Entwicklung eines Prüfverfahrens zur laserinduzierten thermischen Ermüdung thermischer Schutzschichten mittels einer Laser-Thermoschockprüfeinrichtung

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Daniel Nies

aus Berlin

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr.rer.nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzende:	Prof. Dr. C. Fleck
Gutachter:	Prof. Dr. W. Reimers
Gutachterin:	Prof. Dr. B. Skrotzki

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 30. März 2012

Berlin 2012

D 83

TO MY FATHER

AND

IN MEMORY OF MY MOTHER

Zusammenfassung

Die Endlichkeit fossiler Brennstoffe und das steigende Umweltbewusstsein sind die immer stärker werdenden Motivationen für die Entwicklung von effizienteren Gasturbinen und Triebwerken zur Energieerzeugung oder zum Antrieb von Land-, Luft- und Seefahrzeugen. Eins der dafür entwickelten Konzepte ist das der thermischen Schutzschichten. Dabei kann durch den Auftrag einer keramischen Schicht die thermische Belastung der beschichteten Bauteile reduziert werden.

In dieser Arbeit wird die Möglichkeit der Nutzung einer Laser-Thermoschock-Prüfeinrichtung zur Durchführung von thermo-zyklischen Versuchen an thermischen Schutzschichten untersucht. Die Probenerwärmung erfolgt hierbei durch einen fokussierten Laserstrahl, mit dem durch die gewählte Trajektoriengeometrie und Anpassung der Laserleistung eine homogene Temperaturverteilung auf der Oberfläche erzeugt wird. Die für die Durchführung von zyklischen Versuchen notwendigen Erweiterungen der vorhandenen Prüfeinrichtung werden beschrieben, wozu die Entwicklung eines neuen Probenhalters und einer Test- und Auswerteroutine für die Experimente gehört. Zur Begutachtung der Entstehung und des Fortschritts von Schädigungen werden Schallemissionstechniken und thermografische Methoden eingesetzt, deren Möglichkeiten und Grenzen für die Nutzung im Rahmen der Experimente bestimmt werden. Außerdem umfasst die Arbeit eine umfassende temperaturabhängige Charakterisierung des für die thermische Schutzschicht verwendeten keramischen Materials. Hierbei ist besonders die Messung des E-Moduls mittels der dynamischen Resonanzmethode hervorzuheben, die eine selten genutzte Technik ist.

Bei der Charakterisierung zeigen sich keine besonderen Abweichungen von den erwarteten Werten. Lediglich eine geringere Porosität als vom Hersteller erwartet und eine unveränderte Phasenzusammensetzung nach isothermer Auslagerung wurden beobachtet.
Die bei den zyklischen Experimenten angestrebten Oberflächentemperaturen von über 1000 °C machen es nötig, die Absorption der Proben durch eine zusätzliche Beschichtung mit Magnetit zu erhöhen. Zur Messung der Temperaturverteilung auf der Probenoberfläche wird eine Infrarot-Kamera genutzt, die für diese Zwecke kalibriert wird. Die eingebaute aktive Druckluftkühlung der Probenrückseite erlaubt die Steuerung des Temperaturgradienten, besitzt aber noch Verbesserungspotenzial. Schon ohne aktive Kühlung der Proben ist ein Versuchsregime realisierbar, bei dem die thermischen Belastungen mit hoher Präzision reproduzierbar sind und mit dem die realen Einsatzbedingungen von keramischen Schutzschichten nachempfunden werden können.
Die Entstehung und der Fortschritt von Schädigungen in Form von Delaminationen kann mit thermografischen Methoden und Schallemissionstechniken beobachtet werden. Bei der Ortung der Schallsignale zeigen sich die Grenzen der vorhandenen Ausrüstung. Eine relativ genaue Ortung der Quelle ist mit einer zeitaufwendigen manuellen Routine möglich, deren Ergebnis eine starke Abhängigkeit von der Signalqualität zeigt. Eine reduzierte Zonenortung mit einer automatischen Auswertung zeigt zufriedenstellende Ergebnisse. Eine Kombination der Ergebnisse der Zonenortung, der Analyse der Schallsignale und den thermografischen Analysen der Daten der Infrarot-Kamera ermöglicht eine sehr gute Visualisierung der Schädigungsentwicklung.
Während erster Versuche konnten Delaminationsrisse in der keramischen Dämmschicht erzeugt werden, die in der Nähe der Dämmschicht-Haftschicht-Grenzschicht liegen. Dies entspricht einem Schadensbild, das durch eine hohe zyklische Belastung der Proben erreicht wird. Durch die Nutzung eines fokussierten Laserstrahls kommt es zu einer Temperaturüberhöhung im Bereich des Laserspots. Dies bewirkt, dass die thermozyklische Belastung der Proben noch um einen Thermoschockbeitrag erweitert wird.

Abstract

The finite nature of fossil fuel supply and the growing environmental awareness become increasingly stronger motivations for the development of efficient gas turbines and jet engines for power generation or as engines for land-, sea- and water-based vehicles. One concept developed for this purpose are thermal barrier coatings, where the thermal load of components is reduced by applying a ceramic coating onto the components.

In this work the possibility to use a laser thermal shock facility for thermo-cyclic testing of thermal barrier coatings is examined. A focused laser beam is used for heating the sample and a homogeneous temperature distribution on the sample surface is achieved by the used trajectory and radial adjusted laser power. The required improvements of the existing testing facility are explained, including the development of a new sample holder and of the testing and evaluation routines for the experiments. For the assessment of the initiation and evolution of damages, acoustic emission and thermographic methods are used. The possibilities and limits of these methods are assessed during the experiments. The work also includes an extensive temperature dependent characterisation of the ceramic material used for the thermal barrier coating. In this part, the measurement of the Young's modulus by a dynamic method is to be highlighted, as this is a rarely used technique.

The characterisations show the expected values, except for a lower porosity as expected by the manufacturer and no significant phase changes during isothermal heat treatments.
To reach sample surface temperatures above 1000 °C, it is necessary to increase the absorption by an additional coating of magnetite. The temperature distribution on the surface is measured by an infrared camera, which is calibrated for this purpose. With the incorporated active air cooling of the sample backside, the temperature gradient can be controlled, but still leaves room for improvements. Already without cooling, experiments can be completed, where the thermal loads are highly reproducible and comparable to real operation conditions.
The development and evolution of delamination damages can be observed by acoustic emission and thermographic methods. Sound location using the acoustic emission data shows the limits of the applied equipment. Good sound location results can be achieved by a time-consuming manual routine, but the results are highly dependent on the signal quality. A reduced zone location algorithm with an automatic analysis shows satisfying results. A combination of the zone location results, the analysis of the acoustic emission data and the thermographic analysis of the infrared camera data allows a very good visualisation of the damage evolution.
First experiments showed delaminations located in the ceramic layer near the topcoat-bondcoat-boundary, which corresponds to a failure mode induced by high cyclic loads of the samples. The use of a focused laser beam results in a local hot spot at the laser spot during heating. This adds a thermal shock component to the thermo-cyclic load during the experiments.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung **VII**

Abstract **VIII**

1 Einleitung und Motivation **1**
1.1 Einführung in das Gebiet der thermischen Schutzschichten 1
1.2 Motivation und Ziel der Arbeit 5

2 Theoretische Grundlagen **7**
2.1 Herstellung thermischer Schutzschichten 7
2.2 Aufbau thermischer Schutzschichten 9
2.3 Prüfverfahren für thermische Schutzschichten 13
2.4 Schädigungsmechanismen von thermischen Schutzschichten 14
2.5 Verfahren der Schädigungsdetektion 18
2.5.1 Thermografie 18
2.5.2 Schallemission 21

3 Eingangscharakterisierung der keramischen Schutzschicht **27**
3.1 Probenherstellung 27
3.2 Experimentelle Methoden 29
3.3 Physikalische Eigenschaften 33
3.3.1 Mikrostruktur und Phasenanalyse 34
3.3.2 Dichte und Porosität 36
3.3.3 E-Modul 42
3.3.4 Thermische Ausdehnung 47
3.3.5 Spezifische Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit 49

4 Weiterentwicklung der Thermoschockanlage für thermomechanische Untersuchungen an thermischen Schutzschichten **51**
4.1 Vorstellung der Anlage 51
4.2 Schaffung der experimentellen Voraussetzungen 53
4.2.1 Neuentwickelter Probenhalter 54
4.2.2 Probenerwärmung 55
4.2.3 Temperaturmessung 60
4.2.4 Kühlung der Probenrückseite und gezielte Einstellung eines Temperaturgradienten 67
4.2.5 Schädigungsdetektion mittels Schallemission 69
4.3 Vorstellung der Versuchsparameter für zyklische Versuche 77

5 Ergebnisse und Diskussion der thermomechanischen Untersuchungen an thermischen Schutzschichten 81
5.1 Auswertung der Messdaten 81
5.2 Ergebnisse der Messungen 84
5.2.1 Temperaturen 84
5.2.2 Thermografie 87
5.2.3 Schallemission 93
5.2.4 Querschliffe 100

6 Zusammenfassung und Ausblick 109

Literaturverzeichnis 112

Abkürzungen und Formelzeichen 123

Abbildungsverzeichnis 126

Tabellenverzeichnis 131

Danksagung 133

1 Einleitung und Motivation

1.1 Einführung in das Gebiet der thermischen Schutzschichten

In den vergangenen Jahrzehnten wurde die technische Entwicklung von Gasturbinen und Triebwerken zur Energieerzeugung oder zum Antrieb von Land-, Luft- und Seefahrzeugen durch das Ziel von effizienteren und sparsameren Maschinen vorangetrieben. Insbesondere die Endlichkeit fossiler Brennstoffe erfordert eine effiziente Nutzung bei deren Verwendung zur Erzeugung von Energie oder zum Antrieb von Fahrzeugen.

Die Gesamteffizienz einer Maschine lässt sich durch die Verbesserung einzelner Komponenten, d.h. deren Einzel-Effizienzen erreichen. Durch die in dieser Arbeit behandelten thermischen Schutzschichten, soll eine Effizienzerhöhung des zugrundeliegenden thermodynamischen Kreisprozesses erreicht werden, auf den im Folgenden am Beispiel eines Flugzeugtriebwerkes eingegangen wird.

Bei den thermodynamischen Vorgängen in einem Triebwerk handelt es sich um einen offenen Kreisprozess, was bedeutet, dass die einzelnen Prozesse räumlich und nicht zeitlich voneinander getrennt sind [Brä04]. Dieser Kreisprozesse wird als Joule-Prozess[1] bezeichnet und besteht im idealen Fall aus zwei isentropen und zwei isobaren Teilprozessen. In Abbildung 1.1 ist der ideale Kreislauf im T-S- und P-V-Diagramm dargestellt.
Der Wirkungsgrad eines jeden thermodynamischen Kreisprozesses ergibt sich aus dem Quotienten von geleisteter Arbeit W und zugeführter Wärme Q_{zu} [Tip00]:

$$\eta_{th} = \frac{|W|}{Q_{zu}} = 1 + \frac{Q_{41}}{Q_{23}} \quad . \tag{1.1}$$

Mit der Annahme einer konstanten Wärmekapazität und den Isotropengleichungen ergibt sich daraus mit dem Adiabatenexponent κ der Wirkungsgrad nach [Mar87] durch

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad . \tag{1.2}$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass der Wirkungsgrad nur vom Druck- oder Temperaturverhältnis der isentropen Verdichtung abhängt und nicht von der maximalen Temperatur des Kreisprozesses. Erst wenn man die spezifische Arbeit a_w des Prozesses betrachtet, sieht man, dass deren Höhe von der maximalen Prozesstemperatur T_3 abhängt [Lec09]:

$$a_w = c_p T_1 \eta_{th} \cdot \left(\frac{T_3}{T_1} - \frac{1}{1-\eta_{th}}\right) \tag{1.3}$$

Im idealisierten Grenzfall mit $T_3 = T_2$ entspricht der Wirkungsgrad dem des Carnot-Prozesses [Lec09]. In diesem Fall ist allerdings die spezifische Arbeit gleich Null. Bei maximaler Arbeit verringert sich dagegen der Wirkungsgrad. Für eine Turbine wird daher ein Wirkungsgrad mit optimalem

[1] Im englischen wird der Joule-Prozess auch als *Brayton*-Prozess bezeichnet.

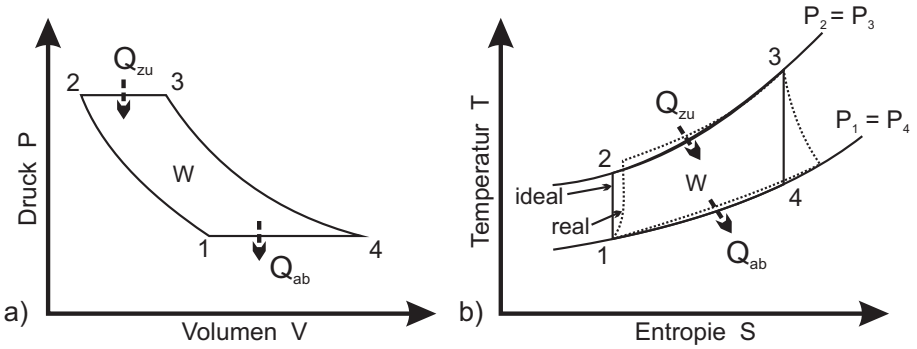

Abbildung 1.1: P-V-Diagramm (a) und T-S-Diagramm (b) eines idealen Joule-Prozesses: 1-2: isentrope Kompression, 2-3: isobare Wärmezufuhr, 3-4: isentrope Expansion, 4-1: isobarer Wärmeentzug. Die vom Weg 1-2-3-4 eingeschlossene Fläche W ist die vom Prozess geleistete Arbeit. Nach [Mar87] und [Lec09].

Kompromiss zwischen bester Verwertung des Treibstoffs (maximaler Wirkungsgrad) und maximaler Arbeit gesucht.
Die Temperatur vor der Verdichtung (T_1) lässt sich meist nicht beeinflussen, da diese der Umgebungstemperatur entspricht. Als Freiheitsgrad zur Steigerung der Effizienz entsprechend Gleichung 1.2 bleibt damit nur eine Erhöhung der Temperatur nach der Verdichtung (T_2). Dies hätte auch eine Erhöhung der Brenntemperatur und der Turbineneintrittstemperatur (T_3) zur Folge, wodurch auch die spezifische Arbeit erhöht wird.
Beim realen Kreisprozess muss bei der Veränderung des Druckverhältnisses und der maximalen Betriebstemperatur zur Steigerung des Wirkungsgrades beachtet werden, dass diese beiden Werte sich gegenseitig beeinflussen. Wie an einem Beispiel in [Lec09] gezeigt wird, hat eine Änderung von T_3 den größten Einfluss auf den Wirkungsgrad, wenn die Parameter des Prozesses schon in der Nähe des Optimums für den Wirkungsgrad und die spezifische Arbeit liegen.
Neben der Verbesserung einzelner Komponenten ist daher die Erhöhung der Brenntemperatur und damit der Betriebstemperatur der Turbine eines der Hauptziele bei der Weiterentwicklung von Triebwerken oder Kraftwerksturbinen. Die Erhöhung des Wirkungsgrades ist außerdem aus wirtschaftlichen Gründen erstrebenswert, da ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen Treibstoffverbrauch und Gesamtwirkungsgrad besteht $\left(\text{Verbrauch} \propto \eta_{gesamt}^{-1}\right)$ [Brä04].

Große Schritte zur Erhöhung der Betriebstemperatur konnten in den letzten Jahrzehnten vor allem durch die Entwicklung neuer Werkstoffe und eine Verbesserung der Herstellungsprozesse gemacht werden [Brä04, Cla03, Lec09]. Einen großen Anteil daran hatte die Entwicklungen von Hochtemperatur-Legierungen (Nickelbasislegierungen wie IN 713 oder IN 100 [Ess04]) und die Entwicklung spezieller Gießmethoden. Bestanden die ersten Triebwerksschaufeln aus einfachen Knet- und Gusslegierungen, konnten Anfang der 1970er Jahre durch die Herstellung von gerichtet erstarrten Bauteilen große Fortschritte gemacht werden. Durch diese gerichtete Erstarrung besitzt das Bauteil eine höhere Belastbarkeit entlang der Vorzugsrichtung, da nur noch eine geringe Anzahl von Korngrenzen senkrecht zur Belastungsrichtung vorkommen.
Ein weiterer großer Schritt konnte durch die Entwicklung einkristalliner Nickel-Basislegierungen Anfang der 1980er Jahre gemacht werden. Das Bauteil enthält dann keine Korngrenzen, was die Belastungsgrenzen weiter erhöht.

Weitere große Fortschritte bei der Erhöhung der Betriebstemperatur konnten durch die Einführung verschiedener Kühlmethoden ab etwa 1960 gemacht werden [Brä04, Lec09]. Zuerst wurden die

Bauteile nur durch eine einfache Innenkühlung gekühlt. Um 1970 wurde das Prinzip der Filmkühlung entwickelt. Hierbei werden die Schaufeln von innen mit Luft gekühlt, die dann durch kleine Löcher auf der Oberfläche austritt und einen isolierenden und kühlenden Luftfilm auf der Schaufeloberfläche bildet [Brä04]. Die Betriebstemperatur ließe sich durch eine stärkere Kühlung weiter steigern, was allerdings einen höheren Bedarf an Kühlluft bedeutet. Die hierfür benötigte Luft wird im Verdichter des Triebwerks entnommen. Einerseits wird dadurch die für den Verbrennungsprozess zur Verfügung stehende Luftmenge reduziert. Zum anderen werden durch die Kühlluft nicht nur die Bauteile, sondern auch der Heißgasstrom gekühlt. Durch die Reduzierung der Luftmenge und die Kühlung des Heißgases wird daher die Effizienzsteigerung durch die Temperaturerhöhung zum Teil wieder negiert. Ein Effizienzgewinn kann nur erreicht werden, wenn der Wirkungsgrad gesteigert werden kann, ohne dass eine negative Kompensation an anderer Stelle stattfindet.
Es werden weitere Fortschritte bei der Entwicklung neuer Werkstoffe und der Verbesserung der Herstellungsmethoden gemacht, aber die Erhöhung der Betriebstemperatur ist inzwischen an einem Punkt angekommen, wo die physikalischen Grenzen der Werkstoffe das Limit für die Weiterentwicklung der Bauteile setzen. Soll die Effizienz der Turbine weiter verbessert werden, so muss die Effizienz einzelner Komponenten erhöht werden oder ein Weg gefunden werden, die Betriebstemperatur über das Limit der Schmelztemperatur hinaus zu erhöhen.

Eine weitere Steigerung der Betriebstemperatur und Erhöhung der Effizienz ermöglicht das Konzept der thermischen Schutzschichten (engl. *Thermal Barrier Coatings*, kurz *TBC*) [Str85, Mil87, Pet01, Pad02]. Hierbei wird auf die dem Heißgas ausgesetzten Bauteile eine Beschichtung aufgebracht, die als Isolierung dient. Durch diese isolierende Schicht wird ein Temperaturgradient erzeugt, durch den das darunter liegenden Werkstücks einer niedrigeren Betriebstemperatur ausgesetzt ist. In Abbildung 1.2 ist schematisch der Temperaturverlauf in einem Bauteil mit einer thermischen Schutzschicht gezeigt. Durch den kombinierten Einsatz der Kühltechniken und thermischen Schutzschichten werden in heutigen Turbinen Brenntemperaturen von etwa 1400 °C erreicht. Die Schmelztemperaturen der für die Bauteile verwendeten Werkstoffe liegt dabei bei 1433 °C [Stö99]. Eine Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Turbineneintrittstemperatur nach [Brä04] und [Cla03] ist in Abbildung 1.3 zu sehen.

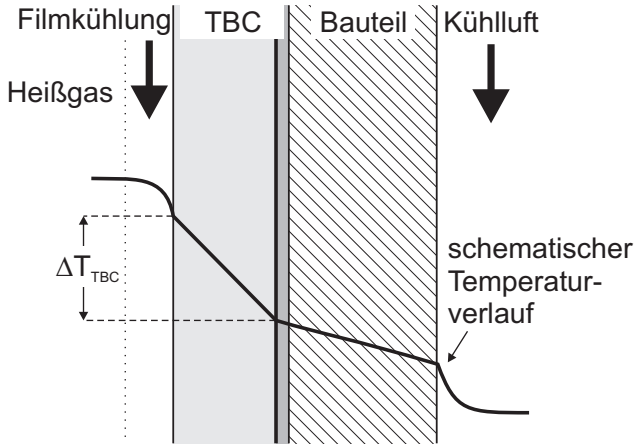

Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Abfalls der Temperatur in einem Bauteil mit thermischer Schutzschicht und der durch die Schutzschicht erreichte Temperaturreduzierung ΔT_{TBC}. Nach [Pad02] und [Stö99].

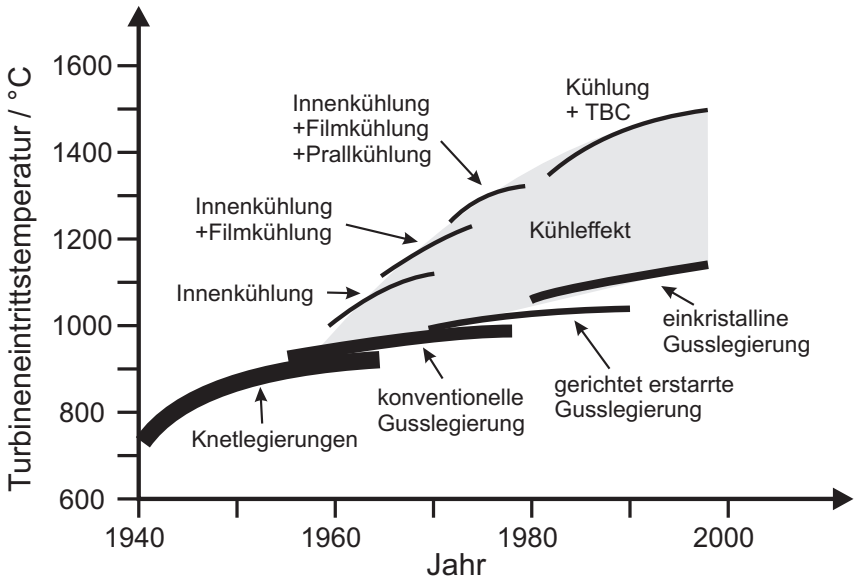

Abbildung 1.3: Zeitliche Entwicklung der Turbineneintrittstemperatur durch die technischen Fortschritte bei der Werkstoffentwicklung, den Herstellungsmethoden und Kühltechniken. Nach [Cla03] und [Brä04].

Durch den Einsatz thermischer Schutzschichten ergeben sich verschiedene Möglichkeiten zur Steigerung der Effizienz [Str85, Stö99, Pet01]:

- Wird die Betriebstemperatur bei der Verwendung von thermischen Schutzschichten beibehalten, so lässt sich die Lebensdauer der Komponenten erhöhen, da diese einer geringeren thermischen Belastung ausgesetzt sind. Die Werkstoffschädigung wird reduziert, Wartungsintervalle können verlängert und damit Kosten eingespart werden.
- Ebenso sinkt bei einem Beibehalten der Betriebstemperatur durch den Einsatz von thermischen Schutzschichten die benötigte Menge an Kühlluft. Entsprechend ließe sich die Kühlleistung reduzieren und dadurch die Effizienz der Turbine signifikant erhöhen. So ließen sich z.B. die Kosten einer stationären Gasturbine für die Stromerzeugung durch den Einsatz thermischer Schutzschichten um fünf Prozent senken und bei Dieselmotoren durch einen Reduzierung der Kühlung die Effizienz um bis zu drei Prozent steigern [Bri89].
- Alternativ kann dagegen die Betriebstemperatur der Turbine erhöht werden. Durch die thermische Schutzschicht wird die Temperatur des Bauteils unterhalb seiner kritischer Temperatur gehalten. Je nach Material und Dicke der Schutzschicht könnten so Heißgastemperaturen vorherrschen, die über dem Schmelzpunkt des Komponentenwerkstoffes liegen. Versagt in diesem Fall die thermische Schutzschicht ist das Bauteil ungeschützt dem Heißgas ausgesetzt und es kommt zu einer Schädigung und Versagens des Bauteils.

Die Verbesserung der Effizienz durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur beim Einsatz thermischer Schutzschichten setzt zuverlässige Beschichtungen voraus. Aus Sicherheitsgründen werden daher thermische Schutzschichten bisher nur verwendet, um die Betriebsdauer der Bauteile zu erhöhen und die Kühlleistung zu reduzieren. Eine Erhöhung der Betriebstemperatur geschieht nur in einem begrenzten Rahmen. Bei einem Versagen der Schicht käme es dabei nicht zu einem Versagen des Bauteils, sondern nur zu einer Verkürzung der Lebensdauer durch die höhere thermomechanische Beanspruchung. Sind die Wartungsintervalle geringer als die Lebensdauer der Bauteile

ohne Schutzschicht, kann ein Austausch vorgenommen werden, ohne dass der Betrieb oder die Sicherheit der Turbine gefährdet ist.
Die ersten thermischen Schutzschichten wurden Mitte der 1950er Jahre entwickelt und anfangs für Raketen und militärische Jet-Triebwerke eingesetzt [Mil97]. Durch die Entwicklung des zivilen Luftverkehrs und entsprechender Jet-Triebwerke fanden die thermischen Schutzschichten ab etwa 1970 auch Einsatz in der zivilen Luftfahrt. Anfangs noch in wenig sicherheitsrelevanten Bereichen eingesetzt, wurde schnell ersichtlich, dass das volle Potential der Schutzschichten erst ausgeschöpft werden kann, wenn ein zuverlässiger Einsatz in kritischen Bereichen der Triebwerke möglich ist. Dies führte zu einem vermehrten Interesse an Modellen zur Lebensdauerabschätzung und Untersuchungen der Schädigungsmechanismen.

Gleichzeitig stieg auch das Interesse für Prüfmethoden, mit denen (neue) thermische Schutzschichten getestet werden konnten, da die thermisch-mechanische Prüfung für die Entwicklung und Prüfung neuer Schichtkonzepte und für die Auslegung von beschichteten Komponenten von großer Bedeutung ist. Viele dieser Methoden konzentrieren sich dabei auf die thermische Belastung der Schichten. Insbesondere ist der sogenannte Burner-Rig-Test, auf den in Abschnitt 2.3 etwas genauer eingegangen wird, weit verbreitet.

1.2 Motivation und Ziel der Arbeit

Grundsätzlich sollte aus Gründen der Vergleichbarkeit von Versuchsergebnissen bei der thermomechanischen Prüfung ein besonderes Augenmerk auf der Reproduzierbarkeit von Versuchsparametern liegen, sowie auf einer möglichst umfangreichen orts- und zeitaufgelösten Erfassung der sich einstellenden Belastungssituation. Der für die Prüfung von thermischen Schutzschichten häufig zum Einsatz kommende Burner-Rig-Test kann diese Anforderungen nicht erfüllen. Die Erzeugung definierter Temperaturgradienten in der Probe ist nur bedingt möglich und eine orts- und zeitaufgelöste Messung der Temperatur und anderer Parameter durch die Flamme und den Gasstrom erschwert. Diese Beschränkungen sollen durch die Nutzung einer Laser-Thermoschock-Prüfeinrichtung überwunden werden, die zu den Prüfständen der BAM gehört und bisher ausschließlich für Thermoschockuntersuchungen an keramischen Hochleistungswerkstoffen eingesetzt wurde. Die Probenerwärmung erfolgt hierbei durch einen fokussierten Laserstrahl, der in beliebig wählbaren Trajektorien über die Probe geführt werden kann. Dies stellt eine berührungslose Erwärmung dar, bei der durch die Wahl der Trajektoriengeometrie und Anpassung der Laserleistung eine homogene Temperaturverteilung auf der Oberfläche erzeugt werden soll. Der Laser erwärmt nur die Probe und nicht einen Teil der Umgebung. Hierdurch ist die Temperatur aller in der Nähe der Probe angebrachten Bauteile niedriger als beim Burner-Rig-Test. Dies erlaubt temperatursensitives Messequipment wie Schallsensoren näher an der Probe zu positionieren, wodurch Störungen reduziert werden können. Da die Probe in der Laser-Thermoschock-Prüfeinrichtung nicht gegen einen heißen Gasstrom fixiert werden muss, ist zudem eine nahezu spannungsfreie Halterung der Probe möglich.

Das Ziel dieser Arbeit ist daher die Weiterentwicklung der vorhandenen Laser-Thermoschockanlage für die Durchführung von reproduzierbaren thermozyklischen Versuchen an thermischen Schutzschichten. Dafür ist ein Versuchsregime zu erarbeiten, welches den realen Einsatzbedingungen von keramischen Schutzschichten nachempfunden ist. Die sich einstellenden mechanischen Belastungen in den Schichten resultieren dabei wegen der berührungslosen Erwärmung ausschließlich aus den thermischen Belastungen und den Unterschieden in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Schichtkomponenten.

Hierfür sind verschiedene Modifikationen der vorhandenen Anlage nötig, bei denen:

- die Probeoberseite auf über 1000 °C erhitzt werden kann,
- die Probenoberfläche möglichst homogen erwärmt wird,
- die Probenrückseite gekühlt werden kann,
- Schädigungen durch mehrere Schallsensoren detektiert und geortet werden können,
- der Temperaturgradient in der Probe bestimmt und durch die Kühlung kontrolliert werden kann,
- möglichst viele Zyklen automatisch durchlaufen werden können.

Neben der thermisch-mechanischen Prüfung ist die in-situ Beobachtung von Schädigungsentstehung und -entwicklung von großem Interesse. Die vorgesehene Versuchsführung in der Laser-Thermoschock-Prüfeinrichtung bietet gute Voraussetzungen für den Einsatz der Schallemissionstechnik sowie die Nutzung thermographischer Untersuchungstechniken. Die Möglichkeiten und Grenzen dieser Untersuchungstechniken sollen daher bestimmt werden.

Darüber hinaus erfordert die weiterentwickelte Prüftechnik auch eine Reihe von neuen Auswerteroutinen. Dies betrifft die Temperaturbestimmung an der Oberfläche und die Bestimmung des Temperaturgradienten. Zur Charakterisierung der aufgezeichneten Schallemissionsdaten und für die lokale Zuordnung der Schädigungen durch die Schallsignale müssen ebenfalls neue Auswerteroutinen entwickelt werden. Bei der Auswertung muss dabei eine Zuordnung der Messdaten zu den einzelnen Zyklen realisiert werden, um eine zeitliche Relation zwischen den Messdaten und deren Ergebnissen herstellen zu können.

Anhand erster Experimente an Proben mit thermischen Schutzschichten unter Verwendung der modifizierten Thermoschockanlage und den neuen Auswerteroutinen soll die Funktionstüchtigkeit der Anlage nachgewiesen werden. Vervollständigt wird die Arbeit durch eine umfassende temperaturabhängige Charakterisierung des keramischen Materials der thermischen Schutzschicht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Herstellung thermischer Schutzschichten

Zum Aufbringen der thermischen Schutzschichten gibt es zwei Haupt-Verfahren. Das Plasmaspritz-Verfahren (engl. *Plasma Spraying*) und die physikalische Abscheidung aus der Gasphase (engl. *Physical Vapor Deposition*, kurz PVD), auf die im Folgenden kurz eingegangen wird. Das zur Aufbringung der Dämmschicht verwendete Verfahren hat einen starken Einfluss auf die Mikrostruktur und damit auf die physikalischen Eigenschaften der Schicht.

Elektronenstrahl-PVD (engl. Electron Beam-Physical Vapor Deposition, EB-PVD)
Beim EB-PVD-Verfahren wird das Ausgangsmaterial, welches in Pulverform oder in gepresster Form vorliegt, mit Hilfe eines Elektronenstrahls verdampft. Das verdampfte Material schlägt sich Atomlage für Atomlage auf dem Bauteil nieder. Für eine optimale Haftung sollte der Untergrund eine möglichst glatte Oberfläche aufweisen, um das ungestörte Wachstum der Atomlagen zu begünstigen.

Die beim Wachstum entstehende Mikrostruktur ähnelt einer Stängelstruktur, wie sie schematisch in Abbildung 2.1 a) zu sehen ist. Diese „Stängel“ sind dabei etwa 100-200 µm lang und haben einen Durchmesser von 5-20 µm. Durch die senkrecht zur Oberfläche verlaufenden Zwischenräume besteht eine geringe Bindung zwischen den „Stängeln“ wodurch die Schicht sehr thermoschockresistent ist [Kri09]. Da die Zwischenräume der Stängel aber parallel zur Richtung des Wärmeflusses liegen, ist die Wärmeleitfähigkeit für EB-PVD-Schutzschichten höher als bei plasmagespritzten Schutzschichten. Im Vergleich zum Plasmaspritzen ist die Herstellung teurer, die Beschichtung besitzt dafür aber eine wesentlich höhere Lebensdauer, weswegen EB-PVD-Schutzschichten eher in sensibleren Bereichen wie Turbinen- und Leitschaufeln eingesetzt werden [Str85, Pad02]. Mit dem EB-PVD Verfahren lassen sich komplizierte Bauteilgeometrien beschichten, da die Beschichtung auch an Stellen entsteht, die keine direkte Sichtlinie zur Verdampfungsquelle haben. Allerdings lassen sich mit dieser Methode nur Schichtdicken bis etwa 500 µm realisieren [Stö99].

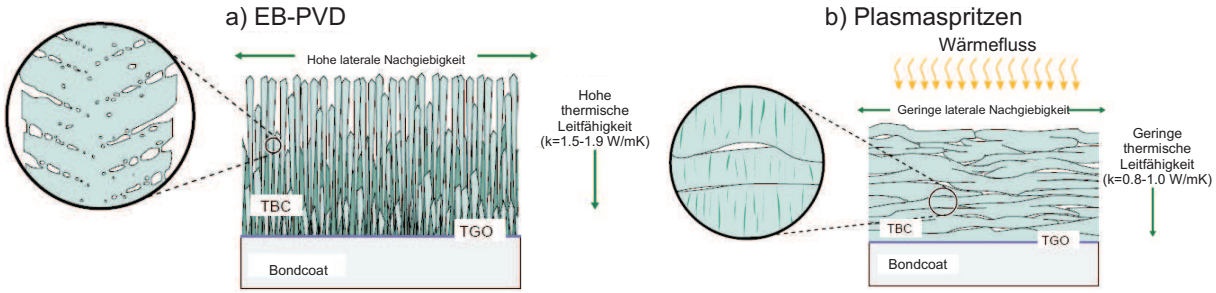

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Mikrostrukturen bei Verwendung des Elektronenstrahl-PVD-Verfahrens (EB-PVD) (a) und Plasmaspritzverfahren (b) [Has00].

Plasmaspritzen

Eine schematische Darstellung des Plasmaspritz-Verfahrens ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Innerhalb eines Brenners wird ein Gasgemisch durch einen elektrischen Lichtbogen in ein Plasma überführt. In dieses Plasma wird das Ausgangsmaterial für die Beschichtung in Pulverform eingebracht und aufgeschmolzen. Das aufgeschmolzene Pulver wird durch die Ausbreitung des heißen Plasmas auf das Substrat gesprüht. Beim Auftreffen auf dem Substrat kühlen die einzelnen Partikel sehr schnell ab und bilden eine lamellenähnliche Partikelstruktur parallel zur Oberfläche, wie sie schematisch in Abbildung 2.1 b) zu sehen ist. Jede einzelne der lamellenähnlichen Partikel, die im englischen meist als *Droplets* bezeichnet werden, ist wie bei EB-PVD-Verfahren aus einzelnen, stängelartigen Strukturen zusammengesetzt, nur um eine Größenordnung kleiner [Stö99]. Zwischen den Partikeln gibt es ein großes Netzwerk aus kleinen Mikrorissen, die beim Abkühlen der Partikel entstehen und die für die Dehnungsresistenz verantwortlich sind. Zudem werden bei der schnellen Abkühlung oxidierte Partikel eingeschlossen und es entstehen luftgefüllte Poren zwischen einzelnen Partikeln.

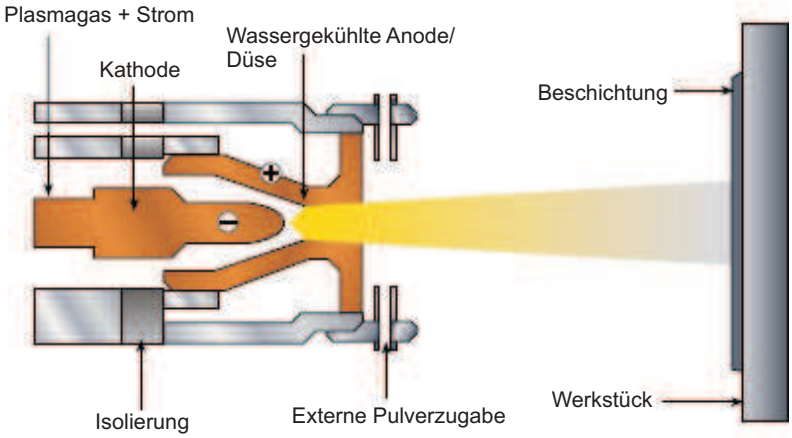

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Plasmaspritz-Verfahrens [Bec10].

Der Halt der einzelnen Partikel untereinander wird hauptsächlich durch mechanischen Zusammenhalt der Partikel hervorgerufen [Vas04]. Aus diesem Grund ist bei dieser Art der Beschichtung eine hohe Rauigkeit des Substrats wünschenswert, um eine gute Haftung der Beschichtung auf dem Untergrund zu gewährleisten. Der Nachteil dabei ist, dass durch die raue Grenzschichtstruktur Spannungen auftreten, deren Richtungskomponenten nicht parallel zur Schichtoberfläche sind. Diese Spannungskomponenten sind einer der Versagensgründe bei plasmagespritzten Schutzschichten. Positiv anzumerken sind dagegen die geringeren Herstellungskosten gegenüber dem EB-PVD-Verfahren. Aus diesem Grund wird das APS-Verfahren für die Beschichtung von thermo-mechanisch weniger beanspruchten Bauteilen und für die Beschichtung großer Stückzahlen verwendet [Pad02]. Es lassen sich dabei aber nur die Bereiche des Bauteils beschichten, die direkt vom Brenner angesprüht werden können.

Das *Atmosphärische Plasmaspritzen* (APS) wird an Luft durchgeführt. Hierbei können die Partikel schon auf dem Weg zum Substrat oxidieren und werden durch die Luft abgebremst und gekühlt.
Als Variationen der APS-Verfahren kann das Plasmaspritzen in inertem Gas bei verminderten Druck (Low Pressure Plasma Spraying, LPPS) oder im Vakuum (Vacuum Plasma Spraying, VPS) durchgeführt werden. Die Wahl des Verfahrens richtet sich nach dem Material, was aufgebracht werden soll und der gewünschten Anwendung. Für eine ausführlichere Beschreibung des APS-Verfahrens sei z.B. auf [Bec10, Vas04, Fau04] verwiesen.

2.2 Aufbau thermischer Schutzschichten

Ein typisches Bauteil mit einer thermischen Schutzschicht besteht aus drei Hauptbestandteilen: dem Werkstück (Substrat), einer Haftvermittlerschicht und der eigentlichen thermischen Dämmschicht. Zusätzlich bildet sich während des Betriebs zwischen der Haftvermittlerschicht und der Dämmschicht noch eine dünne Oxidschicht, die im Englischen als *Thermally Grown Oxide* (TGO) bezeichnet wird. In Abbildung 2.3 ist der Querschnitt durch eine Probe mit thermischer Schutzschicht mit den Bezeichnungen der entsprechenden Schichten gezeigt. Im folgenden wird näher auf die einzelnen Schichten, deren Aufgaben und die gewünschte Eigenschaften für die verwendeten Materialien eingegangen.

Substrat
Die Ausgangswerkstoffe für die Bauteile sind meist schon für die Beanspruchungen des Betriebs optimiert. Für Bauteile wie Turbinenschaufeln, die hohen thermomechanischen Belastungen ausgesetzt sind, kommen meist Nickel- oder Kobalt-Basissuperlegierung zum Einsatz [Lec09, Brä04]. Durch den Einsatz von gerichtet erstarrten oder einkristallinen Bauteilen besitzen diese höhere thermo-mechanische Belastungsgrenzen. Durch geringe Zusätze von weiteren Elementen werden die Eigenschaften weiter für die Anwendungsbedingungen optimiert. Die bekannten Werkstoffe sind aber meist schon so weit optimiert, dass hier derzeit kaum noch Verbesserungen im Hinblick auf eine Erhöhung der Betriebstemperatur erreicht werden können.

Haftschicht
Bevor die eigentliche thermische Schutzschicht auf das Bauteil aufgebracht wird, wird eine Haftvermittlerschicht aufgetragen, die im Englischen als *Bondcoat* bezeichnet wird [Pad02, Vas04]. Diese Schicht besteht meist aus einer Metall-Chrom-Aluminium-Yttrium-Legierung (MCrAlY) mit einer Dicke von 75 µm bis 150 µm. Als Metall dienen meist Nickel, Chrom oder eine Mischung von beiden. Die Haftschicht soll mehrere Aufgaben erfüllen. Zum einen soll durch sie eine bessere Haftung der thermischen Schutzschicht auf dem Bauteil erreicht werden und zum anderen dient sie dazu, einen Teil der bei thermischer Belastung durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Dämmschicht auftretenden Spannungen zu kompensieren.

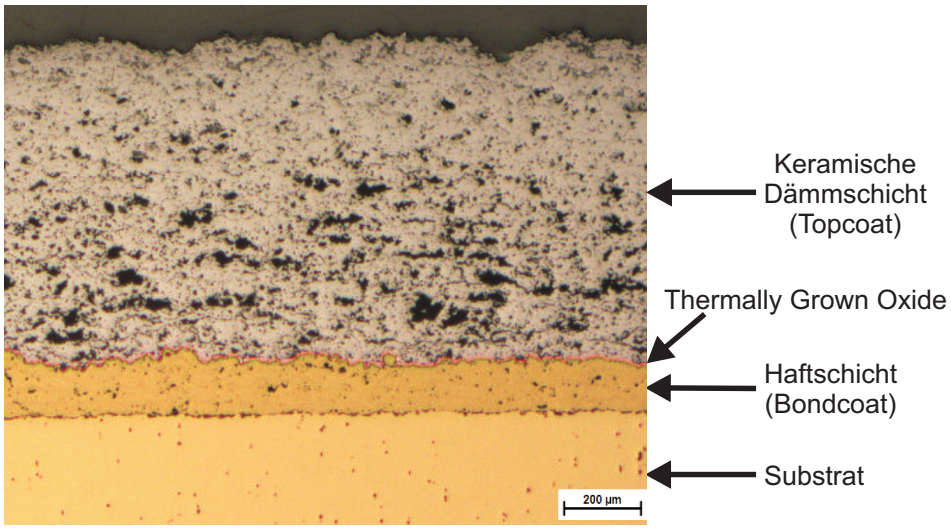

Abbildung 2.3: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts durch eine Probe mit thermischer Schutzschicht mit Bezeichnungen der einzelnen Schichten.

Thermally Grown Oxide (TGO)
Während des Betriebs oder durch eine kontrollierte Wärmebehandlung vor dem Einsatz, bildet sich durch Diffusion und Oxidation der Haftschicht zwischen der thermischen Dämmschicht und der Haftschicht eine weitere Schicht, die als *Thermally Grown Oxide*, kurz TGO, bezeichnet wird [Pad02, Vas04]. Die Zusammensetzung dieser Schicht richtet sich nach der Zusammensetzung der Haftschicht, wobei meistens die Bildung von Aluminiumoxid (Al_2O_3) angestrebt wird. Durch eine passende Zusammensetzung der Haftschicht kann sichergestellt werden, dass bei einem langsamen, homogenen Wachstum der TGO-Schicht diese nur aus α-Al_2O_3 besteht. Aluminiumoxid hat eine geringe Sauerstoffionen Durchlässigkeit, wodurch die TGO-Schicht eine Diffusionsbarriere für Sauerstoff darstellt. Hierdurch bildet die TGO-Schicht eine Schutzschicht, die eine Schädigung des Substrats durch Oxidation verlangsamt. Typische Schichtdicken liegen im Bereich von 1 bis 10 µm.
Ein großer Nachteil der Bildung dieser Schicht ist, dass die Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von TGO-, Haft- und Dämmschicht zu einer beträchtlichen Fehlpassung an der Grenzschicht führt. Hierdurch kommt es zu Spannungen, die einer der Hauptgründe für das Versagen thermischer Schutzschichten sind. Hinzu kommt, dass schon allein die Bildung und das Wachstum der TGO-Schicht Spannungen im Schichtsystem hervorruft.

Dämmschicht
Die eigentliche thermische Dämmschicht, die im Englischen als *Topcoat* bezeichnet wird, hat, je nach Anwendungsbereich, eine Dicke von 100 µm bis einem Millimeter. Die Schichtdicke richtet sich nach der Betriebstemperatur und dem Temperaturgradienten, der erreicht werden soll.
An das Material der Dämmschicht werden sehr hohe physikalische Ansprüche gestellt [Tay92]. Neben einem sehr hohen Schmelzpunkt sollte das Material eine geringe Wärme- und Temperaturleitfähigkeit besitzen, um bei den hohen Betriebstemperaturen eine gute Isolierung zu gewährleisten. Die Abwesenheit von Phasenübergängen bis zum Bereich der Betriebstemperatur, ein dem Substrat ähnlicher thermischer Ausdehnungskoeffizient und eine geringe Sinterrate sind wünschenswert, da hierdurch Spannungen infolge thermo-mechanischer Beanspruchungen während des Betriebs reduzieren werden. Eine hohe Beständigkeit gegen chemische Einflüsse ist wünschenswert, um Beschädigungen der Schicht durch Oxidation oder Korrosion durch Reaktionen mit der heißen Atmosphäre zu reduzieren. Durch eine hohe Härte wird der Einfluss von Erosion und Schäden durch Fremdkörper in der angesaugten Luft minimiert.
Viele dieser Eigenschaften werden von keramischen Materialien erfüllt, so dass diese für die thermische Schutzschicht Verwendung finden. Ein Nachteil von keramischen Materialien ist allerdings die meist hohe Durchlässigkeit für Sauerstoff. Dies liegt zum einen an der porösen Struktur, als auch an der hohen Sauerstoffdiffusion [Pad02]. Zudem sind keramische Materialien sehr spröde. Dies verhindert bis jetzt auch den Einsatz keramischer Materialien als Werkstoff für große Bauteile wie Turbinenschaufeln, da diese den hohen mechanischen Belastungen nicht mit dem erforderlichen Maß an Sicherheit und Wirtschaftlichkeit standhalten würden.

Das Material, welches am häufigsten für die Dämmschicht verwendet wird, ist mit Yttriumoxid stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ), auf das ausführlich im nächsten Abschnitt eingegangen wird. Im Laufe der Zeit wurden die Herstellungsverfahren und die Zusammensetzung der Materialien für eine optimale Widerstandsfähigkeit gegen die auftretenden Beanspruchungen verbessert. Die Wahl der Beschichtung ist unter anderem davon abhängig, ob die Turbine schnelle Last- und Temperaturwechseln aushalten muss oder lange bei möglichst hoher Leistung laufen soll [Pad02, Nel97]. Andere Materialien weisen ebenfalls vielversprechende Eigenschaften auf, reichen aber bis jetzt noch nicht an die Verlässlichkeit von YSZ heran [Vas10, Cao04, Vas00].

Um die Leistung und die Zuverlässigkeit thermischer Schutzschichten zu verbessern, gibt es Bestrebungen, mehrere Schichten auf das Werkstück aufzubringen. Insbesondere wird dabei versucht, durch das Aufbringen mehrerer keramischer Schichten aus unterschiedlichen Materialien die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten besser anzupassen und so thermisch induzierte Spannungen zu minimieren [Cao04].

2.2.1 Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ)

Wie schon im vorherigen Abschnitt erwähnt, ist das für die Dämmschicht am weitesten verbreitete Material Yttrium (teil)stabilisiertes Zirkonoxid, kurz *YSZ*.
Zirkonoxid (genauer Zirconiumdioxid, ZrO_2) an sich ist schon durch seinen hohen Schmelzpunkt von etwa 2700 °C [Sal06] und seine geringe Wärmeleitfähigkeit ein geeignetes Material für die Verwendung in thermischen Schutzschichten. Zirkonoxid besitzt durch die vielen Punktdefekte, die zur Streuung der Phononen führen, bei hohen Temperaturen eine der geringsten Wärmeleitfähigkeiten von Bulk-Keramiken [Sch01]. Bei der Verwendung als thermische Schutzschicht wird dieser Wert durch die bei der Beschichtung entstehende Mikrostruktur noch weiter reduziert. Aufgrund der geringen Dichte von 5,7 g cm^{-3} (Bulkmaterial) [Ing86], eignet sich das Material auch besonders für den Einsatz auf beweglichen Komponenten wie z.B. Turbinenschaufeln, da Beanspruchungen durch das zusätzliche Gewicht gering ausfallen.
Allerdings besitzt reines Zirkonoxid in Abhängigkeit von der Temperatur drei verschiedene Gitter-Modifikationen: monoklin, tetragonal und kubisch [Sco75, Bal03]. Unter 1170 °C tritt im thermodynamischen Gleichgewicht die monokline Form auf. Darüber findet eine Umwandlung zur tetragonalen Phase statt, die mit einer Volumenabnahme von etwa 3 % einhergeht. Oberhalb von 2370 °C wandelt sich das Zirkonoxid dann in eine kubische Phase um. Bei der Phasenumwandlung treten durch die Volumenänderungen Spannungen und Risse auf. Um diese Phasenumwandlung zu unterdrücken, wird dem Zirkonoxid Yttriumoxid (Y_2O_3) beigemischt, wodurch eine stabilere, modifizierte tetragonale Phase (t'-Phase) entsteht. Die genauen Eigenschaften des YSZ hängen vom verwendeten Yttriumgehalt ab. In Abbildung 2.4 ist das Phasendiagramm für YSZ in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Yttriumoxidgehalts dargestellt. Übliche Anteile bewegen sich im Bereich von etwa 8-Gewichtsprozent (8 gew%; dies entspricht etwa 4 mol%) [Pad02]. Dieser Anteil wird meist als Zahl der Bezeichnung YSZ vorangestellt, d.h. zum Beispiel 8YSZ.
Der thermische Ausdehnungskoeffizient von YSZ liegt mit etwa $11 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} [Hay05, Sch01, Tay92] nahe dem Wert der für Bauteile verwendeten Werkstoffe (z.B. $16 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} für NIMONIC 90 [Nim09]), was Spannungen durch die unterschiedliche thermische Ausdehnungen reduziert.

Verhalten bei hohen Temperaturen
Ein Nachteil von YSZ sind die bei langen Laufzeiten mit sehr hohen Betriebstemperaturen auftretenden Sintereffekte. Dadurch ändern sich einige physikalischen Eigenschaften, wodurch bei höheren Temperaturen und schnellen Temperaturänderungen Spannungen und Risse in den Schichten entstehen und Teile der Beschichtung abplatzen können.
Die Hauptfaktoren bei der Dynamik der Sinterung sind, neben der Größe und Dimension der Poren und Mikrorissen, auch die Anwesenheit von Verunreinigungen mit einem niedrigen Schmelzpunkt [Cer05]. Es gibt zwei unterschiedliche Arten von Sintereffekten, die sowohl bei unterschiedlichen Temperaturen als auch Zeiten auftreten. Oberhalb von etwa 900 °C treten erste Sintereffekte auf, bei denen es zu Volumenänderungen und Schließung von Mikrorissen kommt. Diese Effekte treten dabei meist sehr schnell auf (<10 h). Oberhalb von 1200-1300 °C kann es zu einer Reduktion der Poren kommen, wodurch sich das Oberfläche zu Volumenverhältnis ändert, d.h. die anfangs

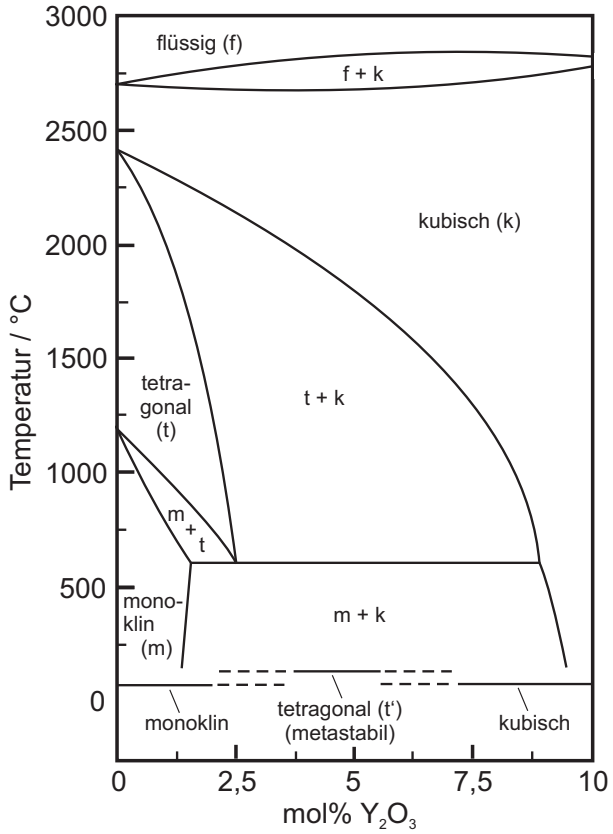

Abbildung 2.4: Phasendiagramm von Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid nach [Sco75].

eher flachen Poren verwandeln sich in rundere Poren. Beide Sintereffekte führen zu einer Änderung der mechanischen Eigenschaften.
Auch bei einer Temperatur von weniger als 1100 °C können bei längerer Beanspruchung Sintereffekte auftreten, die nur einen geringen Einfluss auf die Porosität haben, aber die Wärmeleitfähigkeit um bis zu 50 % erhöhen können [Gol09].
Durch die Sintereffekte glättet sich bei EB-PVD-Schichten zuerst die Oberfläche der einzelnen Stängel, bevor sich die Stängel durch das allgemeine Zusammensintern des Materials berühren [Lug04]. Die Langzeitstabilität dieser Schichten wird zum Großteil durch das Verhalten der darunter liegenden Schichten beeinflusst. Durch Deformation der Haftschicht neigen sich die Stängel lokal stärker zueinander, wodurch die Sinterung lokal verstärkt wird und an anderen Stellen sich größere Lücken zwischen den Stängeln bilden, die das Aussehen von Trockenrissen haben.

Physikalische Ergebnisse der Sintereffekte sind außerdem, dass die Mikrohärte und der E-Modul zunehmen, wodurch die Dehnungsresistenz der Schicht abnimmt. Durch Schließung von Mikrorissen und Verkleinerung des Oberflächen zu Volumenverhältnisses wird zudem die Wärmeleitfähigkeit signifikant erhöht und somit der thermische Schutz reduziert [Cer05]. Mit steigender Betriebstemperatur und -druck wächst auch der Beitrag der luftgefüllten Poren zur Wärmeleitung stark an [Gol09, Cer05]. Der Hauptanteil der Wärmeausbreitung wird durch Wärmeleitung geleistet. Für Temperaturen von 1200 °C und darüber kann der Anteil des Wärmeübertrags durch Strahlung aber stark zunehmen. Die Größe des Anteils hängt dabei von der Streuung im Material ab, die durch die Mikrostruktur beeinflusst wird.

Die thermische Leitfähigkeit nimmt durch die Sinterung zu. Bei thermischen Schutzschichten behindern die bei thermozyklischer Belastung entstehenden Risse die thermische Leitfähigkeit, so dass es hier durch die Sinterung erst zu einem Anstieg und dann durch die vermehrte Rissbildungen zu einem Abfall der thermischen Leitfähigkeit kommt [Cer11].

Maßgeblich für das Kriechverhalten der keramischen Schicht ist die Diffusion der Anionen und Kationen des Materials [Zhu98]. Die Kriechrate wird dabei von der Diffusionsgeschwindigkeit der langsamsten Komponente entlang des schnellsten Wegs bestimmt. Wird zusätzlich Druck auf die thermische Schutzschicht ausgeübt, so können die Kriech- und Sintereffekte auch schon bei niedrigeren Temperaturen auftreten.

Aufgrund dieses Verhalten bei hohen Temperaturen liegen die maximalen Einsatztemperaturen für thermische Schutzschichten aus YSZ bei etwa 1200 °C, da bei höhere Temperaturen die Phasenumwandlung und beschriebenen Sintereffekte begünstigt werden und einen negativen Einfluss auf die Eigenschaften und Wirkung der Schicht haben [Bra91, Tay92, Vas00].

2.3 Prüfverfahren für thermische Schutzschichten

Wie für alle Arten von Bauteilen, ist auch bei dem Einsatz von thermischen Schutzschichten die Abschätzung der Lebensdauer von großer Bedeutung. Um Wartungsintervalle und -methoden festzulegen, ist ein Verständnis der Schädigungsmechanismen nötig. Hierfür werden Proben thermischer Schutzschichten auf verschiedene Weise untersucht. Dies können Proben des gesamten Schichtsystems oder nur der Dämmschicht sein. Ein großes Augenmerk liegt dabei auf den physikalischen Eigenschaften wie der thermischen Leitfähigkeit oder dem E-Modul und deren Veränderung beim Einsatz der Materialien bei hohen Temperaturen, um etwas über deren Veränderung im Betrieb und die dahinter stehenden Mechanismen zu lernen. Bei diesen Untersuchungen werden die Proben meist einer isothermen oder zyklischen Auslagerung ausgesetzt und die Eigenschaften in Abhängigkeit von den Auslagerungsparametern bestimmt [Azz04, Cer05, Wan01, Lan01, Tan06, Guo04, Tho01]. Diese (zyklischen) Auslagerungen werden meist in Öfen durchgeführt, da sie kostengünstig sind und eine hohe Kontrolle über viele Parameter erlauben.

Für die Abschätzung der Lebensdauer von Schichtsystemen werden dagegen meist zyklische Testmethoden herangezogen, da diese eher den Beanspruchungen der realen Einsatzszenarien entsprechen. Zu diesen komplexeren Testmethoden gehören z.B. Thermomechanische-Ermüdungsversuche (TMF) [Cru97, Che11], Thermal Gradient Mechanical Fatigue-Tests (TGMF) [Ber10] oder Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit [Ley00].
Aufgrund der hohen Vergleichbarkeit mit realen Beanspruchungen sind für die Prüfung von thermischen Schutzschichtsystemen vor allem sogenannte Burner-Rig-Tests verbreitet [Tra03, Vas04, Raf06, Mil97]. Es gibt dabei keine einheitlichen Vorgaben für die Testparameter. Dies liegt daran, dass sich die Untersuchungen meist auf spezielle Aspekte der Schädigungen oder Anwendungsbereiche konzentrieren und die Testparameter entsprechend angepasst werden.
Das Grundprinzip aller Burner-Rig-Tests ist aber das gleiche. Die Proben werden durch einen Brenner erhitzt, wobei sehr hohe Heizraten erreicht werden. Durch eine Kühlung der Probenrückseite wird in einigen Fällen die Innenkühlung eines Bauteils simulieren, wodurch eine noch bessere Nachahmung der realen Bedingungen erreicht wird. Als Kühlmedium dient Druckluft, deren Zusammensetzung und Temperatur im Einzelfall für spezielle Tests geändert wird. Bei einigen Anlagen wird eine Druckluftkühlung dazu genutzt, um die Proben nach der Heizphase besonders schnell abkühlen zu können und den Einfluss des dadurch verursachten Thermoschock zu untersuchen.

Zur Temperaturmessung werden hauptsächlich Pyrometer und Thermoelemente eingesetzt. Mit den Pyrometern wird meist die Temperatur der Probenoberfläche, in einigen Fällen auch die der Probenrückseite, bestimmt. Die Thermoelemente werden dazu genutzt die Temperatur auf der Probenrückseite oder mit Hilfe von Bohrungen innerhalb der Probe zu messen.
Ein Foto eines Burner-Rig-Aufbaus ist in Abbildung 2.5 zu sehen [Vas08, Tra03]. Die Zyklusparameter sind sehr unterschiedlich und richten sich nach dem Forschungsziel. Sie reichen von einfachen Zyklen, mit Heizzeiten von 5 min und Kühlzeiten von 2 - 3 min [Tra03], bis hin zu komplizierten Zyklen mit verschiedenen Temperaturen und Haltezeiten, mit denen ein realer Betrieb simuliert werden soll [Raf06].

Neben diesem bei allen Burner-Rig-Tests vergleichbaren grundlegenden Aufbau, werden die Rigs verschieden ausgerüstet, um spezielle Eigenschaften der thermischen Schutzschicht zu untersuchen. So hängt die Wahl des Brenners und des verwendeten Brennstoffes von den gewünschten Temperaturen und späterem Einsatzgebiet der untersuchten Schichten ab. Für Test an Schutzschichten, die für den Einsatz in Triebwerken gedacht sind, wird meist Kerosin (Jet A1) oder Erdgas verwendet. Durch Zusatzstoffe im Brennstoff werden verschiedene zusätzliche Belastungen untersucht. Am häufigsten werden Salz, Wasser oder Staub zugesetzt, um den Einfluss von Korrosion und Erosion auf die Lebensdauer der Schichten zu untersuchen.
Eine Übersicht über verschiedene Aktivitäten und Ausstattungen von Burner-Rigs in Europa ist in [Vas08] zu finden.

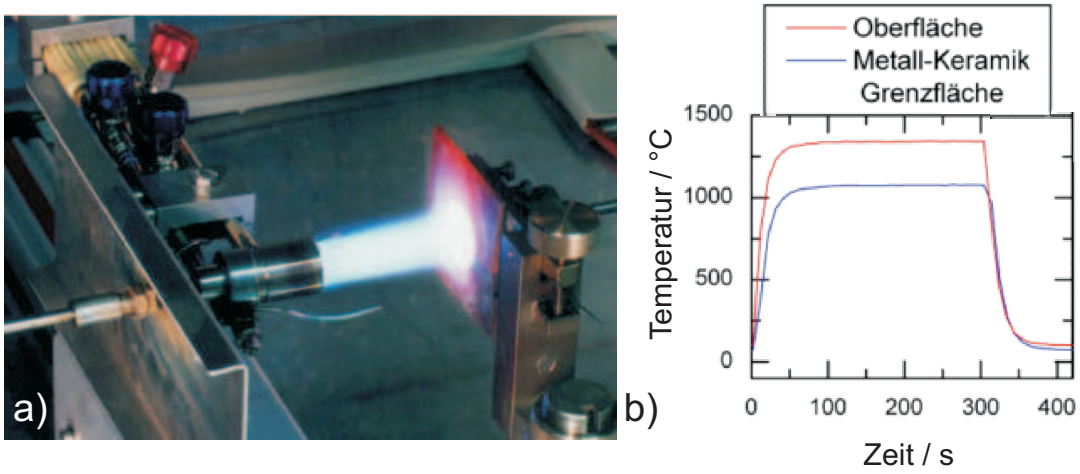

Abbildung 2.5: a) Foto eines Burner-Rig-Aufbaus zum zyklischen Test von thermischen Schutzschichten. b) Temperaturprofil an Oberfläche und Grenzschicht zwischen Dämmschicht und Haftschicht [Vas08, Tra03].

2.4 Schädigungsmechanismen von thermischen Schutzschichten

Während des Betriebs treten viele temperatur-, zeit- und zyklusabhängige Effekte in der thermischen Schutzschicht auf. Es ist allgemein anerkannt, dass das Versagen meist durch (lokale) Delamination erzeugt wird. Über die Gründe dafür wird zum Teil noch diskutiert und viele dieser Effekte sind noch nicht vollständig verstanden [Pan03]. Bei EB-PVD-Schichten sind Rückschlüsse auf den Versagensmechanismus aufgrund des klareren Verlaufs der Risse in den Schichten eindeutiger, als bei plasmagespritzten Schichten, bei denen die Risse aufgrund der rauen Grenzflächen durch alle Schichten laufen können und so eine genaue Interpretation der Versagensmechanismen

aus den Rissverläufen erschweren [Eva01]. Es können aber einige allgemeine Hauptgründe für das Versagen thermischer Schutzschichten genannt werden [Pad02, Eva01, Stö99]:

- Die Bildung einer Oxidschicht (TGO) durch Oxidation der metallischen Schichten,
- die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Schichten und
- die Änderung der Zusammensetzung, der Mikrostruktur und der Eigenschaften der einzelnen Schichten.

Die Oxidschicht (TGO) bildet sich durch Oxidation der Haftschicht. Die Geschwindigkeit des Wachstums der TGO-Schicht ist temperaturabhängig, wobei aufgrund der Geschwindigkeiten erst für Temperaturen oberhalb von 900 °C von einem Wachstum ausgegangen wird, das einen Einfluss auf das thermische Schutzschichtsystem hat [Bec08]. Durch die Zusammensetzung der Haftschicht soll erreicht werden, dass sich α-Aluminiumoxid (α-Al_2O_3) bildet, das wegen seiner geringen Sauerstoffdiffusivität als Oxidationsbarriere dient. Durch die Bildung des Aluminiumoxides kommt es zu einer Verarmung der Haftschicht an Aluminium [Pad02, Mum00, Lee89, Bus10, Stö99]. Besonders an lokalen Rauigkeitsmaxima der Haftschicht wird der Vorrat an Aluminium zur Bildung der TGO-Schicht sehr schnell aufgebraucht. Ein Nachschub durch Diffusion aus tiefer liegenden Bereichen der Haftschicht gestaltet sich schwierig, wodurch die Bildung anderer Oxide wie Cr_2O_3 oder Spinelle begünstigt wird [Bus10, Stö99]. Besonders die Bildung von Spinellen ist wegen der höheren Sprödigkeit im Vergleich zu Aluminiumoxid unerwünscht [Eva01]. Durch andere Oxide wird die Sauerstoffdiffusion erhöht und die strukturelle Integrität der Schicht verringert. Triebkraft des Dickenwachstums ist hauptsächlich die Diffusion der Anionen entlang der TGO-Korngrenzen [Eva01]. Wenn das Aluminiumoxid stabil ist, ist die Sauerstoffaktivität an der Grenzschicht so gering, dass sich keine anderen Oxide bilden können. Bei genügend hohem Anteil von Yttrium in der TGO-Schicht wird das Dickenwachstum der TGO-Schicht beschleunigt und durch Reaktion mit dem Aluminiumoxid kann sich Yttrium-Aluminium-Granat (YAG, $Y_3Al_5O_{12}$) bilden. Bei den Temperaturen, die das Wachstum einer Aluminiumoxidschicht ermöglichen, kommt es auch zum Kriechen der TGO-Schicht, weil dafür ebenfalls die Wanderung von Anionen und Kationen entlang der Korngrenzen mitverantwortlich ist.

