Einleitung

Aktuelle Forschungsvorhaben zur Optimierung von stationären Gasturbinen oder Flugtriebwerken haben das Ziel, den Gesamtwirkungsgrad zu steigern. Eine Steigerung des Wirkungsgrades bedeutet gleichzeitig einer Reduktion des CO₂-Ausstoßes. Nach dem vereinfachten Joule- bzw. Brayton-Prozess hängt der Wirkungsgrad einer Gasturbine η von der maximalen Heißgastemperatur ab:

$$\eta = 1 - \frac{T_{\text{out}}}{T_{\text{in}}} \tag{1.1}$$

mit dem Quotient aus Ausgangs- zu Eingangstemperatur T_{out}/T_{in} [89, 101, 143]. Somit erhöht sich der Gesamtwirkungsgrad, wenn die Turbineneingangstemperatur T_{in} erhöht wird.

Eine Erhöhung der maximalen Heißgastemperatur kann einerseits durch neuartige Turbinenwerkstoffe realisiert werden, bspw. durch Legierungen basierend auf Cobalt-Rhenium [59, 110, 138] oder durch Molybdän-Silicide [79]. Andererseits kann die Maximaltemperatur durch keramische



Wärmedämmschichten erhöht werden, um die aktuell eingesetzten Nickelbasis-Werkstoffe der Leit- und Laufschaufeln zu schützen. In der Brennkammer von Turbinen¹ können Gastemperaturen von 1350 bis 1450 °C auftreten [98, 161]. Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der keramischen Deckschicht und eine zusätzliche Innenkühlung der Turbinenschaufeln in Form von Kühlkanälen [89] kann die Oberflächentemperatur der Bauteile um 100 °C bis 300 °C gesenkt werden [33, 42, 97]. Auf diese Weise kann die Heißgastemperatur die Schmelztemperatur der Nickel-Bauteile² bzw. die dauerhaft ertragbare Temperatur von ~1100 °C [26] überschreiten. Auch bieten Wärmedämmschichten bei gleichbleibenden Gastemperaturen in der Brennkammer einen zusätzlichen Schutz der Materialien, da sie der thermo-mechanischen Ermüdung der Bauteile entgegenwirken.

Nach Bose [24] kann der Temperaturabfall ΔT über ein dünnes Wärmedämmschichtsystem im eindimensionalen Fall mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\Delta T = \frac{1}{KA} \Delta x \frac{dQ}{dt}, \qquad (1.2)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit *K*, der Schichtdicke Δx und dem Wärmestrom dQ/dt über den Querschnitt *A*, wobei dQ/dt = konst. angenommen wird. Ein konstanter Wärmestrom ist für einen stationären Betrieb bei hohen Temperaturen eine gu-

¹Ein detaillierter Aufbau von Gasturbinen mit den einzelnen Baugruppen kann bspw. [43, 89] entnommen werden. Eine Übersicht der verwendeten Schutzschichten in den einzelnen Baugruppen findet sich in [43, S. 181].

²Die Schmelztemperatur von Nickel beträgt $T_m = 1455 \,^{\circ}$ C, die jedoch durch Zulegieren u. a. von Aluminium und Chrom abgesenkt wird [26].

te Näherung. Die Gleichung (1.2) verdeutlicht, dass ΔT antiproportional zur Wärmeleitfähigkeit der Schicht ist. Keramische Wärmedämmschichten, die eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen, führen demzufolge zu einer höheren Temperaturabnahme. Weiterhin ist ΔT proportional zur Schichtdicke Δx . Nach [24, S. 157] kann jedoch eine Wärmedämmschicht nicht beliebig dick appliziert werden, da

- (i) dicke Schichten eine nicht zu unterschätzende Masse auf rotierende Teile hinzufügen;
- (ii) dicke Schichten eher zum Versagen durch höhere Eigenspannungen und größere gespeicherte Energie neigen;
- (iii) die Oberflächen von Wärmedämmschichten überhitzen können, wobei es verstärkt zu Sintervorgängen kommt.

