

Bessere Wärmedämmung durch neue Werkstoffsysteme

# Hoch hinaus mit innovativen Beschichtungen

Die Kunden von Sulzer Metco profitieren seit Langem von robusten und zuverlässigen Wärmedämmschichten, die Gasturbinen und Flugzeugtriebwerke vor hohen Temperaturen schützen. Um den Wirkungsgrad von Turbinen weiter zu steigern, sind verbesserte Lösungen erforderlich, die noch höheren Temperaturen standhalten können. Mit einer Kombination aus neuen Werkstoffzusammensetzungen, Pulverherstellungsverfahren und fortschrittlicher Beschichtungstechnik meistert Sulzer diese Herausforderung.

Um einen besseren Wirkungsgrad zu erzielen, werden Industriegas- und Flugzeugturbinen heutzutage mit engeren Toleranzen, höheren Druckverhältnissen und höheren Eintrittstemperaturen betrieben.<sup>1</sup> Die steigende Nachfrage nach effizienteren Tur-

binen mit geringeren NO<sub>x</sub>- und CO<sub>2</sub>-Emissionen hat zur Entwicklung neuer Werkstoffe, Herstellungstechnologien und Oberflächenbehandlungsverfahren geführt. Während die Turbineneintrittstemperaturen in den letzten vierzig Jahren um 500 °C gestiegen sind, haben

sich die Temperaturgrenzen der für Turbinen verwendeten Legierungen nur um 220 °C erhöht. Selbst bei gerichtet erstarrten und einkristallinen Legierungen sind die Auslegungsgrenzen mittlerweile erreicht. Angesichts von Temperaturen in heutigen Turbinen von über

<sup>1</sup> Wärmedämmschichten (TBCs) schützen die Triebwerke von militärischen und zivilen Flugzeugen (im Bild ein F100-Triebwerk).

