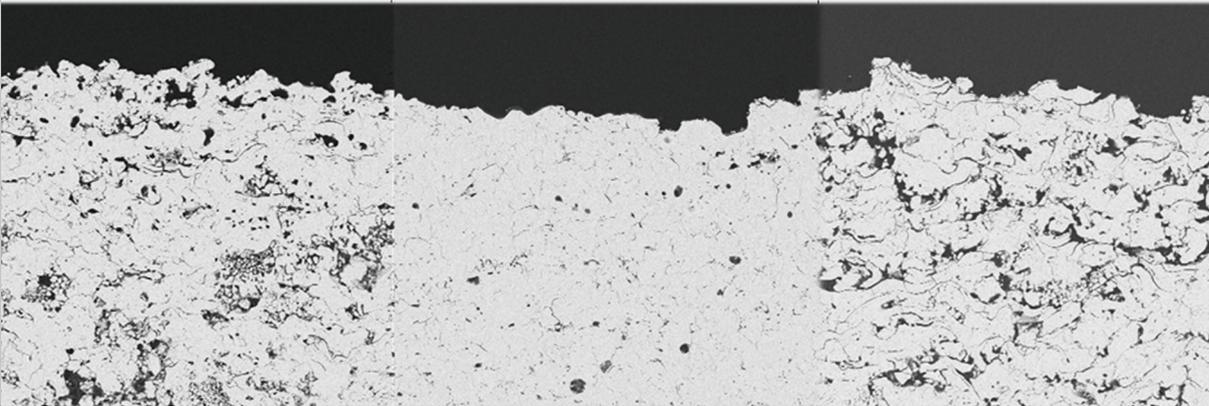
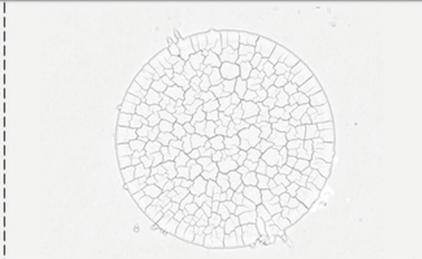
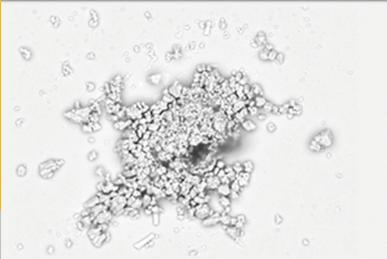


# Herstellung thermisch gespritzter Schichten mit optimierten Spannungseigenschaften

Markus Gerhard Mutter



Energie & Umwelt /  
Energy & Environment  
Band / Volume 354  
ISBN 978-3-95806-200-9





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

# Herstellung thermisch gespritzter Schichten mit optimierten Spannungseigenschaften

Markus Gerhard Mutter

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 354

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-200-9

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
52425 Jülich  
Tel.: +49 2461 61-5368  
Fax: +49 2461 61-6103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
[www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2016

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 354

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2016)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-95806-200-9

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## **Kurzfassung**

Gasturbinen werden aufgrund ihrer hohen Effizienz sowohl in stationären Kraftwerken als auch in Flugzeugtriebwerken eingesetzt. Durch die Verwendung von keramischen Wärmedämmschichten (WDS) auf den thermisch hoch beanspruchten Turbinenbauteilen kann eine Erhöhung der Gaseinlass-temperatur und damit eine Steigerung der Effizienz bzw. bei gleichbleibender Gaseinlasstemperatur eine Erhöhung der Lebenszeit des Systems erreicht werden. Die keramischen Wärmedämmschichten werden üblicherweise über das atmosphärische Plasmaspritzen (APS) oder das Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD) abgeschieden. Während letzteres Verfahren besonders dehnungstolerantere Mikrostrukturen ermöglicht, zeichnet sich das APS durch seine hohen Auftragsraten sowie der Verringerung der Wärmeleitfähigkeit durch die lamellare Struktur senkrecht zur Belastungsrichtung aus.

