technik in der Pulvermetallurgie [95].

Anders als bei gesinterten Ingots basiert der Mechanismus der Thermoschockbeständigkeit auf einer Verschiebung der Pulverpartikel untereinander. Dieser Mechanismus ist nicht direkt dichteabhängig, und somit hat die Ingottdichte eine geringere Bedeutung für die Thermoschockbeständigkeit. Eine ausreichende Thermoschockbeständigkeit wurde im Dichtebereich von 63 bis 69% beobachtet. Eine Sinterung bei ansonsten gleicher Herstellungsrouten unterbindet die Möglichkeit der Partikelverschiebung und führt zu einem Versagen des Ingots. Die Herstellung ohne Sintern gewährleistet ferner die Flexibilität bezüglich der verwendeten Keramiken und ist gleichzeitig mit entscheidend für die Thermoschockbeständigkeit. Während der Verdampfung versintern die Bereiche unterhalb der Schmelze nur in einem geringen Umfang (siehe Abb. 43) und erhalten die Thermoschockbeständigkeit. Untersuchungen zur Thermoschockbeständigkeit von ungesinterten Preßlingen sind aus der Literatur nicht bekannt.

Das Sinterverhalten der verwendeten Pulver beeinflusst die Thermoschockbeständigkeit und radiale Schrumpfung. Wichtig für die angestrebte geringe Sinterneigung ist die Verwendung einer groben Pulverfraktion mit möglichst geringer Sinterneigung. Das grobe Pulver bildet das Grundgerüst, in dem sich die feinen Partikel einlagern. Ist die Sinterneigung des groben Pulvers vernachlässigbar, findet keine radiale Schrumpfung statt. Unter diesem Gesichtspunkt empfiehlt

sich die Verwendung von Pulverfraktionen mit  $d_{50} > 20-50 \mu\text{m}$ . Die Verwendung von groben Pulvern reduziert die spezifische Oberfläche und beeinflusst das Ausgasverhalten positiv. Die Pulver sollten intern keine geschlossene Porosität aufweisen.

Der generelle Charakter des entwickelten Herstellungsverfahrens wurde mehrfach bestätigt. Ingots aus diversen Zirkonoxidqualitäten (siehe Abb. 42), Aluminiumoxid/Chromoxid und Ceroxid wurden erfolgreich hergestellt und getestet. Dieses Verfahren wurde zum Patent [187] angemeldet und wird im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte angewendet.

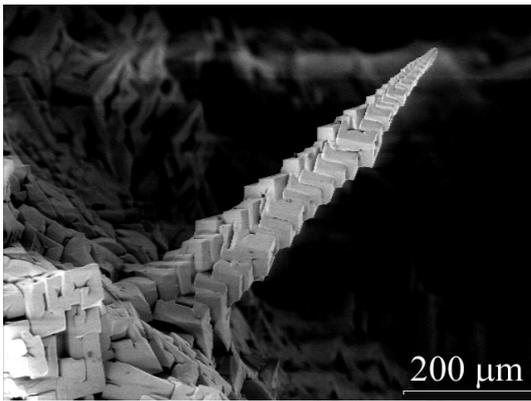
Das Verständnis der in einem Ingot auftretenden Vorgänge ist für die Entwicklung und Optimierung von Herstellungsrouten von grundlegender Bedeutung. Auch unter dem Gesichtspunkt der Optimierung des Beschichtungsvorganges zeigt sich die Bedeutung des Ingots. Das Ingotverhalten wird in der Literatur nur in einigen Teilaspekten, z.B. Schmelzbadbewegung bei metallischen Schmelzen, dargestellt [84-86]. Zu der Entwicklung eines tieferen Verständnisses sind Angaben zum Verhalten und den Eigenschaften keramischer Schmelzen bei hohen Temperaturen notwendig. Diese sind aus der Literatur nur für Aluminiumoxid bekannt [85, 89-93]. Das Verhalten von Zirkonoxidschmelzen wurde noch nicht untersucht.

#### 6.1.1.2 Aluminiumoxid-Ingots

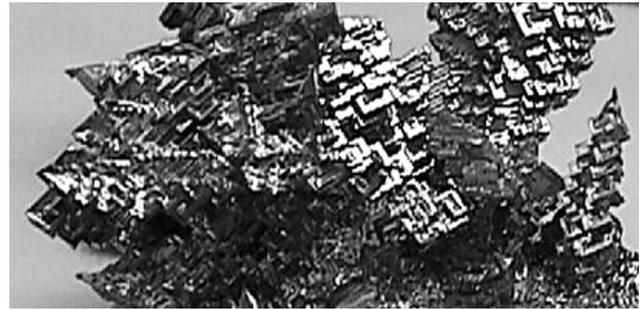
Die pulvermetallurgische Herstellung konnte erfolgreich auf Aluminiumoxidpulver übertragen werden (siehe Abb. 44). Die erzielte relative Dichte mit 63% lag im angestrebten Bereich. Aufgrund des geringeren Verhältnisses der mittleren Partikeldurchmesser ist die Dichte im Vergleich zu den Zirkonoxidpulvern geringer (siehe Tab. 7).

Die Verdampfung verlief zufriedenstellend bei geringen Leistungen. Das sich nach der Abkühlung in der erstarrten Schmelze ausbildende Mikrorißnetzwerk und die im Ingot gebildeten Risse sind akzeptabel und beeinträchtigen nicht die Funktionalität. Im Vergleich zum Zirkonoxid war die zum Aufschmelzen benötigte Leistung geringer, es bildete sich ein tieferes Schmelzbad aus (siehe Kapitel 5.1.2.2). Diese Beobachtungen korrelieren mit der höheren Wärmeleitfähigkeit und dem geringeren Schmelzpunkt (siehe Tab. 1). Die in der erstarrten Schmelze beobachteten Verunreinigungen mit Zirkonoxid (siehe Abb. 47) basieren auf Querkontamination, z.B. Abplatzen von Schichten aus der Kammer. Das Gefüge des erstarrten Schmelzbades besteht aus primären  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dendriten mit eutektischen Restschmelzebereichen und stimmt mit dem Phasendiagramm  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  (siehe Abb. 22) überein.

Bei der Verdampfung mit hoher Leistung wurde eine Blasenbildung in der Schmelze bzw. am Interface Schmelze/Ingot (siehe Abb. 45) beobachtet. Ähnliche Probleme sind aus der Literatur bekannt [188]. Mögliche Erklärungsansätze sind das Vorhandensein bzw. Verdampfen von Verunreinigungen, z.B. Chloriden, die einen höheren Dampfdruck aufweisen. Alternativ kann die Blase durch eine Dissoziation des Aluminiumoxids in Suboxide und/oder Reste von Aluminiumhydroxiden entstanden sein. Eine Verstärkung der Blasenbildung wird bei größerem Energieeintrag beobachtet und unterstützt somit die Überlegung der Zersetzung. Die beobachtete Blasenbildung ist spezifisch für das Aluminiumoxid. Dieser Effekt wurde nicht bei der Verdampfung anderer Keramiken beobachtet. Die visuell beobachtete höhere Viskosität bzw. Oberflächenspannung der Aluminiumoxidschmelze und die größere Schmelzbadtiefe tragen zu der Ausbildung großer Blasen bei. Herstellungstechnische Ursachen, wie z.B. Dichtein-



**Abb. 97:** Hopperwachstum in einer Gasblase



**Abb. 96:** Hopperwachstum bei Wismut [191]

homogenitäten, kommen als Ursache nicht in Betracht, da der Effekt ansonsten auch bei anderen Ingots beobachtet worden wäre.

Die in den Blasen beobachtete Oberflächenstruktur (siehe Abb. 46) ähnelt Strukturen, wie sie bei schnell abgekühltem, laserumgeschmolzenem Aluminiumoxid, Wolfram [189] und bei Wismut beobachtet [190, 191] wurden. Wismut, welches in die gleiche Kristallklasse wie Aluminiumoxid gehört (R3m), zeigt beim Kristallwachstum aus unterkühlten Schmelzen ein starkes Kanten- und Eckenwachstum und bildet Skelett- oder Hopperkristalle (siehe Abb. 96). Diese sind gekennzeichnet durch das Fehlen glatter, normaler Kristallflächen. Das Skelettwachstum (siehe Abb. 97) ist eine Zwischenform zwischen der dendritischen und der gleichgewichtsnahen Erstarrung. Aufgrund der vergleichbaren Morphologie kann von einem ähnlichen Wachstum bei der Erstarrung der Aluminiumoxidschmelze ausgegangen werden.

## 6.1.2 Aluminiumoxid - Verdampfung

In der Literatur sind keine Angaben über die Verdampfung von Aluminiumoxid aufgeführt, obwohl teilweise über die Eigenschaften gedampfter Schichten berichtet wird. Die Analyse des Verdampfungsverhaltens ist notwendig für die Umsetzung des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Konzeptes.

Prinzipiell konnte gezeigt werden, daß sich Aluminiumoxid in der verwendeten EB-PVD-Beschichtungsanlage verdampfen läßt (siehe Kapitel 5.2.1). Die hergestellten Ingots zeigten ein zufriedenstellendes Verhalten auf. Als kritisch erwies sich die Beobachtung, daß sich mit den für die Verdampfung optimalen Prozeßparametern nicht die gewünschten Schichten herstellen ließen. Diese Diskrepanz ergibt sich aus dem Verdampfungsverhalten des Aluminiumoxides und anlagentechnischen Gegebenheiten. Zur Umsetzung der Zielvorsetzungen wurde der optimale Verdampfungsbereich verlassen und unter nicht optimalen Bedingungen beschichtet. Die sich daraus ergebenden Problemstellungen werden nachfolgend diskutiert.

### 6.1.2.1 Substrattemperatur und Leistung

Die Aluminiumoxidverdampfung konnte mit einer Leistung von rund 20 KW stabil verdampft werden. Dabei stellte sich eine Substrattemperatur von 550°C ein (siehe Run 5, Tab. 8). Für die In-situ-Abscheidung von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind Substrattemperaturen von mindestens 950°C notwendig (siehe Run 1, Tab. 8). Für die Composites kann sogar eine weitere Steigerung

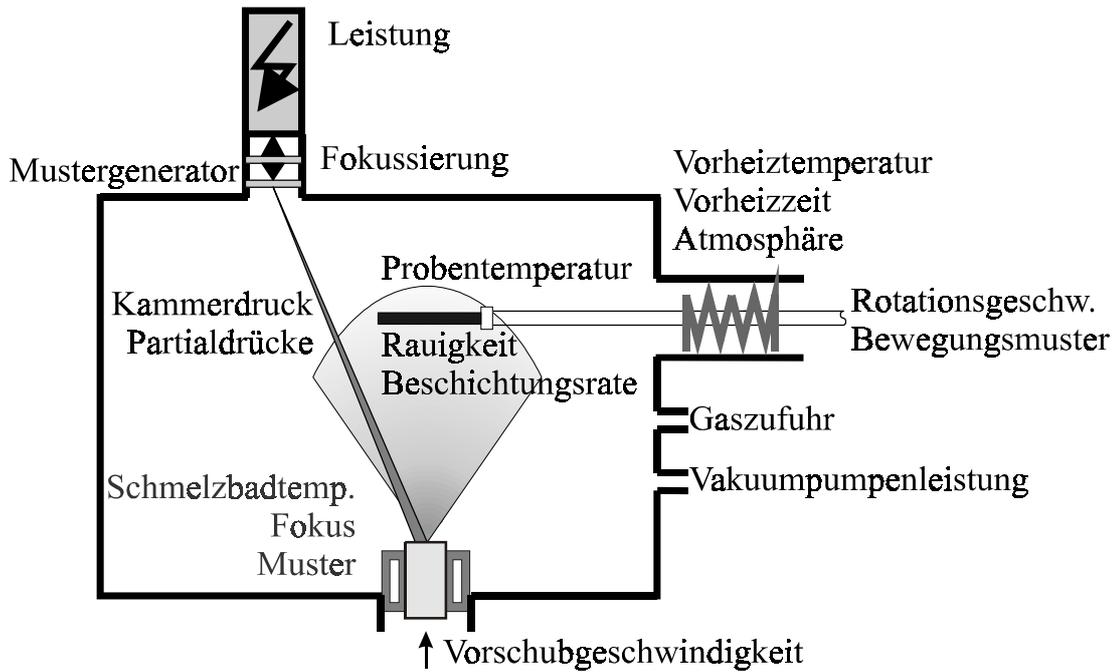
der Substrattemperatur erforderlich sein. Diese Forderung kann in der verwendeten Beschichtungsanlage nur durch eine deutliche Steigerung der Elektronenstrahlleistung erreicht werden. Die Elektronenstrahlleistung beeinflusst indirekt die Substrattemperatur durch die an der Schmelze reflektierten Elektronen und die vom Schmelzbad ausgehende Strahlung. Die in Run 1 verwendeten Parameter ermöglichten eine kurzzeitige Verdampfung, deren Länge jedoch nicht für die Herstellung der gradierten Schichten ausreichend war.

Die verwendeten Verdampfungsparameter für die Herstellung der HGK-Proben (siehe Kapitel 5.4) stellen einen technisch bedingten Kompromiß dar. Es wurden Substrattemperaturen von 750°C erreicht, und die sich abscheidenden Aluminiumoxidschichten lagen als metastabile Phasen vor. Für die gradierte Schicht und die Composite-Schicht wurden Temperaturen von 850-900°C erreicht (siehe Abb. 59). Die Herstellungsrouten mußten um Zwischenglühungen erweitert werden (siehe Abb. 33). Die Glühungen wurden durchgeführt zur Umwandlung der metastabilen Phase in die gewünschte  $\alpha$ -Modifikation und können an verschiedenen Zeitpunkten im Herstellungsablauf erfolgen. Die Optimierung der Herstellung durch Modifikationen der Glühbehandlungen zeigte eine verbesserte Lebensdauer auf (siehe [181]). Die In-situ-Abscheidung von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bietet ein großes Potential für eine Lebensdauersteigerung der untersuchten Schichtsysteme.

Die Ursachen für das Verhalten des Aluminiumoxides sind der niedrigere Schmelzpunkt und die höhere Wärmeleitung im Vergleich zum Zirkonoxid. Bei gleicher Leistung liegt im Zirkonoxid eine geringere homologe Temperatur vor, und dieses bewirkt ein stabileres Verdampfungsverhalten. Würde man eine Zirkonoxidschmelze entsprechend überhitzen, wäre hier auch ein instabiles Verhalten zu beobachten. Der Anteil der Strahlung des Ingots an der Substrattemperatur ist proportional zur vierten Potenz der Schmelzbadtemperatur und dem Quadrat des Abstandes. Die höhere Schmelzbadtemperatur des Zirkonoxides trägt zu höheren Substrattemperaturen bei. Anordnungs- und Konfigurationsänderungen bieten weitere Möglichkeiten der Substrattemperatursteigerung. Sie sind jedoch generell anlagentechnisch beschränkt.

Die geschilderte Problematik basiert auf der komplizierten Verknüpfung und Abhängigkeit der Beschichtungsparameter in der verwendeten ESPRI-Anlage (siehe Abb. 98), welche dem Aufbau kommerzieller Anlagen entspricht [77, 192]. Die Beobachtungen und Überlegungen können also direkt auf diese Anlagen übertragen werden. Vor der industriellen Umsetzung der untersuchten Schichtsysteme sind diese herstellungsrelevanten Probleme zu klären.

In der betrachteten Beschichtungsanlage können die prozeßtechnisch relevanten Parameter teilweise nicht direkt eingestellt werden. Sie werden indirekt über externe Parameter beeinflusst. Die Schmelzbadtemperatur ergibt sich aus der Leistungsdichte des Elektroneneinstrahls, welche durch die Leistung, das Muster und den Fokus bestimmt ist. Die Substrattemperatur wird bestimmt durch den Kammeraufbau, den Abstand zum Ingot, die Ingotgröße und Anzahl, die Schmelzbadtemperatur und die zurückgestreuten Elektronen. Die Beschichtungsrate wird durch den Kammerdruck und die Schmelzbadtemperatur bestimmt. Der Kammerdruck ergibt sich aus dem verdampfenden Material, dem Ausgasen des Ingots, der Gaszufuhr und der Pumpenleistung. Bei der Veränderung eines Parameters, z.B. der Elektronenstrahlleistung, erhöht sich die Substrat- und Schmelzbadtemperatur, somit auch die Beschichtungsrate und eventuell der Kammerdruck. Mit dem verwendeten Aufbau ist es nicht möglich, die Auswirkungen bestimmter Parameter getrennt zu variieren. Die systematische Analyse der Auswirkungen der einzelnen



**Abb. 98:** Prozeßparameter bei der Elektronenstrahlverdampfung

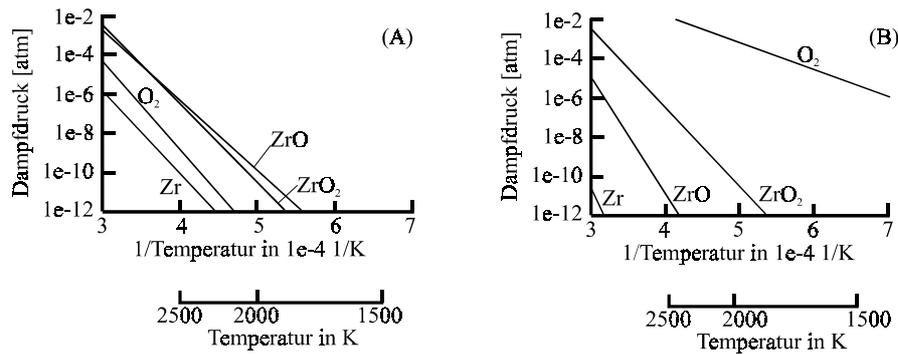
Faktoren auf die Morphologie und Phasenausbildung von gedampften Schichten ist nicht möglich.

Ein wichtiger Schritt für die Verbesserung der Aluminiumoxidverdampfung ist die Entkopplung von Elektronenstrahlleistung und Substrattemperatur. Technisch realisierbar ist dieses z.B. durch eine Substratheizung in Form einer Widerstandsheizung oder separater Elektronenstrahlkanone. Bei für die Verdampfung optimalen Prozeßparametern kann die Substrattemperatur unabhängig erhöht werden. Die anfänglich beobachtete Temperaturabsenkung (siehe Abb. 59) kann durch diese Maßnahme ebenfalls vermieden werden und konstante Beschichtungsparameter stellen sich ein. [193] berichtet in seiner Patentschrift generell von einer Substraterwärmung, wogegen [81] widerstandsbeheizte Substrate verwendete. Substratheizungen über Elektronenkanonen sind schon in großtechnischen Anlagen als Vorheizung integriert [194]. [69] berichtet von Substratheizungen für die Beschichtungskammer.

Diese anlagentechnische Erweiterung ist für den Rahmen dieser Arbeit, insbesondere für die verbesserte Verdampfung von Aluminiumoxid, von Vorteil. Die dargestellte Problematik kann auch bei der Verdampfung weiterer Keramiken auftreten. Dies betrifft insbesondere Keramiken mit einem niedrigeren Schmelzpunkt als Zirkonoxid. Die Auswahl alternativer WDS-Systeme muß auch unter der Abwägung herstellungstechnischer Aspekte erfolgen.

### 6.1.2.2 Schichtrate, Kammerdruck und Leistung

Mit steigender Elektronenstrahlleistung nimmt die Schichtrate zu (siehe Tab. 8). Die Absenkung des Kammerdruckes führte für Aluminiumoxid zu einer deutlichen Erhöhung der Schichtrate. Es wurden Schichtraten bis über 70  $\mu\text{m}/\text{min}$  beobachtet. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zum Verhalten des Zirkonoxids. Dort ist die Tendenz gegenläufig und nicht so ausgeprägt. Zirkonoxid dissoziiert und die Dissoziationsrate nimmt mit steigendem Sauerstoffpartialdruck ab (siehe Abb. 99). Durch eine Druckverringerung gewinnt die Dissoziation an Bedeutung und verringert die Abscheidung von stöchiometrischem Zirkonoxid.



**Abb. 99:** Dampfdruckabhängigkeit für  $ZrO_2$ , (A) Gleichgewicht, (B) + 1Atm  $O_2$  [195]

Unter der Annahme einer geringeren Dissoziation des Aluminiumoxids kommen die Vorteile der verringerten Streuung an Gaspertikeln zur Geltung. Dieses führt zu einer Schichtatenerhöhung. Schichtrate, Kammerdruck und Leistung beeinflussen die Schichtmorphologie (siehe Abb. 51 und Kapitel 6.2.1).

### 6.1.3 Co-Verdampfung von $Al_2O_3$ und $ZrO_2$

Die durchgeführten Arbeiten haben die Herstellung von Composite- und gradierten Schichten mittels Springstrahltechnologie aufgezeigt. Gradierte Schicht konnte über die Kombination von Prozeßparameteränderungen und lokaler Probenverschiebung erreicht werden. Composite-Schichten lassen sich bei konstanten Verdampfungsbedingungen herstellen. Der Gradierungsverlauf ist in Abb. 48 dargestellt. Die Dampfwolkenausbildung ist in Abb. 49 dargestellt. Wichtig für die Beschichtung ist die schmalere Ausbildung der Aluminiumoxiddampfkeule.

Die bei der Verdampfung von Aluminiumoxid beobachteten Probleme treten generell auch bei der simultanen Verdampfung auf. Die Substrattemperaturen lagen im Bereich von 850 bis 900°C (siehe Tab. 8 und Kapitel 5.4). Bei der simultanen Verdampfung kann die Elektronenstrahlleistung während der Beschichtung nicht verändert werden. Sie muß auf dem Niveau der höherschmelzenden Keramik, in diesem Fall das Zirkonoxid, eingestellt werden. Aus diesem Grunde wird in der Anfangsphase bzw. bei aluminiumoxidreichen Composites ein ungünstiges Schmelzbadverhalten beim Aluminiumoxid beobachtet. Mit steigendem Anteil der Leistung auf dem Zirkonoxid-Ingot beruhigt sich das Aluminiumoxidschmelzbad und die Substrattemperaturen steigen an (siehe Abb. 59). Auch in diesem Fall ist eine Erweiterung der vorhandenen Beschichtungsanlage um eine Substratheizung in Erwägung zu ziehen.

## 6.2 Eigenschaften gedampfter Schichten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Phasen- und Morphologieanalyse nur stehende Beschichtungen durchgeführt. Die stehend abgeschiedenen Composite- bzw. gradierten Schichten weisen keine regelmäßige Substruktur auf (siehe Abb. 53). [181] berichtete über einen probenrotationsbedingten schichtweisen Aufbau mit abwechselnden aluminiumoxid- und zirkonoxidreichen Schichten. Das Fehlen dieser Strukturen bei der stehenden Beschichtung bestätigt diese Theorie. Der Rotationseinfluß auf die Mikrostruktur ist in [76] dargestellt.

### 6.2.1 Morphologie

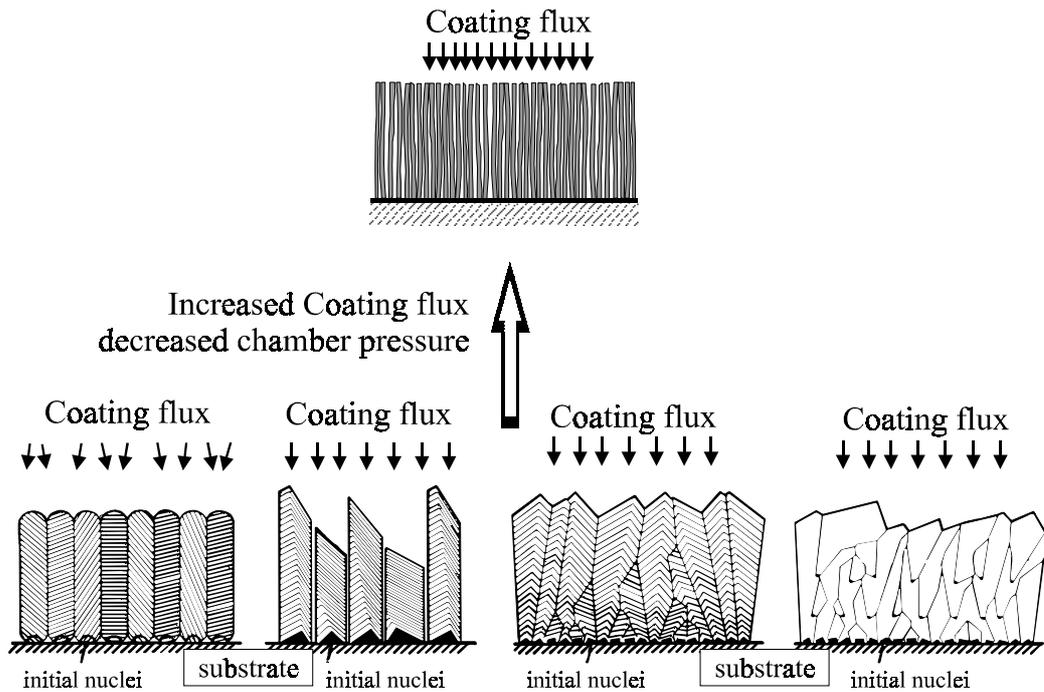
#### Aluminiumoxid:

Die Morphologie des bei niedrigen Schichtraten abgeschiedenen Aluminiumoxides (siehe Run 2 und 5, Abb. 51) stimmt mit der Zone 1 bzw. 2 des Movchan-Modells (siehe Abb. 14) überein. Die Substrattemperatur beeinflusst die Morphologie. Die röntgenamorphen Schichten zeigen eine wohlgeordnete, säulenartige kolumnare Struktur auf. Die Schichten sind nicht vollständig amorph sondern nur röntgenamorph und weisen eine sehr kleine Kristallitgröße auf. Die kolumnare Struktur mit nahezu konstanter Kolumnendicke wird in dem erweiterten Wachstumsmodell (Abb. 15) dargestellt. Sie bildet sich aus bei einem diffusen Dampfeinfall und einem isotropen Kondensationskoeffizienten. Die kristallinen Schichten weisen für die metastabilen Oxide eine ungleichmäßigere kolumnare Struktur mit blumenkohlartiger Oberfläche auf, wobei die Kolumnen noch eine fedrige Struktur besitzen. Auch diese Kolumnen zeigen nur eine geringe Dickenvariation auf. Die sich ausbildende Morphologie läßt auf eine isotrope Kondensation des Aluminiumoxides rückschließen.

