

Abstract

Ceramic Thermal Barrier Coatings are widely used in different industrial applications e.g. vanes for gas blade turbines to protect hot sections in service at high temperatures, e.g. the gas inlet temperature is of 1400°C-1600°C.

The in service failure of TBC coatings occurs often by delamination at the interface between metal and coating and leads further to local spallation of the TBC. The thermal and mechanical loading in service changes the microstructure and properties of the materials of the TBC system. This may reduce the resistance against initiation and propagation of delamination cracks (interfacial fracture toughness). Despite the diversity of test methods, there are still practical problems in using one or the other test method for the case of the TBC systems and in understanding the results of the tests.

The aim of the present work was to use different fracture mechanics tests to evaluate the change in adherence after heat treatment of industrially used EB-PVD TBC systems and to contribute to a better understanding of the damage mechanisms in the TBC systems.

The core test method was the sharp indentation with the following variations: Vickers indentation at the interface ceramic/metal and Rockwell indentation tests perpendicular to the TBC. Theoretical models for calculating interfacial fracture toughness need material properties. Therefore, they have been also experimentally determined.

Young's modulus (E) of the component materials of the TBC system has been determined by means of the Impulse Excitation Technique method. For the case of the TBC material, a general trend of increase of the Young's modulus after heat treatment has been obtained. The measured value of the Young's modulus of the substrate material IN625 did not change after heat treatment. The measured value of E of the BC material after heat treatment did not change significantly.

Interfacial Vickers indentation tests gave reasonable results. After 24h exposure at 1000°C, a decrease of the apparent interfacial fracture toughness for all TBC thicknesses has been obtained. After 100h at 1000°C, a small increase of the interfacial fracture toughness in comparison with the values after 24h heat treatment has been observed, but the values are still smaller than the values in the as coated condition.

Rockwell indentation tests on specimens with anisotropic substrates resulted in butterfly shaped delamination cracks. Measuring the crack lengths in cross section by SEM, for specimens with anisotropic substrates, it has been found that the crack length increases with the increase of the load. By means of SEM investigations, it has been observed that for a TBC system having a ceramic top coat with a thickness of about 280µm, the substrate was slightly deformed, when the TBC was substantial damaged. That means that the assumption of *Vasinonta* and *Beuth* [7], for the case of TBC system with a thickness of the top coat of 100µm, that the elasto-plastic deformations of the substrate and BC are the

driving forces of the delamination is not correct for thicker TBC and the interaction TBC/indenter cannot be neglected.

Instrumented Rockwell indentation test on the as coated TBC with anisotropic substrate, resulted in a butterfly shaped delamination crack of about 4mm span width that has been measured, compared to a span width of the delamination crack of about 2mm in the heat treated specimen, 500h at 1000°C in air. It implies that interfacial fracture toughness of the TBC has increased after heat treatment. A decrease of the crack length after heat treatment has been also observed after instrumented Rockwell indentation test on TBC specimens with isotropic substrate. These results are in contradiction to results obtained in [7] and [78], for EB-PVD TBC systems with a thickness of 100µm. Shorter cracks with the increase of the duration of the heat treatment implies consequently that the resistance of the TBC against crack propagation has increased.

Zusammenfassung

Keramische Wärmedämmschichten sind in den unterschiedlichen industriellen Anwendungen z.B. Turbinenschaufeln am meisten benutzt, damit diese Heiteile im Service an den Hochtemperaturen schtzen, z.B. ist die Gaseingang Temperatur von 1400°C-1600°C.

Im Service-Versagen der TBC Schichten tritt häufig durch Abplatzen an der Stelle zwischen Metall und Schicht auf und fhrt weiter zu lokales Abplatzen des TBC. Die thermische und mechanische Belastung im Service ändert die Mikrostruktur und die Eigenschaften der Materialien des TBC Systems. Dieses kann den Widerstand gegen Einführung und Ausbreitung der Delaminationsrisse (Grenzflächebruchwiderstand) verringern. Trotz der Verschiedenartigkeit der Testmethoden, gibt es noch praktische Probleme, wenn man die eine oder andere Testmethode für den Fall der TBC Systeme verwendet und wenn man die Resultate der Tests verstehen möchte.

Das Ziel dieser Arbeit war, unterschiedliche Bruchmechanikertests zu benutzen, um die Änderung in der Adhäsion nach Wärmebehandlung der industrielle angewendete EB-PVD TBC Systeme auszuwerten und zu einem besseren Verständnis des Versagens der TBC Systemen beizutragen.

Die Kerntestmethode war der Eindruckversuch mit den folgenden Variationen: der Vickers Eindruckversuch an der keramischen/Metall Grenzfläche und der Rockwell Eindruckversuch senkrecht zur TBC. Theoretische Modelle für die Berechnung des Grenzflchebruchwiderstands benötigen Materialeigenschaften. Folglich sind sie auch experimentell bestimmt worden.

