

# Keramische Beschichtungen für Hochtemperatur-Anwendungen

Jonathan Maier<sup>1</sup>, Andreas Nöth<sup>2</sup>, Joachim Vogt<sup>3</sup>, Friedrich Raether<sup>4</sup>

**Kurzfassung:** Keramische Beschichtungen werden in Hochtemperatur-Anwendungen für den Schutz von Komponenten unter extremen Einsatzbedingungen benötigt. Für eine effektive Schutzwirkung muss das Beschichtungsmaterial komplexe Anforderungen erfüllen. Die Entwicklung einer Beschichtung und deren Entwicklungsphasen werden in diesem Beitrag vorgestellt.

**Abstract:** Ceramic coatings are required in high-temperature applications for the protection of components under extreme operating conditions. For effective protection, the coating material must meet complex requirements. The development of a coating and its development phases are presented in this article.

**Keywords:** Keramische Hochleistungsbeschichtungen, Environmental Barrier Coatings (EBC), Keramische Faserverbundwerkstoffe (CMC)

## 1. Einleitung

In den letzten Jahren wurde die Entwicklung von keramischen Hochleistungsbeschichtungen vor allem für die Effizienzsteigerung von Gasturbinen vorangetrieben. Durch den Austausch metallischer Teile durch keramische Faserverbundwerkstoffe (CMC) im Heißgasbereich von Gasturbinen können deren Betriebstemperaturen und damit auch die Effizienz gesteigert werden [1]. Allerdings limitiert Heißgaskorrosion die Lebensdauer und auch die Einsatztemperatur von CMCs, daher wurden Environmental Barrier Coatings (EBC) als Schutzschichten entwickelt [2][3]. Neben stationären Gasturbinen und Fluggasturbinen gibt es eine Vielzahl von Anwendungen für EBCs, zum Beispiel in der thermischen und chemischen Verarbeitung

und in der Solarthermie [4][5][6][7]. Damit EBCs die Lebensdauer von Komponenten erhöhen, müssen die folgenden Voraussetzungen erfüllt sein:

- ▶ Begrenzung von thermischen Spannungen: Der Unterschied zwischen dem Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) der Beschichtung und des Substrats darf nicht zu groß sein, andernfalls können bei Temperaturwechseln hohe Spannungen entstehen [8][9]. Hohe Spannungen führen zur Rissbildung oder Delamination des EBC-Systems.
- ▶ Phasenstabilität: Spannungen können außerdem durch Phasenumwandlungen des Beschichtungsmaterials entstehen, da diese oftmals mit Volumenänderungen verbunden sind. Die Folge daraus ist

die Entstehung von Rissen, Delamination und Poren [10].

- ▶ Chemische Kompatibilität: Die chemische Kompatibilität zwischen Substrat und EBC ist besonders wichtig, da andernfalls chemische Reaktionen stattfinden können, welche die Bildung von Gasen, Poren, Schmelzen oder korrosionsanfälligen Phasen zur Folge haben [11].
- ▶ Umweltbeständigkeit: Die verschiedenen EBC-Materialien müssen unter Einsatzbedingungen eine hohe Lebensdauer aufweisen. In den meisten Fällen bedeutet dies, dass eine hohe Korrosions- und in einigen Fällen auch Abriebs- und Erosionsbeständigkeit erforderlich ist [11][12].
- ▶ Anhaftung: Viele Beschichtungen zeigen keine gute Anhaftung an die jeweiligen Substrate. Daher ist oftmals ein Bondcoat (Deckschicht) als Haftvermittler notwendig [12]. In der Regel sind EBCs aus mehreren Beschichtungslagen aufgebaut, da es bisher kein Material gibt, das alle Anforderungen für einen optimalen Schutz des Substrates erfüllt [11][12]. Aktuelle EBC-Systeme für CMC bestehen meist aus einem Silizium-Bondcoat, einer Zwischenschicht auf Mullit-Basis und ei-

