

# Charakterisierung der Porositäts- und Rissdichteentwicklung in Wärmedämmschichten von Gasturbinenschaufeln mittels Synchrotron Refraktions Radiographie

Bernd Randolph MÜLLER<sup>1</sup>, Daniel E. MACK<sup>2</sup>, René LAQUAI<sup>1</sup>, Anderas KUPSCH<sup>1</sup>, Oliver HELLE<sup>2</sup>, Doris SEBOLD<sup>2</sup>, Robert VAßEN<sup>2</sup>, Giovanni BRUNO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

<sup>2</sup> Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich

Kontakt E-Mail: bernd.mueller@bam.de

**Kurzfassung.** Die Degradation von Wärmedämmschichten (thermal barrier coatings - TBCs) in Gasturbinen durch glasartige Calcium-Magnesium-Aluminiumsilikat (CMAS) Ablagerungen aus verschiedenen Quellen ist seit vielen Jahren ein anhaltendes Problem. In dieser Studie wurde mit Hilfe der Synchrotron-Röntgen-Refraktions-Radiographie (SXRR), und vergleichend mit der Elektronenmikroskopie, das Eindringen von CMAS in die poröse Struktur von atmosphärisch plasmagespritzten (APS) TBCs sowie die Bildung und das Wachstum von Rissen unter thermisch zyklischer Belastung untersucht. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Infiltration sowie deren Kinetik im Brenner-Teststand wesentlich vom Benetzungsverhalten des CMAS beeinflusst werden. Trotz des offensichtlichen Angriffs von CMAS auf die Korngrenzen hat die Wechselwirkung von Yttriumdioxid-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) mit intrudiertem CMAS keinen unmittelbaren Einfluss auf die Struktur und Dichte der innen Oberflächen (Risse, Poren). In einem späteren Stadium wird die Bildung von Rissen senkrecht zur äußeren Oberfläche in einer breiteren Zone der TBC-Schicht beobachtet.

Diese Arbeit ist im Original erschienen in [1]

## Einführung

Gasturbinen sind eine wichtige Technologie für die Stromerzeugung und für den Antrieb in der Luftfahrt. Der Gesamtwirkungsgrad einer Gasturbine wird durch das Druckverhältnis der Verdichterstufe und durch die Eintrittstemperatur der Hochdruckturbine bestimmt. Beide wurden in den letzten Jahrzehnten deutlich zu höheren Werten getrieben. Heutzutage werden Turbinen mit Turbineneintrittstemperaturen von bis zu 1700°C betrieben. Das ist anspruchsvoll, denn Grundwerkstoffe wie Superlegierungen auf Nickelbasis oder Keramikmatrix-Verbundwerkstoffe (CMC), die für die Komponenten im Heißeil von Gasturbinen verwendet werden, benötigen bei Betriebstemperaturen von über 1000°C Schutzschichten. Oberhalb dieser Temperaturen kommt es zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften



der Trägermaterialien, und sie sind anfällig für Oxidation oder Zersetzung in der Verbrennungsatmosphäre. Barrierschichtsysteme für Legierungen und Siliziumkarbid-CMCs müssen eine Passivierungsschicht aufweisen, um Oxidation zu verhindern. Bei Superlegierungen ist ein zusätzlicher Hitzeschutz obligatorisch, während bei keramischen CMCs eine Zersetzung des Grundmaterials durch wasserdampfinduzierte Korrosion unterdrückt werden muss. Die äußere Schicht dieser Wärme- und/oder Umweltspererschichtsysteme (T/EBC) besteht in der Regel aus Keramiken wie Silikaten oder Oxiden, die bei diesen Temperaturen eine hohe Stabilität besitzen. Allerdings weisen sie typischerweise eine gewisse Fehlanpassung in der thermischen Ausdehnung im Vergleich zu den Grundmaterialien auf. Da alle Anwendungen in Gasturbinenumgebungen meist den Betrieb unter thermischen Gradienten und thermischen Zyklen beinhalten, sind eine enge Anpassung der thermischen Ausdehnungsfähigkeiten und eine ausreichend hohe Bruchzähigkeit der Beschichtungsmaterialien essentiell, um thermomechanische Belastungen zu bewältigen und die langfristige Stabilität der Mikrostruktur sowie die Integrität des Bauteils zu gewährleisten.

Bei Temperaturen über 1200°C entstehen zusätzliche Stabilitätsprobleme der keramischen Sperrschichten durch Ablagerungen (mit Hauptbestandteilen CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, den sogenannten CMAS), die in diesem Temperaturbereich schmelzen. Die geschmolzenen CMAS-Schlacken beeinflussen die keramischen Beschichtungen im Allgemeinen auf zwei Arten: Erstens infiltriert die Schmelze die offene Porenstruktur der Beschichtungen (kann säulenförmig oder unregelmäßig sein); beim Erstarren bei niedrigeren Temperaturen wird die Struktur steifer. Zweitens kann auch eine chemische Wechselwirkung mit der Schmelze eine erhöhte Sintergeschwindigkeit oder die Bildung einer Reaktionszone bewirken. In jedem Fall bildet sich eine äußere Schicht, die im Vergleich zur ursprünglichen Beschichtung dichter ist und einen größeren E-Modul besitzt. Infolge dieser Änderung der mechanischen Eigenschaften treten beim Zyklus erhöhte Spannungen auf, und die Lokalisierung des Spannungsmaximums ändert sich. Dabei werden die kritischen Dehnungen, das Risswachstum und die sukzessive Delamination der Schichtsysteme durch die Wechselwirkung mit CMAS-Ablagerungen beeinflusst.

Die Auswirkung der mikrostrukturellen Veränderungen auf die mechanischen Eigenschaften und die potenzielle Veränderung des Versagensmechanismus sind unter Temperaturgradientenbedingungen noch komplexer und ausgeprägter. Wie an Ex-Service-Bauteilen zu sehen ist, kann bei Wärmedämmschichten, die einer CMAS-Penetration unter kombinierten zyklischen und Gradientenbedingungen ausgesetzt sind, Bruch in mehreren Abständen zur Oberfläche beobachtet werden [2]. Die Theorie der zugrunde liegenden Bruchmechanik wurde von Hutchinson et al. untersucht [3, 4].

Neuere Studien in gut kontrollierten Brennerexperimenten untermauern das kompetitive Risswachstum in verschiedenen Tiefen und zeigen den Einfluss der Zyklusparameter auf makroskopische (kritische) Versagensarten [5]. Es ist noch nicht klar, zu welchem Zeitpunkt diese Risse auftreten und ob es zu einer Schwächung durch das Eindringen von CMAS an Korngrenzen kommt. Zusätzlich wurde der Einfluss der typischerweise geringen Infiltration in atmosphärisch plasmagespritzten (APS) TBCs und der Effekt der Verdichtung während der beschleunigten Sinterprozesse noch nicht vollständig berücksichtigt.

Ziel dieser Studie ist es, den Zusammenhang zwischen dem Eindringen von CMAS in das Porengefüge von APS-TBCs und der Bildung und dem Wachstum von Rissen unter Temperaturwechselbelastung zu klären. Konkret bedeutet dies: zu quantifizieren, in welchem Ausmaß die poröse Struktur von CMAS infiltriert ist (Anteil, Tiefe), zu differenzieren, welcher Mechanismus die Verdichtung verursacht (Porenfüllung oder Versinterung), zu identifizieren, wann und wo Risse und Delaminationen im Verlauf der kontinuierlichen CMAS-Exposition und -Zyklisierung auftreten. Aus diesem Grund wurde die Gefügeanalyse mittels klassischer Elektronenmikroskopie mit Röntgenrefraktionsstudien gekoppelt.

Röntgenrefraktionstechniken wurden vor einigen Jahrzehnten eingeführt [6] und werden erfolgreich sowohl zur Materialcharakterisierung als auch zur zerstörungsfreien Prüfung eingesetzt [7]. Diese Techniken werden verwendet, um den Betrag der relativen inneren spezifischen Oberfläche (d. h. Oberfläche pro Volumeneinheit, bezogen auf einen Referenzzustand) einer Probe zu erhalten, und sind daher effektiv bei der Untersuchung von Defekten wie Rissen und Poren innerhalb keramischer Bauteile.

