

OB 3 - Poröse Si₃N₄-Keramik mit Environmental Barrier Coatings – Werkstoff und Verarbeitungskonzept

Projektleitung

Prof. Dr. Monika Willert-Porada

Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung, Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften, Universität Bayreuth

Fragestellungen des Projekts

Die Weiterentwicklung von keramischen Werkstoffen hinsichtlich mechanischer, thermomechanischer sowie Phasen- und Korrosionsstabilität bei Dauereinsatztemperaturen von 1550 bis 1650 °C ist Voraussetzung für die Ausschöpfung bestehender Potentiale zur Gesamtwirkungsgradverbesserung kommender Generationen von stationären Gasturbinen. Wären die Brennkammern und sich unmittelbar daran anschließende Bereiche der Turbine mit keramischen Werkstoffen ausgekleidet, die bei bis zu 1650°C im Dauereinsatz keine Eigenschaftsveränderungen erfahren und zudem die mit einem Thermoschock verbundenen „Schnellabschaltungen“ ohne Schädigung überstehen, könnte der Bedarf an Kühlluft erheblich gesenkt und der Wirkungsgrad gesteigert werden.

Als keramische Werkstoffe mit ausreichender mechanischer Stabilität und Thermoschockbeständigkeit bei Temperaturen bis 1350°C sind in den letzten 20 Jahren unter erheblichem Aufwand Materialien auf Basis von dichtem Si₃N₄ und oxidische CMC, Ceramic Matrix Composites, entwickelt worden. Ausgedehnte Tests unter Gasturbinen relevanten Bedingungen bei 1500°C zeigten, dass weder dichte Si₃N₄ noch faserverstärkte CMC-Werkstoffe diese Belastung unter Hydrothermalbedingungen überstehen [1,2].

Daher sollte ein neues Werkstoffkonzept für bisher nicht realisierte Mikrostruktur-Eigenschaftsbeziehungen und eine hydrothermal stabile Zusammensetzung entwickelt und experimentell überprüft werden. Die auf die Entwicklung eines neuen Werkstoffkonzeptes abzielenden Fragestellungen des Projektes lauten:

1. Können die lasttragenden Funktionen von keramischen Langfasern in CMC- und von statistisch angeordneten Kurzfasern in dichten Si₃N₄-Keramiken durch hierarchische Strukturierung poröser Werkstoffe mittels gerichtet „in-situ“ gewachsener Stängelkristall Perkolationsnetzwerke wesentlich verbessert werden?

2. Wie kann ausgehend von der geringen Wärmedehnung und hohen thermodynamischen Stabilität des Si₃N₄ eine Mikrostruktur erreicht werden, die gegenüber Thermoschockbelastung und Hydrothermalbedingungen bis 1650°C stabil ist?
3. Können andere, silikatische oder oxidische Materialien mit der erforderlichen Stängelkristall Perkolationsnetzwerk Mikrostruktur versehen werden?

Die experimentelle Überprüfung des Werkstoffkonzeptes erfordert den Einsatz neuer Herstellungsverfahren. Das „in-situ“ Wachstum anisotroper Kristall-Netzwerke kann mittels eutektischer Zerfallsreaktionen unter gerichteter Abkühlung erfolgen oder aber durch Festkörperreaktionen, die zur Auflösung und Wiederausscheidung unter Phasenumwandlung der keramischen Phase genutzt werden. Häufig sind dabei auch intermediäre Flüssigphasen beteiligt. Während die eutektischen keramischen Schmelzen vor allem bei Lösungen von Oxiden und Silikaten anzutreffen sind, können die Phasenumwandlungen besonders gut bei Si₃N₄ zur Ausbildung anisotroper Kristalle und perkolierender Netzwerke eingesetzt werden.