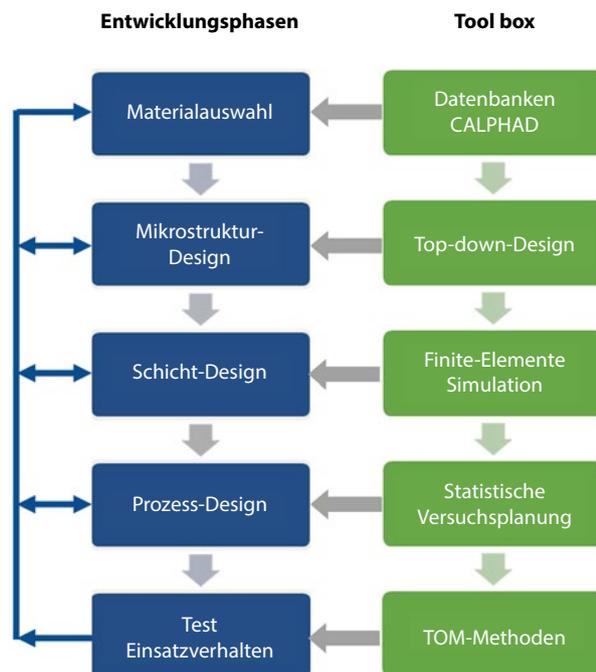
## Das Wichtigste im Überblick

- ▶ Im Beitrag werden Strategien und Werkzeuge vorgestellt, um Environmental Barrier Coatings (EBC) effizient zu entwickeln.
- ▶ Am Anfang steht die Auswahl der Beschichtungsmaterialien, dann wird das Schichtsystem bei den Betriebsanforderungen in einem FE-Modell simuliert und damit eine geeignete Beschichtungstechnik ausgewählt.
- ▶ Die Entwicklungsschritte werden anhand des Beispiels der Entwicklung von EBCs für SiC Keramiken erläutert.

## Autor



**JONATHAN MAIER**  
(jonathan.maier@isc.fraunhofer.de) forschte im Rahmen seiner Doktorarbeit am Fraunhofer-Zentrum für Hochtemperatur-Leichtbau HTL von 2017 bis 2020 an Faserbeschichtungen für Ceramic Matrix Composites. Seit 2020 ist er dort als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Forschung im Bereich der keramischen Beschichtungen und keramischen Schäume tätig. Sein Studium der Neuen Materialien, Nano- und Produktionstechnik absolvierte er an der TH Nürnberg.



**Bild 1** Phasen der EBC-Entwicklung mit Feedback-Schleifen und einer Tool-Box mit systematischen Instrumenten. (© Fraunhofer-Zentrum HTL)

nem Seltenerd-Silikat als Deckschicht (Topcoat) [11].

Im Folgenden werden Strategien und Werkzeuge vorgestellt, um EBC-Systeme effizient zu entwickeln, und ein so entwickeltes EBC-System beschrieben.