Im Hochtemperaturbetrieb der Gasturbinen treten verschiedene Faktoren auf, welche die Steifigkeit der Wärmedämmschicht erhöhen, den Spannungszustand der Schicht beeinflussen und letztlich zum Versagen der Schicht führen können. Bereits der Eigenspannungszustand der frisch gespritzten Schicht zeigt signifikante Auswirkungen auf das Verhalten dieser im Einsatz. Die Messung der Probenkrümmung während des APS-Beschichtungsvorgangs erlaubt Rückschlüsse auf die Entwicklung der Spannungen während des Prozesses selbst sowie die Beschreibung der Eigenspannungstiefenverläufe in den frisch gespritzten Schichten. Die Änderung der Eigenspannungstiefenverläufe im Einsatz kann jedoch nicht ermittelt werden. Die inkrementelle Bohrlochmethode ist ein weit verbreitetes Verfahren zur oberflächennahen Ermittlung von Eigenspannungstiefenverläufen in Bauteilen. Durch einen Abgleich beider Verfahren an frisch gespritzten Schichten soll die Erweiterung der inkrementellen Bohrlochmethode auf Schichtsysteme und somit die Bestimmung der Änderung der Eigenspannungszustände in Schicht, Substrat und insbesondere an deren Grenzfläche durch die thermo-mechanischen Belastung im Einsatz ermöglicht werden. Ein grundlegendes Verständnis der Zusammenhänge zwischen der Mikrostruktur der Schicht und der Eigenspannungsentwicklung ist dabei erforderlich, um die gezielte Herstellung von Schichten mit definierten Resteigenspannungen zu ermöglichen. Die Untersuchung dieser Zusammenhänge ist Thema der vorliegenden Arbeit

Zu diesem Zweck wurden zunächst die verschiedenen Partikelzustände im Plasma untersucht. Hierzu wurden Messungen der Temperatur und Geschwindigkeit der Partikel entlang des Plasmastrahls mit einer modellhaften Beschreibung der Flugbahnen und des Wärmeübergangs kombiniert. Experimentelle Untersuchungen einzelner, auf polierten Substraten abgeschiedener Partikel zeigten, dass eine Vielzahl von Splat-Formen auftreten, welche in vier grundlegende Splat-Klassen eingeteilt wurden. Die Bildung der verschiedenen Splat-Klassen wiederum konnte auf bestimmte Partikel- und Substratzustände zurückgeführt werden. Die eingeführten Partikelaufschmelzgrade ermöglichten die Quantifizierung der relativen Häufigkeiten der Partikelzustände und damit der verschiedenen Splat-Klassen aus den Messdaten. Die Bildung der Schicht und ihrer Eigenschaften konnte somit als statistische Verteilung des Eintreffens einzelner Partikel verschiedener Zustände beschrieben werden. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht einen klaren Zusammenhang mit den auftretenden Partikelzustandsverteilungen aufweisen. Dies gilt insbesondere für die Porosität der abgeschiedenen Schicht, welche wiederum deren E-Modul und die Spannungsentwicklung beeinflusst. Während der E-Modul durch die Porosität und die Anbindung zwischen den einzelnen Splats bestimmt ist, liegen für die Spannungsentwicklung weitere Einflüsse vor. Die Spannungsentwicklung in den einzelnen Splats wird durch das Auftreten verschiedener plastischer Effekte (Spannungs-Relaxations-Faktoren) dominiert, welche eine präzise Bestimmung nahezu unmöglich machen. Eine modellhafte Beschreibung wurde auf Grundlage vorhandener analytischer Modelle und eigener Berechnungen durchgeführt. Die Überlagerung der einzelnen Splats während des Schichtaufbaus wurde im Zusammenhang der statistischen Verteilung der Splat-Klassen interpretiert. Die Spannungsentwicklung konnte durch die verwendeten Einflussgrößen nicht vollständig beschrieben werden. Der Einfluss der Grenzflächentemperatur zwischen den Splats während der Abscheidung auf die Spannungs-Relaxations-Faktoren spielt hierfür vermutlich eine zentrale Rolle.

Die Erkenntnisse dieser Arbeit können als Grundlage für die Herstellung atmosphärisch plasmaspritzter Schichten mit definierten Eigenspannungszuständen verwendet werden. Dies ermöglicht die Optimierung der Spannungszustände im Hinblick auf den Einsatzes sowie die Herstellung geeigneter Proben für die Erweiterung der inkrementellen Bohrlochmethode auf Schichtsysteme.