Wie in Kapitel 6.1.2.2 dargestellt wird, kann durch die Absenkung des Kammerdrucks und die Steigerung der Elektronenstrahlleistung die Schichtrate deutlich erhöht werden. Die Schichten zeigen eine deutliche Änderung der Morphologie (siehe Run 1 und 6, Abb. 51). Die Struktur ist keine typische kolumnare Struktur, sondern fadenartig aufgebaut. Diese wurde bei zwei verschiedenen Substrattemperaturen beobachtet und ist somit unabhängig von der Substrattemperatur und der sich abscheidenden Phase. Bei höheren Temperaturen bildeten sich mechanisch festere und haftende Schichten aus (Vergleich Run 1 und Run 6). Diese sind bedingt durch das Vorliegen der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Modifikation und einer verstärkten Sinterung bei höherer Substrattemperatur.

Das Wachstumsmodell von Movchan kann für diese Schichten keine Anwendung finden, da es den Einfluß von Druck und Schichtrate nicht berücksichtigt. Die Schichtrate der Versuche von Movchan betragen 1.2 bis 1.8  $\mu\text{m}/\text{min}$  und liegen deutlich unter den eigenen. Thornton erweiterte das klassische Wachstumsmodell von Movchan durch eine Druckabhängigkeit für gesputterte Schichten. Beim Sputtern beeinflusst der Druck direkt die Schichtrate. Bei geringen Drücken liegt kein Argon für einen Abtrag vor, bei hohen Drücken nimmt der Anteil der Streuung zu und zwischen den beiden Extremen liegt ein Maximum der Beschichtungsrate. Dieses Modell kann für die gemachten Beobachtungen ebenfalls nicht angewendet werden, da bei der Verdampfung ein anderer kausaler Zusammenhang zwischen Druck und Schichtrate vorliegt. Die Variation der Schichtrate beim Sputtern wird in einem geringeren Rahmen als bei der Verdampfung von Aluminiumoxid beobachtet. Die beobachtete faserige Struktur ist im Thornton-Modell nicht aufgeführt.

Ein neues Wachstumsmodell kann ausgehend von dem Modell von Van der Drift entwickelt werden (siehe Abb. 15). In diesem Modell wird für die Zone 2 des Movchan-Modells der Einfluß von Dampfeinfallrichtung, Oberflächendiffusion, Keimbildungsbedingungen und kristallographisch anisotropem Kondensationskoeffizienten berücksichtigt. Es zeigt sich ein deutlicher Einfluß dieser Parameter auf die Ausbildung der Kolumnen. Die in diesem Ansatz beschriebenen Phänomene setzen eine gewisse Zeit für Diffusionsvorgänge voraus. Dieser Aspekt tritt durch die hohen Schichtraten in den Hintergrund. Das vorhandene Modell kann um diesen Einflußfaktor erweitert werden (siehe Abb. 100). Bei hohen Schichtraten ist die Zeit für laterales



**Abb. 100:** Einfluß Schichtrate und Kammerdruck auf die Morphologie

Wachstum verringert, und das Wachstum erfolgt primär in Dickenrichtung. Dieses stimmt mit dem experimentell beobachteten geringen Faserdurchmesser überein. Der geringere Kammerdruck führt zu einem stärker ausgerichteten Partikelstrom und geringerer Streuung und verstärkt diesen Aspekt. Bei den vorliegenden hohen Schichtraten treten die anderen wachstumsbestimmenden Einflußfaktoren in den Hintergrund. Das erweiterte Modell sollte durch Untersuchungen mit niedriger Schichtrate bei gleichen Substrattemperaturen verifiziert werden. Die bei Aluminiumoxid beobachteten hohen Schichtraten lassen sich bei Zirkonoxid nicht einstellen, und somit kann das erweiterte Modell nicht von dieser Seite aus untersucht werden.

Die gedampften Schichten sind thermisch nicht stabil. Für alle Schichten konnte gezeigt werden, daß stattfindende Phasenumwandlungen keine grundlegenden Morphologieänderungen bedingen. Die kolumnaren Strukturen blieben erhalten. Die faserige Struktur verändert sich geringfügig während der Glühbehandlung. Die Schichten blieben dicht und zeigten keine Segmentierung bzw. Reißbildung auf. Während thermischer Belastung führten Sintervorgänge zu einer Verrundung der Federstruktur innerhalb der Kolumnen. Dieses Phänomen ist auch bei Zirkonoxid beobachtet worden [45]. Sintervorgänge sind auch verantwortlich für die starke Segmentierung nach den Glühungen (siehe Abb. 81). Die beobachtete Segmentierung der Aluminiumoxidschicht ist deutlich ausgeprägter als beim Zirkonoxid, welches jedoch bei höheren Temperaturen abgeschieden wird. [196] zeigte für Zirkonoxid eine Abhängigkeit der Dichte von der Substrattemperatur auf. Mit steigender Substrattemperatur nimmt die Schichtdichte zu. Diese Beobachtung basiert auf einer stärkeren Mobilität der sich abscheidenden Atome. Schichten mit höherer Dichte sollten eine geringere Sinterneigung aufweisen und somit eine verringerte Segmentierung. Analoge Überlegungen lassen sich auch auf Aluminiumoxidschichten übertragen.

### **Composites:**

Durch die gleichzeitige Verdampfung von Zirkonoxid und Aluminiumoxid ändert sich die Morphologie der abgeschiedenen Schichten deutlich. Die Schichten werden dichter, die

Kolumnen werden breiter, wobei sich die Oberfläche auch blumenkohlartig ausbildet (siehe Abb. 53 bis Abb. 55). Eine bei gleichen Temperaturen abgeschiedene Aluminiumoxidschicht ist im Vergleich in Abb. 51, Run 2 dargestellt. Die Dichte der Schichten variiert mit dem Aluminiumoxidgehalt und erreicht bei der mittleren Zusammensetzung ein Maximum. Mit steigendem Aluminiumoxidgehalt verringert sich die Ausbildung der Federstruktur. Die Kolumnen sind nicht vollständig dicht, eine gewisse Porosität ist vorhanden (siehe Abb. 57). Die genaue Art der Mikrostruktur konnte nicht exakt bestimmt werden. Man kann bei ausreichend hohen Gehalten einer Phase von einer Einlagerungsstruktur ausgehen. Für mittlere Zusammensetzungen sind mehrere Mikrostrukturen denkbar.

Die Mikrostrukturausbildung und die Morphologie werden durch den Kondensationsprozeß bestimmt. Die existierenden Wachstumsmodelle basieren auf der Kondensation einer Phase. Modelle für die Kondensation von Composites sind aus der Literatur nicht bekannt. Das kristalline Wachstum wird durch das Vorhandensein einer zweiten Phase verändert. Betrachtet man die atomaren Vorgänge der Kondensation, ergeben sich erste Ansatzpunkte für die Mikrostrukturbildung (siehe Kapitel 2.4.2.3). Die Anlagerung der Adatome an die Oberfläche wird nicht beeinflusst. Die Anlagerung dieser Adatome auf einen niederenergetischen Gitterplatz wird erschwert durch die zweite Phase. Die Anlagerung von Adatomen gleicher Art ist energetisch günstiger als die Kombination verschiedener Adatome. Für die sich ausbildende Grenzfläche wird zusätzliche Energie benötigt. Aus diesem Grunde sind die Oberflächendiffusion und die sich anschließende Anlagerung der bestimmende Faktor für die Morphologieausbildung. Die beobachteten Poren entstehen, wenn das Wachstum in Dickenrichtung schneller erfolgt als die vollständige Kristallisation in der Ebene. Die Porenbildung kann zudem energetisch günstiger sein als die Schaffung eines  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Interface. Die beobachtete röntgenamorphe Phasenausbildung des Aluminiumoxids ist ein Hinweis auf eine extrem kleine Kristallitgröße. Dieses würde bedeuten, daß während der Kondensation eine stetige Keimbildung im Aluminiumoxid stattfindet. Analoge Betrachtungen ergeben sich für Zirkonoxid. Hier sind für einen weiten Zusammensetzungsbereich die sich abscheidenden Phasen kristallin. Nur bei geringen Gehalten von Zirkonoxid (~30%) scheidet sich das Zirkonoxid amorph ab (siehe Tab. 10). Die Ausbildung der blumenkohlartigen Kolumnenköpfe und die konstante Kolumnendichte sprechen für eine isotrope Kondensation mit einem gestreuten Dampfeinfall. Dies stimmt mit der Kondensation des Aluminiumoxides überein.

Aus der Literatur sind keine Untersuchungen zu gedampften Schichten im System  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  bekannt. [116, 197] haben Multilayersysteme aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  hergestellt und untersucht. Sie zeigten eine deutliche Zunahme der Dichte der kolumnaren Struktur mit der Schichtanzahl. Die Mikrostruktur der Schichten mit 810 Lagen kann mit den in dieser Arbeit hergestellten Composite-Schichten verglichen werden. Die Strukturen sind vergleichbar. [126] stellte über das Magnetron-Sputtern Schichten aus PSYZ mit bis zu 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  her und berichtet von einer glasartigen, dichten Mikrostruktur. Diese Mikrostruktur ist bedingt durch die deutlich niedrigere Substrattemperatur, die sich im Sputterprozeß ergibt.

### 6.2.2 Interfaceausbildung zwischen den einzelnen Schichten

Der Übergang zwischen einzelnen Schichten wurde an den HGK-Proben untersucht. Für die Schichten wurde ein Fortsetzen des Kolumnenwachstums trotz geänderter Chemie beobachtet

(Abb. 88). Eine neue Keimbildung erfolgte nicht. Der Übergang der diskreten Aluminiumoxidschicht zur gradierten Schicht war nachfolgend nicht genau lokalisierbar. Auch der Übergang zwischen den beiden Zirkonoxidschichten erfolgte ohne Wachstumsdefekte. Die unterschiedlichen Prozeßparameter bei der Herstellung äußerten sich nur in einer unterschiedlichen Dichte (Abb. 88). Nur für den Fall der diskreten Aluminiumoxidschicht wurden Wachstumsfehler in der nachfolgenden Zirkonoxidschicht beobachtet (siehe Abb. 87). Dieser Effekt ist der starken Rundung der Aluminiumoxidkolumnen zuzuordnen.

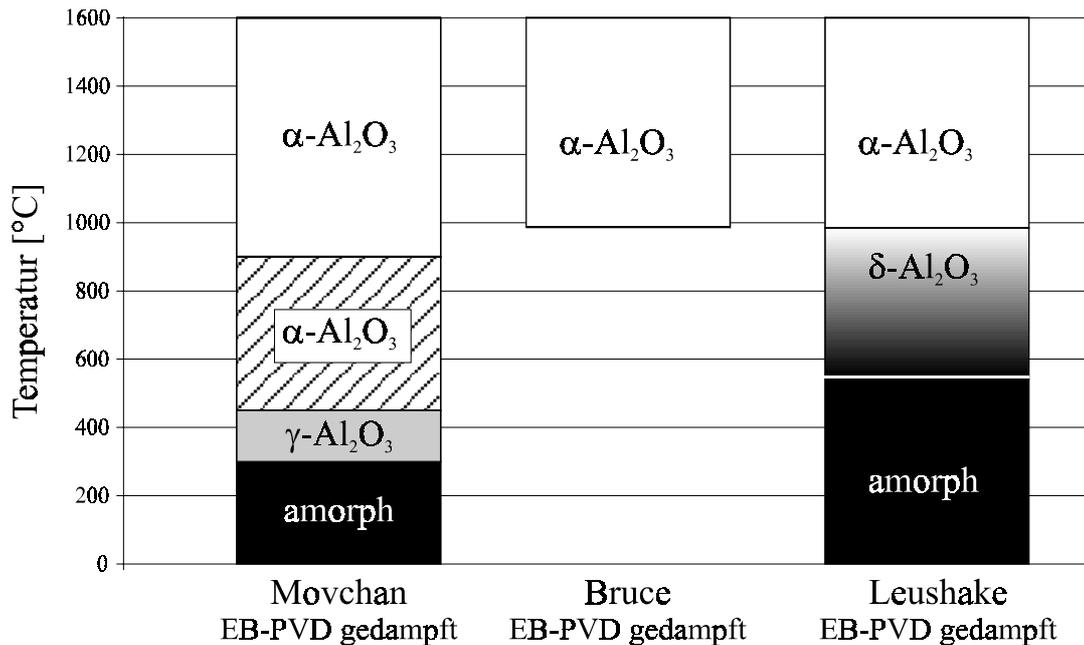
Die oben geschilderten Beobachtungen geben keine Hinweise auf die Ausbildung einer möglichen Versagenswachstumsstelle in den verschiedenen Grenzflächen. Diese Überlegung wird durch den experimentell beobachteten Rißverlauf beim Versagen bestätigt. Für die Ausbildung eines versagenskritischen Interface wäre eine Änderung der Herstellungsrouten erforderlich gewesen.

[116] berichtet für die bei 300-500°C abgeschiedenen Multilayer über eine Rißbildung bzw. Delamination bei dicken  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Schichten (jeweils 34  $\mu\text{m}$ ). Mit sinkender Schichtdicke tritt dieser Effekt nicht mehr auf. Im Rahmen der Arbeit wurden nur dünne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -Schichten untersucht, und deren Haftung steht in guter Übereinstimmung mit [126].

### 6.2.3 Phasenausbildung und thermische Stabilität

#### Aluminiumoxid:

Die Abhängigkeit der Phasenausbildung von der Substrattemperatur für gedampfte Schichten ist in Abb. 101 zusammengefaßt. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Abhängigkeit kann mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen von [81, 193] verglichen werden. Bruce [193] fordert in seinem Patent eine Substrattemperatur von mindestens 980°C für die in-situ  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Abscheidung. Demzufolge beschreibt diese Temperatur die Grenze der  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung. Nähere Angaben zu den Beschichtungsbedingungen sind im Patent nicht gemacht worden. Die beiden Grenzen für die  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung stimmen sehr gut überein. Im Vergleich zu den Ergebnissen von Movchan zeigen sich jedoch Differenzen auf. Der Existenzbereich amorpher Schichten ist zu tieferen Temperaturen verschoben. Die  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung beginnt bei deutlich tieferen Temperaturen (450°C) und schließt sich an einen Existenzbereich der  $\gamma$ -Modifikation an. In den eigenen Untersuchungen konnte nur die Ausbildung amorpher,  $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ -Modifikationen beobachtet werden. Dieses stimmt mit der Phasenausbildung geglühter Sputterschichten [115] überein. Bei Movchan waren keine Angaben über die verwendeten Beschichtungsparameter gegeben. Die Schichtrate bei Movchan war geringer als die eigene. Aufgrund der Bauart der von Movchan verwendeten Elektronenstrahlkanonen kann davon ausgegangen werden, daß die Beschichtungen ohne Sauerstoffzugabe erfolgten (siehe auch [69]). Im Gegensatz dazu erfolgten die Beschichtungen im Rahmen dieser Arbeit unter Sauerstoffzugabe, so daß auch von dieser Seite eine Einflußmöglichkeit besteht. Aufgrund des nicht spezifizierten Substrates ist ein möglicher Substrateinfluß nicht auszuschließen. Der Bereich der Abscheidung von dichten und haftenden  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten stimmt in allen Veröffentlichungen gut überein. Zusammenfassend kann von einer in-situ  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung bei Temperaturen oberhalb 900°C ausgegangen werden. Diese Temperatur gilt es somit in den Verdampfungsversuchen mit Aluminiumoxid zu erreichen (siehe Kapitel 6.1.2).



**Abb. 101:** Substrattemperaturabhängigkeit der Phasenausbildung für gedampft Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [81, 193]

Die abgeschiedenen amorphen,  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schichten sind thermisch instabil und wandeln bei erhöhten Temperaturen um. Das Umwandlungsverhalten für die kristallin abgeschiedenen Schichten ist in Tab. 9 zusammengefasst. [114] stellte ein isothermes ZTU-Schaubild für amorph gesputterte Schichten vor (siehe Abb. 20). Glühungen bei 1200°C führen schon nach sehr kurzen Zeiten (<2 Std.) zu einer vollständigen Umwandlung in die  $\alpha$ -Modifikation. Im Vergleich dazu weisen die kristallin abgeschiedenen Aluminiumoxide ein deutlich verzögertes Umwandlungsverhalten auf. Selbst nach Glühungen von 1200°C/9h wurden noch metastabile Aluminiumoxidphasen beobachtet. Diese Beobachtungen zeigen, daß für die Umwandlung bereits kristalliner Phasen eine höhere Aktivierungsenergie notwendig ist. Die Umwandlung in die gewünschte  $\alpha$ -Modifikation kann für amorph abgeschiedenes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über zwei verschiedene Wege erfolgen (siehe Abb. 19). Ein Ablauf der Umwandlung besteht in der primären Bildung der  $\gamma$ -Modifikation und eine sich daran anschließende  $\delta$ -Phasen-Umwandlung. Abschließend wandelt diese Phase nach  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um. Die Beobachtungen an den kristallinen Schichten bestätigen die ebenfalls aufgezeigte Umwandlung der  $\delta$ -Phase in die  $\alpha$ -Modifikation (siehe Run 2, Tab. 9). Die  $\theta$ -Phase ist stabil und liegt noch nach 1200°C/9h vor. Die Herstellung der diskreten Aluminiumoxidschicht für die HGK-Proben erfolgte bei 750°C und zeigte  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf. Eine vollständige Umwandlung in die  $\alpha$ -Modifikation lag schon nach 1100°C/9h vor [181]. Im Vergleich zu den eigenen Ergebnissen ergibt sich also ein beschleunigtes Umwandlungsverhalten der bei niedrigen Temperaturen abgeschiedenen Aluminiumoxide. Die Beschleunigung ergibt sich aus der höheren Triebkraft durch geringere Abscheidungstemperaturen.

Das Einstellen der gewünschten  $\alpha$ -Modifikation erfordert Glühungen oberhalb 1100°C. Die Glühtemperatur ist beschränkt durch die maximale Einsatztemperatur der HVS. Aus diesem

Grunde stellen die durchgeführten Glühungen von 1100°C/9h für die HGK-Proben die technisch sinnvolle Lösung dar.

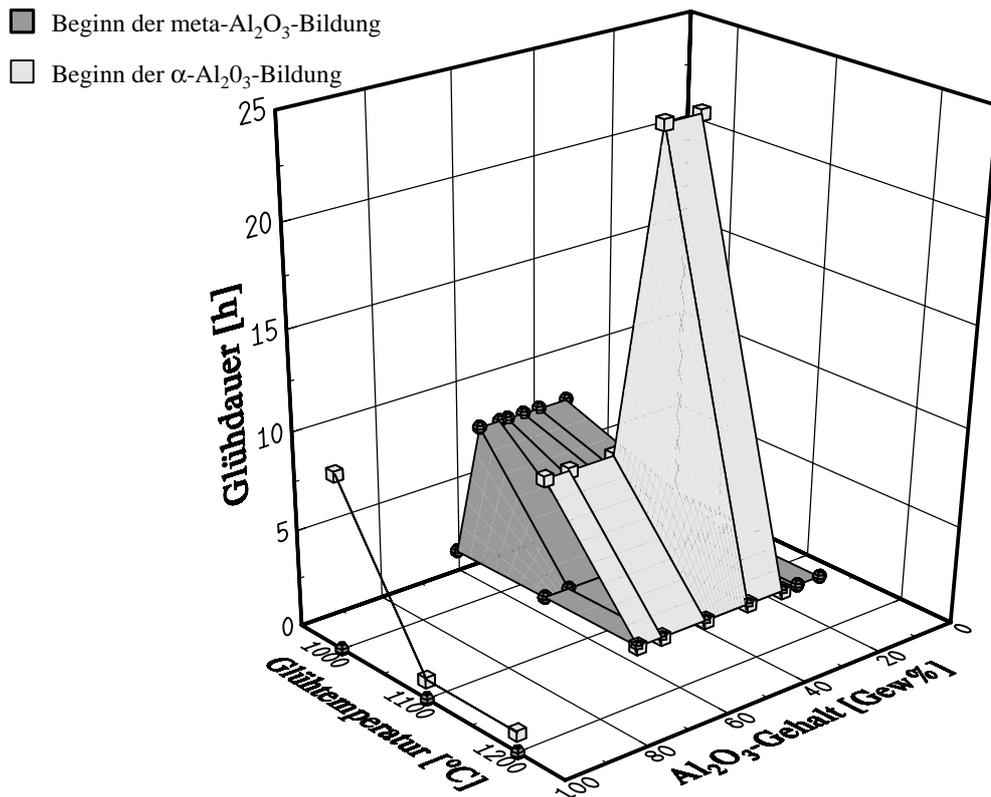
### **Composites:**

Die Herstellung der Composites erfolgte bei einer Substrattemperatur von rund 750°C. Aus dem Phasendiagramm (siehe Abb. 22) ist keine Mischkristallbildung oder neue Phasenbildung zu erwarten. Dieser Aspekt wurde experimentell bestätigt und stimmt mit den Veröffentlichungen von [65, 116, 126] überein.

Für diese konstante Substrattemperatur ergab sich eine Abhängigkeit der Phasenausbildung von der Schichtzusammensetzung direkt nach der Beschichtung (siehe Tab. 10). Es wurden Schichtsysteme mit einem Gehalt von 24 bis 71% untersucht. Bis zu einem Gehalt von 35% ZrO<sub>2</sub> bildete sich direkt nach der Herstellung die tetragonale Phase aus. Bei geringeren Gehalten bildeten sich nur röntgenamorphe Phasen aus. Analoge Ergebnisse sind aus der Literatur bekannt. [198] berichtet über die amorphe Abscheidung von gedampften Aluminiumoxid und reinem Zirkonoxid (ohne Stabilisator) über den gesamten Zusammensetzungsbereich. Angaben über die Substrattemperatur wurden nicht gemacht, die Schichtraten waren mit  $1,5 \cdot 10^{-2} \mu\text{m/s}$  jedoch deutlich geringer. [126] zeigte für gesputterte Schichten mit bis zu 25 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine vollständige röntgenamorphe Ausbildung bei einer Substrattemperatur kleiner 250°C. [199] betrachtete den gesamten Mischungsbereich und fand röntgenamorphe Schichten. Der Vergleich zeigt, daß die Absenkung der Substrattemperatur die Grenze der röntgenamorphen Zirkonoxid-ausbildung zu geringeren Aluminiumoxidgehalten verschiebt. Die atomaren Vorgänge der Kristallisation wurden in Kapitel 6.2.1 beschrieben. [181] zeigte in seiner Arbeit mittels Transelektronenmikroskopie, daß gedampft Aluminiumoxid amorph vorliegt und sich das Zirkonoxid nanokristallin abscheidet.

Das vollständige Umwandlungsverhalten der Composite-Schichten ist in Abb. 102 zusammengefaßt. Für Aluminiumoxid findet zuerst die Ausbildung einer metastabilen Phase und dann der  $\alpha$ -Modifikation statt. Bei gleicher Glüh Temperatur läuft die Aluminiumoxidumwandlung zeitlich deutlich verzögert zum reinen Aluminiumoxid ab. Bei hohen Zirkonoxidgehalten (70 und 76 Gew.%) bildete sich nach 1200°C/24h kein  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus. Relevant ist in diesem Zusammenhang auch der stabilisierende Effekt des Aluminiumoxides auf das Zirkonoxid. Für gedampfte Schichten beweist [198] nach Glühungen bei 1000°C die Ausbildung der tetragonalen Zirkonoxidphase bei einem Aluminiumanteil von mehr als 24 At.%. [126] bestätigt diese Untersuchungen für gesputterte Schichten. Beide Untersuchungen wurden mit unstabilisiertem Zirkonoxid durchgeführt. Die bevorzugte Bildung der tetragonalen Phase ist demzufolge auf die Stabilisierung des Aluminiumoxides neben dem Zirkonoxid zurückzuführen. Im Gegenzug sind keine Stabilisierungseinflüsse für Zirkonoxid bei Aluminiumoxid aus der Literatur bekannt.

Während der Glühungen findet ein Kristallitwachstum im Zirkonoxid statt, welches sich in der Reduzierung der Peakhalbwertsbreite äußert. Die Vorgänge für eine Kristallisation des Aluminiumoxides und das anschließende Wachstum sind diffusionsbasiert. Die thermische Aktivierbarkeit der Diffusionsvorgänge wird durch die eigenen Beobachtungen bestätigt. Bei einer Matrix aus Aluminiumoxid bzw. Zirkonoxid trägt die Volumendiffusion zur Beschleunigung bei. Ebenfalls liegen mehr gleichartige Grenzflächen vor, die für die Kristallisation energetisch günstiger sind. Bei einem Einlagerungsgefüge kann aufgrund der Unlöslichkeit der beiden Phasen untereinander nur eine Korngrenzendiffusion erfolgen. Diese Betrachtungen



**Abb. 102:** Beginn der Phasenumwandlung für  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  Composites

erläutern die Abhängigkeit der Phasenumwandlung vom Zirkonoxidgehalt und die zeitliche Verzögerung. Die eigenen Beobachtungen stimmen mit der Literatur überein [126, 181].

Das untersuchte Umwandlungsverhalten der Composites muß mit der Herstellungsrouten und dem Verhalten dieser Schichten unter zyklischer Thermowechselbelastung kombiniert werden. Nach den Untersuchungen ist die im Rahmen der Herstellung durchgeführte Glühung von  $1100^\circ\text{C}/9\text{h}$  nicht ausreichend, um eine vollständige Kristallisation der Aluminiumoxidphase zu erreichen. Die vollständige Kristallisation der abgeschiedenen Schichten kann nur durch eine Steigerung der Substrattemperatur erreicht werden. In diesem Falle wird die In-situ-Abscheidung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / tetragonalem Zirkonoxid angestrebt. Ein alternativer Ansatzpunkt ist die weitere Absenkung der Substrattemperatur zur Abscheidung vollständig amorpher Schichten mit anschließender beschleunigter Kristallisation.