Der Elastizitätsmodul (E) der Materialien des TBC Systems ist mittels der Impulse Excitation Technique Methode bestimmt worden. Für den Fall vom TBC Material, eine allgemeine Tendenz der Zunahme des Elastizitätsmoduls, nach Wärmebehandlung erhalten worden ist. Der gemessene Wert des Elastizitätsmoduls des Substratmaterials IN625 änderte nicht nach Wärmebehandlung. Der gemessene Wert von E des BC Materials nach Wärmebehandlung änderte auch nicht.

Vickers Eindrucktests an der Grenzfläche gaben sinnvolle Ergebnisse. Nach Wärmebehandlung 24h an 1000°C, ist eine Senkung des Grenzflchebruchwiderstands für alle TBC Schichtdicken erreicht worden. Nach 100h an 1000°C, eine kleine Zunahme der Grenzflächebruchwiderstand im Vergleich mit dem Werten nach Wärmebehandlung 24h beobachtet worden ist, aber die Werte noch kleiner als die Werte in as coated Zustand ist.

Rockwell Eindrucktests auf Proben mit anisotropen Substraten ergab Schmetterlingsförmige Delaminationsrisse. Die Messung der Risslänge im Querschnitt durch SEM, für Proben mit anisotropen Substraten, hat es gezeigt, dass die Risslänge mit der Zunahme der Last sich erhöht. Mittels der SEM Untersuchungen ist es beobachtet worden, dass für ein TBC System, das eine keramische Schicht mit einer Dicke von ungefähr 280µm hat, das Substrat leicht

verformt wurde, wenn das TBC wesentlich beschädigt war. Das bedeutet, dass die Annahme von Vasinonta und von Beuth [7], für den Fall vom TBC System mit einer Dicke von 100µm, dass die elastoplastischen Deformationen des Substrates und BC die Antriebskräfte der Delamination ist, nicht korrekt für dickere TBC und die Interaktion TBC/Indenter nicht vernachlässigt werden kann.

Instrumentierter Rockwell Eindrucktest auf as coated TBC mit anisotropem Substrat, ergab Schmetterlingsförmige Delaminationsrisse, die ungefähr 4mm Spannbreite gemessen worden ist, verglichen mit einer Spannbreite von ungefähr 2mm nach Wärmebehandlung 500h an 1000°C in Luft. Es bedeutet, dass der Grenzflächebruchwiderstand des TBC sich nach Wärmebehandlung erhöht hat. Eine Abnahme der Risslänge, nach Wärmebehandlung nach instrumentierter Rockwell Eindrucktest auf TBC Proben mit isotropem Substrat beobachtet worden ist. Diese Resultate sind im Widerspruch zu den Resultaten von [7] und [78], für EB-PVD TBC Systeme mit einer Dicke von 100µm. Kürzere Risslänge mit der Zunahme der Dauer der Wärmebehandlung deutet infolgedessen an, dass der Grenzflächebruchwiderstand des TBC sich erhöht hat.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter vom Mai 2003 bis Mai 2006 am Institut für Werkstoffforschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt Köln.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof.Dr.-Ing Jürgen Rödel, für die exzellente Betreuung und für die vielen wertvollen Diskussionen.

Für ihre Unterstützung und Betreuung dieser Arbeit gilt mein besonderer Dank der Frau Dr.-Ing. Marion Bartsch, Leiter der Abteilung Experimentelle und numerische Methoden am Institut für Werkstoffforschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt Köln. Sie hat maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn PD Dr. Clemens Müller danke ich für die Übernahme des Mitberichts.

Meinen Kolleginnen und Kollegen am Institut für Werkstoffforschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt Köln möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken. Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Roland Borath (Arbeitsgruppe Mikroanalytik) für die Unterstützung während der REM Untersuchungen.

Die Untersuchungen wurden mit finanzieller Unterstützung durch das Verbundprojekt der Europäischen Union SICMAC – Structural Integrity of Ceramic Multilayers and Coatings durchgeführt. Meinen SICMAC-Kolleginnen und Kollegen möchte ich auch für die gute Zusammenarbeit danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Gina und meinem Sohn Alexandru für die große Unterstützung während dieser Arbeit.