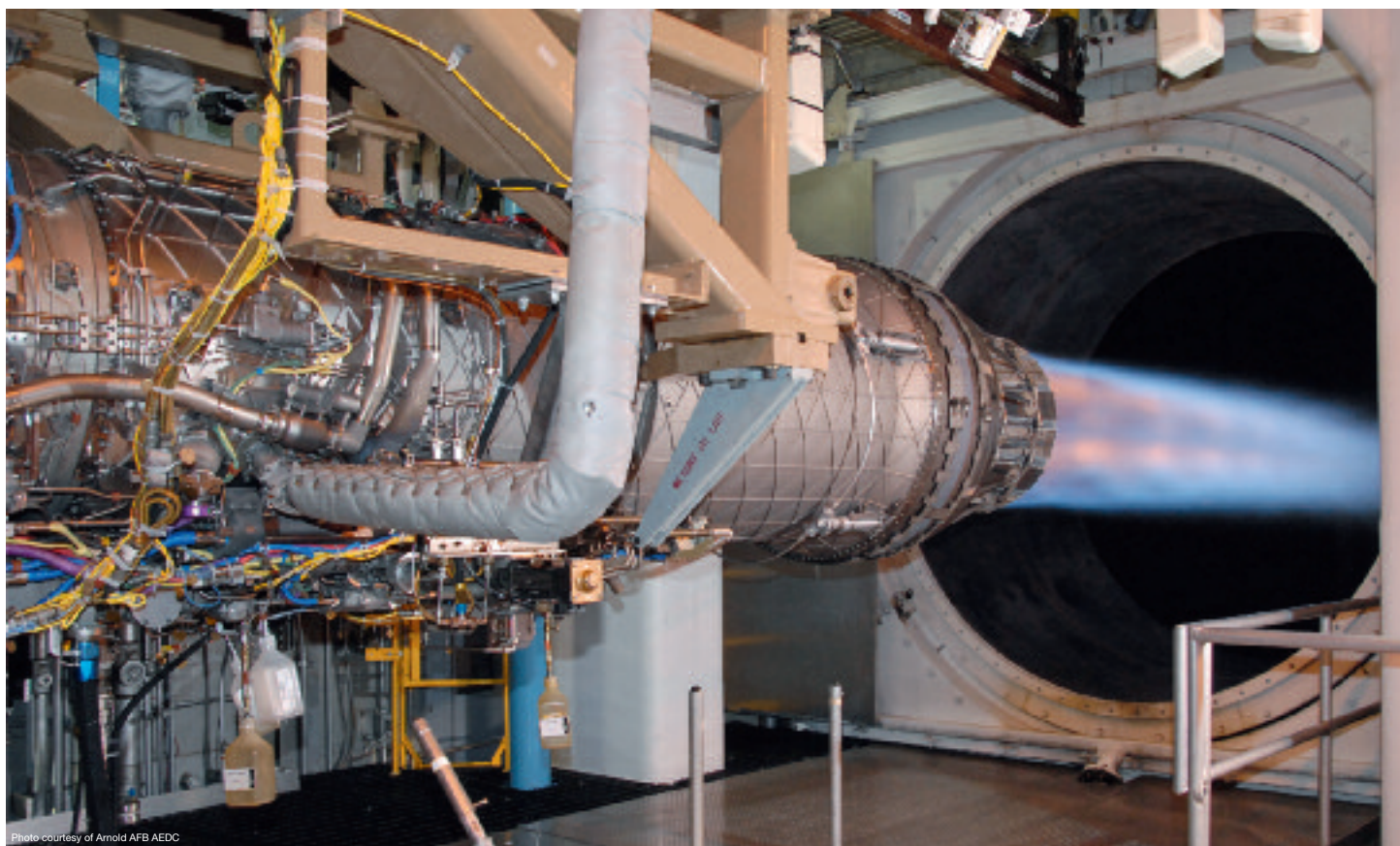


Photo courtesy of Arnold AFB AEDC



In der Luftfahrtindustrie sorgen Beschichtungen für geringere Betriebskosten, längere Komponentenlebensdauer, höhere Triebwerkswirkungsgrade, Kraftstoffeinsparungen und geringere Emissionen. Das Bild zeigt eine F15 Eagle.

1500 °C sind die Konstrukteure auf der Suche nach neuen Beschichtungslösungen.

### Isolierung mit Wärmedämmschichtsystemen

Wärmedämmschichtsysteme (*Thermal Barrier Coatings, TBCs*) bestehen aus einer wärmeisolierenden keramischen Beschichtung. Diese wird auf eine oxidationsbeständige, metallische Haftschiicht aufgebracht und verringert die Wärmeübertragung in den Grundwerkstoff. Die Vorteile sind bessere mechanische Eigenschaften und eine längere Lebensdauer. TBC-Beschichtungen werden sowohl in Industrie- als auch in Flugzeugturbinen für Abgaskanäle, Brennkammern, Hitzeschilde, Nachbrenner, Leit- und Laufschaufeln eingesetzt. Zu den herkömmlichen TBC-Systemen gehören plasmasgespritzte Produkte von Sulzer Metco wie die keramischen Beschichtungen der Metco-204-Serie aus 7–8-Gew.-%-Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkonoxid auf Haftsichten aus Amdry 995 (CoNiCrAlY) oder Amdry 962 (NiCrAlY). Ein Beispiel für die Anwendung von TBCs ist das F100-Triebwerk der Militärflugzeuge vom Typ F15 und F16. Bei diesem Triebwerk ist der Nachbrenner mit einer Wärmedämmschicht versehen. Dort wer-

den die heißen Abgase erneut entzündet, um restlichen Kraftstoff zu verbrennen und dem Flugzeug bei Bedarf zusätzlichem Schub zu verleihen. Das TBC-System sichert die Einsatzbereitschaft und die Lebensdauer des Nachbrenners, welche ohne die Beschichtung deutlich kürzer ausfallen würden.

### Neue Werkstoffsysteme

Forschungsprojekte mit namhaften Instituten belegen, wie wichtig neue Beschichtungswerkstoffe für zukünftige Turbinendesigns sind. Aber die Mikrostruktur der Beschichtungen spielt eine ebenso wichtige, wenn nicht gar wichtigere

