

1

Einleitung

In Zeiten knapper werdender Ressourcen und einer Diskussion um den Klimawandel rückt eine effiziente und nachhaltige Energieerzeugung weiter in den Fokus der Öffentlichkeit. Neben der Förderung erneuerbarer Energien müssen bestehende Technologien, die fossile Brennstoffe einsetzen, verbessert werden. Eine solche Verbesserung besteht beispielsweise in der Reduzierung der CO₂-Emissionen von stationären Gasturbinen. Dies kann durch einen höheren Gesamtwirkungsgrad, der maßgeblich von der maximalen Heißgastemperatur abhängt, erreicht werden [82]. In modernen Gasturbinen können Heißgastemperaturen von bis zu 1450°C [114, 190] erreicht werden. Derzeit verwendete Nickelbasis-Werkstoffe besitzen eine kontinuierlich ertragbare Temperatur im Bereich von 1100°C [22], sodass die höchst belasteten Turbinenschaufeln von innen gekühlt und mit einer keramischen Wärmedämmschicht beschichtet werden.

Um die Heißgastemperaturen weiter erhöhen zu können, werden neue Turbinenwerkstoffe entwickelt (beispielsweise

1 Einleitung

Legierungen auf Basis von Cobalt-Rhenium [31, 45, 131]), aber auch bereits eingesetzte Wärmedämmschichten stetig weiterentwickelt [26, 181]. Die Entwicklung von Wärmedämmschichten für Flugtriebwerke begann in den 1950er Jahren [102], konnte sich aber auf dem Gebiet der Gasturbinen erst Mitte der 1970er Jahre mit der Einführung von mehrschichtigen Wärmedämmschichtsystemen, die auf Zirkoniumdioxid¹ basieren, durchsetzen [102, 158, 159]. Auch wenn alternative Materialien auf ihre Eignung als Wärmedämmschicht untersucht werden (beispielsweise Pyrochlore [11, 135] oder Perowskite [90, 91]), ist mit Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid auch heute noch Stand der Technik [26, 134].

Als Beschichtungsverfahren für die Zirkonoxid-Schicht werden hauptsächlich atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) oder Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD) eingesetzt [115]. Beide Verfahren führen zu unterschiedlichen Mikrostrukturen, durch die die Schichteigenschaften und die Lebensdauer maßgeblich bestimmt werden. Typischerweise entstehen beim APS lamellare und beim EB-PVD kolumnare Mikrostrukturen. Kolumnare EB-PVD-Mikrostrukturen weisen eine höhere Dehnungstoleranz auf und zeichnen sich durch eine chemische Anbindung an das Substrat aus.

Das EB-PVD-Verfahren benötigt jedoch ein Hochvakuum, sodass die Anlagentechnik kostspielig ist. Aus diesem Grund wurden alternative Beschichtungsverfahren (z. B. *Suspension Plasma Spraying* - SPS [71, 134] oder *Plasma Spray - Physical Vapor Deposition* - PS-PVD [96, 97, 185]) entwickelt und

¹In dieser Arbeit wird im Folgenden der Trivialname *Zirkonoxid* verwendet.

untersucht, die kolumnare Mikrostrukturen erzeugen, jedoch kein Hochvakuum benötigen.

Ein weiteres alternatives Beschichtungsverfahren, mit dem kolumnare Mikrostrukturen erzeugt werden können, ist das Gasflusssputtern (GFS). Dieses wurde erstmals von Ishii et al. [60, 61] zur Abscheidung von Metallen beschrieben. Jung et al. erzeugten später die ersten Zirkonoxid-Schichten [67, 68]. Der Zusammenhang zwischen der entstehenden Mikrostruktur und den verwendeten Prozessparametern wurde bisher jedoch nicht systematisch untersucht.