### 6.3 Spannungen und Versagen in WDS-Systemen

Thermische Spannungen sind eine der wesentlichen Versagensursachen für WDS-Systeme. Andere schädigende Aspekte können ebenfalls unter dem Gesichtspunkt der Änderung des lokalen Spannungsfeldes betrachtet werden. Oxidation, Sintern, Kriechen, plastische Verformung und Phasenumwandlungen gehören zu diesen Faktoren. Diese Faktoren beeinflussen das lokale Spannungsfeld und die lokale Festigkeit. Grundsätzlich tritt Versagen auf, wenn zu einem bestimmten Zeitpunkt lokal eine Spannungskomponente die zugehörige Festigkeitskomponente überschreitet. Das experimentelle Erscheinungsbild des Versagens kann

einen Aufschluß über den dominanten Mechanismus geben. Ergänzt werden die experimentellen Beobachtungen durch numerische Berechnungen, welche die Entwicklung eines Grundverständnisses und die Analyse einzelner Einflußfaktoren ermöglichen und so zu einem tieferen Verständnis führen.

Im Gegensatz zu den konventionellen Werkstoffen basieren gradierte Werkstoffe auf dem Design für einen speziellen Anwendungsfall. Die Auswahl der Belastung und des Designkriteriums sind elementare Bestandteile des Konzeptes. Die Optimierung basiert auf einer numerischen Berechnung und einer iterativen Optimierung des Gradierungsverlaufes. Ziel ist es, einen für die Anwendung vorteilhaften Spannungsverlauf einzustellen.

### 6.3.1 Modellierung und Experimente

Der Spannungszustand im Standardsystem wurde anhand rein linear elastischer Berechnungen unter Verwendung der zugänglichen Materialkennwerte charakterisiert. Eine experimentelle Verifizierung der Ergebnisse erfolgte über Spannungsmessungen im TGO mittels Laserfluoreszenz. Darauf aufbauend wurde das Design der gradierten Schichtsysteme für verschiedene Lastfälle durchgeführt.

#### 6.3.1.1 Modellentwicklung und Annahmen

Die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Spannungen sind ausschließlich thermischen Ursprungs. Zusätzliche Spannungen, z.B. durch angreifende Zentrifugalkräfte, wurden nicht berücksichtigt und müßten mit den vorliegenden Spannungen superpositioniert werden. Die Annahmen und Randbedingungen beeinflussen maßgeblich die Ergebnisse und deren Aussagekraft. Aus diesem Grunde werden zuerst diese Punkte diskutiert, bevor die eigentlichen Ergebnisse betrachtet werden. Die im Rahmen dieser Arbeit getroffenen Annahmen sind in Kapitel 4.8 detailliert dargestellt.

Die Ergebnisse sind von dem gewählten Berechnungsprogramm (Solver) unabhängig und zeigen eine gute Übereinstimmung auf. Beide Berechnungen liefern für das TGO nach dem Abkühlen eine Spannung von rund  $-3,5$  GPa (siehe Abb. 60 und Abb. 70). Es kann somit von einer Konsistenz in den entwickelten Modellen und gemachten Annahmen ausgegangen werden. Nachfolgend werden die wichtigen Annahmen und deren Auswirkungen im einzelnen diskutiert.

Die **Materialkennwerte** haben einen fundamentalen Einfluß auf die Berechnungsergebnisse. Die in dieser Arbeit verwendeten Materialkennwerte basieren auf einer Zusammenfassung von internen und öffentlich zugänglichen Kennwerten. Materialkennwertmodifikationen wurden untersucht (siehe Tab. 11 und Tab. 12) und somit kann eine Korrektur bzw. Variation der Kennwerte durchgeführt bzw. abgeschätzt werden. Weiterführende Daten, wie z.B. Sinter- und Kriechverhalten, sind in der Literatur nur vereinzelt aufgeführt. Diese Effekte erfordern nicht lineare Modelle und konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden. Es erfolgten jedoch Abschätzungen anhand von Modellparameterstudien. So bedingt das Zusammensintern der Kolumnen in der WDS eine Erhöhung des E-Moduls und führt zu höheren Spannungen in der Schicht selber und zu geringfügigen Änderungen in den anderen Schichten. Die „Flexibilität“ der kolumnaren Struktur geht verloren und es kommt zu einer Segmentierung durch Ribbildung [156].

Bei den **Materialkennwerten für gedampfte und gewachsene Aluminiumoxide** wurden die gleichen Werte zugrunde gelegt. Diese Annahme berücksichtigt nicht die kolumnare Struktur der gedampften Schichten, erfolgte aber aufgrund der fehlenden Verfügbarkeit entsprechender Werte aus der Literatur. Die Spannungen in den gedampften Oxiden werden demzufolge zu hoch berechnet. Der Einfluß der kolumnaren Mikrostruktur verringert beim Zirkonoxid den E-Modul von 210 GPa für gesintertes dichtes Zirkonoxid auf rund 30 GPa.

Die Annahme eines idealen ebenen **Interfaces HVS/TGO/WDS** ist eine Vereinfachung, die im Rahmen der Vereinfachung der Modellentwicklung getroffen wurde. [200] bestätigt in seinen experimentellen Beobachtungen den geringeren Einfluß der Rauigkeit für EB-PVD-Schichten auf das Versagen und somit die Richtigkeit der Annahme. Ein generelles Verständnis für den Rauigkeitseinfluß bei gespritzten Schichten ist in der Literatur veröffentlicht [26, 27, 151, 201, 202]. In den Tälern bilden sich Druckspannungen und im Bereich der Hügel bilden sich Zugspannungen aus. Ferner treten Scher- und Schubspannungen auf. Analoge Betrachtungen können für den Spannungszustand an den Oxidpflocken angewendet werden und erklären die Ribinitiation an diesen Stellen. Dieser Aspekt wurde experimentell im Schichtsystem 1 verifiziert (siehe Abb. 92 ).

**TGO-Eigenspannungen** sind per Definition bei 1000°C nicht vorhanden. Dieses entspricht einem eigenspannungsfreien Wachstum bei der angenommenen Herstellungstemperatur während der Beschichtung. Der Aspekt einer TGO-Bildung bei 1100°C, wie er bei der thermozyklischen Evaluierung auftritt, wurde separat im Rahmen der elasto-plastischen Effekte betrachtet.

Aus der Literatur ist eine über die Oxidationszeit konstante TGO-Spannung bekannt [132]. Aus der Differenz zwischen Berechnung und Messung wurde eine Wachstumsspannung von rund 1,2 GPa ermittelt. Hierbei wurden von der Schichtdicke unabhängige Wachstumsspannungen angenommen. Die verwendeten Materialkennwerte wurden nicht spezifiziert, ebenso wie andere Randbedingungen. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Spannungsdifferenzen zwischen Berechnung und Messung sind deutlich geringer (siehe Abb. 78 und Abb. 79). Sie betragen für das Substrat N75 0,8 GPa und für IN617 0,5 GPa. Diese Diskrepanz kann somit durch Wachstumsspannungen bedingt sein. In beiden Fällen wurde die gleiche HVS verwendet und dies sollte zu gleichen Wachstumsspannungen führen. Demzufolge würde eine Abhängigkeit der Wachstumsspannungen vom Substrat vorliegen. Dieser Ansatz ist nicht realistisch und wird deshalb nicht weitergehend betrachtet. Eine Diskrepanz zwischen Messung und Berechnung kann zwei verschiedene Ursachen haben. Eine Ursache kann in den verwendeten Materialkennwerten liegen. Alternativ können in der Berechnung nicht berücksichtigte Phänomene, wie z.B. Relaxation oder Mikrostruktureffekte, aufgetreten sein.

Bei der klassischen **makroskopischen Modellierung** wird die Zirkonoxidschicht homogenisiert unter Vernachlässigung der kolumnaren Struktur. Diese wird indirekt über die Materialeigenschaften berücksichtigt. Wechselwirkungen zwischen den Kolumnen und der Einfluß unterschiedlicher Kolumnengeometrie werden somit nicht direkt erfaßt. Die **mikromechanische Modellierung** ist ein Ansatz, den mikrostrukturellen Einfluß der kolumnaren WDS zu analysieren. Hierbei wird die reale kolumnare Struktur nachgebildet und die Materialkennwerte des dichten Zirkonoxides werden verwendet. Aus der Literatur sind keine mikromechanischen Modellierungen für kolumnare Wärmedämmschichten bekannt. Alle bekannten Berechnungen für gedampfte Schichten basieren auf einem homogenen Ansatz, der für eine plasmagespritzte

WDS besser zutreffend ist als für kolumnare Strukturen einer gedampften Schicht. [203] untersuchte mit mikromechanischen Modellen plasmagespritzte Schichten. [156] betrachtete in seiner Arbeit rißbehaftete plasmagespritzte Schichten, wobei sich die Rißbildung in der Änderung des E-Moduls widerspiegelte und nicht in dem verwendeten Modell. Dies ist der klassische makroskopische Ansatz.

### 6.3.1.2 Eigenspannungsmessungen mittels Laserfluoreszenz

Das von D. Clarke et al. entwickelte Verfahren hat sich für die Messung an gewachsenen Schichten aus  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gesintertem Aluminiumoxid etabliert. Eine Anwendung bei gedampften oder gesputterten Schichten ist aus der Literatur nicht bekannt und wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal untersucht.

Die Messungen konnten erfolgreich durchgeführt werden (siehe Abb. 75). Die sich ergebenden Spannungswerte weisen deutlich Differenzen zu den Spannungen gewachsener Oxide auf (siehe Abb. 79), deren Ursache verschiedene Gründe haben kann. Neben den meßtechnischen Ansätzen können diese Differenzen auch reale Meßwerte sein, die auf der Herstellung und der anschließenden Glühung basieren. Bei den gedampften Schichten ist die Annahme eines dichten, texturfreien Meßvolumens nicht vollständig erfüllt und muß für die Ergebnisbeurteilung berücksichtigt werden. Die Kolumnengröße liegt unterhalb des Meßvolumens und somit können Spannungen innerhalb der Kolumnen nicht direkt erfaßt werden. Die gemessene Spannung ist ein integraler Kennwert, und durch Risse können die Ergebnisse beeinflußt werden. Dies wäre ein erster Erklärungsansatz für die Beobachtung der Unabhängigkeit der Spannungen von Substrat und Glühbedingungen.

Die geringe Verbreiterung der Peaks im allgemeinen deutet auf geringe Spannungs- und/oder Chromgradienten hin, wobei die Einflüsse dieser beiden Effekte nicht voneinander getrennt werden konnten. Die ermittelten Peakbreiten lassen auf keinen der beiden Einflußfaktoren zurückschließen (siehe Tab. 15). Generell wurde eine größere Peakbreite bei gewachsenen Oxiden beobachtet. Hier sind weiterführende systematische Untersuchungen notwendig zur Klärung der genauen Einflußfaktoren.

Die Spannung im gewachsenen und gedampften Oxid ist zeitlich nahezu konstant für eine Oxidationstemperatur. Diese Beobachtung liefert keine Erklärung für ein Schichtversagen. Für gewachsene Oxide ohne WDS ist eine mit der Glühzeit zunehmende Rauigkeit und somit ein zunehmender Spannungsgradient ein möglicher Ansatz [204]. Die zunehmende Rauigkeit führt zu einem stärkeren Gradienten und kann somit die maximalen Spannungen bei konstantem Mittelwert erhöhen. Die WDS reduziert die Zunahme der Rauigkeit und verhindert somit die Ausbildung eines Gradienten. [132] bewies dies für gewachsene Schichten mit WDS und ermittelte eine konstante R2-Peakbreite. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeiten für gedampfte Schichten ermittelt werden (siehe Tab. 15).

Die Untersuchung der Abkühlgeschwindigkeit zeigte, daß Relaxationsvorgänge in der HVS und im TGO während der Abkühlung stattfinden (siehe Abb. 76). Die spannungsfreie Temperatur kann auf 750°C abgeschätzt werden. In der Literatur wird ein plastisches Verhalten der HVS ab ca. 700°C beschrieben. Aus diesem Grunde kann angenommen werden, daß die beobachtete Relaxation auf die HVS zurückgeführt werden kann.

Ein Anstieg der TGO-Spannungen zu den Probenkanten hin wurde experimentell beobachtet (siehe Abb. 77). An den Kanten liegt eine Spannungssingularität vor und diese führt zu höheren Spannungen. Ferner liegt kein ebener Spannungszustand vor, der in den Messungen jedoch als Grundlage herangezogen wird. Die Messungen im Mittelbereich der Probe lieferten konstante Werte, und somit ist ein korrekter Meßbereich für die weiteren Messungen definiert worden.

### 6.3.2 Spannungen in konventionellen WDS-Systemen

Die Spannungen in konventionellen WDS-Systemen wurden für drei verschiedene Lastfälle betrachtet, wobei die beiden isothermen Lastfälle 1 und 2 zusammengefaßt wurden. Die Spannungen korrelieren mit der Temperaturdifferenz zur spannungsfreien Temperatur. Der Betrag kann aus dem Verhältnis der thermischen Dehnungen abgeschätzt werden. Eine einheitliche Veränderung der spannungsfreien Temperatur führt bei isothermen Belastungen zu einer einfach abschätzbaren Veränderung des Spannungszustandes. Nach der Abkühlung liegen in der Keramik hohe Druckspannungen vor. Die Spannungen im TGO betragen rund 3,6 GPa und in der WDS selber rund 0,7 GPa. Druckspannungen führen zu einem Versagen über Buckling bzw. Wedging (siehe Kapitel 2.2.2).

Die Spannungen in einem thermischen Gradienten können nur numerisch ermittelt werden. Der Spannungsverlauf ändert sich grundlegend (siehe Vergleich Abb. 60 und Abb. 61) und es bildet sich ein deutlicher Gradient über die Schichtdicken aus. Den geringeren Spannungswerten bei erhöhten Temperaturen stehen auch geringere Festigkeitswerte gegenüber, so daß ein Versagen auf deutlich geringerem Niveau stattfindet.

#### 6.3.2.1 Geometrie und Schichtaufbau

Die reale Geometrie ist weitgehend durch die Form einer Turbinenschaufel vorgegeben. Die Berechnungen erfolgten an Beispielgeometrien, die der Turbinenschaufel angenähert sind. Eine Übertragung dieser Ergebnisse kann nur dann sinnvoll erfolgen, wenn den Änderungen in der Geometrie und den Constrains Rechnung getragen wird.

**Isothermer Belastungsfall:** Prinzipielle Unterschiede im Spannungsverlauf konnten für einen axialen und radialen Schichtaufbau nicht ermittelt werden. Der Spannungsverlauf war für die betrachteten Rohr-Geometrien dominiert durch den Radius, weniger durch die Wanddicke des Rohrs. Für die ebene Platte zeigte sich bei freier Biegung ein deutlicher Einfluß der Substratdicke. Der Spannungszustand nähert sich bei einer unendlichen Dicke demjenigen des in Dickenrichtung fixierten Substrates an. Diese beiden Extremfälle gleichen dem Spannungsverlauf eines Rohres (siehe Abb. 62). Aus dieser Betrachtung ergibt sich die Möglichkeit der Modellvereinfachungen bei relativ dicken Substraten durch eine Fixierung des Substrates in dieser Richtung.

Eine radiale Fixierung beim Rohr/Stab wurde aufgrund der fehlenden Relevanz nicht untersucht. Ebenfalls wurde eine freie axiale Ausdehnung zugelassen. Eine axiale Fixierung bei RT würde bei thermischer Belastung zusätzliche Druckspannungen erzeugen, die sich mit den berechneten Werten überlagern. In diesem Falle kann die axiale Spannungskomponente nicht mehr vernachlässigt werden.

Für beide Geometrien gilt, daß die Variation der Schichtdicken (HVS, TGO, WDS) im technisch relevanten Bereich keinen nennenswerten Einfluß auf den Spannungszustand im

System hat. Ein Schichtdickeneinfluß macht sich erst bei einem größeren Schichtdickenverhältnis bemerkbar. Dieses Berechnungsergebnis wurde experimentell durch [196] bestätigt, der keinen Einfluß der WDS-Schichtdicke auf die thermozyklische Lebensdauer feststellte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Geometrie und Variation des Schichtaufbaus im technisch relevanten Bereich von untergeordneter Bedeutung für den isothermen Belastungsfall sind. Das Gesamtsystem wird dominiert durch das Substrat. Die berechneten Ergebnisse stimmen mit der Literatur überein [154]. Es zeigte sich ebenfalls, daß es für das grundlegende Verständnis und die Analyse ausreicht, eine der beiden Geometrien zu betrachten.

Ein Geometrie- und Schichtdickeneinfluß ist bei **stationären Temperaturgradienten** gegeben. Die Änderungen des Temperaturfeldes und des Wärmestromes wirken sich signifikant auf den Spannungsverlauf aus, wobei insbesondere die Dicke der WDS den Temperaturverlauf dominiert. Eine allgemeingültige Beschreibung der Zusammenhänge ist aufgrund der variierenden Temperaturgradienten nicht möglich. [156] zeigte für plasmagespritzte Schichten nur einen geringen Unterschied in den Spannungen auf konvex und konkav gekrümmten Substraten.

Ein stationärer Temperaturgradient kann sich nur in Geometrien ausbilden, in denen ein eindimensionaler stationärer Wärmestrom möglich ist. Eine Stab-Geometrie kann demzufolge nicht betrachtet werden, wohl aber ein Rohr bzw. eine ebene Platte. Aufgrund des ausgeprägten Geometrieinflusses empfiehlt sich zur Analyse verschiedener Einflußfaktoren ein Vergleich bei konstanter Geometrie bzw. die Verwendung von probenähnlichen Geometrien. Für den direkten Vergleich gradiert und unterschiedlicher konventioneller WDS-Systeme ist ein vergleichbarer Wärmestrom wichtig (siehe Kapitel 5.6.1).

### 6.3.2.2 Materialeinfluß

Der Einfluß der Materialkennwerte auf den linear elastischen Spannungszustand in WDS-Systemen ist für das grundlegende Verständnis von Interesse, gibt aber auch Aufschlüsse für neue Entwicklungstendenzen in Bezug auf Substrat und HVS. Die Untersuchungen ermöglichen auch die Integration neuer Materialkennwerte und die Abschätzung zeitlich bedingter Eigenschaftsänderungen (z.B. Anstieg des E-Moduls in der WDS)

Für den Lastfall 1 (Abkühlung nach Herstellung) zeigte sich ein dominierender Substrateinfluß (siehe Tab. 11 und Tab. 12). Eigenschaftsvariationen in den Schichten verändern den Spannungszustand in den Schichten selber deutlich und nur marginal im Gesamtsystem. Geringe Variationen in den Substrateigenschaften führen zu deutlichen Änderungen des Spannungszustandes in allen Schichten aufgrund der Dehnungsvorgabe durch das Substrat. Die Verwendung des Substratmaterials CMSX-4 anstelle der Legierung IN 100 reduziert deutlich die TGO-Spannungen (von 3,5 GPa auf 2,5 GPa) nach dem Abkühlen. Die Reduktion der Spannungen führt jedoch nicht zu einer verlängerten Lebensdauer. WDS-Systeme auf CMSX-4 versagen früher in zyklischen Thermowechseltests [196, 205]. Ursache ist hierbei der Einfluß der Substratzusammensetzung auf die Lebensdauer [2, 205, 206]. Die Haftung zwischen TGO und HVS wird durch Diffusion von Elementen aus dem Substrat herabgesetzt. Dieses Beispiel verdeutlicht auch die Komplexität der Materialauswahl, bei der die Betrachtung der Spannungen nur einen Teilaspekt darstellt.

### 6.3.2.3 Elasto-plastische Effekte

Die Berechnungen basierten auf einem ideal plastischen Verhalten und der Annahme der gleichen Referenztemperatur. Die Relaxation einzelner Schichten bei einer isothermen Belastung bei 1100°C wurde simuliert über eine Veränderung der Referenztemperatur. Die Auswirkungen dieser Annahme auf die Spannungen nach dem Abkühlen sind in Abb. 63 dargestellt. Unabhängig von der Geometrie führt Relaxation bei höheren Temperaturen zu einem Anstieg der Zugspannungen bzw. einer Verringerung der Druckspannungen in der relaxierten Schicht nach dem Abkühlen. Das Ausmaß ist abhängig von den linear elastischen Materialeigenschaften der betreffenden Schicht.

Für eine schnelle Abkühlung (ohne Relaxation) ist eine Relaxation der HVS bei hohen Temperaturen als nicht vorteilhaft für das Gesamtsystem zu betrachten. Die Relaxation des TGOs reduziert die Spannungen nach dem Abkühlen und ist unter diesem Gesichtspunkt vorteilhaft. Die obige Betrachtung vernachlässigt eine weitere mögliche Relaxation der HVS während der Abkühlung. Das Auftreten einer Relaxation wurde für langsame Abkühlungen durch Eigenspannungsmessungen am TGO experimentell bestätigt (siehe Kapitel 5.7.2, 6.3.1.2 und Abb. 77). Eine partielle Relaxation während der Aufheiz- und Abkühlphasen resultiert in niedrigeren Spannungen im Endstadium und kann als positiv betrachtet werden. Das Maß der partiellen Relaxation ist abhängig von der Kriechneigung der HVS und des TGOs. Als vorteilhaft erwies sich ein ausgeprägtes Kriech- bzw. Relaxationsverhalten. Beide Ansätze sehen Vorteile in einer Relaxation/Kriechen im TGO. Für die HVS ergeben sich genau gegensätzliche Ansätze. Die Richtigkeit einer der Ansätze kann nur durch experimentelle Untersuchungen oder weitergehende detaillierte nicht linear-elastische Berechnungen geklärt werden.

Generell ergeben sich durch die Betrachtung einer partiellen Relaxation keine grundlegenden Änderungen gegenüber den rein linear elastisch berechneten Ergebnissen. Aus diesem Grunde können Relaxation bzw. Kriechen bei einer allgemeinen Betrachtung vernachlässigt werden, wie es in den vorangegangenen Berechnungen auch erfolgte.

### 6.3.2.4 Mikrostruktureinfluß

Die mikrostrukturelle Modellierung mittels OOF betrachtet eine idealisierte kolumnare Mikrostruktur (siehe Abb. 64). Über diese Betrachtung können die mikrostrukturellen Aspekte untersucht werden, die bei der makroskopischen Betrachtung verschlossen bleiben.

Die Berechnungen zeigten auf, daß die bei den makroskopischen Betrachtungen vernachlässigten Schubspannungskomponenten berücksichtigt werden müssen. Die Kolumnenkanten und die gegenüberliegenden Bereiche im TGO weisen hohe Spannungsspitzen auf. Theoretisch liegen an diesen Stellen Spannungssingularitäten vor, wie z.B. an den freien Kanten einer ebenen Scheibe. In realen Werkstoffen können keine Singularitäten auftreten, da sich die Spitzen durch plastische Verformung abbauen. Geometrie und Anordnung der Kolumnen bestimmen das Spannungsfeld im TGO. Ursache ist die Wechselwirkung zwischen den Spannungsfeldern (siehe Abb. 65). Diese Wechselwirkung wird bestimmt durch das Spannungsfeld der dickeren Kolumne. Die Kombination ungleichmäßiger Kolumnendurchmesser führt zu einer Spannungssteigerung (siehe Abb. 66). Der Spannungszustand wird bestimmt durch die direkte Kolumnenkontaktfläche zum TGO und nicht durch die Kolumnenform oder mögliche interkolumnarer Kontaktpunkte. Der Extremfall einer dichten Zirkonoxidschicht auf einer kolumnaren Über-

struktur führt zu keiner Änderung der Singularität im TGO. Die reale Mikrostruktur ist kegelförmig und hat eine geringe Kontaktfläche zwischen Kolumne und Substrat [19]. Die geringe Kontaktfläche korreliert mit geringen Spannungen im TGO.

Aus den durchgeführten Berechnungen läßt sich eine optimierte Mikrostruktur definieren. Angestrebt werden sollten kleine und gleichmäßige Kolumnen. Der Kolumnenaufbau kann durch eine geeignete Wahl der Prozeßparameter hergestellt werden [76]. Der Abstand sollte so gewählt sein, daß keine Interaktion zwischen den Spannungsfeldern stattfindet.

### 6.3.2.5 Spannungen im TGO / in diskreten Aluminiumoxidschichten

Dem Spannungszustand im TGO kommt im Gesamtsystem eine besondere Bedeutung zu. Die Literatur berichtet über ein häufiges Versagen der konventionellen gedampften WDS-Systeme in diesem Bereich. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Thermozyklisierung verifiziert diese Beobachtungen (siehe Kapitel 5.8.2). Die Betrachtung der Energiefreisetzungsrates bestätigt die experimentelle Beobachtung, die für alle Systeme das TGO als Zone mit der höchsten Energiefreisetzungsrates aufweist (siehe Abb. 73). Die experimentellen Beobachtungen und Berechnungen stimmen in diesem Punkte gut überein.

Die Berechnungen weisen für das gewachsene TGO nach der Abkühlung ausgeprägte Druckeigenstressungen (3,5 bis 4,5 GPa) auf, die durch experimentelle Messungen bestätigt werden (siehe Abb. 79). Die Differenz zwischen Rechnung und Messung beträgt für das Substrat N75 0,8 GPa. Für gedampfte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten ergeben sich deutliche Differenzen der Messung zu den Berechnungen. Die Berechnungen ergeben aufgrund gleicher Materialkennwerte keine Unterschiede zu den gewachsenen Schichten. Somit beträgt die Differenz zwischen Berechnung und Messung rund 4 GPa für das Substrat N75 (siehe Kapitel 6.3.1.2). Unter Berücksichtigung eines Morphologieeinflusses auf den E-Modul des gedampften  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist eine Verringerung der Spannung möglich. Beim gedampften Zirkonoxid verringert sich der E-Modul von 210 MPa auf rund 30 MPa [184]. Entsprechende Änderungen in den gedampften TGO-Schichten würden die Spannung deutlich verringern. Die im Falle des TGOs ohne WDS beobachteten Zugspannungen würden einen negativen E-Modul erfordern und können die gemessenen Spannungen nicht direkt erklären. Ansätze ergeben sich in der fehlenden Berücksichtigung von Phasenumwandlung und Segmentierung in den Berechnungen. Mögliche Fehlerquellen liegen bei dem verwendeten Meßverfahren, wobei hier einige grundlegende Voraussetzungen nicht streng erfüllt sind (dichtes, texturfrees Meßvolumen). Aus der Literatur sind mit den eigenen Messungen vergleichbare Spannungswerte für gewachsene Aluminiumoxidschichten bekannt. Spannungen für gedampfte Oxide sind bis jetzt nicht veröffentlicht worden. Trotz dieser möglichen Fehlerquellen unterscheidet sich der Spannungszustand in gedampften Schichten von dem gewachsener Schichten. In einem ersten Ansatz kann dieses mit der längeren Lebensdauer unter thermozyklischer Belastung korreliert werden. Die nach dem Abkühlen vorliegenden hohen Druckspannungen sind die treibenden Kräfte für das Versagen in Form von Buckling oder Wedging. Eine Reduktion der treibenden Kräfte führt zu einer geringeren Versagenswahrscheinlichkeit. Analoge Betrachtungen ergeben sich für die Energiefreisetzungsrates.