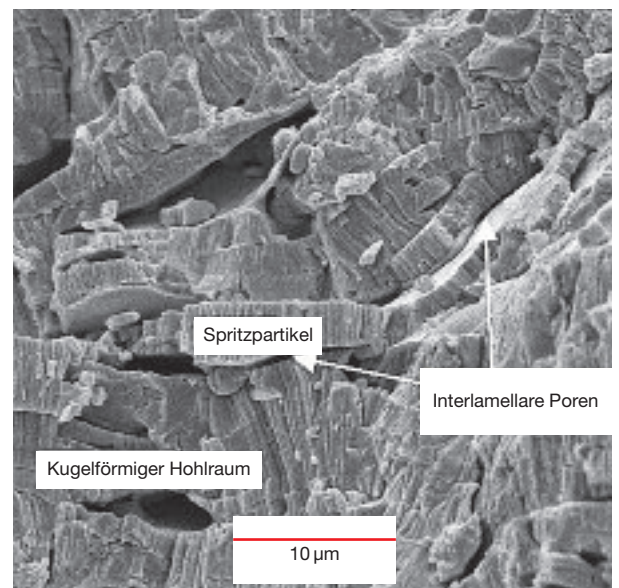
### Beschichtungswerkstoffe und Mikrostrukturen sind entscheidend für zukünftige Turbinendesigns.

Rolle. Typische keramische TBC-Mikrostrukturen weisen eine hohe globulare Porosität, eine feine interpartikuläre Porosität und intrapartikuläre Mikrorisse auf (Bild 2). Um zu verhindern, dass Zeit und Temperatur die Beschichtung nachteilig verändern, ist es wichtig, die Menge der kombinierten Porositäten und die Auswirkung ihrer Größe und Verteilung auf die thermische Leitfähigkeit der Beschichtung zu kennen.

Die Schüttdichte, Porosität und Mikrostruktur eines TBC-Systems hängen nicht nur von den Anwendungsparametern,

sondern auch von dem Pulverherstellungsverfahren und den Pulvereigenschaften ab. Die Auswahl der Rohstoffe erfolgt nach Größe, Reinheit, chemischer Homogenität und Phasenstabilität. Herstellungsdetails wie Wärmebehandlungsprofil, Teilchengröße und -form bestimmen die Stabilität und Zuverlässigkeit der Beschichtung. Sulzer Metco kennt diese kritischen Faktoren und kombiniert diese auf synergetische Weise, um die Anforderungen von Kunden zu erfüllen. Da es keinen Beschichtungswerkstoff gibt, der die konstruktiven Anforderun-

2 Die REM-Aufnahme einer typischen TBC-Mikrostruktur<sup>2</sup> im Querschnitt zeigt verschiedene Poren und Risse.



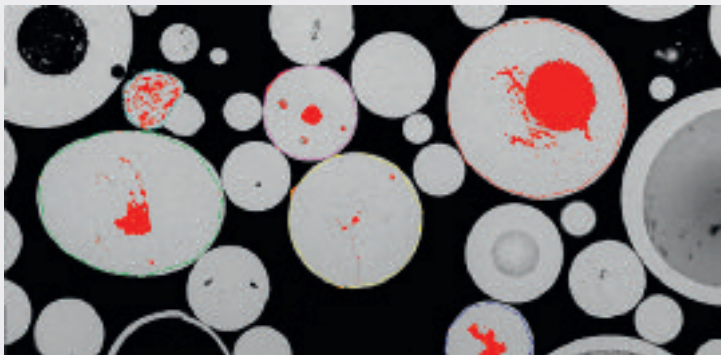
### TBC-Pulver von Sulzer

TBC-Pulver werden aus dem keramischen Werkstoff Zirkonoxid hergestellt und mit Yttrium stabilisiert (YSZ). Sulzer nutzt zwei Verfahren zum Vermischen und Verschmelzen der Bestandteile von TBC-Pulvern:

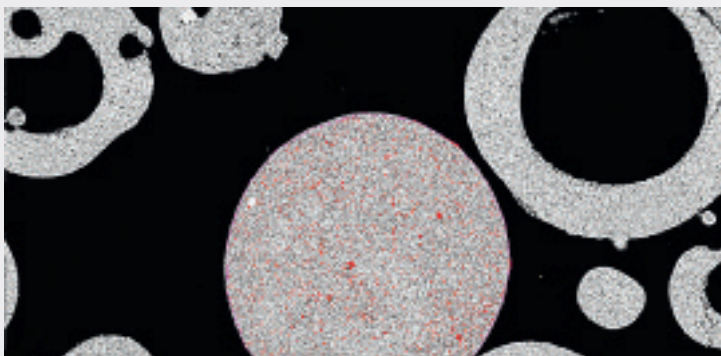
- Agglomerieren und Plasmaverdichten – diese Pulver eignen sich am besten für Anwendungen mit normaler Porosität und einem hohen Auftragswirkungsgrad