## 2. EBC Entwicklungsstrategien und -werkzeuge

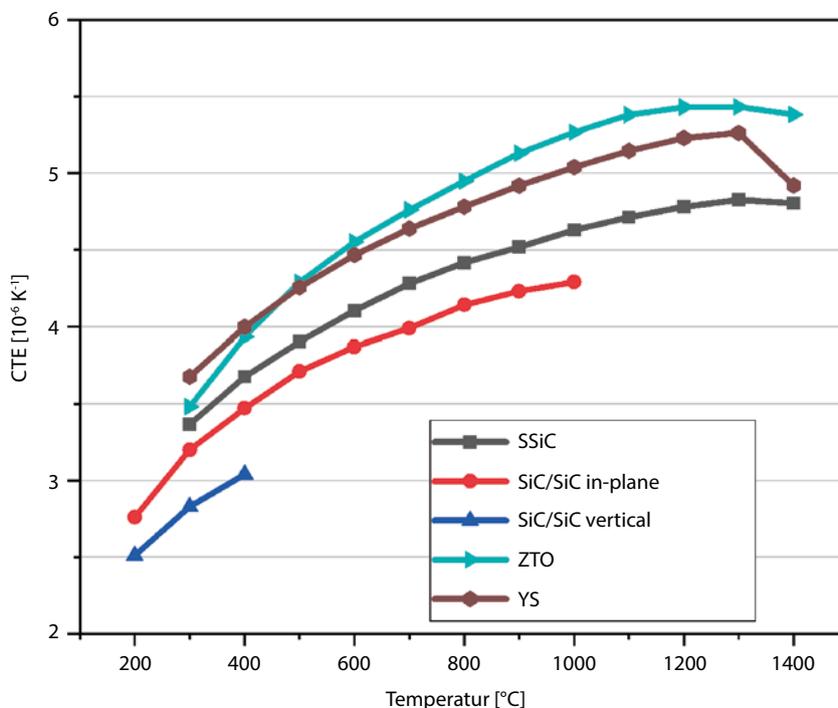
Wie bereits beschrieben, bestehen EBCs meistens aus mehreren Beschichtungslagen. Zusätzlich können diese einzelnen Lagen aus mehreren festen Phasen bestehen, und es können Poren und Risse in den Lagen vorliegen. Daraus folgt eine Vielzahl an Möglichkeiten und Einflussfaktoren für die Auswahl eines geeigneten Beschichtungsmaterials, wodurch ein erheblicher experimenteller Aufwand entsteht. Dieser Aufwand kann jedoch durch ein sorgfältiges Materialdesign reduziert werden. Die wichtigsten Schritte des Materialdesigns sind in **Bild 1** dargestellt.

Am Anfang steht die Auswahl der Beschichtungsmaterialien mit Hilfe von thermodynamischen Datenbanken und CALPHAD-Methoden [13]. Bei seltenen keramischen Phasen fehlen oftmals geeignete Daten. Daher werden Algorithmen der künst-

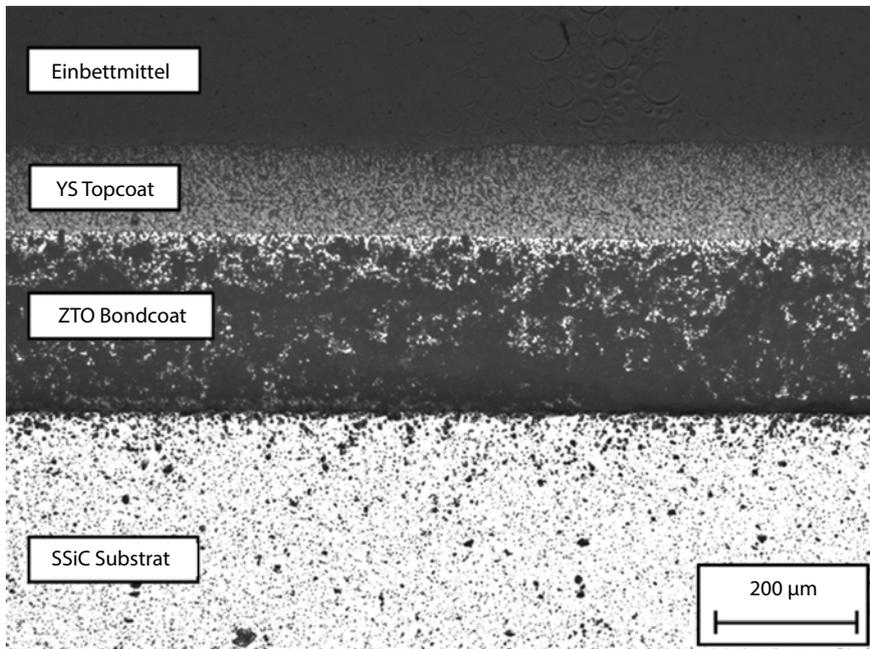
lichen Intelligenz (KI) mit vorhandenen Daten trainiert, um Informationen zu seltenen Phasen zu erhalten [14]. Weitere Eigenschaften, wie der Wärmeausdehnungskoeffizient, der E-Modul und die Wärmeleitfähigkeit, werden

aus Materialdatenbanken entnommen oder experimentell bestimmt [15][16].