Wärmedämmschichten sind bereits seit mehreren Jahrzehnten sowohl in stationären Gasturbinen als auch in Flugantrieben etabliert [73, 94]. Moderne mehrlagige Wärmedämmschichtsysteme, basierend auf teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid, wurden zur Anwendung in Turbinen bereits seit den 1970er Jahren entwickelt und eingesetzt [94, 139]. Neben Gasturbinen können Wärmedämmschichtsysteme prinzipiell auf allen thermisch hochbelasteten Strukturen eingesetzt werden, die durch eine Innenkühlung während des Betriebes bei hohen Temperatur einen thermischen Gradienten aufweisen. So können bspw. auch Bauteile im Abgasbereich von Kraftfahrzeugen [97, 143] oder in Brennkammern von Raketentriebwerken [114] durch Absenken der Oberflächentemperatur geschützt werden.

Wärmedämmschichten versagen während des Betriebs aufgrund einer Vielzahl von Einflussfaktoren. Die wichtigsten



Einflussparameter sind die Oxidation und das Sintern bei hohen Temperaturen sowie die unterschiedlichen thermo-mechanischen Eigenschaften der Schichtbestandteile, die zu hohen Differenzdehnungen und dadurch zu Delaminationen der Schichtsysteme führen. Eine detailliertere Zusammenstellung der möglichen Einflüsse auf das Versagen von Wärmedämmschichtsystemen kann Abschnitt 2.4 entnommen werden.

Nach dem Versagen der Schichtsysteme müssen die Turbinenkomponenten aufwendig durch Entfernen der Schichtrückstände, durch das epitaktische Verfüllen von Heißgasrissen der Substrate [67, 88] und durch ein erneutes Applizieren der Wärmedämmschichtsysteme instand gesetzt werden [24]. Aus diesem Grund ist neben einer Erhöhung der maximalen Heißgastemperatur die Verlängerung der Lebensdauer von Wärmedämmschichtsystemen ein wesentlicher Forschungsschwerpunkt.

Das Potential der eingesetzten Wärmedämmschichtsysteme wird nicht vollständig ausgeschöpft [97]. Dies liegt vor allem an ihren nicht aufgeklärten komplexen Versagensmechanismen. Nach Padture et al. [97] ist das Wissen zum technologischen Einsatz der Wärmedämmschichten aufgrund von empirischen Erfahrungswerten deutlich größer als ihr wissenschaftliches Verständnis. Weitere Optimierungsansätze zur Steigerung der Lebensdauer oder zur Erhöhung der maximal ertragenen Temperaturen der Werkstoffe können nur gefunden werden, wenn das Wechselspiel der unterschiedlichen Versagensmechanismen aufgeklärt wird. Das Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss des Kriechens der Schichtkomponenten und der Grenzflächenrauigkeiten als zwei wesentliche Aspekte des Versagens besser zu verstehen und daraus Optimierungspotentiale für die weitere Entwicklung von Wärmedämmschichtsystemen abzuleiten.

Nach einer Einführung in den Aufbau von Wärmedämmschichten und in die bekannten Versagensmechanismen in Kapitel 2 wird deshalb in Kapitel 3 ein vereinfachtes Modellsystem vorgestellt. Das Modellsystem erlaubt es auf einfache Weise, sowohl experimentell als auch mit vergleichenden Simulationen, die Kriecheigenschaften und die Grenzflächenrauigkeiten zu variieren. Der Einfluss des Kriechens in der TGO wurde bestimmt, indem grobkristallines (kriechfestes) und feinkristallines (kriechweiches) Aluminiumoxid künstlich aufgebracht wurden. Kriechen im HVS-Material wurde durch ein FeCrAlY-Vollmaterial (kriechweiches *Fecralloy* oder die kriechfeste Variante *MA956*) variiert. Als Deckschicht wurde eine typische WDS durch atmosphärisches Plasmaspritzen appliziert.

Um das Versagen der Schichtsysteme zu untersuchen, müssen die Mikrorissbildung und der Rissfortschritt auf der Mesoskala berücksichtigt werden. Dazu werden die Spannungen auf der Mikroskala im Schichtsystem anhand eines 2-dimensionalen Finite-Elemente-Modells in Kapitel 4 und anschließend anhand eines 3-dimensionalen Modells in Kapitel 5 analysiert. An den identifizierten Spannungsspitzen im Schichtsystem kann es zur Bildung von initialen Mikrodelaminationen kommen, die in Kapitel 6 mit einer Rissausbreitungssimulation in das Modellsystem eingebracht werden und dort fortschreiten können. Dabei wird die Energiefreisetzungsrate bestimmt, worauf der Ort der Delaminationsrissbildung und damit der Orte des möglichen Versagens identifiziert werden kann. Nach einer Inkubationszeit wachsen mehrere Mikrodelaminationen zusammen, weshalb sich in Kapitel 7 die Betrachtung der Interaktion von Delaminationen mit vorhandenen Segmentierungsrissen auf der Mesoskala anschließt. Bei allen Simulationen werden sowohl die Kriecheigenschaften als auch die Grenzflächen variiert, um diese beiden Einflüsse auf das Schichtversagen aufzuklären.