- Agglomerieren und Sintern – diese Pulver sind besonders für dicke Wärmedämmschichten mit hoher Porosität geeignet

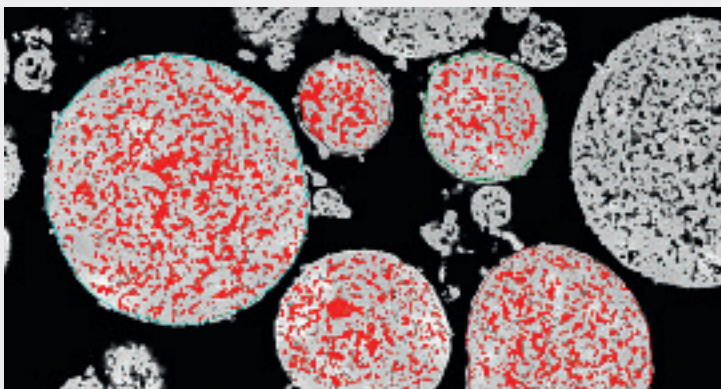
Die Abbildungen zeigen Querschnitte durch verschiedene, von Sulzer entwickelte TBC-Pulver. Die rote Einfärbung kennzeichnet Porosität (b und c), die schwarzen Kreise sind kugelförmige Löcher (a und b).



a) Die Metco-204-Produktreihe umfasst plasmaverdichtete Pulver mit 7–8 Gew.-% YSZ, die im HOSP™-Verfahren (*Hollow-Oven Spherical Powders*) hergestellt wurden.



b) Die hochreinen, auf Zirkonoxid basierenden Pulver wurden im Hinblick auf neue Kundenanforderungen entwickelt und zeichnen sich durch ihre Sinterbeständigkeit bei hohen Temperaturen aufgrund geringer Aluminiumoxid- und Siliziumoxidanteile aus. Metco 222A ist ein hochreines, agglomeriertes und gesintertes Pulver mit 7–8 Gew.-% YSZ.



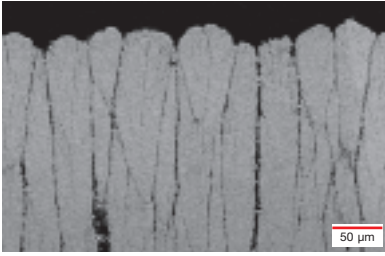
c) Low-k-Werkstoffe sind bessere Isolatoren als herkömmliche keramische Pulver mit 7–8 Gew.-% YSZ. Sie sind auf eine höhere Phasenstabilität und für Betriebstemperaturen von über 1200 °C ausgelegt. Metco 206A ist ein agglomeriertes und gesintertes Low-k-Pulver.

gen aller Turbinen erfüllt, bietet Sulzer Metco eine ganze Palette von Werkstoffen in Standard-, hochreinen und Low-k-Zusammensetzungen (d.h. mit exzellenten isolierenden Eigenschaften) an (siehe Infobox).

In Zusammenarbeit mit Kunden und Instituten entwickelt Sulzer Metco neue Werkstoffzusammensetzungen wie:

- Pyrochlor-Oxide (Metco 6041)
  - Metastabile Zirkonoxid-Strukturen, co-dotiert mit Oxiden der Seltenen Erden zum Erzeugen von Oxid-Defektclustern (Metco 206A)
  - Perowskit-Strukturen für fortschrittliche Low-k-Alternativen
- Für eine erfolgreiche Beschichtung sind bei vielen dieser neuen Zusammensetzungen

keramische Zwischenschichten und verbesserte Haftsichten erforderlich. Hier haben sich die Produkte der Amdry-386-Serie (NiCoCrAlSiHfY) von Sulzer Metco als Haftsichten für TBCs hervorragend bewährt. Die Werkstoffe können durch atmosphärisches Plasmaspritzen (APS), Plasmaspritzen in kontrollierter Atmosphäre oder Hochge-



3 Sulzer hat das PS-PVD-Verfahren zur Herstellung verbesserter TBC-Mikrostrukturen entwickelt. Das Bild zeigt den Querschnitt durch eine mit Metco 6700 aufgebraute TBC.

schwindigkeits-Flammspritzen (HVOF) aufgebracht werden.