Die Berechnungen und Messungen haben aufgezeigt, daß sich durch das Aufbringen der WDS der Spannungszustand im gewachsenen TGO ändert. Die Differenz beträgt nach den Messungen 0,8 GPa; die Berechnungen ergeben rund 0,5 GPa. [8] bestimmte bei seinen Unter-

suchungen an abgeplatzten TGO-Schichten auf WDS diese Spannung zu 0,4 GPa. Hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung, zumal die Herstellungsbedingungen der WDS-Schichten bei [8] nicht spezifiziert wurden.

Die makroskopischen Berechnungen und Messungen geben keinen Aufschluß über den genauen Versagensort innerhalb des gewachsenen TGOs und einen möglichen Versagensverlauf. Die Spannungen sind homogen über die Schicht und dickenunabhängig. Die mikromechanische Modellierung weist für zunehmende TGO-Dicken abnehmende Maximalspannung auf (siehe Abb. 67), die bedingt ist durch eine geringere Überlagerung des TGO-Spannungsfelds mit dem der HVS. Beide Beobachtungen liefern keine Erklärung für eine versagenskritische Oxiddicke, welche Miller [14, 28, 31] basierend auf experimentellen Beobachtungen, definierte. Ein Erklärungsansatz ist eine lokale Verringerung der Oxidfestigkeit bzw. der Haftfestigkeit im Interface HVS/TGO mit steigender TGO-Dicke. Hinweise für diese Überlegung sind die beobachteten Morphologieänderung im TGO und der Rißverlauf unter zyklischer Thermowechselbelastung (siehe Abb. 86, Kapitel 5.8.2 und [207]). Ein Versagen bei verringertem Spannungsniveau kann auftreten, wenn die lokale Festigkeit sich stärker verringert als die Spannungen. Die verwendeten Modelle betrachteten ideale, fehlerfreie Schichtsysteme. Spannungsüberhöhungen durch Einschlüsse, Risse oder Oberflchenrauhigkeiten werden nicht berücksichtigt. Reale Systeme bilden unter zyklischer Thermowechselbelastung genau solche Fehlstellen (siehe Abb. 84). Gerade an diesen Fehlstellen kann eine Rißinitiierung erfolgen (siehe Abb. 92). Die ersten mikromechanischen Berechnungen haben gezeigt, daß das Rißwachstum katastrophal erfolgen kann, d.h. vollständige Delamination (siehe Kapitel 5.5.6). Ein weiterer Ansatzpunkt ist gegeben durch die Annahme von Wachstumsspannungen im TGO [132] bzw. die Ausbildung von Spannungsgradienten in der Schicht. Beide Aspekte gehen nicht in die numerischen Berechnungen ein. Das von Miller et al. aufgestellte Lebensdauermodell ist rein empirisch und integriert alle Mechanismen. Hier sind weiterführende Arbeiten zur genauen Analyse der auftretenden Mechanismen und deren Anteile am Versagen notwendig.

### 6.3.3 Design gradierter WDS-Systeme

Das Design ist elementarer Bestandteil des Gradientenkonzeptes mit dem Ziel der Einstellung eines für die gewählte Anwendung optimalen Spannungszustands. Dieser Designproze erfolgt für einen Lastfall und wird von den gewählten Randbedingungen beeinflt. Es wurden drei verschiedene Lastfälle betrachtet. Für den Einsatz in einem stationären Temperaturgradienten (Lastfall 3) ergibt sich eine spezielle Problemstellung. Die Variation der Gradierung führt bei konstanter Schichtdicke zu unterschiedlichen Wärmeströmen in einem vorgegebenem Temperaturgradienten. Das entwickelte Konzept der normierten Wärmeleitfähigkeit ermöglicht die Anpassung der Schichtdicke an den Gradierungsverlauf unter Beibehaltung eines konstanten Wärmestroms (siehe Tab. 13 und Abb. 68). Die Verwendung des normierten thermischen Widerstands ermöglicht die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Schichtsysteme. Es zeigte sich, daß die erforderlichen Schichtdicken von 500  $\mu\text{m}$  für vollständig gradierte Systeme aus technischer Sicht nicht akzeptabel sind. Die Kombination von einer dünnen gradierten Schicht (50  $\mu\text{m}$ ) und einer diskreten Wärmedämmschicht (175  $\mu\text{m}$ ) hat sich aus den Berechnungen als Optimum für die Anwendung in der Turbinenschaufel erwiesen.

Die angepaßten gradierten Schichtsysteme zeigen geringfügig verbesserte Spannungsverläufe auf (siehe Abb. 70 bis Abb. 72). Das gradierte Schichtsystem weist im Lastfall 3 eine deutliche Reduktion der maximalen Energiefreisetzungsrate auf (siehe Abb. 73). Die eigenen Berechnungen vernachlässigten Eckeneffekte. In Ergänzung konnte [154] nachweisen, daß die Gradierung auch bei dieser Problemstellung nur geringfügige Veränderungen bewirkt. Diese Berechnungen stehen in einem Widerspruch zu den beobachteten deutlich kürzeren Lebensdauern des gradierten Schichtsystems unter thermozyklischer Belastung (siehe Abb. 81). Die Ursache ist prozeßtechnischen Ursprungs. Die Berechnungen betrachten ein ideales gradiertes Schichtsystem, dessen prozeßtechnische Umsetzung nicht erreicht wurde und angestrebt werden muß.

Die durchgeführten Berechnungen zur Analyse der Spannungen in konventionellen WDS-Systemen haben eine Dominanz des Substrats aufgezeigt. Diese Betrachtung läßt sich auf gradierte Wärmedämmschichten übertragen. Diese weisen nur ein geringes Verbesserungspotential des Spannungszustands für das Gesamtsystem auf. Aufgrund der geringen Dicke der Gradierungszone selber ist der Einfluß der Gradierungsfunktion von sekundärer Ordnung. Die lineare Gradierung ist der einfachste und technisch umsetzbare Ansatz und wurde nachfolgend angewendet (siehe Abb. 48).

Die grundsätzliche Überlegung für den realen Einsatz eines gradierten Schichtsystems ist die Abwägung der verbesserten Lebensdauer und der prozeßtechnischen Komplexität und den damit verbundenen Kosten. Unter dem Aspekt der Verringerung thermischer Spannungen ist das gewählte Konzept nur beschränkt einsetzbar und muß sich gegen deutlich einfachere Systeme, wie z.B. Schichtsysteme mit integrierter diskreter Aluminiumoxidschicht (Schichtsystem 2) abgrenzen. Im jetzigen Stand sprechen die geringen Lebensdauern unter thermozyklischer Belastung gegen eine Anwendung.

#### 6.3.4 Die untersuchten Schichtsysteme

Basierend auf den vorangegangenen Ergebnissen wurden vier verschiedene Modellsysteme für weitere Untersuchungen ausgewählt. Diese Systeme wurden hergestellt, mittels zyklischem Thermowechsel evaluiert und hinsichtlich ihrer Lebensdauer bewertet. Die Systeme repräsentieren unterschiedliche Ansätze:

1. **Schichtsystem I: Standardschichtsystem:** Das Standardschichtsystem besteht aus einer NiCoCrAlY-HVS-Schicht und einer WDS. Dieses System ist der aktuelle Stand der Technik.
2. **Schichtsystem II: diskrete Aluminiumoxidschicht:** Dieses Schichtsystem erweitert das Schichtsystem I um eine diskrete ca. 5-10 µm dicke Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht am Interface HVS/WDS.
3. **Schichtsystem III: Gradiertes Schichtsystem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>:** Das gradierte Schichtsystem stellt eine Erweiterung des Schichtsystems II dar. Der Übergang zwischen der diskreten Aluminiumoxidschicht und der WDS erfolgt durch eine kontinuierlich gradierte Schicht im System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

4. **Schichtsystem IV: Composite Interlayer:** Das Schichtsystem IV ist gekennzeichnet durch eine aluminiumoxidreiche  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Composite-Schicht zwischen HVS und WDS. Dieses Schichtsystem beinhaltet keine diskrete Aluminiumoxidschicht.

Das Standardsystem dient als Referenzsystem für die anderen ausgewählten Schichtsysteme und ist der Maßstab für die Beurteilung der neuen Konzepte. Das Schichtsystem 2 wurde als erste Erweiterung ausgewählt, da es die beiden Aspekte des Oxidationsschutzes und der verbesserten Haftung berücksichtigt. In Schichtsystem 3 sollte der gradierte Übergang neben den vorher genannten Aspekten auch eine Reduktion der Spannungen bewirken. Die Schichtdicken im System 3 wurden für einen vergleichbaren Wärmestrom berechnet. Das Schichtsystem 4 sollte eine vereinfachte Verfahrensvariante zu Schichtsystem 3 sein, wobei hier die Spannungen durch die Composite-Schicht verringert werden sollten, bei gleichzeitiger Reduktion der Oxidation. Generell besteht das Bestreben nach einem möglichst einfachen Schichtaufbau. Von der Komplexität der Herstellung liegt das gradierte System deutlich an erster Stelle. Die Systeme 2 und 4 sind einfacher herzustellen, aber immer noch komplexer als das Standardsystem.

Die gewählte Herstellungsrouten (siehe Abb. 33) hat sich für das Schichtsystem 3 und 4 als nicht optimal erwiesen. Mikrostrukturelle Veränderungen und Phasenumwandlungen bedingen ein frühzeitiges Versagen unter thermozyklischer Belastung (siehe Kapitel 5.8, 6.1 und 6.2). [181] konnte aufzeigen, daß durch die Veränderung der Abfolge der Glühbehandlungen eine deutliche Verbesserung der Lebensdauer des gradierten Schichtsystems (Schichtsystem 3) erreicht werden kann. Ursache sind laut [181] eine geringere Segmentierung der Schicht bei einer einheitlichen Glühung und somit ein verbesserter Oxidationsschutz. Das Glühen zur  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung wurde im Rahmen dieser Arbeit sequentiell nach jeder Beschichtung durchgeführt. Somit kommt es zu einer Superposition der durch Sintern und Phasenumwandlungen entstehenden Spannungen. Das gleichzeitige Glühen mehrerer Schichten reduziert diesen Spannungsanteil. Dies ist die Ursache der in [181] geschilderten geringeren Segmentierung. Die  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung ist mit einer Volumenreduktion verbunden. Wandeln nun zwei aufeinander liegende ähnliche Schichten gleichzeitig um, dann ergeben sich im Interface nur geringe Spannungen. Bei den nacheinander folgenden Umwandlungen entstehen deutlich größere Spannungen in diesem Bereich.

### 6.3.5 Versagen unter zyklischer Thermowechselbelastung

Das Versagen der unterschiedlichen WDS-Systeme wurde unter thermozyklischer Belastung untersucht. Der thermozyklische Test beinhaltet eine instationäre Aufheiz- und Abkühlphase und eine isotherme Haltephase (siehe Abb. 37). Der Versuchsaufbau und die gewählte Zykluslänge beeinflussen die Lebensdauer und werden nachfolgend in ihren Auswirkungen diskutiert.

#### 6.3.5.1 Vergleichbarkeit unterschiedlicher Versuchsaufbauten

Der zyklische Thermowechseltest hat sich als Testverfahren für das Ranking von WDS-Systemen etabliert. Eine Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlichen Aufbauten ist aufgrund der fehlenden Standardisierung nur eingeschränkt gegeben. Die Versuche variieren in verschiedenen Punkten, wie z.B. Aufheiz- und Abkühlkurven, Versuchstemperatur und Probenformen.

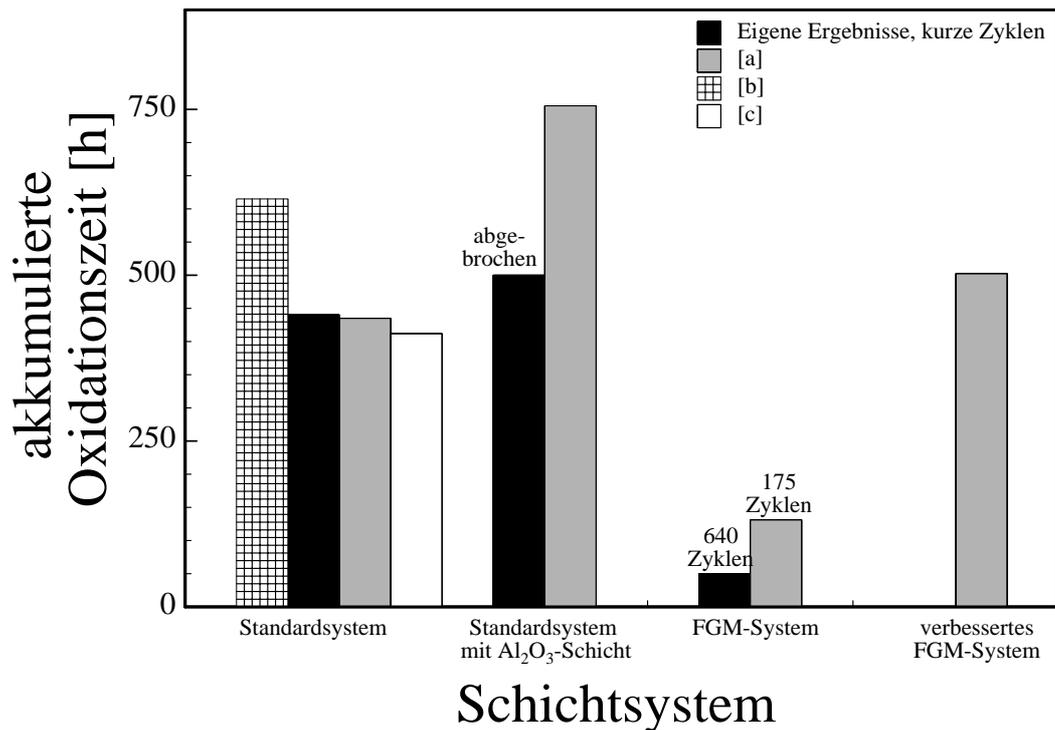
Im strengen Sinne können Ergebnisse nur bei gleicher Geometrie und Versuchsführung miteinander verglichen werden. Die maximale Proben­temperatur war im Rahmen dieser Arbeit konstant und betrug 1100°C. Als maximale Testtemperatur bei thermozyklischen Versuchen hat sich eine Temperatur von 1150°C etabliert, wobei mit steigender Versuchstemperatur sich die Lebensdauer verringert und die Oxidation stärker zur Geltung kommt. Bei Temperaturen oberhalb 1150°C dominiert ausschließlich Oxidation, und die Ergebnisse sind nicht mehr repräsentativ. Die Testtemperatur muß so gewählt sein, daß eine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung sichergestellt ist. Bei niedrigeren Temperaturen bilden sich ansonsten Aluminiummischoxide mit geringer Festigkeit. Mit sinkender isothermer Haltetemperatur verlängert sich die Lebensdauer der Schichtsysteme. [29] berichtet von einer linearen Abhängigkeit zwischen isothermer Halte­temperatur und Lebensdauer. Die Versuchsbedingungen sind so zu wählen, daß die auftretenden Phänomene repräsentativ und die Untersuchungszeiten akzeptabel sind.

Die Aufheizgeschwindigkeit wird bestimmt durch den Ofen, die Masse und Wärmekapazität der Probenhalterung und der Proben. In Analogie wird die Abkühlgeschwindigkeit bestimmt durch den Kühlluftstrom, die Masse und Wärmekapazität der Probenhalterung und der Proben. Die Abkühlung erfolgt in der Regel an bewegter Luft und somit sind die Variationen der Abkühlgeschwindigkeit im Rahmen unterschiedlicher Versuchsaufbauten gering. Eine gewisse Variation ist innerhalb eines Versuchsaufbaus gegeben, da z.B. ein Teil der Probe vom Gebläse abgewandt ist und der Fußbereich langsamer abkühlt als der Kopfbereich. [14, 46] wiesen einen geringen Einfluß für die Abkühlgeschwindigkeit auf das Versagen nach. Dies wurde durch die Messung der TGO-Spannungen in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit bestätigt (siehe Abb. 76). Die mittlere Abkühlgeschwindigkeit wurde in den Versuchen zu 1,75 k/sec ( $\Delta T=1050^\circ\text{C}/\Delta t=10\text{min}$ ) bestimmt. Bei dieser oder größeren Abkühlgeschwindigkeiten findet keine Relaxation der HVS statt. Die TGO-Spannungen sind in diesem Bereich unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit und beeinflussen das Versagen nicht. Hier bestätigen die Spannungsmessungen die grundsätzlichen Überlegungen zum Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf die Lebensdauer der Schichtsysteme.

### 6.3.5.2 Einfluß der Zyklendauer

In den durchgeführten zyklischen Thermowechseltests wurde die isotherme Haltezeit auf einen Zeitraum verringert, der nur eine vollständige Durchwärmung gewährleistet. Messungen haben gezeigt, daß für eine Probe mit 6 mm Durchmesser 10 min ausreichend sind. Die gesamte Zyklusdauer beträgt 20 min. Durch diese Verkürzung der Haltezeit soll die oxidative Belastung verringert und eine erhöhte Thermoschockbelastung erreicht werden. Im Standardzyklus beträgt die isotherme Haltezeit 50 min, bei einer Gesamtzykluslänge von 60 min. Die Betrachtung der akkumulierten Oxidationsdauer (sogenannte „hot hours“) ermöglicht den Vergleich unterschiedlicher Zyklenslängen bei ansonsten gleicher Versuchsführung (siehe Kapitel 4.5). Die verwendeten Umrechnungsfaktoren zwischen Zyklenzahl und der akkumulierten Oxidationszeit berücksichtigen Kühl- und Aufheizphase. Die eigenen Ergebnisse mit kurzem Zyklus sind im Vergleich mit Literaturwerten bei langen Zyklen in Abb. 103 zusammengefaßt.

Für das Standardschichtsystem zeigt sich kein signifikanter Einfluß der Zykluslänge auf das Versagen. Die eigenen Ergebnisse stimmen mit den Werten von [20, 181] gut überein. [205] ermittelte für optimierte Standardsysteme eine mittlere Lebensdauer von rund 820 Zyklen, was



**Abb. 103** Vergleich der Lebensdauer unterschiedlicher Schichtsysteme  
a) [181] b) [205] c) [20]

ca. 615 h akkumulierter Oxidationsdauer entspricht. Die hier angegebenen Proben sind unter gleichen Bedingungen geprüft worden und somit ohne Einschränkungen vergleichbar. Diese Arbeit zeigt ein im Standardsystem noch vorhandenes Optimierungspotential auf. Die Übertragbarkeit dieser Prozeßoptimierung auf eine Lebensdauersteigerung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme muß in weiterführenden Untersuchungen geklärt werden. Für die Schichtsysteme mit diskreter Aluminiumoxidschicht wird ebenfalls kein Einfluß der Zyklenlänge festgestellt.

Aufgrund der Schadensrelevanz wurde der Einfluß der Zyklenlänge auf das TGO im Detail betrachtet. Der Vergleich der TGO-Dicken hat für das Standardsystem eine von der Zyklusdauer unabhängige Oxidationsrate ergeben. Das gewachsene Oxid bildet eine dichte und haftende Schicht aus. Diese Schicht reißt während der Zyklisierung nicht auf. Das Wachstum ist diffusionsbasiert (siehe Kapitel 6.3.7). Andere Deckschichtbildner, wie z.B. Siliziumoxid, zeigen eine deutliche Diskrepanz zwischen isothermer und thermozyklischer Belastung auf. Die zyklische Oxidationsrate ist deutlich höher als die isotherme. Diese ist auf ein Aufreißen der Schicht und eine beschleunigte Oxidation entlang der Risse zurückzuführen. Ferner ist die Phasenausbildung des TGOs nicht abhängig von der Zyklenlänge. Eine Bildung metastabiler Oxide findet nicht statt. Das Unterbleiben der Ribbildung auch bei deutlich erhöhter Thermowechselbelastung ist ein Hinweis darauf, daß dieser Spannungsanteil von geringer Relevanz für das Versagen ist. Versagen tritt bei einer kritischen Oxiddicke ein. Diese Beobachtung stimmt mit der von [28] überein. Aufgrund des fehlenden Einflusses der Zyklusdauer kann auch auf andere Phänomene rückgeschlossen werden. Die kurze Zyklendauer bzw. die erhöhte Zyklenzahl führt nicht zu einer Spannungsakkumulation bzw. zu einem kontinuierlichen Ribwachstum. Das Versagen erfolgt demzufolge in einem oder nur wenigen Zyklen. Diese Beobachtung wird durch die Ergebnisse der mikrostrukturellen Modellierung bestätigt (siehe Kapitel 4.8.3). In Analogie zu

dem nur zeitabhängigen Oxidationsverhalten kann geschlossen werden, daß auch mögliche Relaxations- und Kriechvorgänge das Versagen beeinflussen.

Das Versagen der Schichtsysteme 1 und 2 erfolgt oxidationsbasiert. Der Vergleich mit den Schichtsystemen 3 und 4 zeigt ein deutlich verändertes Versagensverhalten. Für das System 3 ergibt sich eine deutlich kürzere Lebensdauer mit abnehmender Zyklendauer. Für das System 4 sind keine Vergleichsmessungen vorhanden. Das Versagen dieser Systeme wird durch die auftretenden zyklischen Thermowechselspannungen bzw. Thermoschock bestimmt. Die Spannungen akkumulieren bis zum Versagen. Die beobachtete Phasenumwandlung der gradierten Schicht ist zeitabhängig und sollte für beide Zyklenslängen parallel ablaufen. Dieser Faktor kann somit nicht zu dem Einfluß der Zyklendauer auf das Versagen beitragen, sondern erklärt das generelle frühere Versagen dieses Schichtsystems. Die Lebensdauer ist so kurz, daß Oxidation nur in geringem Umfang stattfinden kann. Die Schichtdicke liegt unterhalb der für das System 1 ermittelten kritischen Dicke (siehe Tab. 16).

### 6.3.6 Lebensdauer und Versagen

WDS-Systeme können aus mehreren Gründen versagen. Ein systematisches Versagen liegt vor, wenn es durch das System selber bedingt ist und es sich reproduzierbar unter gleichen Belastungen einstellt. In diesem Falle kann eine Lebensdauerverbesserung nur durch die Optimierung des WDS-Systems selber erreicht werden. Alternativ dazu kann das Versagen auf unsystematischen Fehlern basieren. Diese Fehler werden während der Herstellung verursacht und erzeugen untypische Fehlererscheinungen oder führen zu einem deutlich verfrühten Versagen einzelner Proben. Die Streubreite der Lebensdauer nimmt zu. Der Ausschluß solcher Fehler ist Aufgabe der Qualitätssicherung und der Optimierung des Herstellungsprozesses. Die eigenen Ergebnisse liefern keinen Hinweis auf solche Artefakte, und es kann davon ausgegangen werden, daß die beobachteten Versagensursachen systematischer Natur sind. Somit ist die Grundlage für eine Auswertung der Ergebnisse gegeben.

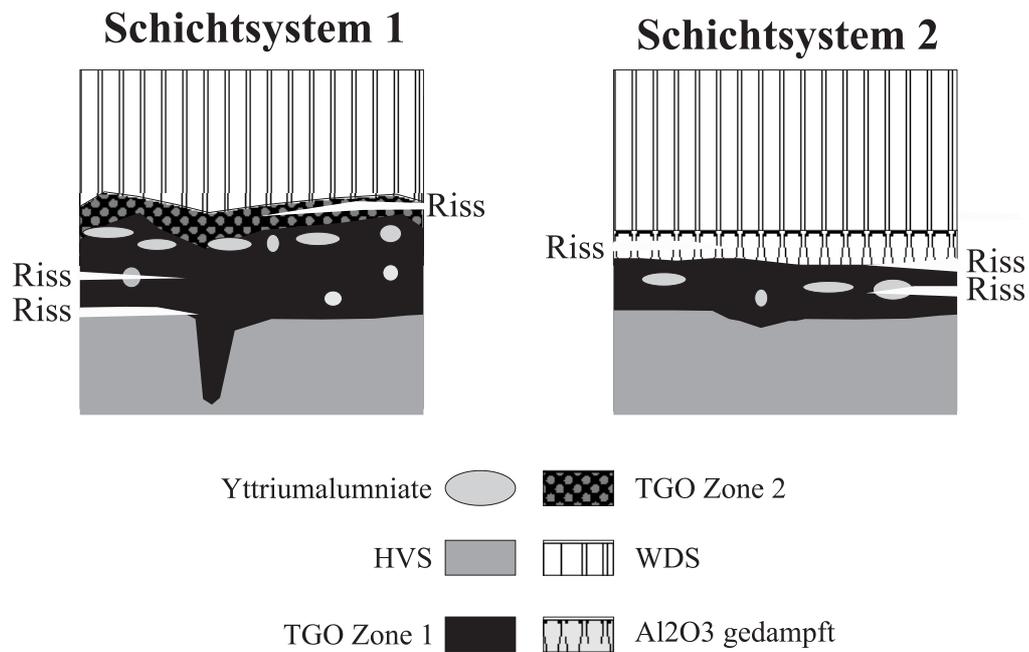
Neben der Lebensdauerbestimmung in zyklischen Thermowechseltests liefert die Analyse der Versagensmechanismen und -orte weitere Hinweise auf die relevanten Mechanismen. Anhand der Lebensdauer können die vier untersuchten Systeme in zwei Gruppen unterteilt werden. Die Schichtsysteme 1 und 2 versagen oxidationsbasiert, wohin gegen die Systeme 3 und 4 spannungsinduziert versagen. Dieses unterschiedliche Verhalten gibt Hinweise auf die unterschiedlichen zugrunde liegenden Mechanismen. Die Lokalisierung des Versagens erfolgte für die vier untersuchten Systeme (siehe Abb. 92 bis Abb. 95). Für alle Systeme zeigten sich die Interaktionen HVS und Substrat als nicht versagensrelevant. Das Oxidationsschutzpotential der HVS war noch nicht aufgebraucht. Für das Schichtsystem 2 wirkt sich die langsamere TGO-Bildung positiv auf die Lebensdauer aus. Die in Tab. 16 dargestellte Dicke der Interdiffusionszone ist für das System 2 kleiner als für das Standardsystem, trotz längerer Oxidationszeit. Der in beiden Systemen gleiche Titangehalt spricht für ein gleiches Diffusionsverhalten. Die verringerte Oxidation kann mit der geringeren Dicke der Interdiffusionszone korreliert werden. Der Aluminiumgehalt der HVS wird verringert durch Interdiffusion ins Substrat und Oxidbildung. Wichtig ist hierbei der Aluminiumgehalt am Interface HVS/TGO. [208] zeigte für chemisch gradierte HVS mit einem erhöhten Aluminiumgehalt am Interface HVS/TGO längere Lebensdauer auf. Die geringere Interdiffusion

wirkt sich über den höheren Aluminiumgehalt am Interface HVS/TGO positiv auf die Lebensdauer aus. Die von [28] aufgestellte kritische Oxiddicke kann auch das Ergebnis der Aluminiumverarmung in der HVS sein. Bei Unterschreitung eines bestimmten Gehaltes bilden sich anstelle des gewünschten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dann Spinelle mit geringer Festigkeit, die zum Versagen führen.