Nach dieser mehrskaligen Betrachtung des Schichtversagens werden in Kapitel 8 die wichtigsten Resultate in Form einer Synthese mit den experimentellen Untersuchungen verglichen, die am Institut für Energie- und Klimaforschung, Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt wurden. Eine detaillierte Zusammenfassung der experimentellen Resultate kann [117] entnommen werden. Aus den gewonnenen Resultaten konnte ein mehrskaliges Szenario des Schichtversagens im Modellsystem abgeleitet werden.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse in Kapitel 9, wobei die gefundenen Möglichkeiten zur Verbesserung der Lebensdauer von Wärmedämmschichten im Ausblick formuliert werden.

Teile dieser Arbeit wurden bereits in [122–131] veröffentlicht. Die entsprechenden Veröffentlichungen werden im Vorfeld des jeweiligen Abschnitts aufgeführt.

2

Aufbau und Versagen von Wärmedämmschichten

Ein typisches Wärmedämmschichtsystem besteht nach Abbildung 2.1 aus dem zu schützenden Substrat, der metallischen Haftvermittlerschicht (HVS) und der eigentlichen keramischen Wärmedämmschicht (WDS), vgl. Abschnitte 2.3.1 bis 2.3.3. Zwischen der HVS und der WDS entsteht während der thermischen Belastung als zusätzliche Schicht die thermisch gewachsene Oxidschicht (TGO), die in Abschnitt 2.3.4 näher erläutert wird. Das Applizieren der WDS und der HVS erfolgt durch thermische Beschichtungsverfahren nach Abschnitt 2.1.

Ebenfalls in Abbildung 2.1 ist der gewünschte Temperaturabfall ΔT über der WDS nach Padture et al. [97] dargestellt. Nach Bürgel et al. [26, S. 521 ff.] können durch Wärmedämmschichten zwei prinzipielle Anwendungsfälle realisiert werden: Bei gleichbleibender Heißgastemperatur wird die Temperatur der Substratoberfläche reduziert, um die thermische Ermüdung zu verlangsamen. Die zweite Anwendungsmöglichkeit ist die Steigerung der maximalen Heißgastemperatur, um dadurch den Gesamtwirkungsgrad der Turbine zu erhöhen. Beide Fälle setzen eine Innenkühlung voraus, um den Temperaturgradienten ΔT über das Wärmedämmschichtsystem zu realisieren.



Abbildung 2.1: Metallographisches Schliffbild eines mit APS applizierten Wärmedämmschichtsystems nach der Beschichtung (*as-sprayed*) und das nicht maßstabsgetreue Temperaturgefälle des Schichtsystems im Betrieb, nach [97].

2.1 Thermische Beschichtungsverfahren

Für das Applizieren von Wärmedämmschichten existieren eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren, die die Morphologie der Schichten stark beeinflussen, bspw. Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS), Vakuum-Plasmaspritzen (VPS), *electronbeam physical vapor deposition* (EB-PVD), Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen/ *high-velocity oxy-fuel spraying* (HVOF) oder Kaltgasspritzen. Eine Übersicht der Beschichtungsverfahren und die zugehörigen Schichtmorphologien kann u. a. Davis [43] und der Spezifikation der Verfahren des thermischen Spritzens nach DIN EN 657 entnommen werden. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich thermisch gespritzte Schichten untersucht, die mit APS appliziert wurden. Dieses Verfahren wird in Abschnitt 2.2 vorgestellt.