Die Materialeigenschaften einzelner Schichten werden unter Verwendung von Mikrostruktur-Eigenschafts-Simulationen



**Bild 2** Werte der Wärmeausdehnungskoeffizienten der Beschichtungsmaterialien YS und ZTO im Vergleich zu den Substratmaterialien SSiC und SiC/SiC. (© Fraunhofer-Zentrum HTL)



**Bild 3** Lichtmikroskopie-Aufnahme der ZTO/YS Beschichtung auf einem SSiC Substrat. (© Fraunhofer-Zentrum HTL)

vorhergesagt. Darüber hinaus wurden Methoden für ein Top-down-Design von Mikrostrukturen für vorgegebene Eigenschaften entwickelt [17].

In der Entwicklungsphase des Schicht-Designs wird das Schichtsystem bei den Betriebsanforderungen in einem FE-Modell simuliert und resultierende thermische Spannungen berechnet.

Zuletzt muss die Applikation des Beschichtungssystems betrachtet werden.

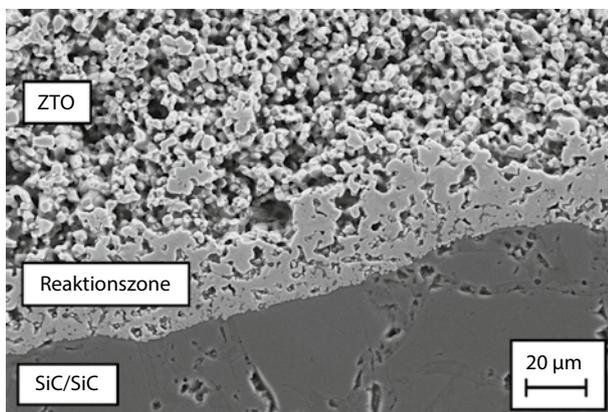
Die modernste Beschichtungstechnologie für EBC-Schichten ist das Atmosphärische Plasmaspritzen (APS). Als Alternative zu APS werden am Fraunhofer-Zentrum HTL EBCs mit einer Schlicker-basierten Beschichtungstechnik entwickelt. Die Schlicker können durch Sprühen, Pinseln oder Tauchen auf die Substrate aufgebracht werden. Nach der Beschichtung werden die Schichten gesintert. Die Schlicker-basierte Technologie ist recht einfach und leicht zu

implementieren, kosteneffizient im Betrieb und erfordert nur geringe Investitionen. Bei der Prozessentwicklung ist die statistische Versuchsplanung hilfreich, um den experimentellen Aufwand zu reduzieren.

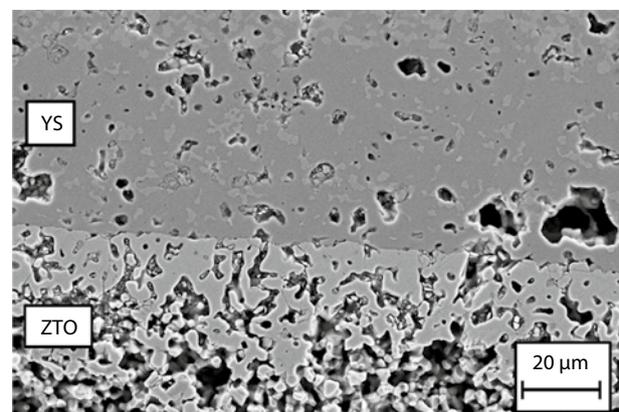
### 3. EBC Entwicklung für SiC Keramiken

Basierend auf dem Materialscreening wurde das Material ZTO (eine Mischung aus  $ZrTiO_4$  und  $ZrO_2$  im molaren Verhältnis 1/1) als geeignetes Bondcoat für SiC-basierte Substratmaterialien ausgewählt. Als zweite Schicht wurde ein Topcoat bestehend aus Yttriumdisilicat mit einer 1 Mol-%- $Al_2O_3$ -Dotierung identifiziert. Wie bereits bei den Anforderungen der EBCs erwähnt, ist der WAK eine wichtige thermische Eigenschaft, die bei der Materialauswahl berücksichtigt werden muss.