Köln, Juni 2007

Contents

Abstract	I
Zusammenfassung	iii
Danksagung	V
Contents	vi
Symbols and abbreviations	ix
1 Introduction and aim of the work	1
1.1 Motivation	2
1.2 Aim of the work	2
2 Fracture mechanics of layered material systems	2
2.1 Basics of fracture mechanics	2
2.2 Mechanics of interfacial cracks	6
3 Literature survey of the testing methods for evaluating the interfacial fracture toughness of brittle coatings on ductile substrates	9
4 The material system	16
4.1 General description of the TBC system	16
4.2 Investigated materials	18
4.2.1 Substrate	18
4.2.2 Bond coat	19
4.2.3 Ceramic topcoat	19
5 Experimental work and FEM simulation	21
5.1 Research plan	21
5.2 Determination of the elastic properties of the TBC system by means of Impulse Excitation Technique (IET)	23
5.2.1 Specimens and experimental plan	23
5.2.2 Impulse Excitation Technique (IET)	25
5.2.3 Experimental set-up	26
5.2.4 Experimental procedure	27
5.2.5 Calculation of the Young's modulus for cylindrical coated specimens	28
5.2.6 Results	30
5.2.6.1 Elastic properties of the substrate IN625 at room temperature before and after heat treatment	30
5.2.6.2 Elastic properties of the BC at room temperature	32

5.2.6.3	Elastic properties of the TBC at room temperature before and after heat treatments	33
5.2.6.4	Elastic properties of the TBC system as a function of temperature	35
5.2.6.5	Microstructural investigation of the TBC after heat treatment	44
5.2.7	Discussion	47
5.3	Residual Stress Analysis in the TBC system by experiment and by FEM simulation	49
5.3.1	How are residual stresses generated in the TBC systems?	49
5.3.2	Methods to determine residual stresses	49
5.3.3	FEM analysis of the residual stresses in an EB-PVD TBC systems	50
5.3.3.1	Description of the model	50
5.3.3.2	Results	51
5.3.4	Measurement of residual stresses by the Hole-Drilling Strain Gage Method	56
5.3.4.1	Description of the method	56
5.3.4.2	Results	57
5.3.5	Discussion	58
5.4	Determination of the interfacial fracture toughness of the TBC system by means of Vickers indentation at the interface ceramic/metal	59
5.4.1	Specimens and experimental plan	59
5.4.2	Experimental set-up	61
5.4.3	Experimental procedure	62
5.4.4	Calculation of the interfacial fracture toughness	63
5.4.5	Results of the conventional interfacial Vickers indentation tests	64
5.4.5.1	Vickers hardness of the TBC and BC	64
5.4.5.2	Hardness of the TBC by Berkovich instrumented nanoindentation	66
5.4.5.3	Influence of the heat treatment	67
5.4.5.4	Influence of the TBC thickness	71
5.4.5.5	Calculated values of the apparent interfacial fracture toughness	72
5.4.5.6	Microscopic observation of the interfacial cracks	75
5.4.6	Results of the Vickers load controlled micro-indentation at the interface ceramic/metal	80

5.4.6.1	Influence of the heat treatment on the length of the cracks	80
5.4.6.2	Influence of the heat treatment on the shape of the load displacement curves	81
5.4.7	Discussion	84
5.5	Qualitative evaluation of the interfacial fracture toughness of the TBC system by means of Rockwell indentation tests perpendicular to the coating surface	87
5.5.1	Specimens and experimental plan	87
5.5.2	Experimental set-up	90
5.5.2.1	The hardness testing machine Wolpert	90
5.5.2.2	The displacement controlled indentation machine	90
5.5.3	Experimental procedure	90
5.5.4	Results	91
5.5.4.1	Load controlled Rockwell indentation tests on the as coated specimens with anisotropic substrate	93
5.5.4.2	Displacement controlled Rockwell indentation tests on the as coated and heat treated specimens with anisotropic substrate	97
5.5.4.3	Modified Rockwell indentation tests on as coated specimens with anisotropic substrate	98
5.5.4.4	Displacement controlled Rockwell indentation tests on the as coated and heat treated specimens with isotropic substrate	100
5.5.5	Discussion	107
6	Summary and conclusions	111
	Appendix	115
	Bibliography	123
	Curriculum Vitae	130
	List of publications	132

SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

Note: The symbols and the abbreviations are described in order of appearance in this work.