Die Versagensorte für die Schichtsysteme 1 und 2 sind in Abb. 104 schematisch dargestellt. Für das Standardsystem (Schichtsystem 1) wurde in Ergänzung zu dem von [181] aufgestellten Modell eine verstärkte Rißbildung im Interface HVS/TGO beobachtet. Diese wurde insbesondere in Bereichen mit einem erhöhten Anteil von Oxidpflocken beobachtet. Die Oxidpflocke dienen als Rißinitiator (siehe Abb. 92 d) und setzten die Festigkeit im Interface herab. An den beobachteten Yttriumaluminaten findet keine Rißinitiiierung statt, sie werden durchtrennt. Die sich ausbildende Zone 2 des TGOs ist besonders kritisch für das Versagen, da die poröse Struktur eine geringere Festigkeit aufweist. Auf die oxidationsbedingten Phänomene wird in Kapitel 6.3.7 noch im Detail eingegangen.

Das Schichtsystem 2 wies eine höhere Lebensdauer in den kurzen zyklischen Thermo-wechseltests auf. In Übereinstimmung zeigten [64, 181] dieses ebenfalls für den längeren Standardzyklus. Diese Herstellungsrouten, die auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist zum Patent angemeldet. [193] hat in seinem Patent die In-situ-Abscheidung beschrieben, aber keine Angaben über eine Lebensdauererlängerung erwähnt. Die Integration einer diskreten gedampften Aluminiumoxidschicht verbesserte die Lebensdauer und kann die aus der Literatur bekannten Beobachtungen für andere Herstellungsverfahren für diskrete Aluminiumoxidschichten bestätigen [23-25, 62, 63]. In der Literatur wird dieser Effekt einer Verringerung der Oxidationsrate bzw. TGO-Bildung zugeschrieben. Diese kann im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden. Das TGO bildet sich zwischen HVS und gedampfter Schicht, welche demzufolge einen zusätzlichen Oxidationsschutz bietet. Die TGO-Dicken sind bei gleicher Oxidationszeit geringer als bei dem Schichtsystem 1 (siehe Tab. 16). Der Oxidationsschutz kommt trotz der teilweisen offenen kolumnaren Struktur zustande. Die Versagensorte haben sich im Vergleich zum Standardsystems verschoben (siehe Abb. 104). Ein Versagen im Interface HVS/TGO wird zu einem deutlich geringeren Anteil beobachtet. Dies stimmt mit der deutlich geringeren Anzahl von Oxidpflocken überein. Indirekt wird somit die Schadensrelevanz der Oxidpflocke für das Schichtsystem 1 bestätigt. Die Zone 2 des TGOs bildet sich nicht mehr und Versagen findet primär in der gedampften Aluminiumoxidschicht statt. Vereinzelt ist eine Rißbildung im Interface bzw. im TGO selber zu beobachten.

Die Schichtsysteme 3 und 4 versagen deutlich früher. Das Versagen ist spannungsbasiert. Das gradierte Schichtsystem (Schichtsystem 3) bleibt deutlich hinter den Erwartungen und dem Referenzsystem 1 zurück. Das Versagen erfolgt großflächig durch die Separation der WDS von der Probe. Die Rißausbreitung erfolgt in der gedampften Aluminiumoxidschicht und der gradierten Schicht. Im Rahmen der kurzen Einsatzzeiten bildeten sich nur dünne TGO-Schichten aus, die für das Versagen nicht relevant sind. Der Riß erfolgt im Interface gewachsenes/gedampftes Aluminiumoxid bzw. im gedampften Aluminiumoxid selber. Weiterhin wurden Risse in der gradierten Zone beobachtet. Die gedampften Aluminiumoxide des Systems 3 sind vergleichbar mit denen des Schichtsystems 2 und sollten die gleiche Festigkeit haben. Basierend auf diesem Ansatz muß die lokale Spannung höher sein und somit zu dem frühen Versagen führen. Diese



**Abb. 104: Lage der Risse in den Schichtsystemen 1 und 2**

Spannungen entstehen durch die Umwandlungen in der gradierten Schicht während des Einsatzes bzw. der Glühbehandlung. Sie sind Hauptursache des Versagens. Der Vergleich läßt sich auch auf die TGO-Festigkeit erweitern. Diese verringert sich mit wachsender Schichtdicke. Nur so kann sich die Verschiebung des Versagensortes von der gedampften Schicht (System 3) in die gewachsene Schicht (System 2) bei gleichzeitig geringerer Spannung erklären. Auf dieser Basis ist auch die Definition einer kritischen Oxiddicke sinnvoll [28]. Durch die Modifikationen der Glühbehandlungen während der Herstellung ließ sich die Lebensdauer deutlich verbessern (siehe Abb. 103 und [181]). Bei dieser Modifikation liegt der Hauptversagensort in der gradierten Schicht, d.h. die Spannungen in der gedampften Schicht wurden deutlich reduziert. Die Optimierung der Herstellungsrouten verlängert die Lebensdauer nur auf das Niveau des Standardsystems. Dem gegenüber steht ein deutlich erhöhter technischer Herstellungsaufwand.

Der dominierende Versagensort im Schichtsystem 4 ist die Composite-Schicht, die sowohl eine horizontale als auch eine vertikale Rißbildung aufweist. Die vertikale Rißbildung bzw. Segmentierung entsteht während der Glühbehandlung zur Phasenumwandlung. Das System ist herstellungstechnisch nicht vollständig ausgereift und zeigt teilweise bereits Versagen nach der Herstellung. Ursache für dieses Verhalten ist die nicht ausreichende Festigkeit der Composite-Schicht und die hohen Eigenspannungen aufgrund der Phasenumwandlungen. Die Composite-Schicht besteht zu 50 Gew. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub>. Basierend auf den Ergebnissen der Untersuchungen zur Phasenumwandlung der Composites besteht die Schicht nach der Glühung von 1100°C/9h noch aus metastabilen Phasen, mit einem möglichen geringen Anteil an α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (siehe Tab. 10). Selbst nach Glühungen von 1100°C/24 Stunden liegt noch metastabiles Aluminiumoxid vor. Glühungen bei 1200°C für mehr als 9h wären notwendig, um eine vollständige Phasenumwandlung in die α-Modifikation zu erreichen. Dieses ist jedoch technisch nicht umsetzbar bzw. relevant. Das Schichtsystem 4 ist herstellungstechnisch einfacher als das gradierte Schichtsystem, jedoch aufgrund der geringen Lebensdauer nicht anwendungsrelevant.

Die Verlagerung des primären Versagensortes erfolgte durch die Integration der diskreten gedampften Aluminiumoxidschicht. Die Systeme 2 und 3 versagen hauptsächlich in dieser Zone,

jedoch zu deutlich unterschiedlichen Zeiten. Die zusätzliche Beschichtung mit einer gradierten Zone und die anschließende Glühung erzeugten in der gedampften Schicht zusätzliche Spannungen, die zu einem früheren Versagen führen. Basierend auf den Ergebnissen der Phasenumwandlung der Composites kann davon ausgegangen werden, daß der Umwandlungsprozeß nach der Glühung nicht vollständig abgeschlossen und das System thermisch nicht stabil ist (siehe Kapitel 6.1.3 und 6.2.3). Die Glühung bei 1100°C/9h führt zu einer ersten  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung bei Schichten mit bis zu 54% Aluminiumoxid. Alle aluminiumoxidärmeren Schichten bilden nur metastabile Phasen aus. Bei einer weitergehenden thermischen Belastung setzt sich die Umwandlung fort. Dieses findet sowohl im System 3 und 4 statt und ist Ursache für das vorzeitige Versagen. Der Vergleich der in [181] beschriebenen unterschiedlichen Herstellungsrouten für das System 3 zeigt auf, daß der Großteil der Spannungen durch die Umwandlung während der Glühung im Rahmen der Herstellung entstehen müssen. Für beide Herstellungsrouten ist der Anteil der Spannung, die sich durch den Versuch ergeben, gleich. Dieser Anteil kann nicht als Erklärung für die unterschiedlichen Lebensdauern (siehe Abb. 103) herangezogen werden. Die Unterschiede bestehen in der Anzahl und Reihenfolge der Glühbehandlungen zur Phasenumwandlung. Das hier untersuchte System wurde nach jeder Beschichtung gegläht und weist geringere Lebensdauern auf als dasjenige System, das einheitlich nach den Beschichtungen gegläht wurde. Die gleichzeitige Glühung reduziert die Spannungen im System. Das frühzeitige Versagen kann also auf herstellungsbedingte Spannungen zurückgeführt werden. Die sich ergebende Differenz zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Berechnungen wird in Kapitel 6.3.3 und 6.3.8 detailliert dargestellt. Hauptursache ist dabei die fehlende Berücksichtigung der Phasenumwandlungen und der Sintereffekte in den linear elastischen Modellen.

Die beobachteten Versagenserscheinungsformen aller Schichtsysteme sind in Abb. 82 dargestellt. Das Standardsystem weist eine radiale Ausrichtung der Abplatzungen mit einer Verästelung auf. Das Versagenserscheinungsbild des Schichtsystems 2 hat sich im Vergleich zum Standardsystem geändert. Es bildete sich ein axial leicht verzackter Riß und eine großflächige Separation der WDS aus (siehe Abb. 82 b). Das System 3 versagt ebenfalls durch großflächige Abplatzungen und axiale Rißbildung. Das System 4 wird aufgrund des frühen Versagens nicht weitergehend betrachtet. Vom äußeren Bild entspricht keine der beobachteten Erscheinungsformen dem Versagen durch Buckling (siehe Abb. 7), das System 2 und 3 versagt dabei eher nach dem Wedging-Prinzip. Diese Versagensform ist typisch für gut haftende Schichten. Dieses konnte für das System 2 experimentell bestätigt werden durch den primären Rißverlauf in den Aluminiumoxidschichten und nicht im Interface. Das System 3 versagt analog zum System 2, jedoch deutlich früher aufgrund des höheren Eigenspannungsniveaus. Das Versagen des Schichtsystems 1 erfolgt aufgrund einer Überlagerung mehrerer Mechanismen. Diese Überlegung deckt sich mit den beobachteten unterschiedlichen Versagensorten im Schichtsystem 1, die variieren vom Interface HVS/TGO bis zur TGO-Zone 2. Es unterscheidet sich jedoch von dem normalerweise beobachteten Erscheinungsbild bei längeren Zyklen (50min. Heizen/10 min. Kühlen) [196]. Abplatzungen und Rißbildung werden während der Standardtests beobachtet, jedoch ist die Rißbildung axial ausgerichtet und es kommt selten zu einer Rißverzweigung oder zu einer radialen Umlenkung.

Bei kurzer Zyklendauer verändert sich die Versagensausbildung. Die Versagensorte sind identisch mit denen des Standardzyklus. Diese Veränderung hat keinen Einfluß auf die Lebens-

dauer im Vergleich zum Standardtest. Ansatzweise kann in Erwägung gezogen werden, daß durch die Zyklisierung das Rißwachstum unterbrochen wird und dieser Vorgang wieder neu initiiert werden muß, wobei in einem solchen Fall ein Orientierungswechsel einfacher möglich ist als bei konstantem Rißwachstum. Für das Versagen ist primär die TGO-Dicke entscheidend; die Art der Rißausbreitung ist eher von sekundärer Bedeutung.

Das Versagen der Standardsysteme im langen Zyklus nach dem Buckling-Prinzip deutet auf eine Schwächung des Interfaces HVS/TGO hin. Buckling ist die typische Erscheinungsform für feste Oxide und schwache Interface (siehe Kapitel 2.2.2). Die veränderte Versagensform deutet auf eine andere Interfacefestigkeit hin. Im Schichtsystem 2 kann die höhere Festigkeit in einem ersten Ansatz mit der verringerten Oxidationsrate und der geringeren Interdiffusionszone korreliert werden. Für Wedging ist die Energiefreisetzungsrate die treibende Kraft des Rißwachstums. Aufgrund der höheren Eigenspannungen der gradierten Schicht ist diese deutlich höher als für die Systeme 1 und 2. Die großflächigen Abplatzungen korrelieren mit dem instationären Rißwachstum beim Wedging.

### 6.3.7 Mikrostrukturelle Aspekte, Oxidation und TGO - Wachstum

Wie im vorherigen Kapitel schon ansatzweise beschrieben, laufen während des zyklischen Thermowechseltests eine Vielzahl von mikrostrukturellen Vorgängen ab. Diese Vorgänge beeinflussen das Versagen der Schichtsysteme und sind deshalb von elementarer Bedeutung. Die Ergebnisse haben gezeigt, daß das Ausmaß unbeeinflusst von der kurzen Zyklendauer ist. Die akkumulierte Oxidationszeit bestimmt das Verhalten der diffusionsbasierten Vorgänge. Gesamtzeit und Temperatur sind die dominierenden Einflußfaktoren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Temperatur als Parameter konstant gehalten. Bei den nachfolgend diskutierten Ansätzen ist nur die akkumulierte Oxidationsdauer variabel.

Am Beispiel der Titandiffusion aus dem Substrat in die HVS kann das Phänomen der Interdiffusion betrachtet werden. Der Titangehalt des Substrats beträgt im Ausgangszustand rund 5 Gew.% und ist in der HVS nicht vorhanden. Titan kann als Tracer-Element für die Interdiffusion verwendet werden. Nach der Herstellung des Schichtsystems 4 ist der Titangehalt auf rund 0,5% angestiegen. Die Herstellung umfaßte im System zwei Glühungen (siehe Abb. 33) von 800°C/4h und 1100°C/9h. Diese Zeit reicht aus, um den Titangehalt ansteigen zu lassen, wobei insbesondere die Rekristallisationsglühung nach dem Peenen und die damit verbundenen neuen vielen Korngrenzen als beschleunigte Diffusionspfade dienen. Nach längeren Glühzeiten (>40h/1100°C) erreicht der Titangehalt einen Level von rund 2%. Deutliche Unterschiede zwischen den Schichtsystemen 1 und 2 können nicht beobachtet werden. Der Gehalt kann über ein parabolisches Wachstumsgesetz angenähert werden (siehe Kapitel 5.8.1) und nimmt insbesondere innerhalb der ersten Einsatzzeit deutlich zu (siehe Tab. 16). Am Beispiel des Titans kann ein ausgeprägtes Interdiffusionsverhalten zwischen Substrat und HVS festgestellt werden. Demzufolge muß dieses Element im Verhalten und in den Eigenschaften der HVS mit berücksichtigt werden. Es bilden sich im Extremfall sogar titanreiche Ausscheidungen im TGO (siehe Abb. 84)

Neben Titan diffundiert auch Kobalt, Chrom und Aluminium aus der HVS in das Substrat und Molybdän und Vanadium aus dem Substrat in die HVS. Es bildet sich eine Interdiffusionszone, die durch die Auflösung der  $\beta$ -NiAl-Phase zum Substrat hin gekennzeichnet ist. Aufgrund

der großen Streuung konnte das Wachstum dieser Zone nicht über einen parabolischen Ansatz angenähert werden. Die Dicke der Interdiffusionszone beschreibt das Interdiffusionsverhalten nur in einer ersten Näherung, da Konzentrationsvariationen innerhalb der Schichten nicht berücksichtigt werden. In allen Systemen lag nach dem Versagen eine  $\gamma + \beta$ -NiAl-Zone in der HVS vor, die als Aluminiumreservoir für die TGO-Bildung dient. Zum TGO hin bildet sich die  $\beta$ -Verarmungszone durch die Aluminiumdiffusion. Für die Dicke der Interdiffusionszone ergeben sich Unterschiede zwischen System 1 und 2, die in Kapitel 6.3.6 diskutiert wurden. Interdiffusion tritt auf, führte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht direkt zum Versagen der Schichtsysteme.

In allen untersuchten HGK-Proben wurde die Bildung von Yttriumaluminaten im TGO beobachtet (siehe Abb. 85, Abb. 86, Abb. 92 und Abb. 93). Der Yttriumgehalt für alle vier untersuchten Schichtsysteme liegt mit 0.24 Gew.% im oberen Bereich der HVS-Spezifikation. Die HGK-Proben wurden im Rahmen einer Kampagne beschichtet, und aus diesem Grunde waren auch keine Variationen zu erwarten. Da Yttrium zu den schwer zu verdampfenden Metallen gehört, muß für die metallische Beschichtung eine yttriumreiche Startlegierung (ca. 18 Gew.%) verwendet werden, deren Zusammensetzung sich deutlich von der der Schicht unterscheidet. Dieser Startlegierung wird dann während der Verdampfung die eigentliche Legierung zugeführt. Variationen in der Startlegierung führen zu einer Variation der Schichtzusammensetzung und sind hier Ursache der beobachteten hohen Yttriumgehalte. [76] berichtete über Yttriumgehalte von 0,1- 0,15 Gew.% bei unter gleichen Bedingungen beschichteten HVS-Proben. Yttrium und andere refraktäre Metalle, z.B. Re, erhöhen die TGO-Haftung [209] und erzielen somit eine Lebensdauererlängerung. Die Einstellung eines optimalen Yttriumgehaltes in der HVS muß im Rahmen einer prozeßtechnischen Optimierung der metallischen Verdampfung untersucht werden.

Prinzipiell ist die Bildung der Yttriumaluminatate aus der Literatur bekannt [11, 60, 210, 211]. Aufgrund der geringen Yttriumlöslichkeit in Aluminiumoxid, weniger als 10 ppm [212], kommt es zu einer Ausscheidung. Als Yttriumquelle kann theoretisch auch das zur Stabilisierung des Zirkonoxids verwendete Yttriumoxid dienen. In den Schichtsystemen 2-4 ist der Diffusionsweg für das Yttrium aus der WDS-Schicht durch die gedampfte Aluminiumoxidschicht deutlich länger, und aus energetischen Gründen würden sich die Phasen dann in der Interfacenähe zur WDS ausbilden. Dieses konnte jedoch experimentell nicht bestätigt werden. Weiterhin würde die Yttriumoxidverarmung des PYSZ zu einer tetragonal-monoklinen Phasenumwandlung führen, welche an den abgeplatzten Schichten nicht nachgewiesen werden konnte. Aus den geschilderten Beobachtungen ergibt sich die geringe Wahrscheinlichkeit dieses Ansatzes. Als Yttriumquelle kommt demzufolge nur die HVS in Betracht. Dort liegt das Yttrium als Ni-Y-Phase vor und diffundiert in elementarer Form über die Korngrenzen an die Oberfläche und bildet dort zunächst Yttriumoxid. Über diese Zwischenstufe bildet sich dann  $YAlO_3$  und  $Y_3Al_5O_{12}$  [211]. Eine genaue Identifikation der vorliegenden Phasen konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Hierzu war die laterale Auflösung der EDX-Analyse zu groß im Vergleich der Partikelgröße. Unter diesen Bedingungen kann nicht ausgeschlossen werden, daß der Untergrund (TGO) mitgemessen wurde, und deshalb wird nachfolgend nicht zwischen den einzelnen Phasen unterschieden. Die Yttriumaluminatate weisen im Interface zum TGO keine Fehlstellen auf. Die Annahme einer guten Festigkeit dieses Interfaces basiert auf den Beobachtungen, daß keine Rißumleitung stattfindet.

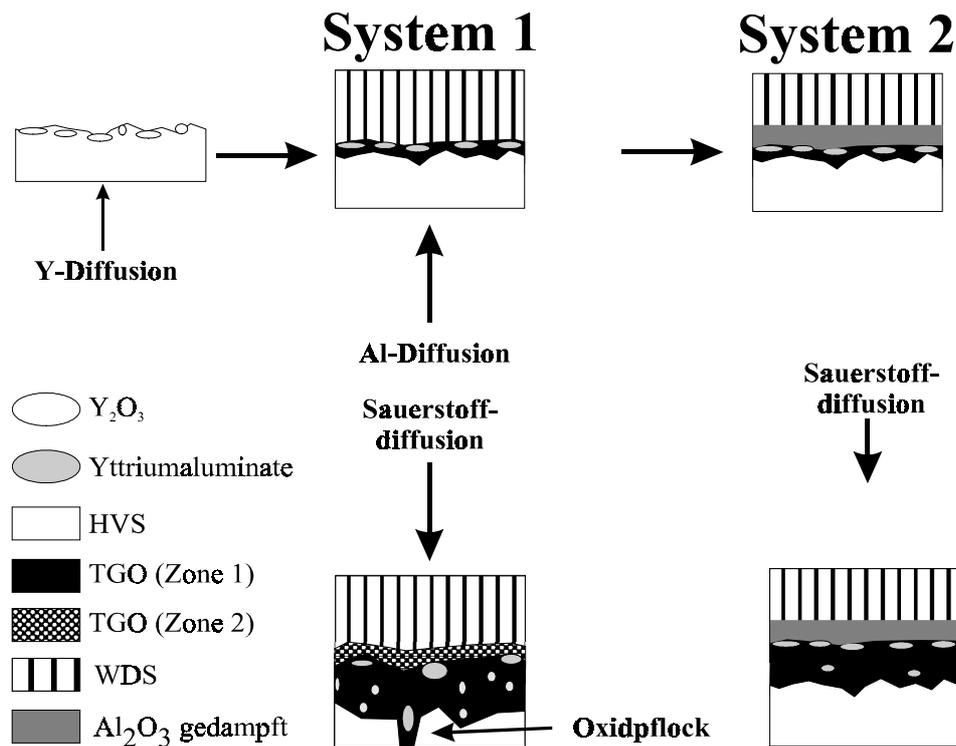
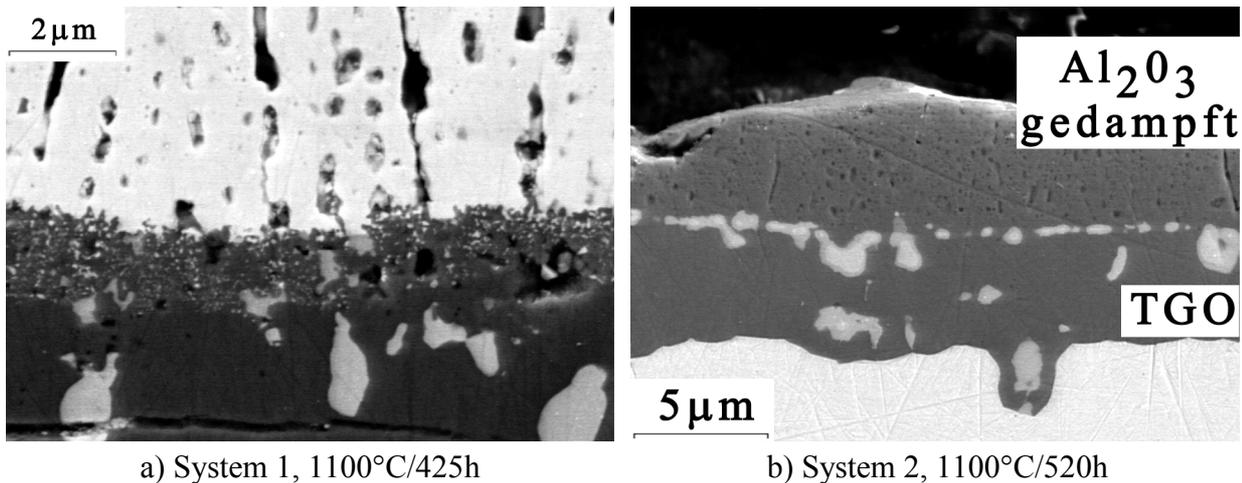


Abb. 105: TGO-Wachstumsmodell für yttriumreiche HVS

Die Partikel werden vom Riß durchtrennt (siehe Abb. 92 und Abb. 93). Eine Rißinitiierung, ausgehend von den Yttriumaluminaten, wurde nicht beobachtet. Nach einer langandauernden Hochtemperaturoxidation berichtet [200] von einer Riß- und Keimbildung an diesen Ausscheidungen. Dieser Effekt konnte bei der untersuchten Temperatur von  $1100^\circ\text{C}$  und Zeiten bis zu 550 h nicht bestätigt werden.