Röntgenbrechung tritt immer dann auf, wenn Röntgenstrahlen mit Grenzflächen zwischen Materialien unterschiedlicher Dichte interagieren, wie im Fall von Rissen, Poren und Partikeln in einer Matrix. Dies ist analog zum Verhalten von sichtbarem Licht in transparenten Materialien, wie z. B. Linsen oder Prismen. Die Differenz der Brechungsindizes zwischen den beiden Grenzflächenmaterialien, das sogenannte Brechungsdekrement, bestimmt den Brechungswinkel an der Grenzfläche (Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtung des Primärstrahls und des gebrochenen Strahls). Da das Brechungsdekrement für Röntgenstrahlen in der Größenordnung von  $10^{-5}$  liegt, können röntgenoptische Effekte nur unter sehr kleinen Ablenkwinkeln beobachtet werden, die zwischen einigen Bogensekunden und wenigen Bogenminuten liegen. Röntgenrefraktionsverfahren erkennen Poren und Risse, sobald sie eine Größe oder Öffnung von einigen Röntgenwellenlängen überschreiten. Da die typischen Röntgenwellenlängen etwa 0,1 nm betragen, liegt die kleinste detektierbare Objektgröße im Nanometerbereich. Dies ist nicht zu verwechseln mit der räumlichen Auflösung oder der Größe der Objekte, die abgebildet werden können. Die Ortsauflösung wird durch die Pixelgröße des Detektorsystems begrenzt. Es muss betont werden, dass es aufgrund des unvermeidlichen Hintergrundrauschens unmöglich ist, einen einzelnen Defekt zweifelsfrei zu erkennen. Es ist eine bestimmte Population von Objekten notwendig, um ein integrales Signal oberhalb des Hintergrundrauschens zu erhalten. Daher wird die Röntgenrefraktion primär im Durchstrahlungsmodus mit dünnen Proben (Plättchen) eingesetzt und liefert eine 2,5D-Information über die Mikrostruktur der Probe (2D-Lateralauflösung entsprechend der Anzahl und Größe der Detektorpixel und Signalintegration entlang der Probendicke). Das Ergebnis ist die Detektierung und Abbildung einer Population von Defekten anstelle der Abbildung einzelner Defekte. Diese Analyse kann an Proben von makroskopischer Größe (z. B. einige cm) durchgeführt werden, d. h. das Sichtfeld der Röntgenrefraktionstechniken ist viel größer als das der hochauflösenden Röntgen-Computertomographie und der klassischen Lichtmikroskopie. Darüber hinaus sind Röntgenrefraktionsverfahren sensitiv gegenüber der Defektorientierung, wodurch verschiedene Arten von Defekten identifiziert werden können. Das Refraktionssignal einer isotropen Inhomogenität, wie z. B. sphärische Hohlräume, ist bei jeder Orientierung der Probe vorhanden, während bei Rissen oder länglichen Poren das Signal verschwindet, wenn die Oberflächennormale des Defekts senkrecht zum Streuvektor des Detektionssystems steht. Das Röntgen-Refraktionssignal wurde quantitativ mit mikrostrukturellen Veränderungen korreliert, die mit mikromechanischen Modellen begründbar sind [8, 9].

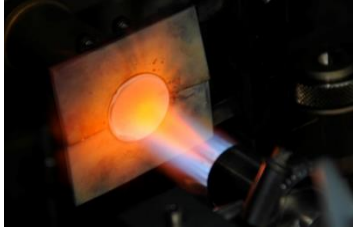
## **1. Experimentelles**

### *1.1 Probenherstellung*

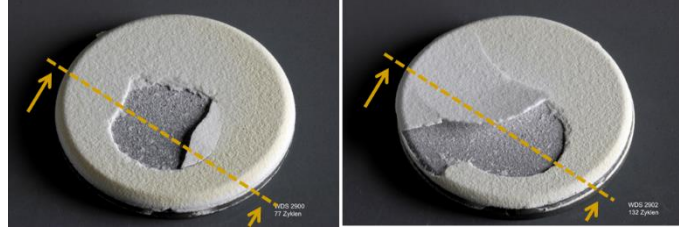
Die Brenntests in dieser Studie wurden an scheibenförmigen Prüflingen (Knopfprobe) durchgeführt. Es wurden IN738-Substrate mit einer Dicke von 3 mm und einem Durchmesser von 30 mm verwendet. Um Spannungen aufgrund von Kanteneffekten zu reduzieren, wurden die oberen Kanten abgerundet. In die Ränder wurde eine Kerbe gefräst, um die Montage zu erleichtern. Zusätzlich wurde in der Mitte der Probe ein Loch mit einem Durchmesser von 1,2 mm gebohrt, in das ein Thermoelement eingesetzt wurde.

Eine dichte MCrAlY-Bondschiicht (Amdry 386) von 150  $\mu\text{m}$  Dicke wurde durch Vakuum-Plasmaspritzen mit einem F4-Plasmapbrenner (alle von Oerlikon Metco, Wholen,

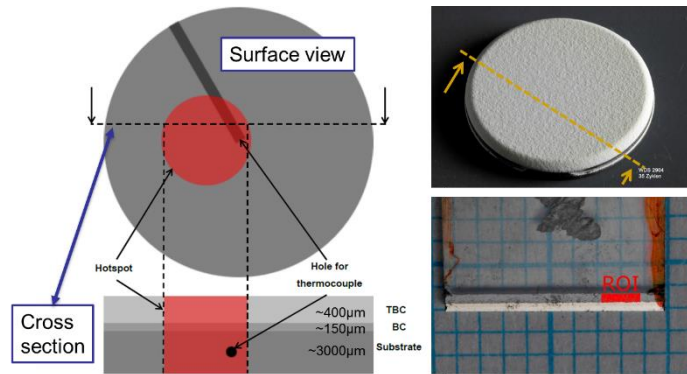
Schweiz) bei 60 mbar Kammerdruck abgeschieden. Nach einer Standard-Diffusionswärmebehandlung wurde eine keramische Deckschicht von 400  $\mu\text{m}$  Dicke aus 8YSZ (YSZ 204 NS) durch atmosphärisches Plasmaspritzen in einer MultiCoat-Anlage mit einer TriplexPro 210 Plasmapistole (alle von Oerlikon Metco, Wholen, Schweiz) aufgebracht. Die Sprühparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Porosität der äquivalenten freistehenden Beschichtungen wurde durch Quecksilberintrusion bestimmt (und betrug  $17 \pm 1 \%$ ).



**Abbildung 1.** Foto einer zu prüfenden Probe in der Brenneranlage mit gleichzeitiger Injektion der CMAS-Lösung. Die orange Färbung zeigt Atomemissionsspektren von gelösten CMAS-Bestandteilen an [10].



**Abbildung 2.** Fotos der bis zum makroskopischen Versagen geprüften Proben im Brennerprüfstand mit gleichzeitiger CMAS-Beschichtung: Probe A bei 77 Zyklen (links), Probe B bei 132 Zyklen (rechts). Die Position, die für das Schneiden und die repräsentative Gefügeanalyse aller Proben verwendet wurde, ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet.



**Abbildung 3.** Skizzen (links) und Fotos (rechts) einer Knopfprobe, wie sie im Brennerprüfstand verwendet wurde, in der Draufsicht (oberer Teil) und im Schnitt (unterer Teil). Die Schnittlinie ist in den Draufsichten gestrichelt markiert und der Bereich der maximalen CMAS-induzierten Degradation ist in den Skizzen durch rote Einfärbung gekennzeichnet. Position und Abmessungen der Probe, die zur Charakterisierung durch Röntgenrefraktion entnommen wurde, sind ebenfalls angegeben (gestrichelte Linien).

**Tabelle 1.** Zusammenfassung der bei der Beschichtungsherstellung verwendeten Verarbeitungsparameter.

Parameter	Bond Coat	Top Coat
Current	640	420 A
Primary Plasma Gas	Ar, 50 NLPM	Ar, 46 NLPM
Secondary Plasma Gas	H <sub>2</sub> , 9 NLPM	He, 4 NLPM
Carrier Gas	Ar, 1.7 NLPM	Ar, 2.0 NLPM
Spray Distance	275	200 mm
Robot Velocity	440 mm/s	500 mm/s

### 1.2 CMAS Exposition

Die für diese Studie verwendeten zyklischen thermischen Gradiententests sind speziell für die Simulation eines CMAS-Angriffs nahe den Motorbetriebsbedingungen ausgelegt. Die Simulation der Gasturbinenumgebung wird erreicht, indem ein mit einem Gemisch aus Sauerstoff und Erdgas betriebener Brenner die Oberfläche der Probe (TBC) aufheizt, während gleichzeitig die CMAS-Lösung axial durch die Brennerdüse injiziert und die Probe von der Rückseite (Substrat) mit Druckluft gekühlt wird (Abbildung 1).