Durch die Bildung der TGO-Schicht werden Spannungen im Schichtsystem hervorgerufen. Dies sind zum einen die Spannungen die sich durch die Bildung der Schicht ergeben und zum anderen die Spannungen, die sich bei thermischen Zyklen durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten einstellen [Pad02, Eva01]. Die Wachstumsspannungen sind dabei geringer als die bei Abkühlung durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten entstehende Spannungen.
Die Größe dieser (tangentialen) Spannungen wird durch die Höhe der Oberflächenrauigkeit der Haftschicht und der Art der sich bildenden Oxidschicht beeinflusst [Bus10]. Bei Anwesenheit verschiedener Oxide können sich sehr komplexe Spannungsverhältnisse ergeben. Die beim Wachstum in der TGO-Schicht entstehenden Druckspannungen parallel zur Grenzschicht führen dazu, dass sich die Schicht senkrecht zur Grenzschicht verlängert und verformt. Kleine Verformungen können dabei durch die Steifheit der Dämmschicht ausgeglichen werden. Zur Verformung der TGO-Schicht leistet auch die plastische Verformung der Haftschicht einen Beitrag. Übersteigen die Scherspannungen in der Haftschicht bei der Abkühlung die Dehngrenze, so bewegt sich das Material plastisch in Richtung der Rauigkeitsmaxima der Schicht, wodurch deren Amplitude wächst [Eva01]. Diese Verformung tritt besonders bei hohen zyklischen Beanspruchungen auf und wird im Englischen als „Ratcheting“ oder „Rumbling“ bezeichnet, deren Ursachen aber noch nicht gänzlich verstanden sind [He00, Eva01, Pan03].
Diese Art der Verformung setzt aber mindestens zwei Schichten mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten voraus [He00]. Bei thermozyklischer Beanspruchung entstehen durch die Unebenheiten der Schichtgrenzen Scherspannungen, die die Fließgrenze des Materials übersteigen können.

Durch die Plastizität des Substrats vergrößert sich dann die Amplitude der Unebenheiten. Dabei kommt es zur Materialverschiebung in jedem Zyklus. Die Verformung findet in der Haftschicht statt und bewirkt durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Schichten Spannungen in den darüber befindlichen Schichten. Die Verformung wird durch das Fließen der Haftschicht ermöglicht, aber ohne zusätzliche Effekte würde sie durch plastische Verformung mit zunehmender Zyklenzahl nachlassen [He00]. Einer dieser Effekte hierfür ist die immer wieder neu auftretende Spannung durch das Wachstum der TGO-Schicht bei hohen Temperaturen. Durch Kriechen der TGO-Schicht kann ein Teil der Spannungen abgebaut werden und so der Verformung entgegen wirken. Für die Verformung ist aber eine kritische Ausgangsrauigkeit der Haftschicht und Spannungen durch das Wachstum der TGO-Schicht nötig [Eva01]. Sind diese Bedingungen erfüllt und ist eine Ausgangsrauigkeit wie bei APS-Schutzschichten vorhanden, wird diese dadurch weiter erhöht. Bei ebenen Oberflächen, wie bei PVD-Schutzschichten, führt die Verformung zu einem Eindringen der TGO-Schicht in die Haftschicht und der Bildung einer Rauigkeit.

Durch Kriechen der Haftschicht ist das Schichtsystem bei hohen Temperaturen spannungsfrei [Stö99]. Bei der Abkühlung reduzieren sich durch die unterschiedliche Ausdehnung die Kompressionsspannungen senkrecht zu den Grenzschichten. Wenn beim Abkühlen die Haftschicht nicht mehr Kriechen kann, entstehen wegen der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten Druckspannungen in der Dämmschicht und Zugspannungen in der Haftschicht, die bei Raumtemperatur ihr Maximum besitzen. Besonders an den Rauigkeitsmaxima der Grenzschicht bilden sich dadurch Spannungsspitzen. Die Spannungen sind größer je höher die Rauigkeit der Grenzschicht ist und nehmen bei Abkühlung noch weiter zu [Bus10]. Die Energie in der TGO-Schicht skaliert dabei linear mit der Schichtdicke und quadratisch mit der Belastung der TGO-Schicht.

Eine wichtige Rolle für die Entstehung von Rissen spielen Fehlstellen, da sich an ihnen Spannungen bilden und umverteilt werden. Fehlstellen können dabei Verunreinigungen, aber auch Dickenunterschiede der TGO-Schicht und Rauigkeitsmaxima und -minima an den Grenzschichten sein [Eva01, Stö99]. Bei isothermer Belastung können die Spannungen durch das Wachstum der TGO-Schicht in der Umgebung von Defekten beträchtlich werden. Bei zyklischer Belastung wird die Rauigkeit vergrößert und es entstehen Spannungen in der darüber liegenden Dämmschicht. In beiden Fällen verursachen die Spannungen großflächige Ausbeulungen (engl. Buckling) der Schutzschicht, wodurch es zum Versagen der Schicht kommt. Wenn keine Rauigkeit vorliegen, können lokale Dickenunterschiede der TGO-Schicht deren Rolle übernehmen [Eva01]. Sie bilden sich an Stellen, wo eine hohe Sauerstoffdiffusivität durch die TGO-Schicht herrscht, d.h. sie aus anderen Oxiden besteht. In beiden Fällen bilden sich durch die Spannungen Mikrorisse an Fehlstellen in oder nahe der TGO-Schicht. Besonders in der Nähe der lokalen Rauigkeitsextrema der Haftschicht-TGO-Grenzschicht, da dort die Spannungen am größten sind. Die Spannungen sind senkrecht zur Oberfläche gerichtet und begünstigen dadurch die Entstehung von Delaminationsrissen. In welcher Schicht die Delaminationsrisse bilden, hängt von der Art der thermischen Belastung ab, worauf weiter unten noch genauer eingegangen wird.
Durch anhaltendes Wachstum der TGO-Schicht kommt es zur Bildung und Vergrößerung von Mikrorissen [Eva01, Tru08, Bec08]. Wenn die TGO-Schicht eine kritische Dicke erreicht hat, so kommt es zu einer Vereinigung der Mikrorisse zu Makrorissen. Die kritische Dicke der TGO-Schicht hängt von der Rauigkeit der Haftschicht bzw. TGO-Schicht ab und beträgt etwa 1/4 der Rauigkeitsamplitude [Bec08]. Erreichen die Makrorisse Ausdehnungen von einigen Millimetern, so dass nicht mehr genug Verbindungen zwischen den Schichten bestehen, kommt es zu lokalen oder großflächigen Delaminationen und einem Versagen der thermischen Schutzschicht.
Risse, die sich senkrecht zur Oberfläche ausbreiten, sind zum Teil erwünscht, da hierdurch die Dehnungstoleranz der Schicht erhöht wird [Wes02, Sch98]. Diese Risse folgen meist existierenden

Rissen in den lamellenähnlichen Partikeln und werden häufig von Rissen zwischen den Partikeln abgelenkt. Das umgekehrte Verhalten gilt für Delaminationsrisse [Wes02]. Ein verbesserte Schutz gegen Delamination ergebe sich daher, wenn es zu einem Vermehrten Ablenken der Delaminationsrisse durch Risse in Partikeln kommt oder durch eine höhere Haftung der Partikel untereinander weniger Risse zwischen den Partikeln vorkommen, die einen Weg für die Delaminationsrisse bieten.

Welche Effekte darüber hinaus einen Einfluss auf die Lebensdauer haben und welche Schädigungen dabei dominieren, hängt von der Zusammensetzung und Herstellung der Schichten, den Umweltbedingungen und den Betriebsbedingungen ab. Für den Einsatz thermischer Schutzschichten gibt es zwei Einsatzszenarien [Eva01, Tru08]:

- Der Einsatz in stationären Gasturbinen, bei dem die Schichten langen Haltezeiten bei hohen Temperaturen, aber niedrigen zyklischen Belastungen ausgesetzt sind. Die Zyklenfrequenz einer stationären Gasturbine kann dabei von einem Zyklus pro Monat bis zu einem Zyklus pro Jahr reichen [Nel97]. Die Rissbildung wird hierbei hauptsächlich durch die Spannung verursacht, die aus dem Wachstum der TGO-Schicht resultieren. Allerdings ist für das eigentliche Versagen eine Abkühlung auf Raumtemperatur, d.h. eine minimale zyklische Beanspruchung nötig [Eva01]. Bei diesen thermischen Belastungen mit Haltezeiten bei hohen Temperaturen findet die endgültige Delamination meist in der TGO-Schicht statt. Durch das Wachstum der TGO-Schicht an Unebenheiten der Schicht, kann die Volumenzunahme nicht gänzlich durch Materialverschiebungen ausgeglichen werden. Die resultierende Ausdehnung erzeugt tangentiale Spannungen in der Dämmschicht. Beim Abkühlen gehen die Druckspannungen senkrecht zur Schichtgrenze zurück und können sich bei vorangegangenem ausreichendem Kriechen der Haftschicht in Zugspannungen umkehren, wodurch Delaminationsrisse verursacht werden können. Die Wachstumsspannungen bestimmen die anfänglichen Risse, aber erst durch die Spannungen bei der Abkühlung werden Spannungen induziert, die zu einer Delamination in der TGO-Schicht führen. Bei zyklischen Versuchen mit langen Haltezeiten bei hohen Temperaturen gibt es bei geringer TGO-Dicke Spannungen senkrecht zur Oberfläche über das ganze Schichtsystem, mit Spannungsspitzen oberhalb der Rauigkeitsmaxima der Haftschicht. Mit zunehmender TGO-Schichtdicke vergrößern sich die Bereiche mit den Spannungsspitzen, bis sie sich über die Rauigkeitsminima hinweg verbinden und den Weg für Delaminationsrisse bilden [Bec08]. Durch lange Haltezeiten bzw. isotherme Auslagerung wächst die TGO-Schicht so weit, dass die erzeugten Spannungen Risswachstum in den Rauigkeitsminima fördern und die Risse so in der Dämmschicht und der TGO wachsen können [Tru08].
- Belastungen wie in Flugzeugtriebwerken, wo eine hohe zyklische Belastung herrscht, aber die Zeit bei maximaler Leistung eher gering ist. Schädigungen werden hierbei durch zyklische Effekte wie die Spannungen durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten und Deformation der Schichten verursacht, wobei hauptsächlich die Verformung des Dämmschicht-TGO-Haftschicht-Grenzbereichs die für die Delamination nötigen Spannungen hervorruft [Eva01]. Die Wachstumsspannungen sind aber Triebkraft für die anhaltende Verformung, d.h. die Erhöhung der vorhandenen Rauigkeit [He00]. Je höher die zyklische Belastung, desto mehr wandert die Lage der Delaminationsrisse aus der TGO-Schicht in die Dämmschicht; bleibt aber in der Nähe der Dämmschicht-TGO-Grenzschicht [Tru08]. Nach der Delamination verbleiben Reste der hellen Dämmschicht auf dem Bauteil bzw. der Probe (Substratseite) zurück, zwischen denen dunkle Bereiche der TGO bzw. Haftschicht sichtbar sind. Diese Art der Delamination, wird daher auch als „Weißes Versagen“ (engl. „White Failure“) bezeichnet [Bos97, Stö99].

Andere wichtige Schädigungsmechanismen, die auftreten können, sind Erosion, Einschlag von Fremdkörpern und Sulfidation. Durch Partikeleinschlag wird die Dämmschicht komprimiert oder zum Teil beschädigt. Die Dicke der Dämmschicht verringert sich, wodurch die Temperatur des darunter liegenden Materials ansteigt, was wiederum die Oxidation der Haftschicht beschleunigt [Stö99]. Durch Diffusion von Nickel aus dem Substrat in die Haftschicht kommt es zu einer Verarmung des Substrats an Nickel, wodurch die Festigkeit des Substrats durch die Abnahme von γ'-Partikeln reduziert wird [Stö99].
Besonders bei Flugzeugtriebwerken können Calcium-Magnesium-Aluminium-Silikate (CMAS), die sich in Sand oder Vulkanasche befinden, die Beschichtungen und Bauteile schädigen [Krä06,Lev11]. Die Materialien schmelzen bei den Betriebstemperaturen und können im flüssigen Zustand in Risse eindringen und diese ausfüllen. Erstarrt das Material, wird durch das Ausfüllen der Risse die Dehnungsresistenz der Schicht reduziert. Dies ist besonders bei thermischen Schutzschichten der Fall, die mit dem PVD-Verfahren hergestellt wurden. Die flüssigen Silikate dringen sehr gut in die Zwischenräume der Stängelstruktur ein. Außerdem kommt es zu thermochemischen Reaktionen zwischen den Silikaten und dem Schichtmaterial, was besonders an der Oberfläche zu einer Verarmung an Yttrium führt [Shi11]. Durch den Mangel an Yttrium kommt es in diesen Bereichen bei der Abkühlung zu einer vermehrten Umwandlung der t'-Phase in die monokline Phase.

2.5 Verfahren der Schädigungsdetektion

Bei der Untersuchung von Materialien und Bauteilen besteht ein großes Interesse am Einsatz zerstörungsfreier Prüfmethoden, die es ermöglichen eine Aussage über den Zustand des Bauteils zu treffen, ohne es zu beschädigen oder zu zerstören. Dies hat den Vorteil, dass ein Bauteil nach der Prüfung weiter genutzt oder sogar während des laufenden Betriebs untersucht werden kann.
Es gibt verschiedene Gebiete der zerstörungsfreien Prüfung, von denen für diese Arbeit die Thermografie und die Schallemission von Interesse sind, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

2.5.1 Thermografie

Bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunkts gibt jedes Objekt Wärmestrahlung entsprechend des Stefan-Boltzmann-Gesetzes ab [Hun09]. Die Thermografie beruht auf der qualitativen und quantitativen, ortsaufgelösten Erfassung dieser Wärmestrahlung eines Objekts. Die Temperaturen der untersuchten Objekte liegen meist im Bereich zwischen Raumtemperatur und einigen hundert Grad Celsius, so dass die Wärmestrahlung im infraroten Spektralbereich liegt. Als Detektoren werden Wärmebildkameras oder Infrarotkameras benutzt. Da es sich bei der Thermografie um ein berührungsloses und schnelles Messverfahren handelt, kann dieses Verfahren bei in-situ Untersuchungen eingesetzt werden, während sich die Eigenschaften des Objekts ändern. Zudem lassen sich mit der Thermografie große Proben in einer Messung sehr schnell und einfach begutachten [Alm94].
Um die Techniken genauer zu spezifizieren, kann zwischen aktiver und passiver Thermografie unterschieden werden. Bei der passiven Thermografie wird ausgenutzt, dass jeder Körper oberhalb des absoluten Nullpunkts von sich aus Wärmestrahlung abgibt. Durch Inhomogenitäten im untersuchten Objekt ergeben sich unterschiedliche Wärmeströme im Inneren, die sich in einem inhomogenen Temperaturprofil an der Oberfläche widerspiegeln. Auf diese Weise können z.B. schlecht isolierte Bereiche an Gebäuden aufgespürt werden [Sch00].
Bei der aktiven Thermografie wird der Probe dagegen gezielt Wärme zugeführt. Die Probe wird

durch optische oder infrarote Quellen wie (Blitz)Lampen oder Laser erwärmt oder die Wärme wird direkt in der Probe durch Induktion, Strom, Ultraschall oder ähnliches erzeugt. In allen Fällen wird die von der Probe abgestrahlte Wärmeenergie erfasst, die durch Schädigungen in der Probe beeinflusst wird. Defekte in der Probe führen zu einer Störung in der Wärmeleitung bzw. Temperaturverteilung in der Probe. Ablösungen und Hohlstellen in der Probe stellen ein Hindernis oder eine Barriere für den Wärmetransport im Bauteil da. Hierdurch kann es zu einem Wärmestau und somit zu einer Temperaturerhöhung im Vergleich zu einem ungeschädigten Bereich kommen. Weil eine Störung des Wärmetransports Auswirkungen auf die Temperaturverteilung der gesamten Probe hat, lassen sich auch Defekte im Inneren der Probe nachweisen, da sich die durch den Defekt hervorgerufene Veränderung auf die Temperaturverteilung an der Oberfläche auswirkt. Dieser Unterschied zwischen einem defekten und defektfreien Bereich lässt sich durch die Unterschiede in der Wärmestrahlung detektieren. Durch Unterschiede in der Zeitabhängigkeit der Oberflächenabkühlung nach der Erwärmung kann auf die Tiefe und Dimension des Defekts geschlossen werden [Hun09].
Die Länge und Art der Anregung hängt unter anderem von der Wärmeleitfähigkeit des untersuchten Materials ab und wie tief unter der Oberfläche Defekte vermutet werden. Je geringer die Wärmeleitfähigkeit und je tiefer die Defekte unter der Oberfläche liegen, desto länger muss die Anregungszeit oder desto höher muss die Anregungsenergie bei einer Anregung von außen sein [Hun09].
Beim Einbringen von Wärme mit optischen Methoden kann die Messung durch unterschiedliche optische Eigenschaften der Oberfläche beeinflusst werden. Lokale Inhomogenitäten in der Oberflächenbeschaffenheit, Absorptions- und Emissionseigenschaften haben einen Einfluss auf die eingebrachte Wärmemenge und die detektierbare Wärmestrahlung [Hun09].
Da das Detektionsprinzip auf der Wärmeleitung beruht, gibt es eine minimale Defektgröße, die detektiert wird. Diese hängt vom Verhältnis der Defektbreite zu -tiefe und dem Unterschied zwischen der Wärmeleitung des Materials und des Defekts ab [Alm93, Alm94]. Als einfache Regel gilt, dass sich Defekte erkennen lassen, wenn das Verhältnis von Defektgröße zu -tiefe größer als eins ist [Arn04].

Bei der Impuls-Thermografie (IT) wird mit einer Quelle (Blitzlampe, Laser, Induktion, etc.) ein kurzer Wärmeimpuls in ein Objekt eingebracht und die zeitliche Entwicklung der Wärmeausbreitung beobachtet. Die Wärmequelle sollte eine möglichst große, homogen verteilte Wärmestromdichte besitzen und die Wärmeenergie in möglichst kurzer Zeit einbringen [Arn04]. Defekte zeigen sich durch Temperaturdifferenzen zwischen den defekten und defektfreien Bereichen der Probe. Hierfür ist aber eine gewisse Vorkenntnis über den Ort einer möglichen Schädigung nötig. Die Impuls-Thermografie wird auch schon zur zerstörungsfreien Prüfung von beschichteten Turbinenblättern eingesetzt [Mar07].

Bei der modulierten oder Lock-In Thermografie (LT) wird die Probe periodisch erwärmt [Bus92, Mal96]. Meist wird hierfür eine sinusförmige Anregung gewählt. Bei der Erwärmung einer Probe entstehen gedämpfte und dispersive Wellen nahe der Oberfläche, die als „thermische Wellen“ (eng. *thermal waves*) bezeichnet werden [Mal02]. Bei einer periodischen Anregung ergibt sich die Temperatur in einer bestimmten Tiefe ebenfalls durch eine periodische Funktion. Die Phase Φ zur Anregung ergibt sich durch die Tiefe z und die thermische Wärmediffusionslänge μ des Materials, die von Anregungsfrequenz ω und Temperaturleitfähigkeit a abhängt:

$$\Phi(z) = \frac{z}{\mu(\omega, a)} \quad . \tag{2.1}$$

Nach einiger Zeit hat sich ein stationärer Zustand eingestellt, bei dem sich eine sinusförmige Reaktion der detektierten Messwerte auf die Anregung ergibt. Die Amplitude und Phase der Reaktion hängt dabei von der Anregungsfrequenz ab. Die Störungen der Wärmeausbreitung in der Probe

durch Defekte führen zu einer Veränderung der Phase. Durch Änderung der Anregungsfrequenz kann die Detektion für verschiedene Tiefen verbessert werden, wobei eine höhere Frequenz eine bessere Detektion von Defekten an der Oberfläche bedeutet.

Die Puls-Phasen-Thermografie (PPT) vereint die Impuls-Thermografie und die Lock-In Thermografie und ist ebenfalls ein Verfahren der aktiven Thermografie [Mal96, Mal02]. Bei der Lock-In Thermografie wird die Reaktion der Probe auf eine Anregungsfrequenz untersucht, während bei der Impuls-Thermografie die Reaktion auf eine Vielzahl von Anregungsfrequenzen, aus denen sich der Anregungspuls zusammensetzt, untersucht wird.
Die PPT hat gegenüber der IT und der LT die Vorteile einer größeren Detektionstiefe, höheren Unempfindlichkeit gegenüber den optischen Eigenschaften der Probenoberfläche, besseren Defektauflösung, besseren Messungen von Materialien mit hohen thermischen Leitfähigkeiten und dass keine Vorkenntnisse über mögliche Lagen von Defekten vorhanden sein müssen.
Bei der IT müssen für die Berechnung des thermischen Kontrasts Kenntnisse über die Lage von ungeschädigten und geschädigten Bereichen der Probe vorhanden sein, um diese miteinander vergleichen zu können. Dieses Vorwissen ist für die PPT nicht nötig.
Der Versuchsablauf entspricht dem der Impuls-Thermografie, d.h. die Probe wird mit einem kurzen Anregungsimpuls erwärmt und die zeitliche Entwicklung der Oberflächentemperatur mit einem Infrarot-Detektor aufgezeichnet. Auf die zeitliche Entwicklung $f(x,y,t)$ jedes einzelnen Pixels des Detektors mit der Koordinate (x,y) bestehend aus N Bildern wird eine diskrete Fast-Fourier-Transformation (FFT) angewendet, um die Daten in den Frequenzbereich zu transformieren und in spektrale Komponenten zu zerlegen [Mal96].

$$\begin{aligned} F(x,y,\omega) &= \frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1} f(x,y,t)\cdot e^{\frac{-2\pi i\omega t}{N}} \\ &= \mathrm{Re}(x,y,\omega) + i\cdot \mathrm{Im}(x,y,\omega) \end{aligned} \tag{2.2}$$

Die Frequenzauflösung $\Delta\omega$ ergibt sich durch die Länge der Beobachtungszeit t_b durch $\Delta\omega = t_b^{-1}$. Für jede der Frequenzen, in die die Folge aufgeteilt wurde, und für jedes Pixel ergibt sich aus Real- und Imaginärteil die Amplitude A und Phase Φ durch

$$\begin{aligned} \Phi(x,y,\omega) &= \tan^{-1}\left(\frac{\mathrm{Im}(x,y,\omega)}{\mathrm{Re}(x,y,\omega)}\right) \\ A(x,y,\omega) &= \sqrt{\mathrm{Re}(x,y,\omega)^2 + \mathrm{Im}(x,y,\omega)^2} \end{aligned} \tag{2.3}$$

deren Werte jeweils als 2D-Bilder dargestellt werden können. Die Phasenbilder bilden die zeitliche Verschiebung zwischen der Anregung mit einer Frequenz zur detektierten Reaktion der Probe für diesen ab. Da jedes Phasenbild nur für eine bestimmte Frequenz und damit eine bestimmte Tiefe der Probe steht, kann sich eine bessere Darstellung von Defekten durch den Vergleich des maximalen Wertes der Phase Φ_{max} für jedes Pixel ergeben.

Durch die frequenzabhängige Darstellung des Amplituden- und Phasenanteils lassen sich Aussagen über mögliche Schädigungen treffen, ohne dass Vorkenntnis über den Ort einer möglichen Schädigung vorhanden sein muss [Arn04]. Besonders der Phasenanteil liefert zusätzliche Informationen über den inneren Zustand des Objekts, da sich die verzögerte Wärmeausbreitung in einem geschädigten Bereich gegenüber einem ungeschädigten Bereich durch eine Phasenverschiebung erkennen lässt. Über die Wahl der Frequenz lässt sich zudem eine Aussage über die Tiefe der Schädigung treffen. Je höher die Frequenz, desto näher befinden sich die detektierten Störungen unter der Oberfläche. Zudem ist der Einfluss von Oberflächeneffekten reduziert, wie einer inhomogenen Emissivität der Probenoberfläche oder einer inhomogenen Erwärmung der Probe.

2.5.2 Schallemission

Die Analyse von Schallemissionen ist ein weit verbreitetes Instrument der zerstörungsfreien Prüfung und wird zur Überwachung von Bauteilen und Bauwerken, zur Prozesskontrolle und -überwachung oder zur Materialcharakterisierung und für Materialtests eingesetzt [Sch05, Rob03, Yan08, Ma01a]. Während des Betriebs oder im Experiment kommt es durch chemische, thermische oder mechanische Ursachen zu einer Gefügeänderung im Material. Beispiele hierfür sind Rissbildungen, Phasenänderungen oder Versetzungsbewegungen [Wev97]. Die bei der Mikrostrukturänderung freiwerdende Energie breitet sich in Form von elastischen Wellen im Material aus. Dieser Schall wird als Körperschall bezeichnet und kann mit Sensoren detektiert werden [Cre67]. Ist die Energie groß genug, sind diese Wellen auch akustisch wahrnehmbar. Der Vorteil der Schallemissionsanalyse ist, dass die gesamte Entwicklung der Schädigung zeitgleich verfolgt werden kann [Wev97].
Im Gegensatz zu Fluiden können in einem Festkörper neben Normalspannungen auch Schubspannungen auftreten, so dass sich in elastischen Festkörpern longitudinale und transversale Schallwellen ausbreiten können [Cre67]. Bei Bauteilen kann es durch die endliche Ausdehnung zu einer Überlagerung dieser beiden Wellentypen kommen, so dass weitere Arten von Wellen wie Biegewellen, Torosionswellen oder Oberflächenwellen entstehen können. Diese Wellenarten unterliegen der Dispersion, d.h. ihre Schallgeschwindigkeit ist frequenzabhängig.

Bei den Schallsignalen kann zwischen zwei Arten unterschieden werden: kontinuierliche Signale und „Burst"-Signale [Scr87]. Kontinuierliche Signale sind Überlagerungen mehrerer Ereignisse mit geringer Energie, deren Amplitude mit der mechanischen Belastung steigt. Diese Art von Signalen wird z.B. durch die Bewegung von Versetzungen oder Reibung erzeugt. Burst-Signale rühren dagegen von einzelnen Ereignissen her und haben eine viel höhere Energie und Amplitude. Besonders Rissbildungen und -ausbreitungen sind die Quellen solcher Signale.
Zur Charakterisierung der aufgezeichneten Schallsignale werden mehrere Parameter herangezogen. Für ein besseres Verständnis der Terminologie [DIN09] sind die Begriffe an einem schematischen Signal in Abbildung 2.6 gezeigt.
Die **Maximalamplitude** ist der Absolutwert der maximalen Amplitude des Signals (in positiver oder negativer Richtung). Die Signale der Schallsensoren werden als Spannung in Volt aufgezeichnet. Daher wird die Amplitude ebenfalls meist in Volt angegeben oder alternativ in dB_{AE}. Diese Angabe bezieht sich auf das Messsignal vor der (wenn vorhandenen) Verstärkung. Die Amplitude in dB_{AE} errechnet sich mit der Signalstärke vor der Verstärkung U_{vv} durch [DIN09]

$$dB_{AE} = 20 \cdot \log_{10}\left(\frac{U_{vv}}{1\,\mu V}\right) \quad . \tag{2.4}$$

Die **Anstiegszeit** ist der Zeitraum von der Ankunftszeit des Signals t_T bis zum Erreichen der Maximalamplitude. Nach der Wahl eines festen Schwellenwertes kann durch den letzten Zeitpunkt t_E, bei dem das Signal diesen Wert unterschreitet, die **Signaldauer** bestimmt werden. Dieser Zeitraum wird auch für die Berechnung der Energie herangezogen. Hierzu wird über die Signaldauer das Integral des Amplituden-Quadrats gebildet:

$$E_{AE} = \int_{t_T}^{t_E} A^2 dt \tag{2.5}$$

Werden mehrere Sensoren zur Aufzeichnung von Schallereignissen eingesetzt, um z.B. die Schadensquelle zu orten, wird nur das Signal des Sensors ausgewertet, der zuerst das Signal detektiert

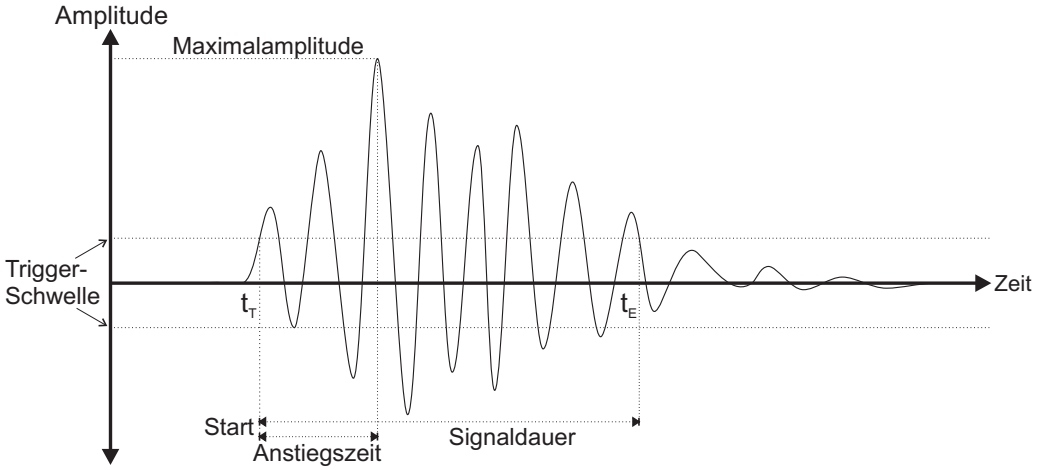

Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines Schallsignals mit den Parametern, die zur Charakterisierung herangezogen werden.

hat („First-Hit-Signal"). Anhand der Parameter lassen sich Rückschlüsse auf die Vorgänge im Material schließen. In [Ma01a] wird für thermische Schutzschichten berichtet, dass es z.B. einen Zusammenhang zwischen der Anstiegszeit der Signale und dem Bereich und Materialart, in der sie stattfinden, gibt. Signale mit einer kurzen Anstiegszeit von weniger als vier Mikrosekunden stammen von lokalen Rissen in der spröden keramischen Schicht. Signale mit langer Anstiegszeit werden eher durch das Verrutschen der lamellenähnlichen Partikel oder der Haftschicht-Dämmschicht-Grenzschicht hervorgerufen.
Allgemein ist in den meisten Fällen besonders die Korrelation zwischen kumulierter Ereignisanzahl bzw. Energie und Zeit von Interesse. Anhand dieser Kurven lässt sich sehr gut das Einsetzen von Schädigungen und deren Fortschreiten erkennen und dadurch Aussagen über den möglichen Grad der Schädigung treffen [Ma01a, Yan08, Ren07, Kuc00, Sch03].
Ab einer gewissen thermischen oder mechanischen Belastung des Materials treten Schädigungen auf, die einen langsamen Anstieg der kumulierten Werte bewirken. Die Höhe der Steigung richtet sich nach der Größe und Anzahl der auftretenden Schädigungen. Vor dem Versagen der Probe tritt dabei meist ein besonders großer, teilweise sprunghafter Anstieg der Werte auf.
Bei thermischen Schutzschichten hängt die Anzahl der Ereignisse bei einer zyklischen Auslagerung vom Temperaturbereich ab [Ber83] und auch bei der Abkühlung nach einer isothermen Auslagerung treten Ereignisse in bestimmten Temperaturbereichen auf, was die Vermutung nahe legt, dass es sich jeweils um spezielle Schädigungsarten handelt [Ber84]. In [Kon89] zeigte sich, dass bei Thermoschock-Experimenten mit YSZ in Öl Ereignisse mit einer kleinen Amplitude und Energie durch Mikrorissbildung in Bereichen mit Glasphase hervorgerufen werden, während stärkere Ereignisse eher durch Rissausbreitung in der kristallinen Phase verursacht werden.

Neben den Informationen, die sich durch die aus den Signalen ermittelten Werte ergeben, wird auch versucht, aus den Signalen selbst Rückschlüsse auf die Vorgänge in der Probe und die Art der Schädigung zu schließen. Besonders bei Verbundmaterialien [Wev97], aber auch bei Bauteilen [Seo05], kann aus den unterschiedlichen Charakteristika der Signale auf unterschiedliche Schädigungsarten geschlossen werden. Bei größeren Strukturen sollten die Sensoren dabei nicht in zu großer Entfernung von der Quelle angebracht werden [Scr87]. Dadurch sind die meisten Wellen, die von den Sensoren detektiert werden, Oberflächen (Rayleigh-Wellen) oder Plattenwellen (Lamb-Wellen). Diese werden am wenigsten gedämpft und dominieren deshalb. Sobald sich diese Wellen gebildet

haben, ist es aber schwer, auf die ursprüngliche Wellenform zu schließen.
Auch bei Experimenten mit thermischen Schutzschichten werden die Signale auf mögliche Informationen über die Schädigungen hin analysiert. So wird versucht, durch Simulation der Wellenform durch Faltung der Quellfunktion mit der Green´s Funktion zweiter Ordnung zwischen verschiedenen Schädigungen zu unterscheiden [Ma01a, Ma01b]. In diesen Fällen wird auch eine Ortung der Schädigung durch die unterschiedlichen Ankunftszeiten der Schallwellen umgesetzt.
In anderen Fällen werden die Schallsignale mit Wavelet-Transformation und Standard-Techniken analysiert, um Informationen über die Art der Schädigung zu erhalten [Yan08].

Ein weiteres Mittel zur Analyse transienter Signale ist das im Englischen als Short-Time-Fourier-Transformation (STFT) bezeichnete Verfahren, bei der das Zeit-Frequenz-Spektrums eines Signals berechnet wird [Ori08]. Dabei erhält man Informationen darüber, welche Frequenzanteile im Signal auftreten und besonders wann diese Anteile detektiert werden. Durch die Information über den zeitlichen Anteil der Frequenzen, können mit der STFT auch nicht stationäre Signale analysiert werden.
In diesem Fall wurde die diskrete STFT verwendet, bei der das Signal s mit Hilfe einer Fensterfunktion w in überlappende Abschnitte aufgeteilt wird. Frequenz und Zeit werden dabei in diskrete Größen quantifiziert. Für jeden der Abschnitte wird eine Fourier-Transformation durchgeführt, die sich durch

$$S(m,\omega) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} s(n)\, w(n - mK)\, e^{-i\omega n} \tag{2.6}$$

ergibt. m ist dabei die Mitte des Abschnitts und K der Abstand zwischen den Mitten zweier benachbarter Abschnitte. Die Wahl der Fensterbreite beeinflusst die Genauigkeit der Ergebnisse, wobei die Zeit- und Frequenzauflösung nicht gleichzeitig maximiert werden können, da sie der Heisenberg´schen Unschärferelation unterliegen.

Ortung durch Schallsignale
Durch den Einsatz mehrerer Sensoren ergibt sich die Möglichkeit, den Ursprungsort des Schallsignals zu ermitteln. Das Prinzip der Ortung aus den Laufzeiten von Signalen von Sendern, deren Position bekannt ist, ist altbekannt und wird in vielen Bereichen angewendet. Das bekannteste Beispiel dafür dürfte das Global Positioning System, kurz GPS, sein [Zog09].
In der zerstörungsfreien Prüfung wird die Ortung von Schallquellen dazu genutzt, die Entstehung von Schädigungen und deren Fortschritt zu orten. Dadurch kann ein möglicher Defekt lokalisiert und genauer untersucht werden, bevor Schäden am Bauteil entstehen [Kap09].
Die Ortung beruht auf der Berechnung der Laufwege detektierter Schallwellen mit Hilfe der Laufzeit und Geschwindigkeit der Wellen. In vielen Fällen sind die absoluten Laufzeiten der Schallwellen von der Quelle zum Empfänger unbekannt und es werden nur die Ankunftszeiten der Wellen, bzw. deren Differenzen detektiert. In diesem Fall muss die Positionsbestimmung durch die Laufzeitdifferenzen der Schallwellen erfolgen.
In der Literatur gibt es viele Beispiele, wie die Quelle eines Signals durch mehrere Sensoren oder die Position eines Empfängers mit mehreren Sendersignalen bestimmt wird [Fan90, Sch04, Ho93, Buc02]. Die mathematischen Grundlagen der Ortung beruhen dabei auf dem Prinzip der Lateration, bei dem die Position der Quelle bzw. des Empfängers durch die gradlinige Laufstrecken der Signale bestimmt wird. Für die eindeutige Ortung einer Quelle in drei Dimensionen sind dabei mindestens vier Signale nötig. Bei den durchgeführten Experimenten ist eine zweidimensionale Ortung ausreichend, weswegen nur drei Sensoren nötig wären. Die Betrachtung der theoretischen Grundlagen wird daher auch auf die zweidimensionale Ortung beschränkt. Durch den Einsatz von mehr Sensoren kann aber versucht werden, die Qualität der Ortung durch eine Minimierung des Fehlers zu verbessern.

Sind die absoluten Laufzeiten t_i für jedes Signal i bekannt, so lässt sich die Position der Quelle über einfache Anwendung des Satz des Pythagoras nach Gleichung

$$(X - X_i)^2 + (Y - Y_i)^2 = (t_i \cdot c)^2 \tag{2.7}$$

mit Hilfe der Position des Sensors (X_i, Y_i) und der Schallgeschwindigkeit c berechnen. Für den Fall dass nur die Laufzeitdifferenzen Δt_i bekannt sind, lässt sich dieser Ansatz durch den Einsatz einer Hilfsgröße R ebenfalls verwenden, die für den zuerst getroffenen Sensoren mit $\Delta t = 0$ den absoluten Abstand zwischen Schallquelle und Sensor angibt. Damit ändert sich Gleichung 2.7 zu

$$(X - X_i)^2 + (Y - Y_i)^2 = (R + \Delta t_i \cdot c)^2 \quad . \tag{2.8}$$

Die gesuchte Position der Quelle ergibt sich dann durch den Schnittpunkt von Kreisen mit dem Durchmesser $R + \Delta t_i \cdot c$, was schematisch in Abbildung 2.7 für drei Sensoren gezeigt ist.

Für eine Ortung in zwei Dimensionen mit drei Sensoren aus den Laufzeitdifferenzen der Signale ergibt sich ein Gleichungssystem mit drei gekoppelten Gleichungen. Dieses Gleichungssystem ergibt zwei Lösungen, von denen eine ein physikalisch unsinniges oder unlogisches Ergebnis liefert und daher vernachlässigt werden kann. Physikalisch unsinnig heißt dabei, dass die Lösung ein negatives R liefert und unlogisch, dass die Ortung nicht in einem Bereich liegt, in dem sie nach der Trefferreihenfolge der Sensoren liegen sollte.
Da für die Ortung vier Sensoren zur Verfügung stehen, kann versucht werden, das Ergebnis der Ortung zu verbessern. Eine Möglichkeit ist die Anwendung des gekoppelten Gleichungssystems aus drei Gleichungen auf jeweils drei Sensoren. Durch Kombination von je drei Laufzeitdifferenzen erhält man einen Satz von vier Koordinaten, in dessen Bereich die Schädigung liegen sollte. Für die Angabe eines genauen Ortes kann der Mittelwert der vier Punkte gebildet werden.
Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Minimum der Fehlerquadrate zu finden, d.h. das Minimum der Summe

$$\sum_{n=1}^{4} \left((X - X_i)^2 + (Y - Y_i)^2 - (R + \Delta t_i \cdot c)^2 \right)^2 \quad . \tag{2.9}$$

Eine simplere aber ungenauere Methode zur Ortung von Schallsignalen ist die Ankunftsfolgen-Zonenortung, bei der die Probe in Zonen aufgeteilt wird und das Schallsignal entsprechend der

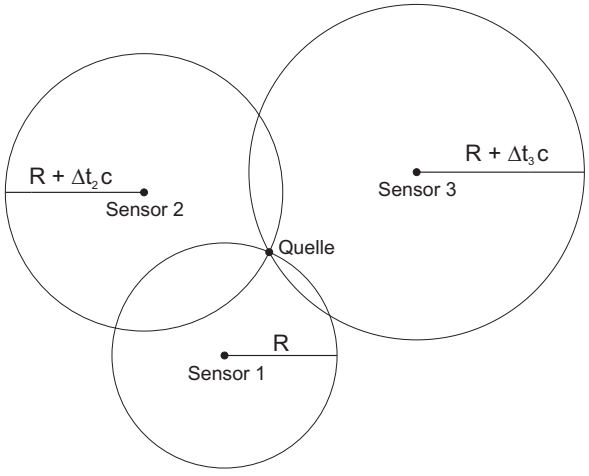

Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Ortung durch die Laufwege der Schallwellen mittels Gleichung 2.8.

Trefferreihefolge der Signale einer dieser Zonen um den jeweiligen Sensor zugeordnet wird [Scr87]. Für die Umsetzung einer Zonenortung in den Experimenten wurde die Probe in Zonen aufgeteilt, worauf in Abschnitt 4.2.5 näher eingegangen wird.

Zur Bestimmung des Zeitpunkts, bei dem eine Schallwelle einen Sensor trifft, können unterschiedliche Bedingungen gewählt werden, die schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt sind. Zum einen kann ein Schwellenwert definiert werden, dessen erstes Überschreiten den Zeitpunkt definiert. Dabei muss ein Kompromiss gefunden werden zwischen einer niedrigen Schwelle, um möglichst den Anfang des Signals zu detektieren und einer Schwelle, die hoch genug ist, um keine Störungen oder Signalrauschen zu detektieren. Alternativ kann der Beginn des ersten Signalanstiegs als Zeitpunkt definiert werden. Bei letzterem besteht das Problem darin, diesen Anstieg vom Rauschen zu unterscheiden. Bei kleinen Probendimensionen kann schon eine geringe Abweichung bei der Bestimmung dieses Zeitpunkts zu einem großen Fehler in der Bestimmung der punktgenauen Ortung führen.

Alle vorgestellten Algorithmen wurde mit Hilfe einer Hsu-Nielsen Quelle [AST03] getestet. Dieser Test, der in der Schallemission weit verbreitet ist, wird mit einem Druckbleistift durchgeführt (Abbildung 2.9). Durch das Abbrechen einer Bleistiftmine der Härte 2H und einem Durchmesser von 0,5 oder 0,3 mm, wird ein breitbandiges Schallsignal erzeugt. Die Mine wird um $(3 \pm 0,5)$ mm ausgefahren und lässt sich wegen der am Stift angebrachten Führung immer im selben Winkel abbrechen, was eine ausreichende Reproduzierbarkeit des Testsignals gewährleistet.

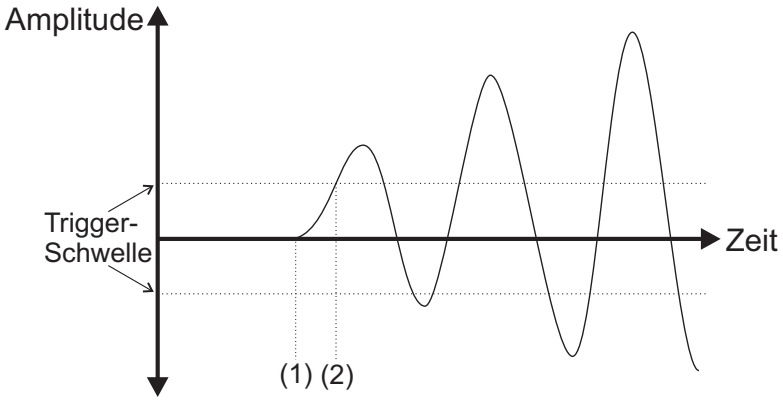

Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der möglichen Triggerbedingungen: 1.: Beginn des Signalanstiegs. 2.: Überschreiten einer definierten Schwelle.

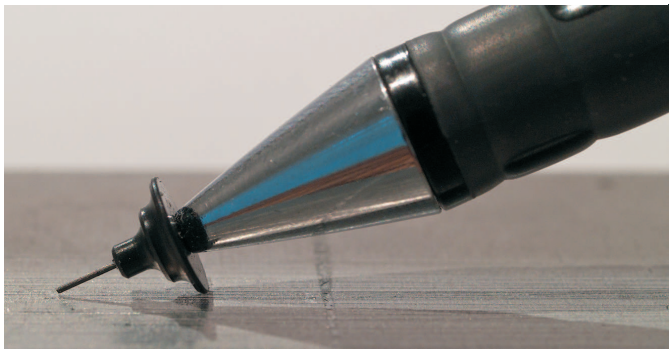

Abbildung 2.9: Foto einer Hsu-Nielsen Quelle. Die Mine hat einen Durchmesser von 0,3 mm mit einer Härte von 2H. Das herausstehende Minenstück soll eine Länge von $(3 \pm 0,5)$ mm haben [AST03].

3 Eingangscharakterisierung der keramischen Schutzschicht

3.1 Probenherstellung

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden im Forschungszentrum Jülich mit dem Plasma-Spritz-Verfahren hergestellt. Die Proben umfassen zwei Chargen von Proben mit thermischer Schutzschicht, die im weiteren Verlauf der Arbeit als *TBC-Proben* bezeichnet werden, mit einem Substrat aus einer Nickel-Legierung und unterschiedlicher Dicke der keramischen Schicht (Serie A-09-385-T2: 640 µm und A-09-386-T2: 420 µm). Des Weiteren wurden auf Eisensubstraten dickere keramische Schichten (3 mm und 5 mm) aufgespritzt. Durch Auflösen des Eisensubstrates in Säure wurden freistehende Schichten erzeugt, aus denen Proben zur Untersuchung verschiedener physikalischer Eigenschaften gefertigt wurden.

Das Substrat der TBC-Proben bilden Scheiben aus der Nickel-Superlegierung NIMONIC 100™ mit einem Durchmesser von 23 mm und einer Dicke von 2 mm. Vor dem Aufbringen der Beschichtung wurden die Proben sandgestrahlt, um sie zu reinigen und durch die höhere Oberflächenrauigkeit eine bessere mechanische Haftung der Haftvermittlerschicht zu erreichen.
Die Haftschicht aus einer üblichen Nickel-Cobalt-Chrom-Aluminium-Yttrium-Legierung wurde mittels Vakuum Plasmaspritz-Verfahren (VPS) aufgebracht und hat bei allen Proben eine Dicke von etwa 140 µm. Die Spritzparameter sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Als Pulver wurde eine Standard NiCoCrAlY-Legierung der Firma *Praxair* mit der Bezeichnung *Ni 192-8* verwendet, deren Parameter in Tabelle 3.2 aufgeführt sind. Für den Spritzvorgang wird das Substrat auf eine Temperatur von 750 °C aufgeheizt. Nach dem Aufbringen der Haftschicht wurden die Proben einer Wärmebehandlung in einem Vakuumofen unterzogen. Sie lagerten zwei Stunden bei 1120 °C und 24 Stunden bei 845 °C aus.

Die keramische Dämmschicht wurde mit dem Atmosphärischen Plasmaspritz-Verfahren (APS) aufgebracht. Die hierbei verwendeten Sprayparameter finden sich ebenfalls in Tabelle 3.1 und die Pulverparametern in Tabelle 3.2. Je nach Dicke der Beschichtung wurde die Anzahl der Übergänge mit dem Brenner über die Probe variiert. Für die 640 µm dicken Schichten wurden 16 und für die 420 µm dicken Schichten 12 Übergänge verwendet.

Tabelle 3.1: Sprayparameter für die keramische Dämmschicht und die Haftschicht.

Sprayparameter	Dämmschicht	Haftschicht
Verfahren	APS	VPS
Gasgemisch	Argon & Helium	Argon & Wasserstoff
Gasflussraten [1]	50 slpm (Ar) 4 slpm (He)	50 slpm (Ar) 9 slpm (H_2)
Spritzabstand	200 mm	275 mm
Brennerstrom	470 A	640 A
Robotergeschw.	500 mm s^{-1}	440 mm s^{-1}
Pulverflussrate	ca. 32 g min^{-1}	ca. 39 g min^{-1}
Substrattemperatur	250 °C	750 °C

Tabelle 3.2: Pulverparameter der für Dämmschicht und Haftschicht verwendeten Materialien. Die Eigenschaften des YSZ Pulvers wurden [Met10] entnommen. Die Zusammensetzung des Haftschicht-Pulvers stammt vom Forschungszentrum Jülich.

Parameter	Dämmschicht	Haftschicht
Hersteller	Sulzer Metco	Praxair
Pulverbezeichnung	YSZ 204NS	Ni 192-8
Partikelgröße [2]	-125 +11 µm	-62 +11 µm
Zusammensetzung	ZrO_2 8wt% Y_2O_3	Ni-22Co-17Cr-12Al +0,6 Y+0,1 Hf
Morphologie	sphärisch	sphärisch

Die einzelnen Spritz-Parameter haben teilweise großen Einfluss auf die Eigenschaften der Schicht. Insbesondere die Porosität der Schicht und die Geometrie und Größe der lamellenähnlichen Partikel lässt sich durch die Spray-Parameter beeinflussen. Entscheidend für diese Eigenschaften sind dabei die Temperatur und Geschwindigkeit der Pulverpartikel, die im Plasma aufgeschmolzen werden.

Schnellere Partikel ergeben dichter gepackte Partikel mit einem stärkeren Zusammenhalt. Dadurch sinken Porosität sowie Rauigkeit und die Härte steigt [Kuc00, Vas04]. Die Geschwindigkeit und Temperatur der Partikel lässt sich durch einen höheren Brennerstrom erhöhen, da dies die Plasmatemperatur steigert [Kuc01c, Bri04]. Bei der Variation der Gasflussrate gibt es ein Maximum für eine optimale Partikeltemperatur und -geschwindigkeit und durch einen höheren Anteil an Wasserstoff im Gasgemisch wird die Viskosität des Plasmas gesenkt, wodurch die Partikelgeschwindigkeit steigt [Kuc01c].
Durch eine höhere Substrattemperatur bilden sich mehr gleichmäßige, scheibenförmige Partikel. Sinkt die Partikeltemperatur sinken die Abflachung, Dicke und Durchmesser der Partikel, da nur kleinere Partikel schmelzen und sich auf dem Substrat absetzten können [Kuc01b]. Durch höhere Substrattemperatur treten geringere Spannungen in der Beschichtung auf [Lev96], es steigt aber die Gefahr der Oxidation des Substrats, was die Haftung der Beschichtung reduziert [Kuc00]. Eine Verringerung des Abstandes zwischen Brenner und Substrat senkt den Anteil des verwendeten Pulvermaterials, was sich am Substrat absetzt [Kuc01b].

[1] slpm: Standardliter pro Minute. Durchflussmenge des Gases unter Normbedingungen.
[2] Dies sind die d90 und d10 Werte, dass heißt 90 % der Partikel sind z.B. kleiner als 125 µm und 10 % kleiner als 11 µm.

Durch eine höhere Pulverrate wird die Bildung von Segmentierungsrissen gefördert, die senkrecht zur Oberfläche verlaufen und eine Länge in der Größenordnung der Schichtdicke besitzen [Sch98]. Segmentierungsrisse, eine hohe Porosität und viele Mikrorisse führen zu einer geringen Wärmeleitfähigkeit der Schicht und reduzieren den E-Modul. Die thermische Ausdehnung wird dagegen nicht durch die Sprayparameter beeinflusst.

3.2 Experimentelle Methoden

Bevor auf die Ergebnisse der Charakterisierung der YSZ-Proben eingegangen wird, werden die dafür verwendeten Methoden im Folgenden kurz vorgestellt.

Isotherme Auslagerungen
Ein wichtiger Punkt bei allen Untersuchungen ist die Änderung der Eigenschaften durch eine Auslagerung der Proben bei hohen Temperaturen. Diese Auslagerungen wurde in einem Muffelofen der Firma *Heraeus* vorgenommen. Die Unterschiede in Auslagerungszeit und Temperatur werden bei der Beschreibung der Untersuchungen jeweils mit angegeben.
Um mögliche Schädigungen der Proben bei der Auslagerung durch Thermoschock zu vermeiden, wurden die Proben in allen Fällen im Ofen auf die gewünschte Auslagerungstemperatur aufgeheizt. Nach der gewünschten Haltezeit wurden die Proben im Ofen abgekühlt und erst unterhalb von 200 °C entnommen. Der Ofen besitzt keine Steuerung für eine konstante Heizrate, so dass nur eine mittlere Heizrate von etwa 20 K min^{-1} für das Erreichen der eingestellten Temperatur angegeben werden kann.

Schliffe
Zur Anfertigung von Probenschliffen, werden die Proben zuerst unter Vakuum in Epoxidharz (Epocure der Firma *Buehler*) eingebettet. Hierdurch soll verhindert werden, dass beim Sägen der Proben Schädigungen in der porösen Keramik erzeugt werden. Nachdem das Harz ausgehärtet ist, werden die Proben mit einer Diamanttrennscheibe (100 µm Korn) zerteilt und Ober- und Unterseite mit einer Diamanttopfscheibe (75 µm Korn) planparallel geschnitten. Die Proben werden dann in mehreren Stufen mit kleiner werdender Körnung (9 bis 0,05 µm) an einer TegraPol-45/TegraForce-5 Poliermaschine der Firma *Strues* poliert. Für die ersten Stufen wurde für alle Proben eine Diamantpaste mit eine Körnung von 9 und 3 µm verwendet. Die anschließenden Stufen hingen von der Probe und dem Verwendungszweck ab. Für die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden die Proben noch mit 1 µm Diamantpaste poliert, wohingegen für rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen noch eine Feinpolitur mit 0,05 µm Kieselgel durchgeführt wurde. In Einzelfällen war aber auch ein abweichendes Vorgehen nötig, um das gewünschte Ergebnis zu erzielen. Alle in der Arbeit gezeigten Schliffe sind Querschnitte durch die Proben senkrecht zur Oberfläche. Für die TBC-Proben muss dabei aufgrund der unterschiedlichen Abtragrate von Metall und Keramik ein Kompromiss bei der Polierzeit und Körnung gefunden werden, bei dem beide Schichten in gewünschter Qualität dargestellt werden.

Rasterelektronenmikroskop (REM)
Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop Typ 1530VP der Firma *Leo/Zeiss* aufgenommen. Die Proben wurden zuvor mit einer dünnen Schicht aus Kohlenstoff bedampft, um Aufladungseffekte zu reduzieren. Die Aufnahmen fanden in Niedrig- (10 - 20 Pa) oder Hochvakuum ($\sim 10^{-5}$ Pa) statt. Soweit nicht gegenteilig angegeben, entstanden die Bilder mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und durch die Abbildung mit Rückstreuelektronen.

In einigen Fällen wurde parallel eine Elementanalyse durchgeführt. Hierzu diente eine angeschlossene energiedispersive Röntgenspektroskopieanalytik (EDX) Typ Inca der Firma *Oxford*, bzw. eine Anlage des Typs Esprit der Firma *Bruker*.

Mikrosonde
Von einigen Querschliffen wurde die Zusammensetzung der Proben mittels Elektronenstrahlmikrobereichsanalyse, kurz Mikrosonde, untersucht. Bei der Mikrosondenanalyse wird die Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl abgerastert und die elementare Zusammensetzung durch wellenlängendispersive Analyse der emittierten Röntgenstrahlung bestimmt.
Für die durchgeführten Untersuchungen wurde eine Mikrosonde des Typs JXA-8900 RL der Firma *JEOL* verwendet. Mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Sondenstrom von 150 nA wurden $250 \times 100\,\mu m^2$ große Bereiche der Probe untersucht. Für die Bereiche wurden neben Abbildungen mittels Rückstreu- und Sekundärelektronen ein Elementmapping angefertigt. Für das Elementmapping wurde der Strahl auf einen Spot zusammengezogen und der untersuchte Bereich in x- und y-Richtung in 250 bzw. 100 Schritten mit einer Schrittweite von 1 µm untersucht.

Dichtemessungen
Für die Porositätsbestimmung kam die Helium-Gaspyknometrie und die Quecksilber-Porosimetrie zum Einsatz. Darüber hinaus wurde noch an Rechteckproben die Dichte aus Dimension und Gewicht berechnet, was im Folgenden als „geometrische Methode“ bezeichnet wird.
Die Helium-Gaspyknometrie und die Quecksilber-Porosimetrie beruhen beide auf der Messung der Verdrängung eines Mediums aus einem definierten Volumen durch die Probe. Bei der Gaspyknometrie wird ein definiertes Volumen, in dem sich die Probe befindet, erst evakuiert und dann die Menge an Helium bestimmt, die in das Volumen eingebracht werden kann.
Bei der Quecksilber-Porosimetrie wird zusätzlich die Eigenschaft des Quecksilbers ausgenutzt, dass es sich um eine nicht benetzende Flüssigkeit handelt. Dies bedeutet, dass das Quecksilber nicht von alleine in vorhandene Poren der Probe eindringt. Durch das Anlegen von Druck lässt sich das Quecksilber in die Poren pressen. Durch Messen des Drucks und der Quecksilbermenge die nötig ist, um das definierte Volumen zu füllen, lassen sich Aussagen über die Porengröße und Größenverteilung in der Probe machen. Der Porendurchmesser r in Mikrometer ergibt sich aus dem angelegtem Druck P in Megapascal nach DIN-Norm 66133 [DIN93] mit der Oberflächenspannung σ (Hg: 0,48 N m^{-1}) und dem Benetzungswinkel der Flüssigkeit ϕ (Hg: 140°) durch:

$$r = \frac{-2\sigma \cos\phi}{P} \tag{3.1}$$

Die Quecksilbermenge ist proportional zum Volumen der gefüllten Poren, wodurch sich durch das Auftragen des kumulativen Volumens eine Verteilung der Porengröße ergibt.

Messungen der Dichte mit der Quecksilberporosimetrie wurden nach DIN 66133 [DIN93] mit dem Gerät Autopore III der Firma *Micromeritics* durchgeführt. Die Fehler der Dichten und Porositäten wurden entsprechend Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet. Bei der Porenverteilung kann ein Fehler von zwei Prozent für den Porendurchmesser und die Ableitung des Porenvolumens über den gesamten Messbereich angenommen werden.
Die Dichtebestimmung mit Heliumpyknometrie wurde nach DIN 51913 [DIN58] mit dem Gaspyknometer AccuPyc 1330 der Firma *Micromeritics* durchgeführt. Für die Messung der Reindichte wurde die Probe mit einem Stahlmörser zerkleinert, möglicher Eisenabrieb mit einem Magneten entfernt und das Pulver mit einem Sieb mit einer Maschengröße von 40 µm gesiebt. Vor der Messung wurde das Pulver noch für drei Stunden bei 350 °C ausgeheizt, um Restfeuchtigkeit zu entfernen. Die Messung des von der Probe verdrängten Volumens wird wiederholt durchgeführt. Die ersten 40

Messungen werden vernachlässigt, da es einige Zeit in Anspruch nehmen kann, bis das Helium in das Material eingedrungen ist. Nach diesen ersten 40 Messungen wird solange weiter gemessen, bis die relative Abweichung von fünf aufeinanderfolgenden Messwerten weniger als 0,05 % beträgt. Als Messfehler wird die Standardabweichung dieser fünf Werte angegeben.

Bei der Bestimmung der Dichte mit der geometrischen Methode wurde das Gewicht der Proben mit einer Präzisionswaage (BP210D-0CE der Firma *Sartorius*) und die Dimensionen der Probe mit einem Messschieber (Firma *Mitutoyo*, Modell CD-15WW, Seriennr. 7005257) bestimmt. Es wurden das Gewicht und Dimension der Proben jeweils etwa sechs Mal bestimmt und als Unsicherheit die Standardabweichung des Mittelwertes verwendet. Die Unsicherheit der Dichte bzw. Porosität ergibt sich nach Fehlerfortpflanzung durch die Unsicherheiten von Gewicht und Dimension der Proben.

Focused-Ion-Beam Schnitte (FIB)
Zur Herstellung von Schnitten mit einem fokussierten Ionenstrahl (eng. *Focused Ion Beam*, kurz FIB), wurde eine FIB Typ Strata 200XP der Firma *FEI* verwendet. Die Ionen zum Materialabtrag sind Gallium-Ionen, die mit einer Spannung von 30 kV auf die Proben geschossen werden. Für eine scharfe Schnittkante wurde auf den Schnittbereich eine dünne Platinschicht aufgebracht. Die gezeigte Bilder werden bei der Präparation durch die Rückstreuelektronen erzeugt. Die Intensität der Elektronen hängt dabei von der Orientierung der Körner in der Probe ab („Electron Channeling Contrast"). Dadurch ergibt sich ein unterschiedlicher Kontrast auf den Bildern, je nach Orientierung der Körner und Kernladungszahl.

Röntgendiffraktometrie (XRD)
Für die Röntgendiffraktometrie wurde das Diffraktometer PTS 3000 der Firma *Seifert* verwendet. Als Strahlungsquelle diente die K_α-Strahlung von ^{60}Cobalt mit einer Wellenlänge von 1,789 Å. Die Generatorspannung lag bei 40 kV und der Röhrenstrom bei 40 mA. Die Winkelbereich für die Messung unter gleichen Winkeln für einfallende und reflektierte Strahlung (Theta-2-Theta-Messung) wurde an die entsprechende Fragestellung angepasst. Als größter Messbereich wurde ein 2Θ-Winkelbereich von 5° bis 140° gewählt. Die Goniometergeschwindigkeit wurde ebenfalls an die Messung und die gewünschte Auflösung angepasst und lag zwischen 0,08° min^{-1} und 0,6° min^{-1}.

Die Röntgenstrahlen der Quelle werden durch das Kristallgitter der Probe gebeugt und anschließend detektiert. Die Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ werden an den Kristallebenen mit dem Abstand d in der Probe entsprechend der Bragg-Bedingung [Hak04]

$$n\lambda = 2d \sin\Theta \tag{3.2}$$

unter dem Winkel Θ gebeugt. Beträgt der Gangunterschied der reflektierten Strahlung ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge $n\lambda$, kommt es zu einer konstruktiven Interferenz der reflektierten Strahlung, die detektiert wird. Aus Intensität der gebeugten Strahlen und Winkel zwischen Detektor und Probe (2Θ) lassen sich Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und Struktur des Probenmaterials ziehen. Als Referenz wurden die Daten des „Joint Committee on Powder Diffraction Standards" (JCPDS) verwendet, die vom „International Centre for Diffraction Data" (ICDD) bezogen wurden [ICD11]. Die entsprechenden „Powder Diffraction File"-Nummern (PDF-Nr.) der Referenzphasen werden jeweils angegeben.

E-Modul
Die Messung des E-Moduls wurden mit Hilfe der Resonanzmethode an dem Gerät „Elastotron 2000" der Firma *HTM Reetz* nach ASTM C 1198 bestimmt [AST08]. Bei der Resonanzmethode wird eine in Kohlefaserschlaufen hängende Probe an einem Ende durch einen piezoelektrischen Sender in Schwingung versetzt. Am anderen Ende der Probe nimmt ein piezoelektrischer Empfänger die

resultierenden Schwingungen auf. Durch eine kontinuierliche Veränderung der Frequenz im Bereich von 0,1 kHz bis 100 kHz erhält man ein Resonanzspektrum (vgl. Abbildung 3.7 in Abschnitt 3.3.3). Durch die rechteckige Geometrie ergeben sich Resonanzpeaks für die Biegemoden in Flachkant- und Hochkant-Richtung der Proben. Der E-Modul ergibt sich durch die Beziehung

$$E = 0,9465 \cdot f_i^2 \frac{L^3}{D^3} \frac{m}{B} \cdot C_K \tag{3.3}$$

aus den Frequenzen f_i der relevanten Resonanzpeaks (Biegeschwingung), der Masse m, Dicke D, Länge L und Breite B der Probe. Der Faktor C_K ist ein Korrekturfaktor, der unter anderem die endliche Dicke der Probe und die Poissonzahl berücksichtigt. Für die Messungen wurden planparallele Rechteckproben aus der YSZ-Schicht mit Abmessungen von $73 \times 8,9 \times 1,3\,\mathrm{mm}^3$ und $73 \times 8,9 \times 3,3\,\mathrm{mm}^3$ verwendet. Für einen Wert von $L/D \geq 20$, wie bei den verwendeten Proben, lässt sich C_K mit

$$C_K = 1 + 6.585\,(D/L)^2 \tag{3.4}$$

annähern. Messungen bei erhöhten Temperaturen sind mit dem genutzten Gerät bis etwa 1800 °C möglich, wobei bei der Auswertung der Einfluss der thermischen Ausdehnung auf die Dimensionen der Probe berücksichtigt wird. Durch gezielte Kühlung und Isolation wird erreicht, dass die piezoelektrischen Elemente nicht überhitzen. Der Einsatz von Graphitheizelementen macht es dabei nötig, dass diese Messungen im Vakuum oder unter Schutzgas stattfinden. Durch die Messung im Vakuum wird zudem die Übertragung akustischer Störungen durch Luft zu reduzieren.
Mit diesem Messverfahren wurde die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls bis 1100 °C und die Änderung des E-Moduls bei Raumtemperatur nach isothermen Auslagerungen bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten untersucht. Prinzipiell ist es auch möglich, mit dieser Technik den G-Modul des Materials zu bestimmen. Hierfür müssen aber auch die Resonanzpeaks höherer Ordnung eindeutig zugeordnet werden können. Da dies nicht immer möglich war, wurde auf eine Auswertung der Spektren zur Bestimmung des G-Moduls verzichtet.

Thermische Ausdehnung
Die thermische Ausdehnung wurde mit einem elektronischen Schubstangen-Dilatometer der Firma *Netzsch* an Luft gemessen. Die Messtemperatur wurde mit einem widerstandsbeheizten Ofen und einer Heizrate von $5\,\mathrm{K\,min^{-1}}$ angefahren. Nach der Kalibrierung mit einer Saphir-Standardprobe liegt die Reproduzierbarkeit der Messung bei $5{\cdot}10^{-8}\,\mathrm{K^{-1}}$. Die Messunsicherheit wird hauptsächlich durch das Verhalten der Probe beeinflusst. Als obere Grenze für die Messunsicherheit unter Berücksichtigung von Bedienfehlern kann man einen Wert von $0,5{\cdot}10^{-6}\,\mathrm{K^{-1}}$ abschätzen. Der physikalische Ausdehnungskoeffizient α ergibt sich mit der Länge der Probe L bei Raumtemperatur und der Ausdehnung pro Temperaturintervall dL/dT durch [Tip00]:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dT} \tag{3.5}$$

Der technische Ausdehnungskoeffizient bezieht sich auf einen Temperaturbereich und ergibt sich durch die Längen- und Temperaturdifferenz bezogen auf diesen Bereich [Tip00, Kuc01a]

$$\alpha_{\mathrm{tech}} = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1} \tag{3.6}$$

Differenz-Thermoanalyse (DTA)
Für die Differenz-Thermoanalysen wurde eine Thermowaage TAG 24 der Firma *Setaram* (Baujahr 1990) benutzt. Mit dem genutzten Aufbau können Proben in einem Temperaturbereich zwischen

20 °C und 1600 °C vermessen werden.
Die Differenz-Thermoanalyse beruht auf dem Vergleich der Temperaturen bei Erwärmung einer Probe und einer ausgewählten Referenzsubstanz, die keine thermischen Effekte im vermessenen Temperaturbereich zeigt. Beide Proben werden in gleichartigen Tiegeln in einem Ofen erwärmt und die Temperaturen der Tiegel mit Thermoelementen gemessen. Kommt es in der Probe zu chemischen Reaktionen oder Phasenänderungen, die Wärme erzeugen (exotherm) oder Wärme verbrauchen (endotherm), wird eine Temperaturdifferenz zur Referenzprobe gemessen und es ergibt sich ein lokales Extremum im Kurvenverlauf.
Bei den durchgeführten Messungen wurden die Proben in offenen Platin-Tiegeln mit einem Volumen von 100 µl mit Aufheiz- und Abkühlraten von 5 K min^{-1} bis zu einer Temperatur von 1000 °C untersucht. Als Atmosphäre diente eine Mischung aus Stickstoff und synthetischer Luft und als Referenzsubstanz wurde kristallines Al_2O_3-Pulver gewählt.