Es wird angenommen, daß die Bildung der Yttriumaluminat in zwei verschiedenen Phasen stattfindet (siehe Abb. 105). Horizontal angeordnete Yttriumaluminat liegen an der ehemaligen Oberfläche der HVS (siehe Abb. 85). Sie entstehen durch die Umwandlung der auf der HVS-Oberfläche vorliegenden Yttriumoxide, die sich eindeutig in Röntgenbeugungsdiagrammen der HVS nachweisen lassen. Weiter unterhalb im TGO liegen Yttriumaluminat vor, die sich während des nach innen gerichteten Wachstums des TGOs gebildet haben (siehe Abb. 93). Es besteht weiterhin die Möglichkeit der Wanderung und des Wachstums der Yttriumaluminat. Die Ausbildung und Verteilung der Yttriumaluminat unterscheidet sich deutlich im System 1 und 2 (siehe Abb. 106). Im Schichtsystem 1 sind die Yttriumaluminat nicht mehr horizontal ausgerichtet, wogegen im System 2 dieses noch offensichtlich ist. Die genaue Ursache für dieses Verhalten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Erste Ansätze bestehen in der unterschiedlichen Wachstumsrate des TGOs und der unterschiedlichen Sauerstoffdiffusion. Die Yttriumaluminat werden oft in den Oxidpflocken beobachtet (siehe Abb. 93 und Abb. 106b). Eine erhöhte Sauerstoffdiffusion durch die Yttriumaluminat bzw. entlang der Oberfläche kann zu einer lokal verstärkten Oxidation führen, die als Ursache für die Oxidpflockbildung angenommen werden kann. Dieses wurde insbesondere im Schichtsystem 1 beobachtet. Die Verringerung der Oxidation im Schichtsystem 2 führt auch zu der Verringerung der Oxidpflockbildung. Die Oxidpflocke sind durch die von ihnen ausgehende Rißinitiierung mit eine der Hauptversagensursachen für das System 1 (siehe Abb. 92 d). Eine Verringerung des Yttriumgehaltes in der HVS würde die Oxidpflockausbildung verringern und darüber indirekt die



a) System 1, 1100°C/425h

b) System 2, 1100°C/520h

**Abb. 106:** Unterschiedliche Ausbildung der Yttriumaluminat

Lebensdauer des Schichtsystems 1 verbessern. Der positive Einfluß für die anderen Schichtsysteme wäre nicht so ausgeprägt, da hier keine Versagensrelevanz der Oxidpflocke vorliegt. Die mit der Verringerung des Yttriumgehaltes der HVS parallel sich verringernde Anzahl bzw. Dichte der Yttriumaluminat in der HVS hat keinen direkten Einfluß auf das Versagen.

Die Oxidation wird bestimmt durch das Gleichgewicht zweier Diffusionsvorgänge, die innengerichtete Sauerstoffdiffusion und außengerichtete Aluminiumdiffusion im Aluminiumoxid (siehe Abb. 105). Entsprechend unterscheidet sich der Ort der Oxidbildung. Unter der Annahme, daß sich die Yttriumaluminat an der ehemaligen HVS-Oberfläche ausbilden und ortsfest sind, bildet sich das dichte TGO (Zone 1) innerhalb der HVS (siehe Abb. 106 b). Diese Zone wird bestimmt durch die nach innen gerichtete Sauerstoffdiffusion. Bei dem System 2 und 3 findet aufgrund der zusätzlichen gedampften Aluminiumoxidschicht keine, bzw. eine deutlich verringerte, Aluminiumdiffusion nach außen statt. Die gedampfte Schicht reduziert den Gradienten und verringert damit die Triebkraft. In diesem System dominiert die Sauerstoffdiffusion, und darauf basiert das sich ausbildende dichte TGO der Zone 1.

Die deutlich dünnere poröse Zone 2, welche nur im System 1 beobachtet wird, bildet sich durch die nach außen gerichtete Aluminiumdiffusion. Die beobachtete geringere Schichtdicke dieser Zone korreliert mit den deutlich geringeren Diffusionsraten von Aluminium in Aluminiumoxid im Vergleich zum Sauerstoff. Die Diffusionsrate von Sauerstoff in PYSZ ist deutlich größer als im Aluminiumoxid und aus diesem Grund ist der Sauerstoffpartialdruck am Interface ausreichend und nicht geschwindigkeitsbestimmend. [207] stellte ein Modell für die Bildung poröser bzw. Mischoxidzone auf. Dieses basiert auf der Diffusion von Zirkonoxid in das thermisch gewachsene Oxid und von Al-Kationen entlang der Korngrenzen in die Zirkonoxidschicht. Dieses Modell kann für die sich ausbildende TGO-Zone 2 verwendet werden. Gleichzeitig wird bei diesem System eine Veränderung der Yttriumaluminat beobachtet, die auf Einformung und Wachstum beruhen.

Für das Schichtsystem 1 ist die Zone 2 des TGOs versagenskritisch. Die Unterdrückung der Bildung durch eine gedampfte Aluminiumoxidschicht führt zu einer Lebensdauersteigerung, wie im System 2 aufgezeigt werden konnte. Die Systeme 3 und 4 versagen zeitlich vor dem Auftreten dieses Aspektes. Die gedampfte Schicht verringert die Oxidation der HVS und führt zu geringeren Oxiddicken trotz längerer Oxidationszeiten. Diese Verringerung wird trotz der

teilweise offenen kolumnaren Struktur erzielt. Ein weiteres Steigerungspotential liegt in der Integration einer dichten Schicht, die eine weitere Senkung der Oxidationsrate bedingen würde.

### 6.3.8 Modell versus Experiment

Abschließend werden die beiden vorherigen Bereiche der Berechnung von Spannungen in WDS-Systemen und deren experimentelle Verifizierung zusammen diskutiert. Dieses ermöglicht den Vergleich und die Beurteilung der numerischen Modelle und zeigt erforderliche Modell-erweiterungen auf. Außerdem ergibt der Vergleich eine Aussage über die gemachten Annahmen und Vereinfachungen. Wichtig ist es zu berücksichtigen, daß die Berechnungen rein linear elastisch und an ausgesuchten Geometrien erfolgten.

Die im ersten Bereich durchgeführten systematischen Berechnungen der Spannungen in konventionellen WDS-Systemen ergeben ein zusammenhängendes und in sich geschlossenes Modell. Die experimentellen Messungen der TGO-Spannungen bestätigen die berechneten Ergebnisse. In diesem Bereich kann von einer guten Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment ausgegangen werden. Die grundlegenden Einflußfaktoren in Bezug auf Geometrie, Schichtaufbau und Werkstoffmodifikation wurden analysiert. Basierend auf diesen Berechnungen können die Auswirkungen einer Vielzahl von Modifikationen auf den Spannungszustand hin abgeschätzt werden.

Die Betrachtung der Lebensdauer stellt sich komplexer da. Die Berechnungen zeigten für die vier untersuchten Systeme ähnliche Spannungszustände für die drei untersuchten Lastfälle auf. Basierend auf diesem Ergebnis waren geringe Unterschiede im zyklischen Thermowechseltest zu erwarten. Jedoch waren die ermittelten Lebensdauerunterschiede für die Systeme deutlich (siehe Abb. 81) und können durch die linear elastischen Berechnungen nicht erklärt werden. Eine Ursache ist grundsätzlicher Natur. In den Berechnungen wurden linear elastische Spannungen betrachtet und nicht das Versagen direkt. Die Berechnungen beinhalteten kein Versagenskriterium, welches sich auch in diesen Berechnungstyp nicht integrieren läßt. Ein qualitativer Rückschluß von Spannungen auf die Lebensdauer ist nur bei vergleichbarer Festigkeit und unter Vernachlässigung von Eigenspannungen möglich. Die Diskrepanz zeigt also auch auf, daß es keine vergleichbaren Festigkeiten in den unterschiedlichen Systemen gibt. Versagensabschätzungen konnten aufgrund fehlender Versagenskennwerte nicht durchgeführt werden. Teilweise ist die Charakterisierung entsprechender Kenngrößen Gegenstand laufender Untersuchungen [213]. Eine einfache Versagensabschätzung ist der Vergleich der maximal auftretenden Spannung in einer Schicht mit der zugehörigen Versagensspannung. Bei einem Überschreiten tritt Versagen auf. Dieser Ansatz wurde von [156] für plasmagespritzte Standardsysteme verwendet, wobei der Dehnungsverlauf mit einer zuvor bestimmten kritischen Dehnungen verglichen wurde.

Ein erster Ansatz der Versagensbetrachtung im Rahmen dieser Arbeit stellt die Betrachtung der Energiefreisetzungsrates dar (siehe Abb. 73). Alle Systeme zeigen ähnliche Energiefreisetzungsrates nach der idealen Abkühlung. Für die Belastung im Temperaturgradienten ergeben sich deutliche Vorteile für das gradierte System. In beiden Fällen wurde als Ort der maximalen Energiefreisetzungsrates das TGO bestimmt, in dem auch experimentell das Versagen beobachtet wurde. In diesem Punkt stimmen Berechnung und Experiment überein. Die Verwendung von linear elastischen Berechnungen liefert nur geringe Aufschlüsse über das Versagen von WDS-

Systemen. Für weitergehende Berechnungen stellt die Erweiterung auf nicht-lineare Problemstellungen den nächsten wichtigen Schritt dar.

Die sich aufzeigende Differenz basiert auf zwei verschiedenen Hauptursachen. Die verwendeten Materialkennwerte für gedampft Aluminiumoxid und der Composites wurden basierend auf den Werten von gewachsenem Aluminiumoxid und gedampftem Zirkonoxid berechnet. Experimentell bestätigte Werte lagen im Zeitraum dieser Arbeit nicht vor und sollten bei Bekanntwerden in die Berechnungen mit integriert werden. Am Beispiel der Eigenspannungsmessungen an gedampften Aluminiumoxiden nach der Abkühlung zeigt sich die Bedeutung dieser Kennwerte (siehe auch Kapitel 6.3.1.2). Die deutliche Differenz zwischen Messung und Berechnung ( $\sim 4$  GPa) zeigt auf, daß die Materialeigenschaften der gedampften Schichten von denen der gewachsenen unterschieden werden müssen. Parallel dazu wurden die mikrostrukturellen Aspekte wie z.B. Sintern, TGO-Wachstum, und die existierenden Umwandlungsspannungen in den Modellen nicht berücksichtigt. Es zeigte sich jedoch der deutliche Einfluß gerade der Umwandlungsspannungen auf die Lebensdauer. Das System hat sich als nicht thermisch stabil erwiesen und die ablaufenden Vorgänge können nicht in das Modell integriert werden. Am Beispiel des gradierten Schichtsystems läßt sich die Diskrepanz veranschaulichen. Das berechnete gradierte Schichtsystem beschreibt den Idealfall, welcher das System mit in-situ abgeschiedenem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beinhaltet. Das reale System hingegen umfaßte in der Herstellung diverse Glühbehandlungen und liegt teilweise noch in metastabiler Modifikation vor.

Trotz der sich ergebenden Differenzen und betrachteten Problemstellungen haben die Berechnungen wertvolle Hinweise zum Verständnis des Versagensverhaltens von WDS gegeben. Die Anpassung der Schichtdicken an den Wärmestrom wäre ohne die durchgeführten Berechnungen nicht möglich gewesen. Die Bedeutung dieser Überlegung konnte eindeutig aufgezeigt werden. Die mikrostrukturellen Berechnungen der kolumnaren Struktur liefern wertvolle Hinweise zum Verständnis des Mikrostruktureinflusses auf die Spannungen im TGO. Dieser Bereich ist bisher analytisch nicht betrachtet worden und sollte in weitergehenden Untersuchungen detailliert untersucht werden. Die mikrostrukturelle Betrachtung liefert neue Ansätze zum Verständnis der WDS-Systeme.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1 Zusammenfassung: Gradierte WDS-Systeme für die Flugturbine

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellte gradierte WDS-Systeme im System  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  untersucht und mit dem etablierten Standardsystem mit diskretem Schichtaufbau verglichen. Die Zusammenfassung der Ergebnisse ist gleichzeitig auch eine Beurteilung des Konzeptes der gradierten WDS-Systeme und dessen technische Umsetzung mittels Elektronenstrahlverdampfung.

Das Konzept der gradierten Werkstoffe basiert auf einem kontinuierlichen oder gestuften Übergang zwischen zwei Werkstoffen mit dem Ziel der Optimierung für einen bestimmten Belastungsfall. Für die Anwendung in WDS-Systemen bietet die Gradierung zwischen Aluminiumoxid und Zirkonoxid mehrere Ansatzpunkte für eine Lebensdauerverbesserung. Verringerung der Oxidation, Reduktion der Spannungen und Erhöhung der Haftfestigkeiten sollen durch dieses Konzept erreicht werden. Neben dem Standardsystem und dem gradierten System wurde ein System mit diskreter Aluminiumoxid- und eins mit einer Composite-Schicht hergestellt und untersucht. Der Vergleich dieser Systeme erfolgt aufgrund der in zyklischen Thermowechseltests ermittelten Lebensdauer.

Als Grundlage für die Herstellung neuartiger Schichtsysteme mittels EB-PVD wurde eine flexible pulvermetallurgische Herstellungsrouten für keramische Ingots entwickelt. Sie beruht auf der Kombination ausgewählter Pulver zu einer bi- und multimodalen Pulvermischung und deren Aufbereitung. Auswahlkriterium für die keramischen Pulver sind mittlerer Partikeldurchmesser und Korngrößenverteilung. Das entwickelte Verfahren beinhaltet keine Sintervorgänge und ist deshalb material- und pulverunabhängig. Das Verdampfungsverhalten der über diese Methode hergestellten keramischen Ingots ist vergleichbar mit dem kommerzieller Qualitäten. Die Ingots zeichnen sich ferner durch eine hohe Thermoschockbeständigkeit aus. Aufgrund der Möglichkeit, Spannungen über eine Verschiebung von Partikeln abzubauen, weisen die Ingots eine geringe Abhängigkeit der Thermoschockbeständigkeit von der Dichte auf. Das Verfahren hat seine Flexibilität bei der Herstellung von Aluminiumoxid- und Zirkonoxid-Ingots bewiesen und wurde zum Patent angemeldet [187]. Im Rahmen weiterer Forschungsarbeiten zu alternativen Keramiken für WDS werden nach diesem Verfahren hergestellte Ingots verwendet.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß sowohl diskrete Aluminiumoxid- als auch Composite- und gradierte Schichten mittels EB-PVD-Technologie hergestellt werden können. Die Verdampfung von Aluminiumoxid weist eine eigene Charakteristik auf. Die Phasenausbildung und Morphologie sind von den Beschichtungsparametern abhängig. Die Schichten bilden sich zumeist kolumnar aus, und die Phasenausbildung erfolgt in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Kammerdruck, Substrattemperatur und Beschichtungsrate sind in der verwendeten Beschichtungsanlage voneinander abhängig. Bei hohen Beschichtungsraten findet ein nicht kolumnares Schichtwachstum statt. Aufgrund des ungünstigen Verdampfungsverhalten von Aluminiumoxid bei hohen Leistungen und der fehlenden Möglichkeit einer direkten Substratheizung konnte die im Konzept angedachte In-situ-Abscheidung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nicht umgesetzt werden. Glühungen von  $1100^\circ\text{C}/9\text{h}$  waren notwendig um eine Umwandlung der

abgeschiedenen metastabilen Aluminiumoxide in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu erreichen. Die Abscheidung von Aluminiumoxid/Zirkonoxid Composites führte zu einer dichteren kolumnaren Struktur, dessen Umwandlungsverhalten gegenüber dem des reinen Aluminiumoxides deutlich verzögert ist. Eine vollständige Umwandlung des abgeschiedenen Aluminiumoxides in die stabile Phase konnte in den untersuchten Zeit-Temperaturfeldern nicht beobachtet werden.

Basierend auf den Ergebnissen zur Phasenumwandlung wurde die Herstellungsrouten für die vier verschiedenen Schichtsysteme festgelegt. Es erfolgten Glühungen zur Phasenumwandlung nach der Beschichtung mit Aluminiumoxid bzw. gradierter oder Composite-Schicht. Die gewählte Herstellungsrouten für das Composite- und gradierte Schichtsystem weist noch Optimierungsbedarf auf. Das Composite-Schichtsystem versagte teilweise vor dem zyklischen Thermowechseltest und ist technisch betrachtet nicht relevant. Die Composite- und gradierte Schicht befinden sich in einem thermisch nicht stabilen Zustand, der bei der durchgeführten Lebensdauerevaluation zu einem frühzeitigen Versagen führt. Die während der Phasenumwandlungen erzeugten Spannungen tragen außerdem zum Versagen dieser Schichtsysteme bei.

Im Rahmen der Modellierung des Spannungszustandes in konventionellen WDS-Systemen und des Designs der gradierten Systeme wurden verschiedene Geometrien und Belastungsfälle mittels linear elastischer Modelle betrachtet. Bei dem technisch relevanten Schichtdickenverhältnis von HVS, TGO und WDS zum Substrat, bestimmt das Substrat die Spannungen im Schichtsystem. Schichtdickenvariationen und Änderungen der Materialeigenschaften der Schichten resultieren primär in einer Veränderung innerhalb der Schicht, wohingegen sich das Gesamtsystem nur sekundär verändert. Aufgrund dieser geringen Einflußmöglichkeit ist das Verbesserungspotential der gradierten Schicht begrenzt. Grundlage für das Design der gradierten Schichtsysteme war die Entwicklung des Konzeptes der normierten Wärmeleitfähigkeit. Eine Vergleichbarkeit zwischen diskreten und gradierten Systemen ist nur bei ähnlichem Wärmeströmen sinnvoll, wobei die Schichtdicke an das Gradierungsprofil angepaßt werden muß. Die Berechnungen ergaben für ein reines gradiertes bzw. Composite-Schichtsystem technisch nicht akzeptable Schichtdicken. Aus diesem Grunde wurde die Schichtdicke der gradierten bzw. Composite-Schicht zu  $50\ \mu\text{m}$  festgelegt. Eine zusätzliche diskrete Decklage aus Zirkonoxid wurde für die Einstellung der geforderten thermischen Isolierung integriert. Die Betrachtung der maximalen lokalen Energiefreisetzungsrate (Definition siehe Kapitel 4.8.2) bei einer vollständigen Delamination des Schichtsystems zeigte für den Einsatz im Temperaturgradienten deutliche Vorteile eines reinen gradierten Schichtsystems.

Die makroskopischen linear elastischen Berechnungen wurden erweitert durch die mikroskopische Betrachtung der kolumnaren Struktur. Die Berechnungen zeigten deutlich Unterschiede zu der vorherigen makroskopischen Betrachtung auf. An den Kolumnenfüßen treten Schub- und Scherspannungen in Form von Spannungssingularitäten auf, die bei der makroskopischen Betrachtung vernachlässigt werden konnten. Mit steigender Kolumnendicke nehmen die Spannungen zu, genauso wie bei der Kombination ungleichmäßiger Durchmesser. Der interkolumnare Kontakt beeinflußt die Spannungsausbildung am Fuß nicht. Mit steigender TGO-Dicke verringern sich die Spannungen in der Schicht selber. Erste Untersuchungen zum Rißwachstum im TGO zeigten, daß das Rißwachstum instabil stattfindet. Aus den Ergebnissen

kann die Forderung nach einer idealen Mikrostruktur definiert werden, welche aus dünnen, gleichmäßigen Kolumnen bestehen sollte.

Spannungsmessungen mittels Laserfluoreszenz wurden an gewachsenem und gedampftem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durchgeführt. Abkühlgeschwindigkeit und Eckeneffekte beeinflussen die Messungen. Der Beginn der Relaxation der NiCoCrAlY-HVS konnte zu 750°C bestimmt werden. Für gewachsene Oxide ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Spannungen. Ein Chrom- und/oder Spannungsgradient wurde nicht ermittelt. Die Spannungen im TGO sind ferner abhängig vom thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrats, d.h. sie sind bei dem Substratwerkstoff N75 höher als bei IN617. Die zusätzliche keramische WDS verringert die experimentell gemessenen Spannungen im TGO. Dieses konnte numerisch bestätigt werden. Für gedampfte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, welche laut den durchgeführten Messungen nahezu spannungsfrei sind, ergeben sich deutlich Differenzen zwischen Messung und Berechnung. Dieses ist zurückzuführen auf die fehlende Kenntnis der genauen Materialkennwerte für gedampft Aluminiumoxid und die fehlende Berücksichtigung der kolumnaren Schichtstruktur in den Berechnungen.

Die Reduzierung der Spannung ist ein Teilaspekt des entwickelten Konzeptes der gradierten Wärmedämmschichten. Die Reduktion der Oxidation und die Erhöhung der Haftfestigkeit sind weitere Aspekte des Konzeptes. Die Haftfestigkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht und kann nicht beurteilt werden. Die Haftung zwischen WDS und den gedampften Aluminiumoxid- bzw. Composite- oder gradierten Schichten war ausreichend und nicht die kritische Versagensstelle. Eine Erhöhung der Haftung bedingt deshalb keine Verlängerung der Lebensdauer. Ein wichtiger Aspekt ist die Haftfestigkeit zwischen HVS und TGO. Diese wird von den erweiterten Schichtsystemen nicht direkt beeinflusst.

Die Lebensdauer wurde in kurzen zyklischen Thermowechseltests ermittelt. Das Standardsystem und das mit diskreter Aluminiumoxidschicht versagten oxidationsbedingt, die anderen Systeme zeigten ein spannungsbeeinflusstes frühes Versagen auf. Für die oxidationsbasierten Schädigungsmechanismen wurde kein Einfluß der Zyklenlänge auf die Lebensdauer festgestellt. Das Erscheinungsbild der Risse weicht jedoch von dem bei längeren Zyklen ab. Das frühzeitige Versagen der gradierten und Composite-Systeme basieren auf herstellungs- und unwandlungsbedingten Eigenspannungen in der Schicht. Die Systeme sind thermisch nicht stabil, und die Phasenumwandlung findet auch während der thermischen Zyklierung statt. Diese Systeme versagen in der Composite- und gradierten Schicht und in der gedampften Aluminiumoxidschicht. Für das Standardsystem hat sich das TGO als Hauptversagensort erwiesen. Das System mit diskreter Aluminiumoxidschicht versagt hauptsächlich in dieser Schicht. Interdiffusion wurde in allen Systemen beobachtet, ist jedoch nicht schadensrelevant. Als besonders kritisch erwies sich die Ausbildung und Dichte der Oxidpflocke und der porösen TGO-Zone im Standardschichtsystem. Die beobachteten Yttriumaluminat beeinflussen primär nicht das Versagen.

Die im Konzept angestrebte Verringerung der Oxidationsrate konnte erfolgreich durch die Integration einer gedampften Aluminiumoxidschicht erzielt werden. Dieser Effekt wurde trotz der offenen kolumnaren Struktur schon im Schichtsystem mit einer diskreten Schicht (Schichtsystem 2) beobachtet. Im Schichtsystem 3 wird die gradierte Schicht auf eine diskrete Aluminiumoxidschicht aufgebracht. Es wird erwartet, daß hier ebenfalls eine Verringerung der

Oxidation erzielt wird. Dieses konnte aber aufgrund des frühzeitigen, spannungsinduzierten Versagens nicht untersucht werden. Die Composite-Schicht stellt eine prozeßtechnisch einfachere Variante dar und wurde direkt auf die HVS aufgebracht. Die Auswirkungen dieser Schicht auf das Schädigungsverhalten konnte ebenfalls aufgrund des frühen Versagens nicht bestimmt werden. Das vollständige Potential der Oxidationsratenverringerung wird bei einer dichten Schicht erreicht. Die aufgedampfte kolumnare Aluminiumoxidschicht hat demzufolge ein weiteres Steigerungspotential, welches durch die Abscheidung einer dichten  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht erreicht werden kann. Unter alleiniger Betrachtung der Verringerung der Oxidationsrate ist das Schichtsystem mit integrierter diskreter Aluminiumoxidschicht dem gradierten Schichtsystem aufgrund der einfacheren und somit auch günstigeren Herstellung vorzuziehen. Zu diesem Zeitpunkt ist dieses Schichtsystem technisch weiter ausgereift und stellt eine vielversprechende Alternative zum Standardsystem dar.

Das frühzeitige Versagen der gradierten Schichtsysteme im zyklischen Thermowechseltest disqualifiziert dieses System für den Anwendungsfall. Die Problemursachen sind herstellungstechnischer Natur und können bis zu einem bestimmten Maß beseitigt werden. Hierzu sind weitergehende Arbeiten und anlagentechnische Erweiterungen notwendig. In diesem Rahmen ist das Erreichen der In-situ- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Abscheidung notwendig.

## 7.2 *Ausblick*

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse und gewonnenen Erkenntnisse zeigen weitere interessante Untersuchungsgebiete für zukünftige Forschungen und Untersuchungen auf. Aufgrund der unterschiedlichen Schwerpunkte in der vorliegenden Arbeit teilen sich diese Anregungen in verschiedene Bereiche auf.

- Ein generelles Konzept für die Ingotherstellung über die gezielte pulvermetallurgische Aufbereitung wurde entwickelt; erste Ansatzpunkte zu einem generellen Verständnis des Ingotverhaltens konnten gewonnen werden. Weiterführende Arbeiten sind jedoch notwendig, um ein vollständiges Verständnis des Ingotverhaltens zu gewinnen. Teilaspekte sind die Bestimmung der Ursachen für Spritzer und Blasen, die Beschreibung der Schmelzbadbewegung, Quantifizierung des Ausgasverhaltens und der Thermoschockbeständigkeit. In diesem Zusammenhang ist auch die Bestimmung der Eigenschaften keramischer Schmelzen, wie z.B. die Viskosität, sinnvoll. Aus der Literatur sind nur Angaben zum Aluminiumoxid vorhanden, Zirkonoxid ist nicht charakterisiert. Das verbesserte Verständnis des Verhaltens keramischer Ingots verbessert die Prozeßkontrolle und somit auch indirekt die Qualität der abgeschiedenen Schichten. Dieser Aspekt gewinnt insbesondere durch den möglichen Einsatz neuer Keramiken an Bedeutung, denn die Verdampfbarkeit ist elementare Voraussetzung für die Verwendung alternativer keramischer WDS-Werkstoffe.
- Die Implementierung einer Substrateheizung in der vorhandenen Beschichtungsanlage ist ein anlagentechnischer Ansatz zur Trennung weiterer Prozeßparameter. Hierbei ist insbesondere die Entkoppelung von Elektronenstrahlleistung und Substrattemperatur

von Interesse. Es ergibt sich die Möglichkeit der weitergehenden Differenzierung und Variation der Verdampfungsparameter. Sie bildet die Grundlage für eine systematische Untersuchung des Einflusses von Verdampfungsrate, Kammerdruck und Substrattemperatur unabhängig von den anderen Parametern. Diese sind selbst für Zirkonoxid noch nicht untersucht worden und würden das Verständnis des kolumnaren Wachstums verbessern.