Thermisch gespritzte Schichten sind durch einen lamellaren Aufbau gekennzeichnet. Dieser entsteht, indem Pulverpartikel in eine Plasmaflamme eingeleitet werden, dort aufschmelzen und anschließend durch das expandierende Gas auf ein Substrat beschleunigt werden. Beim Aufprall der schmelzflüssigen Partikel auf das Substrat breiten sich diese aus und bilden scheibenförmige Strukturen, die sogenannten *Splats* [43, S. 30]. Abbildung 2.2 zeigt neben dem Beschichtungsprinzip am Beispiel des APS den lamellaren Schichtaufbau durch *Splats*. Die gaussförmig verteilte Schichtdicke entsteht bei einem feststehenden Plasmabrenner. Eine gleichmäßige Schichtdicke kann durch eine Relativbewegung zwischen Substrat und Brenner erzeugt werden.

2.2 Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)

Das Atmosphärische Plasmaspritzen ist ein etabliertes Verfahren, um keramische und metallische Schichten zu applizieren. Als thermische Quelle zum Erschmelzen der injizierten Pulvermaterialien wird im APS-Brenner eine Plasmaflamme durch einen Lichtbogen gezündet, wobei Stromstärken von mehreren 100 A benötigt werden. Durch das eingeleitete und



Abbildung 2.2: Prinzipskizze des atmosphärischen Plasmaspritzens und der resultierende Schichtaufbau durch *Splats*, nach [43, S. 43].

im Lichtbogen ionisierte Brenngase (Mischungen aus Ar, He, H₂ und N₂) wird auf diese Weise eine bis zu 20000 °C heiße und 300–1000 m/s schnelle Plasmaflamme erzeugt [26, 43]. Die hohen Gas-Geschwindigkeiten kommen durch die starke Temperaturerhöhung und die dadurch hervorgerufene Expansion der Gase zustande [26, S. 496]. Das verwendete Brenngasgemisch richtet sich nach dem Pulvermaterial und ist abhängig von der zu erreichenden Temperatur und Partikelgeschwindigkeit. Meist werden Mischungen aus Ar/H₂, Ar/N₂ oder Ar/He eingesetzt. Bei den mehratomigen Gasen H₂ und N₂ werden zuerst die Bindungen aufgebrochen bevor es zur Ionisation im Plasma kommt [87, S. 13]. Bei konstanter Temperatur besitzen deshalb die mehratomigen Gase eine höhere Enthalpie als einatomige Gase, wodurch hohe Temperaturen der Plasmaflamme erreicht werden können [43]. Einatomige Gase hingegen erhöhen die Geschwindigkeit der Plasmaflamme, weshalb für hochschmelzende, keramische Pulvermaterialien meist Mischungen aus ein- und mehratomigen Gasen eingesetzt werden [141]. Um das Pulver in die Plasmaflamme des Brenners einzuleiten, ist ein sogenanntes Pulverträgergas notwendig. Dabei handelt es sich in den meisten Fällen um Ar oder N₂.

Die Temperatur und die Geschwindigkeit der Plasmaflamme können neben dem Brenngas-Gemisch auch maßgeblich durch die Gasdurchflussrate und die Stromstärke eingestellt werden. Sowohl die Geschwindigkeit der Plasmaflamme als auch die Temperatur beeinflussen die Schichtmorphologie. So ist beispielsweise bei einer hohen Geschwindigkeit oder bei einer geringen Temperatur mit einer größeren Zahl unaufgeschmolzener Partikeln zu rechnen, was zu einer erhöhten Porosität der Schicht führt (vgl. Abschnitt 2.3.3.3). Eine umfassende Diskussion der wichtigsten Einflussgrößen des Plasmaspritzens findet sich in [141]. Alle in dieser Arbeit verwendeten Beschichtungsparameter, bestehend aus der Stromstärke und den unterschiedlichen Gasflüssen der Brenn- und Pulverträgergase, können der Tabelle 3.8 entnommen werden.

2.2.1 Oberflächenaktivierung

Um die Haftung der applizierten Schichten während des Beschichtungsprozesses zu ermöglichen, müssen die Oberflächen unmittelbar vor der Beschichtung aktiviert werden. Zur Aktivierung werden die Proben im ersten Schritt von organischen Stoffen gereinigt, meist durch eine mehrminütige Aceton- und Ethanol-Behandlung im Ultraschallbad. Im zweiten Schritt wird die Oberfläche durch Sandstrahlen aufgeraut (die in