### Fortschritte in der Beschichtungs-technik

Die kaskadierte Steuerung des Lichtbogens von Plasmaspritzbrennern (Cascading-Arc-Technologie) ist mittlerweile eine bewährte Methode zur Reduzierung der Beschichtungskosten von TBC-Systemen. Der Plasmabrenner *TriplexPro™-210* von Sulzer Metco ermöglicht eine um bis zu 300% höhere Auftragseffizienz als herkömmliche Plasmaspritzbrenner und spart so Zeit und Kosten. Außerdem reduziert die anlagenbedingte Prozessstabilität des Brenners *TriplexPro-210* Schwankungen zwischen einzelnen Serien und Unregelmäßigkeiten in der Beschichtung einzelner Komponenten. Das Ergebnis sind zuverlässige TBC-Beschichtungen und eine besser prognostizierbare Lebensdauer. Zu den Plasmasystemen mit Cascading-Arc-Technologie gehören auch die Plasmaspritzbrenner vom Typ *SinplexPro™*.

Nachbrenner sind große Komponenten mit einer Länge von ca. 2 m und einem Durchmesser von etwa 1 m. Das Aufbringen einer TBC mit einem herkömmlichen Plasmabrenner dauert etwa 4,5 Stunden. Dabei muss der Brenner nach 15 Stunden Spritzdauer gewartet werden, was eine Unterbrechung der Arbeiten nach jeweils drei Komponenten bedeutet. Mit dem *TriplexPro-210* kann die gleiche Beschichtung in nur 1,5 Stunden aufgebracht werden, und eine Wartung ist erst nach etwa 150 bis 200 Stunden erforderlich.

Darüber hinaus sind Beschichtungen mit dem *TriplexPro-210* gleichmäßiger.

Sulzer Metco hat ein Verfahren zum Aufbringen von TBCs durch Plasmaspritzen unter Niederdruck-Bedingungen (ca. 1 mbar) entwickelt, um neue mikrostrukturierte Beschichtungen mit verbesserter Konformität zu ermöglichen. Dieses spezielle Plasma-Spray-PVD-Verfahren (genannt LPPS-Hybrid PS-PVD) erzeugt Mikrostrukturen, die den säulenförmigen Strukturen von herkömmlichen Elektronenstrahl-PVD-Verfahren ähneln, aber eine höhere Auftragsrate und bessere Eigenschaften aufweisen (Bild 3). Erstmals ermöglicht diese Technologie das Aufbringen von thermischen Spritzbeschichtungen auf Bereiche, die außerhalb der Sichtlinie liegen, und macht somit die Verarbeitung von komplexen Bauteilen praktikabel (Bild 4). Metco 6700 ist ein hochreiner Werkstoff mit 7–8 Gew.-% YSZ, der speziell für das

### Die Cascading-Arc-Technologie von Sulzer reduziert die Beschichtungskosten von TBC-Systemen.

PS-PVD-Verfahren entwickelt und bereits zur Beschichtung von Leitschaukeln eingesetzt wurde. Das PS-PVD-Verfahren hat außerdem das Potenzial, zur Herstellung mehrlagiger Schichtstrukturen zum Schutz gegen Hochtemperatur-Erosion und CMAS-Infiltration eingesetzt zu werden. CMAS (Ca-Mg-Al-Si-Oxid) ist ein Fremdstoff aus Sand und Vulkanasche, der sich ablagert und bei Temperaturen über 1250 °C in die Poren her-

4 Demonstration der industriellen Eignung: das LPPS-Hybrid-PS-PVD-Verfahren mit Mehrfachspanneinrichtung und drei in der Spitzkammer montierten Dummy-Schaukeln.



kömmlicher TBC-Systeme eindringt und zu Destabilisierung und Versagen führt.