- Die durchgeführten Arbeiten zeigten auf, daß In-situ- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Temperaturen oberhalb von 950°C abgeschieden werden kann. Hier sind durch eine Substrateizung die technischen Grundlagen für eine stabile Prozeßführung auf höherem Niveau zu schaffen. Die technische Nutzung der In-situ- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Abscheidung ist durch das Patent von [193] eingeschränkt. Als alternatives Konzept kann versucht werden, die In-situ- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Abscheidung auch bei tieferen Temperaturen zu erreichen. Hierzu ist die  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modifikation durch Zugabe von Dotierungselementen zu stabilisieren bzw. die Bildung zu tieferen Temperaturen zu verschieben. Entsprechende Stabilisatoren sind zu untersuchen, wie z.B. der Einfluß von Chrom.
- Die Herstellung gradiertter Schichtsysteme mittels EB-PVD wurde demonstriert. Der komplexe Herstellungsvorgang für diese Schichtsysteme muß zur Verbesserung der Lebensdauer weitergehend optimiert werden. In weiterführenden Arbeiten muß die Kombination von Beschichtungen und Glühungen optimiert und die technische Umsetzung einer In-situ- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Abscheidung untersucht werden. Erste Ansätze wurden von [181] durchgeführt. Diese Optimierung sollte sowohl für das gradierte Schichtsystem als auch für das mit diskreter Aluminiumoxidschicht bzw. Composite-Schicht erfolgen.
- Bei der Untersuchung der Morphologie und Phasenausbildung gedampfter Aluminiumoxide und Composite wurde nur der Temperaturbereich unterhalb 950°C bzw. 750°C analysiert. Eine Steigerung der Substrattemperatur fördert die Ausbildung der angestrebten  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase. Hier sind weitergehende Untersuchungen mit gesteigerter Substrattemperatur notwendig, sowohl für die Aluminiumoxidschichten als auch die Composite-Schichten. Grundvoraussetzung ist jedoch die zuvor beschriebene anlagentechnische Erweiterung. Thermisch stabile, vollständig kristallisierte Schichten vermeiden Umwandlungsspannungen und verbessern die Lebensdauer.
- Für die Abscheidung von Composites wurden erste Ansätze zum Abscheidungs-vorgang aus der Dampfphase und der Kristallisation entwickelt. Eine weiterführende Untersuchung des Substrattemperatureinflusses auf die Phasenausbildung und Morphologie der Composite-Schichten ist für das tiefergehende Verständnis der Composite-Abscheidung von Interesse.
- Die durchgeführte mikromechanische Modellierung kolumnarer WDS sollte erweitert und auf eine Vielzahl von offenen Fragestellungen angewendet werden. Hierbei interessiert insbesondere die Ribinitierung und das Ribwachstum im TGO. Von besonderem Interesse wäre die Ermittlung mechanischer und physikalischer Eigenschaften, basierend auf mikromechanischen Modellen. Die Erweiterung der Kennwerte würde auch die Grundlage für die Weiterentwicklung der FEM-Modelle

bilden, wobei hier die Betrachtung des instationären Abkühlvorganges den relevantesten Lastfall darstellt. Neben der reinen Spannungsbetrachtung sollte eine Erweiterung auf das Versagen erfolgen. Dazu sind die bruchmechanischen Kenngrößen für die unterschiedlichen Schichtsysteme zu ermitteln.

- Die Eigenspannungsmessung mittels Laserfluoreszenz an gedampften Aluminiumoxidschichten ergaben große Diskrepanzen zwischen Modell und Messung, die weitergehende und systematische Untersuchungen interessant erscheinen lassen. Das TGO ist der versagenskritische Bereich und die zeitliche Entwicklung des Spannungszustandes bis zum Versagen und dessen Beeinflussung ist eine Schlüsselrolle für die Lebensdauerverbesserung aller untersuchten Schichtsysteme. Hier sind insbesondere die Entwicklung von Lebensdauermodellen für gedampfte Schichten von Interesse. Diese sollten die mikroskopischen Vorgänge, wie z.B. TGO-Bildung und Oxidationsvorgänge berücksichtigen.
- Das Schichtsystem mit einer integrierten diskreten Aluminiumoxidschicht stellt eine Verbesserung zum Standardsystem dar. In einer erweiterten Betrachtung muß die industrielle Umsetzbarkeit der Herstellungsrouten und das Kosten/Nutzen-Verhältnis bestimmt werden. Erst dann kann über einen Einsatz in realen Triebwerken entschieden werden, unter Berücksichtigung der erforderlichen staatlichen Genehmigungen.

## 8 Anhang

### 8.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

<i>Abkürzung</i>	<i>Bedeutung</i>
<i>At.%</i>	<i>Atomprozent</i>
<i>C</i>	<i>kubische Phase</i>
<i>CVD</i>	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
<i>EB-PVD</i>	<i>Elektronenstrahlverdampfung</i>
<i>EDX</i>	<i>Energiedispersive Röntgenanalyse</i>
<i>FEM</i>	<i>Finite Elemente Methode</i>
<i>FGM</i>	<i>Functionally Graded Materials</i>
<i>Gew.%</i>	<i>Gewichtsprozent</i>
<i>HGK</i>	<i>Heissgaskorrosion</i>
<i>HVS</i>	<i>Haftvermittlerschicht</i>
<i>M</i>	<i>monokline Phase</i>
<i>PVD</i>	<i>Physical Vapor Deposition</i>
<i>PYSZ</i>	<i>Partially Yttria Stabilized Zirconia</i>
<i>FYSZ</i>	<i>Fully Yttria Stabilized Zirconia</i>
<i>REM</i>	<i>Rasterelektronenmikroskopie</i>
<i>RFA</i>	<i>Röntgenfluoreszenzanalyse</i>
<i>T</i>	<i>tetragonale Gleichgewichtsphase</i>
<i>t'</i>	<i>tetragonale metastabile Phase</i>
<i>TBC</i>	<i>Thermal Barrier Coatings</i>
<i>TGO</i>	<i>Thermisch gewachsenes Oxid</i>
<i>WDS</i>	<i>Wärmedämmschicht</i>
<i>XRD</i>	<i>X-Ray Diffraction Analysis</i>

## 8.2 Verzeichnis der verwendeten Symbole

<i>Symbol</i>	<i>Einheit</i>	<i>Bedeutung</i>
$E$	$GPa$	Elastizitätsmodul
$T$	$^{\circ}C$	Temperatur
$T_{abs}$	$K$	Absolute Temperatur
$T_s$	$^{\circ}C$	Schmelztemperatur
$T_v$	$^{\circ}C$	Verdampfungstemperatur
$\nu$		Querkontraktion
$\sigma_{xx}$	$MPa$	Spannungskomponente in xx-Richtung
$\rho$	$g/cm^3$	Dichte
$\alpha(T)$	$1/k$	Lineare thermische Ausdehnung (RT-T)
$\lambda$	$W/m^2K$	Wärmeleitfähigkeit
$a$	$m^2/s$	Temperaturleitfähigkeit
$[K]$		Wärmeleitfähigkeitsmatrix
$\{u\}$		Temperaturvektor
$\{\dot{u}\}$		Vektor der zeitliche Temperaturableitung
$\{R\}$		Strahlungsaustauschmatrix
$\{P\}$		Vektor des konstanten Wärmestrom
$\{N\}$		Vektor des temperaturabh. Wärmestrom
$[B]$		spez. Wärmekapazitätsmatrix
$[k]$		Steifigkeitsmatrix
$\{F\}$		Lastvektor
$\{v\}$		Verschiebungsvektor
$N$		Ansatzfunktion
$[N]$		Ansatzfunktionsmatrix
$\{a^e\}$		Knotenverschiebungsvektor eines Elementes
$[L]$		linearer Operator
$\{\epsilon_0\}$		Anfangsdehnungsvektor
$\{\sigma_0\}$		Eigenspannungsdehnungsvektor
$[D]$		Elastizitätsmatrix
$G_1$	$J/m^2$	Energiefreisetzungsrate

8.3 *Materialkennwerte*

## E-Modul

		RT	200°C	600°C	1000°C	1100°C
IN 100	GPa	215	206	183	148	132
NiCoCrAlY	GPa	140	139	137	70	20
TGO	GPa	360	353	336	319	314
WDS	GPa	125	95	65	54	53
		50	38	26	22	21

## Querkontraktion

		RT	200°C	600°C	1000°C	1100°C
IN 100		0.30				
NiCoCrAlY		0.30				
TGO		0.24				
WDS		0.23				

## thermische Dehnung (Bezugtemperatur =RT)

		RT	200°C	600°C	1000°C	1100°C
IN 100	$10^{-6} \text{ K}^{-1}$	11.5	12.0	13.8	16.3	16.9
NiCoCrAlY	$10^{-6} \text{ K}^{-1}$	8.6	10.2	13.4	16.6	17.5
TGO	$10^{-6} \text{ K}^{-1}$	6	6.4	7.2	8	8.2
WDS	$10^{-6} \text{ K}^{-1}$	9.0	9.8	10.4	10.8	11.0

## Wärmeleitfähigkeit

		RT	200°C	600°C	1000°C	1100°C
IN 100	W/mK	15.0	15.8	17.5	30	35.7
NiCoCrAlY	W/mK	8.7	13.8	21.0	27.5	29.2
TGO	W/mK	23.0	10.6	7.3	6.0	5.9
WDS	W/mK	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

## spez. Wärmekapazität

		RT	200°C	600°C	1000°C	1100°C
IN 100	J(g K)	0.43	0.45	0.58	0.88	0.90
NiCoCrAlY	J(g K)	0.39	0.49	0.54	0.61	0.62
TGO	J(g K)	0.75	1.00	1.19	1.24	1.25
WDS	J(g K)	0.50	0.54	0.60	0.63	0.64

## Dichte

		RT	200°C	600°C	1000°C	1100°C
IN 100	$\text{g/cm}^3$	7.75				
NiCoCrAlY	$\text{g/cm}^3$	7.80				
TGO	$\text{g/cm}^3$	4.00				
WDS	$\text{g/cm}^3$	5.00				

## 9 Literatur

1. M. Peters, K. Fritscher, G. Staniek, W. A. Kaysser, U. Schulz: Design and properties of thermal barrier coatings for advanced turbine engines, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 28 (1997), S. 357-362
2. P. Morrel, D. S. Rickerby: Advantages/Disadvantages of various TBC Systems as perceived by the Engine Manufacturer, Proc. AGARD Workshop on "Thermal Barrier Coatings", Aalborg, 1997
3. H. Brill-Edwards: Historical evolution on EB-PVD thermal barrier coatings in aero and industrial gas turbines, Proc. Technology Symposium on high temperature gas turbine coatings, Dresden, 1998
4. J. T. DeMarsi-Marcin, D. K. Gupta: Protective Coatings in the Gas Turbine Engine, *Surface and Coatings Technology*, 68/69 (1994), S. 1-9
5. G. W. Goward: Progress in coatings for gas turbine airfoils, *Surface and Coatings Technology*, 108-109 (1998), S. 73-79
6. S. M. Meier, D. K. Gupta: The Evolution of Thermal Barrier Coatings in Gas Turbine Engine Applications, *Transaction of the ASME: Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 116 (1994), S. 250-257
7. G. F. Harrison: Proc. European Propulsion Forum, London (U.K.), 1993, The Royal Aeronautical Society, S. 3.1-3.6
8. V. Sergo, D. R. Clarke: Observation of subcritical spall propagation of a thermal barrier coating, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 12 (1998), S. 3237-3242
9. M. Borom, C. Johnson, L. Peluso: Role of environmental deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 86-87 (1996), S. 116-126
10. E. P. Busso, F. A. McClintock: Thermal fatigue degradation of an overlay coating, *Mat. Sci. Eng.*, A161 (1993), S. 165-179
11. W. J. Brindley, R. A. Miller: Thermal barrier coating life and isothermal oxidation of low-pressure plasma-sprayed bond coat alloys, *Surface and Coatings Technology*, 43/44 (1990), S. 446-457
12. A. Benett: Properties of thermal barrier coatings, *Mat. Sci. Technology*, 2 (1986), S. 257-261
13. J. T. DeMasi-Marcin, K. D. Scheffler, S. Bose: Mechanisms of degradation and failure in a plasma-deposited thermal barrier coating, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 112, Oct. (1990), S. 521-526
14. R. A. Miller, C. E. Lowell: Failure Mechanism of Thermal Barrier Coatings exposed to elevated Temperatures, *Thin Solid Films*, 1982, S. 265-273
15. A. F. Waheed, H. M. Soliman: Characterization of Failure Mechanisms of Duplex and Graded Thermal Barrier Coatings Exposed to Thermal Shock Test, *Journal of Material Science Technology*, 12 (1996), S. 35-40
16. A. H. Bartlett, R. D. Maschino: Failure Mechanisms of a Zirconia-8wt% Yttria Thermal Barrier Coating, *J. Am. Ceramic Soc.*, 74, 4 (1995), S. 1018-1024

17. B. C. Wu, E. Chang, S. F. Chang, D. Tu: Degradation mechanisms of ZrO<sub>2</sub>-8wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-22Cr-10Al-1Y Thermal Barrier Coatings, *Journal of the American Ceramic Society*, 72, 2 (1989), S. 212-218
18. K. Kokini, Y. R. Takeuchi, B. D. Choules: Surface thermal cracking of thermal barrier coatings owing stress relaxation: zirconia vs. mullite, *Surface and Coatings Technology*, 82 (1996), S. 77-82
19. K. Fritscher, M. Schmücker, C. Leyens, U. Schulz: TEM investigations on the adhesion of YPSZ EB-PVS TBCs, *Proc. 4th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials*, Les Embiez, France, 1996, S. 21-26
20. K. Fritscher, U. Schulz, M. Schmücker: EB-PVD TBC Lifetime Response to Various Bond Coat Pretreatments, *Proc. EFC Workshop on Cyclic Oxidation Testing as a Tool for High Temperature Materials Characterisation*, Frankfurt, 1999
21. M. Schmücker, K. Fritscher, U. Schulz: Haftmechanismen in ausgewählten EB-PVD-Wärmedämmschichtsystemen, *Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 10, 4 (1995), S. 379-384
22. W. Lih, E. Chang, B. C. Wu, C. H. Chao, A. Peng: Effect of bond-coat pre-aluminization and pre-oxidation duplex pretreatment on the performance of ZrO<sub>2</sub>-8wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co-29Cr-6Al-1Y thermal barrier coatings, *Oxidation of metals*, 40, 3/4 (1993) S. 229-243
23. J.-H. Sun, E. Chang, B.-C. Wu: Performance of CVD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intermediate Layer between Zirconia Top Coat and NiCrAlY Bond Coat, *Material Transactions, JIM*, 34, 7 (1993), S. 614-621
24. J. H. Sun, E. Chang, C. H. Chao, M. J. Cheng: The spallation modes and degradation mechanism of ZrO<sub>2</sub>-8wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CVD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-22Cr-10Al-1Y thermal barrier coatings, *Oxidation of Metals*, 40, 4/5 (1993), S. 465-481
25. J. H. Sun, E. Chang, B. C. Wu, C. H. Tsai: The properties and performance of (ZrO<sub>2</sub>-8wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/(chemically vapor-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/(Ni-22wt%Cr-10wt%Al-1wt%Y) thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 58 (1993), S. 93-99
26. B. L. Ferguson, G. J. Petrus, T. M. Krauss: *Modeling of Thermal Barrier Coatings*, NASA, Report 195365, 1992
27. R. V. Hillery, B. H. Pilsner, R. L. McKnight, T. S. Cook, M. S. Hartie: *Thermal barrier coating life prediction model development*, Nasa, Report 180307, 1988
28. R. A. Miller: Oxidation-Based Model for Thermal Barrier Coating Life, *Journal of the American Ceramic Society*, 67, 8 (1984), S. 517-521
29. J. T. DeMasi, K. D. Sheffler, M. Ortiz: *Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development*, NASA, Report 182230, 1989
30. S. M. Meier, D. M. Nissley, K. D. Sheffler, T. A. Cruse: *Thermal barrier coating life prediction model development*, *ASME J. Eng. Gas Turbine Power*, 114 (1992), S. 258-263
31. R. A. Miller: Life Modeling of thermal barrier coatings for aircraft gas turbine engines, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 111 (1989), S. 301-305
32. P. K. Wright: Influence of cyclic strain on life of a PVD TBC, *Materials Science and Engineering*, A245 (1998), S. 191-200

33. C. A. Johnson, J. A. Ruud, R. Bruce, D. Wortman: Relationships between residual stress, microstructure and mechanical properties of electron beam-physical vapor deposition thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 108-109 (1998), S. 80-85
34. D. R. Clarke, G. Meier, J. W. Hutchinson, A. G. Evans: Assertions and hypothesis about failure mechanisms in thermal barrier coatings, *Proc. Workshop on TBCs, Irsee*, 1998
35. H. E. Evans: Stress effects in high temperature oxidation of metals, *International Materials Review*, 40, 1 (1995), S. 1-40
36. H. E. Evans, M. P. Taylor: Creep Relaxation and the Spallation of Oxide Layers, *Surface and Coatings Technology*, 94-95 (1997), S. 27-33
37. B. A. Pint, I. G. Wright, W. Y. Lee, Y. Zhang, et al.: Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion, *Materials Science and Engineering*, A245 (1998), S. 201-211
38. A. G. Evans, J. W. Hutchinson: On the mechanics of delamination and spalling in compressed films, *Int. J. Solids Structures*, 20, 5 (1984), S. 455-466
39. A. G. Evans, G. B. Crumbley, R. E. Demaray: On the mechanical behavior of brittle coatings and layers, *Oxidation of Metals*, 20 (1983), S. 193-216
40. R. J. Christensen, D. M. Lipkin, D. R. Clarke: The stress and spalling behavior of the oxide scale formed on polycrystalline Ni<sub>3</sub>Al, *Acta materialia*, 44, 9 (1996), S. 3812-3821
41. M. Gell, K. Vaidyanathan, B. Barber, J. Cheng, E. Jordan: Mechanism of spallation in platinumun aluminide/electron beam physical vapor-deposited thermal barrier coatings, *Metallurgical and Materials Transactions*, 30A (1999), S. 427-435
42. M. Y. He, A. G. Evans, J. W. Hutchinson: Effects of morphology on the decohesion of compressed thin films, *Materials Science and Engineering*, A245 (1998), S. 161-181
43. K. Fritscher, U. Schulz: Burner-Rig Performance of Density Graded EB-PVD Processed Thermal Barrier Coatings, *Proc. Ceramic Coatings, The 1993 ASME Winter Annual Meeting*, New Orleans, Louisiana, 1993, S. 1-8
44. G. McDonald, R. C. Hendricks: Effects of thermal cycling on ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thermal Barrier Coatings, *Thin Solid Films*, 72, 2 (1980), S. 491-496
45. U. Kaden: Einfluß thermischer Beanspruchung auf Morphologie, Struktur und Spannungszustand von EB-PVD-Wärmedämmschichten, *Proc. Werkstoffwoche 98, München*, 1998
46. B. C. Wu, E. Chang, C. H. Chao, M. L. Tsai: The oxide pegging spalling mechanism and spalling modes of ZrO<sub>2</sub> 8wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-22Cr-10Al-1Y thermal barrier coatings under various operating conditions., *Journal of Material Science*, 25 (1990), S. 1112-1119
47. R. Watanabe, A. Kawasaki: Overall View of the P/M Fabrication of Functionally Gradient Materials, *Proc. The First International Symposium on Functionally Gradient Materials, FGM 90, Sendai, Japan*, 1990, S. 107 - 113
48. M. B. Bever, P. E. Duwez: Gradients in Composite Materials, *Materials Science and Engineering*, 10 (1972), S. 1-8
49. M. Shen, M. B. Bever: Gradients in polymeric materials, *Journal of Material Science*, 7 (1972), S. 741-746
50. S. Suresh, A. Mortensen: Functionally Graded Materials and Metal-Ceramic Composites: Part II: Thermomechanical Behavior, *International Materials Review*, in press, 1997

51. S. Suresh, A. Mortensen: Fundamentals of Functionally Graded Materials, IOM Communications, 1998
52. A. Mortensen, S. Suresh: Functionally Graded Metals and Metal-ceramic Composites: Part 1: Processing, International Materials Review, 40(6), 1996, S. 239-265
53. I. Shiota, Y. Miyamoto: Functionally Graded Materials 1996, Elsevier, 1997
54. W. Hu, H. Guan, X. Sun, S. Li: Graded coatings prepared by plasma spraying with Ni-coated ZrO<sub>2</sub> powders, Surface and Coatings Technology, 105 (1998), S. 102-108
55. R. Watanabe, A. Kawasaki, N. Murahashi: Fabrication of a thermal-stress relief type of functionally gradient material in molybdenum/zirconia system, J. of The Association of Materials, Engineering for Resources, 1 (1), 1988, S. 36-44
56. U. Leushake, T. Krell, U. Schulz: Graded thermal barrier coating systems for gas turbine applications, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 28 (1997), S. 391-394
57. G. Qian, T. Nakamura, C. C. Berndt, S. H. Leigh: Tensile toughness test and high temperature fracture analysis of thermal barrier coatings, Acta Materialia, 45, 4 (1997), S. 1767
58. J. Musil, M. Alaya, R. Oberacker: Plasma-sprayed duplex and graded partially stabilized zirconia thermal barrier coatings: deposition process and properties, Journal of Thermal Spray Technology, 6, 4 (1997), S. 449-455
59. M. Alaya, R. Oberacker, E. Diegle: Aspekte zum thermozyklischen und oxidativen Verhalten von plasmagespritzten Duplex- und zusammensetzungsgradierten ZrO<sub>2</sub>-Wärmedämmschichtsystemen, Fortschrittsberichte der deutschen keramischen Gesellschaft, 10, 4 (1995) S. 30-40
60. M. Alaya: Bewertung und Optimierung von Konzepten zur Verbesserung des Einsatzverhaltens von ZrO<sub>2</sub>-Wärmedämmschichtsystemen, Promotion, Universität Karlsruhe, 1997
61. Y. W. Gu, K. A. Khor, Y. Wang: Functionally Graded ZrO<sub>2</sub>-NiCoCrAlY Coatings Prepared by Plasma Spraying Using Pre-mixed, Spheroidized Powders, Surface and Coatings Technology, 96 (1997), S. 305-312
62. K. G. Schmitt-Thomas, U. Dietl: Diffusionssperrschichten aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Beeinflussung der Haftschichtoxidation von MCrAlY-Legierungen, Werkstoffe und Korrosion, 43 (1992), S. 492-495
63. K. G. Schmitt-Thomas, U. Dietl: Thermal barrier coatings with improved oxidation resistance, Surface and coatings technology, 68/69 (1994), S. 113-115
64. U. Schulz, T. Krell, C. Leyens, U. Leushake: Wärmedämmschichten mit integrierter Aluminiumoxidschicht, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., 1998
65. P. Ramaswamy, S. Seetharamu, K. Varma, K. Rao: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> Composite Coatings for Thermal Barrier Applications, Composites Science & Technology, 57 (1997), S. 81-89
66. U. Leushake, U. Schulz, T. Krell, M. Peters, W. A. Kaysser: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> Graded Thermal Barrier Coatings by EB-PVD - Concept, Microstructure and Phase Stability, Proc. Fourth International Symposium on Functionally Graded Materials, Tsukuba, Japan, 1996
67. M. Movchan, Y. Rudoy: Composition, structure and properties of gradient thermal barrier coatings produced by electron beam physical vapor deposition, Materials and Design, 19 (1998), S. 253-258

68. B. A. Movchan, I. S. Malashenko, K. Y. Yakovchuk, A. I. Rybnikow, A. A. Tchizhik: Two- and three-layer coatings produced by deposition in vacuum for gas turbine blade protection, *Surface and Coatings Technology*, 67 (1994), S. 55-63
69. B. A. Movchan: EB-PVD Technology in the Gas Turbine Industry: Present and Future, *JOM*, November 1996, S. 40-44
70. S. Sampath, H. Herman, N. Shimoda, T. Saito: Thermal Spray Processing of FGMs, *MRS Bulletin*, Januar 1995, S. 27-31
71. O. A. Lemmer: Über die Abscheidung und Eigenschaften aufgedampfter Zirkonoxid-schichten zum Zwecke der thermischen Isolation hochbeanspruchter Flugzeugturbinen-schaufeln, *CemeCon*, 02.93, 1993
72. H. Frey, G. Kienel: *Dünnschichttechnologie*, VDI-Verlag, 1987
73. R. A. Haefer: *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*, Springer Verlag, 1987
74. R. J. Hill: *Physical Vapor Deposition*, Temescal, 1976
75. S. Schiller, U. Heisig, S. Panzer: *Elektronenstrahltechnologie*, Verlag Technik GmbH, 1977
76. U. Schulz: Wachstum, Mikrostruktur und Lebensdauer von elektronenstrahl aufgedampften Wärmedämmschicht-Systeme für Turbinenschaufeln, *Promotion*, TU Freiberg, 1995
77. H. Obst: EB-PVD inline coater concepts, *Proc. Technology Symposium on high temperature gas turbine coatings*, Dresden, 1998
78. Von Ardenne Anlagentechnik GmbH: *Technische Unterlagen*, 1995
79. N. N. Skvortsov, V. A. Skeber, Y. K. Ustinov, S. V. Jalyshko: *Opt.-Mekh. Prom.-St (OMP)*, 2 (1990), S. 37-39
80. U. Leushake, T. Krell, U. Schulz, M. Peters, et al.: Microstructure and Phase Stability of EB-PVD Alumina and Alumina/Zirconia for Thermal Barrier Coating Applications, *Surface and Coatings Technology*, 94-95 (1997), S. 131-136
81. B. A. Movchan, V. A. Demchisin: Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickels, titanium, aluminium oxide and zirconium dioxide, *Fiz. Metal. Metalloved.*, 28 (1969), S. 83-90
82. A. Van der Drift: Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in a vapor deposited layer, *Philips*, 22, 1967
83. J. A. Thornton: *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 7 (1977), S. 239-260
84. K. W. Westerberg, M. A. McClelland, B. A. Finlayson: Finite Element Analysis of flow, heat transfer, and free interfaces in an electron-beam vaporization system for metals, *International Journal for numerical methods in fluids*, 26 (1998), S. 637-655
85. M. A. McClelland, K. W. Westerberg, T. C. Meier, D. G. Braun, et al.: Experimental and numerical study of e-beam evaporation of titanium, LLNL, UCRL-JC-125100, 1996
86. T. M. Anklam, D. G. Braun, M. A. McClelland, T. C. Meier, et al.: Analysis of the e-beam evaporation of titanium and Ti-6Al-4V, LLNL, UCRL-JC-128692, 1998
87. G. Jäckel, T. Rudolph, D. Peuckert, S. Jönsson: Target aus Zirkoniumdioxid und Verfahren zu seiner Herstellung, *Deutsches Patent DE 4302167 C1*, 27.1.1993
88. R. W. Bruce, S. D.W., R. A. Nardi, D. J. Wortman, et al.: Vapor Deposition of Ceramic Materials, *US Patent 5.418.003*, 23.5.1995
89. R. A. Blomquist, J. K. Fink, L. Leibowitz: Viscosity of molten alumina, *Ceramic Bulletin*, 5 (1978), S. 522-