Eine CMAS-Lösung wurde analog zu Literaturangaben [10, 11] unter Verwendung von synthetischem amorphem kolloidalem Siliziumdioxid LUDOX AM 30 Gew.-% hergestellt, und unter Zugabe von Calcium-, Magnesium-, Aluminium-, Natrium-, Kalium- und Eisennitrat (siehe Tabelle 2) in ein H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, St. Louis, MO) suspendiert. Die Lösung der CMAS-Vorläufer wurde mit destilliertem Wasser auf 0,1 Gew.-% verdünnt, um ihre Aggressivität zu mildern, und mit einer konstanten Rate von 1,2 g/min axial in die Verbrennungsflamme geleitet. Während jedes Zyklus wurde die Oberfläche der Probe 5 Minuten lang auf eine stationäre Temperatur von 1250°C aufgeheizt, während die Temperatur des Substrats bei 1050°C gehalten wurde. Während des Aufheizens wurde ständig CMAS aus Vorstufen auf der Probenoberfläche aufgebaut. Nach jeder Aufheizzeit wurde der Brenner aus der vorderen Position entfernt und die Probe wurde mit Druckluft von beiden Seiten auf Raumtemperatur abgekühlt. Weitere Details zum Aufbau sind in [5, 10] zu finden.

**Tabelle 2.** Zusammensetzung der Precursor-Lösung (siehe auch [10]). Die Precursor-Lösung wurde in destilliertem Wasser bis zu einer Gesamtkonzentration von 0,1 Gew.-% verdünnt.

Component	Fraction in mol%
Colloidal silica (SiO <sub>2</sub> )	50
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	38
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	5
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O	4
NaNO <sub>3</sub>	1
KNO <sub>3</sub>	1
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O	1

Da das Ziel dieser Studie darin besteht, die durch CMAS verursachte allmähliche Degradation zu bewerten, wurde ein Prüfplan entwickelt, um Proben mit ausreichend großen Unterschieden in der Degradation, d. h. der Anzahl der erlebten Zyklen, zu erzeugen. Um Proben zu generieren, die so nahe wie möglich am Versagen sind, ohne dass diese versagen, wurden zunächst zwei Proben bis zum Versagen getestet, um einen für die Prüfbedingungen repräsentativen Zeitpunkt des Abplatzens zu bestimmen. Die mittlere Lebensdauer der ausgefallenen Proben (A und B) wurde als Grundlage verwendet, um Zielzahlen für die Prüfung der Proben C bis F bis 1/5, 1/3 und 2/3 der erwarteten Lebensdauer (20 Zyklen, 35 Zyklen bzw. 70 Zyklen) zu definieren. Die Prüfung bis 1/3 der mittleren Spallationslebensdauer wurde zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wiederholt. Als Referenz wurde die Probe G ohne gleichzeitige CMAS-Beschichtung 70 Zyklen lang in einer Brenneranlage gealtert. Eine Übersicht der Proben findet sich in Tabelle 3.

**Tabelle 3.** Liste der Prüflinge mit Anzahl der Prüfzyklen und maximaler Infiltrationstiefe von CMAS, wie aus hochvergrößernden REM-Bildern abgeleitet.

Specimen	Cycles	Infiltration Depth /μm
A	641 77	n.a. (spalled)
B	132	n.a. (spalled)
C	35	190
D	35	188
E	276 20	108
F	70	251

### 1.3 Metallographische Präparation

Aufgrund der Einschränkungen des Versuchsaufbaus sind die Oberflächentemperatur und die CMAS-Abscheidungsrate zum Rand der Probe hin deutlich reduziert. Der Bereich der

maximalen Temperatur und CMAS-Abscheidungsrate war leicht exzentrisch. Dies korreliert mit dem Ort der makroskopischen Spallation, wie sie in

Abbildung 2 an der versagten Probe zu sehen ist. Abbildung 3 zeigt Skizzen (links) und Fotos (rechts) der Probe, die bei der Prüfung im Brennerprüfstand verwendet wurde, in der vorderen Seitenansicht (oberer Teil) und in der Querschnittsansicht (unterer Teil). Der Bereich der maximalen Verschlechterung ist in den Skizzen durch rote Einfärbung gekennzeichnet und wurde für die weitere Auswertung verwendet. Metallographische Schnitte für die REM-Analyse wurden genau durch diese Zone hergestellt, wie durch die gestrichelte Linie in Abbildung 2 angedeutet

Plättchen der Größe 1 mm x 1 mm x 10 mm für die Charakterisierung durch Röntgenrefraktion wurden anschließend mit einer Diamantdrahtsäge aus denselben Schnitten herausgeschnitten, die für die REM-Analyse verwendet wurden. Diese Plättchen wurden aus den interessierenden Bereichen extrahiert (Skizze im unteren linken Teil von Abbildung 3) und zur einfachen Handhabung noch an etwas Harzmaterial befestigt (Foto in Abbildung 3 und Abbildung 4).

#### *1.4 REM und Bildanalyse*

Es wurde ein Zeiss Ultra55 REM (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Deutschland) verwendet. Die Bilder wurden in verschiedenen Auflösungen aufgenommen, d.h. sowohl für die Darstellung der gesamten Schichtdicke (Pixelgröße 0,6  $\mu\text{m}$  x 0,6  $\mu\text{m}$ , Flächengröße 610  $\mu\text{m}$  x 420  $\mu\text{m}$ ) als auch für die Auswertung der mikrostrukturellen Veränderungen (Pixelgröße 66 nm x 66 nm Flächengröße ca. 70  $\mu\text{m}$  x 50  $\mu\text{m}$ ).

Für die Analyse der CMAS-Eindringtiefe wurden Bildserien, beginnend an der TBC-Oberfläche und weiter in die Beschichtung hinein, aufgenommen. Jedes Bild wurde auf mikrostrukturelle Anzeichen für Einflüsse von CMAS überprüft, wie sie aus der Literatur bekannt sind [2, 12] und auch in früheren Studien zur CMAS-induzierten Degradation in der Umgebung der Brenneranlage beobachtet wurden [5, 13]. Wenn eine Tiefe erreicht wurde, in der die Bilder keine weiteren Anzeichen für eine Beeinflussung zeigen, wurde der Ort der tiefsten beobachteten Anzeichen für eine Beeinflussung aufgezeichnet. Der Ort wurde dann auf einem Bild mit geringer Vergrößerung abgebildet, um den Abstand zum durchschnittlichen Oberflächenniveau zu diesem Ort zu messen, was die CMAS-Eindringtiefe ergibt.

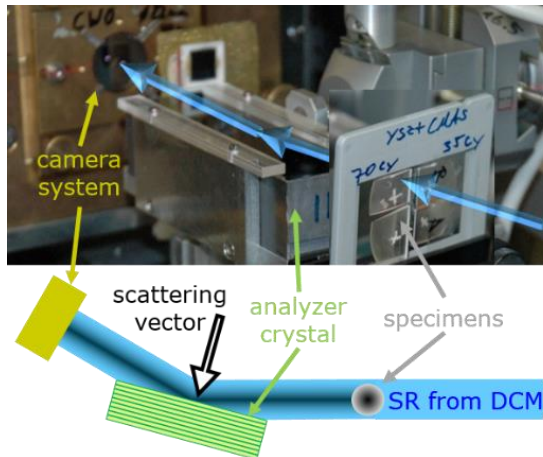
Serien von hochauflösenden REM-Bildern, die bei festen Aufnahmebedingungen im Elektronenrückstreumodus (EBS) von den Proben F und G (siehe Tabelle 3) in den gleichen Abständen von der Oberfläche (50 $\mu\text{m}$ , 150 $\mu\text{m}$ , 250 $\mu\text{m}$  und 350 $\mu\text{m}$ ) aufgenommen wurden, wurden für eine quantitative Analyse der Porosität und des CMAS-Eindringens verwendet. Histogramme der Graustufen in den Bildern (entsprechend der EBS-Intensität) wurden über alle 7 Bilder, die in den verschiedenen Tiefenstufen aufgenommen wurden, zusammengefasst. Die Häufigkeiten in den Histogrammen, die den Graustufenbereichen 0-89, 90-150 und 151-255 entsprechen, wurden weiter ausgewertet.

#### *1.5 Röntgenrefraktion*

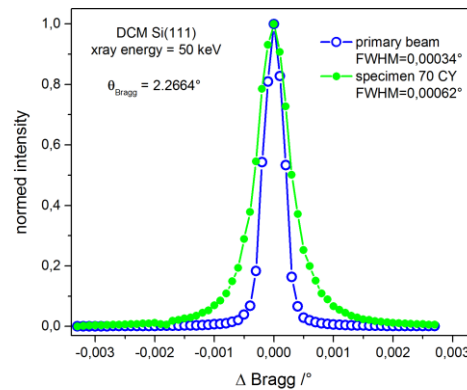
Die SXRR-Messungen wurden am BAM-Synchrotronlabor *BAMline* am Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt [14, 15]. Drei der Proben, die der CMAS-Abscheidung (20, 35, 70 Zyklen) unterzogen wurden, sowie die Referenzprobe (G) wurden in einem Diarahmen montiert, wie in Abbildung 4.