An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an. Ziel ist es, ein grundlegendes Verständnis des GFS-Prozesses zu entwickeln und entstehende Mikrostrukturen hinsichtlich ihrer Eignung als WDS zu untersuchen. Dazu werden in Kapitel 2 zunächst die Grundlagen moderner Wärmedämmschichtsysteme erörtert und anschließend wird in Kapitel 3 die experimentelle Vorgehensweise vorgestellt. So werden auf einem Substrat (FeCrAlY-Legierung *Kanthal AF*) sowohl voll- (FSZ) als auch teilstabilisierte (PSZ) Zirkonoxid-Schichten abgeschieden. Dabei werden verschiedene Prozessparameter (Substrattemperatur, Bias-Spannung, Sauerstofffluss, Kammerdruck und Quellenleistung) und der Oberflächenzustand des Substrates variiert. Die entstehenden Schichten werden u. a. im Rasterelektronenmikroskop (REM) und durch Röntgenbeugung (XRD) charakterisiert und die erzielten Ergebnisse werden in die bestehende Literatur eingeordnet (Kapitel 4 (FSZ) bzw. 5 (PSZ)). Anschließend werden die gewonnenen Erkenntnisse in Kapitel 6 verallgemeinert und es wird ein Modell aufgestellt, das zahlreiche Aspekte der beobachteten Mikrostrukturen erklären kann.



1 Einleitung

Um zu überprüfen, inwiefern GFS-Schichten als WDS geeignet sind, werden sie unter thermischer Belastung untersucht (Kap. 7). Einerseits wird das Sinterverhalten von PSZ-Schichten bei thermischer Auslagerung und andererseits das Schädigungsverhalten von PSZ- und FSZ-Schichten in thermischen Zyklerversuchen ermittelt.

Auf Basis der Mikrostrukturen und des Verhaltens unter thermischer Last wird danach das Potential der GFS-Schichten als WDS bewertet und es werden vielversprechende Mikrostrukturen ausgewählt (Kap. 8). Diese Arbeit schließt in Kapitel 9 mit einer Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse und gibt einen Ausblick auf weitere mögliche Forschungsschwerpunkte.

2

Stand der Technik

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit nötigen theoretischen Grundlagen erörtert. Dazu werden zuerst der Aufbau eines mehrschichtigen Wärmedämmschichtsystems und die Funktion der einzelnen Schichten beschrieben (s. Kap. 2.1). Um die eigentliche Wärmedämmschicht zu applizieren, gibt es verschiedene Verfahren, die in Kapitel 2.2 vorgestellt werden. Zunächst werden die konventionellen Herstellungsverfahren APS und EB-PVD skizziert, und daran anschließend wird das in dieser Arbeit eingesetzte Gasflusssputtern erläutert.

Das GFS zählt zu den PVD-Prozessen („physical vapour deposition“), bei denen die Schichtbildung komplex ist und aus der Dampfphase stattfindet. Bekannte Mechanismen der Schichtbildung werden in Kapitel 2.3 dargelegt. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Charakterisierung von Mikrostrukturen in Strukturzonenmodellen und der Ausbildung einer Textur.

Um den Stand der Technik auf dem Gebiet des GFS besser einordnen zu können, wird ein kurzer Überblick über rele-

vante Veröffentlichungen gegeben (vgl. Kap. 2.4). Im Fokus stehen dabei Arbeiten, die sich direkt mit der Mikrostruktur der GFS-Schichten und insbesondere mit Zirkonoxid-Beschichtungen beschäftigen.

Das Versagen von Wärmedämmschichten ist abhängig von vielen Einflussfaktoren. In Kapitel 2.5 wird ein Überblick über Schädigungsmechanismen gegeben, die insbesondere für kolumnare Mikrostrukturen relevant sind.

2.1 Grundlagen von Wärmedämmschichten

2.1.1 Wärmedämmschichtsysteme

In den heißesten Bereichen einer Gasturbine (z. B. Turbinenschaufeln) werden als Werkstoffe einkristalline Nickelbasis-Superlegierungen eingesetzt. Diese besitzen eine hohe Kriechfestigkeit und Heißgaskorrosionsbeständigkeit und können bis zu etwa 85 % ihrer Schmelztemperatur eingesetzt werden [22]. Moderne Nickelbasis-Superlegierungen können bis zu 15 Legierungselemente enthalten [22, 23] und werden stetig weiterentwickelt [127].