### Vielversprechende Ergebnisse und Wirtschaftlichkeit

Neue Pulver und Anlagentechnik ermöglichen veränderte Beschichtungsmikrostrukturen, die zu einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit und höherer Robustheit führen. TBC-Beschichtungen mit einer typischen Porosität von 5 Vol.-% sind weniger wärmedämmend und neigen eher zum Sintern und Abplatzen als neue, hochreine Systeme mit einer Porosität von 10–15 Vol.-% (Bild 5). Versuche haben gezeigt, dass diese hochreinen Systeme bessere Sinterereigenschaften aufweisen, weniger anfällig für strukturelle Veränderungen sind und eine höhere Temperaturwechselfestigkeit haben.

Hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit der Beschichtung müssen folgende Kosten berücksichtigt werden:

- Beschichtungswerkstoffe
- Beschichtungssystem (Spritzbrenner)
- Wartung
- Personal
- Verbrauchskosten (Gas, Strom usw.)

Zwar sind neue TBC-Werkstoffe mit alternativen Oxiden der Seltenen Erden teurer als herkömmliche Werkstoffe, doch ein Großteil dieser Kosten wird durch verbesserte Beschichtungstechnologien kompensiert. Die Gesamtkosten der Beschichtung müssen gegen den zu erwartenden Nutzen in Form eines höheren Turbinenwirkungsgrads, einer längeren Komponentenlebensdauer und geringerer Abgasemission abgewogen werden. Im All-

## Die Zukunft der TBC-Entwicklung bei Sulzer Metco

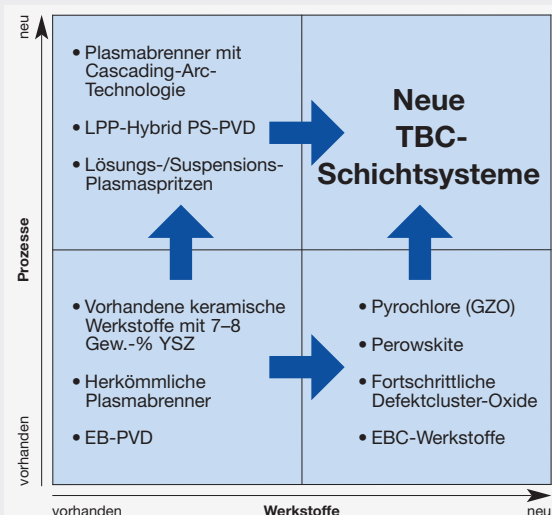
Zu den neuen keramischen Werkstoffen gehören:

- Hochreine, auf Zirkonoxid basierende Werkstoffe für eine bessere Sinterbeständigkeit bei hohen Temperaturen
- Low-k-Zusammensetzungen mit Pyrochloren, Perowskiten bzw. innovativen keramischen Zusammensetzungen mit Oxid-Defektclustern für eine bessere Hochtemperatur-Wärmedämmung, Phasenstabilität und/oder CMAS-Beständigkeit
- EBC-Zusammensetzungen für den optimalen Schutz von CMC-Strukturen

TBCs mit hoher Porosität und Schichtdicke erfordern neue Verfahren zur Herstellung agglomerierter und gesinterter Pulver. Zu den neuen Beschichtungsverfahren gehören:

- Cascading-Arc-Technologie für eine verkürzte Spritzdauer, gleichmäßigere Qualität und segmentierte, kolumnare Schichtstrukturen
- Modifizierte PVD-Verfahren für extrem dehnungstolerante Beschichtungen

Eine weitere Maßnahme zur Optimierung der Leistungsfähigkeit ist die Entwicklung von mehrschichtigen TBC-Mikrostrukturen.



gemeinen ist dieser Nutzen wesentlich größer als die zu erwartenden höheren Kosten.

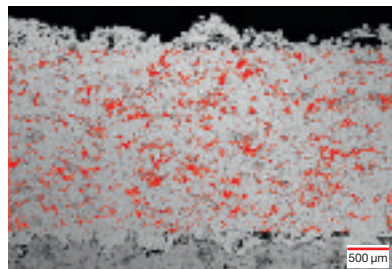
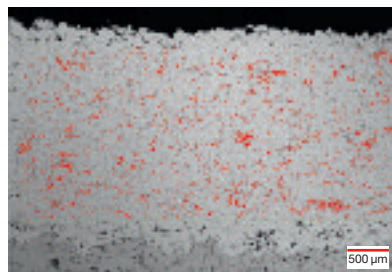
### Zukünftige Entwicklungen