SYMBOLS

\bar{a}	Material independent parameter
\bar{b}	Parameter weakly dependent on Poisson's ratio
$\varepsilon_r^0, \varepsilon_\theta^0$	Residual strains in radial and circumferential direction
$2a$	Length of a crack situated at an interface of a bi-material specimen
$2l$	Length of the crack in a thick homogenous plate, [μm]
a	Radius of the imprint of the Rockwell indent, [μm]
A_1, A_2, B_1, B_2	Complex constants of the complex functions $\Phi_1(z), \Phi_2(z), \Psi_1(z), \Psi_2(z)$
a_c	Critical crack length, [μm]
D	Diameter of the cylindrical TBC specimens [mm]
dF	Increase of the surface of the crack, [μm^2]
E	Young's modulus, [GPa]
E_1, E_2	Young's moduli of two different material components of a bilayered material, [GPa]
E_{BC}	Young's modulus of the BC, [GPa]
E_{BC+s}	Young's modulus of the cylindrical specimen coated with BC, [GPa]
E_s	Young's modulus of the substrate of the cylindrical TBC specimen, [GPa]
E_{TBC}	Young's modulus of the TBC of the cylindrical TBC specimen, [GPa]
E_{TGO}	Young's modulus of the TGO, [MPa]
f, f_1	Fundamental flexural frequency, [Hz]
G	Energy release rate, [J/mm^2]
G_1, G_2, μ_1, μ_2	Modulus of elasticity in shear of two different materials components of a bilayered material, [GPa]
G_c	Critical energy release rate, [J/mm^2]
G_I, G_{II}, G_{III}	Energy release rate for mode I, mode II, respectively mode III of the crack extension, [J/mm^2]
H	Vickers hardness, [GPa]
K	Stress intensity factor, [$\text{MP}\cdot\sqrt{\text{m}}$]
K', K''	Real factors, components of the complex stress intensity factor K

	for the case of an interfacial crack
K_c	Critical stress intensity factor, [MP·√m]
$K_{c.a}$	Apparent interfacial fracture toughness, [MP·√m]
K_I, K_{II}, K_{III}	Stress intensity factor for mode I, mode II, respectively mode III of the crack extension, [MP·√m]
L	Length of the cylindrical TBC specimen, [mm]
m	Mass of the cylindrical TBC specimen, [g]
P_c	Critical load, [N]
R	R-value, a number displayed by the IET device produced by Grindosonic company, [Hz ⁻¹]
R	Outer radius of delamination, [μm]
r, φ	Polar coordinates
R_i	Inner radius of delamination, [μm]
r_s	Radius of the substrate of the cylindrical TBC specimen, [mm]
T	Specific surface energy, [J/mm ²]
T_1	Correction factor
t_{BC}	Thickness of the BC of a cylindrical specimen coated with BC, [mm]
t_{TBC}	Thickness of the TBC of the cylindrical TBC specimen, [mm]
t_{TGO}	Thickness of the TGO
u	Radial surface displacement of the substrate, [μm]
u, v	Horizontal, respectively vertical displacements at the crack tip
x, y, z	Rectangular axis
Z	Depth of the hole, [μm]
α, β	Dundurs parameters
ΔU	Variation of the energy of the elastic strain, [J/mm]
ΔU_e	Variation of the elastic energy, [J/mm]
ε	Bimaterial constant
$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$	Strains measured by a strain gage rosette
$\varepsilon_r, \varepsilon_\theta$	In-plane strains in radial and circumferential direction
λ	Exponent of the complex functions
ν, μ	Poisson's ratio
ν_1, ν_2	Poisson's ratios of two different materials components of a bilayered material
ν_{BC}	Poisson's ratio of the BC
σ	External tensile stress applied on a thick plate, [MPa]
$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$	Principal normal stresses, [MPa]
$\sigma_{max}, \sigma_{min}$	Maximum and minimum equivalent uniform stresses, [MPa]
σ_y	Normal stress on a plane perpendicular to y axis, [MPa]
τ	Shear stress, [MPa]
τ_{xy}	Shear stress on plane perpendicular to x axis and acting parallel to y axis, [MPa]
$\Phi_1(z), \Phi_2(z), \Psi_1(z), \Psi_2(z)$	Complex functions used by the fracture mechanics <i>complex method</i> for describing stresses and displacements at the crack tip;

indices 1 and 2 correspond to the two different materials situated at the interface where the crack is located.

Ψ	Phase angle
Ψ_f	Phase angle at the front of the crack
ω	Parameter of rotation

ABBREVIATIONS

<i>APS</i>	Air plasma spray
<i>BC</i>	Bond coat
<i>CVD</i>	Chemical Vapour Deposition
<i>DCB</i>	Double Cantilever Beam
<i>DMA</i>	Dynamical Mechanical Analysis
<i>EB-PVD</i>	Electron Beam – Physically Vapour Deposition
<i>ENF</i>	Edge Notch Flexure
<i>FE</i>	Finite element
<i>FEM</i>	Finite Element Method
<i>HSS</i>	High speed steel
<i>IET</i>	Impulse Excitation Technique
<i>LEFM</i>	Linear Elastic Fracture Mechanics
<i>MNET</i>	Mixed Numerical-Experimental Technique
<i>NLFM</i>	Nonlinear Fracture Mechanics
<i>PEM</i>	Photo elastic method
<i>RFDA</i>	Resonance Frequency and Damping Analyser
<i>SEM</i>	Scanning Electron Microscopy
<i>TBC</i>	Thermal Barrier Coatings
<i>TGO</i>	Thermally grown oxide
<i>wt.</i>	Weight