Spezifische Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit
Die Messung der spezifischen Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit wurden am Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) in Dresden durchgeführt.

Die spezifische Wärmekapazität wurde mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie bestimmt. Bei dieser Methode werden die Probe und eine Referenz nach dem gleichen Temperaturprogramm erwärmt. Durch die unterschiedlichen Wärmekapazitäten kommt es zu einer Differenz im Wärmestrom und damit zu einer Temperaturdifferenz zwischen den Proben. Aus dieser Temperaturdifferenz, die proportional zur Wärmestromdifferenz ist, lässt sich die Wärmekapazität der Probe berechnen. Die Messunsicherheit für diese Methode wurde auf weniger als vier Prozent abgeschätzt.

Die Temperaturleitfähigkeit wurde mittels der Laser Flash Methode ermittelt. Hierbei wird die Probe zuerst in einem Ofen auf die Messtemperatur aufgeheizt. Die Oberseite der Probe wird mit einem kurzen Laserpuls von 0,8 ms Dauer angeregt. Die dadurch entstehende Erwärmung breitet sich in der Probe aus und führt zu einem Temperaturanstieg auf der Probenrückseite. Diese Zeitabhängigkeit der Temperaturänderung auf der Rückseite wird mit einem Infrarot-Detektor gemessen und aus dem zeitlichen Verlauf mithilfe des „Cape-Lehmann-Modells“ die Temperaturleitfähigkeit errechnet [Cap63]. Aufgrund der geringen Temperaturleitfähigkeit wurde eine dünne Probe von nur 1 mm Dicke verwendet, um Signallaufzeit und damit verbundene Wärmeverluste zu minimieren. Für eine bessere Absorption des Lasers und Detektion der Temperaturerhöhung auf der Rückseite wurden beide Seiten der Probe mit Graphit beschichtet.

3.3 Physikalische Eigenschaften

Das für die Proben verwendete Material YSZ ist eine Standardmischung, die eine weite Verbreitung in der industriellen Anwendung besitzt. Von daher finden sich viele Werte der physikalischen Eigenschaften in der Literatur. Da die Sprayparameter und mögliche Vorbehandlungen der Proben - die in der Literatur nicht immer vermerkt sind - einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften haben können, wurden die wichtigsten Eigenschaften des verwendeten YSZ untersucht. Hierdurch lässt sich ein möglichst umfassendes Bild der Eigenschaften der keramischen Schicht ermitteln. Die Ergebnisse dieses Abschnittes halfen bei der Planung der zyklischen Experimente und bilden eine Grundlage für die spätere Auswertung der Ergebnisse aus den zyklischen Experimenten.

3.3.1 Mikrostruktur und Phasenanalyse

Die Mikrostruktur und ihre Änderung hat einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der plasmagespritzten YSZ-Proben. Aus diesem Grund wird in diesem Abschnitt zuerst auf die Mikrostruktur und ihre Veränderung durch eine Auslagerung bei hohen Temperaturen eingegangen.

Abbildung 3.1 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Schnitten, die mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) erzeugt wurden. Die Probe in Teilbild a) ist unbehandelt, während die Probe in Teilbild b) für 48 Stunden bei 1200 °C ausgelagert wurde. Vergleicht man die beiden Bilder, so ist gut zu erkennen, wie sich die Risse zwischen den einzelnen Partikeln durch Sintereffekte bei Auslagerung schließen. Längere und größere Risse werden verkleinert und die Abgrenzungen der einzelnen Partikeln sind schwerer zu definieren. Die Schlieren in den Abbildung sind bei der Präparation entstanden und werden im englischen als „Curtaining“ bezeichnet.

In Abbildung 3.2 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Schliffen mit verschiedenen Vergrößerungen gezeigt. Die Bilder auf der linken Seite (a), c) und e)) zeigen eine unbehandelte Probe und die Bilder auf der rechten Seite (b), d) und f)) eine Probe, die für 48 Stunden bei 1200 °C ausgelagert wurde.
Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben bildet beim Plasmaspritzen das aufgeschmolzene Ausgangsmaterial beim Auftreffen auf das Substrat kleine lamellenähnliche Partikel, die schnell abkühlen. Zwischen diesen Partikeln bilden sich neben großen Poren beim Abkühlen Risse mit Rissöffnungen bis in den Bereich von einigen zehn bis hundert Nanometern [Pad02, Gol09, Stö99, Fau01]. Diese durch die Partikel erzeugte „lamellare“ Struktur mit einer Vorzugsrichtung der Mikrorisse zeigt sich sehr gut in Abbildung 3.1 sowie in den Bilder a) und b) in Abbildung 3.2. In letzteren sind auch sehr gut die Vielzahl an Poren und Rissen innerhalb des Gefüges zu erkennen.

Werden die YSZ-Proben hohen Temperaturen ausgesetzt, so ändert sich die Porenstruktur abhängig von der Temperatur durch Sintereffekte. Mit zunehmender Temperatur nimmt zuerst die Oberfläche der Poren ab (ab 600 °C), danach schließen sich die Risse in den lamellenähnlichen Partikeln (600-1000 °C) und dann verkleinern sich die Risse und Poren zwischen den Partikeln (über 1000 °C) [Ila99]. Das Schließen der Risse wird durch die Bildung von Sinter-Hälsen zwischen den

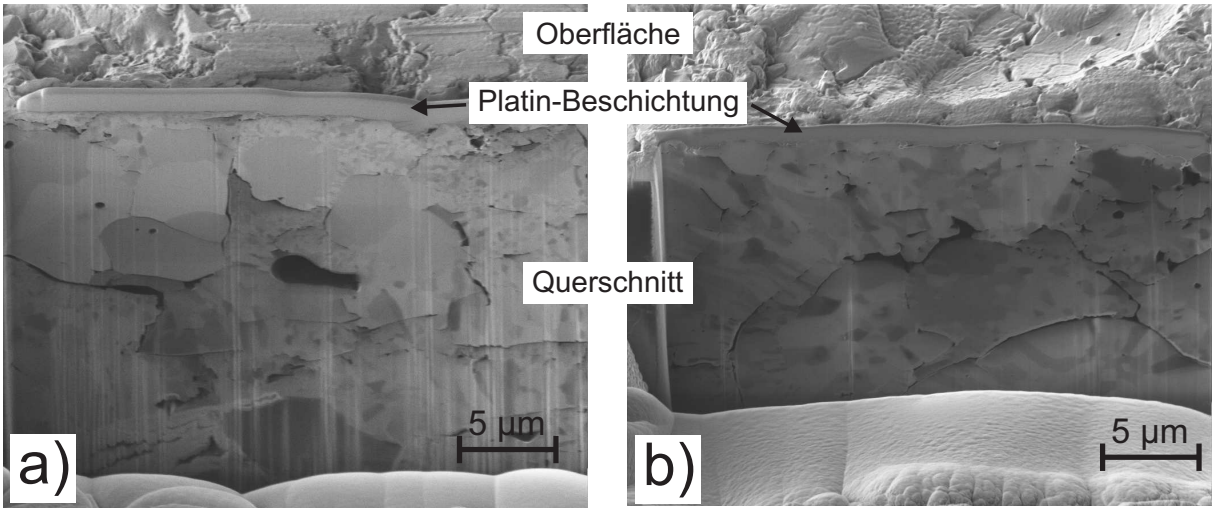

Abbildung 3.1: Aufnahmen eines Focused Ion Beam-Schnitts von YSZ-Proben; unbehandelt (a) und nach einer Auslagerung für 48 h bei 1200 °C (b).

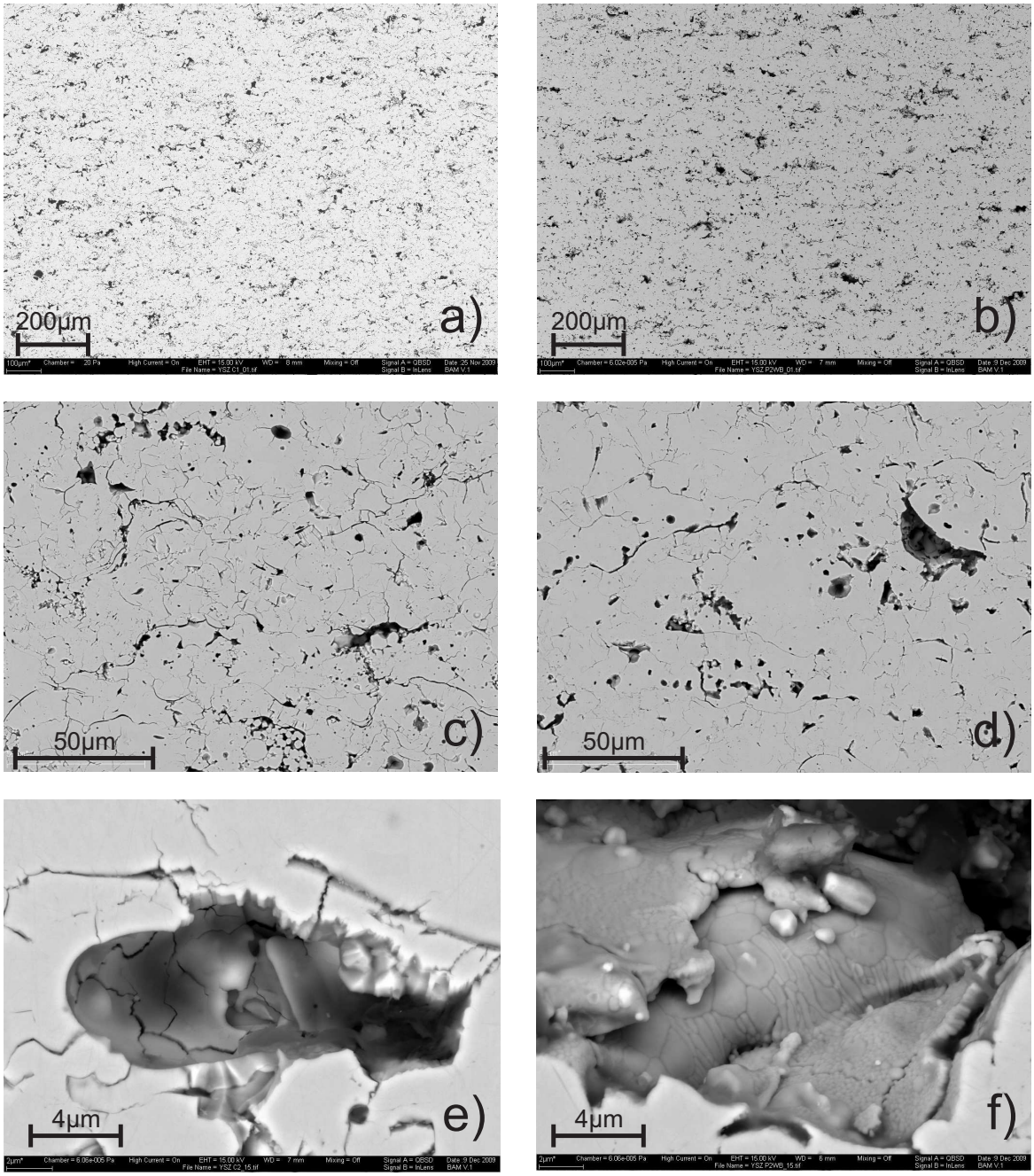

Abbildung 3.2: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Querschliffen von YSZ-Proben bei verschiedenen Vergrößerungen; unbehandelt (links) und nach einer Auslagerung für 48 h bei 1200 °C (rechts).

Rissoberflächen verursacht [Sie99]. Die Anzahl der sehr kleinen Risse wird reduziert und durch Kontakt zwischen den Rissflanken die Länge der verbleibenden Risse reduziert. Dies ist gut beim Vergleich der Bilder c) und d) in Abbildung 3.2 und in Abbildung 3.1 zu sehen. Dabei entsteht eine stärkere Verbindung zwischen den einzelnen Partikeln, die einen starken Einfluss auf die Änderung der physikalischen Eigenschaften hat.
Bei einer Betrachtung der Oberfläche der Poren bei höherer Vergrößerung (Bilder e) und f) in

Abbildung 3.2) zeigen sich auch Änderungen in ihrer Oberflächenstruktur, die durch das Zusammensintern hervorgerufen werden. Die Kanten der Risse und Partikel werden abgerundet und auf der vorher glatten Oberfläche bildet sich eine Furchenstruktur.

Aus den Bildern in der obersten Zeile von Abbildung 3.2 ist auch ersichtlich, dass durch die Wärmebehandlung nur eine geringe Änderung der Porosität auftritt, da die Menge an großen Poren und Rissen vergleichbar bleibt.

Einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften können zudem die Anteile der vorhandenen Phasen des Materials haben. Aus diesem Grund wurden die Phasen einer unbehandelten YSZ-Probe und drei wärmebehandelter Proben mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Auslagerung der einzelnen Proben betrug dabei 300 °C für eine Stunde, 600 °C für eine Stunde oder 1200 °C für 48 Stunden.
In allen Fällen wurde als Hauptphase die metastabile tetragonale t'-Phase von Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (PDF-Nr. 48-224) gefunden. Die Anteile an monokliner Phase (PDF-Nr. 37-1484) waren dagegen sehr gering. In Abbildung 3.3 ist als Beispiel das Spektrum einer unbehandelten Probe gezeigt. Der Volumenanteil der monoklinen Phase X_m ergibt sich aus dem Verhältnis der stärksten Beugungsreflexe der monoklinen ($I(11\bar{1})_m$ und $I(111)_m$) und tetragonalen bzw. kubischen $I(111)_{t,k}$ Phase [Gar72]:

$$X_m = \frac{I\left(11\bar{1}\right)_m + I\left(111\right)_m}{I\left(11\bar{1}\right)_m + I\left(111\right)_m + I\left(111\right)_{t,k}} \quad . \tag{3.7}$$

Eine Unterscheidung zwischen der tetragonalen und kubischen Phase wäre durch eine genauere Analyse der (400)- und (004)-Reflexe im Bereich von 85° bis 90° im Spektrum möglich [Mil81]. Allerdings ist die Intensität des Peaks der kubischen Phase gering, so dass er sich kaum aus dem Untergrund abhebt.
Für eine unbehandelte Probe wurde ein monokliner Phasenanteil von etwa 3 % gemessen. Die Peaks der monoklinen Phase sind aber sehr niedrig (vgl. vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 3.3), so dass sie sich nur gering vom Untergrundrauschen abheben und ein Fehler für den Phasenanteil von (mindestens) einem Prozentpunkt angenommen werden kann. Unter Berücksichtigung dieser Messunsicherheit ist keine Veränderung des monoklinen Phasenanteils durch eine Wärmebehandlung bei 300 °C, 600 °C oder 1200 °C erkennbar. Ein möglicher Grund für die fehlende Umwandlung von tetragonaler zu monokliner Phase könnte sein, dass die Korngrößen unterhalb einer kritischen Grenze liegen, die für die Umwandlung nötig ist [Lee89].
Eine Phasenumwandlung als Grund für die Änderung von physikalischen Eigenschaften ist wegen der nicht feststellbaren Änderung der Phasenanteile also eher unwahrscheinlich.

3.3.2 Dichte und Porosität

Die Porosität ist eine wesentliche Eigenschaft der thermischen Schutzschichten, da erst durch die herstellungsbedingte poröse Struktur mittels der Spritzverfahren oder PVD-Verfahren die guten thermisch isolierenden Eigenschaften der keramischen Dämmschicht erreicht werden. Angestrebt wird dabei eine Porosität zwischen 15 % und 20 %, um die thermische Leitfähigkeit möglichst weit zu reduzieren, aber gleichzeitig noch ausreichend mechanische Stabilität zu gewährleisten.

Als Ausgangswert zur Bestimmung der Porosität über die Dichte wurde anhand einer zermahlenen Probe die Reindichte mittels der Helium-Gaspyknometrie bestimmt. Es ergab sich ein Wert von

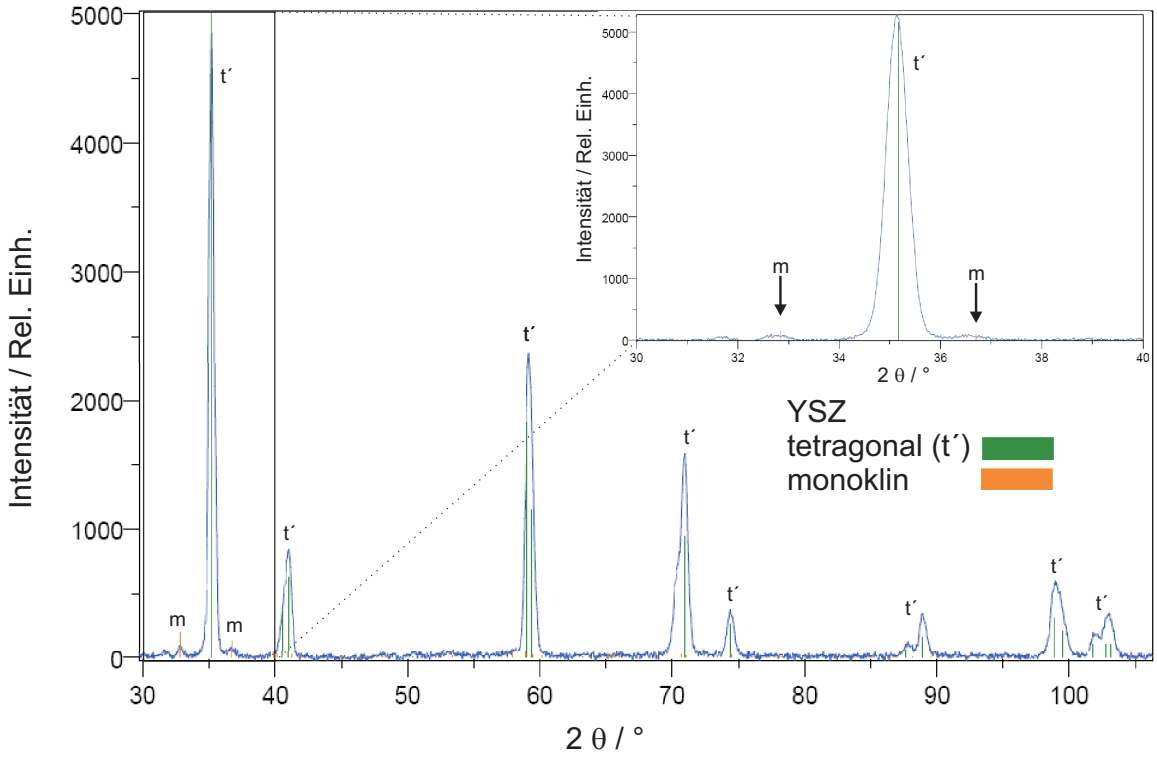

Abbildung 3.3: XRD-Spektrum der unbehandelten Probe mit vergrößertem Ausschnitt des Bereichs, in dem die stärksten Peaks der monoklinen Phase zu finden sind. Die farbigen Linien geben die Position der Peaks und deren relative Größenverhältnisse entsprechend der Referenz [ICD11] an. Von der monoklinen Phase sind nur die Peaks beschriftet, die sich eindeutig aus dem Untergrundrauschen herausheben.

$\rho_{\text{Rein}} = (5{,}9986 \pm 0{,}0011)\,\text{g cm}^{-3}$. Alle über die Dichte ermittelten Werte für die Porosität beziehen sich auf diesen Wert.

Die Dichtemessung mit Helium an Rechteckproben ergab einen Wert von $\rho_{\text{He}} = (5{,}9866 \pm 0{,}0028)\,\text{g cm}^{-3}$. Nimmt man an, dass Helium wegen seines geringen Atomdurchmessers alle Poren füllen kann, die eine Verbindung zur Oberfläche besitzen, so ergibt sich aus dem Verhältnis zur Reindichte eine geschlossene Porosität von $(0{,}2 \pm 0{,}1)\,\%$. Unter der Berücksichtigung des Messfehlers ist feststellbar, dass praktisch keine geschlossene Porosität vorhanden ist. Eine Wärmebehandlung der Proben bei 1200 °C ergab eine Erhöhung der geschlossenen Porosität auf $(0{,}8 \pm 0{,}1)\,\%$, wohingegen eine Wärmebehandlung bei 900 °C, unter Berücksichtigung des Fehler von 0,1 %, keine Änderung bewirkte.
Eine vergleichbare Änderung der geschlossenen Porosität ist auch in der Literatur zu finden, bei der durch eine Wärmebehandlung die gesamte Porosität abnimmt, während die geschlossene Porosität steigt [Pau09]. Sintereffekte schließen viele der kleinen Risse in der Schicht, wodurch die Verbindung einiger Poren zur Oberfläche unterbrochen wird und diese Poren nun zur geschlossenen Porosität beitragen. Aufgrund der geringen absoluten Werte der geschlossenen Porosität wäre eine Quantifizierung des Effekts in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur und -zeit mit einer großen Unsicherheit verbunden. Die qualitative Beobachtung des Effekts lässt sich aber als Aussage halten.

Zur Ermittlung der gesamten Porosität wurde zum einen die Quecksilber-Porosimetrie herangezogen und zum anderen die geometrische Methode.
Bei der Quecksilber-Porosimetrie wird neben einer Porenverteilung auch die Rohdichte gemessen, d.h. die Dichte einschließlich der Poren. Untersucht wurden eine Probe aus der ersten und zwei Proben aus der zweiten Charge. Die ermittelten Werte für die Porositäten und Rohdichten finden sich in Tabelle 3.3. Der Wert „Hg-Porosität“ (2. Spalte) ergibt sich nicht aus der Reindichte, sondern durch das bei der Messung bestimme Verhältnis von Porenvolumen zu Probenvolumen. Weil die Quecksilberatome nur in Poren bis zu einem bestimmten Durchmesser eindringen können, wird das Porenvolumen durch zu kleine Poren und geschlossene Porosität verfälschen. Daher wurde die Porosität ebenfalls aus der ermittelten Rohdichte (3. Spalte) und der schon bestimmten Reindichte berechnet. Diese Ergebnisse sind in der vierten Spalte von Tabelle 3.3 zu finden. Die großen Fehler dieser Werte resultieren aus den hohen Fehlern der Hg-Rohdichte.

Die ermittelte Porenverteilung ist in Abbildung 3.4 zu finden, in der die logarithmische Ableitung des kumulativen Porenvolumens gegen den Porendurchmesser aufgetragen ist. Wie man sehen kann, gibt es ein Maximum des Porendurchmessers im Bereich kleiner als einem Mikrometer. Die Poren der zweiten Charge scheinen dabei insgesamt kleiner zu sein, bei einer etwa 25 % geringeren Porosität im Vergleich zur ersten Charge (vgl. auch Tabelle 3.3). Dieser Unterschied kann durch Schwankungen bei der Herstellung hervorgerufen werden, selbst wenn beide Schichten mit den gleichen Spray-Parametern hergestellt worden sind. In [Vas04] wird berichtet, dass selbst bei einer guten Reproduzierbarkeit der Spray-Parameter die Porosität zwischen 11 % und 14 % schwanken kann.
Vergleichsmessungen vom Forschungszentrum Jülich an Resten des Probenmaterials von je einer Probe aus der ersten und zweiten Charge mit der Quecksilberporosimetrie ergaben für die erste Charge eine Porosität von 14,6 % und für die zweite Charge 9,2 %. Diese Werte stimmen sehr gut mit den bereits ermittelten Werten überein. Allerdings ist der Wert von 14,6 % wegen der geringen Probenmenge mit einer großen Unsicherheit behaftet.

Trägt man die kumulative Porosität gegen den kleiner werdenden Porendurchmesser auf (Abbildung 3.5), so zeigt sich ein Anstieg für den entsprechenden Bereich von unter einem Mikrometer, in dem auch die Maxima der Porenverteilung liegen. Ein Anstieg oder Peak bei Werten unterhalb von 10 nm Porengröße kann allerdings durch Messartefakte verursacht werden, weshalb dieser Teil der Messungen nicht für die Auswertung herangezogen wird.
Erwarten worden wäre eigentlich eine bimodale Porenverteilung, was sich in Abbildung 3.4 durch zwei Peaks und in Abbildung 3.5 durch zwei Anstiege zeigen würde. Einer der Peaks bzw. Anstiege

Tabelle 3.3: Mit Quecksilber-Porosimetrie-Messungen und aus Masse und Dimensionen von Rechteckproben errechnete Gesamtporositäts- und Dichtewerte.

	Hg-Porosität [%]	Rohdichte aus Hg-Messung [g cm^{-3}]	Porosität aus Hg-Rohdichte [%]	Dichte aus geom. Methode [g cm^{-3}]	Porosität aus geom. Dichte [%]
Charge 1	$12{,}5 \pm 1{,}1$	$5{,}147 \pm 0{,}451$	$14{,}2 \pm 7{,}5$	$5{,}224 \pm 0{,}005$	$12{,}9 \pm 0{,}1$
Charge 2	$8{,}8 \pm 0{,}4$	$5{,}406 \pm 0{,}210$	$9{,}9 \pm 3{,}5$	$5{,}411 \pm 0{,}004$	$9{,}8 \pm 0{,}1$
	$9{,}4 \pm 0{,}4$	$5{,}366 \pm 0{,}195$	$10{,}5 \pm 3{,}3$	$5{,}425 \pm 0{,}004$	$9{,}6 \pm 0{,}1$
	-	-	-	$5{,}426 \pm 0{,}005$	$9{,}5 \pm 0{,}1$
	-	-	-	$5{,}415 \pm 0{,}006$	$9{,}7 \pm 0{,}1$

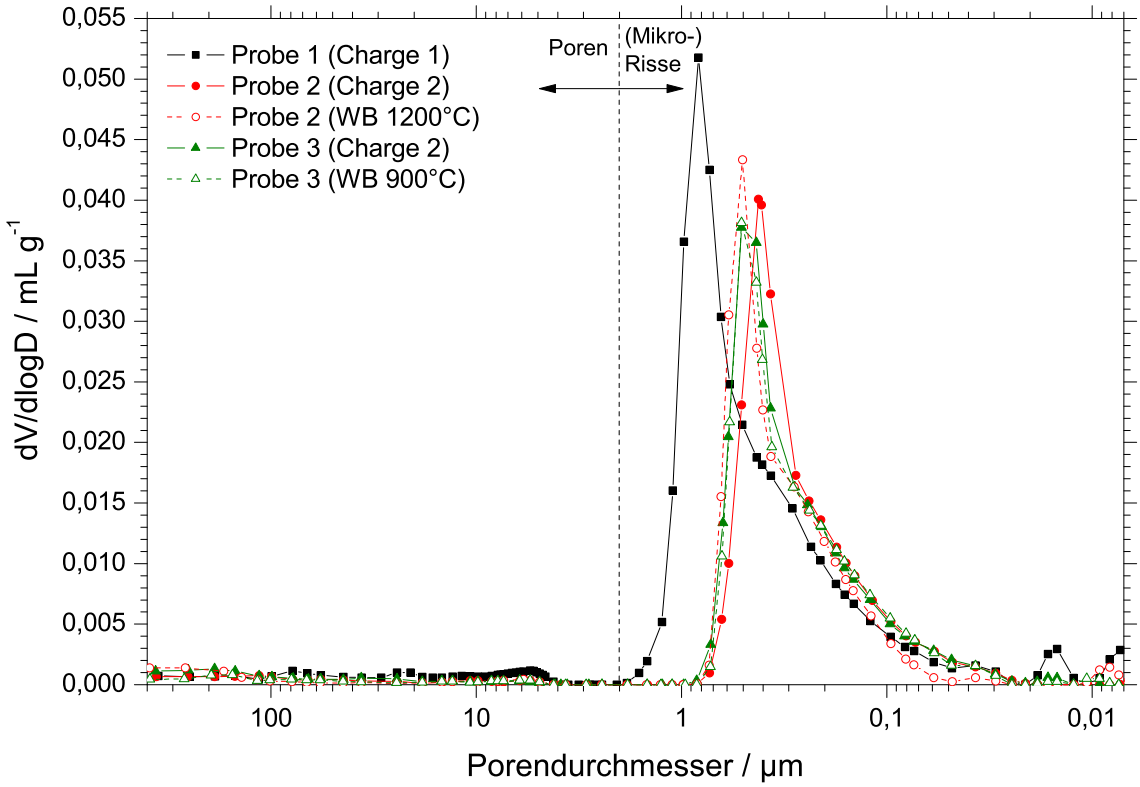

Abbildung 3.4: Durch Quecksilberporosimetrie bestimmte Porenverteilung.

würde durch große Poren hervorgerufen werden, während der andere durch Mikrorisse verursacht wird. Als ungefähre Grenze für die Zuordnung kann ein Porendurchmesser von ein bis zwei Mikrometer angenommen werden [Sie99, Vas00]. In Abbildung 3.4 und 3.5 ist allerdings nur ein sehr geringer Peak bzw. Anstieg für einen Porendurchmesser über zwei Mikrometer zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass nur sehr wenige große Poren vorhanden sind und diese nur einen kleinen Beitrag zur Gesamtporosität leisten. Betrachtet man ähnliche Untersuchungen der kumulativen Porosität in der Literatur in [Sie99, Vas01, Vas00], so zeigt sich, dass Poren mit einem Durchmesser von mehr als zwei Mikrometer für 20 % bis 50 % der Gesamtporosität verantwortlich sind. Die geringere Gesamtporosität im Vergleich zu den eigentlich für thermische Schutzschichten gewünschten Wert zwischen 15 % und 20 % scheint daher hauptsächlich durch einen Mangel an großen Poren zustande zu kommen. Denkbar wäre auch, dass die Verteilung durch „Flaschenhalsporen“ verfälscht wird. Dies sind große Poren, die durch einen kleinen Kanal mit der Oberfläche verbunden sind. Diese Poren werden erst mit Quecksilber gefüllt und tragen zum Porenvolumen bei, wenn der Druck angelegt wird, der nötig ist, um das Quecksilber in den kleinen Zugangskanal zu drücken. Auf diese Weise liefern diese Poren in der Verteilung einen großen Beitrag für einen Porendurchmesser, der dem des Zugangs entspricht und nicht ihrem eigentlichen, größeren Durchmesser. Genaugenommen müssten daher die x-Werte in Abbildung 3.4 und 3.5 mit Poreneingangsdurchmesser bezeichnet werden.

Da sich in der Literatur bei den Messungen mit der gleichen Methode an ähnlichen Schichten aber eine bimodale Verteilung ergibt, wird angenommen, dass der Einfluss dieses systematischen Messfehlers eher gering ist und ein tatsächlicher Mangel an großen Poren in den Proben vorhanden ist.

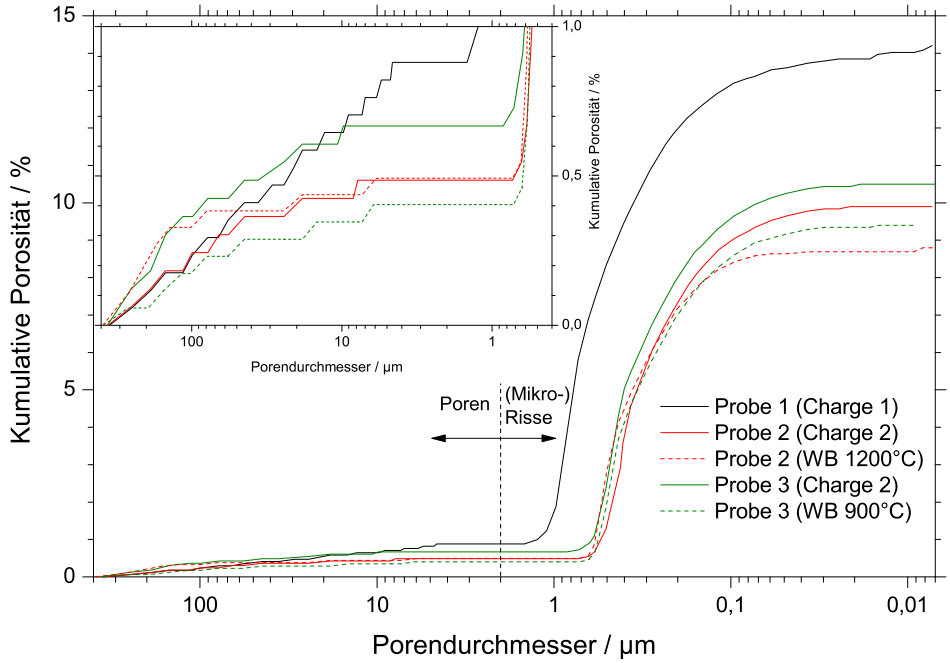

Abbildung 3.5: Mit Quecksilberporosimetrie ermittelte kumulative Porenverteilung in den YSZ-Proben

In den Abbildungen 3.4 und 3.5 sind noch die Kurven der Messungen von Proben gezeigt, die für etwa 48 Stunden ausgelagert wurden. Um den Einfluss möglicher Inhomgenitäten zu minimieren, wurden die Proben für den Vergleich der Porosität vor und nach der Auslagerung aus jeweils angrenzenden Bereichen des Materials geschnitten und sind deswegen in den Abbildungen mit der gleichen Probennummer gekennzeichnet. Vergleicht man die Kurven zwischen den Proben vor und nach einer Wärmebehandlung, lässt sich eine Aussage über das Sinterverhalten der Schicht treffen. Wie erwartet ist die Änderung der Porosität für die bei der höheren Temperatur ausgelagerte Probe größer. In dem vergrößertem Ausschnitt in Abbildung 3.5 ist zu erkennen, dass sich der Anteil an großen Poren durch die Wärmebehandlung nur sehr wenig geändert hat. Betrachtet man die gesamte Abbildung 3.5, so zeigt sich, dass der größere Beitrag zur Änderung der Porosität durch das Schließen von Mikrorissen zustande kommt. Dies zeigt, dass die Sinterung durch das Schließen der Mikrorisse einen großen Einfluss auf die Mikrostruktur hat, während die Änderung der absoluten Porosität gering ist.

Die mittels der geometrischen Methode errechneten Dichten und durch das Verhältnis zur Reindichte berechneten Porositäten finden sich in der fünften bzw. sechsten Spalte von Tabelle 3.3. Ein Vergleich mit den Werten der Quecksilber-Porositätsmessungen zeigt, dass sich die Schwankungen zwischen einzelnen Proben derselben Charge bei den beiden Messmethoden etwa in der gleichen Größenordnung bewegen, die Absolutwerte der Quecksilbermessung aber etwas höher liegen. Da die Abweichungen zwischen den absoluten Messwerten der Methoden gering sind, die Proben nach einer Messung mit Quecksilber nicht wiederverwendet werden können und die Messunsicherheiten dieser Methode wesentlich höher sind, wurde im Folgenden zur Untersuchung der Veränderung der Porosität durch Wärmebehandlung die geometrische Methode verwendet.

Die Entwicklung der Dichte bzw. der Porosität in Abhängigkeit von der Zeit der Wärmebehandlungen ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Für alle Proben zeigt sich ein exponentielles Verhalten

für die Änderung der Dichte bzw. Porosität in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit. Die Gesamtänderung der Porosität ist dabei sehr gering und beträgt weniger als ein Prozentpunkt. Ein Vergleich der Kurven vor und nach den Auslagerungen in Abbildung 3.5 zeigt, dass eine höhere Auslagerungstemperatur auch eine größere Änderung von Dichte und Porosität zur Folge hat.

Als mögliche weitere Methode zur Messung der Porosität wurde auch die Bestimmung anhand von Querschliffen untersucht. Dabei ergaben sich Probleme durch die große Anzahl an Mikrorissen in den Proben. Wie schon in Abschnitt 3.3.1 gezeigt, lassen sich die Vielzahl von Mikrorissen nur bei hoher Auflösung erkennen (vgl. Abbildung 3.2 a) und c)). Aus diesem Grund wird die Porosität bei einer zu geringen Auflösung unterschätzt. Um Einflüsse durch lokale Inhomogenitäten zu minimieren, muss zudem eine genügend große Anzahl an Bildern vermessen werden. In beiden Fällen -

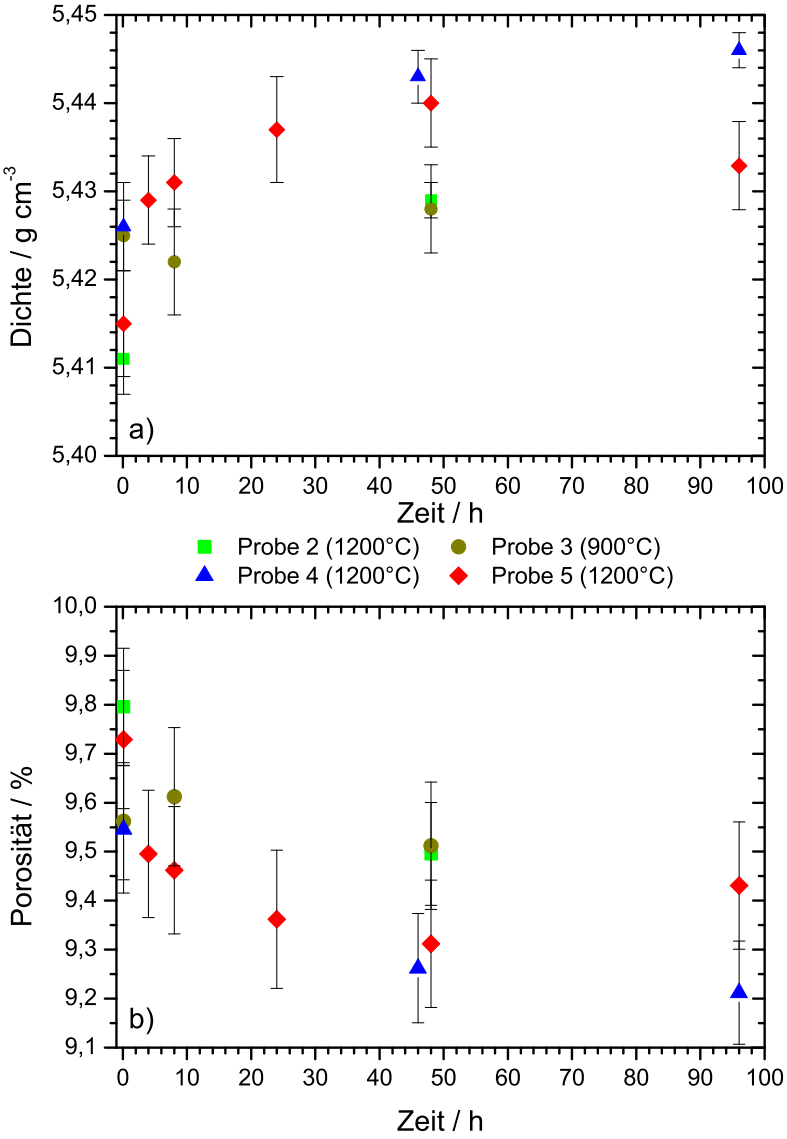

Abbildung 3.6: Dichte (a) und Porosität (b) der E-Modul-Proben in Abhängigkeit der isothermen Auslagerungszeit. Die Fehlerbalken geben die Messunsicherheit der einzelnen Messungen an.

hoher und niedriger Auflösung - besteht noch die Schwierigkeit, den Schwellenwert für den Grauwert zur Bestimmung der Porosität richtig zu setzten. Bei einem zu geringen Schwellenwert werden in beiden Fällen ein Teil der feinen Mikrorisse nicht berücksichtigt und die bestimmte Porosität wird unterschätzt. Eine Erhöhung des Schwellenwertes führt dagegen dazu, dass Teile der Matrix als Poren gewertet werden und die Porosität zu hoch bestimmt wird. Die Wahl des Schwellenwertes wird dabei auch durch die subjektive Sicht des Experimentators beeinflusst. Die Angabe einer Messunsicherheit ist daher schwierig. Bei den Messungen wurde der Schwellenwert daher konservativ gewählt und die Porosität zu gering bestimmt.
Bei den durchgeführten Messungen zeigte sich, dass die aus Bildern mit einer hohen Auflösung bestimmte Porosität etwa 10 % bis 25 % niedriger lagen als die Werte, die sich aus Quecksilber-Porosimetrie und geometrischer Methode ergaben. Für die Bilder mit niedriger Auflösung fiel die Porosität sogar 35 % bis 45 % geringer aus. Wegen der Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Porosität und der geringen Werte, die zu sehr durch lokale Inhomogenitäten beeinflusst werden, wurde diese Methode daher nicht für weitere Analysen verwendet.

3.3.3 E-Modul

Die Messungen des E-Moduls wurden mit Hilfe der Resonanzmethode bestimmt [AST08]. Messungen des E-Moduls an YSZ mittels dieser dynamischen Messmethode sind sehr selten in der Literatur [Shi84], da hier meist mit Eindringversuchen [Tho01, Guo04, Bas99] oder Vier-Punkt-Biege-Versuchen [Beg01, Wak04] gearbeitet wird. Eindring- und Biegeversuche haben den Nachteil, dass sie nur einen kleinen Bereich der Probe charakterisieren und so anfällig für lokale Inhomogenitäten sind. Daher hängen die Literaturwerte stark von den Herstellungsparametern und der Messmethode ab. Durch das Erfassen der gesamten Probe bei der dynamischen Messung erlaubt diese Methode eine bessere Charakterisierung des elastischen Verhaltens. Mit diesem Messverfahren wurde die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls bis 1100 °C und die Änderung des E-Moduls bei Raumtemperatur nach isothermen Auslagerungen bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten untersucht. In Abbildung 3.7 ist ein Beispiel für ein bei Raumtemperatur gemessenes Resonanzspektrum zu sehen. Durch die orientierte Ausrichtung der Partikel in der gespritzten Schicht, wäre ein anisotroper E-Modul möglich. Bei der untersuchten Probengeometrie würde sich dies als Unterschied zwischen den in Flachkant- und Hochkant-Richtung gemessenen Werten zeigen. Deren Unterschied betrug bei den meisten Messungen aber maximal drei Prozent. Deshalb wird von einem weitgehend isotropen elastischen Verhalten in der Schicht ausgegangen und alle E-Modul Werte als Mittelwert von Flachkant- und Hochkant-Wert angegeben.

3.3.3.1 Temperaturabhängigkeit des E-Moduls und Änderung durch Wärmebehandlung

Temperaturabhängige Messungen des E-Moduls wurden an Proben aus beiden Chargen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.8 und 3.9 gegen die Messtemperatur aufgetragen. Insgesamt zeigen die Messungen bei erhöhten Temperaturen einen niedrigeren E-Modul gegenüber der Messung bei Raumtemperatur, was durch die allgemein bekannte Abnahme des E-Moduls mit steigender Temperatur erklärt werden kann. Dieses Verhalten resultiert aus der Temperaturabhängigkeit der atomaren Bindungskräfte, die mit steigender Temperatur abnehmen [Hor08].
Allerdings ist in Abbildung 3.8 für Temperaturen ab 400 °C ein Wiederanstieg des E-Moduls zu erkennen und ein Anstieg der Werte bei der Wiederholung der Messungen. Während der Messungen werden die Proben bis auf 1100 °C erwärmt. Erste Sintereffekte und Veränderung der Mikrostruk-

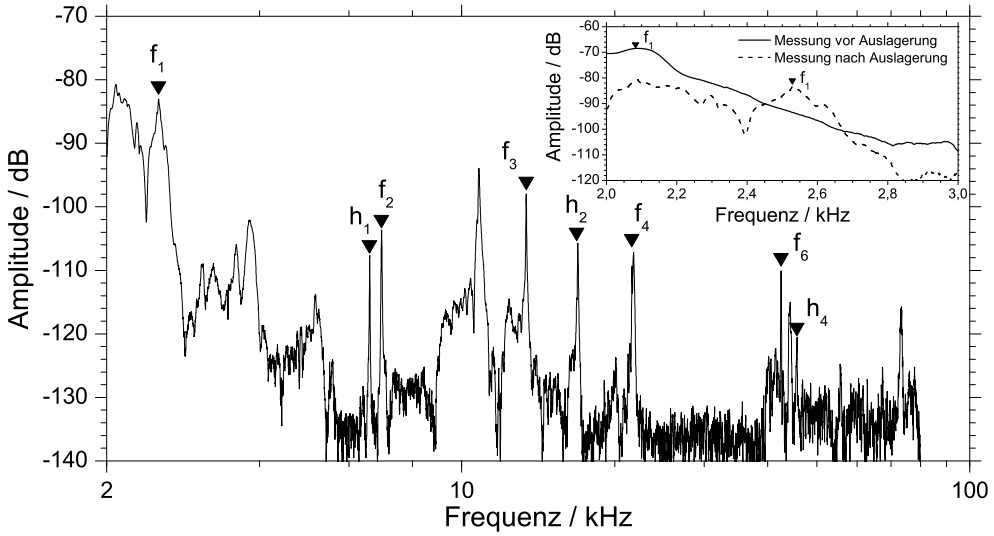

Abbildung 3.7: Resonanzspektrum einer Messung bei Raumtemperatur nach einer Auslagerung der Probe für 48 h bei 1200 °C mit gekennzeichneten Resonanzpeaks der hochkant (h_i) und flachkant (f_i) Biegemoden. Im vergrößerten Ausschnitt ist der Bereich des ersten Flachkant-Resonanzpeaks für eine Messung bei Raumtemperatur vor und nach der Auslagerung gezeigt.

tur, wie sie in Abschnitt 3.3.1 erläutert wurden und zu einer Erhöhung des E-Moduls führen, können schon ab einer Temperatur von 600 °C auftreten [Ila99]. Dadurch gibt es insgesamt einen Anstieg der E-Modulwerte bei einer Wiederholung der Messungen und einen Wiederanstieg für Temperaturen oberhalb von 600 °C. Warum bei der ersten Messung der zweiten Charge dieser Anstieg aber schon bei 400 °C beginnt, ist nicht klar, da in diesem Temperaturbereich keine Effekte bekannt sind, die eine Änderung des E-Moduls hervorrufen können. Phasenumwandlungen als Ursache können weitgehend ausgeschlossen werden, da keine signifikante Änderung der Phasenzusammensetzung bei Wärmebehandlungen bis 600 °C beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 3.3.1).

Nach einer Wärmebehandlung von 1200 °C für 48 Stunden steigt der E-Modul, abhängig von der Messtemperatur, um etwa 40 % bis 240 % und es zeigte sich keine Temperaturabhängigkeit mehr mit einem lokalen Minimum im Verlauf des E-Moduls, sondern ein monotoner Abfall mit zunehmender Temperatur (vgl. Abbildung 3.9). Dieses Verhalten wurde schon von [Shi84] beschrieben, allerdings mit höheren Werten für den E-Modul, und entspricht wie schon erwähnt dem allgemein bekannten Verhalten der meisten Werkstoffe.

Aus den gemessenen Resonanzspektren lässt sich auf einfache Weise die Dämpfung des Werkstoffes bestimmen. Nach [Gre07] ergibt sich bei einer Messung in Dezibel die Dämpfung Q^{-1} aus der Resonanzfrequenz f_i und der Frequenzbreite Δf bei einem Abfall der Intensität um 3 dB durch

$$Q^{-1} = \frac{\Delta f}{f_i} \quad . \tag{3.8}$$

Die Peakbreite des Resonanzpeaks ist besonders für die Biegemoden erster Ordnung nicht immer deutlich zu erkennen. Wie im vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 3.7 für die Messung vor der Auslagerung zu sehen, ist der Abfall um 3 dB nur mit großer Unsicherheit zu bestimmen. Eine quantitative Auswertung der Ergebnisse ist daher nicht sinnvoll, allerdings lassen sich qualitative Aussagen treffen. Tendenziell lässt sich feststellen, dass die Dämpfung bei allen Messungen nach

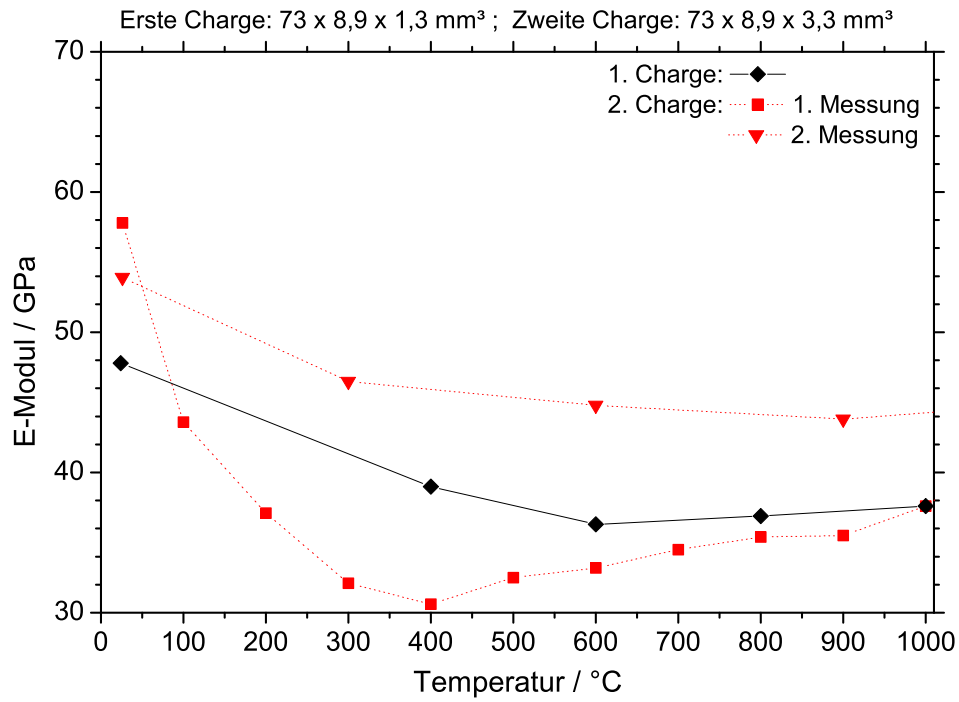

Abbildung 3.8: Temperaturabhängige Messung des E-Moduls.

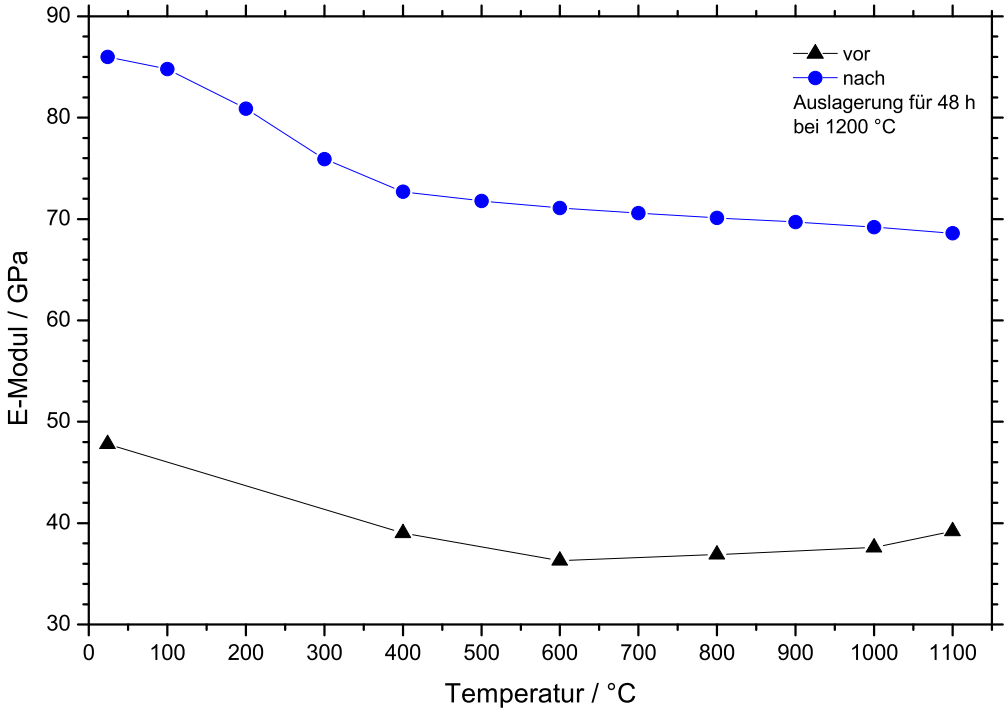

Abbildung 3.9: Temperaturabhängige Messung des E-Modul einer Probe vor und nach einer Wärmebehandlung bei 1200 °C für 48 h.

einer Wärmebehandlung geringer ist als vorher. Außerdem gibt es Hinweise auf ein Maximum der Dämpfung in einem Temperaturbereich von 300 °C. Über so ein Maximum der temperaturabhängigen Dämpfung wurde schon in der Literatur berichtet [Shi84, Gre07, Lim07, Wel86].
Als Ursache werden Sprünge von Sauerstofffehlstellen in der Umgebung der Yttriumatome vermutet [Wel86]. Die Leerstellen entstehen als Ladungsausgleich beim Einbau des Yttriums in das Kristallgitter. Bei der Reorientierung der Leerstellen kommt es zu mechanischen Relaxationen, die bei der Messung der Dämpfung sichtbar werden.

Die Entwicklung des E-Moduls nach isothermer Auslagerung wurde bei Raumtemperatur untersucht, um eine zusätzliche Wärmebehandlung bei einer temperaturabhängigen Messung zu verhindern. Es wurde hauptsächlich das Verhalten bei einer Auslagerung bei 1200 °C untersucht, da hier die deutlichsten Sintereffekte auftreten. Zusätzlich wurde als Vergleich eine Probe bei einer Temperatur von 900 °C ausgelagert und untersucht.

In Abbildung 3.10 sind die gemessenen E-Moduli in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit dargestellt. Vor der eigentlichen Auslagerung bei hohen Temperaturen wurden die Proben noch für eine Stunde bei 300 °C ausgelagert, wodurch zum einen die Resonanzpeaks schmaler wurden, was sich auch in der Entwicklung der Dämpfung zwischen verschiedenen Messungen zeigt. Zum anderen gibt es eine geringfügige Änderung des E-Moduls (vgl. Abbildung 3.10). Der Grund hierfür konnte aber nicht bestimmt werden.
Es ist deutlich zu erkennen, dass sich bei einer Temperatur von 1200 °C der E-Modul sehr schnell ändert und schon nach etwa vier Stunden auf fast das Doppelte des Ausgangswertes von etwa 40 GPa angestiegen ist. Ab einer Auslagerungszeit von 48 h ist nur noch eine geringe Erhöhung des E-Moduls von weniger als 10 % im Vergleich zum vorherigen Messwert mit der Zeit zu beobachten. Eine Auslagerung bei 900 °C zeigt ebenfalls einen starken Anstieg innerhalb der ersten vier Stunden, allerdings ist dieser nicht so groß wie bei der Auslagerung bei 1200 °C und beträgt nur etwa 50 %. Das beobachtete Verhalten eines schnellen Anstieg des E-Moduls mit der Auslagerungszeit und

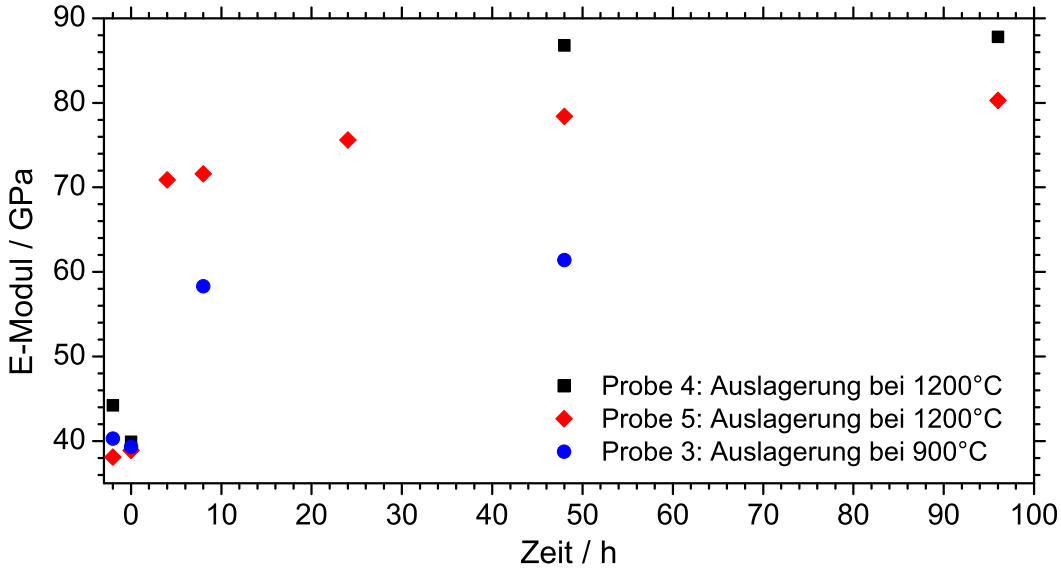

Abbildung 3.10: Raumtemperatur E-Modul von Proben der 2. Charge nach isothermer Auslagerung. Die Werte für eine Zeit von „-2 h“ gibt den E-Modul der unbehandelten Proben an. Die Werte bei „0 h“ wurden nach einer Wärmebehandlung bei 300 °C für eine Stunde gemessen.

eine Abhängigkeit des Anstiegs von der Auslagerungstemperatur findet sich übereinstimmend in der Literatur [Guo04, Tho01, Zhu00]. Die Werte des E-Moduls und die beobachtete Änderung sind aber unterschiedlich, da hierbei die Herstellungsparameter der Probe und die Messmethode eine Rolle spielen.

3.3.3.2 Vergleich mit Modellen

In der Literatur werden verschiedene Modelle vorgeschlagen, mit denen sich bei bekannter Porosität der E-Modul eines keramischen Werkstoffes berechnen lässt. Ausgehend vom E-Modul des Bulk-Materials (200 GPa) und einer Poissonzahl von 0,25 [Bas99] wurden für die gemessenen Porositäten zwischen 9 % und 14 % verschiedene Modelle getestet, die in [Boc97] erwähnt werden.
Das bekannteste Modell ist die sogenannte „Springgs-Gleichung“ mit einem einfachen exponentiellen Ansatz.

$$E = E_0 e^{-2 \cdot P} \tag{3.9}$$

Wie in allen vorgestellten Modellen steht P für die Porosität und E_0 für den E-Modul des Bulkmaterials. Dieses Modell liefert jedoch etwa viermal so hohe Werte im Vergleich zu den durchgeführten Messungen. Ein ähnliches Ergebnis bei einem Vergleich mit plasmagespritztem YSZ findet sich auch in [Bas99]. Nach dem Modell aus [Ram90]

$$E = E_0 \frac{(1-P)^2}{1+bP} \tag{3.10}$$

mit dem Fit-Parameter b, der den zwei bis dreifachen Wert der Poissonzahl haben soll, würden sich für den E-Modul Werte zwischen 160 GPa und 135 GPa ergeben. Allerdings setzt das Modell sphärische Poren voraus, die bei den vorliegenden Proben nur in sehr geringem Maße vorhanden sind. Wie in den Bildern im Abschnitt 3.3.1 zu sehen, haben die Poren eher eine unregelmäßige Geometrie oder es liegen große Risse vor.
Ähnliche Ergebnisse liefert auch das Modell aus [Mai94]

$$E = E_0 (1-P)^n \ . \tag{3.11}$$

Wählt man den vorgeschlagenen Bereich des Fit-Parameters n für Zirkonoxid von drei bis vier, so ergeben sich für den E-Modul Werte zwischen 150 GPa und 110 GPa.
Bessere Ergebnisse ergeben sich mit dem in [Boc97] entwickelten Modell für zweiphasige Materialien.

$$\begin{aligned} E &= E_0 f_{\alpha\beta} \\ f_{\alpha\beta} &= \frac{(1-P)^2 R}{P + (1-P) R} \end{aligned} \tag{3.12}$$

Als einziger Fit-Parameter dient die „particel size ratio“ R (kurz PSR), d.h. das Verhältnis der Partikelgrößen der beiden Phasen. Die Form der Poren spielt bei diesem Modell dagegen keine Rolle.
Für eine erste Abschätzung dieses Modells wurde der Wert für plasmagespritztes Al_2O_3 mit 13 wt% TiO_2 von $R = 0,11$ [Lei99] verwendet. Mit diesem Wert für die PSR würden sich für den E-Modul Werte zwischen 95 GPa und 65 GPa ergeben, je nach Porosität. Wegen der guten Übereinstimmung mit den gemessenen Werten, scheint dieses Modell im Vergleich am besten für eine theoretische Vorhersage des E-Moduls geeignet.

Aus diesem Grund wurde versucht, das Partikelgrößenverhältnis für die Proben zu ermitteln. Für die „Partikelgröße“ der Poren ließ sich der mittlere Porendurchmesser aus den Quecksilberporosimetrie-Messungen (vgl. Abschnitt 3.3.2) verwenden. Die Bestimmung der Partikelgröße des keramischen Materials stellt dagegen ein größeres Problem dar. Es wurde anhand der Schliffbilder mit hoher Auflösung (vgl. Abbildungen 3.2 c) und d)) versucht, die Partikelgröße per Hand auszumessen. Problematisch ist dabei, dass keine klare Abgrenzung einzelner Partikel möglich ist und so kein Wert für die Partikelgröße der keramischen Phase bestimmt werden kann. Sollte aber mit einer Methode ein geeigneter Wert für die Partikelgröße ermittelt werden können, so könnten mit diesem Modell gute Abschätzungen des E-Moduls möglich sein.

Im Vergleich haben alle getesteten Modelle gemeinsam, dass sie den Wert des E-Moduls überschätzen. Ein Grund hierfür sind die vielen kleinen Poren und Risse, die bei der Herstellung entstehen (siehe Abschnitt 3.3.2) und die von keinem der Modelle berücksichtigt werden.

Eine genaue Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Mikrostruktur und der Entwicklung des E-Moduls ist bis jetzt in der Literatur nicht zu finden. Zwar gibt es qualitative Beschreibungen, dass die Anteile der Mikrorisse an der Porosität und der Einfluss einer Wärmebehandlung einen Einfluss auf den E-Modul haben. Allerdings gibt es noch keine quantitative Beschreibung der Zusammenhänge oder ein daraus resultierendes theoretisches Modell für die Vorhersage des E-Moduls. Auch wenn man die durch die Auslagerung bewirkte Porositätsänderung in den beschriebenen Modellen berücksichtigt, so ist die gemessene Änderung des E-Moduls viel größer, als die Modelle aus der Änderung der Porosität vorhersagen. Die Änderung des E-Moduls wird daher nicht nur durch eine Änderung der Porosität hervorgerufen, sondern scheint seine Hauptursache in der Änderung der mikrostrukturellen Eigenschaften zu haben, wozu es aber noch keine allumfassende Erklärungen in der Literatur gibt. Mögliche Erklärungen, die sich in der Literatur finden, sind die Stärkung der Verbindung zwischen den einzelnen Partikeln durch die bei der Sinterung entstehenden Verbindungen zwischen den Poren- und Rissoberflächen. Kleinere Poren und Risse schließen sich und durch den höheren Zusammenhalt werden Verschiebungen der Partikel entlang der Partikelgrenzen verhindert. Änderungen der Mikrostruktur führen zu einer Erhöhung der Steifigkeit und damit zu einer Erhöhung des E-Moduls [Sie99, Tho01, Tan06].

3.3.4 Thermische Ausdehnung

Die thermische Ausdehnung wurde an einer unbehandelten Rechteckprobe aus der ersten Charge und zwei Rechteckproben aus der zweiten Charge gemessen. Die zwei Proben der zweiten Charge wurden vor der Messung für drei Stunden bei 300 °C bzw. für 48 Stunden bei 1200 °C ausgelagert. In Abbildung 3.11 a) ist die Längenänderung der Proben und in b) der daraus berechnete, jeweils auf 30 °C bezogene, technische Ausdehnungskoeffizient gezeigt. Der Ausdehnungskoeffizient der unbehandelten und bei 1200 °C ausgelagerten Probe liegt in beiden Fällen im Bereich von etwa $10{\cdot}10^{-6}\,K^{-1}$ und entspricht damit Literaturwerten [Tay92, Hay05, Sch01]. Der Unterschied von etwa $6{\cdot}10^{-6}\,K^{-1}$ zu den Ausdehnungskoeffizienten des Substrats (etwa $17{\cdot}10^{-6}\,K^{-1}$ [Nim09]) und der Haftschicht (etwa $15{\cdot}10^{-6}\,K^{-1}$ [Tay04]), ist einer der treibenden Kräfte für das Versagen thermischer Schutzschichten (vgl. Abschnitt 2.4).
Die Probe, die bei 300 °C ausgelagert wurde, zeigt neben einem geringeren Ausdehnungskoeffizienten, im Temperaturbereich bis etwa 500 °C ein sehr ausgeprägtes nichtlineares Verhalten der thermischen Ausdehnung. Bei den anderen beiden Proben ist dieser nichtlineare Verlauf, wenn überhaupt, nur sehr gering ausgeprägt.

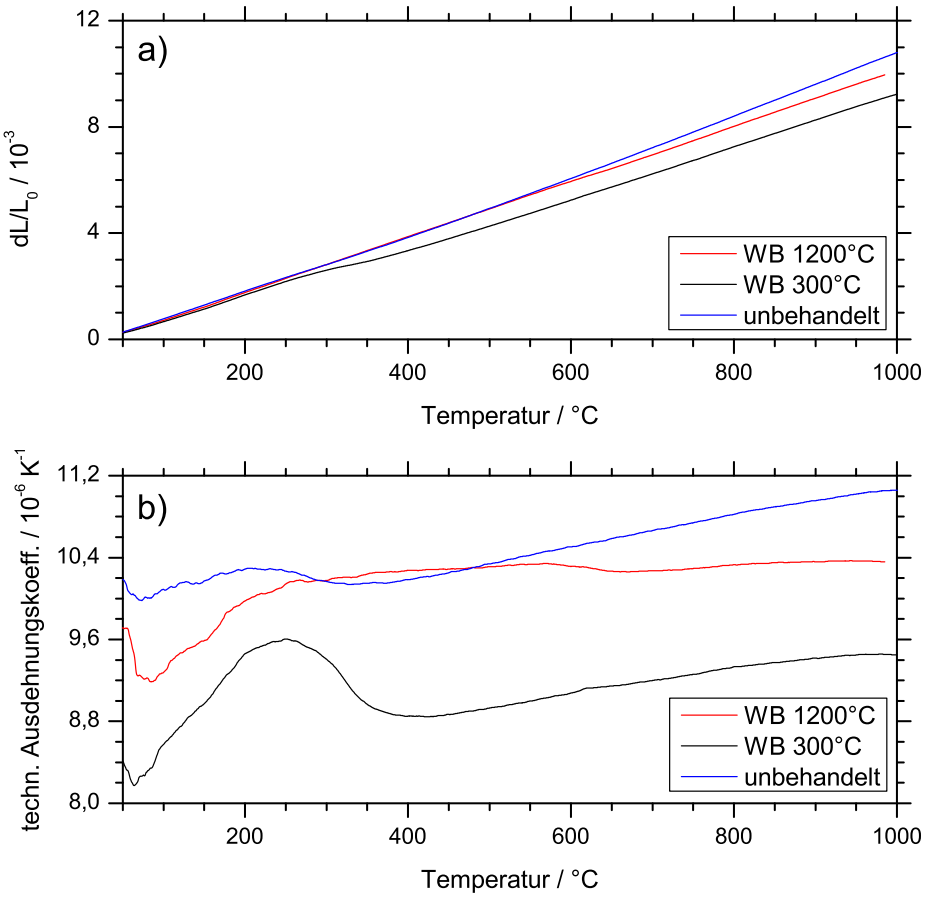

Abbildung 3.11: a) Gemessene Längenänderung. b) Errechneter technischer Ausdehnungskoeffizient α_{tech} bezogen auf 30 °C.

