

## **OB 2 - Keramische Wärmedämmschichten auf metallischen Hochtemperaturwerkstoffen – Versagensmechanismen und mechanische Eigenschaften**

### **Projektleitung**

Prof. Dr. Mathias Göken

Lehrstuhl Allgemeine Werkstoffeigenschaften, WW1, Institut für Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen-Nürnberg

### **Fragestellungen des Projekts**

Die Erweiterung der Einsatzbedingungen von Hochtemperaturwerkstoffen durch Beschichtungen stellt eine außerordentlich erfolgreiche Möglichkeit zum Einsparen fossiler Brennstoffe über Steigerungen der Brenntemperaturen und somit des Gesamtwirkungsgrades von Kraftwerken usw. dar. Beschichtungen sind aus zwei Gründen bei Hochtemperaturanwendungen unverzichtbar. Zum einen sind Beschichtungen erforderlich um einen ausreichenden Oxidationsschutz zu gewährleisten: Bei den Nickelbasis-Superlegierungen wird dieses Ziel durch Diffusions- (Aluminid- oder Platinaluminid-) oder durch Overlay- (MCrAlY-) Schichten erreicht. Zum zweiten werden keramische Beschichtungen heute stark zunehmend auch zu Wärmedämmzwecken eingesetzt, um so die Werkstofftemperatur signifikant gegenüber der Umgebungstemperatur zu erniedrigen, was eine Steigerung der Brenntemperaturen um ca. 100-200° C ermöglicht. Hierbei handelt es sich um Schichtsysteme, die aus einer Haftvermittlerschicht - meist einer Schicht aus der Gruppe der oben genannten Oxidationsschutzschichten, deren Aufgabe neben der besseren Haftvermittlung für die Keramik auch der erforderliche Oxidationsschutz des Grundwerkstoffs ist – und der eigentlichen Wärmedämmschicht, die nahezu immer aus Yttriumoxid-teilstabilisiertem Zirkonoxid besteht. Die Zirkonoxidkeramik wird entweder durch Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) oder durch Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD) hergestellt. Die Oxidationsschutzschichten können jedoch auch negative Einflüsse auf das mechanische Verhalten haben, die zu berücksichtigen oder zu vermeiden sind. So ist die thermomechanische Ermüdungslebensdauer, mit der die Belastung in einer Turbinenschaufel simuliert wird, bei beschichteten Bauteilen oftmals deutlich reduziert [1]. Das mechanische und thermomechanische Verhalten der Beschichtungen muss daher in allen Einzelheiten verstanden werden, um solche negativen Auswirkungen zu bewerten und zu minimieren [2].

Die Komplexität dieser Schichtsysteme führt zu einer Vielzahl von bislang nicht oder nur unzulänglich verstandenen Schädigungs- und Haftfestigkeitsproblemen, die in diesem Projekt insbesondere mit Hilfe von Nanoindentierungsexperimenten und Messungen an miniaturisierten Biege- bzw. Zugproben näher untersucht werden sollen.

### **Stand der Forschung**

Keramische Wärmedämmschichten werden heute bereits in großen Umfang auf den Schaufelwerkstoffen im Flugturbinebau eingesetzt [1]. Dabei wird bei der Auslegung der Bauteile allerdings bislang nicht die erzielbare mögliche Steigerung der Brenntemperaturen von 100-200°C wirklich ausgenutzt, sondern die Wärmedämmschichten tragen in den meisten Fällen nur zu einer deutlich verlängerten Lebensdauer der Schaufeln bei. Grund hierfür ist das bislang unzureichende Verständnis der Schädigungsmechanismen und der mechanischen Eigenschaften, die eine zuverlässige Vorhersage der Lebensdauer bislang verhinderten. In Zukunft sollen die Beschichtungen jedoch zu einer deutlichen Steigerung der Brenntemperaturen beitragen, wofür eine Verbesserung der Haftfestigkeit und bessere Kenntnisse der Nanomechanik dieser Schichtsysteme notwendig sind.