Nickelbasis-Superlegierungen erhalten ihre einzigartigen Eigenschaften durch ein spezielles Gefüge: In einer γ -Matrix liegen kubische γ' -Ausscheidungen vor. Die γ -Matrix besteht dabei aus einem Ni-reichen kubisch-flächenzentrierten (kfz) Mischkristall, und die kohärenten γ' -Ausscheidungen bestehen aus Ni_3Al . Der Volumenanteil der γ' -Ausscheidungen kann 60 % betragen, sodass eine hohe Festigkeitssteigerung erzielt wird. [22]

2.1 Grundlagen von Wärmedämmschichten

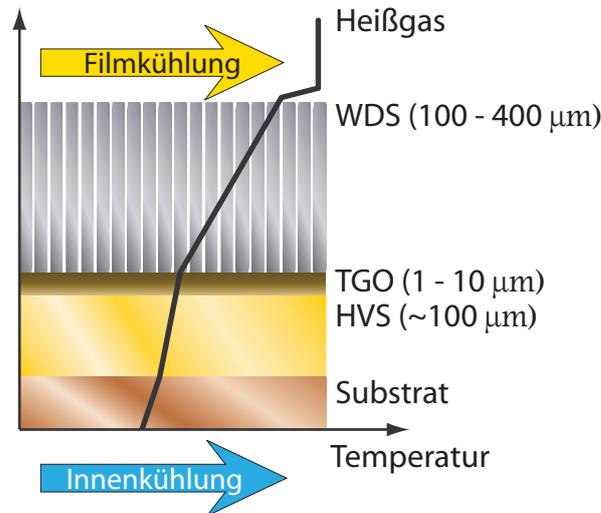


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Wärmedämmschichtsystems (Wärmedämmschicht - WDS, thermisch gewachsenes Oxid - TGO, Haftvermittlerschicht - HVS) auf einer Turbinenschaufel. Überlagert ist der in Verbindung mit einer Film- und einer Innenkühlung eintretende Temperaturverlauf dargestellt. Nach [115].

In Gasturbinen können Heißgastemperaturen von bis zu 1450°C [114, 190] auftreten. Da die kontinuierlich ertragbare Temperatur von Nickelbasis-Superlegierungen im Bereich von 1100°C liegt, werden die thermisch höchst belasteten Bauteile geschützt. Turbinenschaufeln beispielsweise werden dafür nicht nur durch eine keramische Wärmedämmschicht (WDS), sondern durch ein mehrlagiges Schichtsystem geschützt. Ein modernes Wärmedämmschichtsystem auf einer Turbinenschaufel ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Zwischen dem zu schützenden Bauteil (im Folgenden auch Substrat genannt) und der WDS (typische Dicke ca. 100 bis 400 µm [115]) wird eine Zwischenschicht, die Haftvermittlerschicht (HVS), mit einer typischen Dicke von etwa 100 µm [115] aufgebracht. Während des Betriebes oxidiert die HVS

und es bildet sich eine Oxidschicht, die thermisch gewachsenes Oxid (TGO) genannt wird.

Zusätzlich ist in dieser Abbildung der prinzipielle Temperaturverlauf (nicht maßstabsgetreu) eingezeichnet, der sich bei einer Innen- und Filmkühlung ergibt. Die Temperaturen an der Schaufel können um $100^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$ reduziert werden [115], wodurch nach [22] entweder bei gleich bleibender Heißgastemperatur die Lebensdauer erhöht, oder die Heißgastemperatur (und damit der Wirkungsgrad der Gasturbine) gesteigert werden kann.

Die Aufgaben und Anforderungen an die einzelnen Schichten des Wärmedämmschichtsystems werden im Folgenden vorgestellt.

Haftvermittlerschicht

Die Haftvermittlerschicht übernimmt im Wärmedämmschichtsystem zwei wesentliche Aufgaben: Einerseits soll sie eine gute Anbindung der WDS an das Substrat ermöglichen und andererseits das Substrat vor Heißgaskorrosion und Oxidation bewahren¹.

Hauptsächlich werden zwei verschiedene Haftvermittlerschichten in modernen Wärmedämmschichtsystemen eingesetzt [140]: MCrAlY-Schichten und Platinmodifizierte Aliterschichten (Pt-Al-Schichten), die beide Aluminiumoxid bilden, wenn sie oxidieren.