Zwar gibt es Beschreibungen eines solchen nichtlinearen Verhaltens der thermischen Ausdehnung in der Literatur, wobei als Grund Phasenumwandlungen zwischen der tetragonalen und monoklinen Phase angeführt werden [DG10, Lee00, Bra91]. Allerdings wurde die Proben dabei vor den Messungen bei Temperaturen über 1300 °C ausgelagert. Für Auslagerungen bei niedrigeren Temperaturen wurden erst nach sehr langen Auslagerungszeiten (≥ 500 h) nichtlineare Verläufe der thermischen Ausdehnung beobachtet. Dabei ließ sich in diesen Fällen ein signifikanter Anteil an monokliner Phase nach der Auslagerung nachweisen.
Die in Abschnitt 3.3.1 vorgestellten Ergebnisse zur Phasenanalyse geben keine Hinweise auf einen Anstieg des Anteils monokliner Phase bei Raumtemperatur nach einer Wärmebehandlung bei 300 °C, 600 °C oder 1200 °C. Daher wäre ein lineares Verhalten der thermischen Ausdehnung zu erwarten. Auf Basis der vorhandenen Daten und Ergebnisse können die Ausdehnungskurven bisher nicht schlüssig interpretiert werden. Hierzu wären weitere Untersuchungen, z.B. eine in-situ Phasenanalyse als Funktion der Temperatur, notwendig.

Um mögliche Gründe für den nichtlinearen Verlauf der thermischen Ausdehnung zu finden, wurden ergänzend Differenz-Thermoanalysen (DTA) an den Proben vorgenommen. Es wurden je eine unbehandelte Probe der ersten und zweiten Charge, sowie Proben der zweiten Charge nach einer Wärmebehandlung von einer Stunde bei 300 °C bzw. 48 Stunden bei 1200 °C jeweils zwei Messungen unterzogen. Alle Proben zeigten zwischen 200 °C und 400 °C einen sehr schwachen exothermen

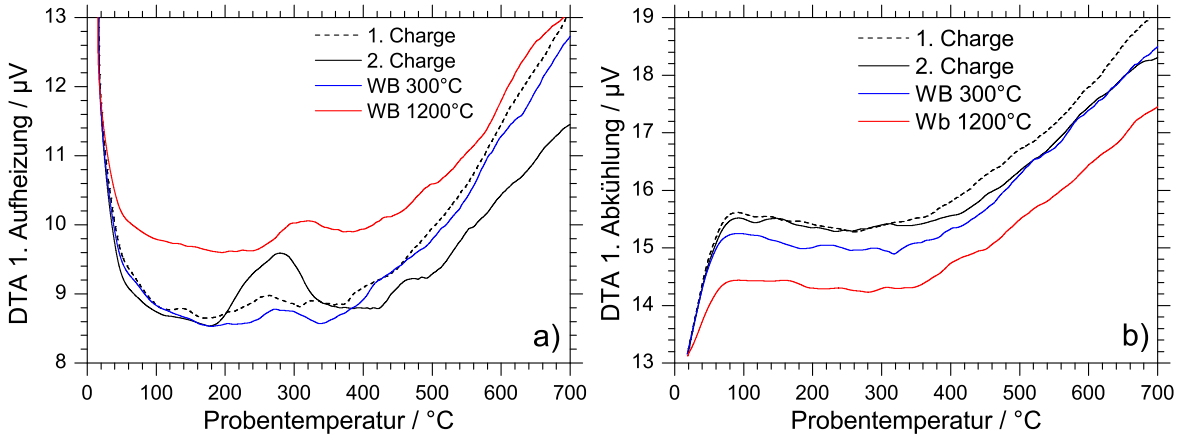

Abbildung 3.12: Aufheizkurven (a) und Abkühlkurven (b) der ersten Differenz-Thermoanalyse-Messung.

Effekt, der sich in einem lokalem Maximum im Kurvenverlauf äußert (Abbildung 3.12 a). Allerdings zeigte sich der Effekt nur während des Aufheizens in der ersten Messung. Während der Abkühlung (Abbildung 3.12 b) und bei den zweiten Messungen trat dieser Effekt nicht auf. Dies lässt darauf schließen, dass es sich dabei um einen irreversiblen Effekt handelt. Da der Effekt aber bei allen Proben auftritt, kann daraus nicht eindeutig geschlossen werden, ob dieser Effekt auch für den nichtlinearen Verlauf der thermischen Ausdehnung verantwortlich ist.

3.3.5 Spezifische Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit

Die spezifische Wärmekapazität c_p und Temperaturleitfähigkeit a von Raumtemperatur bis 1100 °C wurde an unbehandelten Proben aus der zweiten Charge bestimmt.

Die aufgenommenen Messwerte für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität wurden durch ein Polynom 4. Grades angenähert. Die Messkurve und der Fit sind in Abbildung 3.13 dargestellt und zeigen oberhalb von 200 °C einen nahezu konstanten Wert von etwa 0,55 $J\,g^{-1}\,K^{-1}$ über den gesamten Temperaturbereich.

Die Messwerte der Temperaturleitfähigkeit wurden mit einem Polynom 2. Grades gefittet und mit diesen Werten wurde die Wärmeleitfähigkeit λ aus der Temperaturleitfähigkeit a, der Dichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität c_p über den Zusammenhang

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot c_p \tag{3.13}$$

berechnet [Stö00]. Als Dichte wurde der Mittelwert von 5,419 $g\,cm^{-3}$ für die Werte der geometrischen Methode der zweiten Charge aus Tabelle 3.3 verwendet. Wie aus Abbildung 3.14 ersichtlich ist, zeigen auch die Temperaturleitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit kaum eine Abhängigkeit von der Temperatur. Vergleicht man die Wärmeleitfähigkeit von etwa 0,75 $W\,K^{-1}\,m^{-1}$ mit dem Wert für Bulk-YSZ von etwa 2 $W\,K^{-1}\,m^{-1}$ [Sch01], so zeigt sich die durch das Plasmaspritzen erreichbare Senkung der Wärmeleitfähigkeit.
Die spezifische Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit zeigen insgesamt eine gute Übereinstimmung mit Literaturwerten [Cer05, Tay99, Wan01, Vas04, Sch01].

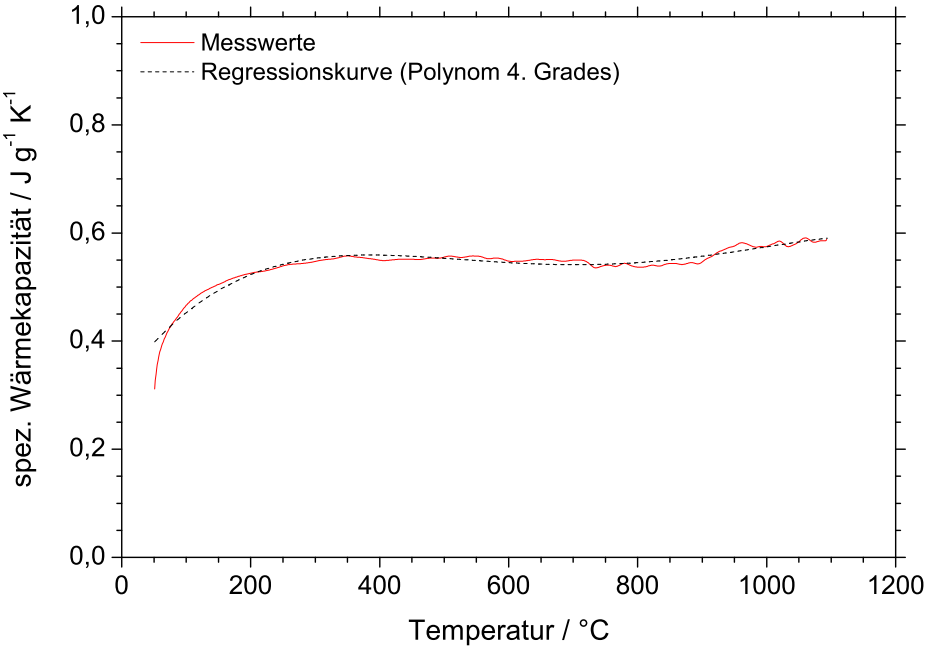

Abbildung 3.13: Messwerte und Regressionskurve mit einem Polynom 4. Grades für die spezifische Wärmekapazität.

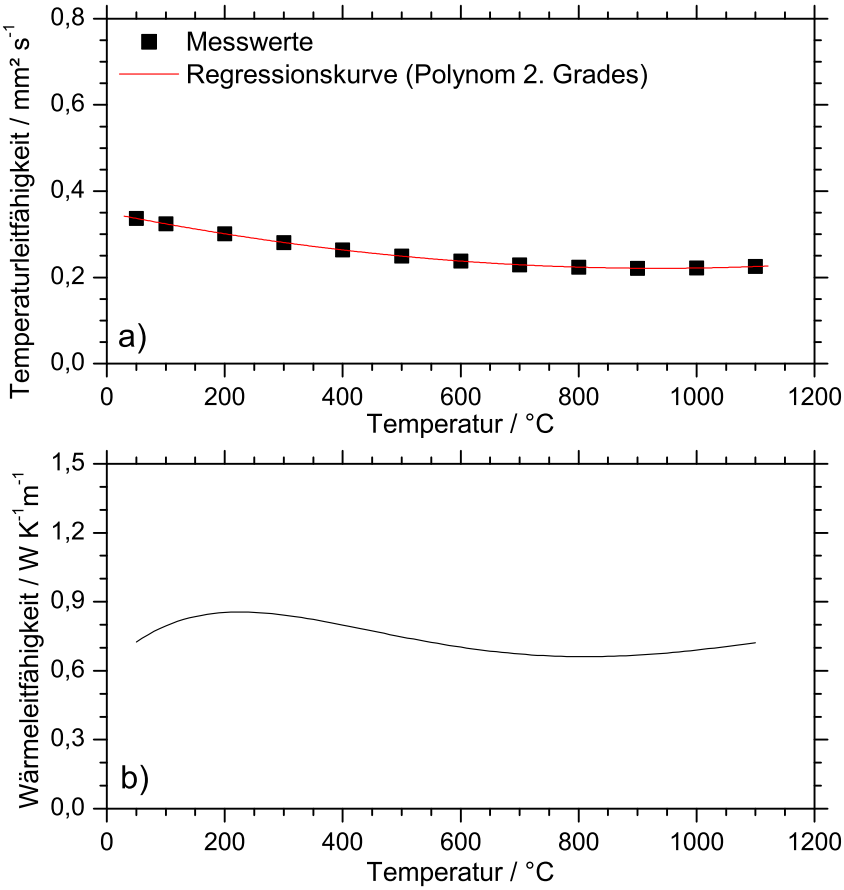

Abbildung 3.14: Messwerte der Temperaturleitfähigkeit (a) und mit Gleichung 3.13 daraus errechnete Werte für die Wärmeleitfähigkeit (b).

4 Weiterentwicklung der Thermoschockanlage für thermomechanische Untersuchungen an thermischen Schutzschichten

4.1 Vorstellung der Anlage

Die an der BAM vorhandene Laser-Thermoschock-Prüfeinrichtung wurde im Rahmen dieser Arbeit erweitert, um zyklische Versuche an thermischen Schutzschichten zu ermöglichen, deren Versuchsparameter mit denen von Burner-Rig-Tests vergleichbar sein sollen. Die Thermoschockanlage wurde ursprünglich entwickelt, um Thermoschockversuche an keramischen Materialien durchzuführen und deren Thermoschockkennwerte zu bestimmen. Ein Foto und eine schematische Darstellung der Anlage ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Die Anlage besteht aus einer Infrarot-Kamera (1), einem Laser mit programmierbarer Fokussieroptik (2), einem Probenhalter (4) und einer Probenkammer (5). Darüber hinaus gibt es Ausstattung zur Aufzeichnung von Schallsignalen und eine CCD-Kamera (3). Die IR- und die CCD-Kamera sind so angebracht, dass ihre optischen Achsen in einem Winkel von 25° zur Probenoberfläche stehen. Die Sichtfenster in der Kammer für die Kameras bestehen aus drei Millimeter dicken Zinkselenid (ZnSe), das im Wellenlängenbereich von 0,7 bis 15 µm eine Transmission von (71 ± 3) % besitzt [Kor11].
Der Laser ist ein Nd:YAG-Laser mit einer maximalen Ausgangsleistung von 1 kW und einer Wellenlänge von 1064 nm (HL 1006 D). Der Laserstrahl mit einem gaußförmigen Strahlprofil wird durch eine Faser mit einem Innenkerndurchmesser von 600 µm in eine programmierbare Fokussieroptik (PFO) geführt, die wie der Laser von der Firma *Trumpf Laser* gebaut wurde. Zwei Spiegel mit Galvanometerantrieb in der PFO erlauben es, den Laserspot in einem Bereich von 24 mm×24 mm frei über die Probe zu bewegen. Durch die Optik der PFO wird der Laserspot auf einen Durchmesser von etwa 1,6 mm aufgeweitet.

Nach der PFO tritt der Laserstrahl durch ein Fenster in die Probenkammer, die als Vakuumkammer ausgelegt ist und verschiedene Anschlüsse für Gase besitzt. So sind Experimente bis zu einer reduzierten Atmosphäre von 0,7 Pa oder bei verschiedenen Atmosphären möglich.
Der Probenhalter ist auf einer Drehvorrichtung und einem Mikrometertisch montiert. Die Rotation der Drehvorrichtung wird mit einem Linearmotor und die Bewegung des Mikrometertisches manuell mit einer Stellschraube gesteuert. Diese beiden Vorrichtungen erlauben es, die Probe in x- und y-Richtung unter dem Laser zu positionieren.
Die Infrarot-Kamera von der Firma *Raytheon* (Model Radiance HS) besitzt einen Focal Plane Array aus Indiumantimonid (InSb). Die Kamera ist sensitiv in einem Wellenlängenbereich von 3 µm bis 5 µm, der durch einen Bandpass-Filter mit einem Transmissiongrad von 70 % bei der Wellenlänge von 4,474 µm eingegrenzt werden kann. Sie besitzt eine maximale Auflösung von 256×256 Pixel bei einer Bit-Tiefe von 12 Bit und einer maximalen Aufnahmefrequenz von 500 Hz. Die Integrationszeit ist variabel zwischen 2 µs und 14 ms einstellbar.
Gesteuert wird die Anlage über einen Computer mit einer von der Firma *etewe* für diese Anlage

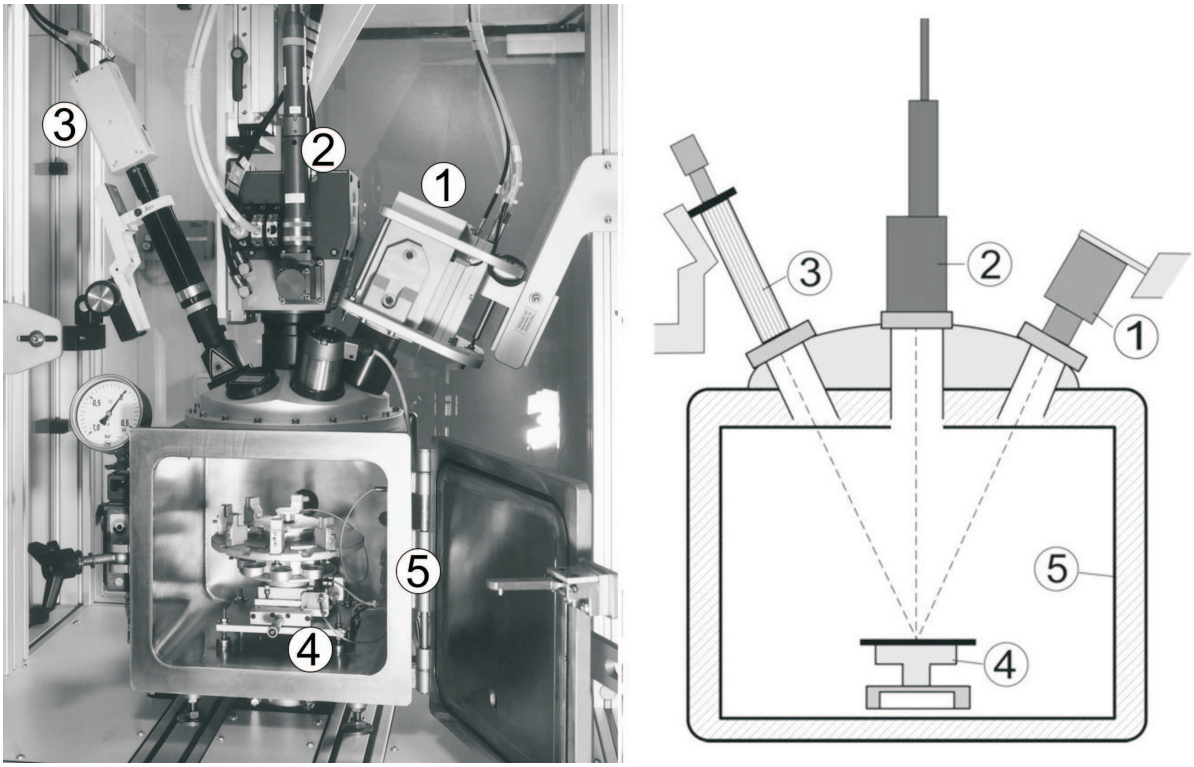

Abbildung 4.1: Foto und schematische Darstellung der Thermoschockanlage mit Bezeichnung der wichtigsten Komponenten: 1: Infrarot-Kamera 2: Laser mit Fokussieroptik 3: CCD-Kamera, 4: Probenhalter, 5: Probenkammer.

entwickelten Software. Zusätzlich ist ein Computer mit einer Transientenrekorderkarte (TPCX-514-4S) und Aufnahmesoftware (TransAS) der Firma *mf instruments* an der Anlage vorhanden.

Zu Beginn dieser Arbeit war die Anlage zur Durchführung von Thermoschocktests an Keramiken ausgelegt. Als Proben dienen hierfür Keramikscheiben mit einer Dicke von 300 µm. Der Laserstrahl wird in sehr kurzer Zeit ($t < 1\,\mathrm{s}$) in einer arithmetischen Spirale über die Proben bewegt. Ist die Wärmeleitung des Materials geringer als die radiale Geschwindigkeit des Lasers, so wird die Probe lokal erst erwärmt, wenn der Bereich vom Laser überfahren wurde. Auf diese Weise entsteht ein radiales Temperaturprofil mit einem steilen Gradienten zwischen heißem und kaltem Probenbereich. Dieses Temperaturprofil kann durch die Spiralparameter Durchmesser, Bahnabstand und Zeit gezielt eingestellt werden. Im heißen Bereich entstehen Druckspannungen und im kalten Bereich Zugspannungen. Bei einem Versagen der Probe durch zu große Spannungen lassen sich mit Hilfe des gemessenen Temperaturprofils und der physikalischen Eigenschaften des Materials die Spannungen zum Bruchzeitpunkt berechnen. Mit diesen Spannungen wird der Thermoschockgütewert für das Material berechnet. Eine ausführliche Beschreibung von Thermoschockexperimenten mit dieser Anlage an verschiedenen Materialien findet sich in [Pul10].

Bei der Nutzung der Anlage zur Durchführung zyklischer Experimente an thermischen Schutzschichten ergeben sich mehrere Vorteile gegenüber den Burner-Rig-Tests. Bei einem Burner-Rig-Test erfolgt die Erwärmung durch einen heißen Gasstrom. Da nicht die komplette Wärmeenergie des Gases an die Probe abgegeben werden kann und die Gasmenge abgeführt werden muss, strömt das noch heiße Restgas an der Probenhalterung vorbei und erwärmt diese direkt. Der Halter und

die warme Umgebung bilden eine sekundäre Wärmequelle, die durch Kontakt und durch Konvektion die Probe zusätzlich erwärmt, bzw. die Kühlung der Probe durch Wärmeleitung und Konvektion reduziert. Die dadurch entstehende „Grundtemperatur“ der Probe, insbesondere des Substrats, ist damit höher. Hierdurch wird der Gradient innerhalb der Probe reduziert und es ist eine höhere Kühlleistung erforderlich.
Die Erwärmung der Probenoberfläche mit einem Laser stellt dagegen eine berührungslose Heizmethode dar. Je nach Absorptionskoeffizient des Materials bei der verwendeten Laserwellenlänge wird die Laserstrahlung von einer gewissen Oberflächenschicht der Probe absorbiert und in Wärme umgewandelt. Diese Schicht stellt die einzige primäre Wärmequelle da. Der Rest der Probe, die Halterung und der restliche experimentelle Aufbau werden nur von dieser Wärmequelle durch Wärmestrahlung, -leitung und Konvektion erwärmt. Eine indirekte Erwärmung der Probe durch den Halter und die Umgebung findet nicht statt. Dadurch besitzt die Probe ohne eine aktive Kühlung einen höheren Temperaturgradienten, was die Anforderungen an die Kühlleistung bei der Realisierung einer aktiven Kühlung reduziert, bzw. sie zum Teil überflüssig macht. Durch die niedrigere Erwärmung der Umgebung lassen sich temperaturempfindliche Geräte wie Schallsensoren näher an der Probe platzieren.
Die Messung der Temperatur mittels einer IR-Kamera hat mehrere Vorteile gegenüber der Messung mit einem Pyrometer. Bei Burner-Rig-Tests wird die Temperatur mit einem Pyrometer nur an einer Stelle oder einem Bereich der Probe gemessen bzw. für ein Temperaturprofil der Oberfläche die Probe Punkt für Punkt abgetastet. Durch den Einsatz einer IR-Kamera kann die Temperatur der gesamten Probenoberfläche zu einem Zeitpunkt bestimmt werden. Da sich die Wellenlänge des Lasers nicht mit dem Bereich der Kamera überschneidet, wird die Temperaturmessung nicht durch eine Detektion des Lasers verfälscht. Die Erfassung der Temperatur auf der gesamten Probenoberfläche während des Versuchs ermöglicht es zudem, thermografische Analysemethoden einzusetzen, auf die bereits in Abschnitt 2.5.1 eingegangen wurde.

4.2 Schaffung der experimentellen Voraussetzungen

Der in der Anlage vorhandene Probenhalter ist für Thermoschockexperimente optimiert. Zur Durchführung zyklischer Versuche an TBC-Proben mit integrierter Schallemissionsmessung müssen daher erst einige Voraussetzungen geschaffen werden:

- Integration zusätzlicher Möglichkeiten zur Temperaturmessung mit Thermoelemente und zum Einsatz mehrere Schallsensoren in die Anlage.
- Realisierung einer möglichst homogenen Erwärmung der Probenoberfläche auf über 1000 °C.
- Realisierung einer aktiven Kühlung der Probenunterseite und Bestimmung der erreichbaren Temperaturgradienten in der Probe.
- Verwendung mehrerer Schallemissionssensoren zur Schädigungsortung.
- Entwicklung einer Versuchsroutine mit möglichst hoher Anzahl automatisch durchlaufender Zyklen.

In den folgenden Abschnitten wird genauer auf die Entwicklungsarbeiten eingegangen, die zur Schaffung dieser Voraussetzung nötig waren, um zyklische Experimente an thermischen Schutzschichten mit der Thermoschockanlage durchführen zu können.

4.2.1 Neuentwickelter Probenhalter

Zur Durchführung zyklischer Versuche mit der Thermoschockanlage, bei denen die Probenunterseite gekühlt, mehrere Schallsensoren zur Schadensdetektion und mehrere Thermoelemente zur Temperaturmessung eingesetzt werden können, war die Planung und Konstruktion eines neuen Probenhalters nötig. Wichtige Punkte bei der Planung waren möglichst variable Einsatzmöglichkeiten und vorhandener Raum für spätere Erweiterungen, die ohne große Veränderungen zu realisieren sind.

Ein Foto des neuen Probenhalters mit Bezeichnung der wichtigsten Elemente ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Die Probe (1) wird durch Stäbe aus Aluminiumoxidkeramik (2) gehalten, die jeweils im 90° Rotationswinkel zueinander angeordnet sind. Zwei Halterungen der Stäbe sind federgelagert und gewährleisten so eine möglichst spannungsfreie Halterung der Probe. Die Keramikstäbe selber werden in den Halterungen durch drei kleine Metallstäbe gehalten. In diese Halterungen werden die Schallsensoren (3) zusammen mit den Keramikstäben gesteckt. Die Länge der Stäbe wurde so gewählt, dass der Temperaturgradient entlang der Stäbe ausreicht, um die Sensoren nicht über ihre maximal zugelassene Betriebstemperatur zu belasten. Zur Kontrolle der Temperatur ist eine ebenfalls federgelagerte Halterung mit einem fünften Stab vorhanden (4). Statt eines Schallsensors wird an diesem Stab ein Dummie mit den gleichen Abmessungen der Schallsensoren eingebaut, in dem sich ein Thermoelement vom Typ K befindet. Am Halter wurden Lüsterklemmen (5) angebracht, an die Ausgleichsleitungen für Thermoelemente durch einfache Steckverbindungen angeschlossen werden können. Dadurch müssen an die Probe nur kurze Thermoelementdrähte von etwa 15 cm Länge angebracht werden. Dies erleichtert die Handhabung und Lagerung der Proben.
An der Unterseite des Halters wird die Halterung für die Kühlung der Probe befestigt. Die Halterung ist so gestaltet, dass verschiedene Arten der Kühlung realisiert werden können. So lassen sich verschiedene Lüfter und eine Düse mit externem Druckluftanschluss (6) anbringen. Der Abstand zwischen der Kühlhalterung und der Probenunterseite kann in einem Bereich von 10 mm variiert werden.

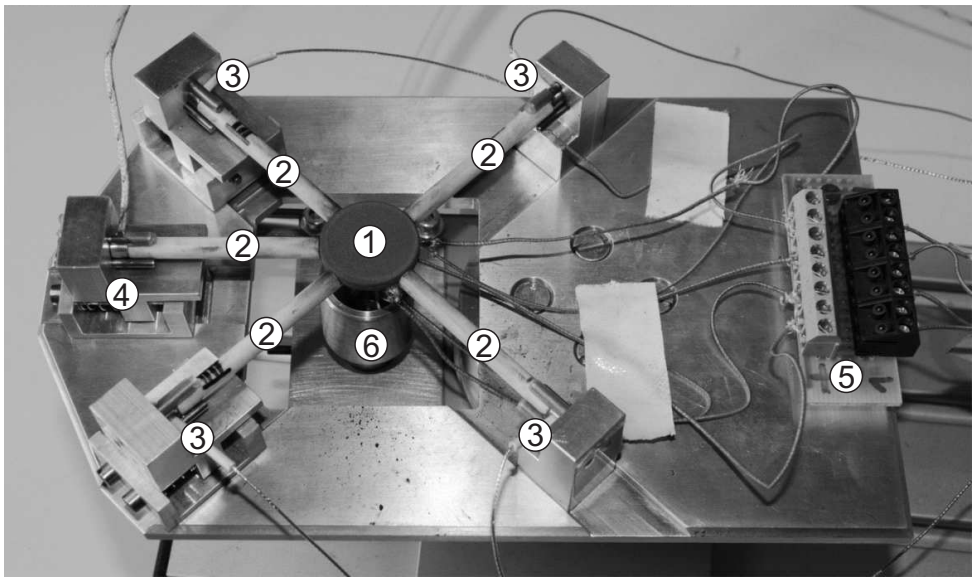

Abbildung 4.2: Foto des neue Probenhalters. 1: Probe, 2: Haltestäbe, 3: Schallsensoren, 4: Sensor-Dummie mit Thermoelement 5: Lüsterklemme zum Anschluss der Thermoelemente, 6: Düse für Luftkühlung.

4.2.2 Probenerwärmung

4.2.2.1 Erhöhung der Laserstrahlabsorption an der Probenoberfläche

Das Hauptproblem bei der Erwärmung der Proben mit dem zur Verfügungen stehenden Laser ist, dass YSZ bei einer Wellenlänge von 1064 nm nur einen sehr geringen Absorptionskoeffizienten besitzt [Eld02,Vas04]. Dies hat zur Folge, dass eine sehr hohe Laserleistung nötig wäre, um die weißen Proben auf die gewünschten Temperaturen von über 1000 °C zu erhitzen. Die Leistungsdichte im Laserspot könnte dabei so hoch sein, dass die Probe durch lokale Überhitzung beschädigt wird oder Bereiche der Beschichtung schmelzen könnten.
Außerdem kann trotz des hohen Reflektionsgrades von YSZ bei der Laserwellenlänge ein Teil der Laserstrahlung durch die YSZ-Schicht transmittiert werden. Hierdurch würde die darunter liegende Haftschicht direkt erwärmt und der Temperaturgradient in der Probe verfälscht werden. Es ließen sich keine Experimente verwirklichen, bei denen nur die Oberfläche des YSZ erwärmt wird. Bei zu hoher transmittierter Laserleistung wäre zudem eine direkte Schädigung der Haftschicht möglich.
Aus diesen Gründen musste die Absorption der YSZ-Schicht erhöht werden, so dass möglichst die komplette Laserstrahlung an der Oberfläche absorbiert wird und keine Transmission in darunter liegende Schichten auftritt. Die Beschichtung sollte dabei das Verhalten des Schichtsystems während der Experimente möglichst nicht beeinflussen.
Ein positiver Nebeneffekt einer Erhöhung des Absorptionskoeffizienten ist die gleichzeitige Erhöhung des Emissionsgrads. Hierdurch wird die Abstrahlung der Probe und damit die Detektion mit der IR-Kamera verbessert.

Es wurden verschiedene Methoden zur Erhöhung der Absorption erprobt - zwei bei denen die Probe mit einem zusätzlichen Material beschichtet wird und eine, bei der die Absorption der Proben durch Tränkung erhöht werden sollte. Eine Foto von Proben, die mit den unterschiedlichen Methoden behandelt wurden, ist in Abbildung 4.3 gezeigt.

Für viele optische Untersuchungen werden Proben mit Graphit oder dunklen Lacken beschichtet, um die Absorption und Emission zu erhöhen und den Einfluss des Emissionsgrades bei Experimenten vernachlässigen zu können [Par61, Cer02, Cer05]. In einem ersten Versuch wurde eine Probe mit einer dünnen Schicht von Graphit beschichtet. Zu diesem Zweck wurde das kommerzielle Mittel Graphit 33 der Firma *CRC Kontakt Chemie* verwendet, was als Spray aufgetragen wurde.
Diese Beschichtung zeigte sehr gute Ergebnisse bei der Erwärmung und der Abstrahlung. Oberhalb von etwa 650 °C verbrennt das Graphit jedoch an Luft. Für realitätsnahe Experimente sollten die Versuche an sauerstoffhaltiger Atmosphäre durchgeführt werden, weshalb mit dieser Beschichtung keine Temperaturen oberhalb von etwa 650 °C möglich sind. Auch wenn Graphit für die zyklischen Versuche nicht nutzbar ist, so zeigte dieses Experiment, dass das Prinzip der Absorptionserhöhung auf diesem Wege erreichbar ist.

Als zweites wurde eine Tränkung der Proben mit einer Eisennitratlösung erprobt, um auf der Oberfläche Eisenoxid-Verbindungen zu erzeugen. Zu diesem Zweck wurde die Probe zuerst in einer Lösung aus Eisennitrat ($Fe(NO_3)_3$ der Firma *Fluka*) und Ethanol (Firma *AppliChem*) mit einer Konzentration von $0{,}2\,g\,ml^{-1}$ getränkt. Anschließend wurde die Probe einer Wärmebehandlung bei 500 °C und bei 1200 °C unterzogen. Die erste Wärmebehandlung bei 500 °C dient dazu, das Lösungsmittel aus der Probe zu entfernen und eine Umwandlung von Eisennitrat in Eisenoxid anzuregen (Abbildung 4.3 c)). Die Umwandlung der Eisennitrat-Verbindung in Eisenoxid-Verbindungen ist gewünscht, da die Oxidverbindungen temperaturstabiler sind und so auch bei den gewünschten Versuchstemperaturen stabil bleiben. Durch die zweite Wärmebehandlung bei 1200 °C sollte noch eine

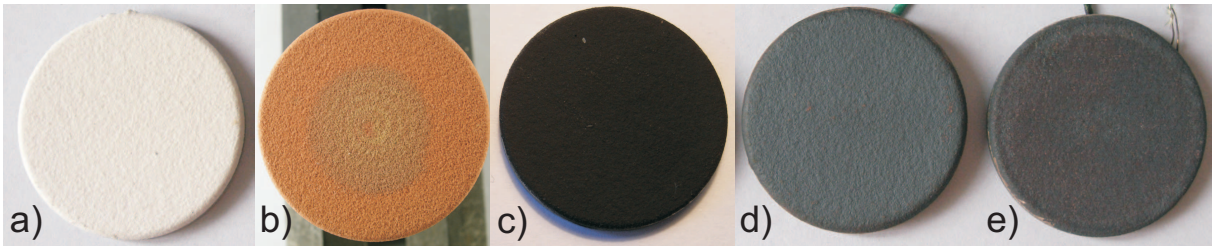

Abbildung 4.3: Proben mit unterschiedlichen Beschichtungen zur Erhöhung der Absorption. a) unbehandelt, b) getränkt mit Eisennitrat und nach Wärmebehandlung, c) mit Magnetit-Ethanol-Suspension beschichtet, d) mit Magnetit beschichtete Probe nach Wärmebehandlung, e) mit Magnetit beschichtete Probe nach zyklischen Experimenten.

Umwandlung der Eisenoxid-Verbindung Fe_2O_3 (Hämatit) in Fe_3O_4 (Magnetit) stattfinden [Lau05]. Da sich Hämatit im Bereich der Versuchstemperaturen in Magnetit umwandeln kann, sollte diese Umwandlung vor den Versuchen stattfinden, um Schwierigkeiten bei der Temperaturbestimmung durch Veränderung der optischen Eigenschaften der Beschichtung zu verhindern.
Diese Beschichtung zur Erhöhung der Absorption zeigte ebenfalls gute Ergebnisse, auch wenn die Absorption nicht so gut wie bei der Graphitbeschichtung war. Im Gegensatz zu Graphit waren mit dieser Beschichtung auch Temperaturen über 650 °C zu erreichen. Anhand eines Querschliffes wurde die Eindringtiefe der Tränkung auf etwa 80 - 130 µm abgeschätzt.
Das Problem, was sich bei dieser Art der Beschichtung ergab, war die Reproduzierbarkeit der Tränkungen. Trotz Verwendung derselben Tränklösung und vergleichbarer Tränkdauer, wurden die Eisennitrat-Verbindungen nicht gleichmäßig von der Probe aufgenommen. Dies führte zu einer inhomogenen Veränderung des Emissionskoeffizienten, was aber erst nach der ersten Wärmebehandlungen sichtbar wurde.
Eine nicht homogene Beschichtung hat zur Folge, dass es zu einer inhomogenen Erwärmung der Probe kommt und auch die Emission inhomogen ist. Für eine verlässliche und vergleichbare Temperaturbestimmung an verschiedenen Proben müssen die optischen Eigenschaften der Proben jedoch reproduzierbar sein. Aus diesem Grund kam diese Methode zur Erhöhung der Absorption serienmäßig nicht zur Anwendung, die Idee mit den Eisenoxid-Verbindungen wurde aber weiterverfolgt.

Als reproduzierbarste Methode zur Erhöhung der Absorption stellte sich die Beschichtung mit einer Magnetit-Suspension heraus. Hierbei wird Magnetit-Pulver (Iron(II,III)oxide; black (Magnetite) 95%, 0,5 µm der Firma *ABCR*) mit Ethanol (99,9 %) (Firma *AppliChem*) gemischt. Das Magnetit löst sich nicht in Ethanol, es lässt sich aber eine Suspension herstellen, die mit einem Pinsel auf die Proben aufgebracht werden kann (Abbildung 4.3 c)). Nach einer Trocknungszeit von fünf Minuten kann überschüssiges Magnetitpulver mit einem Rundpinsel abgebürstet werden. Die aufgebrachte homogene Schicht absorbiert die Laserstrahlung sehr gut.
Bei den ersten zyklischen Versuchen stellte sich allerdings heraus, dass es während des ersten Zyklus mit Temperaturen über 1000 °C zu einer Umwandlung der Beschichtung kommt. Die Farbe der Beschichtung verändert sich von einer anfänglichen schwarzen zu einer braun-rötlichen Färbung. Eine XRD-Analyse ergab, dass sich die Beschichtung von Magnetit (Fe_3O_4) durch die Laserbehandlung in Hämatit (Fe_2O_3) umgewandelt hatte. Durch eine isotherme Auslagerung der Proben bei 1200 °C vor den zyklischen Experimenten wandelt sich das Eisenoxid ebenfalls von Magnetit in Hämatit um, allerdings wird die farbliche Umwandlung verhindert (Abbildung 4.3 d)). Der Grund für das beobachtete Färbungsverhalten konnte aber nicht abschließend geklärt werden.

Die Dicke der Schicht nach der Wärmebehandlung und zyklischen Experimenten liegt zwischen 10 µm und 40 µm. Dies wurde mit lichtmikroskopischen Aufnahmen und EDX-Analyse von Querschliffen bestimmt. In Abbildung 4.4 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Probenquerschliffs gezeigt, in der die Eindringtiefe der Magnetitbeschichtung zu erkennen ist.

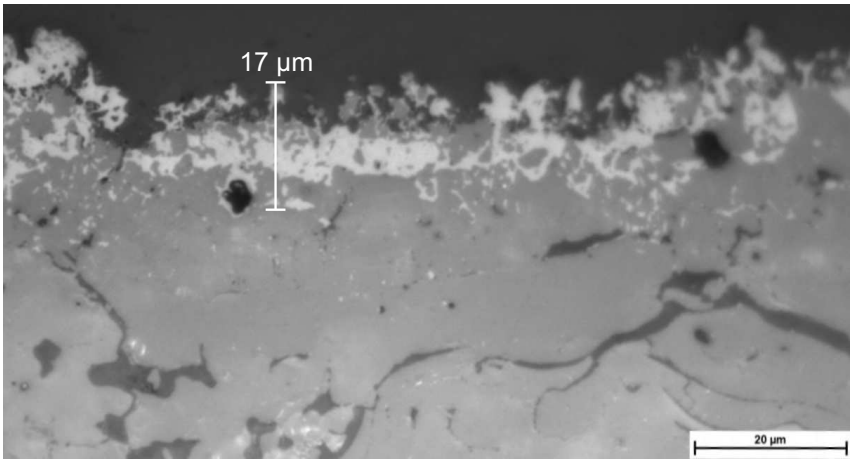

Abbildung 4.4: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs einer mit Magnetit-Suspension beschichteten Probe.

Beim Auftragen der Magnetit-Beschichtung muss beachtet werden, dass es zum einen zu einer Reaktion zwischen dem Eisenoxid und der Dämmschicht kommen könnte, die einen Einfluss auf die Eigenschaften der Schicht hat. Sollte es lokal zu so hohen Temperaturen kommen, dass das Eisenoxid schmilzt, so kann es zur gleichen Schädigung wie durch Calcium-Magnesium-Aluminium-Silikate (CMAS) kommen, worauf in Abschnitt 2.4 eingegangen wurde.
Aufgrund der geringen Eindringtiefe sollten mögliche Auswirkungen auf die Schicht aber sehr gering ausfallen. Bei den Proben, die während der zyklischen Experimente versagten, traten die Schädigungen nicht an der Oberfläche, sondern im Bereich der Haftschicht auf, so dass eine CMAS ähnliche Schädigung in diesen Fällen auszuschließen ist. Allerdings sollte dieser Aspekt bei weiteren, länger andauernden Experimenten beachtet werden.

Die Wärmebehandlung bei 1200 °C hat neben der Stabilisierung der Magnetit-Beschichtung noch einen weiteren Effekt. Wie in Abschnitt 3.3.3.1 gezeigt wurde, verdoppelt sich der E-Modul bei einer Temperatur von 1200 °C in nur wenigen Stunden. Durch die Auslagerung der Proben wird so sichergestellt, dass die stärkste Änderung des E-Moduls homogen in der gesamten Probe abläuft. Dabei ist die Dauer der Auslagerungszeit wichtig. Die Zeit muss ausreichend sein, damit die größte Änderung des E-Moduls stattfinden kann, aber nicht zu lang, um keine Schädigungen in der Probe zu verursachen. Eine minimale Auslagerungszeit von eineinhalb Stunden erschien hierfür als ausreichend. Die Auslagerung einer Probe für 48 Stunden zeigte schon fortgeschrittene Schädigungen durch weit fortgeschrittene Delamination der Dämmschicht, was für die zyklischen Versuche ungeeignet ist. Die meisten Proben wurden für Zeiten von eineinhalb, vier oder fünf Stunden bei 1200 °C ausgelagert.
Die homogene Änderung des E-Moduls ist wichtig, da es bei der Erwärmung mit den Laser durch die lokalen Temperaturüberhöhungen am Laserspot zu inhomogenen Änderungen des E-Moduls kommen kann.

4.2.2.2 Optimierung der Laserführung während des Versuchs

Aufgrund des geringen Laserspotdurchmessers muss eine Trajektorie für den Laser festgelegt werden, mit der die Probe erwärmt werden soll. Ziel ist es dabei, einen möglichst großen Teil der Probe homogen zu erwärmen und gleichzeitig die Temperaturüberhöhung am Laserspot möglichst gering zu halten.
Es zeigte sich, dass die im Steuerprogramm einstellbare arithmetische Spirale für diese Zwecke ungeeignet ist. Im Gegensatz zu Thermoschockversuchen, wo die Trajektorie meist nur einmal durchfahren wird, sind bei den zyklischen Experimenten eine Vielzahl von Durchläufen der Trajektorie nötig. Die in der Steuerungssoftware einstellbare Spirale ergab ein großes Temperaturmaximum in der Mitte der Probe, welches auch sehr schnell zu einer Schädigung der Magnetitbeschichtung führte. Es war daher nötig, dass die Leistung während des Durchlaufs der Trajektorie angepasst wird. Aus diesem Grund musste eine eigene Trajektorie erstellt werden. Die Steuerungssoftware erlaubt es, selbst erstellte Trajektorien zu fahren, die in einer CSV-Datei hinterlegt sind. In dieser Datei wird die Trajektorie durch 8194 Koordinatenpaare mit zugehöriger Laserleistung beschrieben. Auch mit der Einführung eines radialen Leistungsgradienten zeigte sich nach wenigen Durchläufen eine Beschädigung der Magnetitbeschichtung in der Mitte der Probe bei der Verwendung einer arithmetischen Spirale.

Aus diesem Grund wurde eine Trajektorie aus konzentrischen Kreisen entwickelt, die auf der linken Seite von Abbildung 4.5 gezeigt ist. Dies lieferte bessere Ergebnisse, allerdings war hier auch eine Anpassung der Leistung in Abhängigkeit vom Radius nötig. Es wurde ein Temperaturgradient aus drei linearen Gradienten mit zwei Grenzradien eingebaut. Um einen nahtloser Anschluss der Trajektorien bei mehrfachen Durchläufen ohne Sprünge des Lasers über die Probe sicherzustellen, werden die Kreise zuerst im Uhrzeigersinn von Innen nach Außen und anschließend wieder im Uhrzeigersinn von außen nach innen durchfahren. Weiter auftretende Schädigungen der Magnetitbeschichtung in der Mitte der Probe nach einigen Zyklen konnten durch unterschiedliche Kreisabstände im inneren und äußeren Bereich und eine Aussparung in der Mitte verhindert werden.
Für die bei den Experimenten genutzte und in Abbildung 4.5 dargestellte Trajektorie wurde ein maximaler Kreisradius von 10,6 mm, eine Aussparung mit $R_{Spot} = 1\,\text{mm}$ und Grenzen für die Änderung des Gradienten von $R_{Innen} = 2\,\text{mm}$ und $R_{Außen} = 5\,\text{mm}$ gewählt. Der Abstand der Kreise mit einem Radius kleiner als die äußere Grenze $R_{Außen}$ wurde auf $d_{Innen} = 0,5\,\text{mm}$ gesetzt und für die Kreise mit einem größerem Radius auf einen Abstand von $d_{Außen} = 0,4\,\text{mm}$. Die Laserleistung wird so reduziert, dass sie an den Grenzen auf 97 %, 78 % und 45 % der Maximalleistung des äußersten Kreises reduziert wird. Auf der rechten Seite von Abbildung 4.5 ist die Leistung in Abhängigkeit vom Radius für eine Maximalleistung von 170 W dargestellt. Die Zeit für den einmaligen Durchlauf der Kreise von Innen nach Außen und zurück betrug 0,7 s.

Wichtig für die homogene Erwärmung ist, wie exakt die Leistung der einzelnen Punkte erreicht wird, insbesondere wie schnell die Leistung beim Sprung von einem Kreis zum nächsten angepasst wird. Die Leistung des Lasers wird durch das Anlegen einer Spannung gesteuert. Diese Spannung kann mit Hilfe eines Oszilloskops an einem analogen Ausgang des Lasers überprüft werden. Beim Fahren der Trajektorie mit den vorgestellten Parametern zeigte sich, dass die Schaltzeiten für eine Anpassung der Leistung zwischen zwei Kreisen bei etwa 0,8 ms liegt. Dabei erfolgt die Leistungsanpassung linear in diesem Zeitfenster. Rechnet man dies mit der Geschwindigkeit des Lasers auf die Trajektorie um, so ergibt sich, dass nur ein kleiner Teil der Kreise nicht die vorgesehene Leistung erreicht. Dieser Anteil ist so gering, dass kein Einfluss auf die homogene Erwärmung der Probe zu erwarten ist.

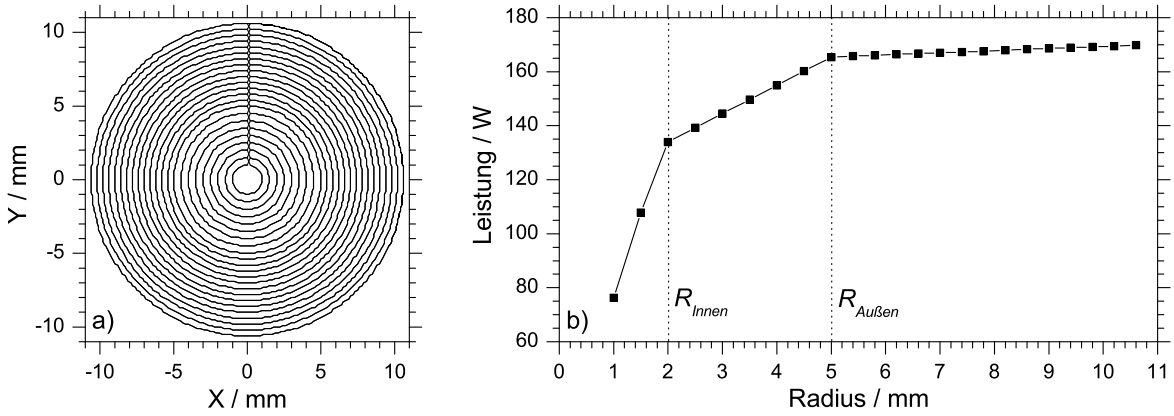

Abbildung 4.5: Darstellung der zur Erwärmung genutzten Trajektorie (a) und des benutzten radialen Leistungsgradienten für eine Maximalleistung von 170 W (b).

Mit den oben genannten Parametern konnte eine sehr gute, homogene Erwärmung erreicht werden, bei der die Magnetitbeschichtung nicht lokal geschädigt wird. In Einzelfällen bei sehr langen Lebensdauern der Proben konnte eine farbliche Aufhellung der Magnetitbeschichtung auf der gesamten Oberfläche beobachtet werden. Hierdurch wurden die Emissionseigenschaften der Beschichtung schlechter und die mit der IR-Kamera ermittelte Temperatur nahm ab. Die Temperaturabnahme scheint dabei nur auf den Effekt der Emissionsänderung zurückzugehen, da die Temperatur auf der Unterseite der Probe sich im gleichen Zeitraum nicht änderte. Würde die Temperaturabnahme auf der Oberseite durch eine schlechtere Absorption hervorgerufen, so müsste sowohl die Temperatur auf der Ober- als auch auf der Unterseite der Probe abnehmen.

Um das Problem der Temperaturüberhöhung im Bereich des Laserspots zu verringern, wurde eine zusätzliche Einkopplung für die programmierbare Fokussieroptik beschafft. Durch diese Einkopplung wird der Laserspot auf einen Durchmesser von etwa 4,8 mm aufgeweitet.
Die Aufweitung des Laserspots hat den Vorteil, dass es bei der Erwärmung durch die geringe Flächenleistungsdichte zu einer geringeren Temperaturüberhöhung im Bereich des Laserspots kommt. Bei Nutzung der gleichen Trajektorie führte die hohe Anzahl an Kreisen in der Mitte der Probe zu einer Temperaturüberhöhung in diesem Bereich. Folglich muss die entwickelte Trajektorie angepasst werden. Dabei wurde der radiale Leistungsgradient mit seinen drei Bereichen beibehalten. Als Ansatz für eine homogene Erwärmung der Probe mit dem größeren Spotdurchmesser wurde die äußere Kreisgrenze von 5 mm auf 7 mm erhöht. Der Abstand der Kreise mit einem Radius kleiner als die innere Grenze wurde von 0,5 mm auf 1,5 mm und für die Kreise mit einem Radius größer als die äußere Grenze von 0,4 mm auf 0,7 mm erhöht. Für Kreise mit einem Radius zwischen der inneren und der Äußeren Grenze wurde der Abstand von 0,5 mm auf 1,3 mm erhöht. Ein Nachteil des großen Laserspots ist allerdings, dass dieser nicht mehr an den Probenrand bewegt werden kann. Deshalb wird der maximale Kreisradius von 10,6 mm auf 10 mm reduziert. Dadurch kommt es zu einem etwas größeren radialen Gradienten am Rand der Probe. Damit bei der reduzierten Kreisanzahl der große Laserspot eine ähnliche Geschwindigkeit wie der kleine Laserspot besitzt, wurde die Zeit für den Durchlauf der Kreise auf 0,35 s reduziert. Ein Vergleich des Temperaturprofils bei einem radialen Schnitt in x-Richtung durch die Probenmitte während und nach der Erwärmung mit kleinem und großem Spotdurchmesser ist in Abbildung 4.6 zu sehen. Die Schnitte sind so gewählt, dass die Temperaturüberhöhung am Laserspot die Beurteilung der homogenen Erwärmung der Probe nicht verfälscht, d.h. möglichst nicht zu sehen ist. Anhand Abbildung 4.6 ist zu sehen, dass die Proben

bis zum Rand sehr homogen erwärmt werden. Dies gilt sowohl für die Heizphase als auch für die Abkühlphase. Durch den leichten Abfall des Temperaturprofils zum Rand hin in der Abkühlphase, lässt sich eine schnellere Abkühlung des Randbereichs erkennen. Der Peak am rechten Rand bei einem Pixelwert von 103 wird durch die Strahlung der Probenseite verursacht. Weil die IR-Kamera in einem Winkel zur Senkrechten auf die Probe schaut, wird ein Teil der Probenseite detektiert, die eine andere Abstrahlcharakteristik als die Oberfläche besitzt. Zwischen dem kleinen und großen Laserspot zeigen sich keine prinzipiellen Unterschiede. Bei der Nutzung des großen Spotdurchmessers ist noch eine etwas höhere Temperatur in den Randbereichen zu erkennen. Dies liegt an der Trajektorie, die noch nicht für die Nutzung des großen Spotdurchmessers bei zyklischen Experimenten optimiert ist.
Wenn nichts anders angegeben wird, beziehen sich alle Betrachtungen im weiteren Verlauf der Arbeit auf die Erwärmung mit dem kleinen Laserspotdurchmesser.

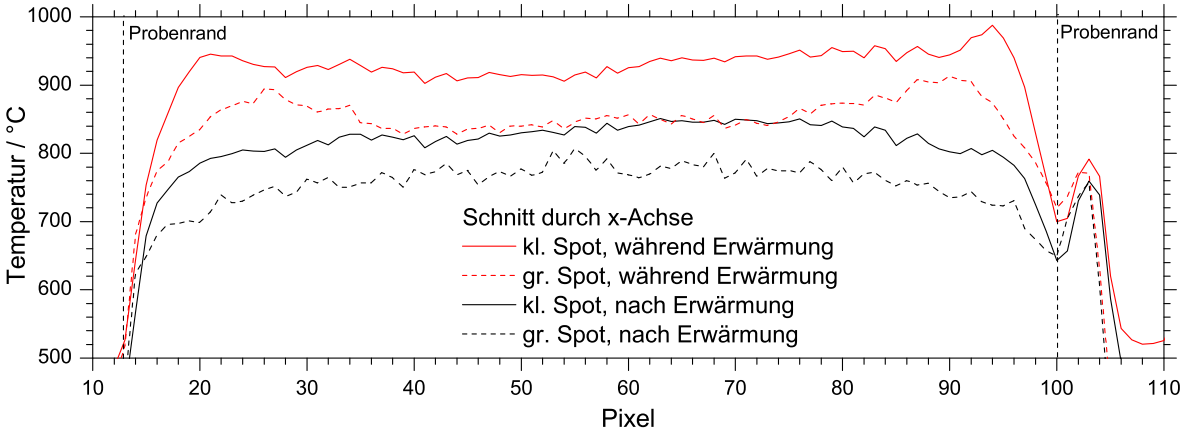

Abbildung 4.6: Radiale Temperaturprofile der gesamten Probe in x-Richtung während der Erwärmung und danach für die unterschiedlichen Spotdurchmesser für eine Probe mit 420 µm Dämmschichtdicke. Die Probenränder sind angedeutet.

4.2.3 Temperaturmessung

Zur Bestimmung der Probentemperatur bei Experimenten an der Thermoschockanlage wird die vorhandene Infrarot-Kamera eingesetzt, die für das untersuchte Material kalibriert werden muss. Eine ausführliche Diskussion der Kalibrierung der Anlage findet sich in [Pul11].

Die von einem Pixel der Kamera detektierte Energie E der Probe ergibt sich durch Integration der spektralen Strahlungsenergiedichte über das Raumwinkelelement $d\Omega$ des Pixels, den Wellenlängenbereich $d\lambda$ und die Integrationszeit t_{int} durch [Hak04, Stö00]

$$E = \int_{\lambda} \frac{2hc_0^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc_0}{\lambda k T}} - 1} d\lambda \cdot A \cdot \cos\beta \cdot \Omega \cdot \epsilon \cdot s \cdot t_{int} \tag{4.1}$$

Weil die Kamera unter einem Winkel zur Senkrechten der Probenoberfläche angebracht ist, ergibt sich die effektiv abstrahlende Fläche der Probe durch den Faktor $A\cos\beta$. Die Transmission des Bandpassfilters vor der Kamera schränkt den Wellenlängenbereich auf 4,471 bis 4,478 µm ein. ϵ ist der Emissionskoeffizient, s die Transmission des optischen Fensters der Kammer in %, k die Bolzmannkonstante, h die Planckkonstante, c_0 die Lichtgeschwindigkeit und T die Temperatur.

Die detektierte Strahlungsenergie wird von der Kamera digitalisiert und als 12-bit Digitwert ausgegeben, wobei ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Werten besteht. Durch Auftrag der detektierten Strahlung gegen die Temperatur mit vertauschten Koordinatenachsen erhält man eine werkstoff- und oberflächenabhängige Kalibrierkurve der Kamera für die verwendete Integrationszeit, Ortsauflösung und den verwendeten Filter. Nach der Kalibrierung ist eine Korrelation der von der Kamera ausgegebenen Digits mit der Probentemperatur möglich. Eine schematische Darstellung der Kurve ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Unabhängig von den gewählten Parametern ist die Sensitivität für niedrige Temperaturen immer geringer als für hohe Temperaturen.

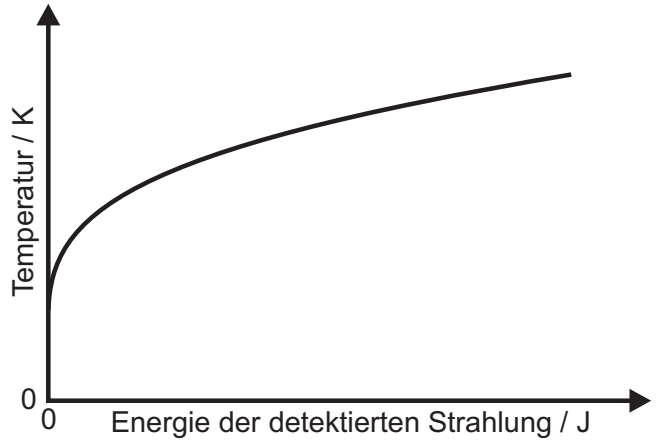

Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der Energie-Temperatur-Kurve, die sich aus Gleichung 4.1 und Vertauschen der Koordinatenachsen ergibt.

Kalibrierung mit Thermoelementen

Für die Bestimmung der Temperatur der Proben mit Magnetitbeschichtung bis etwa 1300 °C wurde eine Integrationszeit von 15 µs genutzt und die Ortsauflösung der Kamera auf 256×256, 4:1 Pixel gesetzt. Hierbei werden jeweils vier Pixel als ein Messwert zusammengefasst, was eine effektive Auflösung von 128×128 Pixel bedeutet. Die Kalibrierung wird mit einem Thermoelement und einer Kalibrierprobe durchgeführt, die aus dem zu untersuchenden Material besteht. In diesem Fall ist dies YSZ, da die Dämmschicht für die Bestimmung der Oberflächentemperatur relevant ist. Die Kalibrierprobe hat einen Durchmesser von 20 mm, eine Dicke von 2,6 mm und wurde ebenfalls mit Magnetit beschichtet und wärmebehandelt, damit sie die gleichen Absorptions- und Emissionseigenschaften wie die zu untersuchenden Proben besitzt. Die Kalibrierprobe wird auf verschiedene Temperaturen aufgeheizt. Nachdem sich ein stationärer Zustand eingestellt hat, bei dem sich die Temperatur der Probe nicht mehr ändert, wird die von der Kamera detektierte Strahlungsenergie mit der vom Thermoelement gemessenen Temperatur in Relation gesetzt. Durch Wiederholung der Messungen für verschiedene Temperaturen lässt sich eine Kalibrierkurve erstellen.

Um eine möglichst genaue Übereinstimmung zwischen der gemessenen und der tatsächlichen Oberflächentemperatur zu erreichen, muss das Thermoelement möglichst nahe an der Oberfläche platziert werden und einen guten Kontakt zur Probe besitzen, damit ein optimaler Wärmeübertrag besteht. Andrücken oder Ankleben eines Thermoelements an die Oberfläche würde unzureichende Ergebnisse liefern, da die Größe des Wärmeübertrags nicht bekannt ist.

Aus diesen Gründen wurde in die Probe seitlich eine Bohrung parallel zur Oberfläche eingebracht. Sie hat einen Durchmesser von 0,8 mm und reicht bis zu einer Tiefe von zwei Drittel des Probenradius. Die Probe wird wie bei den Experimenten mit dem Laser erwärmt und die Temperatur wird mittels Thermoelementen in der Bohrung bestimmt.

Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit gibt es bei einer Erwärmung der Oberfläche mit dem Laser einen Temperaturgradienten bis zu der Bohrung, in dem das Thermoelement platziert ist. Die Mitte der Bohrung hat einen Abstand von 1 mm zur Oberseite der Probe, wodurch sich ein signifikanter Einfluss des Temperaturgradienten auf die Kalibrierung ergibt. Es muss daher eine Korrektur für die gemessene Temperatur vorgenommen werden.
Hierfür wurde die Kalibrierprobe auch auf der Unterseite mit der Magnetit-Suspension behandelt und eine Kalibrierung mit den gleichen Laser-Parametern für Ober- und Unterseite der Kalibrierprobe durchgeführt. Die Mitte der Bohrung hat damit unterschiedliche Abstände zur Ober- (1 mm) und zur Unterseite (1,7 mm). Dadurch ergibt sich bei Erwärmung mit gleichen Laserparametern eine Differenz zwischen den jeweils gemessenen Temperaturen. Aus den Differenzen lässt sich ein temperaturabhängiger Gradient für den Abstandsunterschied zur Oberfläche von 0,7 mm bestimmen. Durch diese Daten wurde ein Polynomialer-Fit vierten Grades gelegt, mit dem die bei der Kalibrierung gemessenen Temperaturen mit dem Abstand der Bohrung zur Probenoberseite (1 mm) korrigiert wurden. In Abbildung 4.8 sind die gemessenen Differenzen und die Fit-Kurve dargestellt. Wie in Abbildung 4.8 zu sehen ist, gibt es leichte Abweichungen bei einer Wiederholung der Messung. Diese sind auf unterschiedliche Positionen und Kontakte des Thermoelements zur Probe in der Bohrung zurückzuführen, die nicht vollständig kontrollierbar und erfassbar sind.
Die Bestimmung der Temperaturkorrektur auf diese Weise ist möglich, da sich bei der Erwärmung nach einiger Zeit ein quasi-stationärer Zustand der Wärmeleitung mit lokalen festen, linearen Temperaturgradienten in der Probe einstellt. Die Erwärmung geschieht an der Oberseite und die Abkühlung findet an allen Seiten durch Abstrahlung und Konvektion statt. Durch die Bewegung des Laserspots über die Probe kommt es an der Oberfläche zu einer Oszillation der lokalen

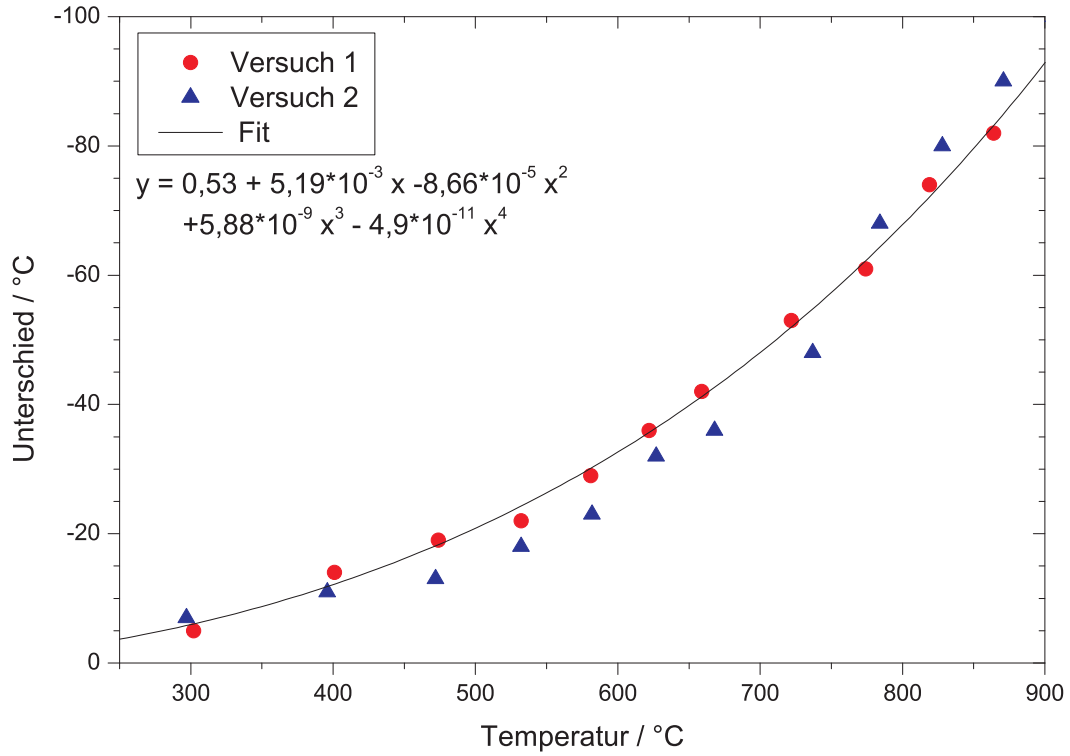

Abbildung 4.8: Differenz der in der Bohrung im quasi-stationären Zustand gemessenen Temperatur zur Oberflächentemperatur für einen Abstand von 0,7 mm zur Oberfläche und gewählter Fit zur Temperaturkorrektur.

Oberflächentemperatur. Diese Oszillation wird durch die geringe Wärmeleitung des Materials mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche so weit gedämpft, dass sie vom Thermoelement nicht mehr wahrgenommen wird. Für den Abstand der Thermoelemente zur Oberfläche kann dann von einem quasi-stationären Zustand ausgegangen werden, bei dem Ober- und Unterseite eine feste Temperatur haben. Die Temperatur für die Oberfläche ist dabei eine effektive Temperatur, die von der Oszillation abhängt. Mit der Näherung eines linearen Gradienten in Richtung der Schichtdicke lässt sich entsprechend der Wärmeleitung für eine Schicht der feste Temperaturunterschied zwischen den beiden Oberflächen berechnen [Tip00]. Mit Erhöhung der Laserleistung und damit auch der Oberflächentemperatur ändern sich die Parameter der Erwärmung sowie der Abkühlung durch Abstrahlung und Konvektion. Der Temperaturgradient innerhalb der Probe bleibt dennoch linear, wenn sich wieder ein quasi-stationärer Zustand eingestellt hat. Da sich diese Zustände bei gleicher Laserleistung unabhängig davon einstellen, ob die Ober- oder Unterseite erwärmt wird, ist in beiden Fällen der gleiche Temperaturgradient vorhanden, so dass die Temperaturmessung der Thermoelemente innerhalb der Probe nur von der Position relativ zu den Oberflächen abhängt. Wie sich der Gradient innerhalb der Probe für verschiedene Erwärmungen ändert, wurde mit den durchgeführten Kalibrierungen von Ober- und Unterseite ermittelt.

Wenn sich der quasi-stationäre Zustand eingestellt hat, machen sich diese lokalen Temperaturüberhöhungen nicht im Messwert des Thermoelements bemerkbar. Für den Messwerte der IR-Kamera wird ein Bereich von 22×22 Pixel auf der Probe ausgewählt, der über der Position des Thermoelementes liegt und die Digitwerte dieser Pixel gemittelt. Während der Erwärmung kommt es an der Position des Laserspots zu einer Temperaturüberhöhung. Die lokalen Temperaturüberhöhungen bewirken aber große Unterschiede bei der von der Kamera im Messfeld detektierten Strahlung, je nachdem wo sich der Laserspot auf der Probe befindet. Um einen Wert für die IR-Kamera zu erhalten, werden 12 bis 14 Messwerte aufgenommen und der Mittelwert dieser Werte für die Kalibrierung verwendet.