Die WAK-Werte des ZTO-Bondcoats und des YS-Topcoats wurden mit den WAK-Werten zweier SiC-basierter Substratmaterialien, SSiC und SiC/SiC, verglichen. Die WAK-Werte der beiden Schichtmaterialien und die der Substrate sind in **Bild 2** in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die WAK-Werte des Bondcoats und des Topcoats sind höher als die des SSiC-Substrats. Der Unterschied ist allerdings relativ gering. Bei den SiC/SiC-Substraten wurde jedoch eine größere Differenz festgestellt. Der WAK-Wert der YS-Schicht liegt näher an den WAK-Werten der Substrate. Da das YS allerdings mit den Substraten unter



**Bild 4** Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Grenzfläche zwischen SiC/SiC Substrat und ZTO Bondcoat. (© Fraunhofer-Zentrum HTL)



**Bild 5** Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Grenzfläche zwischen ZTO Bondcoat und YS Topcoat. (© Fraunhofer-Zentrum HTL)



**Bild 6** ThermoOptische Messanlage TOM\_wave für die Hochtemperatur-Charakterisierung thermomechanischer Eigenschaften. (© Fraunhofer-Zentrum HTL)

Bildung von Blasen reagiert, muss das ZTO als Bondcoat verwendet werden.

Das doppellagige EBC-System konnte erfolgreich mittels Schlickerbeschichtung und anschließender Sinterung auf SSiC und SiC/SiC-Substrate appliziert werden. **Bild 3** zeigt eine Lichtmikroskopie-Aufnahme der ZTO/YS-Beschichtung auf einem SSiC-Substrat. Es ist zu erkennen, dass eine dichte Schicht mit guter Haftung auf das Substrat aufgetragen wurde. Die Beschichtung war außerdem frei von Rissen und es wurden keine größeren Poren festgestellt.

**Bild 4** und **Bild 5** zeigen Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen eines SiC/SiC-Substrats mit ZTO/YS-Beschichtung. Während des Sinterns reagiert das ZTO-Bondcoat mit dem SiC/SiC-Substrat, sodass sich eine Reaktionszone zwischen dem Bondcoat und dem Substrat bildet (siehe **Bild 4**). Aufgrund dieser Reaktion zeigt das Bondcoat eine gute Haftung auf dem Substrat. Darüber

# NACHHALTIGE INDUSTRIE

Forschung | Technologie | Wirtschaft

## WISSEN UMSETZEN.



Begrenzte Ressourcen und die Verantwortung für die notwendige **Transformation zu einer nachhaltigen Industriegesellschaft** sind die wichtigen Themen unserer Zeit. Nachhaltige Industrie beleuchtet umfassend die Nachhaltigkeit aus dem Blickwinkel der Technik für die deutsche Industrie. Branchenübergreifend zeigt sie, wie Prozesse ressourcenschonend gestaltet und dadurch die Wirtschaftlichkeit und die Zukunftsfähigkeit der Unternehmen gesteigert werden. **Erfahren Sie mehr!**

[www.meinfachwissen.de/nachhaltige-industrie](http://www.meinfachwissen.de/nachhaltige-industrie)



hinaus weist das ZTO-Bondcoat eine relativ hohe Porosität auf. Es ist möglich, dass aufgrund der hohen Porosität thermische Spannungen, die durch die Unterschiede im WAK zwischen dem ZTO und dem SiC/SiC-Substrat entstehen, reduziert werden. Im Vergleich zum Bondcoat weist das Topcoat eine relativ geringe Porosität auf. Zwischen dem Topcoat und dem Bondcoat treten keine Reaktionen auf, was zu einer glatten Grenzfläche führt (siehe Bild 5). Das Topcoat zeigt eine gute Haftung auf dem Bondcoat und die Beschichtungen weisen auch in den REM-Aufnahmen weder Risse noch größere Poren auf.