Ein Doppelkristall (Si (111)) Monochromator (DCM) wurde verwendet, um einen hoch kollimierten monochromatischen Röntgenstrahl mit einer Energiebandbreite von 0,2 % zu extrahieren. Die Strahlenergie wurde auf 50 keV eingestellt, um eine Röntgentransmission der Probe von etwa 15 % zu erreichen. Eine Kamera von Princeton Instrument (1340 x 1300 Pixel) in Kombination mit einem Linsensystem und einem 50  $\mu\text{m}$  dicken CWO-Szintillatorschirm lieferte eine Pixelgröße von 5,3  $\mu\text{m}$  x 5,3  $\mu\text{m}$  und lieferte ein Gesichtsfeld von etwa

7,1 mm x 6,9 mm [16]. Der einfallende Strahl wurde durch ein Spaltsystem auf das Gesichtsfeld eingengt, um eine Hintergrundbeleuchtung des Detektors zu vermeiden [17].



**Abbildung 4.** Experimenteller Aufbau der Röntgenrefraktionsstation an der BAMline. Die blauen Pfeile zeigen den Strahlengang an. Die Proben sind in einem Diarahmen montiert, der rechts abgebildet ist. Eine Skizze des Aufbaus befindet sich unter dem Foto.



**Abbildung 5.** In einem Detektorpixel gemessene und auf das Peak-Maximum normierte Rocking-Curves. Offene Kreise: ohne Probe (FWHM = 0,00034°); Gefüllte Kreise: mit Probe (FWHM = 0,00062°).

Im Gegensatz zur traditionellen Radiographie wurde für die Durchführung von Refraktionsmessungen ein Si-(111)-Analysatorkristall in den Strahlengang zwischen der Probe und dem Kamerasystem platziert, wie in Abbildung 4 dargestellt. Der Analysatorkristall reflektiert den aus der Probe kommenden Strahl nur dann in das Detektorsystem, wenn der Einfallswinkel dem Bragg-Winkel entspricht ( $2,2664^\circ$  bei 50 keV). Durch Kippen des Analysatorkristalls um eine Achse senkrecht zum Streuvektor wird die sogenannte Rocking-Curve aufgenommen. Diese beschreibt die reflektierte Strahlintensität in Abhängigkeit von der Abweichung vom Bragg-Winkel. Die Rocking-Curve wurde für jede Probe durch 61 Aufnahmen zwischen  $2,2641^\circ$  und  $2,2695^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,0001^\circ$  und einer Belichtungszeit von 5 Sekunden pro Bild aufgenommen. Alle Proben wurden in parallelen und senkrechten Orientierungen ihrer TBC-Oberflächennormalen in Bezug auf den Streuvektor gemessen. Zusätzlich wurden Dunkelfeld- (Strahl aus) und Flatfield-Bilder (Strahl an, aber ohne Proben) aufgenommen: Das Dunkelfeldbild wird verwendet, um den Dunkelstrom und das Ausleserauschen des Detektors von den Proben- und Flatfield-Bildern zu subtrahieren. Die Flat-Field-Bilder quantifizieren die instrumentellen Artefakte und das Rauschen, die zur Korrektur der Röntgenbilder gemäß Gleichung (1) verwendet werden. Die korrigierten Rocking-Curve-Bilder wurden mit einem Inhouse entwickelten Softwarecode auf Basis von LabView® analysiert. Abbildung 5 zeigt eine typische Rocking-Curve, die aus einem beliebigen Detektorpixel ohne (offene Kreise) und mit (gefüllte Kreise) der Probe im Strahl extrahiert wurde. Die Maxima der Kurven sind auf Eins normiert, um die Zunahme der Strahldivergenz aufgrund des Brechungseffekts an Grenzflächen (z. B. Risse und/oder Poren) innerhalb der Probe deutlich zu zeigen. Die Halbwertsbreite (FWHM) der Rocking-Curve ohne Probe repräsentiert die intrinsische Strahldivergenz von etwa  $0,00034^\circ$  (d.h. 0,2% Energiebandbreite des DCM). Die Rocking-Curve mit Probe hat eine erhöhte FWHM von ca.  $0,00062^\circ$  aufgrund der Brechung an Grenzflächen innerhalb der Probe. Die Analysesoftware liefert die charakteristischen Parameter der Rocking-Curve (Kurven-Integral, Maximum, Position, FWHM). Die Größen zur Berechnung der Schwächungseigenschaften und des relativen spezifischen Oberflächenanteils der Proben sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Mit Hilfe der Bildbearbeitungssoftware "Fiji Image J" [18] werden die Schwächung

( $\mu \cdot d$ ) und der Refraktionswert ( $C_m \cdot d$ ) für jedes Pixel nach Gleichung (1) bzw. (2) ausgewertet und graphisch dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Datenaufbereitung und -auswertung findet sich in [19, 20].

$$\mu \cdot d = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{Gleichung 1}$$

$$C_m \cdot d = 1 - \frac{I_R}{I_{R0}} \cdot \frac{I_0}{I} \quad \text{Gleichung 2}$$

Der Einfluss der Probendicke  $d$  wird eliminiert, indem der lokale Refraktionswert ( $C_m \cdot d$ ) durch die lokale Schwächung ( $\mu \cdot d$ ) dividiert wird. Dies ergibt den relativen spezifischen Refraktionswert ( $C_m/\mu$ ), der mit der relativen spezifischen inneren Oberfläche des Probekörpers korreliert ist.

**Tabelle 4** Rocking-Curve-Parameter zur Berechnung der Schwächungseigenschaften und des relativen spezifischen Refraktionswertes der Proben.

Symbol	Größe
$I_R$	Peak-Höhe (Kurve mit gefüllten Kreisen) mit Probe im Strahl
$I_{R0}$	Peak-Höhe (Kurve mit offenen Kreisen) ohne Probe im Strahl
$I$	Peak-Integral (Kurve mit gefüllten Kreisen) mit Probe im Strahl
$I_0$	Peak-Integral (Kurve mit offenen Kreisen) ohne Probe im Strahl
Symbol	Größe
$I_R$	Peak-Höhe (Kurve mit gefüllten Kreisen) mit Probe im Strahl
$I_{R0}$	Peak-Höhe (Kurve mit offenen Kreisen) ohne Probe im Strahl

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 REM Analyse

Die maximale Tiefe der CMAS-Infiltration in die unregelmäßige APS-Struktur kann durch eine qualitative Inspektion der REM-Bilder abgeschätzt werden. Das Bild in Abbildung 6 (oberer Teil) wurde von Probe F in einem Abstand von 50  $\mu\text{m}$  zur Oberfläche aufgenommen und zeigt die markanten Merkmale, die mit dem CMAS-Angriff auf die typische Mikrostruktur zusammenhängen:

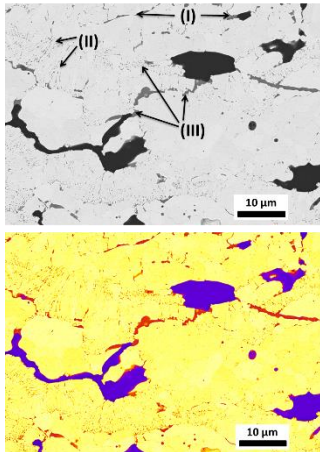
- CMAS infiltriert in die offenen Hohlräume und Risse des APS-Gefüges inhomogen; größere Poren sind oft unvollständig gefüllt.
- Die Auflösung von YSZ findet nicht nur an den (inneren) Oberflächen von Poren und Rissen statt, sondern auch an den Korngrenzen im Inneren der Spritzer, wo der CMAS-Angriff das säulenförmige Kornmuster auflöst.
- Sphäroidisierung von isolierten Körnern und potentielle Wiederausscheidung von YSZ wird dort beobachtet, wo das Reservoir an CMAS groß genug und gesättigt ist.

Als weiteres Beispiel zeigt Abbildung 7a das Mikrogefüge der Probe F in einem Abstand von 250  $\mu\text{m}$  zur Oberfläche. Oberhalb des großen horizontalen Risses sind einige Anzeichen von CMAS-Intrusion zu erkennen, während unterhalb des Risses keine Anzeichen von CMAS mehr zu beobachten sind. Diese Positionen können zur Abschätzung der Tiefe der CMAS-Intrusion verwendet werden. Die Stellen der tiefsten beobachteten CMAS-Intrusion wurden für alle Proben aufgezeichnet und auf Bildern mit geringer Vergrößerung abgebildet. Die Abstände zur Oberfläche sind in Abbildung 7 aufgeführt und zur Veranschaulichung sind die vertikalen Positionen durch eine gestrichelte weiße Linie auf den Bildern mit geringer Vergrößerung der Proben D, E und F in Abbildung 7b-d dargestellt.