Kalibrierung mit zweiter Infrarot-Kamera

Bei der Kalibrierung besteht eine grundsätzliche Unsicherheit in der Vergleichbarkeit der Erwärmung von Ober- und Unterseite. Die Unterseite bildete bei der Herstellung die Grenze zum glatten Metallsubstrat und weist daher eine wesentlich geringere Rauigkeit auf. Daraus könnten sich unterschiedliche Oberflächeneffekte ergeben, durch die sich Absorption und Emission während der Erwärmung für beide Seiten unterschiedlich verhalten könnten. Zudem ist auch denkbar, dass die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit einen Einfluss auf die Dicke und Homogenität der Magnetitbeschichtung hat. Es ist daher möglich, dass diese Effekte die Kalibrierung verfälschen.
Für eine Abschätzung der Verlässlichkeit der Kalibriermethode und eine unabhängige Überprüfung der Kalibrierung, wurde daher eine gleichzeitige Kalibrierung mit einer zweiten Infrarotkamera durchgeführt. Um Verwechselungen der beiden Kameras zu vermeiden, wird diese zweite Kamera im Folgenden als Wärmebildkamera bezeichnet.
Die Wärmebildkamera ist eine ThermaCAM™ S65 der Firma *Flir Systems*. Es handelt sich um eine ungekühlte Mikrobolometer Kamera mit einer Auflösung von 320×240 Pixel, die in einem Wellenlängenbereich von 7,5 bis 13 µm arbeitet. Mit der Kamera können Temperaturen von -40 °C bis 1500 °C mit einem Fehler von 2 °C oder 2 % gemessen werden [Fli05].
Eine ausführliche Beschreibung der Kalibrierung mit dieser Kamera findet sich in [Pul11]. Der Detektor der Kamera detektiert die Strahlungsleistung P eines Objekts mit der Temperatur T. Wie der Messwert des Detektors dabei detektiert wird, d.h. zum Beispiel als Spannung, Widerstand o.ä., ist für die weitere Betrachtung nicht relevant. Die von der Kamera detektierte Strahlungsleistung stammt nicht alleine vom untersuchten Objekt. Zusätzliche Beiträge kommen durch die Emission der Umgebungsatmosphäre und durch die Reflektion der Wärmestrahlung der Umgebung

an der Probe in die Kamera. Durch Absorption der Atmosphäre wird die Strahlung geringfügig abgeschwächt. Die Berücksichtigung dieser Anteile liefert für die detektierte Strahlungsleistung

$$P_{total} = \epsilon\, s_{atm} P_{obj} + (1-\epsilon)\, s_{atm} P_{refl} + (1 - s_{atm})\, P_{atm} \tag{4.2}$$

Die Werte P_{ref} und P_{atm} sind in der Kamera gespeicherte theoretische Werte für die Messung eines Schwarzkörperstrahlers mit einer Atmosphärentemperatur T_{atm} und einer Umgebungstemperatur T_{ref}. s_{atm} ist die Transmission der Atmosphäre. Durch Eingabe der Werte für die relative Luftfeuchtigkeit, Temperatur der Luft, Abstand zwischen Probe und Kamera, Temperatur der Probenumgebung und die Transmission von optischen Elementen zwischen Kamera und Probe werden diese Werte in der Kamera berechnet. Die Kamera ermittelt aus dem gemessenen Wert für P_{total} den Beitrag P_{obj} für den eingestellten Emissionskoeffizienten ϵ. Durch in der Kamera abgelegte Kalibrierungen für die Messung eines idealen Schwarzkörperstrahlers mit den eingegebenen Umweltparametern wird der Wert dieses Beitrags in eine Temperatur umgerechnet.
Für die Bestimmung der Oberflächentemperatur mit der Wärmebildkamera ist daher Kenntnis über den Emissionskoeffizient der Oberfläche wichtig. Da der Emissionskoeffizient der Magnetit-Beschichtung nicht genau bekannt ist, wurde eine Hälfte der Probe mit Graphit (Graphit 33) beschichtet, dessen Emissionskoeffizient mit $\epsilon = 0,9$ angesetzt wurde. Die Probe wurde mit dem Laser erwärmt und die Temperatur der Graphit-Hälfte mit der Wärmebildkamera und einem Emissionskoeffizient von 0,9 bestimmt. Unter der Annahme, dass die gesamte Probenoberfläche eine homogen Temperatur besitzt, wurde die Temperatur der Magnetit-Seite mit der Wärmebildkamera bestimmt und der Emissionskoeffizient so angepasst, dass die Temperatur mit der auf der Graphit-Seite gemessenen übereinstimmt.
Für den Temperaturbereich, in dem die Graphitbeschichtung stabil blieb, konnte kein Unterschied in den Emissionskoeffizienten bzw. den Temperaturen der beiden Probenhälften festgestellt werden. Da keine Informationen über die Temperaturabhängigkeit des Emissionskoeffizienten von Graphit und Magnetit gefunden werden konnten, wurde für Magnetit ein temperaturunabhängiger Emissionskoeffizient von 0,9 angenommen.
Wie schon beschrieben, kommt es im Bereich des Laserspots zu lokalen Temperaturüberhöhungen auf der Probenoberfläche. Dies führt auch zu stark schwankenden Temperaturwerten der Wärmebildkamera. Die von der Kamera gemessene Temperatur wird mehrmals pro Sekunde aktualisiert. Eine Auswahl zufälliger Werte zur Bestimmung eines Mittelwertes war daher schwierig, so dass versucht wurde, die maximale und minimale Temperatur zu ermitteln und für die Probentemperatur deren Mittelwert anzunehmen.
Ein Vergleich der bei der Kalibrierung durch die Wärmebildkamera bestimmten Temperaturen mit den vom Thermoelement gemessenen und korrigierten Werten ist in Abbildung 4.9 zu finden. Es ist ersichtlich, dass es nur einen geringen Unterschied zwischen den beiden Temperaturen gibt. Ein vergleichbarer Wert für den Emissionskoeffizienten im Bereich der Kamerawellenlänge der Wärmebildkamera lässt sich aus [Cam08] abschätzen. Darin wird die Oxidationskinetik von Eisen anhand der Emissivität bestimmt. Durch das Wachstum ergibt sich abhängig von der Oxiddicke durch konstruktive und destruktive Interferenz eine periodische Emissivität entsprechend der Bragg-Bedingung. Unter der Annahme, dass es wegen der rauen Oberfläche zu keiner destruktiven Interferenz kommt, lässt sich aus den maximalen Emissionskoeffizienten aus [Cam08] ein Emissionskoeffizient von $\epsilon = 0,88$ abschätzen, der mit dem durch die Graphit-Beschichtung bestimmten vergleichbar ist. Ein Vergleich der korrigierten Temperatur der Thermoelemente mit der durch die Wärmebildkamera bestimmten Temperatur bei einem Emissionskoeffizienten von 0,88 ergibt noch eine etwas bessere Übereinstimmung als für eine Emissivität von 0,9.

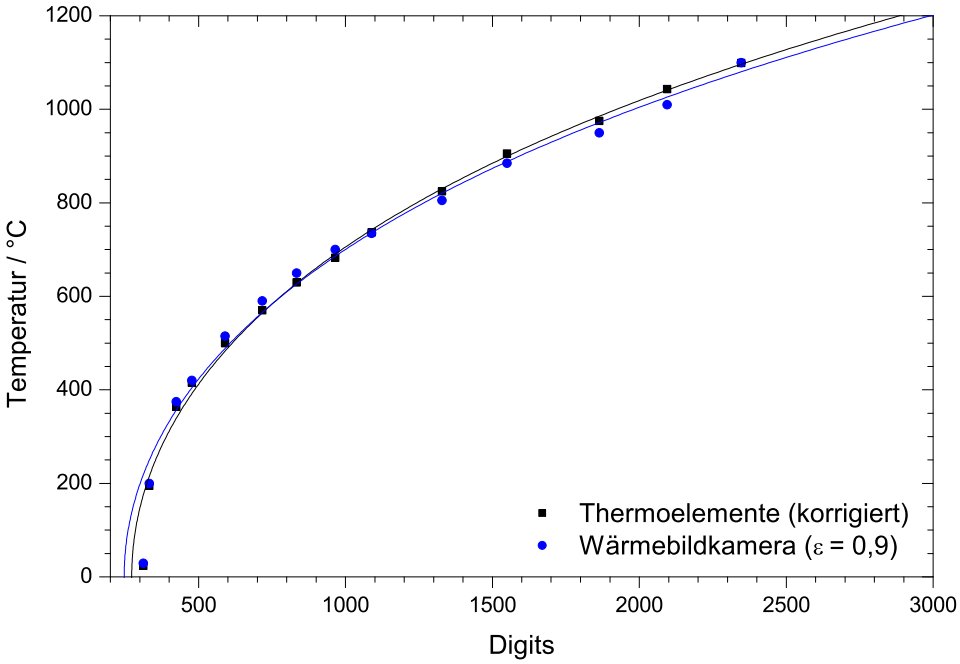

Abbildung 4.9: Vergleich der bei der Kalibrierung mit Wärmebildkamera und Thermoelement bestimmten Temperaturen für die von der IR-Kamera detektierten Digit Werte. Die Temperatur des Thermoelements wurde mit der vorgestellten Methode korrigiert und der verwendete Emissionskoeffizient der Wärmebildkamera betrug 0,9.

Abschätzung der Unsicherheit der Kalibriermethoden

Eine ausführliche Betrachtung der Unsicherheiten für die Temperaturmessung mit der Wärmebildkamera ist in [Pul11] zu finden. Die Messunsicherheiten zeigen, dass besonders für hohe Temperaturen die Einflüsse durch die Unsicherheiten für die Transmission des optischen Fensters, die Luftfeuchtigkeit, des Abstandes der Kamera zur Probe und die Umgebungstemperatur einen Anteil von weniger als 0,2 °C ausmachen und deshalb bei dieser Betrachtung vernachlässigt werden können.
Die Messunsicherheit der Wärmebildkamera beträgt bei hohen Temperaturen 2 %. Für den Emissionskoeffizienten wird eine Unsicherheit von 0,05 angenommen. Die dadurch entstehende Unsicherheit für die Temperatur ließ sich durch die Messung der Temperatur für verschiedene Emissionskoeffizienten abschätzen.
Wesentlich schwieriger ist dagegen den Fehler abzuschätzen, der sich durch die Bestimmung der Oberflächentemperatur aus den schwankenden Temperaturen ergibt. Unter der Annahme, dass in der Beobachtungszeit die maximalen und die minimale Temperatur jeweils mit einer Unsicherheit von einem Prozent der Temperatur bestimmt werden konnte, ist der Fehler $\sqrt{2} \cdot 1\,\%$ des Mittelwertes. Die gesamte Unsicherheit errechnet sich dann aus der Wurzel aller Fehlerquadrate. Daraus ergibt sich der Fehler für die Probentemperaturen entsprechend Tabelle 4.1. Diese Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den Unterschieden, die sich bei Wiederholung der Kalibrierungen ergeben. Dabei liegen die Unterschiede zwischen den Messungen etwas unter den angegebenen Unsicherheiten.

Für die Betrachtung der Unsicherheiten bei der Kalibrierung durch die Temperaturkorrektur der Thermoelemente sind die wichtigen Unsicherheiten einerseits wieder die Effekte durch die Tem-

Tabelle 4.1: Messunsicherheiten für die Kalibrierung mit der Wärmebildkamera.

Temperatur der Probenoberseite	°C	400	800	1100
Unsicherheit der Wärmebildkamera	± K	8	16	22
Emissionskoeffizient der Probe	± K	15	25	40
Einfluss der Hotspots	± K	6	11	16
Unsicherheit der Temperaturbestimmung	± K	18	32	48
Unsicherheit durch Schwankung der Digits	± K	10	25	25
Gesamte Unsicherheit	± K	21	41	54

peraturüberhöhung am Laserspot und andererseits die Unsicherheit der Temperaturkorrektur. Die Unsicherheit der Thermoelemente ergibt sich mit ±4‰ [DIN94]. Durch das Umdrehen der Probe zur Bestimmung des Temperaturgradienten gibt es eine zusätzliche Unsicherheit. Es ist nicht möglich, die Position des Thermoelementes soweit zu beurteilen, dass eine gleiche Position in der Bohrung bei den Messungen sichergestellt ist. Auch wenn das Thermoelement bis zum Anschlag in die Bohrung eingebracht wird, gibt es eine Unsicherheit, wie der Kontakt des Endes mit der Umgebung aussieht. Da die Öffnung viel kleiner als die Tiefe der Bohrung ist, kann die Bohrung zwar näherungsweise als Hohlraumstrahler angesehen werden, wodurch sichergestellt ist, dass das Thermoelement auch die Temperatur in der Bohrung richtig misst. Durch unterschiedlichen Kontakt des Thermoelements zur Bohrlochinnenseite kann es aber zu Abweichungen kommen, die nicht erfassbar sind. Als Abschätzung für diese Unsicherheit wird der doppelte Wert angenommen, der für die Unsicherheit des ermittelten Gradienten errechnet wurde. Ein Vergleich mit den Werten in Abbildung 4.8 zeigt, dass die sich daraus ergebende Unsicherheit ähnlich zu der Abweichung zwischen den beiden Messungen ist.
Der Abstand der Bohrung wurde jeweils mit einem Fehler von 0,08 mm bestimmt. Der Fehler für die gesamte Temperaturkorrektur ergibt sich dann mit der gemessenen Temperatur T_{Mess}, dem gemessenen Gradienten ΔT, dem Abstand zur Oberseite d_O, der Abstandsdifferenz Δd und den entsprechenden Unsicherheiten σ_i nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz durch

$$\sigma_{Korr} = \sqrt{\sigma_{T_{Mess}}^2 + \left(\sigma_{\Delta T}\frac{d_O}{\Delta d}\right)^2 + \left(\sigma_{d_O}\frac{\Delta T}{\Delta d}\right)^2 + \left(\sigma_{\Delta d}\frac{d_O \Delta T}{\Delta d^2}\right)^2} \tag{4.3}$$

Für die Kalibrierung muss noch die Unsicherheit bei der Bestimmung der Digitwerte berücksichtigt werden. Je nachdem wo sich der Laserspot auf der Probe befindet, schwankt der gemessene Digitwert im Messfenster. Als Messwert wird der Mittelwert von 12 bis 14 Einzelmessungen genommen und deren Standardabweichung als Unsicherheit. Nutzt man die mit den Mittelwerten bestimmte Kalibrierkurve und vergleicht den Temperaturbereich, der sich darauf durch die Standardabweichung ergibt, so lässt sich die Unsicherheit in einem Temperaturwert ausdrücken. Diese Temperaturunsicherheit beträgt dabei für den Wertebereich der Digits oberhalb von 1500 etwa 20 bis 30 °C. Für niedrigere Digitwerte ist der Wert etwas geringer. Dieser Wert kommt zur berechneten Unsicherheit der Temperaturbestimmung hinzu, wodurch sich die Gesamtunsicherheit ergibt.

In Tabelle 4.2 sind die errechneten Werte für die wichtigsten Unsicherheiten für einige Temperaturen angegeben. Ein Vergleich der Werten mit denen in Tabelle 4.1 zeigt, dass die Fehler der Temperaturmessung für beide Messmethoden eine ähnliche Größenordnung besitzen.

Tabelle 4.2: Messunsicherheiten für die Kalibrierung durch Temperaturkorrektur der Thermoelemente.

Temperatur der Probenoberseite	°C	400	800	1100
Gemessener Gradienten	± K	2,3	4,5	6,2
Position des Thermoelementes	± K	4,6	9,0	12,4
Unsicherheit des Gradienten	± K	5,1	10,1	13,9
Gemessene Temperatur	± K	4,8	9,6	13,2
Gesamte Unsicherheit der Korrektur	± K	9,2	24,6	48,1
Schwankung der Digits	± K	10	25	25
Gesamte Unsicherheit	± K	14	35	54

Temperaturmessung während der Experimente

Bei der Entwicklung der Versuchsparameter zeigte sich, dass die gemessene Oberflächentemperatur von der Aufnahmefrequenz der IR-Kamera abhängen kann. Dies wird mit Abbildung 4.10 verdeutlicht, in der die, über einen Bereich von etwa $3\times3\,\mathrm{mm}^2$ gemittelten Temperaturen in der Mitte der Probe bei der Aufnahme einer Heizphase mit den gleichen Parametern für zwei verschiedene Aufnahmefrequenzen gezeigt ist. Bei der Aufnahme mit einer Frequenz von 53 Hz (Teilbild a) ist ersichtlich, dass die Temperatur in diesem Bereich je nach Laserposition auf der Probe sehr schnell zwischen einem Maximal- und einem Minimalwert schwankt. Bei der Aufnahmefrequenz von nur fünf Hertz (Teilbild b) tritt diese Schwankung mit einer geringen Frequenz auf.

Für die maximale Information über die Oberflächentemperatur müsste für jeden programmierten Punkt der Trajektorie ein Bild aufgenommen werden. Die Trajektorie setzt sich aus 8194 Punkten zusammen, die in einer Zeit von 0,7 Sekunden abgefahren werden. Für die maximale Information über den Temperaturverlauf auf der Oberfläche wäre demnach eine maximale Frequenz von etwa 11 700 Hz nötig. Da dies technisch nicht möglich ist, muss mit einer niedrigeren Frequenz aufgenommen werde, wobei nur noch bestimmte Temperaturwerte gemessen werden, die einen anderen Temperaturverlauf vortäuschen können.

Die lokale Oberflächentemperatur muss daher mit einer Methode ermittelt werden, die von der Aufnahmefrequenz und Kurvenzeit unabhängig ist. Dies erreicht man, indem man den Mittelwert aus dem in einem Zeitfenster gemessenen Maximal- und Minimalwert bestimmt. Bei der Wahl des Zeitfensters muss darauf geachtet werden, dass mindestens einer der Maximalwerte in dem gewählten Zeitrahmen liegt, da die Temperatur sonst unterschätzt wird. Ein Zeitfenster mit einer Größe von 20 s bis 30 s erwies sich als ausreichend. Für die Auswertung der Experimente wurde ein Zeitfenster von 25 s gewählt. Die Abweichungen des auf diese Weise bestimmten Temperaturwertes bei Experimenten mit unterschiedlichen Aufnahmefrequenzen und Kurvenzeiten lag bei unter zwei Grad. Für das Beispiel in Abbildung 4.10 ergibt sich für beide Frequenzen ein Wert von 1005 °C.

4.2.4 Kühlung der Probenrückseite und gezielte Einstellung eines Temperaturgradienten

Unter realen Bedingungen werden die mit thermischen Schutzschichten versehenen Bauteile meist von Innen oder rückseitig gekühlt. Dies wird bei Burner-Rig-Tests durch eine Luftkühlung der Probenrückseite simuliert. Beim Umbau der Anlage war daher auch vorgesehen, eine Möglichkeit zur Kühlung der Probenrückseite zu schaffen.

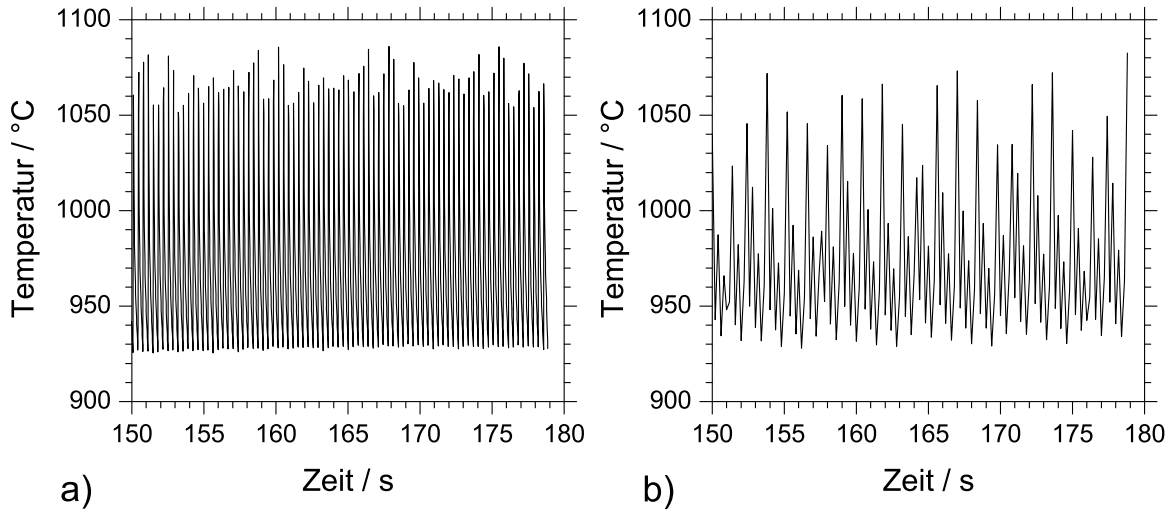

Abbildung 4.10: Über einen Bereich von 3×3 mm² gemittelte Temperatur in der Mitte der Probenoberfläche für Aufnahmefrequenzen von 53 Hz (a) und 5 Hz (b).

Um die Kühlleistung abzuschätzen, wurden verschiedene Kühltechniken in Vorversuchen erprobt. Durch die wenigen, kleinen Öffnungen an der Probenkammer gibt es nur einen geringen Luftaustausch zwischen der geschlossenen Kammer und der Umgebung. Daher wurde neben einer Luftkühlung auch eine Wasserkühlung der Probenrückseite in Betracht gezogen.
Um die Leistung der Wasserkühlung zu testen, wurden Vorversuche mit einer handelsüblichen Wasserkühlung für einen PC durchgeführt. Der Kühlkörper bestand aus einem wasserdurchflossenen Kupferblock, der so in der Kammer angebracht wurde, dass die Probe auf dem Kühlkörper aufgelegt und durch den Laser erwärmt werden konnte. Zur Verbesserung des Wärmeübertrags zwischen Probe und Kühlkörper wurde Wärmeleitpaste auf die Probenrückseite aufgetragen. Für die Vorversuche wurde der Kühlkörper an einen offenen Kreislauf angeschlossen.
Die Kühlleistung dieser Kühlmethode erwies sich als zu groß. Aufgrund der Trajektorie, die sich durch den geringen Laserspot-Durchmesser ergibt, kann ein Probenbereich in der Zeit, in der er nicht durch den Laser erwärmt wird, sehr stark abkühlen. Durch die hohe Kühlleistung wird die Probe auch bei einer schnellen Bewegung des Lasers zwischenzeitlich so weit abgekühlt, dass eine sehr hohe Laserleistung nötig wäre, um die Probe auf Temperaturen über 1000 °C zu erwärmen. Bei den nötigen Leistungen würde es wegen lokaler Überhitzung im Laserspot zu Beschädigungen an der Beschichtung kommen. Eine Wasserkühlung der Probenrückseite ist daher für die weiteren Experimente ungeeignet. Aus diesem Grund wurde eine Kühlung mit (Druck)Luft geplant.
Die Frischluft für die Kühlung wird dem Druckluftsystem der Anlage entnommen und durch einen Schlauch in die Kammer geleitet. Der Luftstrom wird durch eine Düse auf die Unterseite der Probe gelenkt. Die Durchflussmenge und damit die Kühlleistung kann über ein Schwebekörper-Durchflussmessgerät (DK800 der Firma *Krohne*) gesteuert werden.

In Abbildung 4.11 ist auf der linken Seite die Temperatur auf der Oberfläche und auf der Unterseite für die gleichen Erwärmungsparameter bei verschiedene Kühlleistungen aufgetragen. Auf der rechten Seite findet sich der Temperaturgradient und der durch die Kühlung erreichte zusätzliche Gradient. Die verwendete Probe hatte eine Dämmschichtdicke von 640 µm. Für die dünnere Dämmschicht ergaben sich ähnliche Kurven mit vergleichbarer Oberflächentemperatur, aber erwartungsgemäß niedrigerem Temperaturgradienten. Der durch Kühlung erreichte zusätzliche Gradient ergab ähnliche Werte, wie es für die dickere Dämmschicht in Abbildung 4.11 gezeigt ist. Wie man

anhand der linken Seite in Abbildung 4.11 sehen kann, wird auch hier durch die erhöhte Wärmeabfuhr auf der Probenunterseite die Temperatur der Probe insgesamt erniedrigt. Somit ist eine höhere Laserleistung nötig, um die gleiche Oberflächentemperatur wie ohne Kühlung zu erreichen. Durch eine Erhöhung der Laserleistung steigt aber die Gefahr der lokalen Überhitzung und Schädigung der Probe. Da die bei diesen Experimenten genutzte Laserleistung schon an der oberen Grenze des Möglichen liegt, wurde bei den meisten weiteren Experimenten auf eine Kühlung der Probe verzichtet. Dies sollte kein Nachteil sein, da auch schon ohne Kühlung, je nach Dicke und Laserspotdurchmesser Gradienten in der Dämmschicht im angestrebten Bereich von 100 °C bis 240 °C erreicht werden konnten. Dies entspricht den Gradienten die, je nach Schichtdicke und -material, unter realen Bedingungen und in Experimenten angestrebt werden [Pad02, Mil97, Tra03].

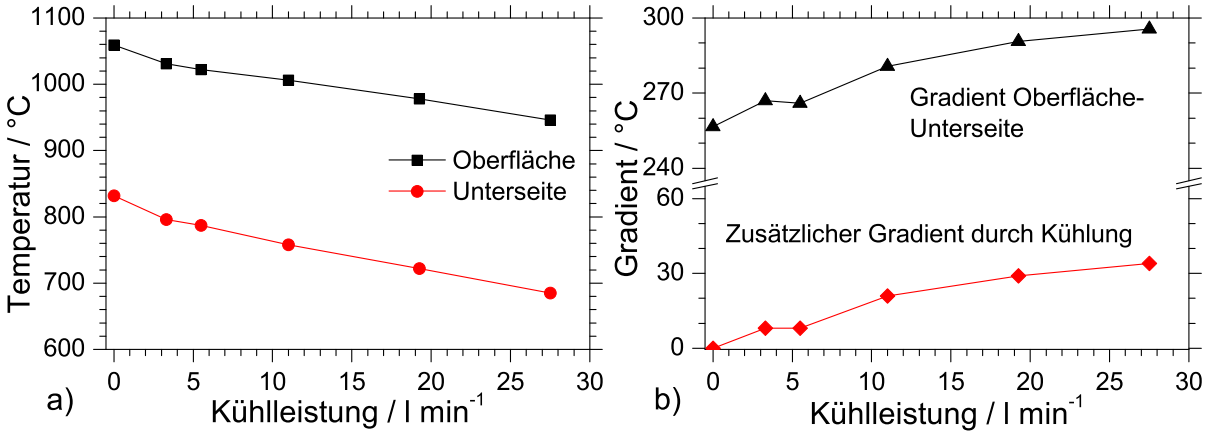

Abbildung 4.11: Temperatur an der Oberfläche und der Unterseite (a) und sich daraus ergebender Gradient, sowie der durch Kühlung erreichte zusätzliche Temperaturgradient (b) in Abhängigkeit der Duchflussmenge an Kühlluft für eine Probe mit 640 µm dicker Dämmschicht.

4.2.5 Schädigungsdetektion mittels Schallemission

Die Signale der Schallemissionsmessungen werden mit einer Transientenrekorderkarte (TPCX-514-4S) und Software (TransAS) der Firma *mf instruments* aufgezeichnet. An die Karte lassen sich bis zu vier Sensoren anschließen, die mit einer maximalen Frequenz von 5 MHz abgetastet werden können. Für den neuen Probenhalter wurden vier Schallsensoren des Typs PICO der Firma *Physical Acoustics Corporation* beschafft. Die Sensoren besitzen einen Frequenzbereich von 200 - 750 kHz. Als Betriebstemperatur ist ein Bereich von -65 °C bis 177 °C angegeben [PAC10].
Mit den Sensoren soll zum einen das Auftreten von Schädigungen detektiert werden und zum anderen mit den in Abschnitt 2.5.2 vorgestellten Methoden versucht werden, den Ursprung der Schädigungen zu orten.

Um sicherzustellen, dass nicht durch die Verwendung einer falschen Geschwindigkeit ein Fehler bei der Ortung entsteht, müssen erst mögliche Beeinflussungen der Schallsignale untersucht werden. Dies könnten vor allem Dämpfungen von Frequenzanteilen sein oder Verzögerung von Frequenzanteilen durch Dispersion. Im schlechtesten Fall werden dadurch Frequenzanteile herausgefiltert, so dass sie nicht mehr von einem Sensor detektiert werden. Die Schallsignale sind Pulse, die sich aus vielen Frequenzanteilen zusammensetzten. Durch Dispersion breiten sich diese unterschiedlich aus und der gesamte Puls wird verbreitert. Durch die Verbreiterung flacht der Anstieg am Anfang des

Pulses ab, was die Bestimmung des Anfangszeitpunktes erschwert. Zudem wird die Anstiegszeit, Signaldauer, und Energie durch eine Verbreiterung des Signals verfälscht, da die entsprechenden Zeitpunkte weiter auseinander rücken.
Insbesondere die Haltestäbe können einen Einfluss auf die Schallsignale haben. Durch die begrenzten Abmessungen der Haltestäbe bilden sich darin neben Transversal- und Longitudinalwellen noch andere Wellenarten und Mischformen, die der Dispersion unterliegen und es kommt zu Reflexionen an den Stabenden [Cre67, Ono04, Sik04], wodurch die Haltestäbe einen Einfluss auf die detektierten Schallsignale haben können.
Höhere Frequenzen werden gedämpft und teilweise herausgefiltert. Aus diesem Grund muss untersucht werden, welchen Einfluss die Haltestäbe auf die Schallsignale haben und ob diese bei der Analyse der Signale berücksichtigt werden müssen. Insbesondere kann durch die Dispersion oder die Filterung von Frequenzanteilen eine Änderung der effektiven Schallgeschwindigkeit zur Berechnung des Ursprungs der Schallsignale nötig sein.

Da in der Literatur keine Dispersionskurven für Aluminiumoxidkeramikstäbe gefunden werden konnten, musste der Einfluss der Halterung auf die Schallwellen untersucht werden. Für diesen Zweck wurden Experimente durchgeführt, bei denen der Sensor am Ende eines Stabs befestigt wurde und am anderen Ende des Stabes ein Schallereignis mit einer Hsu-Nielsen-Quelle erzeugt wurde. Das aufgezeichnete Signal des Sensors wird durch die in Abschnitt 2.5.2 eingeführte Kurzzeit-Fourier-Analyse untersucht. Als Parameter für die STFT-Spektren wurde als Fensterfunktion eine Rechteck-Funktion mit einer Größe von 128 und einer Überlappung von 64 bei einer FFT-Länge von 256 Messwerten gewählt.
Weder bei Messungen an den tatsächlich verwendeten Haltestäben (5 cm Länge) noch bei längeren Stäben (19,4 cm Länge) aus Aluminiumoxidkeramik, gab es ein deutlich sichtbares Dispersionsmuster. Auf der linken Seite von Abbildung 4.12 ist das STFT-Spektrum des langen Keramikstabes abgebildet. Anhand des Spektrums ist zu erkennen, dass es zu keiner signifikanten Filterung bestimmter Frequenzanteile kommt. Die Musterwiederholungen entstehen durch Reflexionen des Signals im Stab. Als Vergleich wurde das gleiche Experiment mit einem 75 cm langen Metallstab durchgeführt. Das sich dabei ergebene STFT-Spektrum mit einem deutlichen Dispersionsmuster ist auf der rechten Seite von Abbildung 4.12 gezeigt. Aufgrund dieser Ergebnisse, kann davon ausgegangen werden, dass keine Dispersion berücksichtigt werden muss und es zu keiner Filterung bestimmter Frequenzanteile kommt. Ein vergleichbares Experiment, bei dem die Schallsignale nach dem Durchlaufen der TBC-Proben detektiert wurden, ergaben ebenfalls keine Dispersionsmuster, die einen signifikanten Einfluss auf die Laufzeiten der Schallsignale haben. Für die Ortung mittels Trilateration (vgl. Abschnitt 2.5.2) kann somit die longitudinale Schallgeschwindigkeit angesetzt werden. Eine Dämpfung des gesamten Signals ist aber nicht auszuschließen.
Die Stäbe sollten darüber hinaus keinen Einfluss auf die Ortung haben. Die maximale Längendifferenz zwischen den Stäben von 0,4 mm würde sich bei dem Auflösungsvermögen des Transientenrekorders (0,2 µs) erst bei einer Schallgeschwindigkeit von weniger als 2 mm μs^{-1} bemerkbar machen. Wie aus Tabelle 4.3 abzulesen ist, sind die in den Stäben vorkommenden Schallgeschwindigkeiten aber wesentlich höher, so dass kein Einfluss des Längenunterschiedes auf die Signale zu erwarten ist.

Während für die Ortung der Schädigungen mit der Zonenortung nur die Trefferreihenfolge der Sensoren wichtig ist, wird für die punktgenaue Ortung durch die Laufzeitdifferenzen eine Schallgeschwindigkeit zur Berechnung der Distanzen benötigt. Die sich am schnellsten ausbreitenden Schallwellen sind longitudinale Wellen mit niedrigen Frequenzen, deren Geschwindigkeit sich mit E-Modul, Dichte und Poissonzahl des Materials berechnen lässt. Hat die Probe eine endliche Ausdehnung, so wird die longitudinale Schallgeschwindigkeit durch die Geometrie beeinflusst. Die lon-

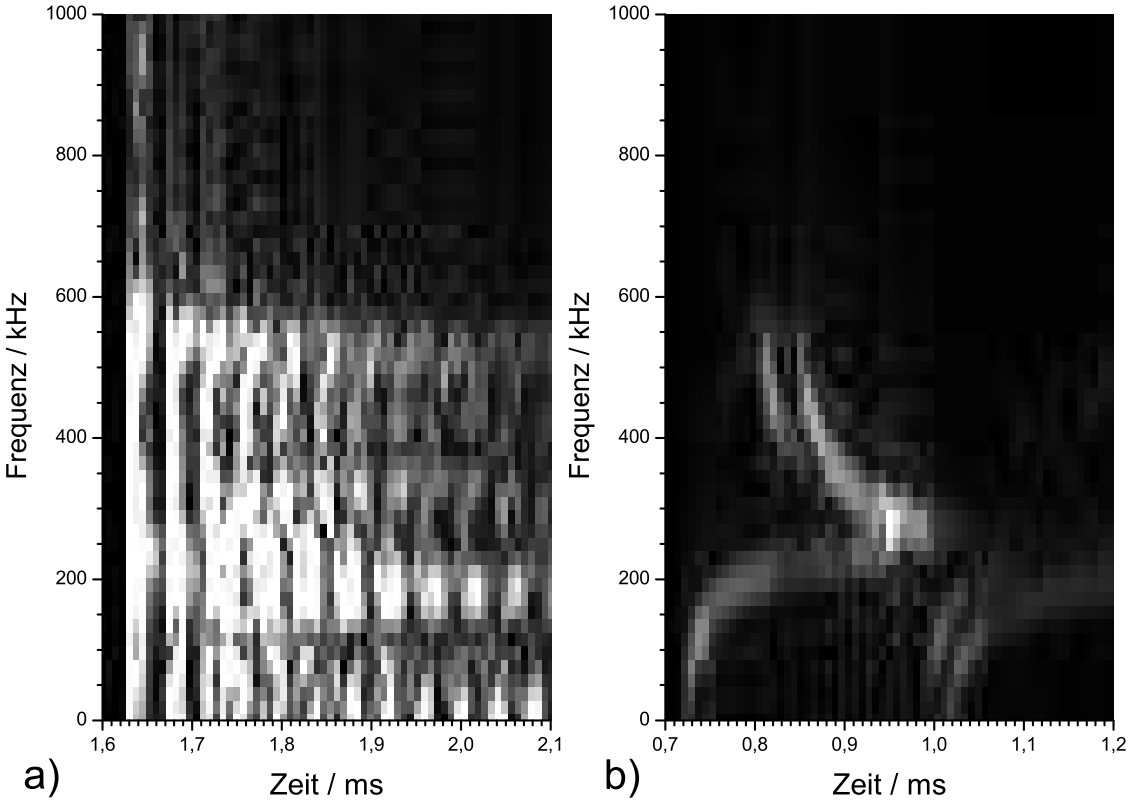

Abbildung 4.12: STFT-Spektren eines Bleistiftminenbruchs für Keramikstab (19,4 cm Länge) (a) und für einen Metallstab (75 cm Länge) (b). Die Musterwiederholungen in den Spektren entstehen durch Reflexionen des Signals im Stab.

gitudinale Schallgeschwindigkeit in einem unendlich ausgedehnten Medium c_{Long}, einem Stab c_{Stab} und einer Platte c_{PlatteS} ergeben sich durch den E-Modul E, die Dichte ρ und die Poissonzahl ν durch [Cre67]:

$$c_{\mathrm{Long}} = \sqrt{\frac{E\,(1-\nu)}{\rho\,(1-\nu-2\nu^2)}} \tag{4.4}$$

$$c_{\mathrm{Stab}} = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \tag{4.5}$$

$$c_{\mathrm{PlatteS}} = \sqrt{\frac{E}{\rho\,(1-\nu^2)}} \tag{4.6}$$

Die Geschwindigkeit $c_{PlatteS}$ gibt den Wert für die symmetrische Mode der Plattenwellen an. Daneben gibt es noch die antisymmetrische Mode, die sich durch

$$c_{\mathrm{PlatteA}} = \left[\frac{D}{\rho\,h}\right]^{\frac{1}{4}} \cdot \sqrt{2\pi f} \quad \text{mit} \quad D = \frac{E\,h^3}{12\,(1-\nu^2)} \tag{4.7}$$

ergibt und von der Frequenz f und der Plattendicke h abhängt. Weil die symmetrische Mode eine höhere Geschwindigkeit aufweist und damit zuerst detektiert werden sollte, wird für eine Betrachtung der Schallausbreitung in Platten nur diese Geschwindigkeit berücksichtigt. Mit Werten für den

E-Modul, die Dichte und die Poissonzahl für ein vergleichbares Substrat (aus [Nim09]), für YSZ (aus Abschnitt 3.3) und für die Aluminiumoxidstäbe (aus [Con11, Met07]) ergeben sich damit die in Tabelle 4.3 angegebenen Schallgeschwindigkeiten. Etwas schwierig ist allerdings eine Aussage über die Poissonzahl von YSZ zu machen, da diese durch den Anteil an Yttriumoxid und die Mikrostruktur beeinflusst wird. In der Literatur sind verschiedene Werte zu finden, die meist im Bereich von 0,2 bis 0,24 liegen [Kho00, Gad06]. Die Schallgeschwindigkeiten für YSZ in Tabelle 4.3 wurden mit einer Poissonzahl von 0,22 berechnet.

Tabelle 4.3: Mit Gleichungen 4.4, 4.5 und 4.6 berechneten Schallgeschwindigkeiten für ein vergleichbares Substrat, YSZ und die Aluminiumoxidkeramik der Haltestäbe.

	Substrat [mm µs^{-1}]	YSZ [mm µs^{-1}]	Al_2O_3-Keramik [mm µs^{-1}]
c_{Long}	6,283	3,917	10,420
c_{Stab}	4,945	3,666	9,597
$c_{PlatteS}$	5,281	3,758	9,886

Für YSZ ist die Geschwindigkeit in Platten 4 % und in Stäben 6 % geringer als die freie longitudinale Geschwindigkeit und für das Substrat jeweils 16 % langsamer in Platten und 21 % in Stäben.
Aufgrund der Geometrie der Probe ist für die Ortung der Schallsignale innerhalb der Probe am ehesten die Schallgeschwindigkeit in Platten als Referenz zu sehen.
Ähnliche Werte ergaben sich beim Versuch, die Schallgeschwindigkeit an reinen Proben zu bestimmen. Hierfür dienten eine Metallscheibe mit 2 mm Dicke und einem Durchmesser von 30 mm und eine Probe aus YSZ mit einer Dicke von 2 mm und einem Durchmesser von 20 mm. An gegenüberliegenden Seiten der Probe wurden Schallsensoren angebracht und an einem der beiden mit einer Hsu-Nielsen Quelle Schallsignale erzeugt. Die Differenz der Ankunftszeiten wurde als Laufzeit angesehen.
Nach Mittellung über jeweils zehn Messungen ergab sich für Metall eine Schallgeschwindigkeit von $(5{,}495 \pm 0{,}364)$ mm µs^{-1} und für YSZ von $(3{,}891 \pm 0{,}242)$ mm µs^{-1}. Die Werte stimmen sehr gut mit den Werten für die Schallgeschwindigkeit in Platten aus Tabelle 4.3 überein.
Eine Wiederholung dieses Experimentes an TBC-Proben zeigte dagegen ein anderes Bild. Hierbei kam es darauf an, wo das Schallsignal erzeugt wurde. Wurde die Bleistiftmine an der Substratseite der Probe zerbrochen, so ergab sich eine Schallgeschwindigkeit von $(5{,}243 \pm 0{,}323)$ mm µs^{-1} in der Probe. Dieser Wert stimmt noch sehr gut mit dem Wert für die reine Metallprobe überein. Zerbrach man die Mine dagegen auf der YSZ-Seite der Probe, so ergab sich eine Schallgeschwindigkeit von $(4{,}637 \pm 0{,}502)$ mm µs^{-1}. Dieser Wert liegt höher als der mit einer reinen YSZ-Probe gemessenen Wert, aber noch nicht in dem Bereich der Geschwindigkeit für Metall.
Aus diesem Experiment lässt sich schließen, dass die Schallgeschwindigkeit, die für die Ortung in den TBC-Proben genutzt werden müsste, vom Ort der Schädigung abhängt. Theoretisch sollte sich der Schall von seinem Ursprung aus in alle Richtungen ausbreiten. Wegen der geringen Dicke der YSZ-Schicht erreichen die Schallwellen sehr schnell das Substrat, in dem sie sich dann schneller ausbreiten als in der YSZ-Schicht, wodurch die effektive Geschwindigkeit für die gesamte Strecke höher als die in einer YSZ-, aber geringer als in einer Metallprobe ist.
Für die punktgenaue Ortung bedeutet dies, dass sich eine Unsicherheit durch die verwendete Schallgeschwindigkeit ergibt und damit durch den Ort der Schädigung selber. Der größte Einfluss durch diesen Effekt der unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten ergibt sich, wenn die Schädigung in der Nähe der Oberfläche auftritt. Die meisten Schädigungen sind aber eher im Bereich der Haftschicht

zu erwarten. Wird für die punktgenaue Ortung die Geschwindigkeit des Substrates verwendet, so sollten die sich durch die Wahl dieser Geschwindigkeit ergebenden Fehler klein sein und zum anderen stellt die Geschwindigkeit des Substrats eine obere Grenze da. Findet die Schädigung tatsächlich an der Oberfläche statt, so ist der sich daraus ergebende Fehler der Ortung maximal und stellt damit eine obere Grenze für die Unsicherheit der Ortung dar.
In welcher Größenordnung der Einfluss unterschiedlicher Geschwindigkeiten auf die Ortung liegt, wird im weiteren Verlauf dieses Abschnittes noch genauer diskutiert.

Bei der Auswertung der Schallsignale und der Ortung des Signalursprungs zeigte sich, dass der größte Einfluss auf die Unsicherheit der Ortung die Qualität der Signale ist. Aufgrund der geringen Abmessungen der Probe ist eine sehr präzise Bestimmung der Triggerzeitpunkte für eine gute Ortung nötig. Schon kleine Abweichungen bei der Bestimmung der Triggerzeitpunkte führen zu größeren Fehlern und Unsicherheiten, wenn die Ortung mit Gleichung 2.8 oder 2.9 durchgeführt wird.
Wichtig für die Ortung ist die Erkennbarkeit des Signalanstiegs. Oft ist es schwierig, den Fuß des Anstiegs im Signalrauschen zu erkennen. Welche Auswirkungen dies auf die Ortung hat, wird mit Hilfe von Abbildung 4.13 verdeutlicht. Dort sind auf der linken Seite zwei Beispiele für die Signale der vier Sensoren mit den gewählten Triggerzeitpunkten und auf der rechten Seite die daraus mit Gleichung 2.8 bestimmten Ursprünge der Signale auf der Probe dargestellt. Die blauen Punkte sind die Koordinaten, die sich aus den vier Kombinationen der Laufzeitdifferenzen ergeben und der rote Punkt der Mittelwert des Koordinatensatz. Meist sind die Anstiege der meisten Kanäle gut zu erkennen und vom Rauschen zu unterscheiden. Teilweise ist der Anstieg aber schlecht zu erkennen, da er z.B. nur eine geringe Steigung besitzt, oder es ist, wie bei Sensor 3 im oberen Beispiel, ein kleiner Ausschlag im Signal, der sich kaum vom Rauschen abhebt. In vielen Fällen führt dies zu großen Unsicherheiten bei der Bestimmung des Signalursprungs. In diesem Fall lässt sich trotzdem durch die Berücksichtigung des kleinen Ausschlags eine sehr genaue Ortung durchführen.
Aber auch wenn die Anstiege gut zu erkennen sind, führt dies nicht immer zu einer genauen Ortung, wie im unteren Beispiel von Abbildung 4.13 gezeigt ist. Die Anstiege sind sehr gut zu erkennen, die Ortung entsprechend Gleichung 2.8 zeigt aber eine hohe Unsicherheit.
Alternativ könnten die Triggerzeitpunkte durch das Überschreiten einer Triggerschwelle festgelegt werden. Allerdings besteht hier das Problem, die Schwelle so gering wie möglich zu setzten, um zu vermeiden, dass kleinere Ausschläge des Signals, die schon zum Ereignis gehören, nicht berücksichtigt werden (wie im oberen Beispiel in Abbildung 4.13). Die Schwelle muss gleichzeitig hoch genug sein, damit nicht Störungen durch das Rauschen berücksichtigt werden. Diese Methode der Triggerbestimmung lieferte häufiger falsche Ergebnisse. Insbesondere ergab sich dabei manchmal eine andere Trefferreihenfolge der Sensoren, als sie sich nach dem Signalanstieg ergeben würde.

Die Nutzung der Probenkühlung kann das Problem der Bestimmung des Triggerzeitpunktes über einen Schwellenwert vergrößern, da sie einen Einfluss auf das Signalrauschen und damit die Unsicherheit der Ortung hat. Durch den Luftstrom resultieren minimale Bewegungen der Probe gegen die Haltestäbe, was mit Schallsignalen detektiert wird. In Abbildung 4.14 ist das Rauschen der Signale eines Kanals und die Standardabweichung des Rauschens für verschiedene Kühlleistungen gezeigt. Man erkennt, dass geringe Kühlleistungen kaum einen Einfluss auf die Stärke des Rauschens haben. Ab einem Luftdurchfluss von etwa $11\,\mathrm{l\,min^{-1}}$ steigt das Rauschen stark an und erschwert die Festlegung eines Triggerzeitpunktes für die Ortung. Der Anstieg des Signals ist dann nicht mehr eindeutig zu erkennen, was eine sichere Ortung für höhere Kühlleistungen nahezu unmöglich macht.

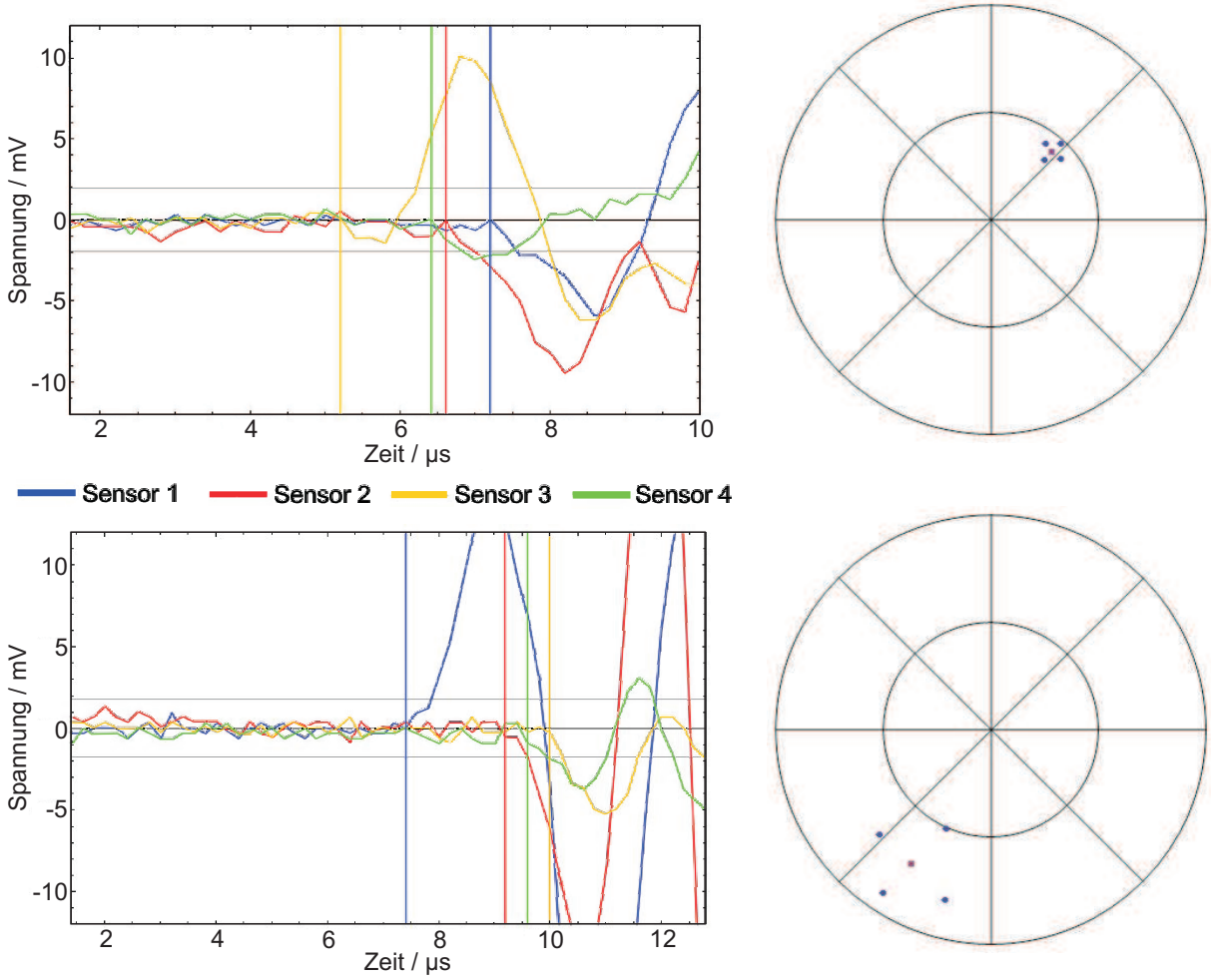

Abbildung 4.13: Beispiele für Ortung von zwei Ereignissen. Links: Signale mit gewählten Ankunftszeiten, bestimmt aus dem Signalanstieg. Rechts: Berechnete Signalursprünge des Koordinatensatz (blau) und deren Mittelwert (rot).

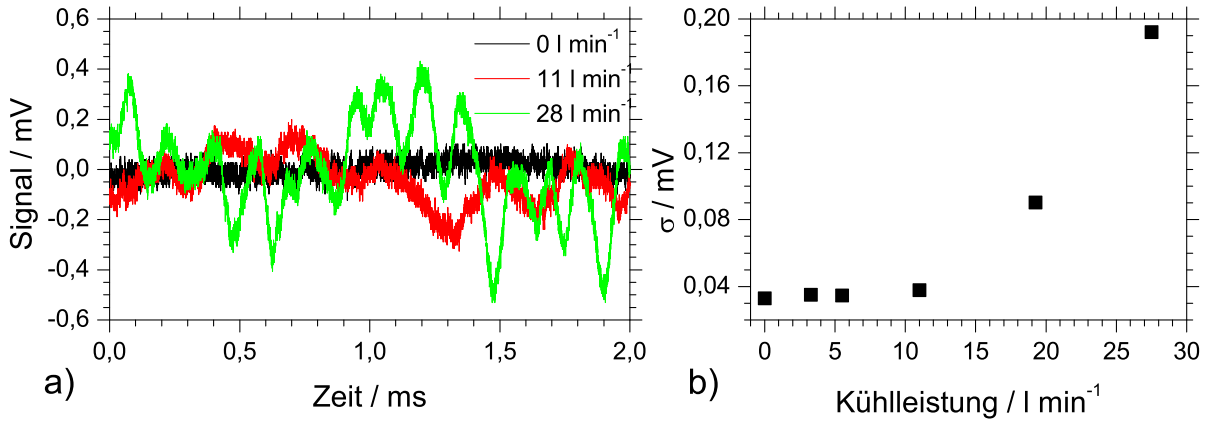

Abbildung 4.14: Rauschen (a) und dessen Standardabweichung (b) eines Schallsensors für unterschiedliche Kühlleistungen.

Beim Vergleich der in Abschnitt 2.5.2 beschriebenen Methoden zur punktgenauen Ortung mit dem Mittelwert aus dem Satz der vier Koordinaten nach Gleichung 2.8 und der Ortung durch die Fehlerquadrate nach Gleichung 2.9 zeigte sich, dass es kaum einen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Methoden gibt. Die Abweichung der beiden Punkte zueinander lag meistens in einem Bereich von weniger als einem Millimeter. Bezogen auf die Unsicherheiten, die sich durch die Signale selber ergeben, ist dieser Fehler zu vernachlässigen, so dass in diesem Fall keine der beiden Methoden als vorteilhaft bzw. genauer bezeichnet werden kann. Die Methoden mit dem Satz aus vier Koordinaten hat allerdings den Vorteil, dass die Größe des von den vier Koordinaten eingeschlossenen Bereichs als ein relatives Maß für die Qualität der Signale betrachtet werden kann. Allerdings lässt dies keinen Schluss darüber zu, wie gut das Ergebnis der Ortung ist. Die Qualität der Signale beeinflusst die Unsicherheit der Ortung, wobei schlechte Signale im Allgemeinen eine große Unsicherheit erzeugen. In vielen Fällen ergeben sich dabei ähnlich große Bereiche wie im unteren Beispiel von Abbildung 4.13. Der Einfluss der verwendeten Geschwindigkeit auf den Abstand der mit Gleichung 2.8 berechneten Punkte ist weitestgehend unabhängig von der Qualität der Signale. Je höher die gewählte Geschwindigkeit für die Ortung ist, desto weiter wandert der berechnete Ursprung des Signals von der Mitte der Probe nach außen. Das Verhältnis des Abstandes der Punkte zum Mittelpunkt der Probe für die einzelnen Geschwindigkeiten bleibt dabei in etwa gleich. Wenn der zur Mitte nächstgelegene Punkt ($c_{\mathrm{PlatteS,YSZ}}$) als Referenz dient, ist der Abstand der mit den anderen Geschwindigkeiten ermittelten Punkte etwa das 1,05- ($c_{\mathrm{Long,YSZ}}$), 1,5- ($c_{\mathrm{PlatteS,Substrat}}$) und 1,8-fache ($c_{\mathrm{Long,Substrat}}$) des Abstandes des nächstgelegenen Punktes. Dabei spielt die Qualität der Signale keine Rolle.
Die absoluten Abstände der Punkte zueinander hängen dagegen stark von der Qualität der Signale ab. Bei schlechteren Signalen ergibt sich ein größerer Abstand der Punkte zueinander. Bei besseren Signalen liegt der Unterschied zwischen den Orten bei 2 bis 3 mm. Bei schlechteren Signalen liegt der Unterschied dagegen eher bei 5 bis 8 mm. Bei der Verwendung einer hohen Geschwindigkeit für die Ortung (die des Substrates) kommt es dabei häufig vor, dass der vermeintliche Ort der Schädigung außerhalb des eigentlichen Probenbereichs liegt.
Die Annahme, dass die Mehrheit der Schädigungen sich in der Nähe der Haftschicht ereignen und deswegen eher die Schallgeschwindigkeit des Substrats verwendet werden sollte, führt damit häufig zu schlechteren Ergebnissen in der Ortung. Es wäre daher sinnvoller, eine niedrigere Geschwindigkeit für die Ortung heranzuziehen.
Allerdings ist die Qualität der Signale im bestehenden Aufbau in den meisten Fällen so „schlecht“, dass sich durch die Unsicherheit in Form der vom Satz der vier Koordinaten aus Gleichung 2.8 eingeschlossenen Fläche in den wenigsten Fällen ein besseres Ergebnis bei der Ortung ergibt, als es mit einer Zonenortung erreicht werden kann.

Aus diesen Gründen wurde parallel zur punktgenauen Ortung die Zonenortung verwendet. Hierfür wurden die Proben in verschiedene Zonen aufgeteilt, was schematisch mit den Zonenbezeichnungen in Abbildung 4.15 zu sehen ist. Die Signalursprünge werden nach der Ankunftsreihenfolge der Signale an den Sensoren einer Zone zugeordnet, wobei der Quadrant durch die Nummer des zuerst getroffenen Sensors festgelegt wird. Dieser Quadrant lässt sich weiter unterteilen, indem der Zeitunterschied der Signalankünfte zwischen den beiden nächstgelegen Sensoren betrachtet wird.
Eine weitere Unterscheidung wurde versucht, indem eine Grenze mit dem halben Radius der Probe gesetzt wurde, um eine Unterscheidung zwischen einem inneren und einem äußeren Bereich zu treffen. Für diese Zuordnung wird die Zeitdifferenz zwischen dem zuerst getroffenen Sensor und dem ihm gegenüberliegenden Sensor betrachtet. Zieht man zur Festlegung eines Grenzwertes für die Laufzeitdifferenz die weiter oben empirisch ermittelte Schallgeschwindigkeit der TBC-Proben von 4,637 mm µs^{-1} heran, ergäbe dies eine Zeitdifferenz von 1,24 µs. Tests des Algorithmus mit

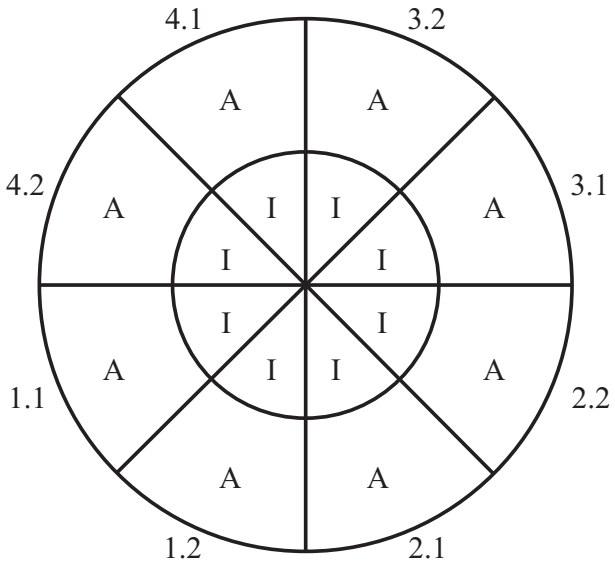

Abbildung 4.15: Bezeichnung der einzelnen Zonen. A: Außen, I: Innen

einer Hsu-Nielsen-Quelle zeigten, dass für diesen Grenzwert noch zu viele Ereignisse dem äußeren Bereich zugeordnet wurden. Aus diesem Grund wurde mit der Hsu-Nielsen Quelle ein empirischer Grenzwert von 1,5 µs ermittelt, was einer Schallgeschwindigkeit von 3,833 mm µs^{-1} entsprechen würde.
Mit Hilfe der Hsu-Nielsen-Quelle wurden außerdem Grenzwerte für den Fall bestimmt, dass ein Ereignis in der Nähe einer Zonengrenze stattfindet. Dadurch soll bei der Beurteilung eines Ereignisses überprüft werden, ob die Möglichkeit besteht, dass durch zufällige Unterschiede in den Laufzeitdifferenzen die Ereignisse einem angrenzenden Sektor zugeordnet wurden. Als Umgebung wurde eine Nähe von etwa einem Millimeter zur Zonengrenze gewählt. Für die radiale Zonengrenze ergab sich ein empirischer Grenzwert von 0,55 µs und für die innere Grenze ein Wert von +0,55 µs und -0,35 µs.
Ein wahrscheinlicher Grund für die niedrige Schallgeschwindigkeit von 3,833 mm µs^{-1} bei diesen Experimenten ist die Art der Anregung. Die Ereignisse werden durch das Abbrechen der Bleistiftmine auf der Oberfläche der Probe erzeugt und regen so zum Großteil antisymmetrische Plattenwellen an, die eine geringere Schallgeschwindigkeit haben. Auch für die antisymmetrischen Wellen ist die Geschwindigkeit im Metallsubstrat am höchsten, so dass für eine Abschätzung der Geschwindigkeit nach Gleichung 4.7 neben den Werten die auch für Tabelle 4.3 genutzt wurden, die Werte einer Metallplatte mit zwei Millimeter Dicke gewählt wurde. Als Frequenz wurden 750 kHz gewählt, was dem oberen Grenzbereich der Sensoren entspricht. Mit diesen Werten ergibt sich eine Schallgeschwindigkeit c_{PlatteA} für die antisymmetrische Plattenmode von 3,884 mm µs^{-1}. Dieser Wert zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert. Zwar wird bei den Ereignissen das gesamte Schichtsystem angeregt, eine Anwendung von Gleichung 4.7 auf das gesamte Schichtsystem ist aber durch das Fehlen passender Werte für ν, ρ und E nicht möglich.
Die Festlegung von Grenzwerten und das Testen der Algorithmen lässt sich nur durch das Abbrechen der Bleistiftminen an der Oberfläche durchführen. Somit gibt es, wie schon bei der punktgenauen Ortung, das Problem, dass der Ort des Ereignisses durch die unterschiedlichen effektiven Schallgeschwindigkeiten einen Einfluss auf die Ortung hat. Die Anregung von antisymmetrischen Plattenwellen kann auch in den zyklischen Experimenten durch die Entstehung von Delaminationen erzeugt werden, da sie wie das Abbrechen der Bleistiftmine, eine Anregung senkrecht zur Probenoberfläche

erzeugen. Der Anteil an antisymmetrischen Wellen nimmt aber ab, je näher ihr Ursprungsort zur Mitte der Plattendicke liegt [Dun96, Dun02, Gor90].
Die Unterteilung bei der Zonenortung in acht Sektoren ist unabhängig von der Schallgeschwindigkeit und somit von der angeregten Wellenart. Einfluss hat diese nur, wenn zwischen dem Innen- und Außenbereich unterschieden werden soll und bei der Zuordnung in den Grenzbereichen. Durch die Erzeugung von Ereignissen zur Festlegung der Grenzwerte an der Oberfläche ergibt sich eine minimale effektive Schallgeschwindigkeit. Finden die realen Ereignisse näher zum Substrat statt, so besitzen die Schallwellen eine höhere effektive Schallgeschwindigkeit und erfüllen auf jeden Fall die Grenzkriterien. Durch die größeren Grenzzeiten wird somit der Grenzbereich und der innere Bereich vergrößert.
Auf Grund der kleinen Probendimensionen ist nur eine Unterscheidung in acht Sektoren sinnvoll. Die anderen Unterscheidungen durch die Grenzbereiche und den inneren Bereich sind aber gute Ergänzungen, um das Ergebnis der Ortung zu bewerten und die Möglichkeit einer falschen Zuordnung bei kleinen Laufzeitdifferenzen zu erkennen.

4.3 Vorstellung der Versuchsparameter für zyklische Versuche

Wie schon in Abschnitt 2.3 erwähnt, gibt es keine Standardprüfmethode für Burner-Rig-Tests, so dass es auch keine einheitlichen Werte für die Längen von Heiz- und Kühlphasen gibt. Die Länge der Heizphasen bewegt sich in den Literaturangaben meist in einem Bereich von vier bis fünf Minuten und die Länge der Kühlphase reicht von zwei bis zehn Minuten [Tra03, Vas04, Voy98].
Durch die separate Wahlmöglichkeit der Heiz- und Kühlzeiten eines Zyklus im Steuerprogramm, sind diese Parameter frei wählbar, die Wahl orientiert sich an den in der Literatur aufgeführten Werten. Für alle zyklischen Experimente wurden Heizphasen mit einer Länge von fünf Minuten und Kühlphasen mit einer Länge von drei Minuten verwendet.
Schwieriger gestaltete sich die Wahl der Aufnahmefrequenz. Diese wird aufgrund der technischen Grenzen der Anlage eingeschränkt. Ziel der Wahl der experimentellen Parameter soll es sein, möglichst viele Zyklen automatisiert zu durchlaufen. Die Datenmenge soll gering gehalten werden, dabei aber gleichzeitig genug Informationsgehalt besitzen. Die Technik der Anlage erlaubt es nur, eine gewisse Datenmenge für ein Experiment aus mehreren Zyklen aufzunehmen. Aus diesen Gründen muss ein Kompromiss für die Aufnahmefrequenz gefunden werden. Für die Heizphase wurde eine Aufnahmefrequenz von fünf Hertz und für die Abkühlphase eine Frequenz von einem Hertz gewählt. Die dabei entstehende Datenmenge erlaubt es, fünf Zyklen hintereinander in einem Experiment aufzunehmen. Allerdings kommt es dabei noch zu einer Verlängerung der Abkühlphase. Am Ende eines jeden Zyklus werden die Daten auf der Festplatte des Steuerrechners gespeichert, was zu einer Totzeit am Ende des Zyklus führt, in der keine IR-Bilder aufgezeichnet werden. Die Länge dieser Totzeit richtet sich nach der in einem Zyklus anfallenden Datenmenge. Für gleiche Parameter ist die Totzeit identisch. Für die gewählten Zyklusparameter lag die Totzeit am Ende der Abkühlphase bei etwa 20 s.
Die Frequenz in der Heizphase muss ausreichend hoch sein, damit trotz der lokalen Hot-Spots am Laserspot eine mittlere Oberflächentemperatur angegeben werden kann. Die Abkühlphase ist dagegen unkritisch, da keine lokalen Hot-Spots vorliegen, so dass hierfür eine niedrigere Aufnahmefrequenz ausreichend ist.

Die für die Experimente benutzte Trajektorie wurde schon ausführlich in Abschnitt 4.2.2 erläutert. Bei der Angabe der Parameter für ein Experiment wird im Verlauf der Arbeit dabei immer die maximale Laserleistung der Trajektorie angegeben. Die Temperatur der Probe lässt sich prinzipiell durch

die Laserleistung beliebig regeln. Allerdings gibt es eine Einschränkung der maximalen Leistung, da diese nicht beliebig gesteigert werden kann. Bei Versuchen mit verschiedenen Leistungen zeigte sich, dass es bei einem Laserspotdurchmesser von 1,6 mm ab einer Leistung von etwa 180 W zu einer farblichen Aufhellung der Magnetit-Beschichtung im Verlauf der Experimente kommt. Je höher die Leistung ist, desto schneller schreitet die Aufhellung voran. Durch den kleinen Laserspotdurchmesser ist in diesen Fällen die Flächenleistungsdichte so hoch, dass die Magnetit-Beschichtung geschädigt wird. Die Aufhellung der Magnetit-Beschichtung verschlechtert die Absorptions- und Emissionseigenschaften der Probe. Um diese farbliche Veränderung bei den Versuchen zu minimieren bei gleichzeitig möglichst hoher Probentemperatur, wurde für den kleinen Spotdurchmesser eine maximale Laserleistung von 170 W gewählt. Diese Leistung wurde für fast alle zyklischen Versuche gewählt. Sind im Weiteren im Kontext keine abweichenden Versuchsparameter angegeben, so wurden die vorgestellten Parameter für die Durchführung der Experimente angewandt.
Bei der Nutzung des größeren Laserspots ist die Flächenleistungsdichte geringer, so dass höhere Leistungen verwendet werden können. Die Temperaturüberhöhung am Laserspot ist geringer, wodurch die lokalen Temperaturspitzen, bei denen eine Aufhellung oder Beschädigung der Magnetitbeschichtung auftritt, erst bei höheren Leistungen auftreten. Erste Versuche mit bis zu 210 W zeigten keine Anzeichen für eine farbliche Aufhellung der Magnetitbeschichtung.