#### 4. Charakterisierungsmethoden für EBCs

Das Fraunhofer-Zentrum HTL hat kürzlich eine spezielle ThermoOptische Messanlage entwickelt, die sogenannte TOM\_wave (Bild 6), mit der sich thermomechanische Eigenschaften von EBC-Systemen messen lassen. In TOM\_wave lässt sich mit einem Ofen eine Probe in kontrollierter Atmosphäre auf bis zu 1750 °C erwärmen. Für kurzzeitige Erwärmungen kann ein 600W CO<sub>2</sub>-Laser genutzt werden. Durch die Kombination der beiden Wärmequellen können Proben zwischen zwei Temperaturen thermisch zyklert werden, während die Reaktion der Probe in-situ mit verschiedenen Sensoren, wie zum Beispiel Mikrofonen, erfasst wird [18]. Es lassen sich auch die Wärmeübertragungseigenschaften und die Emissivität ermitteln [19].

Die Korrosionsstabilität der EBCs kann mit der im Aufbau befindlichen Messanlage TOM\_chem untersucht werden, mit der sich in kontrollierten Atmosphären zum Beispiel die Bedingungen in Fluggasturbinen nachstellen lassen. Hierfür können unter anderem Partikel oder Dämpfe bei Temperaturen bis zu 1450 °C in den Ofen eingebracht und das Verhalten der Beschichtung in-situ untersucht werden [20].

#### 5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Fraunhofer-Zentrum HTL nutzt seine Expertise in der Material- und Prozessentwicklung, um kostengünstige und dennoch leistungsfähige Beschichtungen zu entwickeln.

Dabei wird Computational Ceramic Engineering (ICCE) eingesetzt, eine Kombination aus experimentellen und rechnerischen Werkzeugen [21]. Mit Hilfe der vorgestellten Methoden konnte das Si-freie EBC-System bestehend aus ZTO und YS entwickelt werden. Auf SiC- und SiC/SiC-CMC-Materialien konnte eine gute Haftung der Schicht ohne die Bildung von Rissen und größeren Poren nachgewiesen werden. Eine Charakterisierung des EBC-Systems unter anwendungsnahen Bedingungen mit TOM-Anlagen ist in Vorbereitung.