Um Pt-Al-Schichten herzustellen, wird zunächst elektrochemisch eine ca. $5 - 10 \mu\text{m}$ dicke Platin-Schicht auf dem Substrat

¹Ein guter Oxidationsschutz muss gewährleistet werden, da die darüber liegende Wärmedämmschicht aus Zirkonoxid eine hohe Sauerstoffionen-Leitfähigkeit besitzt (vgl. Kap. 2.1.2).

2.1 Grundlagen von Wärmedämmschichten

abgeschieden. Nach einer Diffusionsglühung wird das Bauteil i. d. R. mittels CVD-Verfahren alitiert. Es stellt sich ein Gefüge ein, das hauptsächlich aus β -NiAl besteht und das Reservoir zur Bildung des Aluminiumoxids bildet. In dieser Phase kann das Pt entweder vollständig gelöst, oder in einem oberflächennahen Bereich als PtAl_2 ausgeschieden sein. Durch das Platin kann die Wachstumsgeschwindigkeit des Aluminiumoxids verringert werden. [13, 20, 22, 140, 157]

Bei MCrAlY-Schichten handelt es sich um Auftragschichten, die häufig durch thermische Spritzverfahren wie beispielsweise Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF) oder Vakuum-Plasmaspritzen (VPS) und in seltenen Fällen durch atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) hergestellt werden. Dabei steht M für Ni, Co oder NiCo. Zusätzlich enthalten diese Schichten hohe Anteile an Chrom (>17 Gew.% Cr) und Aluminium (>5 Gew.% Cr) [22]. Diese Gehalte sind nötig, um eine dichte Aluminiumoxid-Schicht auszubilden [22], werden jedoch in der Praxis häufig überschritten, um einen Oxidationsschutz möglichst lange aufrecht zu erhalten. Die Zugabe einer geringen Menge Yttrium (<1 Gew.%) erhöht signifikant die Haftung der Oxidschicht, sodass besonders die Lebensdauer in zyklischen Oxidationsversuchen verbessert wird [22]. Gründe hierfür sind in der Literatur nicht abschließend geklärt. Möglich ist, dass sich bildende fingerförmige „Oxidpflocke“ (lokal dickere Bereiche in der Oxidschicht, die hoch yttriumoxid-haltig sind) und die Anreicherung des Aktivelements an den Korngrenzen der Oxidschicht lokal die Sauerstoffionendiffusion beschleunigen. Dies begünstigt zusätzlich inwärtiges Wachstum des Aluminiumoxids, sodass eine Porenbildung vermindert wird. Zusätzlich kann Schwefel abge-

bunden werden, der ansonsten die Haftung der Oxidschicht negativ beeinflussen kann. [22, 140]

Wegen der hohen Anteile an Legierungselementen weisen gebräuchliche NiCrAlY-Legierungen verschiedene Phasen auf. Neben einem γ -Ni-Mischkristall, γ' -Ni₃Al und α -Cr-Mischkristall liegt β -NiAl vor, das wiederum als Aluminium-Reservoir dient [103].

Thermisch gewachsenes Oxid

Wie zuvor beschrieben, wird die HVS so gewählt, dass sich Aluminiumoxid als Oxidschicht bildet. Die Oxidschicht kann je nach Prozessführung bzw. Beschichtungsprozess der WDS erst während des Betriebes, während des Beschichtungsprozesses oder gezielt durch eine Voroxidation vor der Beschichtung entstehen.

Aluminiumoxid in der α -Modifikation hat sich als Deckschicht bewährt, da es eine dichte, stabile, gut haftende Oxidschicht ist, die durch eine langsame (parabolische) Wachstumskinetik charakterisiert ist [22]. Das Wachstum erfolgt dabei inwärtig durch Diffusion der Sauerstoffionen (bevorzugt an den Korngrenzen) an die Metall-Grenzfläche [84]. Der Quotient aus Oxid- und Metallvolumen (Pilling-Bedworth-Wert) beträgt nach [22] 1,28, wodurch Druckspannungen parallel zur Schicht entstehen können.