Was eine noch höhere lokale Leistung bzw. eine zu lange Erwärmung eines Punktes bewirkt, konnte in zwei Fällen beobachtet werden. Wahrscheinlich durch eine sehr kurze Unterbrechung in der Bewegungssteuerung des Lasers kam es in diesen Fällen dazu, dass der Laser für einen Zeitraum $< 0{,}2$ s auf einem Punkt der Trajektorie stehen blieb. Das Stehenbleiben war nicht auf den IR-Bildern erkennbar, weswegen eine Obergrenze für den Zeitraum abschätzbar ist, aber es zeigte sich eine sehr starke lokale Erwärmung. Diese war so groß, dass ein kleiner Bereich der Magnetit-Beschichtung und der keramische Dämmschicht geschmolzen wurde. Bei einer metallografischen Untersuchung zeigte sich, dass dieser geschmolzenen Bereich bis zu einer Tiefe von etwa 130 µm reichte. Ein Foto und Schliff dieses Bereichs sind in Abbildung 4.16 gezeigt.

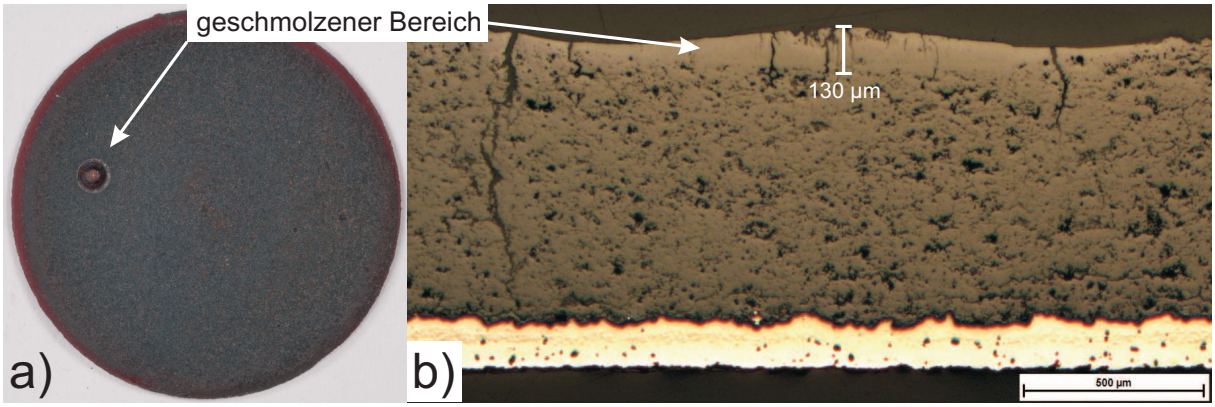

Abbildung 4.16: Foto (a) einer Probe mit lokal geschmolzener Beschichtung und Schliff (b) durch eine Probe in diesem Bereich.

Bei den Versuchen mit dem größeren Spotdurchmesser zeigt sich, dass die Temperatur des Substrates hauptsächlich von der maximalen Laserleistung abhängt. Bei Nutzung der gleichen maximalen Leistung und den für die Spotdurchmesser angepassten Trajektorien ergeben sich als Beispiel für eine Leistung von 170 W bei einer Dämmschichtdicke von 420 µm ähnliche Substrattemperaturen, 835 °C für den kleinen und 833 °C für den großen Spotdurchmesser.
Für die lokale Oberflächentemperatur in der Mitte der Probe, die mit der vorgestellten Technik be-

stimmt wurde, ergeben sich jedoch sehr unterschiedliche Temperaturen. Für das gewählte Beispiel etwa 1050 °C für den kleinen und 940 °C für den großen Spotdurchmesser.
Dass die Probe bei gleicher Laserleistung eine ähnliche Substrattemperatur hat, lässt die Schlussfolgerung zu, dass es einen effektiven „festen“ Temperaturgradienten in der Probe gibt, der von der maximalen Laserleistung abhängt (vgl. Abschnitt 4.2.3). Die Probenoberfläche hat dabei eine effektive Grundtemperatur. Zu dieser Grundtemperatur kommen die lokalen Temperaturschwankungen durch die Temperaturüberhöhung am Laserspot. Diese Schwankungen sind dabei für den kleinen Laserspot größer, als beim großen Laserspot. Für die Experimente bedeutet dies, dass bei beiden Laserspotdurchmessern die Probe einer ähnlichen thermischen Grundbelastung ausgesetzt ist, die lokalen Temperaturschwankungen aber bei dem kleineren Laserspotdurchmesser größer sind.

Zur Detektion der Schallsignale wurde für die Triggerschwelle ein Wert von 2,5 mV gewählt. Dieser Wert stellt sich während der Experimente als guter Kompromiss zwischen der Detektion möglichst vieler Schallsignale (niedrige Schwelle) und Reduzierung von Störsignalen (höhere Schwelle) heraus. In der Aufnahmesoftware gibt es noch eine zusätzliche Einstellungsmöglichkeit, bei der eine Aufzeichnung nur beginnt, wenn die Triggerschwelle überschritten wird und das Signal eine Hysterese durchläuft. Da für die Versuche eine Aufzeichnung nur durch das Überschreiten der Triggerschwelle gestartet werden sollte, wurde hierfür ein sehr kleiner Wert ($3 \cdot 10^{-2}$ mV) gewählt, womit diese Bedingung immer erfüllt wird.

In Tabelle 4.4 sind die Einstellungen zusammengefasst, die sich als sinnvoll für die Durchführung der zyklischen Versuche an den TBC-Proben mit dem kleinen Laserspotdurchmesser herausstellt haben. Sind bei den Versuchen abweichende Parameter genutzt worden, wird dies entsprechend angegeben.

Tabelle 4.4: Typische Versuchsparameter der zyklischen Experimente mit thermischen Schutzschichten und die damit ungefähr erreichten Temperaturen und Gradienten.

Kameraparameter		Laserparameter	
Auflösung:	256×256, 4:1	Spotdurchmesser:	1,6 mm
Integrationszeit:	15 µs	maximaler Kreisradius:	10,6 mm
Filter:	Bandpass 4,474 µm	maximale Leistung:	170 W
		R_{Spot}:	1 mm
Zyklusparameter		R_{Innen}:	2 mm
Heizphase		$R_{Außen}$:	5 mm
Länge:	300 s	d_{Innen}:	0,5 mm
Aufnahmefrequenz:	5 Hz	$d_{Außen}$:	0,4 mm
Kühlphase:		Leistung an R_{Spot}:	45 %
Länge:	180 s	Leistung an R_{Innen}:	78 %
Aufnahmefrequenz:	1 Hz	Leistung an $R_{Außen}$:	97 %
Automatische Zyklenzahl:	5	Zeit für einen Durchlauf:	0,7 s
Totzeit am Zyklusende:	20 s		

Sonstiges			
Schallemission		Kühlung:	keine
Schwelle:	2,5 mV	Zeitfenster für Temperaturmittelung:	25 s
Hysterese:	$3 \cdot 10^{-2}$ mV		

Erreichte Temperaturen (ohne Kühlung)		
Dämmschichtdicke	420 µm	640 µm
Oberseite:	1056 °C ± 153 °C	1062 °C ± 153 °C
Unterseite:	835 °C	808 °C
Gradient in Probe:	221 °C	254 °C
Temperatur in Haftschicht	873 °C	838 °C
Gradient in Dämmschicht:	183 °C	224 °C

5 Ergebnisse und Diskussion der thermomechanischen Untersuchungen an thermischen Schutzschichten

Die durchgeführten Experimente, deren Ergebnisse in diesem Kapitel vorgestellt werden, hatten das Ziel, die prinzipiellen Möglichkeiten der erweiterten Thermoschockanlage zu demonstrieren. Eine Auswertung der Ergebnisse im Bezug auf allgemeine Aussagen über die Lebensdauer der untersuchten Proben stand dabei nicht im Vordergrund, da die geringe Probenanzahl keine Grundlage für statistisch abgesicherte Aussagen bildet. Im Vordergrund der Experimente stand die (Weiter-) Entwicklung der experimentellen Möglichkeiten und Auswertemethoden, um die Grenzen der neu geschaffenen experimentellen Aufbaus auszuloten und Bereiche mit weiterem Verbesserungspotential zu finden.

5.1 Auswertung der Messdaten

Alle aufgenommenen Daten von IR-Kamera, Schallsensoren und Thermologger wurden mit Hilfe von selbstgeschriebenen Routinen für das Programm Mathematica der Firma *Wolfram* ausgewertet [Mat09, Mat11]. Für die Auswertung der IR-Bilder konnte zum Teil auf bestehende Routinen zurückgegriffen werden, da die Grundlagen wie Verarbeitung der Dateien der gleichen Vorgehensweise wie bei Thermoschockversuchen entspricht.

Auswertung der Probentemperaturen
Die Auswertung der Probentemperatur auf der Oberseite durch die Bilder der IR-Kamera und auf der Unterseite durch die Daten der Thermoelemente erfolgt in einer Auswerteroutine. Aus den jeweiligen Daten werden die zeitlichen Grenzen der einzelnen Zyklen und deren Phase (Heiz- oder Kühlphase) bestimmt, so dass die Daten diesen zugeordnet werden können. Dies ist wichtig, da durch die Totzeit am Ende der Abkühlphase bei der Aufnahme der IR-Kamera ein zeitlicher Versatz zu den Daten des Thermologgers vorhanden ist. Für einen direkten Vergleich der Messwerte muss daher ein zur Totzeit äquivalenter Zeitraum am Ende der Abkühlphasen aus den Daten der Thermoelemente herausgeschnitten werden.
Zur Auswertung der Oberflächentemperatur wird die erstellte Kalibrierkurve eingelesen. Da die Kalibrierkurve nur eine Zuordnung der Temperatur für jeden ganzzahligen Digit-Wert enthält, wird noch eine lineare Interpolation für die Berechnung der realen Messwerte vorgenommen.
Vor der Bestimmung lokaler Probentemperaturen wird anhand eines Bildes die Position und Dimension der Probe festgelegt. An diesen Probengrenzen orientieren sich die Positionen der Auswertefelder. Durch diese Vorgehensweise soll sichergestellt werden, dass die Auswertebereiche bei allen Versuchen und Proben möglichst an der gleichen Stelle liegen.
Die Oberflächentemperatur wird an drei verschiedene Bereiche der Probe ausgewertet, um auch Aussagen über die Homogenität der Temperaturverteilung treffen zu können. Dies sind drei Quadrate mit einer Kantenlänge von 12 Pixel, was einer realen Länge von etwa drei Millimeter entspricht.

Ein Quadrat befindet sich in der Probenmitte und die anderen schließen sich auf der linken Probenhälfte an. In Abbildung 5.1 ist das erste Bild der Abkühlphase eines Versuchs mit den beschriebenen Auswertefeldern und dem Rahmen zur Ermittlung der Probengrenze gezeigt. Für die spätere Analyse werden die am Ende der Heizphase ermittelten Temperaturen in eine Historien-Datei exportiert. Dazu gehören neben den Temperaturen auch die Spannweite der Temperaturschwankung.

Auf die aufgenommenen IR-Bilder können die in Abschnitt 2.5.1 beschriebenen Methoden der Puls-Phasen-Transformation (PPT) angewandt werden, um Informationen über mögliche Schädigungen in der Probe zu erhalten. Zu diesem Zweck wird der Anfang der Aufheiz- und Kühlphase eines Zyklus betrachtet. Die Anzahl der Bilder, die für die Analyse herangezogen werden, ist frei wählbar, solange sie ein Vielfaches der Zahl Zwei ist. Für die Versuche hat sich eine Auswertung von 128 Bildern als sinnvoll ergeben. Normalerweise wird die PPT auf die IR-Bilder einer Probe nach einer homogenen impulsförmigen Anregung angewendet. Dies ist ohne Einschränkungen auch auf die Bilder der Abkühlphase übertragbar. Im Falle einer langsamen homogenen Anregung, kann die PPT auch auf die Aufheizphase angewendet werden, indem zuvor die Reihenfolge der Bilder invertiert wird. Durch die inhomogene Anregung mit dem Laserspot ist dies nicht ohne weiteres möglich. Es kann trotzdem versucht werden, aus den Bildern eine quasi-homogene Erwärmung für die Analyse zu erzeugen und so Informationen aus den Bildern zu erhalten. Hierfür werden für jedes Pixel die Werte aller Bilder in einer absteigenden Reihenfolge geordnet. Aus den Reihenfolgen aller Pixel werden die Werte wieder zu Bildern kombiniert. Auf diese Weise erhält man im ersten Bild die Maximalwerte jedes Pixels und in der Bildfolge eine Abkühlung nach einer quasi-homogenen Erwärmung. Sowohl von der Aufheizphase als auch von der Abkühlphase werden aus den Serien der Phasenbilder durch Auswahl der maximalen Werte jedes Pixels die maximalen Phasenbilder ermittelt. Für eine bessere Visualisierung von Defekten kann der Kontrast der PPT-Bilder angepasst werden.

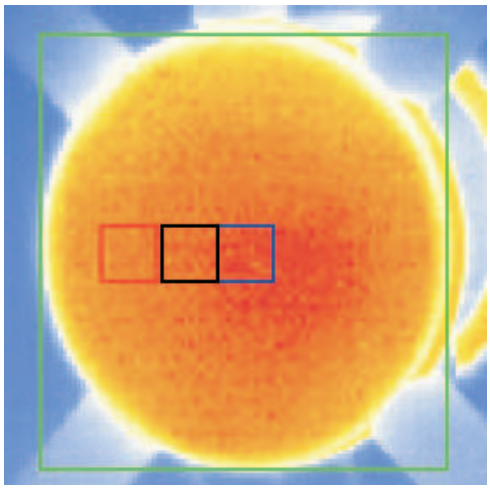

Abbildung 5.1: Erstes Bild der Abkühlphase eines Zyklus mit Darstellung der verschiedenen Auswertebereiche und des Rahmens zur Ermittlung der Probengrenze.

Analyse der Schallsignale

Für die Analyse der Schallsignale werden die während eines Experiments aufgezeichneten Dateien in die Routine eingelesen. Für den Fall, dass bei einer Schallanalyse mehrere Sensoren zum Einsatz kommen, wird meist das Signal analysiert, welches zuerst detektiert wurde. Da die Unterscheidung der Trefferreihenfolge schwierig war (vgl. Abschnitt 4.2.5) wurde hier die Annahme gemacht, dass das Signal des zuerst getroffenen Sensors aufgrund des kürzesten Laufweges den wenigsten Störungen und Dämpfungen unterliegt und demnach das stärkste Signal ist. Mit derselben Argumentation

wird das nächst schwächere Signal dem als Zweites getroffenen Sensor zugeordnet. Stichprobenartige Überprüfungen zeigten, dass diese Annahme für das stärkste Signal eine gute Näherung war, während die Fehlerquote beim zweitstärksten Signal wesentlich größer ist. Durch die Auswahl der beiden stärksten Signale ergibt sich eine Zonenortung mit einer reduzierten Anzahl von Zonen. Auf beides wird in Abschnitt 5.2.3 noch genauer eingegangen.
Vor der eigentlichen Analyse der Signale werden diese um einen möglichen Offset korrigiert, wozu der Mittelwert der ersten 2000 Messwerten des Signals bestimmt und vom Signal subtrahiert wird. Für die so korrigierten Signale werden dann die Anzahl der Ereignisse im Signal, die Höhe der Maximalamplitude, die Anstiegszeit und die Energie bestimmt. Da eine automatische Bestimmung des Ereignisbeginns und -endes mit hohen Fehlern behaftet war, wurde die Energie durch Integration über das gesamte Signal bestimmt. Zur Bestimmung der Anstiegszeit wird eine Schwelle von $\pm 10{,}5\,\mathrm{mV}$ gewählt und ausgehend von der Maximalamplitude in Richtung des Signalanfangs die Zeit bestimmt, bei der diese Schwelle das erste Mal erreicht wird. Allerdings war diese Art der Bestimmung des Startzeitpunktes nicht sehr zuverlässig, so dass sich oft fehlerbehaftete Werte ergaben. Besonders für den Fall, wenn das gesamte Signal mit einer Schwingung mit sehr niedriger Frequenz überlagert ist, ergeben sich oft zu hohe Werte für die Anstiegszeit, da dann die Schwelle durch Rauschen oder überlagerte Schwingungen ausgelöst wird. Bis auf wenige Ausnahmen wird in einer Datei nur ein Ereignis aufgezeichnet, so dass für die Bestimmung der Anzahl von Ereignissen in einem Zyklus auch die Anzahl der aufgezeichneten Dateien genutzt werden kann.
Durch das Einlesen der Temperaturdatei des Thermologgers können die Ereignisse durch den Triggerzeitpunkt zudem mit einer Unsicherheit von einer Sekunde dem zeitlichen Ablauf zugeordnet werden.
Die Höhe der Maximalamplitude, Anstiegszeit, Startzeit, Energie eines Ereignisses und ob es in der Heiz- oder Kühlphase stattgefunden hat, wird für die beiden stärksten Kanäle jeder Datei bestimmt und für eine spätere Weiterverarbeitung und Auswertung der Daten exportiert. Für jede Probe gibt es eine Historien-Datei, in welche die Daten mit einer fortlaufenden Zyklenzahl exportiert werden. Zusätzlich wird in weiteren Dateien der Zeitpunkt der Ereignisse und deren Energien bezogen auf einen Zyklus, sowie die Anstiegszeit gespeichert.

Ortung der Schallsignale

Zur genaueren Ortung der Schallsignale stehen zwei Routinen zur Verfügung. Inhaltlich unterschieden sie sich nur darin, dass wahlweise nur ein oder mehrere Ereignisse zusammen ausgewertet werden können. In beiden Fällen wird nach dem Einlesen der Signale ein möglicher Offset in jedem Kanal korrigiert. Hierzu wird der Mittelwert des Rauschens am Anfang des Signals genutzt, wobei die Länge des zu mittelnden Bereiches variiert werden kann, um sicherzugehen, dass nicht der Ereignisbeginn berücksichtigt wird.
Die Laufzeitdifferenzen werden zum einen automatisch durch das Überschreiten einer Triggerschwelle und durch den Fuß des Signalanstiegs bestimmt. Alternativ kann der Triggerzeitpunkt für jeden Kanal manuell anhand der Signale bestimmt werden. Durch die Möglichkeit der manuellen Festlegung ist sichergestellt, dass Fehler durch Signalstörungen korrigiert werden können. Nach Begutachtung der Signale und der Triggerzeitpunkte kann entschieden werden, mit welchen Laufzeitdifferenzen die Ortung durchgeführt wird. Die Ortung wird nach den in Abschnitt 2.5.2 vorgestellten Methoden der Zonenortung und nach Gleichung 2.8 und 2.9 durchgeführt und deren Ergebnisse anschließend miteinander verglichen.
In einem zusätzlichen Abschnitt kann bei Bedarf für das Signal des zuerst getroffenen Sensors die Maximalamplitude, Anstiegszeit, Signaldauer und Energie bestimmt werden. In dieser Routine erfolgt kein Export der ermittelten Werte.

5.2 Ergebnisse der Messungen

5.2.1 Temperaturen

Anhand der Temperaturen, sowohl auf der Oberfläche, als auch auf der Rückseite der Probe, zeigt sich eine gute Reproduzierbarkeit der thermischen Belastungen. In Abbildung 5.2 sind die Temperaturen für eine Probe mit einer Dämmschichtdicke von 420 µm während eines Zyklus für den gleichen Bereich in der Mitte auf der Probenoberseite und -unterseite der ersten drei Zyklen und des 30. bzw. 95. Zyklus dargestellt. Die ermittelten Temperaturen am Ende jeden Zyklus sind in der Abbildung vermerkt. Es ist gut zu erkennen, dass sich bei gleichen Zyklusparametern nur eine sehr geringe Abweichung der Temperaturen zwischen den einzelnen Zyklen zeigt.

Für die Beurteilung der homogenen Erwärmung, können die Temperaturen in den verschiedenen Auswertebereichen der Probe verglichen werden. Dadurch lässt sich eine Aussage über den radialen Temperaturgradienten in der Probe treffen.
Es zeigt sich, dass es trotz der augenscheinlichen homogenen Erwärmung der Probe ein radiales Temperaturgefälle zum Rand der Probe hin gibt. Dieses Gefälle kommt dabei sowohl auf der Oberseite als auch auf der Unterseite der Probe vor. Der absolute Gradient von der Mitte zum Rand von etwa 35 °C bis 50 °C auf der Oberseite und etwa 30 °C bis 45 °C auf der Unterseite wird durch eine Schädigung erhöht, worauf im Folgenden noch näher eingegangen wird. Der absolute Abfall der Temperatur zum Rand hin ist aber, verglichen mit den absoluten Temperaturen der Probe, gering, weshalb von einer guten homogenen Erwärmung der Probe gesprochen werden kann.

Mit dem in Abschnitt 4.2.3 für die Kalibrierung beschriebenen Vorgehen zur Korrektur der Thermoelementmesswerte, lässt sich aus den experimentellen Temperaturdaten die Temperatur an den einzelnen Schichtgrenzen abschätzen. Unter der Annahme eines quasi-stationären Zustands, bildet sich in der Probe ein linearer Temperaturgradient. In diesem Fall fließt durch alle Schichten der TBC-Probe die gleiche Wärmemenge und es wird von keinem Wärmeverlust an den Schichtgrenzen ausgegangen.
Im stationären, eindimensionalen Fall ergibt sich der Wärmestrom $\dot{q}$ pro Fläche A durch ein System

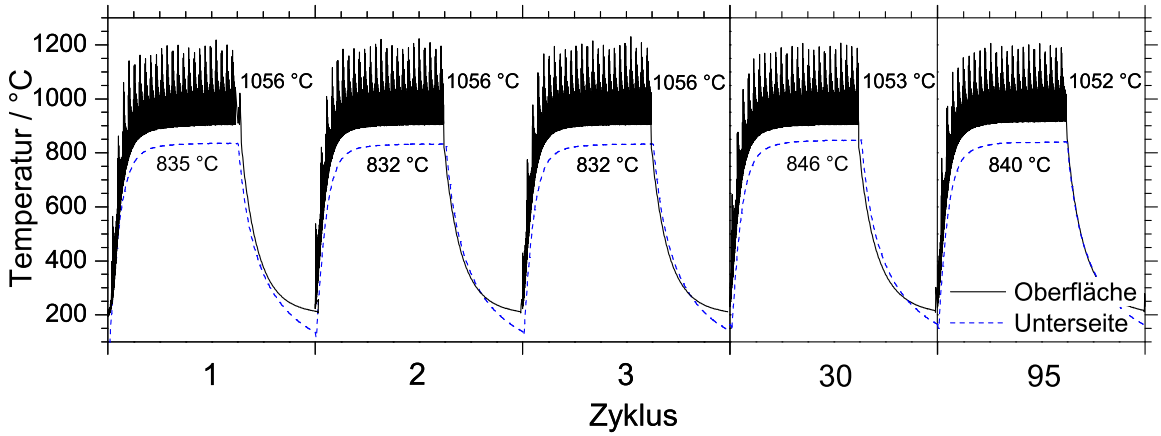

Abbildung 5.2: Temperaturverlauf in der Probenmitte auf der Ober- und Unterseite während verschiedener Zyklen einer Probe (420 µm Dämmschichtdicke) mit Angabe der über die letzten 25 s der Heizphase gemittelten Temperatur.

von drei Schichten nach [Stö00] durch:

$$\frac{\dot{q}}{A} = \frac{\Delta T}{\sum_i \frac{d_i}{\lambda_i}} = \frac{T_{Oben} - T_{Unten}}{\frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2}{\lambda_2} + \frac{d_3}{\lambda_3}} = const. \ . \tag{5.1}$$

Mit der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Ober- und Unterseite (T_{Oben} und T_{Unten}), den Dicken d_i und den Wärmeleitfähigkeiten λ_i der Schichten lässt sich zuerst der konstante Wärmestrom pro Fläche berechnen. Durch entsprechende Reduzierung der Gleichung auf ein oder zwei Schichten, lässt sich dann der gesuchte Gradient ΔT für die Schichtgrenzen berechnen. Aufgrund der geringen Dicke wird die TGO-Schicht in dieser Rechnung vernachlässigt.
Den größten Fehler bei der Abschätzung liefert dabei der Wert für die Wärmeleitfähigkeit der YSZ-Schicht. Zwar wurde dieser Wert in Abschnitt 3.3.5 gemessen, allerdings für „frische“ Schichten. Durch die Auslagerung vor den Versuchen und während der zyklischen Versuche verändert sich die Mikrostruktur durch Sintereffekte, wodurch die Wärmeleitfähigkeit steigt. Der gemessene Wert stellt damit eine Untergrenze für den realen Wert da, welcher mit zunehmender Anzahl von thermischen Zyklen steigen wird. Für die weitere Abschätzung kann der Wert des Bulk-Materials von $\lambda_{\text{Bulk}} = 2{,}1\,\text{W}\,\text{m}^{-1}\,\text{K}^{-1}$ genutzt werden [Sch01]. Durch das Sintern im Verlauf der Experimente wird nicht die gleiche Dichte und Mikrostruktur wie die eines Bulk-Materials erreicht, weshalb der Wert des Bulk-Materials als Obergrenze angesehen werden kann. Die reale Wärmeleitfähigkeit wird zwischen den beiden abgeschätzten Grenzwerten liegen. Zur Abschätzung des Gradienten wurde ein Wert von $1\,\text{W}\,\text{m}^{-1}\,\text{K}^{-1}$ angesetzt. Für die Beurteilung der Experimente ist es wichtig, den Temperaturgradienten von der Oberfläche zur Grenzschicht zwischen Dämmschicht und Haftschicht bzw. Substrat und damit die Temperatur an diesen Grenzschichten abschätzen zu können. Die Temperatur in der Haftschicht bzw. Substrat ist von Interesse, da diese Temperatur die thermische Belastung des Bauteils bestimmt. Für die Beurteilung der Experimente reicht aber meist auch eine Betrachtung des Gradienten zwischen Ober- und Unterseite der Probe. Bei der Angabe eines Gradienten wird daher mit angegeben, worauf sich dieser bezieht.
Unter Vernachlässigung der Änderung der thermischen Leitfähigkeit lässt sich in Abhängigkeit vom Laserspotdurchmesser und der Dicke der Dämmschicht bei ähnlicher Oberflächentemperatur ohne Kühlung ein Temperaturgradient innerhalb der Dämmschicht zwischen etwa 100 °C und 250 °C erreichen.

Schädigungsdetektion durch Temperaturänderungen
In einigen Fällen ist es möglich, eine Schädigung der Probe anhand der Temperaturen bzw. der Gradienten zu detektieren. Dabei lassen sich nur solche Schädigungen nachweisen, die eine (lokale) Änderung der Temperatur bewirken. Dies kann zum einen eine Änderung der gemessenen Temperatur durch eine Veränderung des Emissionskoeffizienten der Oberfläche sein. Zu solchen Veränderungen kann es kommen, wenn es Schädigungen direkt an der Oberfläche gibt. Gibt es eine minimale Abplatzung an der Oberfläche, so wird dabei meist auch die Magnetitbeschichtung beschädigt, wodurch sich an dieser Stelle der Emissionskoeffizient ändert und eine Temperaturänderung gemessen wird. Diese Defekte lassen sich auf einem einzelnen IR-Bild erkennen und sehr genau lokalisieren.
Andererseits kann es zu einer tatsächlichen Änderung der Temperatur kommen. Schädigungen, die dies verursachen und besonders gut detektiert werden können, sind Delaminationen. Durch eine Delamination wird der Wärmeabfluss von der Oberfläche zum Substrat behindert und es kommt zu einer lokalen Temperaturerhöhung auf der Oberfläche. Diese Temperaturerhöhungen sind während der Experimente kurzzeitig durch lokale Hotspots erkennbar. Dabei muss die Delamination aber schon eine gewisse Größe erreicht haben und für das Erkennen dieser Hotspots ist eine gewisse Erfahrung nötig. Bei den durchgeführten Experimenten konnten Delaminationen erkannt werden,

wenn diese auch am Rand sichtbar war. Wenn im Folgenden von einer Delamination gesprochen wird, bedeutet dies daher die Beobachtung eines parallel zur Oberfläche verlaufenden Risses dessen radiale Ausmaße den Probenrand erreicht haben.
In einigen Fällen ist der durch die Delamination verursachte Anstieg des Temperaturgradienten aber direkt messbar. Voraussetzung hierfür ist zum einen, dass ein Thermoelement nahe dieser Stelle auf der Unterseite der Probe befestigt ist und zum anderen, dass die Zyklen alle mit den gleichen Parametern gefahren werden. Gleichbleibende Parameter und damit nahezu gleichbleibende Temperaturen auf Ober- und Unterseite der Probe sind wichtig, da sonst keine Veränderungen der Temperaturen durch eine Schädigung von Auswirkungen geänderter Zyklusparameter unterschieden werden können. Die Detektion durch die Veränderung der Temperaturen bei gleichen Zyklusparametern ist nur möglich, weil sich die Heizparameter und damit die Probentemperaturen, wie in Abbildung 5.2 gezeigt, durch den Laser mit so hoher Präzision reproduzieren lassen.
Ein Beispiel für die Detektion einer Delamination durch die Veränderung der Temperaturen und des Gradienten zwischen Ober und Unterseite ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Darin ist die Temperatur in der Mitte und am Rand einer Probe mit 640 µm Dämmschichtdicke, sowohl auf der Oberseite als auch auf der Unterseite und der daraus errechnete Temperaturgradient gegen die Zyklenzahl gezeigt. In Zyklus 31 kommt es zu einer lokalen Delamination am linken Rand der Probe. Die in die thermische Schutzschicht durch den Laser eingebrachte Wärme kann nicht mehr nach unten an das Substrat durch Wärmeleitung abgeleitet werden, wodurch die Oberflächentemperatur leicht steigt. Gleichzeitig sinkt dementsprechend die Substrattemperatur, da dies neben der reduzierten Wärmeleitung durch die restliche noch verbundene Schicht nur durch Wärmestrahlung und Konvektion erwärmt werden kann. Entsprechend zeigt sich ein Anstieg des Gradienten für die Temperatur am Rand. Durch die lokale Beschränkung der Delamination ist keine Änderung der Temperaturen in der Mitte zu beobachten. Im weiteren Verlauf der zyklischen Experimente ist die Delamination soweit fortgeschritten, dass es zu einer Ablösung der gesamten keramischen Dämmschicht kommt. Dies zeigt sich in einer starken Änderung der Temperaturen und des Gradienten in Zyklus 46.
Da Schädigungen auf diese Weise nur detektiert werden können, wenn sie sich im Bereich über einem auf der Unterseite der Probe angeschweißten Thermoelement befinden, ist diese Art der Schadensdetektion eingeschränkt. Mit Hilfe der Thermografie lässt sich dieses Verhalten besser darstellen und es ist eine bessere Beurteilung der Schädigungsausdehnung möglich.

Diskussion der Temperaturmessungen

Die Ergebnisse der Temperaturmessungen zeigen, dass zyklische Experimente an thermischen Schutzschichten erfolgreich durchgeführt werden können. Durch die exakte Reproduzierbarkeit der Erwärmung mit dem Laser ist eine hohe Reproduzierbarkeit der thermischen Belastung erreichbar. Die ohne Kühlung gemessenen Gradienten zwischen Oberfläche und Haftschicht liegen in dem Bereich, der im Allgemeinen bei Tests mit thermischen Schutzschichten angestrebt wird. Sowohl bei der Berechnung dieses Gradienten, als auch bei der Erwärmung im Allgemeinen müssen die lokalen Temperaturschwankungen an der Oberfläche durch den geringen Laserspotdurchmesser berücksichtigt werden. Bei der Angabe einer Oberflächentemperatur und dem daraus berechneten Gradienten muss beachtet werden, dass sich diese Werte auf eine mittlere lokale Temperatur beziehen.
Für die Experimente bedeutet dies, dass neben dem Einfluss der zyklischen thermischen Belastung auf die Proben durch die lokalen Temperaturschwankungen der Aspekt des Thermoschocks beachtet werden muss. Mit einem größeren Laserspotdurchmesser nimmt die Größe der lokalen Temperaturschwankungen ab, so dass dieser Aspekt in gewissem Rahmen beeinflusst, aber nie gänzlich beseitigt werden kann.

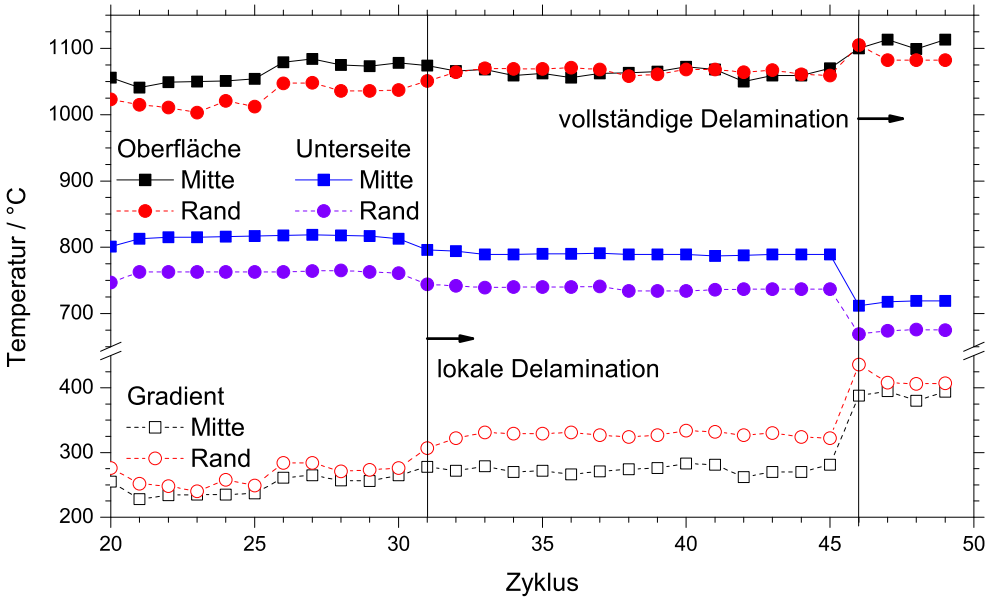

Abbildung 5.3: Probentemperaturen auf Ober- und Unterseite sowie daraus resultierende Gradienten aus deren Daten auf eine lokale und vollständige Delamination der Dämmschicht geschlossen werden kann.

5.2.2 Thermografie

Die durch die zyklische Belastung entstehenden Delaminationen lassen sich teilweise nach einigen Zyklen schon mit dem bloßen Auge erkennen. Es zeigen sich Rissen am Rand der Probe, die parallel zur Oberfläche und im Bereich der Grenzfläche von keramischer Schicht und Substrat liegen. Mit zunehmender Schädigung werden die Risse größer und sind eindeutig zu erkennen. In Abbildung 5.4 sind Beispiele für Risse in verschiedenen Stadien gezeigt. Der Einsatz von thermografischen Methoden erlaubt eine Analyse und Darstellung der Schädigungen, die als Hotspots in den IR-Bildern zu erkennen sind.

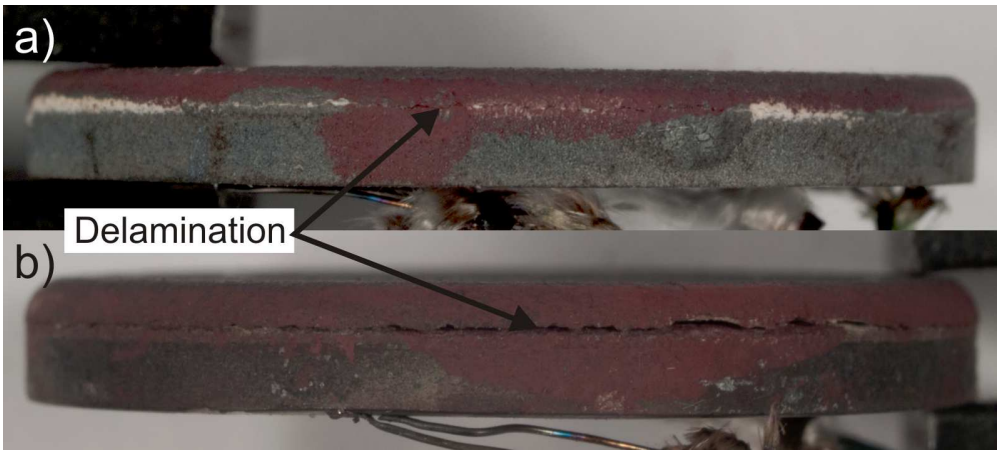

Abbildung 5.4: Fotos zweier Proben mit unterschiedlichem Ausmaß der Delamination am Rand. Beide Proben haben eine Dämmschichtdicke von 640 µm.

Zur Untersuchung von Proben in verschiedenen Zuständen (vor und nach Experimenten) auf Schädigungen, wurden an einigen Proben impulsthermografische Messungen mit Blitzlampenanregung durchgeführt. Für die Erwärmung der Proben wurden zwei Blitzlampen der Firma *Hensel* mit einer Energie von je 6000 J genutzt. Die Abkühlung wurde mit einer IR-Kamera (InSb 640 der Firma *Thermosensorik*) mit einem Focal-Plane-Array Detektor beobachtet. Der Wellenlängenbereich der Kamera reicht von 3,7 bis 5,2 µm. Es wurden sechs Sekunden mit einer Aufnahmefrequenz von 93 Hz aufgenommen. Ausgewertet wurden Differenzthermogramme, das heißt von allen Thermogrammen wurde ein Bild vor der Erwärmung subtrahiert. Die Messwerte werden mit einer Puls-Phasen-Transformation (PPT) analysiert und in Falschfarben dargestellt. Mögliche Schädigungen in der Probe zeigen sich dabei durch einen Kontrastunterschied innerhalb der Probe. Je größer der Kontrastunterschied, desto ausgeprägter ist die Schädigung. Für eine bessere Herausstellung möglicher Schädigung wird dabei eine Kontrastanpassung vorgenommen. Die Phasenbilder zeigten sich am besten geeignet zur Beurteilung von Schädigungen. In Abbildung 5.5 sind die Phasenbilder einer Probe vor den zyklischen Experimenten dargestellt. Bei den unbehandelten Proben (a-c) werden noch keine Schädigungen erwartet. Die Phasenbilder weisen trotzdem auf lokal sehr begrenzte Schädigungen hin. Grund hierfür ist, dass aufgrund der hohen Aufnahmefrequenz der Impulsthermografie eher Defekte und Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche abgebildet werden. Hierzu kann auch ein inhomogener Auftrag der Magnetitbeschichtung zählen. Durch eine Kontrastanpassung lassen sich mögliche Schädigungen besser erkennen. Allerdings lässt sich dabei zwischen Delaminationen und den lokalen Inhomogenitäten nur unterscheiden, wenn die Delaminationen eine gewisse Größe besitzen.

Eine nicht homogene Erwärmung der Probe kann ebenfalls zu einem Kontrastunterschied auf der Probe führen. Um Fehlinterpretationen hierdurch auszuschließen, wurden von den Proben zwei Aufnahmen gemacht, wobei die Probe zwischen den beiden Messungen um 180° rotiert wurde. Bei Betrachtung der Bilder zeigen sich Einflüsse durch den Versuchsaufbau durch Kontrastunterschiede in denselben Bereichen der Bilder (Bereich A in a) und b) von Abbildung 5.5). Echte Schädigungen dagegen zeigen sich durch Kontrastunterschiede in denselben Bereichen der Probe (Bereich B in Abbildung 5.5). Vorliegende Schädigungen können meist durch einen ähnlichen Kontrast über einen größeren Bereich der Probe identifiziert werden.
Allgemein lieferten die mit Magnetit beschichteten Proben bessere Ergebnisse, da mehr Energie vom Blitz absorbiert und in Wärme umgesetzt wird. Gleichzeitig steigt die Emission, wodurch die

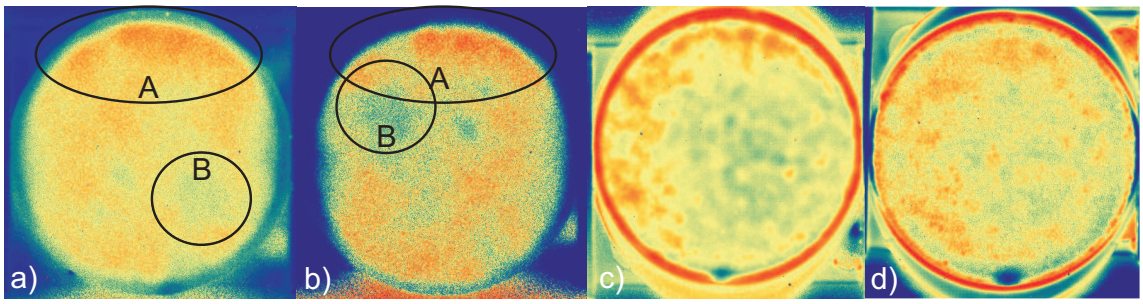

Abbildung 5.5: Phasenbilder einer Probe mit 420 µm Dämmschichtdicke vor den zyklischen Experimenten. a) unbeschichtet b) unbeschichtet, gemessen mit 180° Rotation c) nach Beschichtung mit Magnetit d) Mit Magnetit beschichtet, nach Wärmebehandlung 1,5 h bei 1200 °C. Die Bereiche A zeigen Kontrastunterschiede durch den Versuchsaufbau und Bereiche B durch mögliche Schädigungen in der Probe.

Detektion der Wärmestrahlung verbessert wird.
Durch einen Vergleich der Thermogramme vor und nach der Auslagerung zur Stabilisierung der Magnetitbeschichtung (c) und d) in Abbildung 5.5), lässt sich beurteilen, ob es durch die Wärmebehandlung zu einer Schädigung der Probe kommt. In keinem der Fälle, bei denen Proben vor und nach der Auslagerung untersucht wurden, konnte eine Veränderung zwischen den beiden Messungen beobachtet werden, die auf eine entstandene Schädigung hindeuteten.
Beim Vergleich der Bilder muss darauf geachtet werden, dass kein direkter Vergleich der Phasenbilder zwischen verschiedenen Proben und Messungen möglich ist. Informationen über Schädigungen lassen sich nur durch einen qualitativen Vergleich der Kontrastunterschiede innerhalb der Probe zwischen einzelnen Messungen erhalten.

Da die zyklischen Experimente im Prinzip auch eine Art aktive Thermografie darstellen, wurde versucht, die Methode der Puls-Phasen-Thermografie auf die bei den zyklischen Experimenten aufgezeichneten Daten der IR-Kamera anzuwenden. Es wurde einerseits die Abkühlphase nach einer Erwärmung analysiert, anderseits auch versucht, Informationen aus der Aufheizphase zu erhalten.
In Abbildung 5.6 sind die Amplituden- (a,c) und Phasenbilder (b,d) aus den IR-Daten der Aufheiz- (a,b) und Abkühlphase (c,d) einer Probe mit lokaler Delamination gezeigt. Von den Bildern lassen sich die Amplitudenbilder der Aufheizphase und die Phasenbilder der Abkühlphase verwenden, da hier die Schädigungen und deren Grenzen am deutlichsten zu erkennen sind. Bei den anderen Bildern ergeben sich keine sinnvollen oder brauchbaren Informationen. Meist sind dabei Schädigungen in den Bildern der maximalen Phase besser zu erkennen als in einem Phasenbild. Das maximale Phasenbild ist in Abbildung 5.7 (a) gezeigt. Die Phasenbilder der Aufheizzeit lieferten dagegen keinen Informationsgewinn, da hier zu viele Störungen durch die lokale Erwärmung einfließen. Für eine Beurteilung möglicher Schädigungen wurden daher die Amplitudenbilder der Aufheizphase, sowie die maximale Phase der Abkühlphase herangezogen, die mit den Phasenbildern der Impulsthermografie vergleichbar sind, was zum Vergleich in Abbildung 5.7 (b) gezeigt ist.

Neben der Auswertung der bei den zyklischen Experimenten anfallenden Daten, wurde versucht die Impulsthermografie mit Blitzanregung mit der Thermoschockanlage nachzubilden, um eine in-situ Untersuchung der Proben in Abhängigkeit der Zyklenzahl zu ermöglichen. Bei der Nachbildung einer Blitzanregung mit dem Laser ist wichtig, dass hierdurch keine große thermische Belastung in

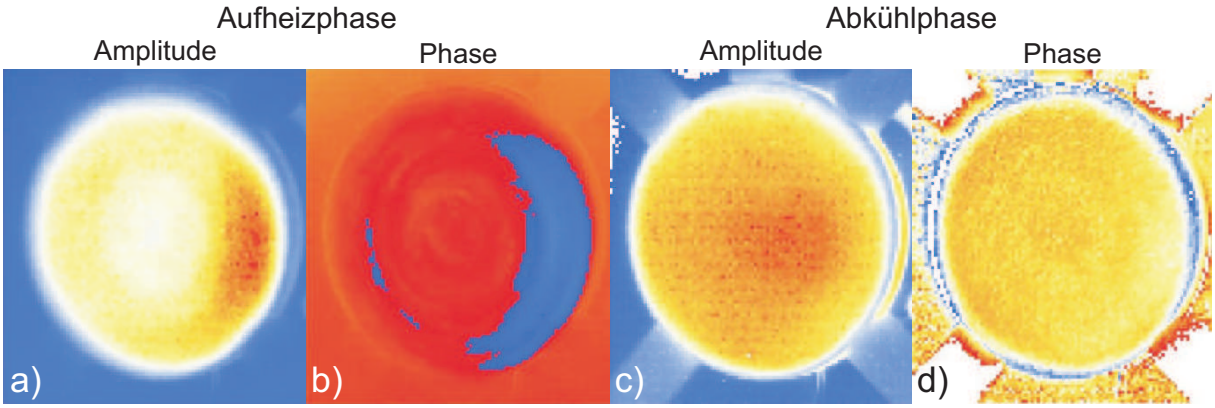

Abbildung 5.6: Aus den IR-Daten gewonnene PPT-Bilder: Amplitude (a) und Phase (b) der Aufheizphase; Amplitude (c) und Phase (d) der Abkühlphase. Alle Aufnahmen stammen von der gleichen Probe mit einer Dämmschichtdicke von 640 µm.

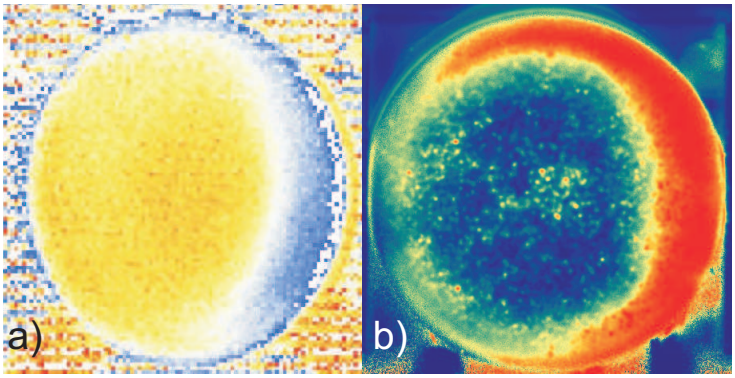

Abbildung 5.7: Aus den IR-Daten gewonnenes PPT-Bild der maximalen Phase der Abkühlphase (a) und Phasenbild der Impulsthermografie (b). Die Aufnahmen stammen von der gleichen Probe wie in Abbildung 5.6 mit einer Dämmschichtdicke von 640 µm.

der Probe induziert wird, um zusätzliche Schädigung zu verhindern. Dafür ist eine Anpassung der Parameter für die Laseranregung und die Aufnahme mit der IR-Kamera nötig.
Um die kurze schnelle Anregung und Erwärmung der Probe durch den Blitz zu simulieren, wurden die Erwärmungsparameter so geändert, dass die genutzten Kreistrajektorien nur einmal von innen nach außen durchfahren werden. Für die Erwärmung wurde eine Dauer von 0,69 s gewählt was einer Geschwindigkeit des Lasers von etwa 820 mm s^{-1} auf der Probe entspricht. Zudem wurde die Leistung bei allen Kreisen auf konstante 60 W reduziert. Die Leistung für den äußersten Kreis musste aber weiter reduziert werden, da sich sonst die Spur des letzten Kreises in den PPT-Bildern deutlich abzeichnet und so die Detektion einer möglichen Delamination am Rand erschwert.
Durch die geringe Erwärmung der Probe muss die Integrationszeit der IR-Kamera erhöht werden, um die auftretenden Temperaturänderungen aufzulösen. Da die Probe nach der geringen Erwärmung sehr schnell abkühlt, muss zudem die Aufnahmefrequenz erhöht werden. Mit der Aufzeichnung von sechs Sekunden Abkühlzeit mit 60 Hz waren ausreichend Daten für die PPT vorhanden. Als Integrationszeit wurde 3,5 ms verwendet, ein Einzelfällen reichte auch eine niedrigere Integrationszeit von zwei Millisekunden.
Um eine bessere lokale Auflösung möglicher Schädigungen zu erhalten, wurde die Auflösung auf 256×256 Pixel ohne eine 4:1 Mittelung geändert. Für eine Auswertung der Aufheizphase wurden die Pixel nach der in Abschnitt 5.1 beschriebenen Methode geordnet. Wegen der geringen Aufheizzeit kann die PPT der Aufheizphase nur mit maximal 32 Bildern durchgeführt werden. Die PPT der Abkühlphase wurde, wie bei der Auswertung der in-situ Daten, mit 128 Bildern durchgeführt. Ein Beispiel für die Amplitude, Phase und maximale Phase, die sich aus Aufheizphase (a-c) und Abkühlphase (d-f) bei dieser Art der Anregung ergeben, ist in Abbildung 5.8 gezeigt.

Im Gegensatz zu den Bildern aus den eigentlichen zyklischen Experimenten lassen sich aus der Aufheizphase keine Informationen über den Zustand der Probe gewinnen. Dagegen ist sowohl in den Amplituden- als auch in den Phasenbildern der Abkühlphase die Delamination in der Probe zu erkennen. Die Delamination ist im Phasenbild deutlich sichtbarer, insbesondere sind die Grenzen der Delamination schärfer als im Amplitudenbild sichtbar. Die Bilder der maximalen Phase bildet dagegen keine Grundlage für Informationen über Schädigung in der Probe.
In Abbildung 5.9 ist ein Vergleich zwischen den durch kurze Laseranregung (Quasi-Blitz) (a), mit den in-situ Daten der Experimente (b) und der Impulsthermografie durch Blitzlampenanregung (c) erzeugten PPT-Bildern dargestellt. Es wurden für jede Methode die Bilder ausgewählt, aus denen

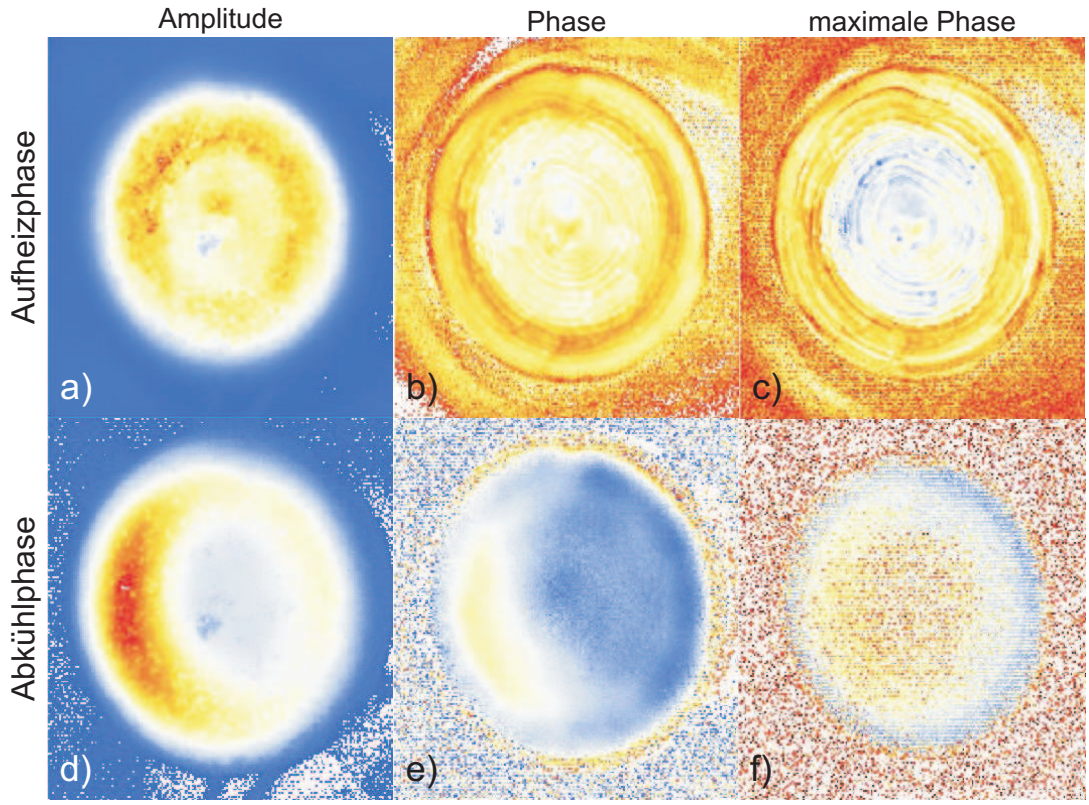

Abbildung 5.8: Mit Quasi-Blitz in-situ aufgenommene PPT-Bilder: Amplitude (a), Phase (b) und maximale Phase der Aufheizphase (c) und der Abkühlphase (d-f).

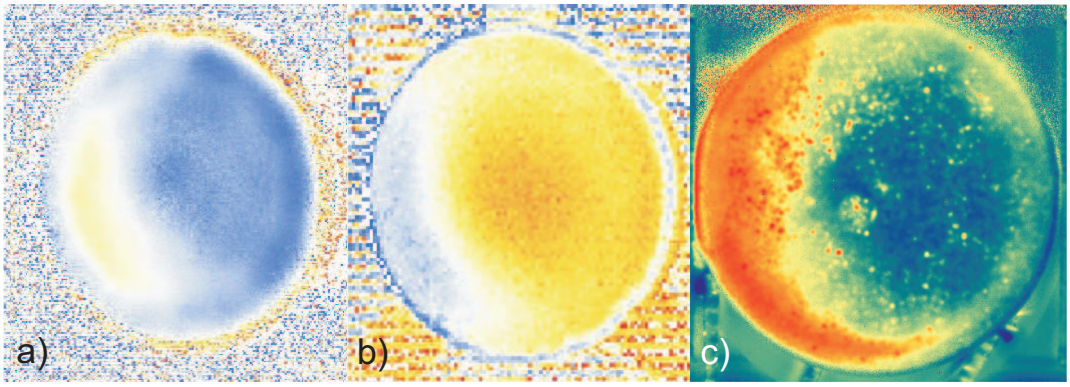

Abbildung 5.9: Vergleich zwischen Phasebild der Quasi-Blitzanregung (a), maximalem Phasenbild aus in-situ Daten (b) und Phasenbild der Impulsthermografie (c) der gleichen Probe mit einer Dämmschichtdicke von 640 µ. Alle Bilder stammen von der Abkühlphase.

sich die meisten Informationen über den Schädigungszustand der Probe ablesen lassen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung, wobei sich die Grenzen der Schädigung im maximalen Phasenbild der in-situ Daten am besten abzeichnen.
Bei der Nutzung der Quasi-Blitzanregung mit dem Laser, gibt es aber einige Probleme, die durch die Art der Erwärmung hervorgerufen werden. Durch die begrenzte Spotgröße des Lasers kann keine homogene Erwärmung erzielt werden. Auch wenn durch eine sehr schnelle Bewegung des Lasers

über die Probe eine quasi-homogene Erwärmung der Probe erreicht wird, so gibt es durch die Temperaturüberhöhung am Laserspot Probleme bei der Auswertung. Auch bei einer Reduzierung der Laserleistung im größten Kreis der Trajektorie ist die Temperaturüberhöhung des Lasers auf der Trajektorie in den letzten Kreisen zu erkennen. Durch den lokalen kreisförmigen Temperaturunterschied in den Bildern der PPT kommt es zu einem Kontrastunterschied, der fälschlicherweise auf eine Delamination hindeuten kann. Dies tritt besonders deutlich bei unbehandelten Proben auf, bei denen keine Delamination zu erwarten ist. Hier könnte fälschlicherweise eine Delamination angenommen werden und zudem kann der Kontrastunterschied von kleinen Delaminationen zu gering sein, um erkannt zu werden. Durch eine genaue Anpassung der Trajektorie ließe sich dieses Problem möglicherweise vermeiden. Ein größeres Problem dieser Methode ist, dass sie sich schwer auf unbehandelte (weiße) und frisch mit Magnetit beschichtete Proben anwenden lässt. Im ersten Fall ist die Erwärmung mit geringer Laserleistung auch bei einer Erhöhung der Integrationszeit nur schwer detektierbar. Bei den frisch beschichteten Proben kann es trotz der geringen Laserleistung in Einzelfällen zu einer Umwandlung des Magnetits kommen (vgl. Abschnitt 4.2.2), wodurch sich der Emissionskoeffizient der Proben und damit die detektierte Wärmestrahlung ändert.
Trotz der höheren Auflösung ist der Informationsgehalt nicht höher, als bei den Bildern, die sich bei der PPT aus den Bildern der zyklischen Experimente ergeben. Als einziger Vorteil würde sich die Möglichkeit ergeben, vor den zyklischen Experimenten Informationen über den Zustand der Probe zu erhalten.

Diskussion der Ergebnisse der Thermografie
Delaminationen sind durch die Anwendung der Puls-Phasen-Transformation auf die Daten der Impulsthermografie, auf die in-situ Daten der zyklischen Experimente und einer Quasi-Blitzanregung mit dem Laser zu erkennen. Eine Quantifizierung der Schädigungsdimension ist nur begrenzt sinnvoll und liefert auch bei der Impulsthermografie trotz der höheren Auflösung keine qualitativ besseren Ergebnisse. Für eine Bewertung der Schädigungen ist daher meist nur ein Vergleich der relativen Entwicklung der Schädigung zwischen verschiedenen Messungen sinnvoll.
Die besten Ergebnisse zeigt die Analyse der in-situ Daten, in deren (maximalen) Phasenbildern der Abkühlphase Delaminationen sehr gut zu erkennen sind und sich die möglichen Grenzen der Schädigung am besten abzeichnen. Die Untersuchung der Proben durch Impulsthermografie mit Blitzlampenanregung ist besser dazu geeignet, den Zustand der Proben vor den zyklischen Experimenten zu charakterisieren und mögliche Veränderungen durch die Auslagerung zur Stabilisierung der Magnetitbeschichtung zu entdecken. Bei der Impulsthermografie ist darauf zu achten, dass eine genügende Anzahl an Bildern für die PPT verwendete werden, um zu verhindern, dass Oberflächeneffekte die Kontrastunterschiede dominieren und es zu Fehlinterpretationen kommt. Die Verwendung von mindestens 128 Bildern scheint hierfür geeignet zu sein. Der Versuch, die Impulsthermografie mit Hilfe des Lasers nachzubilden, lieferte keine guten Ergebnisse, da durch den kleinen Laserspotdurchmesser keine homogene Erwärmung der Probe erreicht werden kann und dadurch Fehler in der Auswertung auftreten können. Zudem kann nicht sichergestellt werden, dass die lokale Temperaturüberhöhung am Laserspot keine negativen Auswirkungen auf den Zustand der Probe oder die Magnetitbeschichtung hat. Für eine Impulsanregung mit dem Laser der Thermoschockanlage müsste der Laserspotdurchmesser auf die Größenordnung der Probe aufgeweitet werden. Hierfür wäre aber die Entwicklung und Bau einer speziellen Optik nötig, da dies nicht mit kommerziell erhältlichen Erweiterungen vom Laserhersteller erreicht werden kann.
Aus diesen Gründen sollte für die Beurteilung, ob es Vorschädigungen in der Probe gibt, oder ob durch die Auslagerung Schädigungen entstehen, die Impulsthermografie mit Blitzanregung genutzt werden. Nach Beginn der zyklischen Experimente können für die Verfolgung von Schädigungen die in-situ IR-Daten genutzt werden.

5.2.3 Schallemission

Vor der Auswertung der Schallsignale müssen Aufzeichnungen mit Störungen herausgefiltert werden. Diese Störungen können verschiedene Ursachen haben. Durch die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Bauteile des Halters und der Probe gibt es Reibung zwischen der Probe und den Haltestäben. Dadurch können sich geringe Spannungen aufbauen, die durch Bewegungen der Probe abgebaut und als Störsignal detektiert werden.
Diese Ereignisse sind jedoch durch ihren sehr tiefen Frequenzanteil oder durch das Auftreten in nur einem Kanal meist sehr leicht zu identifizieren. Einige dieser Störungen sind durch manuelles Bewegen der Probe im Probenhalter nachzubilden. In Abbildung 5.10 sind verschiedene Beispiele für Störsignale gezeigt, die während der Experimente beobachtet wurden (a, c, d) und ähnliche Signale, die durch manuelle Bewegung der Probe oder der Stäbe nachgeahmt werden konnten (b, c, d). Die Signale in a) und b) gehen auf die Bewegung der gesamten Probe im Halter zurück. Signale wie in c) wurden vielfach während der Experimente beobachtet und konnten durch das seitliche Verrutschen eines Haltestabes an der Probe nachgestellt werden. Diese Signale sind dabei ebenso wie die Signale in d) nur in jeweils einem Sensor zu beobachten. Ereignisse, die dem in d) gezeigten Signal ähneln, sind wahrscheinlich auf Temperatureffekte in den Sensoren zurückzuführen. Da sich die Sensoren während der Experimente erwärmen, kann es durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien im Sensor zu Bewegungen von Komponenten im Inneren des Sensors kommen, die dann vom selbigen detektiert werden. Eine Nachahmung dieser Signale war möglich, indem ein in der Luft hängender Sensor mit einem Föhn auf ähnliche Temperaturen wie während der Experimente erwärmt wurde.
Darüber hinaus gibt es Signale, die den Charakter von akustischen Signalen haben, aber als Störungen identifiziert werden konnten. Diese Signale bestehen meist aus mehreren Ereignisse, deren erstes ein charakteristisches Muster aufweist. Dieses Muster ist in Abbildung 5.10 e) gezeigt. Diese Art von Muster könnte auch zu einem tatsächlichen akustischen Ereignis gehören, allerdings gab es Hinweise, die für eine Störung sprachen. Auffällig war, dass die Ereignisse in allen Kanälen gleichzeitig auftreten. Der Ursprung der Ereignisse kann natürlich in der Mitte der Probe liegen und dementsprechend von allen Sensoren gleichzeitig detektiert werden. Aufgrund der hohen Unsicherheit durch die kleine Probendimension und der geringen Zeitauflösung, ist dies auch für einen relativ großen Bereich in der Probenmitte möglich. Auffällig war, dass das Signal in allen Kanälen gleichzeitig in die gleiche Richtung ausgelenkt wird. Des Weiteren tritt dieses charakteristische Muster in verschiedenen Ereignissen und auch für verschiedene Proben auf. Sollte es sich dabei um ein echtes Ereignis handeln, wäre durch das charakteristische Muster die eindeutige Identifikation einer Schädigungsart möglich.
Um herauszufinden, ob die Ereignisse durch den Aufbau, die Probe oder durch Störungen von Außen verursacht werden, wurde ein Versuch gestartet, bei dem ein Schallsensor an verschiedenen Stellen in und außerhalb der Probenkammer positioniert wurde, während die anderen Sensoren im Halter blieben und Experimente mit den gleichen Parametern wie zuvor durchgeführt wurden. Bei der Positionierung des Sensors wurde darauf geachtet, dass ungewollte Störungen durch mechanische Quellen reduziert werden. Es zeigte sich, dass das charakteristische Störsignal von dem einen Sensor nur detektiert wurde, wenn dieser direkten Kontakt zum Halter oder dem Inneren der Probenkammer hatte. In beiden Fällen detektierten alle Sensoren das charakteristische Signal gleichzeitig, was aufgrund des großen Abstandes des einen Sensors aber nicht möglich ist. Das Signal muss dementsprechend eine Störung sein, für die ein Kontakt zwischen Sensor und Probenhalter bzw. Kammer Voraussetzung ist. Der Ursprung dieser Störung konnte aber nicht gefunden werden. Die Ereignisse mit diesem charakteristischen Signal werden bei den Experimenten aussortiert und bei der Auswertung der Schallsignale nicht berücksichtigt.