Sulzer Metco wird weiterhin neue TBC-Systeme und Beschichtungstechnologien entwickeln (siehe Infobox). Zwei bedeutende Themen sind hierbei:

a) *Durch APS aufgebrachte, segmentierte TBC-Beschichtungen*

Neben der PS-PVD- und TriplexPro-210-Technologie will Sulzer Metco dehnungs-

5 Nach dem Auftragen mit der TriplexPro-210-Technologie weisen hochreine Keramikschichten mit 7–8 Gew.-% YSZ (z.B. Metco 222A oder Metco 204C-XCL, unten) eine höhere Porosität auf als die Standardschichten (oben). Die rote Einfärbung verdeutlicht die Porosität.



tolerante, segmentierte Beschichtungsmikrostrukturen aus vorhandenen Produkten wie Metco 204F, Metco 204NS-G, Metco 233B und neuen TBC-Zusammensetzungen entwickeln.

b) *Barrierschichten*

*für faserverstärkte Verbundkeramik*

Eine neue Klasse von Hochtemperatur-Schutzschichten sind die sogenannten Environmental Barrier Coatings (EBCs). Sie sollen zum Schutz leichter keramischer Faserverbundwerkstoffe (*Ceramic Matrix Composites*, CMCs) auf Siliziumbasis eingesetzt werden. Es ist davon auszugehen, dass CMCs Superlegierungen als Substratwerkstoffe ablösen werden, doch sie müssen gegen Wasserdampf geschützt werden. Die Fähigkeit von Sulzer Metco, EBC-Zusammensetzungen mithilfe verschiedener Pulverherstellungsverfahren maßzuschneidern, ist entscheidend für den Erfolg dieser Anwendung. Das Ziel ist es, Turbinenherstellern genau jene Beschichtungseigenschaften zur Verfügung zu stellen, die sie benötigen.

Weitere Fortschritte in der Leistungsfähigkeit von Wärmedämmschichten werden durch neue keramische Werkstoffzusammensetzungen, neue mehrschichtige, funktionale Mikrostrukturen und neue Beschichtungsverfahren ermöglicht. Um diesen Herausforderungen gerecht zu werden, setzt Sulzer Metco

auf ein starkes globales Lieferkettenmanagement und alternative Technologien zur Pulverherstellung. Mit einem

### Sulzer kann EBC-Zusammensetzungen mit diversen Pulverherstellungsverfahren maßschneidern.

Team aus erfahrenen Wissenschaftlern, Ingenieuren und Technikern treibt Sulzer Metco die Kommerzialisierung fortschrittlicher Werkstoffe und zukünftiger Beschichtungstechnologien voran.

**Mitchell R. Dorfman**  
**Manfred Stappens**

**Juan Medrano**  
Sulzer Metco (US) Inc.  
1101 Prospect Ave.  
Westbury, NY 11590-0201  
USA  
Telefon +1 516 338 2251  
mitch.dorfman@sulzer.com

**Dieter Sporer**  
Sulzer Metco Management AG  
Zürcherstraße 12  
8401 Winterthur  
Schweiz  
Telefon +41 52 26 23018  
dieter.sporer@sulzer.com

#### Literaturhinweise

<sup>1</sup> B. Lakshminarayana, *Fluid Dynamics and Heat Transfer of Turbomachinery*, (New York: John Wiley & Sons, 1995).

<sup>2</sup> S. Paul, I.O. Golosnoy, A. Cipitria, T.W. Clyne, I. Xie, M.R. Dorfman: Effect of Heat treatment on Pore Architecture and associated Property Changes in Plasma Sprayed TBCs, *Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*, Hrsg. ASM International (2007): 411–416.

#### Danksagung

Die Autoren danken folgenden Personen für ihre Unterstützung: Thomas Grijalva und Darren Stephenson von der USAF-Base Tinker; Dongming Zhu vom NASA Glenn Research Center; Joe Holmes, Chris Dambra, Dianying Chen, Karen Sender, Walter Pietrowicz, Hector Cruz, Gus Arevalo und Kathy LaPorte von Sulzer Metco (US) Inc. sowie Malko Gindrat und Konstantin von Niessen von der Sulzer Metco AG (Schweiz).