

**„Mehrlagige EB-PVD-Wärmedämmschichten
auf Basis von Seltenerdoxidten“**

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen
Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Baycan Yildirim

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Lorenz Singheiser

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 2015

Schriftenreihe Oberflächentechnik

Band 41

Baycan Yildirim

**Mehrlagige EB-PVD-Wärmedämmschichten
auf Basis von Seltenerdoxid**

Shaker Verlag
Aachen 2015

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2015)

Copyright Shaker Verlag 2015

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-3918-4

ISSN 1864-0796

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Die Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Oberflächentechnik (IOT) der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen University.

Mein besonderer Dank gilt an Frau Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin für die Themenstellung, die tatkräftige und fördernde Unterstützung, das entgegengebrachte Vertrauen und der Glaube an die EB-PVD-Technologie. Für die Übernahme des Koreferats danke ich Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Lorenz Singheiser. Des Weiteren danke ich Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Reinhart Poprawe für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes des Promotionsausschusses.

Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), die durch ihre finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes BO 1979/24-1 mit dem Titel „Herstellung und Charakterisierung mehrlagiger EB-PVD-Wärmedämmschichten auf Basis von Seltenerd-oxiden“ meine Forschungstätigkeiten ermöglicht haben. Ich bedanke mich bei Dr. rer. nat. Schwedt und seinem Team des Gemeinschaftslabors für Elektronenmikroskopie (GfE) der RWTH Aachen University für die Erstellung der hervorragenden REM-Bilder. Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Malte Schmachtenberg für die Analyse der zahlreichen Proben mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie bedanken.

Ein großer Dank geht auch an die Hilfsbereitschaft meiner ehemaligen Kollegen, der IT und an das Sekretariat, besonders Frau Anke Lück und Frau Ilona Wolf des IOT der RWTH Aachen University, die zusätzlich eine angenehme Arbeitsatmosphäre geschaffen haben. Darüber hinaus danke ich den Technikern Dirk „Sigmund“ Grünhagen, Metin Yüceer und Thomas Offermann für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Instandsetzung und Reparatur der EB-PVD-Anlage. Auch gilt mein Dank an meine damaligen studentischen Mitarbeiter und Hilfsassistenten, Andreas Schel, Birgit Rosin, Cengiz Hasan Moumin (Fiko), Jan Pomplun, Manish Muthreja, Marco Teichmann, Martin Welters, Matthias Thiex, Niklas Thielen, Nino Schön, Robert Bajka, Simon Cornet, Soner Gökdeniz, Sutepan Ganendiran, Wladimir Storm, Yorick Berger, mit deren frustrationstoleranten Einstellung, der immer wiederkehrenden Motivation und Zielstrebigkeit die Untersuchungen und Analysen der Arbeit ihre Vollständigkeit erhalten haben. Für die kritischen Anregungen und wertvollen

Empfehlungen während der Erstellung dieser Dissertation möchte ich Herrn Dr.-Ing. Nazlim Bagcivan und Herrn Dr.-Ing. Lidong Zhao danken.

Meinen Eltern, Emine und Suphi Yildirim, und meiner Schwester Yesim Yildirim möchte ich für den jahrelangen Beistand, die Geduld und das aufgebrachte Verständnis danken. Ohne sie wäre diese Dissertation nie zustande gekommen. Mein besonderer Dank gilt Lucy Hartmann, die durch ihre liebevolle Aufopferung und den moralischen Rückhalt mir immer den richtigen Weg zum Erfolg gezeigt hat.

Abstract

Due to the high amount of emission and the longevity of CO₂ in the atmosphere, CO₂-emission generated by air traffic is a serious problem in the last decades. In order to reduce such effect minimization of fuel consumption of the gas turbines is necessary. For this purpose turbine efficiency can be enhanced by increase of turbine inlet temperature. Because of limited operation temperature of state-of-the-art coated superalloy materials, the development of an innovative thermal barrier coating (TBC) system is needed. Usually, yttria stabilized zirconia (YSZ) is used as top coat for first and second stage of gas turbines at surface temperature up to 1,220 °C.