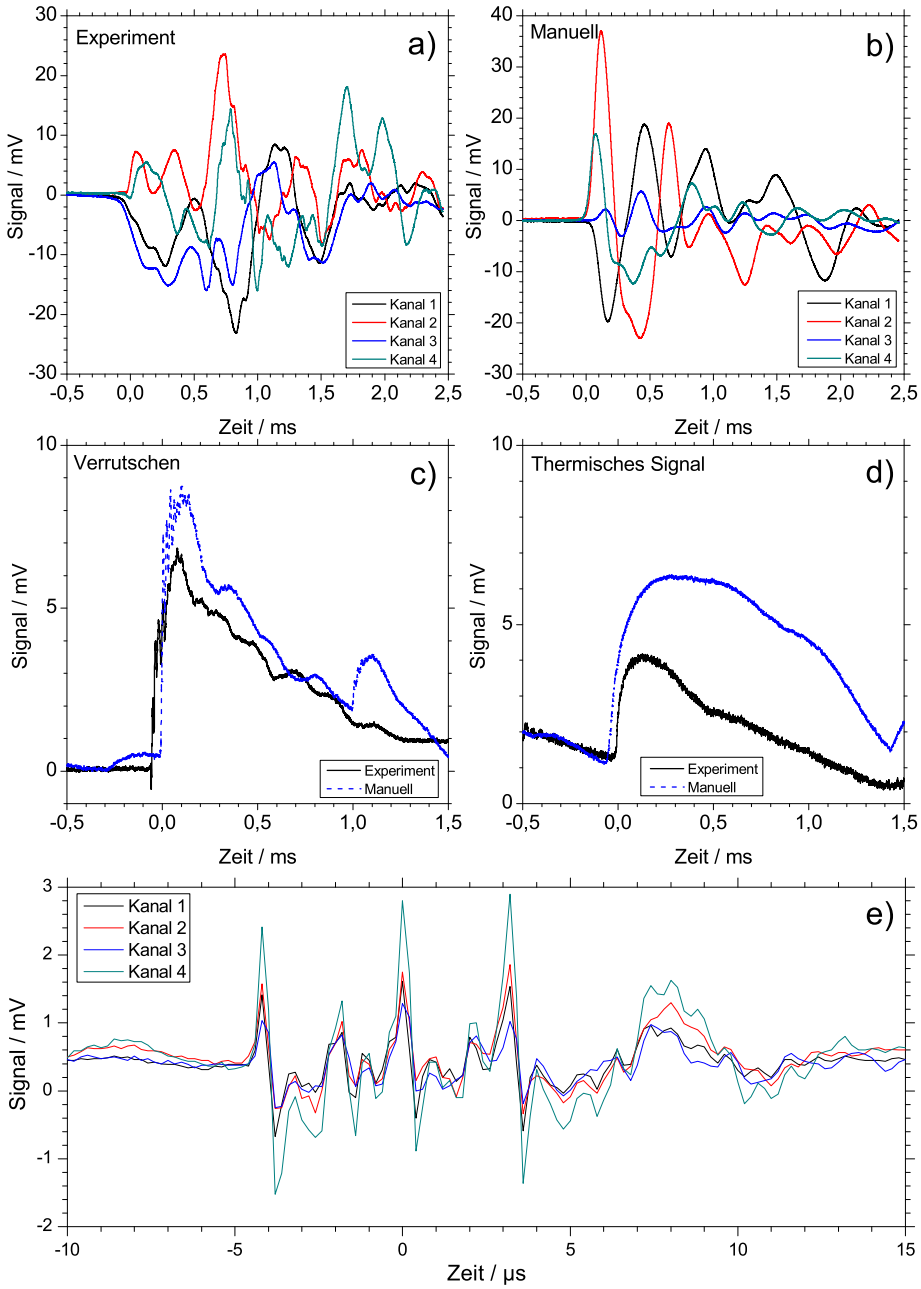

Abbildung 5.10: Auswahl an Störsignalen die manuell nachgeahmt werden konnten: Bewegung der Probe (a,b), Verrutschen eines Stabes an der Probe (c), Thermisches Signal eines Sensors (d) und wiederkehrendes Störungsmuster (e).

Bei der Auswertung muss auch der Einfluss des überlagerten Auftretens von mehreren Ereignissen in einem Zeitfenster auf die Ergebnisse beachtet werden. Die abklingenden Nachschwingungen eines Ereignisses können den Anfang des nächsten Ereignisses überlagern und so die Bestimmung der Anstiegszeit und Signaldauer erschweren. Zudem können solche Ereignisse nur schwer geortet werden. Die Anzahl dieser möglichen Mehrfach-Ereignisse war während der gesamten Versuche an allen Proben so gering, dass der Einfluss auf die Auswertung als vernachlässigbar angesehen werden kann.

Weit häufiger kann es vorkommen, dass das Signal eines Sensors durch (unbekannte) Einflüsse sehr stark gedämpft wird. In diesem Fall hebt sich das Ereignis nur gering vom Rauschen ab und die Festlegung des Signalbeginns für diesen Kanal ist nicht möglich. In diesen Fällen ist eine punktgenaue Ortung der Ereignisse nach dem in Abschnitt 2.5.2 beschriebenen Vorgehen mit Gleichung 2.8 oder 2.9 nicht möglich.

Ortung der Schallsignale

Wie schon in Abschnitt 4.2.5 beschrieben, ergibt die Ortung durch die automatische Festlegung der Triggerzeitpunkte keine guten Ergebnisse und die manuelle Festlegung ist zu zeitintensiv, um sie für alle Ereignisse durchzuführen. Um dennoch eine automatisierte Ortung zu realisieren, wurde eine automatisierte Zonenortung mit reduzierter Anzahl an Zonen über die Näherung versucht, so dass die Signalstärke der einzelnen Kanäle auf die Ankunftszeiten schließen lässt. Dabei wird angenommen, dass das stärkste Signal zuerst detektiert wird und die später detektierten Signale dementsprechend schwächer sind. Durch die Betrachtung der beiden stärksten Signale ist eine Zuordnung der Signale auf acht Zonen möglich. Diese Art der Zuordnung kann mit anderen Ergebnissen zur Analyse der Schädigungsentwicklung kombiniert werden, worauf später eingegangen wird. Mit der Zuordnung lässt sich eine örtliche Verteilung aller Ereignisse während der zyklischen Experimente darstellen.

In Abbildung 5.11 sind zwei Beispiele für diese Verteilung gezeigt. In den Kreisen am Rand ist die prozentuale Verteilung der Ereignisse bezogen auf die vier Quadranten angegeben, bei der nur das stärkste Signal berücksichtigt wird. Die Prozentwerte für die Unterteilung aller Ereignisse mit Berücksichtigung des zweitstärksten Signals ist in den entsprechenden Zonen vermerkt. In vielen Fällen wird das zweitstärkste Signal aber nicht von einem dem zuerst getroffenen Sensor benachbart gelegenen Sensor detektiert, sondern von dem ihm gegenüber liegenden Sensor. In diesen Fällen lässt sich das Ereignis keiner der beiden Zonen eines Quadranten zuordnen. Die Angabe, für welchen Anteil der Ereignisse dies der Fall ist, findet sich in den mittleren Kreisen in Abbildung 5.11.

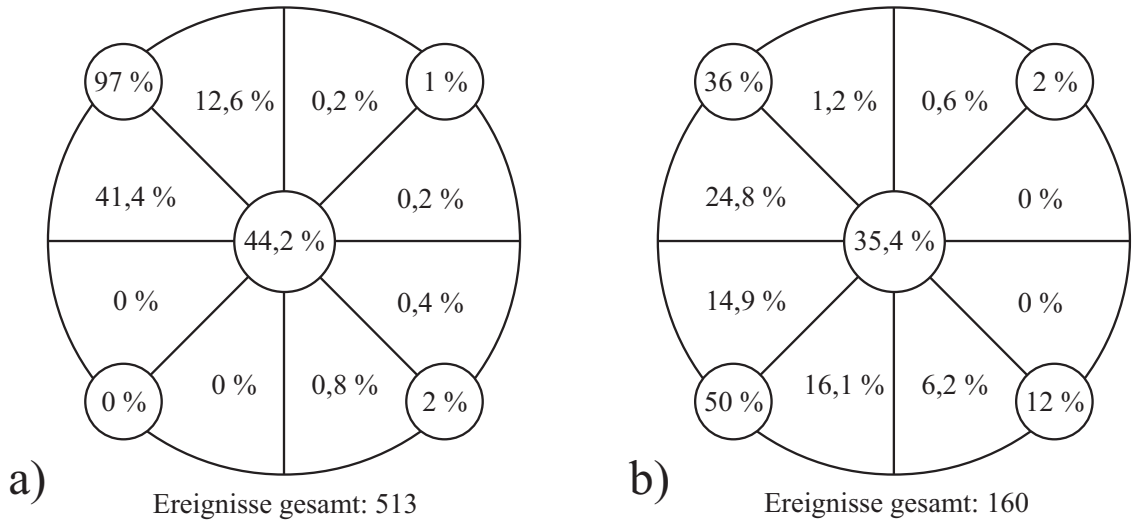

Abbildung 5.11: Prozentuale Verteilung der Ereignisse für zwei Proben mit einer Dämmschichtdicke von 640 µm. In den Kreisen am Rand stehen die nur nach Quadranten aufgeteilten Werte der Verteilung. In den Zonen stehen die entsprechenden Prozentwerte und dazu mittig der Anteil der Ereignisse, die nur einem Quadranten und keiner Zone zugeordnet werden können.

Bei Betrachtung aller Proben ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem Quadranten, in dem die meisten Ereignisse detektiert wurden und beobachteten Schädigungen. Allerdings ergibt sich bei allen Proben auch ein großer Anteil an Ereignissen, für die keine genauere Zuordnung in eine Zone gemacht werden kann. Dies stimmt auch mit stichprobenartigen manuellen Überprüfungen von Ereignissen überein. Eine Stichprobe von 30 Ereignissen aus verschiedenen Experimenten ergab, dass bei 70 % der Proben der Quadrant richtig zugeordnet wurde. Allerdings war das zweitstärkste Signal nur bei etwa 50 % der Fälle auch das als zweites detektierte Signal. Letzter Wert stimmt demnach etwa mit den in Abbildung 5.11 in den mittleren Kreisen gezeigten Werten überein.

Analyse der Schallsignale

In Abschnitt 2.5.2 wurden die verschiedenen Parameter vorgestellt, mit denen Schallsignale charakterisiert werden können. Bei der Auswertung wurden davon die Anstiegszeit und die kumulierte Energie näher betrachtet. Des Weiteren wurde die zeitliche Verteilung der Ereignisse bezogen auf einen Zyklus betrachtet.

Anstiegszeit

Wie in Abschnitt 2.5.2 erwähnt, wird in [Ma01a] ein Zusammenhang zwischen der Anstiegszeit und der Materialart bzw. der lokalen Umgebung des Rissursprungs hergestellt. Signale mit einer Anstiegszeit von weniger als vier Mikrosekunden stammen von lokalen Rissen in der spröden keramischen Schicht, wohingegen Signale mit einer längeren Anstiegszeit eher durch das Abgleiten der lamellenähnlichen Partikeln aneinander in der Dämmschicht oder an der Haftschicht-Dämmschicht-Grenzschicht hervorgerufen werden. Bei der Entstehung von Rissen im keramischen Material wird die Energie in sehr kurzer Zeit freigesetzt, was ein sehr schnelles Erreichen der maximalen Amplitude und damit eine kurze Anstiegszeit bedeutet. Im Vergleich dazu ist das Abgleiten von Partikeln aneinander ein langsamerer Prozess, bei dem die Energie in einem größerem Zeitraum freigesetzt wird, wodurch diese Ereignisse eine längere Anstiegszeit besitzen.
Eine automatische Auswertung der Signale gestaltete sich wegen der schon bei der Ortung beschriebenen Probleme zur Bestimmung des Signalanfangs schwierig. Deswegen sind die ermittelten Werte mit einer großen Unsicherheit versehen. Dennoch zeigte sich bei allen Proben das einheitliche Verhalten, dass die Mehrheit der auftretenden Ereignisse eine Anstiegszeit von mehr als vier Mikrosekunden hatte. Nur maximal zehn Prozent der Ereignisse der Proben mit einer Dämmschichtdicke von 640 µm hatten eine kürzere Anstiegszeit. Bei den Proben mit einer Dämmschichtdicke von 420 µm lag der Anteil bei weniger als einem Prozent.
Auch wenn diese Werte mit einer großen Unsicherheit versehen sind, so ist doch für den größten Teil der Ereignisse der Ursprung im Abgleiten von Partikeln im Material und nahe der Haftschicht-Dämmschicht-Grenzschicht zu suchen. Dies deckt sich mit den Beobachtungen an den Proben, die eine Delamination aufwiesen. Diese finden hauptsächlich in der Nähe der Haftschicht-Dämmschicht-Grenzschicht statt, worauf in Abschnitt 5.2.4 anhand von Querschliffen noch näher eingegangen wird. Bei den Proben mit einer Dämmschichtdicke von 420 µm wurden noch keine größeren Risse und Delaminationen gefunden, so dass der Zusammenhang zwischen der Verteilung der Anstiegszeiten und den Ursprünge der Ereignisse noch nicht ermittelt werden konnte.

Verteilung der Ereignisse bezogen auf einen Zyklus

Erstellt man eine kumulative Darstellung aller Ereignisse bezogen auf den Zeitpunkt, wann sie im Zyklus aufgetreten sind, so erhält man eine Aussage darüber, zu welchem Zeitpunkt des Zyklus die meisten Schädigungen entstehen. Der Zyklus wurde dafür in Intervalle mit einer Länge von einer Sekunde unterteilt und die Ereignisse entsprechend ihres Triggerzeitpunktes (gerundet auf eine Sekunde) nach Zyklusbeginn diesen Intervallen zugeordnet. Durch eine Auftragung der Energierate nach dem gleichen Prinzip zeigt sich, wann die energiereichsten Schädigungen im Zyklus auftreten.

In Abbildung 5.12 ist ein typisches Beispiel für die Anzahl der Ereignisse (a) und die Energierate (b) bezogen auf einen Zyklus einer Probe mit 640 µm dicker Dämmschicht gezeigt. Bei den meisten anderen Proben ergibt sich ein ähnliches Bild. Die energiereichsten Ereignisse finden sich am Beginn der Zyklen, wo auch die meisten Ereignisse auftreten. Gegen Ende der Heizphase (300 s) gibt es noch einige Ereignisse, die aber nur eine geringe Energie besitzen. In der Abkühlphase sind dagegen bei allen Proben nur sehr wenige Ereignisse zu finden, deren Energie meist gering ist.

Das Auftreten von Ereignissen dürfte in den meisten Fällen auf die thermischen Spannungen zurückzuführen sein, die sich durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Schichten ergeben. Eine mögliche Erklärung für die vermehrte Freisetzung der Energie am Anfang der Zyklen wäre, dass zu Beginn der Erwärmung der Thermoschock besonders hoch ist. Zu dieser Zeit ist die Temperaturüberhöhung des Laserspots bezogen zur Umgebung auf der Probenoberfläche am größten. Dementsprechend treten hierbei die größten lokalen Spannungen auf, die zu Rissen führen können.

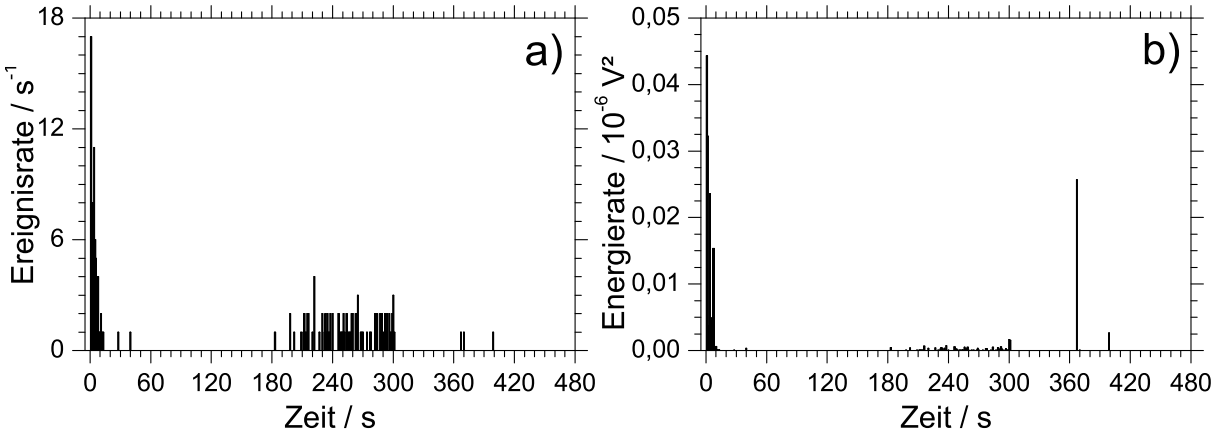

Abbildung 5.12: Beispiel für Ereignis- (a) und Energierate (b) einer Probe mit 640 µm dicker Dämmschicht, bezogen auf einen Zyklus.

Kumulierte Energie

In den meisten Experimenten, bei denen die Schallemission als Analysewerkzeug zum Einsatz kommt, besteht ein besonderes Interesse an der kumulativen Energie in Abhängigkeit von der Zyklenzahl. In Abbildung 5.13 sind die kumulativen Energien der Proben aufgetragen, deren Schallereignisse aufgezeichnet und ausgewertet wurden. Kam es zu einer kompletten Delamination, so ist dies durch ein X am Ende der Kurven gekennzeichnet. In der Auftragung der kumulativen Energie gegen die Zyklenzahl bedeuten sprunghafte Anstiege, dass in diesem Zyklus viel Energie freigesetzt wurde und somit viele oder große Schädigungen aufgetreten sind, die sich zeitlich zuordnen lassen. Darüber hinaus lässt sich erkennen, ob Ereignisse gehäuft auftreten.

Wie zu erwarten war, gibt es einen Anstieg der kumulierten Energie mit fortschreitender Zyklenzahl. Es lässt sich aber kein allgemeiner Wert ableiten, ab dem es zu einer kompletten Delamination kommt. Bei allen Proben kommt es zu einem Anstieg der Energie mit den ersten Zyklen, d.h. die ersten Schädigungen entstehen bereits zu Beginn der Experimente. Durch den gleichzeitigen Auftrag von kumulierter Energie und Ereignisrate kann festgestellt werden, ob die Sprünge durch viele Ereignisse mit wenig Energie oder durch wenige Ereignisse mit viel Energie verursacht wurden. Der Übersicht halber ist dies aber nicht in Abbildung 5.13, sondern nur an einem Beispiel in Abbildung 5.14 gezeigt. Um eine verallgemeinerte Aussage über das Verhalten der untersuchten Proben zu treffen, liegen aber bisher zu wenig Daten vor.

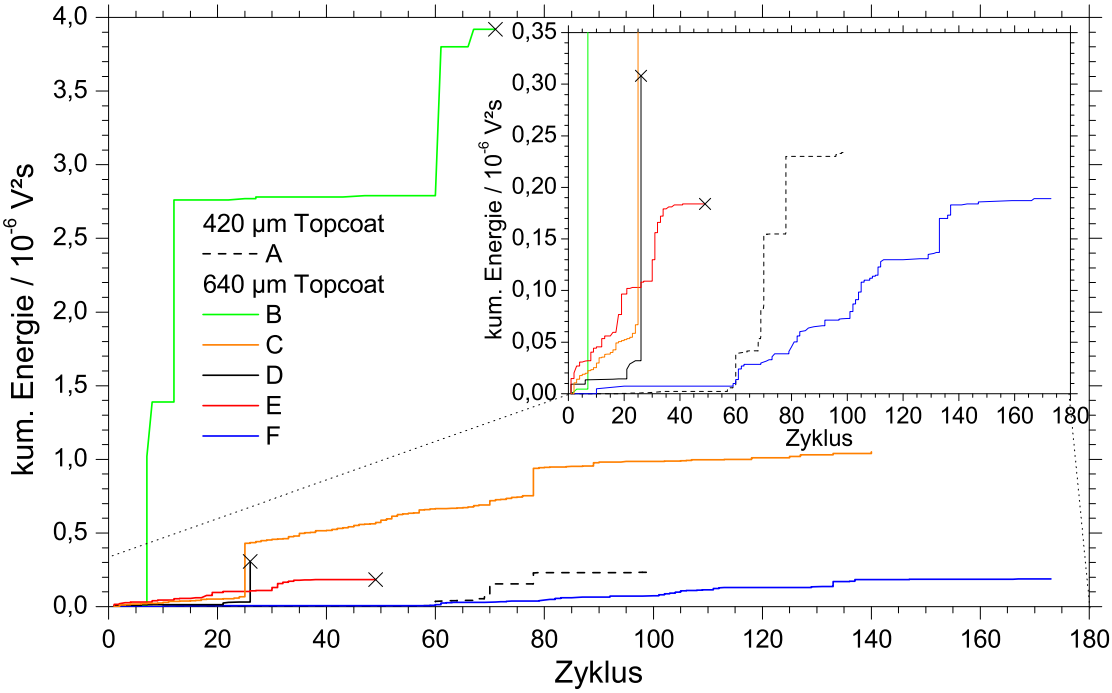

Abbildung 5.13: Beispiele für die kumulative Energie gegen Zykluszahl mit Vergrößerung des kleinen Energiebereichs im Ausschnitt. Das „X“ am Ende der Kurven markiert das Versagen einer Probe, d.h. die vollständige Delamination der keramischen Dämmschicht.

Informationen über die lokale Entstehung und das Wachstum der Schädigungen lassen sich aus der Auftragung der kumulativen Energie gewinnen, wenn man die Energie den Quadranten zuordnet, in denen die Quellen geortet wurden. Auf diese Weise lässt sich eine lokale Zuordnung der Schädigung vornehmen. Ein Beispiel hierfür ist im oberen Bereich von Abbildung 5.14 gezeigt. Vergleicht man die Aufteilung der Energie mit den Thermografiebildern aus den in-situ Daten, so lässt sich ein Zusammenhang zwischen den Anstiegen und der Entstehung bzw. dem Wachstum von Schädigungen herstellen. Nach jedem sprunghaften Anstieg der kumulierten Energie ist in dem entsprechenden Quadranten im maximalen Phasenbild eine Schädigung bzw. eine Veränderung dieser zu erkennen. Die Zusammenhänge sind in Abbildung 5.14 gekennzeichnet. Durch den Vergleich von Sprüngen in der Energie mit der Ereignisrate ist zu erkennen, dass sehr unterschiedliche Energien pro Ereignis freigesetzt werden.
Der Kontrast jedes Phasenbildes wird zwischen dem Maximal- und Minimalwert skaliert. Aus diesem Grund scheinen Schäden in einigen Bereichen der Probe bei späteren Zyklen wieder verschwunden zu sein. In Wirklichkeit sind die Schäden in anderen Bereichen der Probe so stark gewachsen, dass sich die zunächst sichtbaren Schädigungen durch die Skalierung des Kontrasts nicht mehr genug von der Umgebung abheben.

Die Korrelation zwischen der nach Quadranten aufgeteilten Energie und den Thermografiebildern der in-situ Daten war für alle Proben möglich, womit dieses Verfahren eine sehr gute Visualisierung und lokale Zuordnung von Schädigung mit Daten aus zwei unabhängigen Quellen erlaubt.

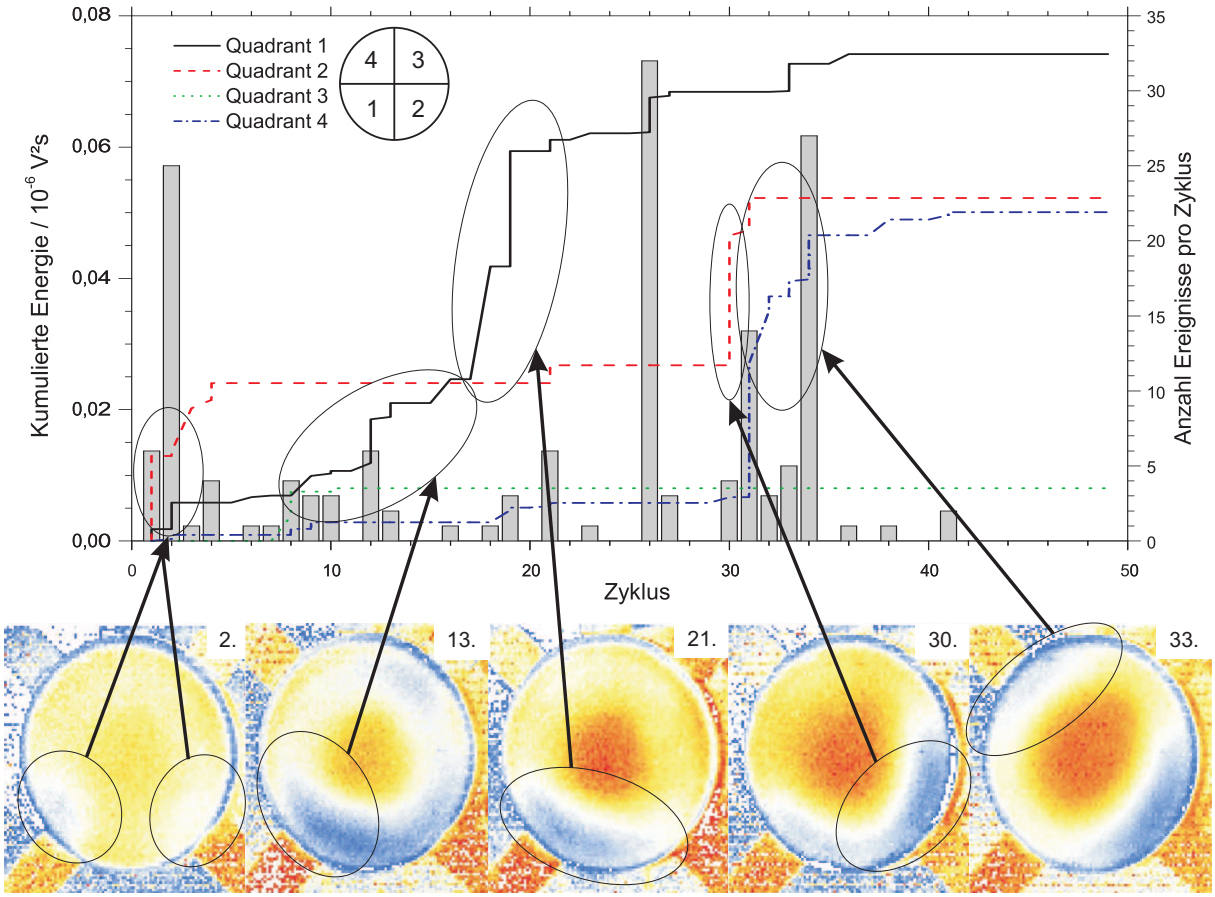

Abbildung 5.14: Kumulierte Energie aufgeteilt nach Quadranten mit schematischer Darstellung der Quadranteneinteilung, die Ereignisrate pro Zyklus und die maximalen Phasenbilder der Abkühlphase aus den in-situ Daten mit Angabe der Zyklusnummer. Die Probe hat eine Dämmschichtdicke von 640 µm und trägt in Abbildung 5.13 die Bezeichnung „E". Für die Experimente wurden die in Tabelle 4.4 aufgeführten Laser- und Kameraparameter genutzt.

Diskussion der Schallemission

Die Qualität der Signale hat einen sehr starken Einfluss auf die Analyse der Signale und die Genauigkeit der Ortung (vgl. Abschnitt 4.2.5). Die beiden Methoden zur punktgenauen Ortung des Signalursprungs lieferten in Abhängigkeit von der Signalqualität zufriedenstellende Ergebnisse, d.h. es war eine genauere Ortung als bei der Zonenortung möglich. Um diese Ergebnisse zu erreichen, war es aber nötig, den Triggerzeitpunkt bei der Ortung manuell zu bestimmen. Die automatisierte Bestimmung über einen Schwellenwert lieferte sehr unbefriedigende Ergebnisse, was an dem relativ niedrigen Signal zu Rausch Verhältnis liegt. Die manuelle Bestimmung des Triggerzeitpunktes ist aber ein sehr zeitintensives Verfahren. Wegen der Vielzahl an Signalen, die bei den Versuchen auftreten, wurde die punktgenaue Ortung daher nur in Einzelfällen zur Analyse der Signale eingesetzt. Allerdings stellt sich die Frage, ob eine genauere Ortung als durch eine Zonenortung, bei der die Probe in acht Zonen unterteilt wird, sinnvoll ist. Die Schädigungen ließen sich durch optische Inspektion der Proben zwischen den Zyklen und Thermografie erst qualitativ erkennen und quantifizieren, wenn sie eine gewisse Größe erreicht hatten, die meist innerhalb eines Zyklus erreicht wurde. Diese kritische Schädigungsgröße entspricht dabei, wegen der geringen Probengröße, in etwa dem Bereich

einer Zone. Eine genauere Bestimmung des Schädigungsursprungs würde deshalb nicht zwingend einen Informationsgewinn bedeuten.
Sollte die Genauigkeit der Ortung noch weiter verbessert werden, so müsste die Hard- und Software der Anlage erweitert werden. Neben einer schnelleren Transientenrekorderkarte gehört dazu die Beschaffung einer kommerziellen Software zur Analyse und Ortung der Schallsignale, die eine bessere und automatisierte Bestimmung der Triggerzeitpunkte und damit der Ortung erreichen könnte.

Die Analyse der Signale war dagegen mit weniger Problemen verbunden, auch wenn die bei der Ortung auftretenden Probleme bei der automatischen Bestimmung eines Triggerzeitpunktes die Ermittlung der Anstiegszeit erschwerten. Die Angaben zur Anstiegszeit und deren Verteilung sind daher mit einer großen Unsicherheit behaftet.
Bei der zeitlichen Verteilung der Ereignisse bezogen auf einen Zyklus lässt sich bei fast allen Proben eine Häufung von Ereignissen zu Beginn der Heizphase beobachten. Dies kann auf den großen Thermoschock am Anfang der Heizphase zurückgeführt werden. Für die Häufung von Ereignissen zu anderen Zeiten des Zyklus konnten keine Erklärungen gefunden werden. Ein Grund dafür sind die unterschiedlichen Versuchsparameter und die geringe Probenanzahl, die noch keine ausreichende Statistik für weitere Beobachtungen und Aussagen liefern. Dies ist auch der Grund, warum bei der Auswertung der kumulierten Energien keine Aussage gemacht wird, ab welchen Energien mit einer kompletten Delamination der thermischen Schutzschicht zu rechnen ist. Die Auswertung der kumulierten Energie zeigte aber erwartungsgemäße Verläufe für die Entwicklung der Energie mit fortschreitender Zykluszahl. Bei Betrachtung aller Probe ist ersichtlich, dass Schädigungen durch die thermische Belastung gleich zu Beginn der zyklischen Versuche entstehen. Bei einer Aufteilung der Energie nach Quadranten, in denen sie detektiert wurde, lassen sich die Daten sehr gut mit den thermografischen Analysen kombinieren. Bei den meisten Proben konnte so die Entstehung und Entwicklung der Schädigungen mit der Zyklenzahl verfolgt werden. Die Kombination der Daten ist eine gute Informationsquelle, um zu entscheiden, in welchen Bereichen Nachuntersuchungen durchgeführt werden sollen.

5.2.4 Querschliffe

Für die Beurteilung der Schädigungen wurden von einigen Proben Querschliffe angefertigt. Die Festlegung der Schlifflage wurde anhand der Ergebnisse aus Thermografie, Schallemission und optischer Inspektion getroffen.
Die Schliffe dienen dazu festzustellen, welche Auswirkungen die zyklische Belastung auf die Probe und ihre Mikrostruktur hat und wo Delaminationen stattgefunden haben. Für Vergleiche wurden auch Querschliffe einer unbehandelten und von nur wärmebehandelten TBC-Proben angefertigt. Durch die Bestimmung der Rissgröße bei nur teilweise delaminierten Proben und Vergleich mit den thermografischen Bildern lässt sich eine kritische Rissgröße bestimmen, bis zu der Delaminationsrisse durch die Thermografie detektierbar sind.

In Abbildung 5.15 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffs der unbehandelten Probe mit einer Dämmschichtdicke von 640 µm zu sehen. An der Grenze zwischen Substrat und Haftschicht ist eine schwarze, nicht durchgängige Schicht zu erkennen (Pfeile in Abbildung 5.15). Eine EDX-Analyse dieses Bereichs lässt darauf schließen, dass es sich dabei um Aluminiumoxid handelt. Eine genauere Analyse der Grenzschicht von Haftschicht und Dämmschicht mittels EDX zeigt, dass an dieser Stelle keine TGO-Schicht vorhanden ist.

In den Querschliffen der thermisch belasteten Proben zeigen sich in allen Fällen Schädigungen durch Risse parallel zur Oberfläche. In Abbildung 5.16 sind Beispiele von drei Proben gezeigt. Die

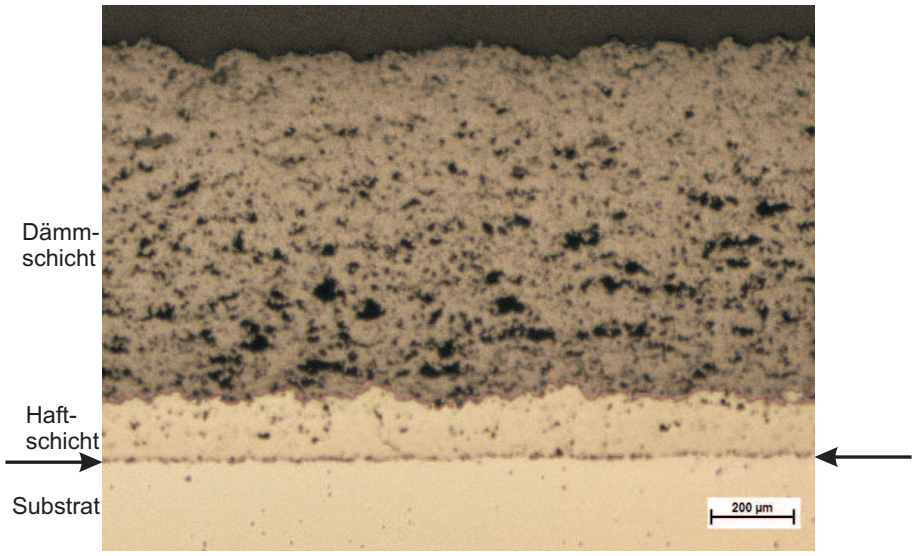

Abbildung 5.15: Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffs einer unbehandelten TBC-Probe nach der Herstellung mit einer Dämmschichtdicke von 640 µm mit Bezeichnung der einzelnen Schichten. Die Pfeile geben die Lage der nicht durchgängigen Schicht aus Aluminiumoxid an, wobei es sich nicht um die TGO-Schicht handelt.

Bilder a) und b) stammen von Proben, bei denen es nur zu einer lokalen Delamination kam. Die Haftung der Beschichtung im Bereich der lokalen Delamination der Probe aus Bild b) war soweit geschwächt, dass dieser Teil beim Ausbau der Probe aus dem Probenhalter abbrach. Bild c) zeigt den Bereich einer Probe mit 420 µm Dämmschichtdicke, bei der es zu keiner Delamination kam, aber im Schliff trotzdem Risse zu erkennen sind. Bei allen Proben, von denen Querschliffe angefertigt wurden, sind vereinzelt Risse senkrecht zur Oberfläche zu erkennen. Diese Risse sind beim Einsatz von thermischen Schutzschichten zum Teil erwünscht, da sie die Dehnungsresistenz der Dämmschicht erhöhen [Wes02, Sch98].
Die Delaminationsrisse bilden sich durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Schichten. Durch die Spannungen bilden sich Risse nahe der Haftschicht-Dämmschicht-Grenzschicht [Eva01], was gut in Abbildung 5.16 zu erkennen ist. Die einzelnen Mikrorisse verbinden sich zu größeren Makrorissen, was zum Teil in Abbildung 5.16 a) und b) zu sehen und gekennzeichnet ist. Neben dem großen Delaminationsriss sind an dessen Ende noch weitere größere Risse zu erkennen, die noch keine Verbindung zum Delaminationsriss haben. Mit Hilfe der Proben, bei denen nur eine teilweise Delamination der Beschichtung aufgetreten ist, können die thermografischen Bilder aus den in-situ Daten der IR-Kamera zu einem gewissen Grad quantifiziert werden. Die Delaminationen sind auf den Phasenbildern erst zu erkennen, wenn sie eine gewisse Größe erreicht haben. In diesem Fall bewirkt der verursachte Wärmestau in der Probe ein deutliches Heraustreten der Schädigung im Phasenbild. Von Interesse ist, wie genau die Grenzen der Schädigung in den Phasenbildern auf die Querschliffe übertragen werden können. Ein Vergleich der Schliffe mit den Phasenbildern der entsprechenden Probe zeigt, dass es eine gute Übereinstimmung von dem weißen Übergangsbereich zwischen der blauen und gelben Färbung mit dem Ende der durchgehenden Delaminationsrisse in radialer Richtung gibt (vgl. Beispiel in Abbildung 5.17). Die Delamination reicht in diesen Fällen durchgehend vom Rand bis zu diesem Bereich der Probe. Die Enden der Delaminationen reichen in den meisten Fällen nur geringfügig in den Bereich der gelben Färbung hinein, so

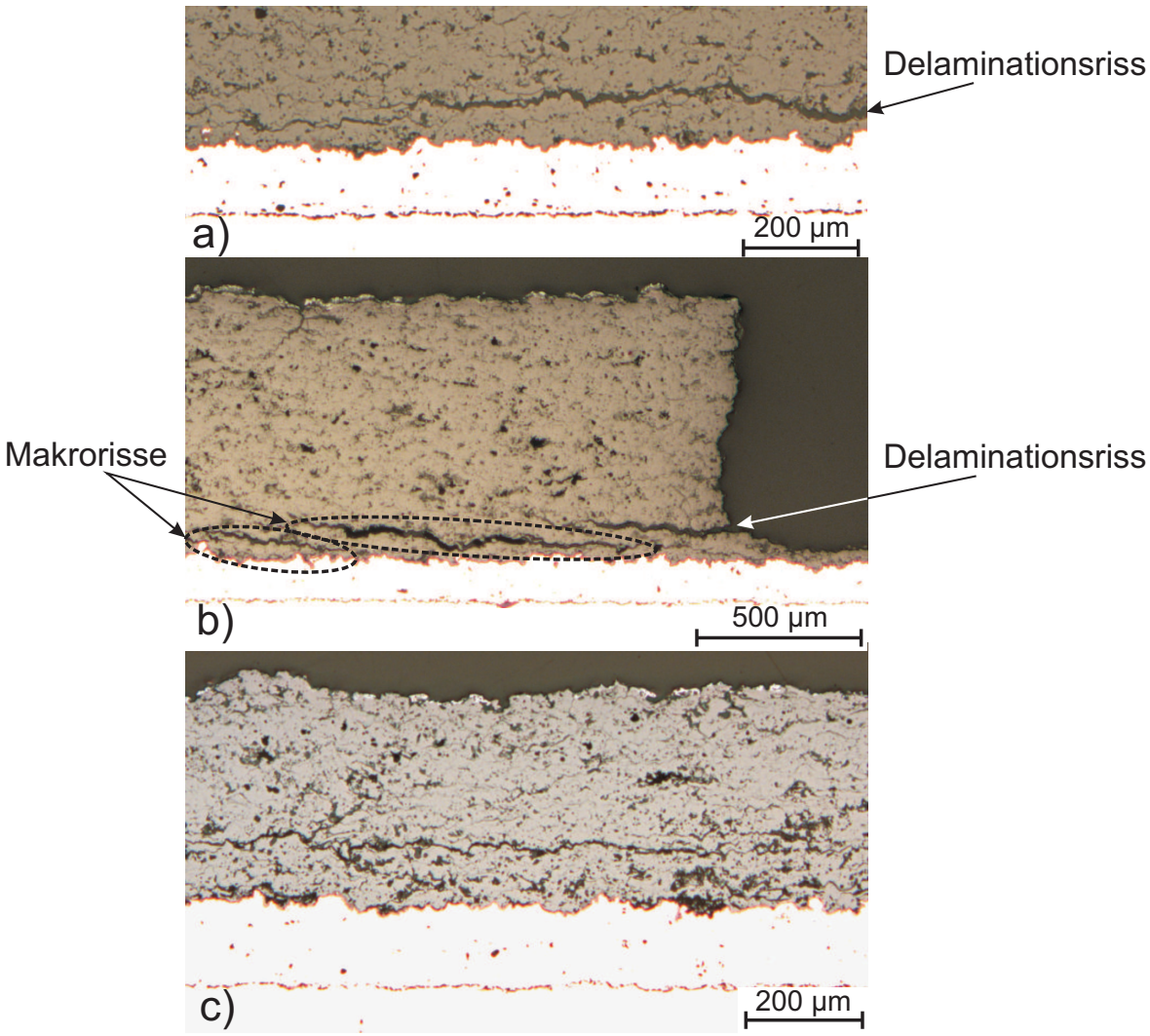

Abbildung 5.16: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen. a) und b) Proben mit 640 µm Dämmschichtdicke mit Delaminationsrissen und Abbruch eines Teilbereichs in b). c) Probe mit 420 µm Dämmschichtdicke mit Rissen, aber ohne erkennbare Delamination. Die Zyklenzahlen der Proben lagen bei 150 (a), 140 (b) und 100 (c).

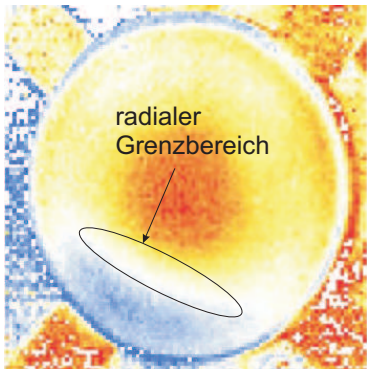

Abbildung 5.17: Beispiel eines maximalen Phasenbildes aus der Abkühlphase einer Probe mit 640 µm dicker Dämmschicht mit Verdeutlichung des radialen Grenzbereichs.

dass davon ausgegangen werden kann, dass die Ausdehnung der Delamination in radialer Richtung durch den weißen Übergangsbereich mit einer Unsicherheit von etwa zwei Millimeter relativ genau bestimmt werden kann. Die Rissöffnung in diesem Bereich liegt etwa zwischen 10 µm und 20 µm.

Eine wichtige Rolle beim Versagen thermischer Schutzschichten spielt die Entstehung und das Wachstum der TGO-Schicht zwischen Haftschicht und Dämmschicht. Dieser Bereich wurde daher in den einzelnen Querschliffen genauer untersucht. In Abbildung 5.18 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Grenzschicht von drei Proben mit unterschiedlichen thermischen Belastungen gezeigt. Bei einer unbehandelten Probe (a) ist keine TGO-Schicht zu erkennen. Durch die Auslagerung der Proben im Ofen und die zyklischen Experimente kommt es zu einer Bildung der TGO-Schicht (b und c). In den Bildern ist die zunehmende Verarmung der Haftschicht an Aluminium zu erkennen, was sich in der Abnahme der dunkelgrauen Aluminiumreichen β-NiAl-Phasen äußert. Bei einer sehr langen Auslagerung von 53 Stunden ist die Verarmung soweit fortgeschritten, dass keine dunkelgraue Phasenanteile mehr im Bildausschnitt (c) nachgewiesen werden können.
Mit einer EDX- und Mikrosonden-Analyse wurde die Zusammensetzung der TGO-Schicht und des Grenzbereichs untersucht. Ein Beispiel für die Mikrosondenanalyse ist in Abbildung 5.19 gezeigt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Schicht hauptsächlich aus Aluminiumoxid besteht. Allerdings wurden auch vereinzelt geringe Anteile von anderen Elementen gefunden, die darauf hindeuten, dass sich weitere Oxide bilden. Möglich sind dabei Aluminiumoxide oder Aluminiumspinelle, in die Chrom, Nickel oder Cobalt eingebaut wird. Die Verarmung der Haftschicht an der Grenze zur TGO-Schicht konnte ebenfalls mit den Analysen bestätigt werden, wobei sich eine verstärkte Ansammlung von Chrom und Cobalt in diesem Bereich zeigte.

Die Dicke der TGO-Schichten ist von Interesse, weil sie einen großen Einfluss auf die Lebensdauer der thermischen Schutzschichten hat. Für die Versuche ist dabei interessant, welcher Anteil des TGO-Wachstums durch die Auslagerung im Ofen und welcher durch die zyklischen Experimente verursacht worden ist. Zur Bestimmung dieses Anteils wurde versucht, die Dicke an verschiedenen Proben zu messen und zusätzlich das Wachstum mit einem Modell abzuschätzen. Die Schichtdicke h_{TGO} wird dabei in Abhängigkeit der Zeit t durch ein parabolisches Wachstums abgeschätzt und ergibt sich durch [Hin82, Bus10]:

$$h_{TGO} = \sqrt{K_{eff} \cdot t} \ . \tag{5.2}$$

Die effektive Wachstumskonstante K_{eff} ist dabei für die Auslagerung im Ofen und für die zyklischen Experimente unterschiedlich. Geht man von dem in [Bus10] genannten Wert von $3{,}27{\cdot}10^{-17}\,\mathrm{cm^2\,s^{-1}}$ für eine Temperatur von 1100 °C aus, so kann mit den Daten aus [Hin82] für die Auslagerung bei 1200 °C ein Wert von etwa $(5{,}5 \pm 4{,}5){\cdot}10^{-16}\,\mathrm{cm^2\,s^{-1}}$ annehmen. Aufgrund der hohen Spannweite der Wachstumskoeffizienten in [Hin82] wird als Fehler die Hälfte dieser Spannweite angesetzt. Die minimale Temperatur, für die ein Wert aus [Hin82] abschätzbar ist, ist 950 °C. Bei dieser Temperatur beträgt die Wachstumskonstante etwa $(2{,}7 \pm 2{,}3){\cdot}10^{-17}\,\mathrm{cm^2\,s^{-1}}$. Mit diesem Wert wurde das Wachstum während der zyklischen Versuche abgeschätzt. Als Zeit wurde dabei die gesamte Aufheizzeit verwendet, wodurch der errechnete Wert eine obere Grenze darstellt. In Tabelle 5.1 sind die mit diesen Werten und Gleichung 5.2 für verschiedene Auslagerungszeiten und Zyklenzahlen berechneten Schichtdicken der TGO aufgeführt. Die Daten in [Hin82] für die Wachstumskonstanten stammen von Untersuchungen der Oxidation von reinen Aluminiumlegierungen ohne weitere vorhandene Schichten.

Wegen des unregelmäßigen Verlaufes der TGO-Schicht und der schwankenden Dicke, ist es schwierig, bei der Messung an Querschliffen einen genauen Wert für die Schichtdicke anzugeben. Zur Bestimmung eines Wertes wurde die Schichtdicke an mindestens 15 Orten an verschiedenen Bereichen der Probe gemessen. Die Standardabweichungen lagen dabei in einem Bereich von 11 %

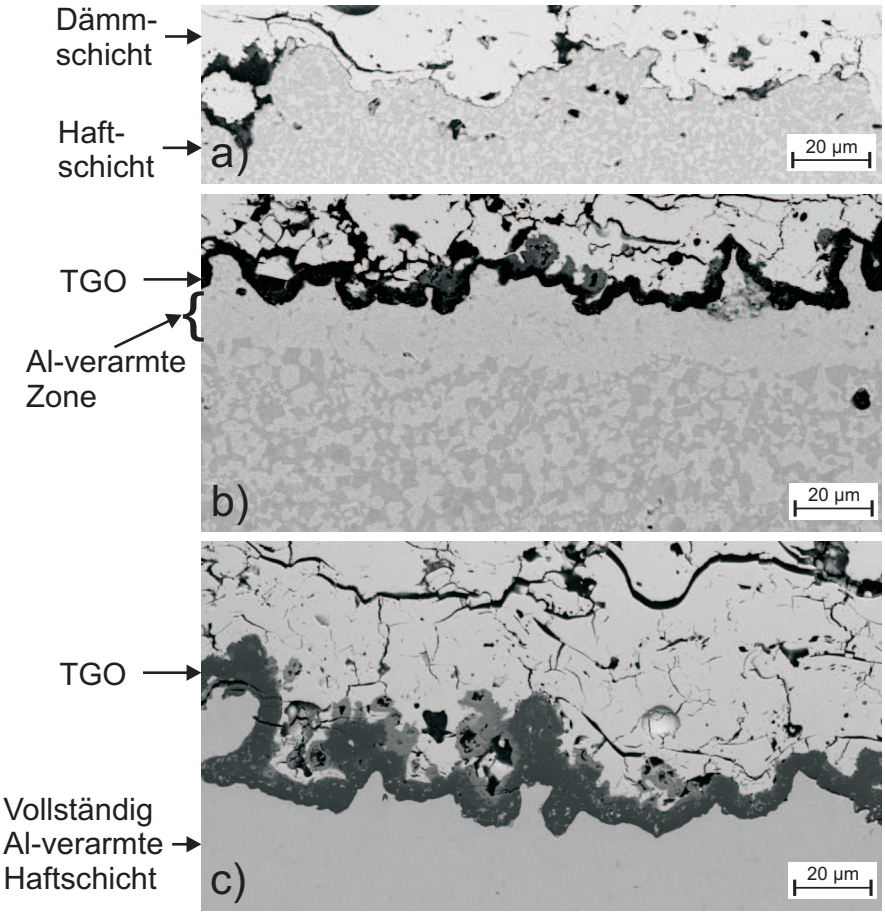

Abbildung 5.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Haftschicht-Dämmschicht-Grenzschicht für verschiedene Auslagerungszeiten: a) unbehandelte Probe, b) 5 h bei 1200 °C, c) 53 h bei 1200 °C.

Tabelle 5.1: Nach Gleichung 5.2 berechnete theoretische Dicken der TGO-Schicht für verschiedene Auslagerungszeiten und Zyklenzahlen. Die Schichtdicke durch die thermischen Zyklen stellt eine obere Grenze da.

Auslagerungs-zeit [h]	Schichtdicke durch Auslagerung [µm]	Zyklenzahl	Zeit der Heizphase [s]	Schichtdicke durch thermische Zyklen [µm]
1,5	1,7 ± 0,7	50	15 000	0,6 ± 0,3
4	2,8 ± 1,2	100	30 000	0,9 ± 0,4
48	9,8 ± 4,0	200	60 000	1,3 ± 0,6

bis 40 % der Schichtdicke und die Spannweite zwischen Minimum- und Maximumwerten zwischen 40 % und 150 % der Schichtdicke.
Ein Vergleich zwischen Proben, die nur ausgelagert wurden und solchen, die anschließend zyklischen Versuchen ausgesetzt waren, zeigte qualitativ eine etwas dickere TGO-Schicht durch die zusätzlichen zyklischen Versuche. Eine Quantifizierung des Wachstums durch die zyklischen Versuche war aufgrund des geringen Anteils und der hohen Messunsicherheit schwierig.

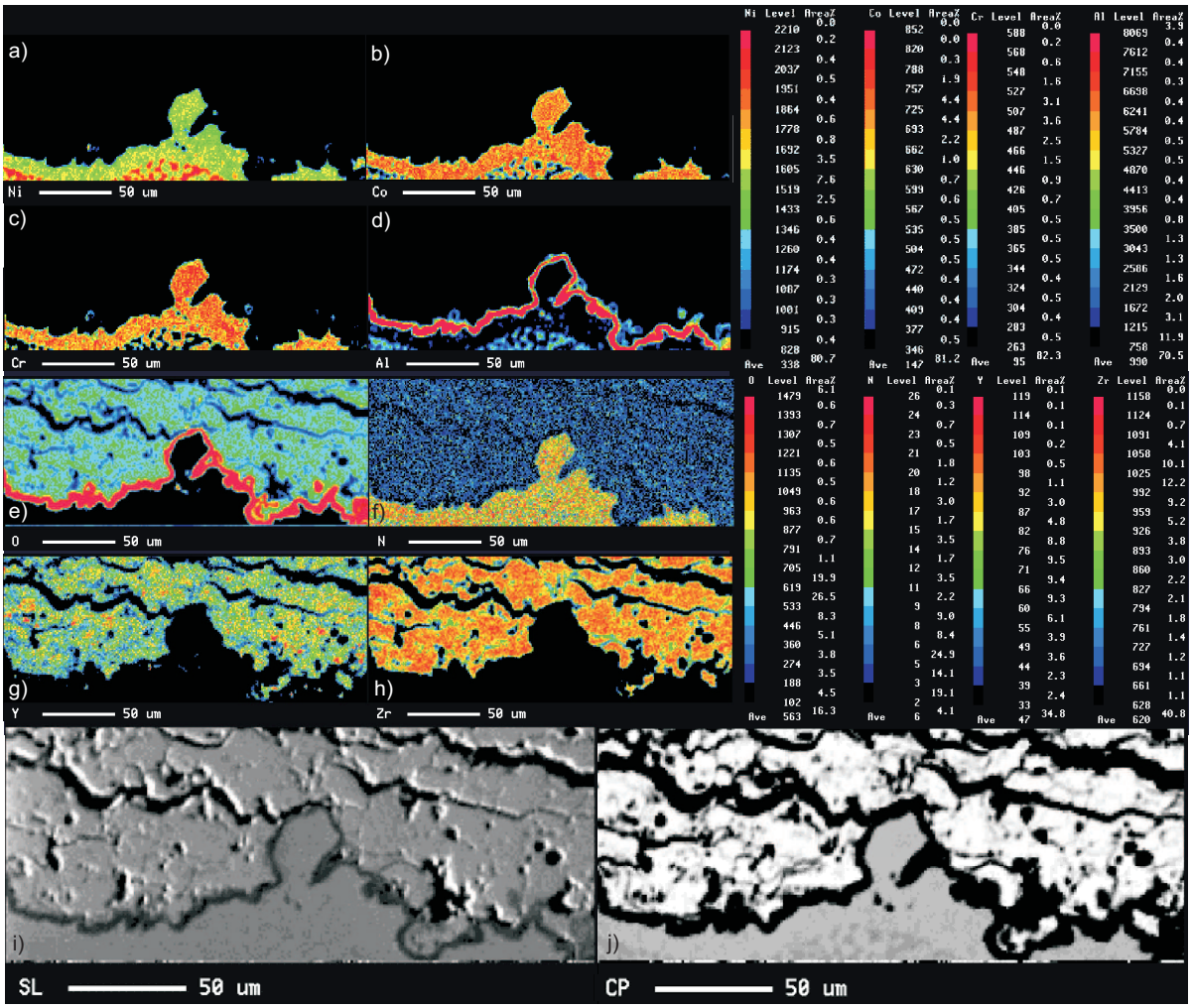

Abbildung 5.19: Ergebnisse der Mikrosondenanalyse: Elementverteilungsbilder von a) Nickel, b) Cobalt, c) Chrom, d) Aluminium, e) Sauerstoff, f) Stickstoff, g) Yttrium, h) Zirkon, sowie i) Abbildung mit Sekundärelektronen und j) mit Rückstreuelektronen.

Ein Vergleich mit den Werten des Modells zeigte, dass die Schichtdicken, die bei einer kurzen Auslagerung entstehen, mit denen des Modells unter Berücksichtigung dessen Fehlers vergleichbar sind. Bei den langen Auslagerungen ist dagegen in den Proben eine dünnere Schicht als vom Modell vorhergesagt entstanden, was wahrscheinlich auf die zunehmende Verarmung der Haftschicht an Aluminium zurückzuführen ist.
Die Werte des Modells für das Wachstum der TGO-Schicht während der zyklischen Experimente fallen, im Vergleich mit der Schichtdicke und der Unsicherheit bei der Dickenmessung, sehr gering aus. In einigen Fällen zeigte sich trotzdem eine gute Übereinstimmung zwischen dem Modell und dem quantitativen Zuwachs der TGO-Schicht durch die zyklischen Versuche.

Diskussion der materialographischen Befunde

Die Ergebnisse der Schliffe zeigen, dass die Delamination bei allen Proben im Bereich der keramischen Dämmschicht, aber in der Nähe der Haftschicht-Dämmschicht-Grenzschicht stattfindet. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Puls-Phasen-Transformation der in-situ Daten zeigte, dass

die radiale Grenze der Delamination sehr genau bestimmt werden kann und die Rissöffnung in diesem Bereich etwa 10 µm bis 20 µm beträgt. Bei Proben, bei denen es zu einer Delamination der gesamten Dämmschicht kam, konnte der Verbleib eines dünnen Rests der Dämmschicht auf der Probe (Substratseite) beobachtete werden, wovon ein Beispiel in Abbildung 5.20 gezeigt ist. Dieses Schadensbild entspricht dem „weißen Versagen“ (vgl. Abschnitt 2.4), dessen Ursachen das Wachstum der TGO-Schicht und Spannungsspitzen in den Bereichen der lokalen Rauigkeitsmaxima der Schicht sein soll [Stö99]. In Abbildung 5.21 ist der Querschliff einer teilweise delaminierten Probe gezeigt. Die Aufnahme wurde bei der Mikrosondenanalyse durch die Abbildung mit Sekundärelektronen erzeugt. Es sind eine Vielzahl von Rissen zu erkennen, die alle in der Dämmschicht verlaufen und sich im Bereich des Rauigkeitsmaxima gebildet haben.
Die Delamination in der Nähe der Haftschicht-Dämmschicht-Grenzschicht bestätigt auch die Ergebnisse der Schallemission, wenn man die Ergebnisse der Anstiegszeit zu Grunde legt [Ma01a]. Die Daten zeigten, dass für die Mehrheit der Ereignisse Abgleitungen der lammellenähnlichen Partikel im Material im Bereich der Grenzschicht verantwortlich sind. Diese Abgleitungen werden durch die Spannungen verursacht die aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen der Schichten und dem Wachstum der TGO-Schicht resultieren. Beim Abgleiten der Partikel aneinander wird der Zusammenhalt zwischen ihnen reduziert und es kommt zur Bildung von Rissen parallel zur Abgleitrichtung. Da diese der Ausrichtung der Partikel entspricht und parallel zur Oberfläche ist, können die Abgleitungen ein treibender Grund für die Delamination sein.
Das Wachstum einer TGO-Schicht konnte in allen Proben mit thermischen Belastungen nachgewiesen werden. Die Schicht scheint dabei hauptsächlich aus Aluminiumoxid zu bestehen, auch wenn in vereinzelten Bereichen Hinweise auf andere Oxide gefunden wurden. Der Großteil des Wachstums der TGO-Schicht erfolgt durch die Auslagerung vor den zyklischen Experimenten, was sowohl mit einem Modell, als auch an den Querschliffen der Proben gezeigt werden konnte. Während der zyklischen Experimente kommt es bei den verwendeten Versuchsparametern zu einem langsameren Wachstum der TGO-Schicht. Eine Quantifizierung dieses Anteils durch Messungen oder ein Modell ist aber wegen des geringen Anteils und der hohen Unsicherheit schwierig. Bei späteren Experimenten sollte daher auch untersucht werden, welchen Einfluss die Auslagerung der Proben vor den zyklischen Experimenten auf das Schadensbild hat (Lage der Delaminationsrisse).

Abbildung 5.20: Foto vom Rest einer Probe (Substratseite) bei der es zu einer vollständigen Delamination der Dämmschicht kam und das „Weiße Versagen“ sichtbar ist.

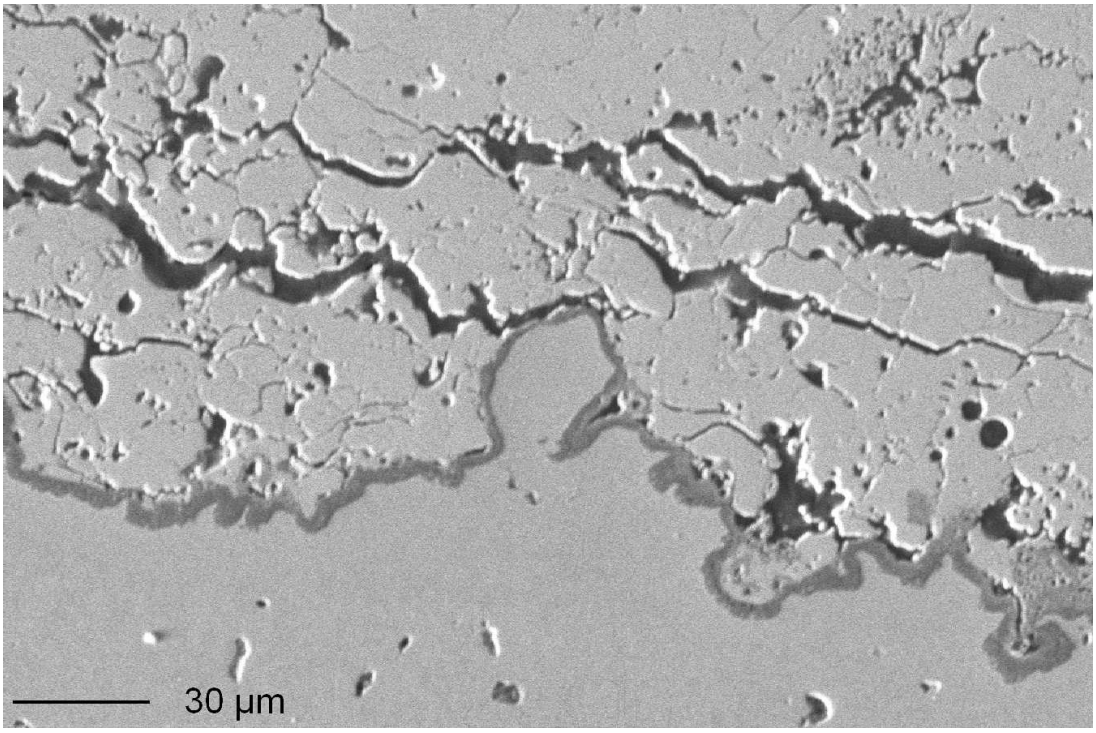

Abbildung 5.21: Querschliffs des Haftschicht-Dämmschicht-Grenzbereichs einer Probe in der Risse im Bereich eines lokalen Rauigkeitsmaximum zu erkennen sind. Abbildung der Sekundärelektronen während einer Mikrosondenanalyse.

Wie in Abschnitt 2.4 ausgeführt wurde, ist die Lage der Delaminationsrisse in thermischen Schutzschichten abhängig vom thermischen Belastungsszenario. Beim Einsatz der thermischen Schutzschichten mit geringer zyklischer aber langer isothermer Belastung bei hohen Temperaturen findet die Delamination meist in der TGO-Schicht statt. Je höher die zyklische Belastung und je kürzer die Haltezeiten bei hohen Temperaturen werden, desto weiter wandert die Lage der Delaminationsrisse aus der TGO-Schicht heraus in die keramische Dämmschicht. Die Beobachtung des „Weißen Versagens“ und die Bestimmung der Risslage aus den Querschliffen lassen somit den Schluss zu, dass mit der erweiterten Thermoschockanlage ähnliche Schadensmuster erzeugt werden können, wie durch das Einsatzszenario einer hohen thermozyklischen Belastung.
Bei hohen zyklischen Belastungen bildet die Verformung des Haftschicht-Dämmschicht-Grenzbereichs (Ratcheting) die Grundlage für die Bildung der Spannungsverhältnisse, die zum Versagen der Schutzschicht führen. Aufgrund der geringen Zyklenzahl bis zum Versagen der bis jetzt untersuchten Proben, ist aber wahrscheinlich davon auszugehen, dass die Verformung durch die zyklische Beanspruchung noch nicht weit fortgeschritten ist. Einen größeren Einfluss auf das Versagen wird wahrscheinlich der Beitrag des lokalen Thermoschock während der Experimente haben. Die sich dabei einstellenden Spannungen können an den Rauigkeitsextrema der TGO-Schicht zu komplizierten Spannungsfeldern führen, die für die Bildung von Delaminationsrissen und das Versagen der Schutzschicht verantwortlich sind. Bei weiteren Experimenten sollte daher die Veränderung der Rauigkeit des Grenzschichtbereichs durch die zyklischen Experimente untersucht werden. Damit wäre es gegebenenfalls möglich, den Einfluss der Verformung und des Thermoschocks auf das Versagen der Proben abzuschätzen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine vorhandene Thermoschockanlage erweitert, so dass die Möglichkeit besteht mit ihr thermozyklische Experimente zur Untersuchung von thermischen Schutzschichten durchzuführen, die mit Burner-Rig-Tests vergleichbar sind.
Vor den eigentlichen Experimenten stand eine Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften von Dämmschichten aus YSZ. Bei der Untersuchung der Mikrostruktur, der Messung von Dichte bzw. Porosität und E-Modul bei Raumtemperatur lag ein Hauptaugenmerk auf der Veränderung dieser Eigenschaften durch isotherme Auslagerung bei hohen Temperaturen. Der E-Modul wurde mittels der dynamischen Resonanzmethode gemessen, die eine selten genutzte Technik ist und für die es für YSZ kaum Literaturwerte gibt. Insgesamt zeigten alle Ergebnisse eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten und aus Literatur bekannten Werten. Einzige Auffälligkeiten waren, dass keine signifikante Änderung der Phasenzusammensetzung durch die isothermen Auslagerungen beobachtet werden konnte und die Porosität des unbehandelten YSZ niedriger lag, als vom Hersteller erwartet und im Allgemeinen für thermische Schutzschichten angestrebt wird. Es scheint dabei besonders ein Mangel an großen Poren für die niedrigere Porosität verantwortlich zu sein.

Zum Umfang der Arbeit gehörte neben der Erweiterung der Thermoschockanlage auch die Entwicklung einer Test-Routine und von Auswerteroutinen für die Untersuchung von thermischen Schutzschichten. Die Erweiterung der Anlage umfasste die Entwicklung eines neuen Probenhalters, in dem eine aktive Kühlung, Halterungen für vier Schallsensoren und Möglichkeiten für zusätzliche Temperaturmessungen durch Thermoelemente integriert sind. Zum Erreichen einer Oberflächentemperatur von über 1000 °C, musste die Absorption der Proben erhöht werden, wozu ein Verfahren zur Beschichtung der Proben mit einer Magnetit-Suspension und anschließender Wärmebehandlung entwickelt wurde. Zur Bestimmung der Oberflächentemperatur wurde die genutzte IR-Kamera kalibriert, wobei der isolierende Effekt des YSZ berücksichtigt werden musste. Eine Überprüfung der Kalibrierung mit einer zweiten, unabhängigen Methode zeigte im Rahmen der abgeschätzten Unsicherheiten eine gute Übereinstimmung. Der Temperaturgradient in der Probe kann mit einer aktiven Druckluftkühlung in einem gewissen Rahmen kontrolliert werden. Eine zu starke Kühlleistung bewirkt aber Störungen, die das Rauschen in den Schallsignalen stark erhöhen. Da durch den Laser nur die Probenoberfläche erwärmt wird und es zu keiner sekundären Erwärmung der Umgebung kommt, kann aber auch ohne Kühlung ein Temperaturgradient in der Dämmschicht von etwa 100 °C bis 250 °C erreicht werden.
Zur Auswertungen der anfallenden Daten der Temperaturmessung, der IR-Kamera und der Schallemission wurden Routinen im Programm Mathematica entwickelt. Die Routinen ermöglichen eine Analyse der Temperaturen auf der Probenober- und -unterseite und des Gradienten in der Probe, sowie die zeitliche Entwicklung dieser Werte. Es werden verschiedene Parameter der Schallemissionssignale und die Quelle der Signale durch Zonenortung bestimmt. Die Daten der IR-Kamera können mit Hilfe thermografischer Methoden umfassend analysiert werden. Der Export der wichtigsten Daten in Historien-Dateien für jede Probe ermöglicht zudem die Kombination der Ergebnisse zur weiteren Analyse der Schädigungsentstehung und -entwicklung. Die Temperaturmessungen zeigen bei gleichen Parametern eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der thermischen Belastungen auf der Probenober- und -unterseite durch den Laser und die entwickelte Lasertrajektorie gewährleistet eine weitgehend homogene Erwärmung der Probe. Unter bestimmten Voraussetzungen lassen sich

Schädigungen der Probe durch Delamination an Veränderungen der Temperaturen und des Gradienten in der Probe erkennen. Für eine Detektion von Delaminationen auf der gesamten Probe zeigte sich die Thermografie als sehr gut geeignet. Vor den zyklischen Versuchen konnte die Impulsthermografie zur Beurteilung der Proben herangezogen werden. Für eine Beurteilung von Schädigungen nach Beginn der zyklischen Experimente liefern die in-situ Daten die besten Ergebnisse. Die Daten der Schallemission zeigen, dass Schädigungen schon ab den ersten Zyklen zu beobachten sind. Eine punktgenaue Ortung der Schädigungen durch die Schallsignale stellte sich wegen der geringen Dimension der Proben und der vorhandenen Hardware als schwierig heraus und die Genauigkeit zeigte eine starke Abhängigkeit von der Qualität der Signale. Nach Auswertung der Ergebnisse scheint eine Zonenortung für die Ortung der Schallquelle ausreichend zu sein. Eine Kombination der reduzierten Zonenortung mit den Ergebnissen der kumulierten Energie der Schallsignale und den thermografischen Bildern ergab eine sehr gute Möglichkeit zur Darstellungen und Beobachtung von Schädigungen und deren Entwicklung.
In Querschliffen konnte das Wachstum einer TGO-Schicht nachgewiesen werden, die hauptsächlich aus Aluminiumoxid besteht. Vereinzelt wurden Bereiche gefunden, in denen auch andere Oxide vorhanden zu sein scheinen. Der Großteil des Wachstums der TGO-Schicht findet schon während der Auslagerung vor den zyklischen Experimenten statt. Eine Quantifizierung der Anteile gestaltet sich aber wegen der großen Unsicherheit bei der Messung der Schichtdicke als schwierig.
Ein Vergleich von Schliffen und thermografischen Aufnahmen zeigte, dass die radiale Grenze von durchgehenden Delaminationsrissen in den Thermogrammen sehr genau bestimmt werden kann.
Die Querschliffe zeigten die Bildung von Delaminationen in der Dämmschicht in der Nähe der Haftschicht-Dämmschicht-Grenzschicht. Die Beobachtung des „Weißen Versagens“ und die Lage der Delaminationsrisse ließ mit den Angaben aus [Eva01] und [Tru08] den Schluss zu, dass sich mit der erweiterten Thermoschockanlage Experimente realisieren lassen, die mit einem Einsatzszenario vergleichbar sind, bei dem die Proben einer hohen zyklischen Belastung ausgesetzt sind. Hierbei spielt die Rauigkeit des Dämmschicht-TGO-Haftschicht-Bereichs und deren Veränderung durch Verformung bei thermozyklischer Belastung eine große Rolle beim Versagen der Schutzschichten. Während der thermozyklischen Belastungen erhöht sich die Rauigkeit des Grenzschichtbereichs und es bilden sich durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Schichten hohe Spannungen an lokalen Rauigkeitsextrema. An diesen Stellen bilden sich die Risse, die für das Versagen der Schutzschichten verantwortlich sind. Wegen der geringen Zyklenzahl bis zum Versagen der untersuchten Proben besteht aber die Möglichkeit, dass bei den durchgeführten Experimenten die Verformung durch die zyklische Beanspruchung noch nicht weit fortgeschritten ist und die Delaminationsrisse eher durch den Beitrag des lokalen Thermoschocks verursacht werden. Die sich dabei einstellenden Spannungen können an den Rauigkeitsextrema des Grenzschichtbereichs zu komplizierten Spannungsfeldern führen, die für die Bildung von Delaminationsrissen und das Versagen der Schutzschicht verantwortlich sind.