#### Literaturhinweise

- [1] Richards, B.T.; Wadley, H.N.G.: Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings [online]. *J. of the Europ. Ceram. Soc.* 34 (2014) [12] 3069-3083. Available from: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.027.
- [2] Eaton, H.E.; Linsey, G.D.: Accelerated oxidation of SiC CMCs by water vapor and protection via environmental barrier coating approach [online]. *J. of the Europ. Ceram. Soc.* 22 (2002) [14–15] 2741–2747. Available from: 10.1016/S0955-2219(02)00141-3.
- [3] Pint, B.A.; Stack, P.; Kane, K.A.: Predicting EBC Temperature Limits for Industrial Gas Turbines. Volume 6: Ceramics and Ceramic Composites; Coal, Biomass, Hydrogen, and Alternative Fuels; Microturbines, Turbochargers, and Small Turbomachines: Amer. Soc. of Mechanical Engineers, 2021.
- [4] Bansal, N.P.; Lamon, J.: Eds. Ceramic matrix composites. Materials, modeling and technology. Hoboken, Wiley, 2015, 9781118231166.
- [5] Chawla, K.K.: Ceramic Matrix Composites. Boston, MA, s.l.: Springer US, 1993, 9781475722185.
- [6] Nöth, A.; Rüdinger, A.; Pritzkow, W.: Oxide ceramic matrix composites—Manufacturing, machining, properties and industrial applications. *Ceramic Applications* 3 (2015) [2] 48–54.
- [7] Wieckert, Ch.; Tzouganatos, N.; Steinfeld, A.: Development of a 5 kWth windowless packedbed reactor for high-temperature solar thermochemical processing: Author(s), 2018, p. 130016.
- [8] Lee, K.N.; Eldridge, J.I.; Robinson, R.C.: Residual Stresses and Their Effects on the Durability of Environmental Barrier Coatings for SiC Ceramics [online]. *J. of the Amer. Ceram. Soc.* 88 (2005) [12] 3483–3488. Available from: 10.1111/j.1551-2916.2005.00640.x.
- [9] Lee, K.N.; Miller, R.A.: Development and environmental durability of mullite and mullite/YSZ dual layer coatings for SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics [online]. *Surface and Coatings Technology* 86–87 (1996) [3] 142–148. Available from: 10.1016/S0257-8972(96)03074-5.
- [10] Hardwicke, C.U.; Lau, Y.-C.: Advances in Thermal Spray Coatings for Gas Turbines and Energy Generation [online]. A Review. *J. of Thermal Spray Technology* 22 (2013) [5] 564–576. Available from: 10.1007/s11666-013-9904-0.
- [11] Tejero-Martin, D.; Bennet, C.; Hussain, T.: A review on environmental barrier coatings [online]. History, current state-of-the-art and future developments. *J. of the Europ. Ceram. Soc.* 41 (2021) [3] 1747–1768. Available from: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.057.
- [12] Lee, K.N. Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC. In: Narottam P. Bansal and Jacques Lamon, eds. Ceramic matrix composites. Materials, modeling and technology. Hoboken, Wiley, 2015, p. 430–451.
- [13] Bo, B.; Kattner, U.R.; Sigli, Ch.; Stratmann, M.; Le Tellier, R.; Palumbo, M.; Fries, S.G.: The OpenCalphad thermodynamic software interface [online]. *Computational materials science* 125 (2016) 88–196. Available from: 10.1016/j.com-matsci.2016.08.045.
- [14] GTT TECHNOLOGIES. The ab initio materials project (AIMP) v4.0 database, 27.01. 2021.
- [15] ANSYS INC. Ansys Granta Selector [software]. 2021 [accessed 06.07.2021]. Available from: https://www.ansys.com/products/materials/grantaselector.
- [16] Raether, F.: Thermische Eigenschaften technischer Keramiken. In: Wolfgang Kollenberg, ed. Technische Keramik. Grundlagen – Werkstoffe – Verfahrenstechnik. Essen, Vulkan, 2018, p. 84–107.
- [17] Pirkelmann, S.; Seifert, G.; Raether, F.: Towards Top-Down Material Design of Multi-Phase Ceramics. *Open Ceramics*, 2021, www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666539521001577.
- [18] Seifert, G.; Raether, F.; Baber, J.: A New Device for Measuring Hot Thermal Shock, Thermal Cycling and Other High Temperature Properties of Refractories. *Refractories Worldforum* 10 (2018) [1] 77–80.
- [19] Raether, F.; Baber, J.; Friedrich, H.: Thermal Management of Heating Processes—Measuring Heat Transfer Properties. *Refractories Worldforum* 11 (2019) [2] 59–65.
- [20] Fraunhofer-Center HTL: TOM\_chem [online] [viewed 24 November 2021]. Available from: https://www.htl.fraunhofer.de/en/FocusOfResearch/characterisation/thermooptical\_measuring\_devices\_tom/thermooptical\_measuring\_device\_tomchem.html
- [21] Raether, F.; Seifert, G.: Integrated Computational Ceramics Engineering: An Approach to Radically Reduce Time-to-Market. *cf/Ber. DKG* 95 (2018) [1/1/12] E 21–E 27.

### Danksagung

Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung durch den Projektträger, dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) des BMWi im Projekt Ker\_TwK (FKZ 20T1724D), und beim Bayerischen Wirtschaftsministerium für die Finanzierung des Projekts DiMaWert.

- 1 Fraunhofer-Zentrum für Hochtemperatur-Leichtbau HTL, Bayreuth, Arbeitsgruppe Keramikfasern, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
- 2 Fraunhofer-Zentrum HTL, Business Development
- 3 Fraunhofer-Zentrum HTL, Arbeitsgruppe Additive Fertigung, Teamleiter
- 4 Fraunhofer-Zentrum HTL, Zentrumsleiter