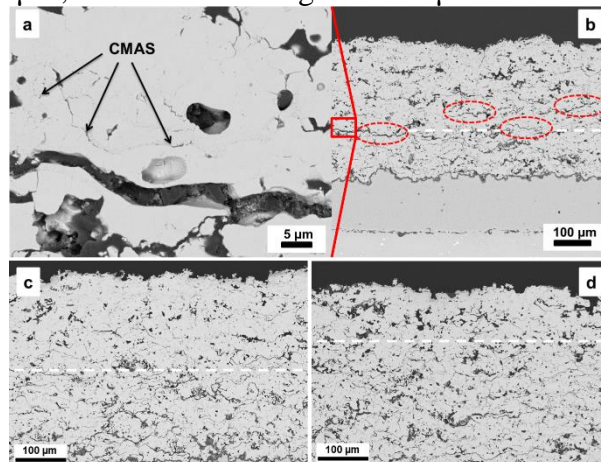
Unsicherheiten bei dieser Art der Auswertung ergeben sich zum Beispiel aus der schwachen Anzeige der CMAS-Intrusion, aus den unregelmäßigen Merkmalen der APS-Mikrostruktur, aus der Verwendung von 2D-Bildern und aus der gewählten Auflösung der REM-Bilder. Berücksichtigt man insbesondere die groben Merkmale der APS-Mikrostruktur, wie die Verteilung größerer Poren und die Rauheit der TBC-Oberfläche, so schätzen



wir einen Fehler in der Intrusionstiefe in der Größenordnung von  $\pm 20 \mu\text{m}$ . Dies ist konservativ, wie die geschätzten Werte im Falle der beiden Proben C und D zeigen, die jeweils 35 Zyklen lang getestet wurden: Auch wenn in diesen Fällen ein zusätzlicher Fehler durch die begrenzte Wiederholbarkeit des Experiments eingeführt worden sein mag, lag die Intrusionstiefe in beiden Tests bei etwa  $190 \mu\text{m}$ , mit einer Streuung unter  $10 \mu\text{m}$ .



**Abbildung 6.** (oben) Visualisierung der offenen Porenstruktur eines von CMAS teilweise infiltrierten APS TBC in einem Tiefenbereich von ca.  $25 \mu\text{m} - 75 \mu\text{m}$  - nach 70 Zyklen im Brennerprüfstand bei gleichzeitiger Ablagerung von CMAS-Bestandteilen. (unten) Die Pixel sind entsprechend den Graustufenbereichen 0-89, 90-150 bzw. 151-255 farblich in lila, rot und gelb kodiert. Sie stellen Poren, CMAS und YSZ dar.



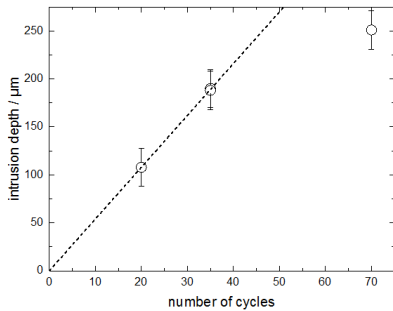
**Abbildung 7.** REM-Schliffbilder der Proben D bis F, die im Brennerprüfstand bei gleichzeitiger CMAS-Zugabe getestet wurden: 70 Zyklen (a-b), 35 Zyklen (c), 20 Zyklen (d). Weiße gestrichelte Linien zeigen die maximale Tiefe der CMAS-Intrusion, wie aus der REM-Analyse abgeleitet. Elliptische Markierungen zeigen Stellen mit Delaminationsrissen in verschiedenen Abständen zur Oberfläche an.

Wie aus Abbildung 8 ersichtlich ist, nimmt die Intrusionstiefe monoton mit der Anzahl der Zyklen zu. Interessant ist, dass das Fortschreiten der Infiltration zu Beginn proportional zur Anzahl der Zyklen ist, und damit proportional zur Verweilzeit bei hoher Temperatur sowie zur Gesamtmenge des abgeschiedenen CMAS. Aufgrund der geringen Viskosität der CMAS-Schmelze erfolgt die Infiltration an der Oberfläche typischerweise innerhalb weniger Minuten, unabhängig von der Menge an CMAS [12]. Dabei kann der lineare Anstieg über mehrere Stunden auf den experimentellen Ansatz zurückgeführt werden, bei dem der CMAS-Precursor kontinuierlich der Brennerflamme zugeführt und die Abscheidung während der hohen Temperaturverweilzeiten ständig erneuert wird.

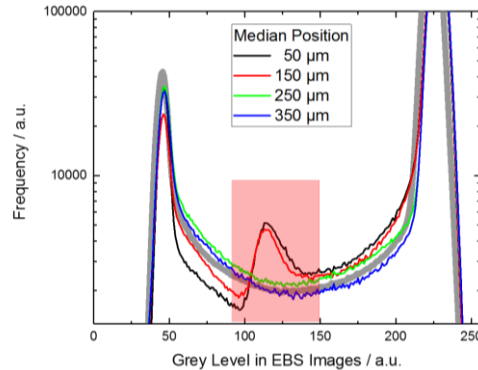
In der späteren Phase des Experiments nimmt die Progressionsrate der Intrusion ab. Eine ähnliche Entwicklung der CMAS-Eindringtiefe mit der Zeit wurde unter isothermen Bedingungen von Drexler et al. berichtet [21] und wurde auch von Jackson et al. aus dem viskosen Fließverhalten unter Gradientenbedingungen berechnet [22]. Dennoch deuten beide Studien darauf hin, dass die Porenstruktur vollständig von der CMAS-Schmelze gefüllt wird und die Penetrationsrate mit zunehmendem Porenradius steigt. In Anbetracht unserer REM-Beobachtungen der geringen Infiltration, bei der überwiegend kleine Poren gefüllt werden und der Verschluss der groben Volumina verzögert ist (insbesondere in den unteren Ebenen), kann die abnehmende Penetrationsrate nicht nur auf die sich ändernde Viskosität der CMAS-Schmelze unter den Temperaturgradientenbedingungen zurückgeführt werden.

Kürzlich berichteten Shan et al. über isothermische Infiltrationsexperimente. Sie fanden heraus, dass ausschließlich große Poren der Füllung durch CMAS-Intrusion widerstanden. Dieses Verhalten wurde auf das radiusabhängige Benetzungsverhalten an den Wänden von Kavitäten zurückgeführt, die durch kugelförmige Platzhalter während der Herstellung aufgebaut werden [23]. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse kann man schlussfolgern, dass die niedrigviskose und gut benetzende Schmelze in der Nähe der

Oberfläche leicht offene Porosität flutet. Da die Viskosität und der Kontaktwinkel in Abhängigkeit von zunehmender Tiefe und abnehmender Temperatur auf ein kritisches Niveau ansteigen [24, 25], wird das zugängliche Porenvolumen effektiv reduziert. Interessanterweise werden auch in der größeren Tiefe noch kleinere Poren gefüllt. Die erhöhte Viskosität und der Kontaktwinkel bewirken keine Verblockung im heterogenen Gefüge.



**Abbildung 8.** Entwicklung der Intrusionstiefe, aufgezeichnet durch Bildanalyse von REM-Bildern als Funktion der Zyklenzahl im Brennerprüfstand.



**Abbildung 9.** Histogramme der REM-Bilder (EBS-Modus). Probe F in verschiedenen Tiefen (70 Zyklen mit CMAS). Probe G graue Kurve (ohne CMAS). Rote Schraffur markiert CMAS Bereich.

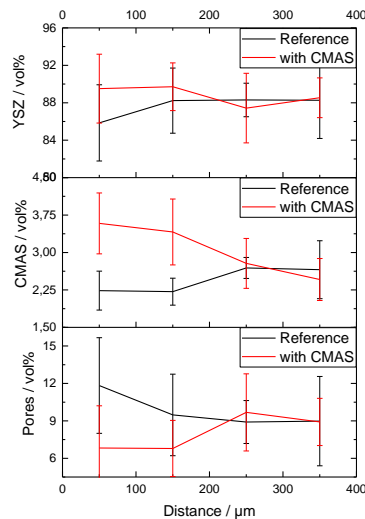
Bezogen auf die makroskopischen Veränderungen des YSZ-Mikrogefüges, siehe Abbildung 7b-d, ist eine Verdichtung der oberflächennahen Bereiche erkennbar. Dies kann durch eine erhöhte Sinterrate von YSZ in Gegenwart von CMAS-Bestandteilen wie Si und Al verursacht werden [26]. Zusätzlich werden Delaminationsrisse deutlich vor der mittleren Spallationslebensdauer in der Probe beobachtet, die 70 Zyklen mit CMAS unterzogen wurde (markiert in Abbildung 7b in Tiefen von 150μm bis 250μm). Interessanterweise waren in den Schlibfbildern der Proben D und E keine makroskopischen Risse zu sehen, obwohl CMAS unter "Kälteschock"-Bedingungen gelegentlich schon in frühen Stadien ein Versagen der intrudierten Zone begünstigt [2], was auf die hohe Porosität der Beschichtungen zurückgeführt werden kann.