Hier lautet die Fragestellung daher:

1. Welche Stoffsysteme und Verarbeitungsmethoden sind am besten geeignet, um über die α - β -Phasenumwandlung von Si₃N₄ ein gut ausgebildetes β -Si₃N₄-Stängelkristall Perkolationsnetzwerk unter Verdampfung von ursprünglich zur Phasenumwandlung benötigter Additive auszubilden?
2. Welche Silikat-Oxid Stoffsysteme zeigen eine ausreichende thermodynamische und hydrothermale Stabilität bei 1500-1650°C?

Stand der Forschung

Derzeit verfügbare keramische Komponenten auf Basis oxidischer CMC's können wegen mangelnder Kriechbeständigkeit der Fasern keine Steigerung der Betriebstemperatur auf bis zu 1500°C oder sogar 1650°C erbringen. Zudem ist die Thermoschockbeständigkeit und Zähigkeit der verwendeten Werkstoffe unzureichend. Derzeit verfügbare hochtemperaturstabile keramische Werkstoffe auf Basis von Si₃N₄ sind ungeeignet, weil sie bei diesen Temperaturen unter den hydrothermalen Bedingungen einer Gasturbine-Brennkammer versagen [1].

Seit Ende der 90-er Jahre wird daher das Konzept des „Environmental Barrier Coating“, EBC verfolgt, bei dem entweder hochreines SiO₂ oder hydrothermal und hochtemperaturbeständige Seltenerdsilikate als Beschichtungen für hochtemperaturbeständige Grundwerkstoffe erprobt wurden. Bisher sind als keramische Matrixwerkstoffe dichte Si₃N₄-Keramiken untersucht worden, die allerdings keine Langzeitstabilität bei einer Beschichtung mit den Seltenerdsilikaten ermöglichen, denn die zur Dichtsinterung der Si₃N₄-Keramik eingesetzten Oxid und Oxy-nitrid Additive sind bei den geforderten Dauereinsatztemperaturen extrem reaktiv. Nachträg-

lich aufgebrauchte oder während des Sinterprozesses erzeugte EBC's lösen sich bei Einsatz-temperaturen von 1550°C – 1650°C schnell in der Additivphase auf, was zur Zerstörung des gesamten Verbundes führt [2]. Daher müssen neue Si₃N₄-Keramiken entwickelt werden, die als Mehrphasenwerkstoffe bei derart hohen Anwendungstemperaturen stabil sind.

Eigene Vorarbeiten

Im Rahmen eigener Vorarbeiten, die in der Zeit von 1997-2002 durchgeführt wurden, sind zunächst Seltenerdsilikate als hydrothermal stabile EBC-Schichten für Si₃N₄-Matrixkeramik untersucht worden. Die Hydrothermalstabilität ist in Laborversuchen bei 1550°C bis zu einer Gesamtzeit von 300 h untersucht worden, doch sind trotz sorgfältiger Einstellung der Binderzusammensetzung bereits bei derart geringen Einsatzzeiten erhebliche Reaktionen zwischen den Oxynitrid-Additiven der Siliziumnitridkeramik und den EBC-Materialien festgestellt worden [2,3]. Daher wurden anschließend Untersuchungen zur Herstellung additivfreier Si₃N₄-Keramik durchgeführt, mit dem Ziel eine bei hohen Temperaturen gegenüber Seltenerdsilikaten inerte Si₃N₄-Keramik zu erhalten [4]. Dazu wurde zunächst eine mechanisch beständige poröse, aus reinem β-Si₃N₄ bestehende, additivfreie Vorform gesintert, die durch Infiltration mit Siliziummetall und nachfolgende Nitridierung soweit im oberflächennahen Bereich versiegelt wird, dass eine dichte EBC-Beschichtung aufgebracht werden kann. Diese Konzeption findet Unterstützung durch Berichte über ausgezeichnete mechanische Eigenschaften poröser β-Si₃N₄-Keramik, die durch Ausrichtung der β-Si₃N₄-Stengelkristalle bei der Formgebung noch weiter verbessert werden können [5].