Mit Abschluss der Arbeit sind die Voraussetzungen geschaffen worden, mit der Thermoschockanlage komplexe Untersuchungen an thermischen Schutzschichten durchzuführen, mit denen die Versagensmechanismen untersucht werden können. Durch die Erwärmung mit einem Laser wird dabei eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der thermischen Belastungen erreicht, die mit Thermoelementen und einer IR-Kamera gemessen werden. Die durchgeführten Erweiterungen der Anlage erlauben eine umfassende Aufzeichnung von Schädigungen in der Probe. Dazu gehört der Einsatz von vier Schallsensoren, die nach der Erweiterung der Anlage eine örtliche Zuordnung der Schallquellen ermöglichen. Die Daten der IR-Kamera ergänzen neben der orts- und zeitaufgelösten Messung des Temperaturfeldes auf der Probenoberseite die Schadensdetektion durch Methoden der aktiven Thermografie. Durch Kombination der Ergebnisse aus Thermografie, Schallemission und Tempe-

raturmessungen sind nun mit der erweiterten Anlage zyklische Prüfungen von Proben möglich, bei denen die Entstehung und Entwicklung von Schädigungen umfassend erfasst werden können. Die erweiterte Thermoschockanlage stellt damit eine Ergänzung zu den bestehenden Möglichkeiten zur Untersuchung von thermischen Schutzschichten dar.
Durch die Erwärmung mit einem begrenzten Laserspot sind die Proben neben einer zyklischen thermischen Belastung auch einer thermoschockähnlichen Belastungen ausgesetzt. Die hierfür verantwortliche Temperaturüberhöhung von etwa 300 °C bis 400 °C am Ort des Laserspots und die lokalen Temperaturschwankungen auf der Probenoberfläche begrenzen aber die nutzbare Leistung und damit die erreichbare Temperatur auf der Probenoberseite. Welchen Einfluss die Komponente des Thermoschocks auf die Versuchsergebnisse hat, lässt sich auf Basis der bisher vorliegenden Daten noch nicht sagen. Durch eine Vergrößerung des Laserspotdurchmessers auf etwa 4,8 mm kann die Temperaturüberhöhung reduziert und damit die nutzbare Leistung und erreichbare Temperatur erhöht werden. Ebenso sinken die Ausmaße der lokalen Temperaturschwankungen.

Das Potential der verbesserten Thermoschockanlage als neues Instrument zur Untersuchung von thermischen Schutzschichten ist aber noch nicht voll ausgeschöpft. Es gibt noch einige Aspekte der Experimente, die verbessert werden können oder die einer näheren Untersuchung bedürfen und im Folgenden kurz angesprochen werden.
In Rahmen weiterführender Arbeiten sollte eine Reihe von Experimenten mit den gleichen experimentellen Parametern durchgeführt werden. Dadurch kann eine Grundlage für eine Statistik zur Beurteilung einzelner Aspekte der Experimente erlangt werden. Einer dieser Aspekte, der dabei untersucht werden sollte, ist der Einfluss der isothermen Auslagerung zur Stabilisierung der Magnetit-Beschichtung vor den Experimenten auf die Lebensdauer der Schichten. In den ersten Experimenten schienen die Proben, die nur eine kurze Zeit ausgelagert wurden, früher zu versagen, als Proben mit einer längeren Auslagerungszeit. Durch die Auslagerung soll eine homogene Änderung des E-Moduls in der gesamten Probe erreicht werden. Vorstellbar ist, dass sich diese Änderung bei einer kurzen Auslagerungszeit noch nicht genügend vollzogen hat und sich bei den anschließenden Experimenten fortsetzt. Durch lokale Unterschiede in der Temperatur unterscheidet sich auch die Entwicklung des E-Moduls in Stärke und Geschwindigkeit lokal. Die unterschiedlichen E-Moduli können Spannungen und dadurch Schädigungen im Material erzeugen. Bei der Auslagerung für einen längeren Zeitraum hat sich die homogene Änderung des E-Moduls schon so weit vollzogen, dass die lokal unterschiedliche Entwicklung bei den Experimenten nicht mehr so stark ins Gewicht fällt und die so entstehenden Spannungen gering ausfallen. Diese Theorie muss durch weitere Daten unterstützt werden. Bei weiteren Versuchen sollte dieser Punkt untersucht werden, da die Auslagerungszeit damit einen direkten Einfluss auf die Lebensdauer der Proben und die Ergebnisse der Experimente hätte. Dabei sollte auch die Möglichkeit der Auslagerung bei einer niedrigeren Temperatur untersucht werden, um das Wachstum der TGO-Schicht vor den zyklischen Experimenten zu verringern.
Verbessungsmöglichkeiten der Anlage bestehen bei der aktiven Kühlung. Durch eine verbesserte Führung des Luftstroms kann ein gleichmäßigeres radiales Temperaturprofil auf der Unterseite der Probe erreicht werden. Wie in der Arbeit gezeigt wurde, ist die Stärke der Kühlleistung aber beschränkt, da sich ab einer gewissen Stärke die durch den Luftstrom verursachten Störungen negativ auf die Detektion der Schallemission auswirken.
Großes Potential liegt zudem noch in einer besseren Auswertung und Analyse der Schallemissionsdaten. Durch den Einsatz schnellerer Hard- und Software, die für die automatische Ortung von Schallereignissen ausgelegt ist, bestünde die Möglichkeit, die Ortung weiter zu verbessern. Wegen der geringen Probendimensionen ist der Informationsgewinn aber beschränkt, so dass hier der Aufwand für eine Aufrüstung der Anlage gegen die mögliche Verbesserung der Ortung abgewogen werden muss.

Literaturverzeichnis

[Alm93] D. P. Almond und S. K. Lau. *Edge effects and a method of defect sizing for transient thermography*. Applied Physics Letters **62**, 3369 (1993).

[Alm94] D. P. Almond und S. K. Lau. *Defect sizing by transient thermography. I. An analytical treatment*. Journal of Physics D: Applied Physics **27** (5), 1063 (1994).

[Arn04] R. Arndt, B. Hillemeier, C. Maierhofer, C. Rieck, M. Röllig, H. Scheel und A. Walther. *Zerstörungsfreie Ortung von Fehlstellen und Inhomogenitäten in Bauteilen mit der Impuls-Thermografie*. Bautechnik **81** (10), 786 (2004).

[AST03] *Norm: ASTM E 976-00: Standard for Determining the Reproducibility of Acoustic Emission Sensor Response* (2003). Beuth Verlag.

[AST08] *Norm: ASTM C 1198: Standard Test Method for Dynamic Young´s Modulus, Shear Modulus, and Poisson´s Ratio for Advanced Ceramics by Sonic Resonance* (2008). Beuth Verlag.

[Azz04] A. Azzopardi, R. Mévrel, B. Saint-Ramond, E. Olson und K. Stiller. *Influence of aging on structure and thermal conductivity of Y-PSZ and Y-FSZ EB-PVD coatings*. Surface and Coatings Technology **177-178**, 131 (2004).

[Bal03] J. D. Ballard, J. Davenport, C. Lewis, W. Nelson, R. H. Doremus und L. S. Schadler. *Phase Stability of Thermal Barrier Coatings Made from 8 wt.% Yttria Stablizied Zirconia: A Technical Note*. Journal of Thermal Spray Technology **12** (1), 34 (2003).

[Bas99] D. Basu, C. Funke und R. W. Steinbrech. *Effects of heat treatment on elastic properties of separated thermal barrier coatings*. Journal of Materials Research **14** (12), 4643 (1999).

[Bec08] T. Beck, R. Herzog, O. Trunova, M. Offermann, R. W. Steinbrech und L. Singheiser. *Damage mechanisms and lifetime behavior of plasma sprayed thermal barrier coating systems for gas turbines-Part II: Modeling*. Surface and Coatings Technology **202**, 5901 (2008).

[Bec10] T. Beck, M. Biatas, P. Bednarz, L. Singheiser, K. Bobzin, N. Bagcivan, D. Parkot, T. Kashko, J. Petrovic, B. Hallstedt, S. Nemna und J. M. Schneider. *Modelling of Coating Process, Phase Changes, and Damage of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings on Ni-Base Superalloys*. Advanced Engineering Materials **12** (3), 110 (2010).

[Beg01] M. Beghini, G. Benamati, L. Bertini und F. Frendo. *Measurement of Coatings' Elastic Properties by Mechanical Methods: Part 2. Application to Thermal Barrier Coatings*. Experimental Mechanics **41** (4), 305 (2001).

[Ber83] C. C. Berndt und H. Herman. *Failure during thermal cycling of plasma-sprayed thermal barrier coatings*. Thin Solid Films **108**, 427 (1983).

[Ber84] C. C. Berndt und R. A. Miller. *Failure analysis of plasma-sprayed thermal barrier coatings*. Thin Solid Films **119**, 173 (1984).

[Ber10] C. Berger, M. Schütze, W. Stamm und A. Scholz. *Untersuchung der Rissausbreitung in Wärmedämmschichtsystemen unter thermomechanischer Beanspruchung*, Band R552

der *Informationstag Turbomaschinen, Herbsttagung 2010* (Institut für Werkstoffkunde TU Darmstadt, Bamberg, 2010).

[Boc97] A. R. Boccaccini und Z. Fan. *A New Approch for the Young´s Modulus-Porosity Correlation of Cermaic Materials*. Ceramics International **23**, 239 (1997).

[Bos97] S. Bose und J. DeMasi-Marcin. *Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney*. Journal of Thermal Spray Technology **6** (1), 99 (1997).

[Brä04] W. J. G. Bräunling. *Flugzeugtriebwerke* (Springer, Berlin, 2004), 2 Auflage.

[Bra91] J. R. Brandon und R. Taylor. *Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings part I. Zirconia-yttria alloys*. Surface and Coatings Technology **46** (1), 75 (1991). Doi: DOI: 10.1016/0257-8972(91)90151-L.

[Bri89] W. J. Brindley und R. A. Miller. *TBCs for better engine efficiency*. Advanced Materials and Processes **8** (29) (1989).

[Bri04] K. Brinkiene und R. Kezelis. *Correlations between processing parameters and microstructure for YSZ films produced by plasma spray technique*. Journal of the European Ceramic Society **24** (6), 1095 (2004). Doi: 10.1016/S0955-2219(03)00389-3.

[Buc02] R. Bucher und D. Misra. *A Synthesizable VHDL Model of the Exact Solution for Three-dimensional Hyperbolic Positioning System*. VLSI Design **15** (2), 507 (2002).

[Bus92] G. Busse, D. Wu und W. Karpen. *Thermal wave imaging with phase sensitive modulated thermography*. Journal of Applied Physics **71** (8), 3962 (1992).

[Bus10] E. P. Busso, H. E. Evans, Z. Q. Qian und M. P. Taylor. *Effects of breakaway oxidation on local stresses in thermal barrier coatings*. Acta Materialia **58**, 1242 (2010).

[Cam08] L. d. Campo, R. B. Perez-Saez und M. J. Telloq. *Iron oxidation kinetics study by using infrared spectral emissivity measurements below 570 °C*. Corrosion Science **50**, 194 (2008).

[Cao04] X. Q. Cao, R. Vassen und D. Stoever. *Ceramic materials for thermal barrier coatings*. Journal of the European Ceramic Society **24**, 1 (2004).

[Cap63] J. A. Cape und G. W. Lehman. *Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity*. Journal of Applied Physics **34** (7), 1909 (1963).

[Cer02] F. Cernuschi, L. Lorenzoni, P. Bianchi und A. Figari. *The effects of sample surface treatments on laser flash thermal diffusivity measurements*. Infrared Physics and Technology **43**, 133 (2002).

[Cer05] F. Cernuschi, L. Lorenzoni, S. Ahmaniemi, P. Vuoristo und T. Mäntylä. *Studies of the sintering kintetics of thick thermal barrier coatings by thermal diffusivity measurements*. Journal of the European Ceramic Society **25**, 393 (2005).

[Cer11] F. Cernuschi, S. Capelli, P. Bison, S. Marinetti, L. Lorenzoni, E. Campagnoli und C. Giolli. *Non-destructive thermographic monitoring of crack evolution of thermal barrier coating coupons during cyclic oxidation aging*. Acta Materialia **59** (16), 6351 (2011). Doi: 10.1016/j.actamat.2011.06.045.

[Che11] Z. B. Chen, Z. G. Wang und S. J. Zhu. *Thermomechanical fatigue behavior of an air plasma sprayed thermal barrier coating system*. Materials Science and Engineering: A **528** (29-30), 8396 (2011). Doi: 10.1016/j.msea.2011.08.031.

[Cla03] D. R. Clarke und C. G. Levi. *Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings*. Annual Review of Materials Research **33**, 383 (2003).

[Con11] *Datenblatt Aluminiumoxid-Keramik Typ C799* (2011). Hersteller Website, www.conatex.de.

[Cre67] L. Cremer und M. Heckl. *Körperschall* (Springer Verlag, Berlin, 1967).

[Cru97] T. A. Cruse, B. P. Johnsen und A. Nagy. *Mechanical Properties Testing and Results for Thermal Barrier Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology **6** (1), 57 (1997).

[DG10] G. Di Girolamo, C. Blasi, L. Pagnotta und M. Schioppa. *Phase evolution and thermophysical properties of plasma sprayed thick zirconia coatings after annealing*. Ceramics International **36** (8), 2273 (2010). Doi: DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.07.035.

[DIN58] *Norm: DIN 51 913: Bestimmung der Dichte mit dem Gas-Vergleichspkynometer unter Verwendung von Helium als Messgas* (1958). Beuth Verlag.

[DIN93] *Norm: DIN 66 133: Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion* (1993). Beuth Verlag.

[DIN94] *Norm: DIN EN 60584-2: Thermopaare - Teil 2: Grenzabweichungen der Thermospannungen, Deutsche Fassung* (1994). Beuth Verlag.

[DIN09] *Norm: DIN EN 1330-9: Zerstörungsfreie Prüfung - Terminologie - Teil 9: Begriffe der Schallemissionsprüfung; Dreisprachige Fassung* (2009). Beuth Verlag.

[Dun96] H. L. Dunegan. *The Use Of Plate Wave Analysis In Acoustic Emission Testing To Detect And Measure Crack Growth In Noisy Environmentes*. In: *Structural Materials Technology NDE* (San Diego, CA, 1996).

[Dun02] H. L. Dunegan. *Using the SH225-M as a shear wave pulser*. Technischer Bericht, The Deci Report (2002). Http://www.deci.com/decireport7.02.pdf.

[Eld02] J. I. Eldridge, C. M. Spuckler, K. W. Street und J. R. Markham. *Infrared Radiative Properties of Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings*. In: *26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 417–430 (John Wiley & Sons, Inc., 2002). 10.1002/9780470294758.ch47.

[Ess04] J. Esslinger, J. Gabel und W. Smarsly. *Zukünftige Anforderungen an Hochtemperaturwerkstoffe im Flugturbinenbau*. In: *27. Vortragsveranstaltung der Arbeitsgemeinschaft für warmfeste Stähle und der Arbeitsgemeinschaft für Hochtemperaturwerkstoffe* (Stahl-Zentrum Düsseldorf, 2004).

[Eva01] A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier und F. S. Pettit. *Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings*. Progress in Materials Science **46**, 505 (2001).

[Fan90] B. Fang. *Simple solutions for hyperbolic and related position fixes*. Aerospace and Electronic Systems **26** (5), 748 (1990).

[Fau01] P. Fauchais, A. Vardelle und B. Dussoubs. *Quo Vadis Thermal Spraying?*. Journal of Thermal Spray Technology **10** (1), 44 (2001).

[Fau04] P. Fauchais. *Understanding plasma spraying*. Journal of Physics D: Applied Physics **37** (9), R86 (2004).

[Fli05] *ThermaCam™ S65 Technische Daten* (2005). FLIR SYSTEMS GMBH.

[Gad06] S. Gadag und G. Subbarayan. *Thermo-elastic properties of dense YSZ and porous Ni-ZrO_2 monolithic and isotropic materials*. Journal of Materials Science **41**, 1221 (2006).

[Gar72] R. C. Garvie und P. S. Nicholson. *Phase Analysis in Zirconia Systems*. Journal of the American Ceramic Society **55** (6), 303 (1972).

[Gol09] I. O. Golosnoy, A. Cipitria und T. W. Clyne. *Heat Transfer Through Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings in Gas Turbines: A Review of Recent Work*. Journal of Thermal Spray Technology **18** (5-6), 809 (2009).

[Gor90] M. R. Gorman und W. H. Prosser. *AE Source Orientation by Plate Wave Analysis*. Journal of Acoustic Emission **9** (4), 283 (1990).

[Gre07] G. Gregori, L. Li, J. A. Nychka und D. R. Clarke. *Vibration damping of superalloys and thermal barrier coatings at high-temperatues*. Materials Science and Engineering A **466**, 256 (2007).

[Guo04] S. Guo und Y. Kagawa. *Young´s moduli of zirconia top-coat and thermally grown oxide in a plasma-sprayed thermal barrier coating system*. Scripta Materialia **50**, 1401 (2004).

[Hak04] H. Haken und H. Wolf. *Atom- und Quantenphysik* (Springer Verlag, 2004), 8. Auflage.

[Has00] D. D. Hass. *Directed Vapor Deposition of Thermal Barrier Coatings*. Dissertation, University of Virginia (2000).

[Hay05] H. Hayashi, T. Saitoua, N. Maruyamaa, H. Inabaa, K. Kawamurab und M. Mori. *Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents*. Solid State Ionics **176**, 613 (2005).

[He00] M. Y. He, A. G. Evans und J. W. Hutchinson. *The ratcheting of compressed thermally grown thin films on ductile substrates*. Acta Materialia **48** (10), 2593 (2000). Doi: 10.1016/S1359-6454(00)00053-7.

[Hin82] H. Hindam und D. P. Whittle. *Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys*. Oxidation of Metals **18** (5), 245 (1982).

[Ho93] K. Ho und Y. Chan. *Solutions and Performance Analysis of Geolocation by TDOA*. IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Sytems **29** (4), 1311 (1993).

[Hor08] E. Hornbogen, G. Eggeler und E. Werner. *Werkstoffe - Aufbau und Eigenschaften* (Springer, 2008), 9 Auflage.

[Hun09] Y. Y. Hung, Y. S. Chen, S. P. Ng, L. Liu, Y. H. Huang, B. L. Luk, R. W. L. Ip, C. M. L. Wu und P. S. Chung. *Review and comparison of shearography and active thermography for nondestructive evaluation*. Materials Science and Engineering R **64**, 73 (2009).

[ICD11] *International Centre for Diffraction Data* (2011). Website www.icdd.com.

[Ila99] J. Ilavsky, G. G. Long, A. J. Allen und C. C. Berndt. *Evolution of the void structure in plasma-sprayed YSZ deposits during heating*. Materials Science and Engineering A **272**, 215 (1999).

[Ing86] R. P. Ingel und D. Lewis. *Lattice Parameters and Density for Y_2O_3-Stabilized ZrO_2*. Journal of the American Ceramic Society **69** (4), 325 (1986).

[Kap09] V. Kappatos und E. Dermatas. *Neural localization of acoustic emission sources in ship hulls*. Journal of Materials Science Technology **14**, 248 (2009).

[Kho00] K. A. Khor und Y. W. Gu. *Effects of residual stress on the performance of plasma sprayed functionally graded ZrO2/NiCoCrAlY coatings*. Materials Science and Engineering: A **277** (1-2), 64 (2000). Doi: 10.1016/S0921-5093(99)00565-1.

[Kon89] K. J. Konsztowicz und D. Fontaine. *Acoustic Emission from Crack Growth in an Advanced Zirconia Refractory under Thermal Shock*. Journal of Nondestructive Evaluation **8** (1), 1 (1989).

[Kor11] *Materialeigenschaften Zinkselenid (ZnSe)* (2011). Korth Kristalle GmbH, www.korth.de.

[Krä06] S. Krämer, J. Yang, C. G. Levi und C. A. Johnson. *Thermochemical Interaction of Thermal Barrier Coatings with Molten CaO-MgO-Al2O3-SiO2 (CMAS) Deposits*.

Journal of the American Ceramic Society **89** (10), 3167 (2006). 10.1111/j.1551-2916.2006.01209.x.

[Kri09] R. Krishnamurthy und D. J. Srolovitz. *Sintering and microstructure evolution in columnar thermal barrier coatings*. Acta Materialia **57**, 1035 (2009).

[Kuc00] A. Kucuk, C. C. Berndt, U. Senturk und R. S. Lima. *Influence of plasma spray parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings. II: Acoustic emission response*. Materials Science and Engineering A **284**, 41 (2000).

[Kuc01a] H. Kuchling. *Taschenbuch der Physik* (Fachbuchverlag Leipzig, 2001), 17. Auflage.

[Kuc01b] A. Kucuk, R. S. Lima und C. C. Berndt. *Influence of Plasma Spray Parameters on Formation and Morphology of ZrO_2-8 wt% Y_2O_3 Deposits*. Journal of the American Ceramic Society **84** (4), 693 (2001). 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00728.x.

[Kuc01c] A. Kucuk, R. S. Lima und C. C. Berndt. *Influence of Plasma Spray Parameters on In-Flight Characteristics of ZrO_2-8 wt% Y_2O_3 Ceramic Particles*. Journal of the American Ceramic Society **84** (4), 685 (2001). 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00727.x.

[Lan01] P. A. Langjahr, R. Oberacker und M. J. Hoffmann. *Langzeitverhalten und Einsatzgrenzen von plasmagespritzten CeO_2- und Y_2O_3-stabilisierten ZrO_2-Wärmedämmschichten*. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik **32**, 665 (2001).

[Lau05] K.-H. Lautenschläger, W. Schröter und A. Wanninger. *Taschenbuch der Chemie* (Harri Deutsch, 2005), 20. Auflage.

[Lec09] C. Lechner und J. Seume. *Stationäre Gasturbinen* (Springer, Berlin, 2009).

[Lee89] E. Y. Lee, R. R. Biederman und R. D. Sisson Jr. *Diffusional interactions and reactions between a partially stabilized zirconia thermal barrier coating and the NiCrAlY bond coat*. Materials Science and Engineering: A **120-121** (Part 2), 467 (1989). Doi: 10.1016/0921-5093(89)90803-4.

[Lee00] C. H. Lee, H. K. Kim, H. S. Choi und H. S. Ahn. *Phase transformation and bond coat oxidation behavior of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coating*. Surface and Coatings Technology **124** (1), 1 (2000). Doi: 10.1016/S0257-8972(99)00517-4.

[Lei99] S.-H. Leigh und C. C. Berndt. *Modelling of elastic constants of plasma spray deposits with ellipsoid-shaped voids*. Acta Materialia **47** (5), 1575 (1999).

[Lev96] M. Levit, I. Grimberg und B. Z. Weiss. *Residual stresses in ceramic plasma-sprayed thermal barrier coatings: measurement and calculation*. Materials Science and Engineering A **206** (1), 30 (1996). Doi: 10.1016/0921-5093(95)09980-8.

[Lev11] C. G. Levi, J. A. Krogstad, E. Zaleski, R. Jackson, R. Leckie und J. V. Sluytman. *Beyond 7YSZ: The Challenge of Higher Temperature TBCs*. In: *Euromat 2011* (Montpellier, Frankreich, 2011). B22-O-2-5.

[Ley00] C. Leyens, I. G. Wright und B. A. Pint. *Hot Corrosion of an EB-PVD Thermal-Barrier Coating System at 950°C*. Oxidation of Metals **54** (5), 401 (2000).

[Lim07] A. M. Limarga, T. L. Duong, G. Gregori und D. R. Clarke. *High-temperature vibration damping of thermal barrier coatings materials*. Surface and Coatings Technology **202**, 693 (2007).

[Lug04] V. Lughi, V. K. Tolpygo und D. R. Clarke. *Microstructural aspects of the sintering of thermal barrier coatings*. Materials Science and Engineering A **368**, 212 (2004).

[Ma01a] X. Q. Ma, S. Cho und M. Takemoto. *Acoustic emission source analysis of plasma sprayed thermal barrier coatings during four-point bend tests*. Surface and Coatings Technology **139**, 55 (2001).

[Ma01b] X. Q. Ma und M. Takemoto. *Quantitative acoustic emission analysis of plasma sprayed thermal barrier coatings subject to thermal shock test*. Materials Science and Engineering A **308**, 101 (2001).

[Mai94] A. K. Maitra und K. K. Phani. *Ultrasonic evaluation of elastic parameters of sintered powder compacts*. Journal of Materials Science **29**, 4415 (1994).

[Mal96] X. Maldague und S. Marinetti. *Pulse phase infrared thermography*. Journal of Applied Physics **79** (5), 2694 (1996).

[Mal02] X. Maldague, F. Galmichie und A. Ziadi. *Advances in pulsed phase thermography*. Infrared Physics and Technology **43**, 175 (2002).

[Mar87] A. F. Martin und B.-J. Schniewind. *Technische Wärmelehre* (Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1987), 2 Auflage.

[Mar07] S. Marinetti, D. Robba, F. Cernuschi, P. G. Bison und E. Grinzato. *Thermographic inspection of TBC coated gas turbine blades: Discrimination between coating overthicknesses and adhesion defects*. Infrared Physics and Technology **49**, 281 (2007).

[Mat09] *Wolfram Mathematica, Version 7.0.1.0* (2009). Wolfram Research Inc.

[Mat11] *Wolfram Mathematica, Version 8.0.1.0* (2011). Wolfram Research Inc.

[Met07] *Datenblatt Aluminiumoxidkeramik* (2007). Hersteller Website, www.metoxit.com/deutsch/.

[Met10] *Werkstoffe für das Thermische Spritzen* (2010). Sulzer Metco, Produktkatalog.

[Mil81] R. A. Miller, J. Smialek und R. Garlick. *Phase Stability in Plasma-Sprayed, Partially Stabilized Zirconia-Yttria*. Advances in Ceramics **3** (1981).

[Mil87] R. A. Miller. *Current status of thermal barrier coatings - An overview*. Surface and Coatings Technology **30** (1), 1 (1987). Doi: 10.1016/0257-8972(87)90003-X.

[Mil97] R. A. Miller. *Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines: History and Directions*. Journal of Thermal Spray Technology **6** (1), 35 (1997).

[Mum00] D. R. Mumm und A. G. Evans. *On the role of imperfections in the failure of a thermal barrier coating made by electron beam deposition*. Acta Materialia **48** (8), 1815 (2000). Doi: 10.1016/S1359-6454(99)00473-5.

[Nel97] W. Nelson und R. Orenstein. *TBC experience in land- based gas turbines*. Journal of Thermal Spray Technology **6** (2), 176 (1997).

[Nim09] *Physical Properties of NIMONIC 90* (2009). Hersteller Website www.specialmetals.com.

[Ono04] K. Ono und H. Cho. *Rods and Tubes as AE Waveguides*. Journal of Acoustic Emission **22**, 243 (2004).

[Ori08] *Origin Referenz V8* (2008). OriginLab.

[PAC10] *Acoustic Emission Sensor Catalog* (2010). Physical Acoustic Corporation, www.pacndt.com.

[Pad02] N. P. Padture, M. Gell und E. H. Jordan. *Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Application*. Science **296**, 280 (2002).

[Pan03] R. Panat, S. Zhang und K. J. Hsia. *Bond coat surface rumpling in thermal barrier coatings*. Acta Materialia **51** (1), 239 (2003). Doi: 10.1016/S1359-6454(02)00395-6.

[Par61] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler und G. L. Abbot. *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity*. Journal of Applied Physics **32** (9), 1679 (1961).

[Pau09] S. Paul, A. Cipitria, S. A. Tsipas und T. W. Clyne. *Sintering characteristics of plasma sprayed zirconia coatings containing different stabilisers*. Surface and Coatings Technology **203** (8), 1069 (2009). Doi: DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.09.037.

[Pet01] M. Peters, C. Leyens, U. Schulz und W. A. Kaysser. *EB-PVD Thermal Barrier Coatings for Aeroengines and Gas Turbines*. Advanced Engineering Materials **3** (4), 193 (2001). 10.1002/1527-2648(200104)3:4<193::AID-ADEM193>3.0.CO;2-U.

[Pul10] R. Pulz und B. Rehmer. *Thermal shock behaviour of ceramics under different testing conditions*. Journal of Physics: Conference Series **240** (1), 012162 (2010).

[Pul11] R. Pulz, B. Rehmer und B. Skrotzki. *Pyrometric temperature measurement of ceramic thermal shock samples*. Measurement **44** (1), 259 (2011). Doi: 10.1016/j.measurement.2010.09.050.

[Raf06] A. Raffaitin, F. Crabos, E. Andrieu und D. Monceau. *Advanced burner-rig test for oxidation-corrosion resistance evaluation of MCrAlY/superalloys systems*. Surface and Coatings Technology **201** (7), 3829 (2006). Doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.256.

[Ram90] N. Ramakrishan und V. S. Arunachalam. *Effective elastic moduli of porous solids*. Journal of Materials Science **25**, 3930 (1990).

[Ren07] D. Renusch und M. Schütze. *Measuring and modeling the TBC damage kinetics by using acoustic emission analysis*. Surface and Coatings Technology **202**, 740 (2007).

[Rob03] T. Roberts und M. Talebzadeh. *Acoustic emission monitoring of fatigue crack propagation*. Journal of Constructional Steel Research **53**, 695 (2003).

[Sal06] H. Salmang und H. Scholze. *Keramik* (Springer Berlin, 2006), 7 Auflage.

[Sch98] D. Schwingel, R. Taylor, T. Haubold, J. Wigren und C. Gualco. *Mechanical and thermophysical properties of thick PYSZ thermal barrier coatings: correlation with microstructure and spraying parameters*. Surface and Coatings Technology **108-109**, 99 (1998). Doi: DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00628-8.

[Sch00] N. Schuster und V. G. Kolobrodov. *Infrarotthermographie* (WILEY-VCH, Berlin, 2000), 1. Auflage.

[Sch01] K. W. Schlichting, N. P. Padture und P. Klemens. *Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia*. Journal of Materials Science **36**, 3003 (2001).

[Sch03] M. Schütze, D. Renusch und H. Echsler. *The influence of oxidation on the life time of thermal barrier coatings*. In: *Corrosion 2003* (Houston, 2003).

[Sch04] F. Schubert. *Basic principles of acoustic emission tomography*. Journal of Acoustic Emission **22**, 147 (2004).

[Sch05] B. Schechinger. *Schallemissionsanalyse zur Überwachung der Schädigung von Stahlbeton*. Dissertation, ETH Zürich (2005).

[Sco75] H. G. Scott. *Phase relationship in the zirconia-yttria system*. Journal of Materials Science **10**, 1527 (1975).

[Scr87] C. B. Scruby. *An introduction to acoustic emission*. Journal of Physics E: Scientific Instruments **20** (8), 946 (1987).

[Seo05] S.-H. Seong, S. Hur, J.-S. Kim, J.-T. Kim, W.-M. Park, U.-C. Lee und S.-K. Lee. *Development of diagnosis algorithm for the check valve with spectral estimations and neural network models using acoustic signals*. Annals of Nuclear Energy **32** (5), 479 (2005). Doi: 10.1016/j.anucene.2004.11.011.

[Shi84] M. Shimada, K. Matsushita, S. Kuratani, T. Okamoto, M. Koizumi, K. Tsukuma und T. Tsukidate. *Temperature Dependence of Young´s Modulus and Internal Friction in*

Alumina Silicon Nitride, and Partially Stabilizied Zirconia Ceramic. Communications of the American Ceramic Society C–23 (1984).

[Shi11] M. Shinozaki, K. Roberts, D. Mitch, B. Steve und T. Clyne. *The Effect of CMAS and VA on the Sintering and Spallation Behaviour of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings*. In: *Euromat 2011* (Montpellier, 2011). B22-O-3-2.

[Sie99] B. Siebert, C. Funke, R. Vaen und D. Stöver. *Changes in porosity and Young's Modulus due to sintering of plasma sprayed thermal barrier coatings*. Journal of Materials Processing Technology **92-93**, 217 (1999). [beta] doi: DOI: 10.1016/S0924-0136(99)00243-5.

[Sik04] J. Sikorska und J. Pan. *The effect of waveguide material and shape on AE transmission characteristics*. In: *DGZfP BB 90*, 485–494 (DGZfP, 2004).

[Stö99] D. Stöver und C. Funke. *Directions of the development of thermal barrier caotings in energy applications*. Journal of Materials Processing Technology **92-93**, 195 (1999).

[Stö00] H. Stöcker. *Taschenbuch der Physik* (Harri Deutsch, 2000), 4 Auflage.

[Str85] T. E. Strangman. *Thermal barrier coatings for turbine airfoils*. Thin Solid Films **127** (1-2), 93 (1985). Doi: 10.1016/0040-6090(85)90215-9.

[Tan06] F. Tang und J. M. Schoenung. *Evolution of Young´s modulus of air plasma sprayed yttria-stabilizied zirconia in thermally cycled thermal barrier coatings*. Scripta Materialia **54**, 1587 (2006).

[Tay92] R. Taylor, J. R. Brandon und P. Morrell. *Microstructure, composition and property relationships of plasma-sprayed thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology **50** (2), 141 (1992). Doi: DOI: 10.1016/0257-8972(92)90055-F.

[Tay99] R. E. Taylor, X. Wang und X. Xu. *Thermophysical properties of thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology **120-121**, 89 (1999).

[Tay04] T. A. Taylor und P. N. Walsh. *Thermal expansion of MCrAlY alloys*. Surface and Coatings Technology **177-178**, 24 (2004).

[Tho01] J. A. Thompson und T. W. Clyne. *The effect of heat treatment on the stiffness of zirconia top coats in plasma-sprayed TBCs*. Acta Materialia **49**, 1565 (2001).

[Tip00] P. A. Tipler. *Physik* (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2000), 3 Auflage.

[Tra03] F. Traeger, R. Vaßen, K. H. Rauwald und D. Stöver. *Thermal Cycling Setup for Testing Thermal Barrier Coatings*. Advanced Engineering Materials **5** (6), 429 (2003).

[Tru08] O. Trunova, T. Beck, R. Herzog, R. W. Steinbrech und L. Singheiser. *Damage mechanisms and lifetime behavior of plasma sprayed thermal barrier coating systems for gas turbines-Part I: Experiments*. Surface and Coatings Technology **202**, 5027 (2008).

[Vas00] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu und D. Stöver. *Zirconates as New Materials for Thermall Barrier Coatings*. Journal of the American Ceramic Society **83** (8), 2023 (2000).

[Vas01] R. Vassen, N. Czech, W. Mallener, W. Stamm und D. Stöver. *Influence of impurity content and porosity of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia layers on the sintering behaviour*. Surface and Coatings Technology **141** (2-3), 135 (2001).

[Vas04] R. Vassen. *Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen*, Band 33 (Schriften des Forschungszentrum Jülich, 2004).

[Vas08] R. Vassen, F. Cernuschi, G. Rizzi, A. Scrivani, N. Markoscan, L. Östergren, A. Kloosterman, R. Mevrel, J. Feist und J. Nicholls. *Recent Activities in the Field of Thermal Barrier*

Coatings Including Burner Rig Testing in the European Union. Advanced Engineering Materials **10** (10), 907 (2008).

[Vas10] R. Vassen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack und D. Stöver. *Overview on advanced thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology **205** (4), 938 (2010). Doi: DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.151.

[Voy98] J. Voyer, F. Glitzhofer und M. Boulos. *Study of the Performance of TBC under Thermal Cycling Conditions using an Acoustic Emission Rig*. Journal of Thermal Spray Technology **7** (2), 181 (1998).

[Wak04] T. Wakui, J. Maizbender und R. W. Steinbrech. *Strain Analysis of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings Under Mechanical Stress*. Journal of Thermal Spray Technology **13** (3), 390 (2004).

[Wan01] H. Wang und R. B. Dinwiddie. *Characterization of Thermal Barrier Coatings Using Thermal Methods*. Advanced Engineering Materials **3** (7), 465 (2001).

[Wel86] M. Weller und H. Schubert. *Internal Friction, Dielectric Loss, and Ionic Conductivity of Tetragonal ZrO_2-3%Y_2O_3 (Y-TZP)*. Journal of the American Ceramic Society **69** (7), 573 (1986).

[Wes02] E. Wessel und R. W. Steinbrech. *Crack Propagation in Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings*. Key Engineering Materials **223**, 55 (2002).

[Wev97] M. Wevers. *Listening to the sound of materials: Acoustic emission for the analysis of material behaviour*. NDT & E International **30** (2), 99 (1997). Doi: 10.1016/S0963-8695(96)00051-5.

[Yan08] L. Yang, Y. Zhou, W. Mao und C. Lu. *Real-time acoustic emission testing based on wavelet transform for the failure process of thermal barrier coatings*. Applied Physics Letters **93**, 231906 (2008).

[Zhu98] D. Zhu und R. A. Miller. *Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia- and hafnia-based thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology **108-109**, 114 (1998).

[Zhu00] D. Zhu und R. A. Miller. *Thermal Conductivity and Elastic Modulus Evolution of Thermal Barrier Coatings under High Heat Flux Conditions*. Journal of Thermal Spray Technology **9** (2), 175 (2000).

[Zog09] J.-M. Zogg. *GPS und GNSS: Grundlagen der Ortung und Navigation mit Satelliten* (U-Blox Ag, 2009). Ublox Users Guide.

Abkürzungen und Formelzeichen

Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
APS	Atmospheric Plasma Spraying
ASTM	ASTM International, ehemals American Society for Testing and Materials
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
CCD	Charge-coupled Device
CMAS	Calcium-Magnesium-Aluminium-Silikate
CSV	Comma Separated Values
dB_{AE}	Dezibel als Einheit in der Schallemission
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
EB-PVD	Electron Beam-Physical Vapor Deposition
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
engl.	englisch
FFT	Fast Fourier Transformation
FIB	Focused Ion Beam
gew%	Gewichtsprozent
IKTS	Frauenhofer Institute für Keramische Technologien und Systeme
IR	Infrarot
IT	Impulsthermografie
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LPPS	Low Pressure Plasma Spraying
LT	Lock-In Thermografie
MCrAlY	Metall-Chrom-Aluminium-Yttrium
mol%	Molprozent
Nd:YAG-Laser	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
NiAl	Nickel-Aluminium
NiCoCrAlY	Nickel-Cobalt-Chrom-Aluminium-Yttrium
PDF-Nr.	Nummer des zur Phasenidentifikation genutzten Powder Diffraction File
PFO	Programmierbare Fokussieroptik
PPT	Puls-Phasen-Transformation
PSR	Particel Size Ratio
P-V-Diagramm	Druck-Volumen-Diagramm
REM	Rasterelektronenmikroskop
slpm	Standardliter pro Minute
STFT	Short Time Fourier Transformation
t'	stabilisierte, modifizierte tetragonale Phase von Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid

TBC	Thermal Barrier Coating
TGO	Thermally Grown Oxide
TMF	Thermo-mechanical Fatigue
T-S-Diagramm	Temperatur-Entropie-Diagramm
TU	Technische Universität
VPS	Vacuum Plasma Spraying
XRD	X-Ray Diffraction
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
YSZ	Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid

Verwendete Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
α	[K^{-1}]	physikalischer Ausdehnungskoeffizient
α_{tech}	[K^{-1}]	technischer Ausdehnungskoeffizient
β	[°]	Winkel
Δd	[mm]	Abstandsdifferenz
Δf	[Hz]	Frequenzbreite
ΔT	[°C] oder [K]	Temperaturgradient
Δt	[s]	Zeitdifferenz
$\Delta\omega$	[s^{-1}]	Frequenzauflösung
ϵ	[-]	Emissionskoeffizient
η_{gesamt}	[-]	Gesamtwirkungsgrad
η_{th}	[-]	theoretischer Wirkungsgrad
Θ	[°]	Beugungswinkel
κ	[-]	Adiabaten Exponent
λ	[nm]	Welllenlänge
λ	[$W\,m^{-1}\,K^{-1}$]	Wärmeleitfähigkeit
λ_i	[$W\,m^{-1}\,K^{-1}$]	Wärmeleitfähigkeit der Schicht i
μ	[m^{-1}]	Wärmediffusionskoeffizient
ν	[-]	Querkontraktionszahl (Poissonzahl)
ϕ	[°]	Benetzungswinkel der Flüssigkeit
ρ	[$g\,cm^{-3}$]	Dichte
ρ_{He}	[$g\,cm^{-3}$]	Mit Heliumporosimetrie bestimmte Dichte
ρ_{Rein}	[$g\,cm^{-3}$]	Reindichte
σ	[$N\,m^{-1}$]	Oberflächenspannung
σ_{d_0}	[mm]	Unsicherheit von d_0
$\sigma_{\Delta d}$	[mm]	Unsicherheit der Abstandsdifferenz
$\sigma_{\Delta T}$	[K]	Unsicherheit des Temperaturgradienten
σ_{korr}	[K]	Unsicherheit der Temperaturkorrektur
$\sigma_{T_{Mess}}$	[K]	Unsicherheit der gemessenen Temperatur
Φ	[-]	Phase
Φ_{max}	[-]	Maximale Phase
ω	[s^{-1}]	Frequenz
Ω	[sr]	Raumwinkel

A	[-]	Amplitude
A	[V]	Amplitude
A	[m^2]	Fläche
a	[$m^2\,s^{-1}$]	Temperaturleitfähigkeit
a_w	[$J\,kg^{-1}$]	spezifische Arbeit
B	[mm]	Probenbreite
b	[-]	Fit-Parameter
c	[$m\,s^{-1}$]	Schallgeschwindigkeit
c_0	[$m\,s^{-1}$]	Lichtgeschwindigkeit
C_K	[-]	Korrekturfaktor bei E-Modulmessung
c_{long}	[$mm\,\mu s^{-1}$]	Long. Schallgeschwindigkeit im unendlich ausgedehnten Medium
c_p	[$J\,kg^{-1}\,K^{-1}$]	spezifische Wärmekapazität
$c_{PlatteA}$	[$mm\,\mu s^{-1}$]	Long. Schallgeschwindigkeit in einer Platte (antisymmetrische Mode)
$c_{PlatteS}$	[$mm\,\mu s^{-1}$]	Long. Schallgeschwindigkeit in einer Platte (symmetrische Mode)
c_{Stab}	[$mm\,\mu s^{-1}$]	Long. Schallgeschwindigkeit in einem Stab
D	[mm]	Probendicke
D	[N m]	Biegesteifigkeit
d	[nm]	Netzebenenabstand
d_0	[mm]	Abstand von Mitte der Bohrung zur Oberseite der Kalibrierprobe
$d_{Außen}$	[mm]	Kreisabstand im äußeren Bereich der Trajektorie
d_i	[m]	Dicke der Schicht i
d_{Innen}	[mm]	Kreisabstand im inneren Bereich der Trajektorie
E	[J]	Energie
E	[GPa]	Elastizitätsmodul
E_0	[GPa]	E-Modul des Bulk-Materials
E_{AE}	[$V^2\,s$]	Energie eines Schallereignisses
f_i	[Hz]	Resonanzfrequenz der i-ten Biegeschwingung
G	[GPa]	Schubmodul
h	[J s]	Plancksche Wirkungsquantum
h	[m]	Plattendicke
h_{TGO}	[cm]	Dicke der TGO-Schicht
I	[-]	Intensität
K	[-]	Abstandswert
k	[$J\,K^{-1}$]	Boltzmann-Konstante
K_{eff}	[$cm^2\,s^{-1}$]	Effektiver Wachstumskoeffizient der TGO-Schicht
L	[mm]	Probenlänge
L_0	[mm]	Probenlänge bei Raumtemperatur
$L_{\Omega,\lambda}$	[$J\,s^{-1}\,m^{-2}\,sr^{-1}$]	spektrale Strahlungsdichte
m	[g]	Masse
n	[-]	Fit-Parameter
P	[MPa]	Druck
P	[%]	Porosität
P	[W]	Strahlungsleistung

P_{atm}	[W]	Strahlungsleistung für Messung eines Schwarzkörpers mit T_{atm}
P_{obj}	[W]	Strahlungsleistung des Objekts
P_{refl}	[W]	Strahlungsleistung für Messung eines Schwarzkörpers mit T_{refl}
P_{total}	[W]	gesamte Strahlungsleistung
Q	[J]	Wärmemenge
$\dot{q}$	[W]	Wärmestrom
Q_{ab}	[J]	abgeführte Wärme
Q_{zu}	[J]	zugeführte Wärme
Q^{-1}	[-]	Dämpfung
R	[m]	Abstand zwischen Schallquelle und zuerst getroffenen Sensor
R	[-]	Particel Size Ratio
$R_{Außen}$	[mm]	Radius der äußeren Trajektoriengrenze
R_{Innen}	[mm]	Radius der inneren Trajektoriengrenze
R_{Spot}	[mm]	Radius der inneren Aussparung der Trajektorie
r	[µm]	Porenduchmesser
S	[$J K^{-1}$]	Entropie
S		Fourietransformierte
s	[%]	Transmission
s_{atm}	[%]	Transmission der Atmosphäre
T	[°C] oder [K]	Temperatur
T_{atm}	[K]	Atmosphärentemperatur
T_{Mess}	[K]	gemessene Temperatur
T_{refl}	[K]	Umgebungstemperatur
t	[s]	Zeit
t_b	[s]	Beobachtungszeit
t_E	[s]	Endzeitpunkt eines Schallereignisses
t_{int}	[s]	Integrationszeit
t_T	[s]	Startzeitpunkt eines Schallereignisses / Triggerzeitpunkt
U_{vv}	[µV]	Spannung vor Vorverstärker
V	[m^3]	Volumen
W	[J]	geleistete Arbeit
w		Fensterfunktion
x	[m]	Koordinate
X_m	[-]	Anteil an monokliner Phase
y	[m]	Koordinate
z	[m]	Defektabstand von Oberfläche

Abbildungsverzeichnis

1.1 *P-V-Diagramm (a) und T-S-Diagramm (b) eines idealen Joule-Prozesses: 1-2: isentrope Kompression, 2-3: isobare Wärmezufuhr, 3-4: isentrope Expansion, 4-1: isobarer Wärmeentzug. Die vom Weg 1-2-3-4 eingeschlossene Fläche W ist die vom Prozess geleistete Arbeit. Nach [Mar87] und [Lec09].* 2

1.2 *Schematische Darstellung des Abfalls der Temperatur in einem Bauteil mit thermischer Schutzschicht und der durch die Schutzschicht erreichte Temperaturreduzierung ΔT_{TBC}. Nach [Pad02] und [Stö99].* 3

1.3 *Zeitliche Entwicklung der Turbineneintrittstemperatur durch die technischen Fortschritte bei der Werkstoffentwicklung, den Herstellungsmethoden und Kühltechniken. Nach [Cla03] und [Brä04].* 4

2.1 *Schematische Darstellung der unterschiedlichen Mikrostrukturen bei Verwendung des Elektronenstrahl-PVD-Verfahrens (EB-PVD) (a) und Plasmaspritzverfahren (b) [Has00].* 7

2.2 *Schematische Darstellung des Plasmaspritz-Verfahrens [Bec10].* 8

2.3 *Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts durch eine Probe mit thermischer Schutzschicht mit Bezeichnungen der einzelnen Schichten.* 9

2.4 *Phasendiagramm von Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid nach [Sco75].* 12

2.5 *a) Foto eines Burner-Rig-Aufbaus zum zyklischen Test von thermischen Schutzschichten. b) Temperaturprofil an Oberfläche und Grenzschicht zwischen Dämmschicht und Haftschicht [Vas08, Tra03].* 14

2.6 *Schematische Darstellung eines Schallsignals mit den Parametern, die zur Charakterisierung herangezogen werden.* 22

2.7 *Schematische Darstellung der Ortung durch die Laufwege der Schallwellen mittels Gleichung 2.8.* 24

2.8 *Schematische Darstellung der möglichen Triggerbedingungen: 1.: Beginn des Signalanstiegs. 2.: Überschreiten einer definierten Schwelle.* 25

2.9 *Foto einer Hsu-Nielsen Quelle. Die Mine hat einen Durchmesser von 0,3 mm mit einer Härte von 2H. Das herausstehende Minenstück soll eine Länge von* $(3 \pm 0,5)$ *mm haben [AST03].* 25

3.1 *Aufnahmen eines Focused Ion Beam-Schnitts von YSZ-Proben; unbehandelt (a) und nach einer Auslagerung für 48 h bei 1200 °C (b).* 34

3.2 *Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Querschliffen von YSZ-Proben bei verschiedenen Vergrößerungen; unbehandelt (links) und nach einer Auslagerung für 48 h bei 1200 °C (rechts).* 35

3.3 *XRD-Spektrum der unbehandelten Probe mit vergrößertem Ausschnitt des Bereichs, in dem die stärksten Peaks der monoklinen Phase zu finden sind. Die farbigen Linien geben die Position der Peaks und deren relative Größenverhältnisse entsprechend der Referenz [ICD11] an. Von der monoklinen Phase sind nur die Peaks beschriftet, die sich eindeutig aus dem Untergrundrauschen herausheben.* 37
3.4 *Durch Quecksilberporosimetrie bestimmte Porenverteilung.* 39
3.5 *Mit Quecksilberporosimetrie ermittelte kumulative Porenverteilung in den YSZ-Proben* 40
3.6 *Dichte (a) und Porosität (b) der E-Modul-Proben in Abhängigkeit der isothermen Auslagerungszeit. Die Fehlerbalken geben die Messunsicherheit der einzelnen Messungen an.* 41
3.7 *Resonanzspektrum einer Messung bei Raumtemperatur nach einer Auslagerung der Probe für 48 h bei 1200 °C mit gekennzeichneten Resonanzpeaks der hochkant (h_i) und flachkant (f_i) Biegemoden. Im vergrößerten Ausschnitt ist der Bereich des ersten Flachkant-Resonanzpeaks für eine Messung bei Raumtemperatur vor und nach der Auslagerung gezeigt.* 43
3.8 *Temperaturabhängige Messung des E-Moduls.* 44
3.9 *Temperaturabhängige Messung des E-Modul einer Probe vor und nach einer Wärmebehandlung bei 1200 °C für 48 h.* 44
3.10 *Raumtemperatur E-Modul von Proben der 2. Charge nach isothermer Auslagerung. Die Werte für eine Zeit von „-2 h“ gibt den E-Modul der unbehandelten Proben an. Die Werte bei „0 h“ wurden nach einer Wärmebehandlung bei 300 °C für eine Stunde gemessen.* 45
3.11 *a) Gemessene Längenänderung. b) Errechneter technischer Ausdehnungskoeffizient α_{tech} bezogen auf 30 °C.* 48
3.12 *Aufheizkurven (a) und Abkühlkurven (b) der ersten Differenz-Thermoanalyse-Messung.* 49
3.13 *Messwerte und Regressionskurve mit einem Polynom 4. Grades für die spezifische Wärmekapazität.* 50
3.14 *Messwerte der Temperaturleitfähigkeit (a) und mit Gleichung 3.13 daraus errechnete Werte für die Wärmeleitfähigkeit (b).* 50

4.1 *Foto und schematische Darstellung der Thermoschockanlage mit Bezeichnung der wichtigsten Komponenten: 1: Infrarot-Kamera 2: Laser mit Fokussieroptik 3: CCD-Kamera, 4: Probenhalter, 5: Probenkammer.* 52
4.2 *Foto des neue Probenhalters. 1: Probe, 2: Haltestäbe, 3: Schallsensoren, 4: Sensor-Dummie mit Thermoelement 5: Lüsterklemme zum Anschluss der Thermoelemente, 6: Düse für Luftkühlung.* 54
4.3 *Proben mit unterschiedlichen Beschichtungen zur Erhöhung der Absorption. a) unbehandelt, b) getränkt mit Eisennitrat und nach Wärmebehandlung, c) mit Magnetit-Ethanol-Suspension beschichtet, d) mit Magnetit beschichtete Probe nach Wärmebehandlung, e) mit Magnetit beschichtete Probe nach zyklischen Experimenten.* . . 56
4.4 *Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs einer mit Magnetit-Suspension beschichteten Probe.* 57
4.5 *Darstellung der zur Erwärmung genutzten Trajektorie (a) und des benutzten radialen Leistungsgradienten für eine Maximalleistung von 170 W (b).* 59
4.6 *Radiale Temperaturprofile der gesamten Probe in x-Richtung während der Erwärmung und danach für die unterschiedlichen Spotdurchmesser für eine Probe mit 420 µm Dämmschichtdicke. Die Probenränder sind angedeutet.* 60

4.7 *Schematische Darstellung der Energie-Temperatur-Kurve, die sich aus Gleichung 4.1 und Vertauschen der Koordinatenachsen ergibt.* 61
4.8 *Differenz der in der Bohrung im quasi-stationären Zustand gemessenen Temperatur zur Oberflächentemperatur für einen Abstand von 0,7 mm zur Oberfläche und gewählter Fit zur Temperaturkorrektur.* 62
4.9 *Vergleich der bei der Kalibrierung mit Wärmebildkamera und Thermoelement bestimmten Temperaturen für die von der IR-Kamera detektierten Digit Werte. Die Temperatur des Thermoelements wurde mit der vorgestellten Methode korrigiert und der verwendete Emissionskoeffizient der Wärmebildkamera betrug 0,9.* 65
4.10 *Über einen Bereich von 3×3 mm^2 gemittelte Temperatur in der Mitte der Probenoberfläche für Aufnahmefrequenzen von 53 Hz (a) und 5 Hz (b).* 68
4.11 *Temperatur an der Oberfläche und der Unterseite (a) und sich daraus ergebender Gradient, sowie der durch Kühlung erreichte zusätzliche Temperaturgradient (b) in Abhängigkeit der Duchflussmenge an Kühlluft für eine Probe mit 640 µm dicker Dämmschicht.* 69
4.12 *STFT-Spektren eines Bleistiftminenbruchs für Keramikstab (19,4 cm Länge) (a) und für einen Metallstab (75 cm Länge) (b). Die Musterwiederholungen in den Spektren entstehen durch Reflexionen des Signals im Stab.* 71
4.13 *Beispiele für Ortung von zwei Ereignissen. Links: Signale mit gewählten Ankunftszeiten, bestimmt aus dem Signalanstieg. Rechts: Berechnete Signalursprünge des Koordinatensatz (blau) und deren Mittelwert (rot).* 74
4.14 *Rauschen (a) und dessen Standardabweichung (b) eines Schallsensors für unterschiedliche Kühlleistungen.* 74
4.15 *Bezeichnung der einzelnen Zonen. A: Außen, I: Innen* 76
4.16 *Foto (a) einer Probe mit lokal geschmolzener Beschichtung und Schliff (b) durch eine Probe in diesem Bereich.* 78

5.1 *Erstes Bild der Abkühlphase eines Zyklus mit Darstellung der verschiedenen Auswertebereiche und des Rahmens zur Ermittlung der Probengrenze.* 82
5.2 *Temperaturverlauf in der Probenmitte auf der Ober- und Unterseite während verschiedener Zyklen einer Probe (420 µm Dämmschichtdicke) mit Angabe der über die letzten 25 s der Heizphase gemittelten Temperatur.* 84
5.3 *Probentemperaturen auf Ober- und Unterseite sowie daraus resultierende Gradienten aus deren Daten auf eine lokale und vollständige Delamination der Dämmschicht geschlossen werden kann.* 87
5.4 *Fotos zweier Proben mit unterschiedlichem Ausmaß der Delamination am Rand. Beide Proben haben eine Dämmschichtdicke von 640 µm.* 87
5.5 *Phasenbilder einer Probe mit 420 µm Dämmschichtdicke vor den zyklischen Experimenten. a) unbeschichtet b) unbeschichtet, gemessen mit 180° Rotation c) nach Beschichtung mit Magnetit d) Mit Magnetit beschichtet, nach Wärmebehandlung 1,5 h bei 1200 °C. Die Bereiche A zeigen Kontrastunterschiede durch den Versuchsaufbau und Bereiche B durch mögliche Schädigungen in der Probe.* 88
5.6 *Aus den IR-Daten gewonnene PPT-Bilder: Amplitude (a) und Phase (b) der Aufheizphase; Amplitude (c) und Phase (d) der Abkühlphase. Alle Aufnahmen stammen von der gleichen Probe mit einer Dämmschichtdicke von 640 µm.* 89
5.7 *Aus den IR-Daten gewonnenes PPT-Bild der maximalen Phase der Abkühlphase (a) und Phasenbild der Impulsthermografie (b). Die Aufnahmen stammen von der gleichen Probe wie in Abbildung 5.6 mit einer Dämmschichtdicke von 640 µm.* . . . 90

5.8 *Mit Quasi-Blitz in-situ aufgenommene PPT-Bilder: Amplitude (a), Phase (b) und maximale Phase der Aufheizphase (c) und der Abkühlphase (d-f).* 91
5.9 *Vergleich zwischen Phasebild der Quasi-Blitzanregung (a), maximalem Phasenbild aus in-situ Daten (b) und Phasenbild der Impulsthermografie (c) der gleichen Probe mit einer Dämmschichtdicke von 640 µ. Alle Bilder stammen von der Abkühlphase.* 91
5.10 *Auswahl an Störsignalen die manuell nachgeahmt werden konnten: Bewegung der Probe (a,b), Verrutschen eines Stabes an der Probe (c), Thermisches Signal eines Sensors (d) und wiederkehrendes Störungsmuster (e).* 94
5.11 *Prozentuale Verteilung der Ereignisse für zwei Proben mit einer Dämmschichtdicke von 640 µm. In den Kreisen am Rand stehen die nur nach Quadranten aufgeteilten Werte der Verteilung. In den Zonen stehen die entsprechenden Prozentwerte und dazu mittig der Anteil der Ereignisse, die nur einem Quadranten und keiner Zone zugeordnet werden können.* 95
5.12 *Beispiel für Ereignis- (a) und Energierate (b) einer Probe mit 640 µm dicker Dämmschicht, bezogen auf einen Zyklus.* 97
5.13 *Beispiele für die kumulative Energie gegen Zykluszahl mit Vergrößerung des kleinen Energiebereichs im Ausschnitt. Das „X“ am Ende der Kurven markiert das Versagen einer Probe, d.h. die vollständige Delamination der keramischen Dämmschicht.* . . 98
5.14 *Kumulierte Energie aufgeteilt nach Quadranten mit schematischer Darstellung der Quadranteneinteilung, die Ereignisrate pro Zyklus und die maximalen Phasenbilder der Abkühlphase aus den in-situ Daten mit Angabe der Zyklusnummer. Die Probe hat eine Dämmschichtdicke von 640 µm und trägt in Abbildung 5.13 die Bezeichnung „E“. Für die Experimente wurden die in Tabelle 4.4 aufgeführten Laser- und Kameraparameter genutzt.* 99
5.15 *Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffs einer unbehandelten TBC-Probe nach der Herstellung mit einer Dämmschichtdicke von 640 µm mit Bezeichnung der einzelnen Schichten. Die Pfeile geben die Lage der nicht durchgängigen Schicht aus Aluminiumoxid an, wobei es sich nicht um die TGO-Schicht handelt.* 101
5.16 *Lichtmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen. a) und b) Proben mit 640 µm Dämmschichtdicke mit Delaminationsrissen und Abbruch eines Teilbereichs in b). c) Probe mit 420 µm Dämmschichtdicke mit Rissen, aber ohne erkennbare Delamination. Die Zyklenzahlen der Proben lagen bei 150 (a), 140 (b) und 100 (c).* . . . 102
5.17 *Beispiel eines maximalen Phasenbildes aus der Abkühlphase einer Probe mit 640 µm dicker Dämmschicht mit Verdeutlichung des radialen Grenzbereichs.* 102
5.18 *Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Haftschicht-Dämmschicht-Grenzschicht für verschiedene Auslagerungszeiten: a) unbehandelte Probe, b) 5 h bei 1200 °C, c) 53 h bei 1200 °C.* 104
5.19 *Ergebnisse der Mikrosondenanalyse: Elementverteilungsbilder von a) Nickel, b) Cobalt, c) Chrom, d) Aluminium, e) Sauerstoff, f) Stickstoff, g) Yttrium, h) Zirkon, sowie i) Abbildung mit Sekundärelektronen und j) mit Rückstreuelektronen.* 105
5.20 *Foto vom Rest einer Probe (Substratseite) bei der es zu einer vollständigen Delamination der Dämmschicht kam und das „Weiße Versagen“ sichtbar ist.* 106
5.21 *Querschliffs des Haftschicht-Dämmschicht-Grenzbereichs einer Probe in der Risse im Bereich eines lokalen Rauigkeitsmaximum zu erkennen sind. Abbildung der Sekundärelektronen während einer Mikrosondenanalyse.* 107

Tabellenverzeichnis

3.1 *Sprayparameter für die keramische Dämmschicht und die Haftschicht.* 28
3.2 *Pulverparameter der für Dämmschicht und Haftschicht verwendeten Materialien. Die Eigenschaften des YSZ Pulvers wurden [Met10] entnommen. Die Zusammensetzung des Haftschicht-Pulvers stammt vom Forschungszentrum Jülich.* 28
3.3 *Mit Quecksilber-Porosimetrie-Messungen und aus Masse und Dimensionen von Rechteckproben errechnete Gesamtporositäts- und Dichtewerte.* 38

4.1 *Messunsicherheiten für die Kalibrierung mit der Wärmebildkamera.* 66
4.2 *Messunsicherheiten für die Kalibrierung durch Temperaturkorrektur der Thermoelemente.* 67
4.3 *Mit Gleichungen 4.4, 4.5 und 4.6 berechneten Schallgeschwindigkeiten für ein vergleichbares Substrat, YSZ und die Aluminiumoxidkeramik der Haltestäbe.* 72
4.4 *Typische Versuchsparameter der zyklischen Experimente mit thermischen Schutzschichten und die damit ungefähr erreichten Temperaturen und Gradienten.* 80

5.1 *Nach Gleichung 5.2 berechnete theoretische Dicken der TGO-Schicht für verschiedene Auslagerungszeiten und Zyklenzahlen. Die Schichtdicke durch die thermischen Zyklen stellt eine obere Grenze da.* 104

Danksagung

Diese Arbeit entstand an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung im Rahmen des Projekts *Visualisierung von Transport- und Schädigungsprozessen mittels aktiver Thermografie* (ViTaT) in der Fachgruppe 5.2.
Ein Dank geht daher zuerst an Frau Dr. Birgit Skrotzki für die Möglichkeit der Durchführung der Promotion in ihrer Fachgruppe und meiner Arbeitsgruppenleiterin Frau Dr. Birgit Rehmer für die Betreuung in „alltäglichen“ Dingen, sowie an Prof. Dr. Walter Reimers von der TU-Berlin für die Übernahme der universitären Betreuung meiner Arbeit.
Ein besonderer Dank gilt in dem Zusammenhang den Mitarbeitern im ViTaT-Projekt Christiane Maierhofer, Birgit Rehmer, Ina Stephan, Robert Pulz, Andrea Harrer und Mathias Ziegler für die gemeinsame Arbeit und Diskussion.

Dem Forschungszentrum Jülich in Person von Prof. Dr. Robert Vaßen und seinem Team danke ich für die Herstellung der Proben und die Beantwortung meiner Fragen dazu.

Den Kollegen der Fachgruppe 5.2 danke ich für die positive Arbeitsatmosphäre und Unterstützung und besonders Monika Finn für die Messungen des dynamischen E-Moduls. Vielen Dank an die Kollegen der Abteilung 5.1 Dr. Dirk Bettge, Dr. Sascha Dieter, Theodor Mölders, Gabriele Oder und Romeo Saliwan Neumann für die Hilfe bei der Charakterisierung der Proben.

Ein besonderer Dank gilt Frau Dr. Christiane Maierhofer für Ihre fachliche Meinung zur Thermografie, Herrn Dr. Jürgen Bohse zum Bereich der Schallemission und Frau Dr. Marianne Nofz für die Hilfe bei der Entwicklung der Beschichtungen zur Erhöhung der Absorption.
Dem Sekretariat in Person von Frau Anja Archie für die Hilfe bei den Kämpfen mit der Bürokratie, sowie der Werkstatt, insbesondere Sven Rüster, Kai Kittler und Burkhard Nachtigall, für die Bearbeitung meiner Proben, der Hilfe bei der Planung des neuen Probenhalters und für die Hilfe bei technischen Problemen.
Weiter danke ich allen Kollegen der BAM die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Nicht zuletzt geht ein Dank an meine Eltern, die mich bei meinem Studium immer nach Kräften unterstützt haben, weswegen ich ihnen diese Arbeit widme, insbesondere meiner Mutter, die leider die Fertigstellung meiner Arbeit nicht mehr erleben durfte.