Ein weiterer Ansatz zur Charakterisierung des Grades der CMAS-Infiltration ist durch quantitative Bildanalyse gegeben. Abbildung 9 zeigt die Histogramme der Graustufen in REM-Bildern, die im EBS-Modus von Probe F aufgenommen wurden. Im Bereich der Graustufen 90-150 (rot markiert) wird ein deutlicher Peak in den Histogrammen von Bildern beobachtet, die nahe der Oberfläche aufgenommen wurden. Dieser Peak wird in den Histogrammen der Bilder, die in größerem Abstand zur Oberfläche aufgenommen wurden, nicht beobachtet. Auch im Histogramm der Bilder der Referenzprobe G (geprüft ohne CMAS) ist ein solcher Peak an keiner Stelle erkennbar (grau schattierte Kurve in Abbildung 9).

Abbildung 6 zeigt REM-Bilder mit und ohne farbkodierte Pixel: gelb, rot und lila entsprechen den Grauwertbereichen 0-89, 90-150 bzw. 151-255. Der direkte Vergleich der Merkmale und die EDS-Analyse an den entsprechenden Stellen deuten darauf hin, dass der mittlere Bereich der Graustufen hauptsächlich auf intrudiertes CMAS zurückzuführen ist. Daher ist das Integral der Häufigkeiten in diesem Bereich eng mit der Menge der CMAS-Akkumulation korreliert. In gleicher Weise kann die Häufigkeit des Auftretens in den Grauwertbereichen 0-89 und 151-255 mit der Menge an Poren bzw. YSZ-Keramik korreliert werden.

Abbildung 10 zeigt die Volumenanteile von YSZ, CMAS und Poren, wie sie aus der Graustufenanalyse von REM-Aufnahmen der Proben F und G in verschiedenen Abständen von der Oberfläche ermittelt wurden. Unabhängig von der Tiefe und vom Zustand der CMAS-Abscheidung während der Prüfung beträgt der Volumenanteil von YSZ etwa 88 %. Nur im oberflächennahen Bereich der ohne CMAS-Abscheidung geprüften Probe wird eine

leichte Abnahme von 2 % beobachtet, wobei die Abweichung noch innerhalb des statistischen Fehlers liegt. Diese Abnahme des scheinbaren YSZ-Volumens wird größtenteils durch einen erhöhten Volumenanteil der Poren ausgeglichen, während der Volumenanteil des CMAS innerhalb von weniger als 1% konstant bleibt. Bei der Inspektion der Querschnittsaufnahmen konnten keine Risse oder andere offensichtliche Merkmale in der YSZ-Schicht festgestellt werden. Obwohl ein fertigungsbedingter Gradient in der Porosität nicht völlig ausgeschlossen werden kann, ist der wahrscheinlichere Grund für diese Frequenzverschiebung eine sinterinduzierte Vergrößerung des YSZ-Gefüges in Oberflächennähe. Dieses frühe Stadium der Sinterung betrifft vor allem Porositäten mit Abmessungen, die kleiner sind als die Auflösungsgrenze der Mikroskopie [27]. Die Nachweisgrenze kann auf etwa 3 Pixel geschätzt werden und entspricht etwa  $0,2 \mu\text{m}$  (in Abbildung 6). Kleinere Poren tragen zu Frequenzen im mittleren Bereich der Graustufen bei, da sowohl YSZ als auch Poren zum detektierten Signal beitragen. Unterschiede zwischen den in Abb.10c dargestellten Werten und der durch Quecksilberintrusion ermittelten Porosität ( $p \sim 17\%$ ) sowie dem scheinbaren minimalen Volumenanteil von CMAS (ca. 2,5%) können ebenfalls auf den Effekt der begrenzten räumlichen Auflösung zurückgeführt werden.



**Abbildung 10.** Volumenanteile von YSZ, CMAS und ungefüllten Poren, abgeleitet aus der optischen Bildanalyse von REM-Bildern der Proben, die in unterschiedlichen Abständen zur Oberfläche aufgenommen wurden, die 70 Zyklen in einem Brennerprüfstand mit (F) oder ohne (G) gleichzeitige CMAS-Abscheidung getestet wurden.

In Probe F ist im oberflächennahen Bereich ein Anstieg des Volumenanteils von CMAS zu beobachten, der deutlich über dem Fehlerbalken liegt. Dieser Trend ist gegenläufig zum Volumenanteil der Poren, während der Anteil von YSZ nur geringe Schwankungen aufweist. Das Gleichgewicht der Volumina von CMAS und Poren spiegelt somit die teilweise Füllung der Porosität in der Probe im Gegensatz zum vollständig infiltrierten Oberflächenbereich wider. Interessant ist, dass der Grad der Porenfüllung bereits in den Tiefen von  $\sim 50 \mu\text{m}$  und  $\sim 150 \mu\text{m}$  ähnlich ist und weit von 100 % entfernt ist.

Die Tiefe der Änderungen des Anteils von CMAS und Poren stimmt gut mit der Tiefe der Intrusion überein, die durch qualitative Inspektion identifiziert wurde, wenn wir die intrudierten Stellen berücksichtigen, die durch die Graustufenanalyse nicht erkannt werden (siehe Abb.8 in einer Tiefe von  $\sim 250 \mu\text{m}$ ). Darüber hinaus wird nur ein geringer Anstieg des Volumenanteils von YSZ im oberflächennahen Bereich beobachtet. Dies könnte mit der in Abbildung 7 beobachteten scheinbaren Verdichtung korreliert sein. Auch in einer Tiefe von  $\sim 250 \mu\text{m}$  könnte eine geringe Abnahme des Volumenanteils von YSZ und eine geringe Zunahme des Volumenanteils von Poren mit den beobachteten Delaminationsrissen korreliert sein.

## 2.2 Röntgenrefraktion

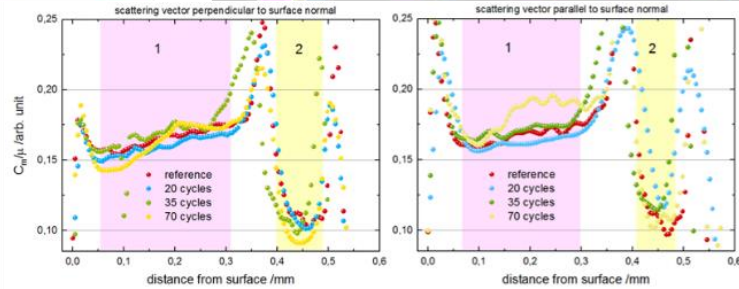
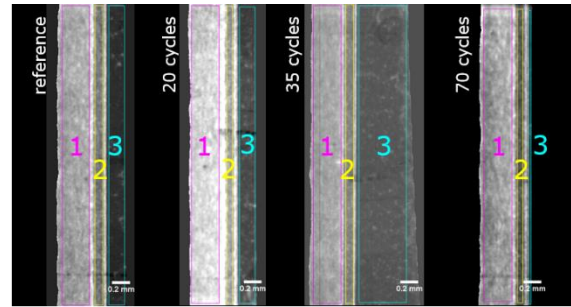
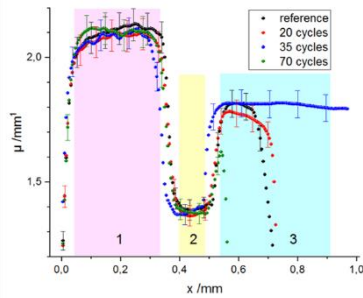
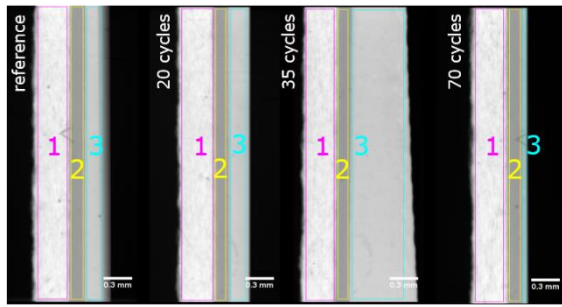
Wie in der Einleitung dargestellt, bieten SXRR-Experimente ein zerstörungsfreies Werkzeug, um orts aufgelöste Informationen über die Dichte und den relativen spezifischen Oberflächengehalt einer Probe zu erhalten.