Ziele des Projekts

In der ersten und zweiten Phase des Graduiertenkollegs sollen sich die Arbeiten auf das Stoffsystem Si₃N₄-Matrix und Seltenerdsilikate als Environmental Barrier Coating, EBC, konzentrieren. Die Arbeiten über Silikat-EBC liefern gleichzeitig Hinweise auf potentiell auch als CMC mit in-situ Verstärkung einsetzbare Oxide und Silikate. Folgende Ziele sollten erreicht werden:

1. Ein Oxid- bzw. Oxynitrid-Additiv freier Si₃N₄-basierter CMC-Werkstoff soll entwickelt und hinsichtlich der thermomechanischen und hydrothermalen Eigenschaften bei bis zu 1650°C untersucht werden.
2. Basierend auf diesem CMC-Werkstoff soll eine Seltenerdsilikat-Beschichtung als Environmental Barrier Coating entwickelt werden, stabile beschichtete Testkörper sollen

hergestellt und ebenfalls hinsichtlich der thermomechanischen und hydrothermalen Eigenschaften bei bis zu 1650°C untersucht werden.

Ausgehend von dem eigens dafür entwickelten Yb-silikat-Si₃N₄-Versatz [4] und einem wasserfreien Gelcasting Prozesses als Formgebungsverfahren zur Ausrichtung der entstehenden β -Stängelkristalle [6] werden zunächst hochporöse β -Si₃N₄-Keramiken gesintert. Die mechanischen Eigenschaften werden als Funktion der Ausrichtung von β -Stängelkristallen untersucht und mit den in der Literatur berichteten Werten verglichen [5]. Die porösen Vorformen werden anschließend in zwei unterschiedlichen Prozessen weiterverarbeitet:

- 1a Durch Sol-Gel-Beschichtung mit Kohlenstoff wird die Benetzung des β -Si₃N₄ durch Si-Schmelzen eingestellt und mittels Si-Infiltration und Nitridierung, gefolgt von Mikrowellennachsintern eine Additiv freie, nahezu dichte Si₃N₄-Keramik mit geringen SiC-Anteilen hergestellt – das Verfahren ist hinsichtlich Machbarkeit bereits erprobt worden [4]. Dieser Werkstoff wird als „Referenzmaterial“ auf seine Phasenstabilität, thermomechanische Eigenschaften und Hydrothermalbeständigkeit bei 1550-1650°C untersucht, in einer vorhandenen Apparatur [2,3]. Prinzipiell könnte durch Ausbildung einer stabilen SiO₂-Korrosionsschutzschicht bereits mit einem solchen CMC die gewünschte Hydrothermalstabilität erzielt werden.
- 1b Der poröse β -Si₃N₄ – Werkstoff wird mit einem Hf-, Yb- bzw. Er-Silikatschlicker getränkt bzw. beschichtet. Die Verdichtung der getränkten porösen Werkstoffe erfolgt über Sintern, ggf. mittels Mikrowellen. Die weitere Untersuchung erfolgt wie in 1a). Ziel ist es zu ermitteln, ob eine bessere Hydrothermalstabilität als mit einem unbeschichteten porösen Material erzielt wird.

In einem zweiten Projekt erfolgt die Entwicklung einer EBC für den dichten Si₃N₄-CMC-Werkstoff. Die beschichteten Si₃N₄-CMC werden mittels LAMP, Laser Assisted Microwave Plasma versintert. Die Verfahrenstechnik und die LAMP-Anlagen sind am LS WV entwickelt worden [7]. Die EBC-beschichteten Werkstoffe werden ebenfalls bei 1550-1650°C thermomechanisch und in strömender, wasserdampfhaltiger Luft hinsichtlich hydrothormaler Eigenschaften untersucht, um eine abschließende Bewertung poröser und dichter CMC auf Basis von Si₃N₄ und eines Seltenerdsilikat-EBC vornehmen zu können.