## Abstract

Gasturbines are widely used in stationary applications for power generation as well as in aero applications due to their high efficiency. The use of ceramic thermal barrier coatings (TBC) on the thermally high loaded turbine components allows either to increase the gas inlet temperature and therefore the efficiency of the system or to increase the lifetime of the system while maintaining the gas inlet temperature on its initial level. The ceramic thermal barrier coatings are typically deposited by atmospheric plasma spraying (APS) or electron beam – physical vapor deposition (EB-PVD). While the latter leads to microstructures with beneficial strain tolerance, the APS scores with its high deposition rates and the lower thermal conductivity due to the lamellar structure of these coatings perpendicular to the loading direction.

Several factors occur during high temperature operation of the gasturbines that can increase the stiffness of the thermal barrier coating, influence the stresses within the thermal barrier coating, and finally may lead to delamination of the coating. The residual stress state of the as-sprayed coating can have an important effect on the behavior of the coating in operation. The *in situ* measurement of the sample's curvature during the atmospheric plasma spraying process allows the evaluation of the residual stress evolution during the process and the determination of the residual stress depth profiles in the as-sprayed coatings. However, determination of the change of the stress depth profile in operation is not possible by this technique. The incremental hole-drilling method on the other hand is a widely used technique to determine residual stress depth profiles in the near surface region of components. By a comparison of the two measurement techniques for as-sprayed coatings the enhancement of the incremental hole-drilling method on coating systems is aspired. This finally enables the determination of the change of the residual stress states within the coating, the substrate and especially at the interface between the coating and the substrate by the thermo-mechanical loadings occurring in operation. A fundamental understanding of the interaction between the coating microstructure and the stress evolution is required to enable specific fabrication of coatings with well defined residual stress states. The investigation of these interrelations is aim of the present work.

For this purpose, the different particle conditions in the plasma plume were evaluated in this work. Therefore, measurements of the temperature and velocity of single particles along the plasma plume were performed and combined with a simulation of the particle trajectories and the heat transfer between plasma and particles. Experimental studies of single splats deposited on mirror-polished substrates showed a high variety of splat morphologies that were classified into four basic splat-types to allow a systematic evaluation. The formation of these splat-types was linked to distinct particle and substrate conditions. The introduced particle melting degrees enabled the quantification of the relative fractions of the different particle conditions and, consequently, the relative fractions of the splat-types based on the particle temperature measurements. The formation of the coating and the connected properties was interpreted as the statistical distribution of the impact of single particles with various conditions. It was further shown that the properties of the deposited coating exhibit a distinct correlation to the distributions of the particle conditions. This is in particular the case for the coating porosity, which influences the Young's modulus and the stress evolution. While the Young's modulus of the coating is well defined by the porosity and the bonding between the single splats, the stress evolution exhibits more complex relations. The stress evolution in a single splat is dominated by the occurrence of various plastic effects (stress relaxation factors) depending on statistical factors, and therefore an exact prediction is hardly possible. An exemplary description was conducted based on existing analytical models and own finite element and analytical calculations. The layering of the single splats during the coating formation process was interpreted in the context of the statistic distribution of the different splat-types. However, it was not possible to completely describe the stress evolution by the influencing parameters used in this investigation. Since the impact frequency of the splats showed an effect on the stress evolution, the influence of the interface temperature between the single splats during deposition on the stress relaxation factors is supposed to play a key role.

The outcome of this work can be used as starting point for the fabrication of atmospheric plasma sprayed coatings with well defined residual stress states. This offers the possibility to optimize the residual stress states in terms of the operation conditions as well as the fabrication of suitable samples for the enhancement of the incremental hole-drilling method on coating systems.