In this research work, deposition and characterization of both single- (SCL) and double-ceramic-layer (DCL) top coats consisting of 7 wt.% YSZ, lanthanum zirconate (La₂Zr₂O₇) and gadolinium zirconate (Gd₂Zr₂O₇) powder were investigated. For stoichiometric composition of La₂Zr₂O₇ and Gd₂Zr₂O₇ the ratio of the oxides in the powder was adapted. The SCLs and DCLs were deposited by Electron Beam-Physical Vapour Deposition (EB-PVD) technology at different substrate rotation speeds of 2, 10 and 20 rpm. Firstly the as-deposited SCLs and DCLs were analyzed with respect to coating thickness, morphology, topography, phase stability and stoichiometric composition. Furthermore, thermal conductivity of the coatings was measured between 1,000 °C and 1,300 °C by laser flash technique. In addition, thermal cycling tests were carried out at 1,100 °C for max 1,000 cycles in order to investigate the phase stability of the coating systems, thermal grown oxide phase and thickness.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	viii
1 Einleitung	1
2 Stand der Forschung und Technik	6
2.1 Hochdruckturbinenschaufel	6
2.2 MCrAlY-Schutzschicht	12
2.3 Wärmedämmschichten (WDS)	13
2.3.1 Funktionsweise der WDS	13
2.3.2 Thermische Anforderungen an die WDS	15
2.3.3 WDS-Werkstoffe	17
2.3.4 Beschichtungsverfahren für WDS	26
3 Lösungsansatz	33
4 Experimentelle Methodik	34
4.1 Probenpräparation für die Schichterstellung	34
4.2 Thermischer Spritzvorgang des MCrAlY-Haftvermittlers mit folgender Wärmebehandlung	36
4.3 Abscheidung ein- und zweilagiger WDS mittels EB-PVD	38
4.4 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit	43
4.4.1 Entwicklung und Abscheidung einer PVD-Schutzschicht für die Messung der Temperaturleitfähigkeit bis 1.300 °C	43
4.4.2 Messung der Temperaturleitfähigkeit mittels Laserflash-Methode	45
4.5 Ermittlung der Schichteigenschaften der ein- und zweilagigen WDS	48
4.5.1 Röntgendiffraktometrie zur Untersuchung der Phasenstabilität	48
4.5.2 Rasterelektronenmikroskop zur Ermittlung der Morphologie, Schichtdicke und Topografie	50
4.5.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung	51
4.6 Analyse der Systemeigenschaft der ein- und zweilagigen WDS	52
4.6.1 Untersuchung des thermozyklischen Haftungsverhalten bei 1.100 °C bis maximal 1.000 Zyklen	53

4.6.2	Probenpräparation für die Analyse nach den thermozyklischen Auslagerungsversuchen	54
5	Ergebnisse und Diskussion	55
5.1	Entwicklung und Abscheidung der ein- und zweilagigen WDS	55
5.2	Einlagige 7YSZ, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -WDS auf IN 600	59
5.2.1	Phasenanalyse der WDS mittels XRD	60
5.2.2	Bruch- und Oberflächenaufnahmen mittels REM	61
5.2.3	Mikrostruktur und Schichtdicke der einlagigen WDS mittels REM	63
5.3	Zweilagige WDS bestehend aus 7YSZ und $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oder $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ auf IN 600	64
5.3.1	Bruch- und Oberflächenaufnahmen mittels REM	64
5.3.2	Mikrostruktur und Schichtdicke der zweilagigen WDS mittels REM	66
5.4	Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit der ein- und zweilagigen WDS	68
5.4.1	Beurteilung der PVD-Schutzschicht zur Messung der Temperaturleitfähigkeit und Berechnung der Wärmeleitfähigkeit bis 1.300 °C	68
5.4.2	Berechnung und Darstellung der Wärmeleitfähigkeit der einlagigen WDS zwischen 1.000-1.300 °C	69
5.4.3	Berechnung und Darstellung der Wärmeleitfähigkeit der zweilagigen WDS zwischen 1.000-1.300 °C	80
5.4.4	Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten der ein- und zweilagigen WDS	86
5.5	Thermozyklische Auslagerung bei 1.100 °C bis 1.000 Zyklen	90
5.5.1	Haftungsverhalten der einlagigen $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -WDS	90
5.5.2	Mikrostruktur und Schichtdicke der zweilagigen WDS auf MCrAlY nach Abscheidung mittels REM	94
5.5.3	Haftungsverhalten und Mikrostruktur der zweilagigen WDS nach thermozyklischer Auslagerung	95
5.5.4	Bestimmung des thermisch gewachsenen Oxids (TGO) der zweilagigen WDS	101
5.5.5	Analyse der Schichtzusammensetzung der zweilagigen WDS mittels EDX	103
5.5.6	Phasenanalyse der zweilagigen WDS im Querschnitt mittels XRD	110
6	Zusammenfassung und Ausblick	113
7	Literaturverzeichnis	117
8	Abkürzungsverzeichnis und Nomenklatur	140