Durch den experimentell geprägten Ansatz sollen Grundlagen zur Bewertung der Phasenstabilität und zum mechanischen Verhalten poröser β -Si₃N₄-Keramik mit EBC im Vergleich zur dichten, additivfreien β -Si₃N₄-Keramik bei Hochtemperatureinsatz erarbeitet werden.

Literatur zum Thema

- [1] H.T. Lin, M.K. Ferber, J. Europ. Ceram. Soc. **22**, (2002), 2789-2797
- [2] Willert-Porada, internal reports, Siemens KWU, 1997-1998
- [3] J. Grosse-Berg, M. Willert-Porada, in Functionally Graded Materials, Technology Leveraged Applications, Ed. R. Ford, R.H. Hershberger, MPIF. ISBN 1-878954-89-X, S. 80-87 (2002)
- [4] M. Willert-Porada, I. Sen, J. Grosse-Berg, H.-S. Park, in Advanced Si-Based Ceramics and Composites, Trans Tech Publ, p. 171-176 (in print, Dezember 2004)
- [5] Y. Inagaki, N. Kondo, T. Ohji, J. of the Europ. Ceram. Soc. **22** (2002) 2489-2494
- [6] F. Y. You, Diplomarbeit LS WV, Juni 2001
- [7] Ch. Gerk, M. Willert-Porada, Ceram. Trans. **111**, 451-458 (2001)

Dissertationsthemen

Entwicklung sowie thermomechanische und hydrothermale Charakterisierung von Additiv freier selbstverstärkter Si₃N₄-Keramik bei Temperaturen oberhalb 1500°C. (Erster Abschnitt des Graduiertenkollegs).

Entwicklung und hydrothermale Charakterisierung von Environmental Barrier Coatings auf Additiv freier selbstverstärkter Si₃N₄-Keramik bei Temperaturen oberhalb 1500°C. (Zweiter Abschnitt des Graduiertenkollegs).

Übergreifende Projektbetreuung - Verknüpfungen mit anderen Projekten

Die Projektbetreuung umfasst experimentelle und theoretische Inhalte. Die experimentellen Techniken werden von Post-Doktoranden des Lehrstuhls für Werkstoffverarbeitung den Kollegiaten im Rahmen gemeinsamer experimenteller Arbeiten und in Praktikumkursen vermittelt. Die theoretische Weiterbildung erfolgt durch Vorlesungen, Übungen und gemeinsam organisierte Seminare, die sowohl in Erlangen als auch in Bayreuth stattfinden.

Experimentelle Methoden	Geräte & Techniken	Kooperationspartner
Pulverkeramische Herstellung	Mischen, Mahlen, Granulieren, Presstechnik (CIP, axial und Warmpresse), Gelcasting, PIM, Bindausbrennen, unterschiedliche Sinterverfahren	Prof. Greil Prof. Krenkel
Infiltration	Drucklose und Vakuuminfiltration mit Metallschmelzen	Prof. Krenkel, Prof. Singer
Beschichtungstechnologie	PE-CVD, LAMP, Sol-Gel, atmosphärisches Mikrowellenplasma	Prof. Krenkel (Sol-Gel)
Keramikcharakterisierung	XRD, REM-EDX, BET, PGV, TGA-FTIR/MS, Festigkeit, Zähigkeit, DMA, Härte und E-Modul über Nanoindentation, Wärmeleitfähigkeit und Thermoschock über Laser-Flash Thermoanalyse, Hochtemperaturkorrosion	Prof. Göken, Prof. Glatzel Prof. Krenkel

Die thermomechanische Charakterisierung erfolgt mittels Messung der Restfestigkeit, Zähigkeit und Härte nach 10, 100 und 300 h Wärmebehandlungsdauer kombiniert mit Laser-Flash Untersuchungen zur Ermittlung der Rissbildung (plötzlicher Anstieg der Wärmeleitfähigkeit). Diese Untersuchungen erfolgen in enger Zusammenarbeit mit Prof. Göken, Prof. Glatzel und Prof. Krenkel.