Keramische Wärmedämmschichten sind aufgebaut aus einer ca. 100 µm dicken Haftvermittlerschicht, die gleichzeitig für den Oxidationsschutz verantwortlich ist, eine dünne TGO-Zwischenschicht (Thermally Grown Oxide) und der 100-300 µm dicken ZrO<sub>2</sub>-Wärmedämmschicht, wie in Bild 1 dargestellt. Kritisch ist insbesondere die Haftfestigkeit der Wärmedämmschicht, da ein großflächiges Abplatzen der Schicht zu katastrophalem Versagen des Bauteils führt. Die keramischen Wärmedämmschichten zeigen bzgl. der elastischen Eigenschaften ein ungewöhnliches Verhalten. Einerseits beobachtet man einen starken Einfluss des Spannungsniveaus, d.h. der Elastizitätsmodul im Druckbereich ist ein Vielfaches des Elastizitätsmoduls im Zugbereich, der ein Bruchteils des Elastizitätsmoduls von kompaktem Zirkonoxid ist. Andererseits zeigen gemessene Werte an Schichten deutliche Herstellungseinflüsse, die sich zudem bei thermischer Belastung durch Sinter- und Relaxationsvorgänge deutlich ändern. Dies gilt insbesondere für elektronenstrahlgedampfte Schichten, die zudem nicht so dick hergestellt werden können, dass sie mit Standardversuchstechniken untersucht werden können. Für die Wärmedämmschichten liegen aufgrund der stängelartigen Struktur in der Schicht bislang keine zuverlässigen Daten zu den elastischen Eigenschaften der Schicht vor. Auch die Eigenschaften der Haftvermittlerschicht müssen weiteroptimiert werden. Hier führen Diffusionsprozesse bei den hohen Anwendungstemperaturen zu deutlichen Veränderungen der Eigenschaften in der Schicht [2]. Der genaue Einfluss von Platin als wichtigstes Legierungselement in der Haftvermittlerschicht auf die Bruchzähigkeit und die mechanischen Eigenschaften muss besser charakterisiert und verstanden werden.

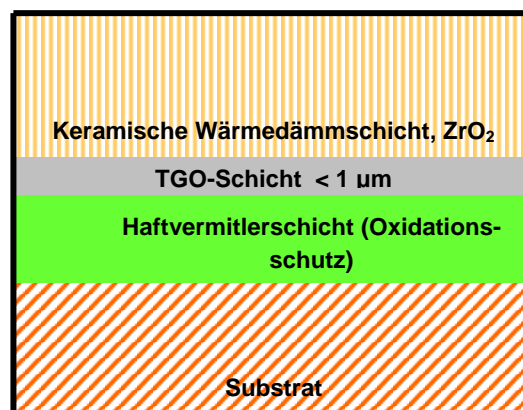
## Eigene Vorarbeiten

Bereits seit vielen Jahren werden am Lehrstuhl WW1 in Erlangen Oxidationsschutzschichten auf Nickelbasis-Superlegierungen untersucht. Dabei ist insbesondere das thermomechanische Ermüdungsverhalten von Interesse, da diese Beschichtungen oftmals einen negativen Einfluss auf das mechanische Verhalten haben, die zu vermeiden sind. So ist die thermomechanische Ermüdungslebensdauer, die die Belastung in einer Turbinenschaufel simuliert, bei beschichteten Bauteilen oftmals deutlich reduziert [3].

Nanoindentierungsuntersuchungen [4] wurden vom Antragsteller bereits eingesetzt, um zum einen die Eigenschaften der Ausscheidungsphasen [5] und um die Gradienteneigenschaften in der Schicht zu bestimmen [6]. Damit ist es möglich einen Zusammenhang zwischen den lokalen mechanischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung abzuleiten [7] und somit zu einem deutlich besseren Verständnis des mechanischen Verhaltens solcher Beschichtungen zu gelangen. Damit können dann über die Optimierung der Schichtzusammensetzung die negativen Auswirkungen auf die Ermüdungslebensdauer minimiert werden.

## Ziele des Projekts

Im Projekt sollen die mechanischen Eigenschaften von Schutzschichten detailliert untersucht werden. Diese Arbeiten sollen in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Affeldt von der MTU München durchgeführt werden, da dort gute Möglichkeiten zur Schichtherstellung vorhanden sind. Die MTU in München wird das zu untersuchende Probenmaterial bereitstellen.



**Bild 1:** Schematischer Aufbau eines Wärmedämmschichtsystems. aus Substrat, Haftvermitlerschicht und keramischer Deckschicht. Die dünne Oxidschicht, die sich zwischen Haftvermitlerschicht und Deckschicht ausbildet, wird als TGO (Thermally Grown Oxide) bezeichnet. Ohne keramische Deckschicht kommt die Haftvermitlerschicht als Oxidationsschutzschicht zum Einsatz.

Die Abbildung zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Schichtsystems. Die für den Oxidationsschutz verantwortliche sog. Haftvermittlerschicht (bond coat) ist durch die dünne TGO-Schicht von der eigentlichen Wärmedämmschicht auf  $ZrO_2$ -Basis getrennt.