Abbildung 11 zeigt die lokalen Schwächungseigenschaften ( $\mu \cdot d$ ) als 2D-Grauwertbilder (die Grauwertverteilung ist für alle Bilder gleich) und das Tiefenprofil des linearen Schwächungskoeffizienten für jede Probe. Die nummerierten Bereiche zeigen die TBC-Schicht, die BC-Schicht und das Substrat an. Der lineare Schwächungskoeffizient  $\mu$  (proportional zur Dichte) wurde mit Hilfe der gemessenen Probendicken berechnet und auf die lineare Schwächung der Bondcoat (BC)-Schicht (in der kurzen Versuchszeit nicht degradiert) normiert. Bei der Referenzprobe und bis zu 35 Zyklen ist die Dichte der TBC-Schichten zur äußeren Oberfläche hin um ca. 3% geringer als zur inneren Oberfläche. Nach 70 Zyklen ist das Profil entgegengesetzt: Die Dichte zur äußeren Oberfläche hin ist um etwa 2% höher als zur inneren Oberfläche hin.

Unter Berücksichtigung der Unterschiede in den durchschnittlichen Dichten könnte in erster Näherung eine Erhöhung der Schwächung von bis zu 5 % erwartet werden, wenn Luft (Harz) in der TBC-Beschichtung durch CMAS-Glas ersetzt wird. Obwohl die Empfindlichkeit der SXRR nicht wie bei der REM-Analyse auf grobe Poren beschränkt ist, werden die Profile des Schwächungskoeffizienten bis zu 35 Zyklen ähnlich wie bei der Referenz gefunden. Es wird keine Veränderung der Schwächung beobachtet. Dies korreliert mit der aus den Querschnittsbildern geschätzten Tiefe der Intrusion (Abbildung 8). Eine wahrscheinliche Erklärung ist, dass der Beitrag von CMAS zur gemittelten Schwächung effektiv auf einem niedrigen Niveau bleibt, da bei der schwachen Infiltration überwiegend kleine Poren gefüllt werden und größere Volumina offen bleiben. Folglich würde die beobachtete Zunahme der Dichte im oberflächennahen Bereich der Probe, die 70 Zyklen der CMAS-Abscheidung unterzogen wurde, mit einer Verdichtung der YSZ-Mikrostruktur korreliert sein. Die gleiche Schlussfolgerung könnte aus der Graustufenanalyse der REM-Bilder gezogen werden.

Abbildung 12 (oberer Teil) zeigt den lokalen relativen spezifischen Refraktionswert ( $C_m/\mu$ ) als 2D-Grauwertbilder (die Grauwertverteilung ist für alle Bilder gleich). Die nummerierten Bereiche zeigen die TBC-Schicht, die BC-Schicht und das Substrat an. Im unteren Teil von Abbildung 12 sind die Tiefenprofile des  $C_m/\mu$ -Wertes für die parallele und senkrechte Orientierung der TBC-Oberflächennormale der Probe bezüglich des Streuvektors zusammengefasst. Mit zunehmendem Abstand von der Außenfläche nimmt  $C_m/\mu$  in der TBC-Beschichtung für alle Proben und beide Orientierungen linear zu.

$C_m/\mu$  ist proportional zum Anteil der inneren Oberflächen, die senkrecht zum Streuvektor stehen. Dabei bedeutet eine gleichzeitige Abnahme von  $C_m/\mu$  in beiden Probenorientierungen (TBC-Oberflächennormale parallel und senkrecht zum Streuvektor), dass die Anzahl der "Objekte" reduziert wird, und diese Objekte sind entweder von sphärischer Form (Poren) oder von zufällig verteilter Orientierung [9]. Wie bereits erwähnt, enthalten APS-Mikrostrukturen im ungespritzten Zustand eine beträchtliche Anzahl von Poren und Rissen im Submikrometerbereich. Beim Betrieb bei erhöhten Temperaturen verschwinden diese Merkmale aufgrund der Sinterung schnell. Daher kann der Gradient der inneren Oberfläche im Fall der Referenzprobe auf eine allmähliche Vergrößerung der TBC-Mikrostruktur während der Tests zurückgeführt werden. Die Beobachtung eines ähnlichen Gradienten bei der Probe, die mit dem Zusatz von CMAS für kürzere Zeit geprüft wurde, deutet darauf hin, dass die Sinterung zu Beginn der Prüfung schnell erfolgt und das Eindringen von CMAS keine zusätzliche Oberfläche in den frühen Stadien hervorruft.



**Abbildung 11.** Oben, Visualisierung der lokalen Werte der Schwächungseigenschaften  $\mu \cdot d$  als 2D-Graustufenbilder: Referenz ohne CMAS, nach 20, 35 und 70 Lastwechseln mit CMAS. Die nummerierten Bereiche zeigen: 1) TBC (YSZ, Poren und CMAS), 2) BC (NiCoCrAlY), und 3) das Substrat (Ni-Basis).

**Abbildung 12.** Oben, Visualisierung der lokalen Werte der relativen spezifischen Oberfläche  $C_m/\mu$  als 2D-Graustufenbilder; Bereichs- und Probenbeschreibung siehe Abbildung 11. Unten, Tiefenprofile der relativen spezifischen Oberfläche für jede Probe für senkrechte (links) und parallele (rechts) Orientierung der TBC-Oberflächennormale zum Streuvektor.

$C_m/\mu$  zeigt deutliche Maxima an den inneren Schichtgrenzflächen (TBC/BC und BC/Substrat), während der Wert in der BC-Schicht niedrig ist. Die hohen Werte von  $C_m/\mu$  an den Schichtgrenzflächen können auf die Oberflächengeometrien von Substrat und BC zurückgeführt werden, die bei der Herstellung der Probe durch Sandstrahlen bzw. thermisches Spritzen entstanden sind. Oberflächen, die eine hohe Rauigkeit aufweisen (einschließlich Risse und Hinterschneidungen), sind eine wesentliche Voraussetzung für die Haftung der meisten thermisch gespritzten Schichten. Niedrige Werte von  $C_m/\mu$  in der BC-Schicht hingegen korrelieren mit der dichten Struktur der metallischen Schicht, bei der die Brechung nur durch die Legierungsstruktur und den sehr geringen Anteil an Poren verursacht wird.

Für die senkrechte Orientierung kann keine signifikante Änderung von  $C_m/\mu$  als Funktion der Zyklen festgestellt werden.  $C_m/\mu$  in den TBC- und BC-Schichten ist in der parallelen Ausrichtung nur geringfügig höher als in der senkrechten Ausrichtung für die Referenz-, die 20-Zyklen- und die 35-Zyklen-Probe. Bei der 70-Zyklen-Probe ist der  $C_m/\mu$ -Wert in der TBC-Schicht in der parallelen Ausrichtung etwa 15 % höher als in der senkrechten Ausrichtung. Dieser Unterschied deutet auf Risse in den Beschichtungen hin, die parallel zur Außenfläche des Probekörpers ausgerichtet sind. Dieses Ergebnis stimmt mit den Rissen und ihrer Ausrichtung überein, die im metallografischen Querschnitt in Abbildung 7b zu sehen sind. Dank der hohen Empfindlichkeit der SXRR-Technik für Objekte im Nanometerbereich bei gleichzeitig großem Gesichtsfeld von mehreren Quadratmillimetern kann die Zunahme von Rissen im Vergleich zu REM-Messungen mit großer statistischer Sicherheit gemessen werden.

### 3. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In dieser Studie wurde die klassische Elektronenmikroskopie mit Röntgenrefraktions-techniken gekoppelt, um das Eindringen von CMAS in die poröse Struktur von APS-TBCs

und die Bildung und das Wachstum von Rissen unter thermischen Zyklen in einer Brenneranlagenumgebung zu untersuchen. Ein Satz äquivalenter Proben wurde verschiedenen Stadien der Exposition in einer Brenneranlage mit gleichzeitiger CMAS-Abscheidung unterzogen. Die beiden sich ergänzenden Charakterisierungswerkzeuge liefern ein umfassendes Bild der Mikrostrukturentwicklung in der Gegenwart von CMAS.

In Übereinstimmung mit früheren Studien wird eine nur geringe Infiltration der unregelmäßigen APS-Beschichtungen nach Brenneranlagen-Exposition mit gleichzeitiger CMAS-Abscheidung festgestellt. Überwiegend werden kleine Poren gefüllt und der Verschluss von groben Volumina wird nur in der Nähe der äußeren Probenoberfläche beobachtet. Der Gesamtgrad der Porenfüllung ist bereits in einer Tiefe von weniger als 50  $\mu\text{m}$  deutlich reduziert. Obwohl einige Poren nicht vollständig gefüllt sind, nimmt die Intrusionstiefe proportional zur Anzahl der Zyklen zu und sättigt erst in späteren Phasen des Experiments. Dies kann zum einen auf die gleichmäßige Ablagerung von CMAS im gegebenen Aufbau zurückgeführt werden. Andererseits unterstützt dies die Schlussfolgerung, dass das leicht zugängliche Porenvolumen auf die klein skalierte Porosität beschränkt ist. Dies deutet darauf hin, dass das Benetzungsverhalten eine wesentliche Rolle bei der Intrusionskinetik spielt.