**I. Inhaltsverzeichnis**

<b>I. INHALTSVERZEICHNIS .....</b>	<b>I</b>
<b>II. SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>IV</b>
<b>1. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG DER ARBEIT .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GRUNDLAGEN .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Atmosphärisches Plasmaspritzen .....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Grundlegendes Konzept.....	3
2.1.2. Beschreibung der Partikel im Plasma .....	4
2.1.3. Schichtbildung beim Atmosphärischen Plasmaspritzen .....	8
<b>2.2. Wärmedämmschichtsysteme.....</b>	<b>15</b>
2.2.1. Aufbau eines Wärmedämmschichtsystems .....	15
2.2.2. Wirkprinzip der Wärmedämmschicht.....	16
2.2.3. Werkstoffe für Wärmedämmschichten .....	17
2.2.4. Schädigungsmechanismen an Wärmedämmschichtsystemen .....	18
<b>2.3. Eigenspannungen in Atmosphärisch Plasmagespritzten Schichten .....</b>	<b>19</b>
2.3.1. Allgemeines zu Eigenspannungen .....	19
2.3.2. Entstehung der Eigenspannungen in Atmosphärisch Plasmagespritzten Schicht .....	21
2.3.3. Messung von Eigenspannungen.....	26
<b>3. EXPERIMENTELLE METHODEN.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1. Atmosphärisches Plasmaspritzen .....</b>	<b>33</b>
<b>3.2. Mikroskopische Untersuchung der Proben .....</b>	<b>33</b>
3.2.1. Rasterelektronenmikroskopie .....	33
3.2.2. Konfokale Laser-Raster-Mikroskopie .....	34
<b>3.3. In situ Messung des Partikel-Status im Plasma .....</b>	<b>34</b>
3.3.1. Bestimmung des Partikelaufschmelzgrades aus den Messdaten .....	35
<b>3.4. Untersuchungen an einzelnen Splats.....</b>	<b>37</b>
3.4.1. Herstellung der Proben .....	37
3.4.2. Auswertung der Proben .....	38
<b>3.5. Untersuchungen an vollständigen Schichten .....</b>	<b>39</b>
3.5.1. Herstellung der Proben .....	39
3.5.2. Systematische Variation der Spritzparameter.....	40
3.5.3. Materialographische Probenpräparation .....	42
3.5.4. Bestimmung der Porosität der Schicht.....	43
3.5.5. <i>In situ</i> -Krümmungsmessung .....	44
3.5.6. <i>Ex situ</i> -Krümmungsmessung .....	51
3.5.7. Inkrementelle Bohrlochmethode.....	53
3.5.8. Röntgenographische Spannungsanalyse .....	53
3.5.9. Bestimmung des E-Modul der Schicht .....	54

<b>4. NUMERISCHE METHODEN .....</b>	<b>57</b>
<b>4.1. Simulation des Aufschmelzens der Partikel im Plasmastrahl .....</b>	<b>58</b>
4.1.1. CFD Simulation des Plasmastrahls und der Partikeltrajektorien .....	58
4.1.2. Berechnung des Wärmeübergangs zwischen Plasma und Partikel .....	61
4.1.3. FE Simulation der lokalen Partikeltemperaturentwicklung .....	61
<b>4.2. Simulation der Temperatur- und Spannungsentwicklung in idealen Splats .....</b>	<b>62</b>
4.2.1. Thermische Berechnungen .....	63
4.2.2. Mechanische Berechnungen .....	64
4.2.3. Einfluss des Kriechens während der Abschreckung .....	64
<b>4.3. Simulation der Eigenspannungsentwicklung während der Beschichtung .....</b>	<b>65</b>
<b>5. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>69</b>
<b>5.1. Messung des Partikelstatus im Plasma .....</b>	<b>69</b>
5.1.1. Einfluss der Spritzparameter auf den Partikelzustand .....	69
5.1.2. Bestimmung des Partikelauftausaltemperaturgrades .....	72
5.1.3. Messungen entlang der Spritzachse für ausgewählte Parameter .....	73
5.1.4. Verteilung der Partikelkenngrößen senkrecht zur Spritzachse .....	76
<b>5.2. Untersuchungen an einzelnen Splats .....</b>	<b>78</b>
5.2.1. Definition der Splat-Klassen .....	78
5.2.2. Ausbreitungsverhalten der Splat-Klassen .....	80
5.2.3. Einfluss der Spritzparameter auf die relativen Häufigkeiten der Splat-Klassen ..	82
5.2.4. Bestimmung der Rissabstände an einzelnen Splats .....	84
<b>5.3. Einfluss der Spritzparameter auf die Schichteigenschaften .....</b>	<b>85</b>
5.3.1. Porosität der hergestellten Schichten .....	86
5.3.2. E-Moduln der hergestellten Schichten .....	87
5.3.3. Bestimmung der integralen Spannung über die ex situ-Krümmungsmessung .....	88
5.3.4. Bestimmung der integralen Spannung über die in situ-Krümmungsmessung .....	88
5.3.5. Quantifizierung der Einflüsse der Spritzparameter auf Schichteigenschaften .....	92
<b>5.4. Plastische Prozesse im Substrat .....</b>	<b>93</b>
<b>5.5. Variation des Substrat-Materials für Referenzmessungen .....</b>	<b>94</b>
<b>5.6. Bestimmung des Eigenspannungstiefenverlaufs aus der Krümmungsmessung ...</b>	<b>96</b>
<b>6. MODELLIERUNGSERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>99</b>
<b>6.1. Aufschmelzen der Partikel im Plasmastrahl .....</b>	<b>99</b>
6.1.1. Berechnung der stationären Plasmafackel und der Partikel-Flugbahnen .....	99
6.1.2. Berechnung des Wärmeübergangs zwischen Plasma und Partikel .....	103
6.1.3. Berechnung der ortsabhängigen Temperaturentwicklung .....	104
<b>6.2. Abkühlverhalten und Spannungsentwicklung in einem einzelnen Splat .....</b>	<b>110</b>
6.2.1. Ergebnisse der FE Berechnungen .....	110
6.2.2. Einfluss der Mikrorissbildung .....	112
6.2.3. Einfluss des Kriechens .....	116
<b>6.3. Berechnung des Eigenspannungstiefenverlaufs in der Schicht .....</b>	<b>117</b>