Die ungewöhnlichen elastischen Eigenschaften der keramischen Wärmedämmschichten, die sich in einem deutlichen Unterschied zwischen Druck- und Zugbereich äußern, sollen näher untersucht werden. Aufgrund der stängelartigen Struktur der Wärmedämmschichten liegen bislang keine zuverlässigen Daten bezüglich der elastischen Eigenschaften vor. Auch die Herstellungseinflüsse und Veränderungen der Schichten bei thermischer Belastung durch Sinter- und Relaxationsvorgänge sollen dabei untersucht werden. Insbesondere elektronenstrahlgedampfte Schichten, die nicht so dick hergestellt werden können, dass sie mit Standardversuchstechniken untersucht werden können, zeigen hier deutliche Einflüsse.

Die mechanischen Eigenschaften solcher Schichten sollen daher einmal an abgelösten freistehenden Schichten und am Werkstoffverbund charakterisiert werden. Für die abgelösten Schichten müssen Testmöglichkeiten an Miniaturproben eingesetzt werden, die am Lehrstuhl WW1 vorhanden sind. Es ist geplant Bulge-Tests, Zugversuche und Resonanzprüfverfahren zur Bestimmung elastischer Eigenschaften einzusetzen. Beschichtete Proben sollen mit Nanoindentierungsverfahren und der Substratkrümmungsmethode charakterisiert werden. Mit diesen Messungen soll dann der Einfluss von Eigenspannungen in den Schichten bestimmt werden.

Begleitend dazu müssen Mikrostrukturuntersuchungen der Schichten durchgeführt werden. Dabei soll auch die Methode der Nanotomographie zur dreidimensionalen Abbildung von Strukturen mittels Rasterkraftmikroskopie eingesetzt werden.

In Verbindung mit einer zuverlässigen Charakterisierung der elastischen Eigenschaften soll dann eine Vorhersage und Modellierung des mechanischen Verhaltens und der Haftfestigkeit der Schichten angestrebt werden.

### **Literatur zum Thema**

- [1] Stiger, M.J., Yanar, N.M., Topping, M.G., Pettit und F.S., Meier, Z. Metallkd. **90**, (1999) 1069.
- [2] D. Pan, M. W. Chen, P. K. Wright and K. J. Hemker, Acta Mater. **51**, (2003) 2205.
- [3] F. Grube, E.E. Affeldt, H. Mughrabi, 5th Int. Conf. on Low Cycle Fatigue, LCF 5, DVM, Berlin, (2003), 309
- [4] M. Göken, M. Kempf, Acta mater. **47** (1999) 1043.

- [5] S. Wöllmer, S. Zaefferer, M. Göken, T. Mack, U. Glatzel, *Surface & Coating Technology* **167**, (2003) 83.
- [6] K. Durst, O. Franke, M. Göken, *Superalloys 2004*, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), Warrendale PA, 2004, 467.
- [7] K. Durst, O. Franke, H. W. Höppel, E. E. Affeldt, M. Göken, *Prakt. Metallogr. Sonderbd.* **36**, Werkstoff-Informationgesellschaft mbH, Frankfurt (2004), 117.

### **Dissertationsthemen**

Das erste Dissertationsthema wird sich mit den lokalen Methoden und miniaturisierten Proben zur Untersuchung der nanoskopischen mechanischen Eigenschaften der Wärmedämmschichten befassen. Das Thema könnte lauten:

Nanomechanische Eigenschaften von Wärmedämmschichten – Nanoindentierungen, Mikrobiegung und mechanische Modellierung.

### **Übergreifende Projektbetreuung - Verknüpfungen mit anderen Projekten**

Dieses Projekt ist eng verknüpft mit den anderen Projekten im Bereich Oxidation und Beschichtung. Für die Lebensdauer der Beschichtungen ist das Oxidationsverhalten von großer Bedeutung, was im Projekt **OB1** von Frau Virtanen grundlegend am System Nickel untersucht wird. Die Zusammenarbeit wird für das Verständnis der Oxidationsvorgänge sehr hilfreich sein. In dem Projekt **OB3** soll das Werkstoff- und Verarbeitungskonzept von environmental barrier coatings untersucht werden. Diese Zusammenarbeit wird das Projekt im Hinblick auf die Herstellungsverfahren und Anwendungsfelder befruchten. Im Projekt **MM2** wird die Methode der Nanotomographie weiterentwickelt und auch auf die in diesem Projekt zu untersuchenden Schichtsysteme angewandt. Auch zu den Projekten, die sich mit den Grundwerkstoffen befassen (**MW1**, **MW2**) wird es naturgemäß eine enge Anknüpfung geben.