Eine Verdichtung des TBC in den infiltrierten Bereichen ist aus den REM-Bildern in allen Proben ersichtlich, aber allgemeine Hinweise aus der quantitativen Analyse sind nicht auffällig. Wie SXRR zeigt, findet bereits nach sehr kurzer Zeit eine allmähliche Vergröberung der Porenstruktur im Submikrometerbereich statt. Dies kann höchstwahrscheinlich durch fortschreitende Sinterung induziert werden. Trotz des offensichtlichen Angriffs von CMAS auf Korngrenzen hat die Wechselwirkung von YSZ mit eingedrungenem CMAS keine unmittelbare Auswirkung auf die Porenstrukturen und auf die Dichte der inneren Oberflächen. Erst zu einem späteren Zeitpunkt, und wenn relativ hohe Mengen an CMAS vorhanden sind, wird eine Verdichtung des YSZ-Gefüges beobachtet. Zu diesem Zeitpunkt wird auch eine signifikante Zunahme der Rissdichte mit horizontaler Orientierung in TBCs, die CMAS ausgesetzt sind, beobachtet. Die SXRR Messungen deutet darauf hin, dass die Rissbildung in einer breiteren Zone stattfindet, die von der mittleren Tiefenebene des TBC bis hinunter zur BC-Grenzfläche reicht (aus metallografischen Querschnitten nicht ersichtlich).

## Danksagung

Die Autoren bedanken sich für die wertvolle Unterstützung der Kollegen N. Adels, R. Laufs, K.-H. Rauwald, S. Schwartz-Lückge am Forschungszentrum Jülich GmbH. Wir danken auch den Kollegen des HZB für ihre Unterstützung sowie Ralf Britzke und Thomas Wolk (BAM) für ihre Hilfe während der Messzeit an der BAMline.

## Referenzen

- [1] D.E. Mack, R. Laquai, B.R. Müller, O. Helle, D. Sebold, R. Vaßen, G. Bruno, Evolution of porosity, crack density, and CMAS penetration in thermal barrier coatings subjected to burner rig testing, *Journal of American Ceramic Society* (2019) 1-13.
- [2] S. Krämer, S. Faulhaber, M. Chambers, D.R. Clarke, C.G. Levi, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration, *Materials Science and Engineering: A* 490(1-2) (2008) 26-35.
- [3] J.W. Hutchinson, A.G. Evans, On the delamination of thermal barrier coatings in a thermal gradient, *Surface and Coatings Technology* 149(2-3) (2002) 179-184.
- [4] M.Y. He, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, Simulation of stresses and delamination in a plasma-sprayed thermal barrier system upon thermal cycling, *Materials Science and Engineering: A* 345(1-2) (2003) 172-178.

- [5] D.E. Mack, T. Wobst, M.O.D. Jarligo, D. Sebold, R. Vaßen, Lifetime and failure modes of plasma sprayed thermal barrier coatings in thermal gradient rig tests with simultaneous CMAS injection, *Surface and Coatings Technology* 324 (2017) 36-47.
- [6] M.P. Hentschel, R. Hosemann, A. Lange, B. Uther, R. Bruckner, Small-Angle X-Ray Refraction in Metal Wires, Glass-Fibers and Hard Elastic Polypropylenes, *Acta Crystallogr A* 43 (1987) 506-513.
- [7] B.R. Müller, M.P. Hentschel, Micro-diagnostics: X-ray and synchrotron techniques, in: H. Czichos (Ed.), *Handbook of technical diagnostics - Fundamentals and application to structures and systems*, Springer 2013, pp. 287-300.
- [8] R.C. Cooper, G. Bruno, M.R. Wheeler, A. Pandey, T.R. Watkins, A. Shyam, Effect of microcracking on the uniaxial tensile response of  $\beta$ -eucryptite ceramics: Experiments and constitutive model, *Acta Materialia* 135 (2017) 361-371.
- [9] A. Kupsch, B.R. Müller, A. Lange, G. Bruno, Microstructure characterisation of ceramics via 2D and 3D X-ray refraction techniques, *Journal of the European Ceramic Society* 37(5) (2017) 1879-1889.
- [10] T. Steinke, D. Sebold, D.E. Mack, R. Vaßen, D. Stöver, A novel test approach for plasma-sprayed coatings tested simultaneously under CMAS and thermal gradient cycling conditions, *Surface and Coatings Technology* 205(7) (2010) 2287-2295.
- [11] A. Aygun, A.L. Vasiliev, N.P. Padture, X. Ma, Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits, *Acta Materialia* 55(20) (2007) 6734-6745.
- [12] S. Krämer, J. Yang, C.G. Levi, C.A. Johnson, Thermochemical Interaction of Thermal Barrier Coatings with Molten CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) Deposits, *J Am Ceram Soc* 89(10) (2006) 3167-3175.
- [13] S. Rezanka, D.E. Mack, G. Mauer, D. Sebold, O. Guillon, R. Vaßen, Investigation of the resistance of open-column-structured PS-PVD TBCs to erosive and high-temperature corrosive attack, *Surface and Coatings Technology* 324 (2017) 222-235.
- [14] B.R. Müller, A. Lange, M. Harwardt, M.P. Hentschel, Synchrotron-Based Micro-CT and Refraction-Enhanced Micro-CT for Non-Destructive Materials Characterisation, *Advanced Engineering Materials* 11(6) (2009) 435-440.
- [15] W. Görner, M.P. Hentschel, B.R. Müller, H. Riesemeier, M. Krumrey, G. Ulm, W. Diete, U. Klein, R. Frahm, BAMline: the first hard X-ray beamline at BESSY II, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.* 467 (2001) 703-706.
- [16] A. Rack, S. Zabler, B.R. Müller, H. Riesemeier, G. Weidemann, A. Lange, J. Goebbels, M. Hentschel, W. Görner, High resolution synchrotron-based radiography and tomography using hard X-rays at the BAMline (BESSY II), *Nucl Instrum Meth A* 586(2) (2008) 327-344.
- [17] A. Lange, M.P. Hentschel, A. Kupsch, B.R. Müller, Numerical correction of X-ray detector backlighting, *International journal of materials research* 103(2) (2012) 174-178.
- [18] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nature Methods* 9 (2012) 671.
- [19] J. Nellesen, R. Laquai, B.R. Müller, A. Kupsch, M.P. Hentschel, N.B. Anar, E. Soppa, W. Tillmann, G. Bruno, In situ analysis of damage evolution in an Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MMC under tensile load by synchrotron X-ray refraction imaging, *Journal of Materials Science* 53(8) (2018) 6021-2461.
- [20] S. Cabeza, B.R. Müller, R. Pereyra, R. Fernandez, G. Gonzalez-Doncel, G. Bruno, Evidence of damage evolution during creep of Al-Mg alloy using synchrotron X-ray refraction, *Journal of Applied Crystallography* 51 (2018) <https://doi.org/10.1107/S1600576718001449>.
- [21] J.M. Drexler, A.L. Ortiz, N.P. Padture, Composition effects of thermal barrier coating ceramics on their interaction with molten Ca-Mg-Al-silicate (CMAS) glass, *Acta Materialia* 60(15) (2012) 5437-5447.
- [22] R.W. Jackson, E.M. Zaleski, D.L. Poerschke, B.T. Hazel, M.R. Begley, C.G. Levi, Interaction of molten silicates with thermal barrier coatings under temperature gradients, *Acta Materialia* 89(0) (2015) 396-407.
- [23] X. Shan, L. Luo, W. Chen, Z. Zou, F. Guo, L. He, A. Zhang, X. Zhao, P. Xiao, Pore filling behavior of YSZ under CMAS attack: Implications for designing corrosion-resistant thermal barrier coatings, *J Am Ceram Soc* 101(12) (2018) 5756-5770.
- [24] V.L. Wiesner, U.K. Vempati, N.P. Bansal, High temperature viscosity of calcium-magnesium-aluminosilicate glass from synthetic sand, *Scripta Materialia* 124 (2016) 189-192.
- [25] W. Song, K.-U. Hess, D.E. Damby, F.B. Wadsworth, Y. Lavallée, C. Cimarelli, D.B. Dingwell, Fusion characteristics of volcanic ash relevant to aviation hazards, *Geophysical Research Letters* 41(7) (2014) 2326-2333.
- [26] S. Paul, A. Cipitria, I.O. Golosnoy, L. Xie, M.R. Dorfman, T.W. Clyne, Effects of Impurity Content on the Sintering Characteristics of Plasma-Sprayed Zirconia, *J. Therm. Spray. Techn.* 16(5) (2007) 798-803.
- [27] A. Guignard, G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Deposition and Characteristics of Submicrometer-Structured Thermal Barrier Coatings by Suspension Plasma Spraying, *J. Therm. Spray. Techn.* 21(3) (2012) 416-424.