90. V. P. Elyutin, B. S. Mitin, Y. A. Nagibin: Properties of liquid alumina, *Advances in Aerosol Physics*, 7 (1972), S. 129-134
91. J. M. Lihmann, J. S. Haggerty: Surface Tension of Alumina-Containing Liquids, *Journal of the American Ceramic Society*, 68, 2 (1985), S. 81-85
92. G. Urbain: Viscosité de l'alumine liquide, *Rev. Int. hautes Tempér. Refract.*, 19 (1982), S. 55-57
93. G. Urbain: Viscosité de liquides silice-alumine-oxydes Na et K Mesures et estimations, *Rev. Int. hautes Tempér. Refract.*, 22 (1985), S. 39-45
94. H. Tiedtke, G. Bühling, R. Kinne, P. Grupe, et al.: Zirkoniumdioxid-Sinterkörper, der zur Bildung eines Dünnsfilms geeignet ist, und Verfahren zu seiner Herstellung, *Deutsches Patent DE 3908322A1*, 14.3.89
95. R. M. German: *Powder Metallurgie Science*, 2nd Edition, Metal Powder Industries Federation, 1994
96. W. Schatt: *Pulvermetallurgie, Sinter- und Verbundwerkstoffe*, 3. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1988
97. R. M. German: *Particle Packing Characteristics*, Metal Powder Industries Federation, 1989, S. 443
98. C. C. Furnas: Specific Volume, Voids and Size Compositions of Broken Solids of Mixed Sizes, *Bur. Mines Rep. Invest.*, 2894 [7], 1928, S. 1-10
99. A. R. Cooper, L. E. Eaton: Compaction Behavior of Several Ceramic Powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 3 (1962), S. 97-101
100. A. B. Yu, J. Bridgwater, A. Burbidge: On the modelling of the packing of fine powders, *Powder Technology*, 92(1997), S. 185-194
101. J. Zheng, W. B. Carlson, J. S. Reed: The Packing Density of Binary Powder Mixtures, *Journal of the European Ceramic Society*, 15 (1995), S. 479-483
102. F. Zok, F. F. Lange: Packing Density of Composite Powder Mixtures, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 8 (1991), S. 1880-1885
103. R. Stevens: *Zirconia and Zirconia Ceramics*, Magnesium Elektron, 1986
104. A. H. Heuer, R. Chaim, V. Lanteri: Review: Phase Transformation and Microstructural Characterization of Alloys in the System Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, *Advanced in Ceramics, Science and Technology of Zirconia III*, 24 (1988), S. 3-20
105. H. G. Scott: Phase relationships in the zirconia-yttria system, *Journal of Material Science*, 10 (1975), S. 1527-1535
106. G. Willmann, B. Wielage, B. Thier: *Technische Keramik*, Vulkan Verlag, 1988
107. K. Wefers, C. Misra: *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Laboratories, Alcoa Technical Paper No. 19, 1987
108. U. Schulz, H. Oettel, W. Bunk: Texture of EB-PVD thermal barrier coatings under variable deposition conditions, *Zeitschrift für Metallkunde*, 87 (1996), S. 488-492
109. M. Yoshimura: Phase Stability of Zirconia, *Ceramic Bulletin*, 67, 12 (1988), S. 1950-1955
110. J. Li, R. Watanabe: Phase transformation in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-partially stabilized ZrO<sub>2</sub> polycrystals of various grain sizes during low temperature ageing in water, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 10 (1997), S. 2687-2691

111. J. Li, R. Watanabe, B.-P. Zhang, K. Asami, K. Hashimoto: X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation on the low-temperature degradation of 2mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 12 (1996), S. 3109-3112
112. T. C. Chou, T. G. Nieh, S. D. McAdams, G. M. Pharr: Microstructures and Mechanical Properties of Thin Films of Aluminum Oxide, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25 (1991), S.2203-2208
113. J. Skogsmo, M. Halvarsson, S. Vuorinen: Microstructural study of the  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation in CVD  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Surface and Coatings Technology*, 54/55 (1992), S. 186-192
114. A. L. Dragoo, J. J. Diamond: Transitions in Vapor-Deposited Alumina from 300-1200°C, *Journal of The American Ceramic Society*, 50, 11 (1967), S. 568-574
115. J. A. Thornton, J. Chin: Structure and Heat Treatment Characteristics of Sputter-Deposited Alumina, *Ceramic Bulletin*, 56, 5 (1977), S. 504-508
116. K. S. Ravichandran, K. An, R. E. Dutton, S. L. Semiatin: Microstructure and thermal conductivity of layered thermal barrier coatings processed by plasma spray and physical vapor deposition techniques, *Proc. AGARAD SMP Meeting*, 1997, S. 14-1 - 14-12
117. R. F. Bunshah, R. J. Schramm: Alumina Deposition by Activated Reactive Evaporation, *Thin Solid Films*, 40 (1977), S. 211-216
118. O. Zywitzki, G. Hoetzsch, F. Fietzke, K. Goedicke: Effect of the Substrate Temperature on the Structure and Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layers Reactively Deposited by Pulsed Magnetron Sputtering, *Surface & Coatings Technology*, 82(1-2), 1996, S.169-175
119. O. Zywitzki, G. Hoetzsch: Influence of coating parameters on the structure and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers reactively deposited by means of pulsed magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 86-87 (1996), S. 640-647
120. O. Zywitzki, G. Hoetzsch: Correlation between structure and properties of reactively deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings by pulsed magnetron sputtering, *Surface and coatings technology*, 94-95 (1997), S. 303-308
121. J. M. Schneider, W. D. Sproul, A. Matthews: Phase formation and mechanical properties of alumina coatings prepared at substrate temperatures less than 500°C by ionized and conventional sputtering, *Surface and coatings technology*, 94-95 (1997), S. 179-183
122. E. Dörre, H. Hübner: *Alumina*, Springer Verlag, 1984
123. E. M. Levin, H. F. McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramic Society, 1975
124. T. Kosmac, D. Kolar, Trontelj: Diffusion process and solid state reactions in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(stabilizing Oxides) (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO). in: *Science and Technology of Zirconia II*, (eds.), The American Ceramic Society, 1984, S. 546-552
125. S. Lakiza, L. Lopato: Stable and Metastable Phase Relations in the System Alumina-Zirconia-Yttria, *Journal of the American Ceramic Society*, 80, 4 (1997), S. 893-902
126. M. Andritschky, I. Cunha, P. Alpuim: Thermal stability of zirconia/alumina thin coatings produced by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 94-95 (1997), S. 144-148
127. V. Teixeira, M. Andritschky: Residual stress and corrosion in high-temperature ZrO<sub>2</sub> coatings, *High Temperatures - High Pressure*, 25 (1993), S. 213-219

128. M. Andritschky, L. Rebouta, V. Teixeira: Corrosion and Adherence of Stabilized ZrO<sub>2</sub> Coatings at High Temperature, *Surface and Coatings Technology*, 68/69 (1994), S. 81-85
129. B. Djuricic, S. Pickering, P. Glaude, D. Mc Gary, P. Tambuyser: Thermal stability of transition phases in zirconia-doped alumina, *Journal of Material Science*, 32 (1997), S. 589-601
130. A. Nazeri, S. B. Qadri: Alumina-stabilized zirconia coatings for high-temperature protection of turbine blades, *Surface & Coatings Technology*, 86-87 (1996), S. 166-169
131. T. W. Clyne, S. C. Gill: Residual Stresses in Thermal Sprayed Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion: A review of Recent Work, *Journal of Thermal Spray Technology*, 4 (1996), S. 401-418
132. D. R. Clarke, R. J. Christensen, V. Tolpygo: The evolution of oxidation stresses in zirconia thermal barrier coated superalloy leading to spalling failure, *Surface and Coatings Technology*, 94-95 (1997), S. 89-93
133. R. J. Christensen, D. M. Lipkin, D. R. Clarke, K. Murphy: Nondestructive Evaluation of the Oxidation Stresses Through Thermal Barrier Coatings Using Cr<sup>3+</sup> Piezospectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 24 (1996), S. 3754-3756
134. D. M. Lipkin, D. R. Clarke: Measurement of the stress in oxide scales formed by oxidation of alumina-forming alloys, *Oxidation of metals*, 45, 3/4 (1996), S. 267-280
135. Q. Ma, D. R. Clarke: Stress measurements in single-crystal and polycrystalline Ceramics using their optical fluorescence, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 6 (1993), S. 1433-1440
136. Q. Ma, D. R. Clarke: Piezospectroscopic determination of residual stresses in polycrystalline alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 2 (1994), S. 298-302
137. E. Hering, R. Martin, M. Stohrer: *Physik für Ingenieure*, VDI-Verlag GmbH, 1988
138. F. Erdogan, A. C. Kaya, P. F. Joseph: The Crack Problem in Bonded Nonhomogeneous Materials, *Transactions of ASME, Journal of Applied Mechanics*, 58 (1991), S. 410-418
139. F. Erdogan, A. C. Kaya, P. F. Joseph: The Mode III Crack Problem in a Bonded Material with a Nonhomogeneous Interfacial Zone, *Transactions of ASME, Journal of Applied Mechanics*, 58 (1991), S. 419-427
140. F. Erdogan, Y. F. Chen: Interfacial Cracking of FGM/Metal Bonds. in: *Ceramic Coatings*, 1993, S. 29-37
141. F. Erdogan: Fracture Mechanics of Functionally Graded Materials, *MRS Bulletin*, Januar 1995, S. 43-44
142. F. Erdogan, B. H. Wu: The Surface Crack Problem for a Plate with Functionally Graded Properties, *Journal of Applied Mechanics*, 64 (1997), S. 449-456
143. Y. Y. Yang, D. Munz: Reduction of the Stress in a Joint of Dissimilar Materials using Graded Materials as Interlayer, *Fracture Mechanics: 26th Volume, ASTM STP 1256*, 1995
144. Y. Y. Yang: Stress analysis in a joint with a functionally graded material under thermal loading by using the mellin transform method, *International Journal of Solids and Structures*, 35, 12 (1998), S. 1261-1287
145. MacNeal-Schwendler: *The MSC/Nastran Encyclopedia Version 68.0.0*, 1994
146. O. C. Zienkiewicz: *Methode der Finiten Elemente*, 2., Carl Hanser Verlag, 1984
147. S. P. Timoshenko, J. N. Goodier: *Theory of Elasticity*, 21zigste Auflage, 1985, McGraw-Hill, 1982

148. MacNeal-Schwendler Corporation: MSC/Natran for Windows, 1998
149. M. Finot, S. Suresh: Multitherm, 1994
150. W. C. Carter, S. A. Langer, E. R. Fuller: OOF, 1998
151. P. Bengtsson, C. Persson: Modelled and measured residual stresses in plasma sprayed thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 92 (1997), S. 78-86
152. A. M. Freborg, B. L. Ferguson, W. J. Brindley, G. J. Petrus: Bond coat considerations for thermal barrier coatings, *Proc. AGARD Workshop on "Thermal Barrier Coatings"*, 1997
153. G. J. Petrus, B. L. Ferguson: A software tool to design thermal barrier coatings: a technical note, *Journal of Thermal Spray Technology*, 6, 1 (1997), S. 29-34
154. W. Schaller: Berechnung der Thermospannungen in einem vierschichtigen Metall-Keramik Verbund mit und ohne Gradierung, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1996
155. G. Kerkhoff, R. Vaßen, C. Funke, D. Stöver: Finite element analysis of thermal stresses in thermal barrier coatings on cylindrical substrates, *Proc. Materials for Advanced Power Engineering*, Liege, Frankreich, 1998, S. 1669-1676
156. M. R. Gramlich: Beitrag zur Simulation des Versagensverhaltens thermisch gespritzter Wärmedämmschichten mittels der Finiten Elemente Methode, Promotion, Universität Dortmund, 1997
157. C. Funke, J. C. Mailand, B. Siebert, R. Vaßen, D. Stöver: Characterization of ZrO<sub>2</sub>-7wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermal barrier coatings with different porosities and FEM analysis of stress redistribution during thermal cycling of TBC's, *Surface and Coatings Technology*, 94-95 (1997), S. 106-111
158. A. G. Harding, T. Adan: Thermal stress in ceramics applied as thermal barrier layers to turbine blades, *Transaction of the British Ceramic Society*, 65, 5 (1965), S. 289-307
159. P. Scardi, M. Leoni, L. Bertini, L. Bertamini, F. Cernuschi: Strain gradients in plasma-sprayed zirconia thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 108-109 (1998), S. 93-98
160. P. Scardi, M. Leoni, L. Bertini, L. Beramini: Residual stress in partially-stabilized-zirconia TBCs: experimental measurements and modelling, *Surface and Coatings Technology*, 94-95 (1997), S. 82-88
161. H. Richter, W. Wei, S. Schneiderbanger: Der Einfluß von thermozyklischer Beanspruchung auf den Eigenspannungszustand in elektronenstrahlgedampften Wärmedämmschichten aus Zirkonoxid, *Mat.-wiss. und Werkstofftech.*, 26 (1995), S. 493-500
162. T. Schmackers, W. Reimers, H. U. Baron, T. Cosack: Residual stresses in zirconia coatings due to strongly inhomogeneous temperature distributions, *Proc. Materials for Advanced Power Engineering*, Liege, Frankreich, 1998, S. 1647-1656
163. D. M. Lipkin, D. R. Clarke, M. Hollatz, M. Bobeth, W. Pompe: Stress development in alumina scales formed upon oxidation in (111) NiAl single crystals, *Corrosion Science*, 39, 2 (1997), S. 231-241
164. J. K. Wright, R. L. Williamson, R. M. Cannon: Finite element analysis of the effects of corners on residual stresses in protective oxides, *Materials Science & Engineering, A*, 1997
165. B. H. Rabin, R. L. Williamson, T. R. Watkins, X.-L. Wang, et al.: Characterization of Residual Stresses in Graded Ceramic-Metal Structures: a Comparison of Diffraction Experi-

- ments and FEM Calculations, Proc. 3rd International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials, FGM 94, 1994, S. 209-214
166. B. H. Rabin, R. L. Williamson, H. A. Bruck, X. L. Wang, et al.: Residual strains in an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni joint bonded with a composite interlayer: experiemental measurements and FEM analysis, *J. AM. Ceram. Soc.*, 81, 6 (1998), S. 1541-49
167. N. Cherradi, P. Moeckli, K. Dollmeier: Residual Stress in CrNi/ZrO<sub>2</sub> Graded Materials, Numerical Modelling and X-Ray Measurements, Proc. 3rd International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials, FGM 94, 1994, S. 254-258
168. Y.-D. Lee, F. Erdogan: Residual/thermal stresses in FGM and laminated thermal barrier coatings, *International Journal of Fracture*, 69 (1995), S. 145-165
169. P. Gu, R. J. Asaro: Crack deflection in Functionally Graded Materials, *International Journal of Solids and Structures*, 34, 24 (1997), S. 3085-3098
170. D. Munz, Y. Y. Yang: Effect of Graded interlayer in a ceramic-metal joint on stress distribution and failure probability, Proc. 3rd International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials, FGM 94, 1994, S. 465-472
171. S. Y. Hu, Y. L. Li, D. Munz, Y. Y. Yang: Thermal Stresses in Coated Structures, *Surface and Coatings Technology*, 99 (1998), S. 125-131
172. R. Watanabe, A. Kawasaki, H. Takahashi: Design, Fabrication and Evaluation of Functionally Gradient Materials for High Temperature Use, Proc. MECAMAT, 1989
173. T. Hirano, K. Wakashima: Mathematical Modelling and Design, *MRS Bulletin*, Jan (1995), S. 40-42
174. T. Hirano, J. Teraki, T. Yamada: On the Design of Functionally Gradient Materials, Proc. The First International Symposium on Functionally Gradient Materials, FGM 90, Sendai, Japan, 1990, S. 5 - 9
175. A. E. Giannakopoulos, S. Suresh, M. Finot, M. Olsson: Elastoplastic Analysis of Thermal Cycling: Layered Materials with Compositional Gradients, *Acta. metall. mater.*, 43, 4 (1995), S. 1335-1354
176. L. L. Shaw: Thermal residual stresses in plates and coatings composed of multi-layered and functionally graded materials, *Composites*, 29B (1998), S. 199-210
177. U. Leushake: Design und Herstellung eines Funktions-Gradienten-Materials aus der Molybdänlegierung TZM und teilstabilisiertem Zirkonoxid, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1994
178. M. Finot, S. Suresh, C. Bull, S. Sampath: Curvature Changes During Thermal Cycling of a Compositionally Graded Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Multi-Layered Material, *Materials Science & Engineering*, A205 (1996), S. 59-71
179. M. Finot, S. Suresh, A. E. Giannakopoulos: Sharp Interface Versus Functionally Graded Metal-Ceramic Layers: Geometrical Optimization for Mechanical Response, Proc. 3rd International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials, FGM 94, 1994, S. 223-228
180. U. Leushake, S. Hülsmann, W. A. Kaysser: Design und Herstellung eines Funktions-Gradienten-Materials (FGM) aus teilstabilisiertem Zirkonoxid (PSZ) und der Molybdänblegierung TZM, Proc. Werkstoffwoche 96, Stuttgart, 1996

181. T. Krell: Thermische und thermophysikalische Eigenschaften von Elektronenstrahlgedampften chemisch gradierten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PYSZ-Wärmedämmschichten, Promotion, RWTH-Aachen, 2000
182. T. Krell, U. Schulz, M. Peters, W. A. Kaysser: Influence of Various Process Parameters on Morphology and Phase Content of EB-PVD Thermal Barrier Coatings, Proc. 5th European Conf. on Advanced Materials and Processes and Applications, 1997, S. 3/29-3/32
183. G. Petzow: Ätzen, 6. Auflage, Gebrüder Borntraeger, 1994
184. F. Szücs: Thermomechanische Analyse und Modellierung plasmagespritzter und EB-PVD aufgedampfter Wärmedämmschicht-Systeme für Gasturbinen, Promotion, TU Berlin, 1997
185. S. M. Meier, D. M. Nissley, K. D. Sheffler: Thermal barrier coating life prediction model development, NASA, Report 189111, 1991
186. M. Hollatz, M. Bobeth, W. Pompe, H. Nasse, et al.: Kombination von Laser-Scanning-Mikroskopie und optischer Fluoreszenzspektroskopie zur lokalen Spannungsmessung in dünnen Aluminiumoxidschichten, Technisches Messen, 63 (1996), S. 142-148
187. Patentanmeldung DE 19623587, U. Leushake, W. Luxem, C. J. Kröder, W.-D. Zimmermann: Keramische Verdampfermaterialien, 1996
188. V. Matolin, V. Nehasil, L. Bideux, C. Robert, B. Gruzza: Vacuum evaporation of thin alumina layers, Thin Solid Films, 289 (1996), S. 295-299
189. Lapis, 12 (1977)
190. J. Blendel, private Kommunikation, 1999
191. U. J. A. Behner, private Kommunikation, 2000
192. W. Beele, G. Marijnissen, A. van Lieshout: The evolution of thermal barrier coating - status and upcoming solutions for today's issues, Surface and Coatings Technology, 120-121 (1999), S. 61-67
193. R. W. Bruce, M. A. Rosenzweig, B. A. Nagaraj, J. C. Schaefer, et al.: Alpha alumina protective coatings for bond-coated substrates and their preparation, US-Patent 5.683.761, 4.11.1997
194. E. Reinhold, C. Deus, B.-D. Wenzel, L. Wolkers: EB-Preheating of turbine blades - the completion of EB-technology for thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology, 111 (1999), S. 10-15
195. N. S. Jacobson: Thermodynamic Properties of some metal oxide-zirconia systems, NASA, Report 102351, 1989
196. K. Fritscher, U. Kaden, C. Leyens, U. Schulz, et al.: Lebensdauer und Schädigungsverhalten, Proc. HGF-Workshop "Gasturbine", 2000, S. 2.5.1 - 2.5.22
197. K. An, K. S. Ravichandran, R. E. Dutton, S. L. Semiatin: Microstructure, Texture, and thermal conductivity of single layer and multilayer thermal barrier coatings of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> made by physical vapor deposition, J. Am. Ceram. Soc., 82, 2 (1999), S. 399-406
198. S. B. Quadri, E. F. Skelton, M. Harford, P. Lubitz, L. Aprigliano: e-beam deposition of tetragonal ZrO<sub>2</sub> films stabilized with alumina and scandia, J. Vac. Sci. Technol., A8, 3 (1990), S. 2344-2346

199. S. B. Quadri, C. M. Gilmore, C. Quinn, E. F. Skelton, C. R. Gossett: Structural Stability of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering, *Journal of Vacuum Science Technology*, A7, 3 (1989), S. 1220-1224
200. W. J. Quadakkers, A. K. Tyagi, D. Clemens, R. Anton, L. Singheiser: The significance of bond coat oxidation for the life of the coatings, *Proc. TMS Annual Meeting*, San Diego, California, USA, 1999, S. 119-130.
201. G. C. Chang, W. Phucharoen, R. A. Miller: Finite Element Thermal Stress Solutions for Thermal Barrier Coatings, *Surface and Coatings Technology*, 32 (1987), S. 307-325
202. A. M. Freborg, B. L. Ferguson, W. J. Brindley, G. J. Petrus: Modeling oxidation induced stresses in thermal barrier coatings, *Materials Science and Engineering*, A245 (1998), S. 182-190
203. E. Fuller: FGM 2000, *Proc. FGM 2000*, Estes Park, Colorado, 2000, American Ceramic Society
204. X.-Y. Gong, D. R. Clarke: On the measurements of strain in coatings formed on a wrinkled elastic substrate, *Oxidations of Metals*, 50, 5/6 (1998), S. 355-376
205. U. Kaden, C. Leyens, M. Peters, W. A. Kaysser: thermal stability of an eb-pvd thermal barrier coating system on single crystal nickel-base superalloy, *Proc. TMS Annual Meeting*, San Diego, California, USA, 1999, S. 27-38
206. G. C. Rickerby, J. L. Smialek: *Oxid. Met.*, 31 (1989), S. 275-304
207. M. J. Stiger, N. M. Yanar, F. S. Pettit, G. H. Meier: Mechanisms for the failure of electron beam physical vapor deposited thermal barrier coatings induced by high temperature oxidation, *Proc. TMS Annual Meeting*, San Diego, California, USA, 1999, S. 51-65
208. U. Schulz, K. Fritscher, M. Peters, W. A. Kaysser: Processing and Behavior of Chemically Graded EB-PVD MCrAlY Bond Coats, *Proc. 3rd International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials*, FGM 94, 1994, S. 441-446
209. W. Beele, N. Czech, W. J. Quadakkers, W. Stamm: Long-term oxidation tests on a Re-containing MCrAlY coating, *Surface and Coatings Technology*, 94-95 (1997), S. 41 - 45
210. J. A. Haynes, E. D. Rigney, M. K. Ferber, W. D. Porter: Oxidation and degradation of a plasma-sprayed thermal barrier coating system, *Surface and Coatings Technology*, 86-87 (1996), S. 102-108
211. L. Lelait, S. Alperine, R. Meverel: Alumina scale growth at Zirconia-MCrAlY Interface: a Microstructural Study, *Journal of Materials Science*, 27 (1992), S. 5-12
212. E. G. Moya, F. Moya, B. Lesage, M. K. Loudjani, C. Grattapain: Yttrium Diffusion in alpha-alumina single crystal, *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1998), S. 591-594.
213. H. Bahlke, G. Kirchhoff, I. Hofinger, H. A. Bahr, A. S. Semenov: Graded Thermal Barrier Coatings: Cracking Due to Laser Irradiation and determination of Interface Toughness, *Proc. FGM 2000*, Estes Park, Colorado, 2000, American Ceramic Society



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Uwe Leushake
Adresse	Walter-Flex-Str. 22, 51373 Leverkusen
Geburtsdatum/Ort	4.6.1966, Waltrop
Familienstand	ledig

## Ausbildung und Studium

### Schule

1972 – 1973	Städt. Gemeinschaftsgrundschule, Willich
1973 – 1976	Gemeinschaftsgrundschule Manfort, Leverkusen
1976 – 1982	Lise-Meitner-Schule Leverkusen, städt. Gymnasium
1982 – 1985	Landrat-Lucas-Schule Leverkusen, städt. Gymnasium

### Berufsausbildung

1985 – 1988	Ausbildung zum Werkstoffprüfer (Physik), Universität-GH-Duisburg, FB Hüttentechnik
-------------	---

### Studium

10/1988 – 9/1994	Studium an der RWTH-Aachen: „Metallurgie und Werkstofftechnik“, Vertiefungsrichtung „Werkstoff- wissenschaften“, Abschluß: Dipl.-Ing.
10/1994 – 9/2000	Promotion am Institut für Werkstoff-Forschung, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Köln

### Auslandsaufenthalte:

6/1993 – 12/1993	Tohoku-Universität, Sendai, Japan
1/1997 – 6/1997	Idaho National Engineering Lab, Idaho, USA

## Bisherige Tätigkeiten

5/1985 – 8/1985	Wuppermann Kaltprofil GmbH, Ferienarbeiter
2/1988 – 7/1988	Wallraff KG, Lagerist und Auslieferungsfahrer
2/1991 – 3/1991	Thyssen Stahl AG, Abt. Erzvorbereitung, Werkstudent
7/1991 – 8/1991	Sintermetall Krebsöge, Werkstudent
4/1992 – 2/1993	studentische Hilfskraft, Institut für Eisenhüttenkunde, RWTH Aachen
seit 10/2000	Bayer AG, Leverkusen