Es ist zu beachten, dass zwar α -Al₂O₃ bei hohen Temperaturen thermodynamisch stabil ist, aber in frühen Phasen der Oxidation besonders auf MCrAlY-Schichten zunächst transiente Aluminiumoxide, Spinelle oder Chromoxide gebildet werden können. Transiente Aluminiumoxide wandeln sich zwar nach thermischer Auslagerung in die α -Modifikation um, je-

doch können dabei Poren innerhalb der TGO entstehen. [106, 124]

Wärmedämmschicht

Die eigentliche Wärmedämmschicht muss nach [22, 24] folgende Eigenschaften aufweisen: Der Schmelzpunkt des Materials muss hoch sein, um in der Gasturbine eingesetzt werden zu können. Die Wärmeleitfähigkeit sollte entsprechend ihrer primären Funktion möglichst niedrig sein, um den Temperaturgradienten durch die WDS zu maximieren. Beim Aufheizen und Abkühlen werden dem Wärmedämmschichtsystem thermische Differenzdehnungen durch das Substrat aufgeprägt, die mit der Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten skalieren. Folglich sollte der Wärmeausdehnungskoeffizient möglichst nah an dem des Substrats liegen². Da dies i. d. R. nicht erreicht werden kann, muss der effektive Elastizitätsmodul in der Schichtebene möglichst gering sein, sodass entstehende Spannungen gering ausfallen. Ein niedriger effektiver Elastizitätsmodul kann über die Mikrostruktur eingestellt werden (vgl. Kap. 2.2). Um diese Mikrostruktur beizubehalten, sollte die WDS zusätzlich beständig gegen Sintern sein. Um Volumensprünge zu vermeiden, sollte die WDS im relevanten Temperaturbereich thermisch stabil sein und keine Phasenänderungen durchlaufen.

Auf Grund der zuvor genannten, teils widersprüchlichen Anforderungen sind nur wenige Materialien geeignet [24]. Das am häufigsten in der Praxis verwendete Material, das

²Theoretisch wäre ein an den Temperaturgradienten angepasster Wärmeausdehnungskoeffizient ideal, um thermische Differenzdehnungen zu vermeiden.

auch in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, ist Zirkonoxid, das im nächsten Abschnitt detailliert charakterisiert wird.

2.1.2 Zirkonoxid als Wärmedämmschicht

Auch wenn weitere geeignete Wärmedämmschichtmaterialien untersucht werden³, ist Zirkonoxid weiterhin das gebräuchlichste Material [24, 26]. Zirkonoxid erfüllt die an Wärmedämmschichten gestellten Anforderungen am besten. Es zeichnet sich durch einen für eine Keramik hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten ($\alpha_{1000^\circ\text{C}} = 15.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [100]) und eine geringe Wärmeleitfähigkeit ($\lambda_{1000^\circ\text{C}} = 1,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [22]) aus.

Reines Zirkonoxid wird nicht als Wärmedämmschicht eingesetzt, da es Phasenumwandlungen durchläuft, die auch bei Temperaturen im Einsatzbereich der Wärmedämmschicht auftreten (vgl. Abb. 2.2)⁴. Unterhalb des Schmelzpunktes ($T_m = 2680^\circ\text{C}$) liegt Zirkonoxid in einer kubischen Modifikation vor, bis es sich bei 2370°C in die tetragonale Phase umwandelt. Unterhalb von 1170°C wandelt sich die kubische Phase i. A. martensitisch in eine monokline Phase um, was mit einer Volumenzunahme von 3 – 5 % und einer Scherung von 1 – 7 % einhergeht [130]. Solch ein Volumensprung kann zum Schichtversagen führen und sollte vermieden werden. Aus diesem Grund wird Zirkonoxid durch Zugabe weiterer Verbin-

³Beispielsweise werden Pyrochlore [11, 135] oder Perowskite [90, 91] untersucht, die jedoch in dieser Arbeit nicht weiter behandelt werden.

⁴In der Literatur angegebene Phasendiagramme dieses Systems unterscheiden sich (vgl. [195] für ein Review verschiedener Phasendiagramme). Das hier verwendete Phasendiagramm orientiert sich an den Ergebnissen von Scott [150].