---

<b>7. ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION .....</b>	<b>121</b>
<b>7.1. Zusammenhang des Partikelstatus und der Splat-Klassen .....</b>	<b>121</b>
7.1.1. Ideale und unregelmäßige Splats .....	121
7.1.2. Teilweise aufgeschmolzene Splats .....	121
7.1.3. Schwach angebundene Splats .....	122
<b>7.2. Der Partikelauflösungsgrad als Kenngröße für die Splat-Bildung .....</b>	<b>123</b>
<b>7.3. Korrelation von effektivem Partikelauflösungsgrad und Mikrostruktur .....</b>	<b>126</b>
<b>7.4. Der E-Modul der Schicht .....</b>	<b>128</b>
<b>7.5. Entwicklung der Abschreckspannung .....</b>	<b>130</b>
7.5.1. Spannungsentwicklung in einem einzelnen Splat .....	130
7.5.2. Überlagerung von Splats bzw. von Schichtlagen .....	131
7.5.3. Makroskopische Abschreckspannung in der Schicht .....	132
<b>7.6. Einfluss der Spritzparameter auf die Schichteigenschaften .....</b>	<b>137</b>
<b>8. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>139</b>
<b>III. LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>VII</b>
<b>IV. ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>XIX</b>
<b>V. TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>XXI</b>
<b>VI. ANHANG .....</b>	<b>I</b>

## II. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzungen

Abkürzung	Beschreibung
3PB	3-Punkt-Biege-Versuch
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen ( <i>Atmospheric Plasma Spraying</i> )
BC	Haftvermittlerschicht ( <i>Bondcoat</i> )
C	Mit Kühlung ( <i>Cooling</i> )
cet. par.	Unter sonst gleichen Bedingungen ( <i>ceteris paribus</i> )
CFD	Numerische Strömungsmechanik ( <i>Computational Fluid Dynamics</i> )
CMAS	Calcium-Magnesium-Alumino-Silikate
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung ( <i>Chemical Vapour Deposition</i> )
DMS	Dehnungsmessstreifen
EB-PVD	Elektronenstrahlverdampfen ( <i>Electron Beam – Physical Vapour Deposition</i> )
FEM	Finite Elemente Methode
FR	Förderrate ( <i>Feed Rate</i> )
FVM	Finite Volumen Methode ( <i>Finite Volume Method</i> )
HVOF	Hochgeschwindigkeitsflammspritzen ( <i>High Velocity Oxygen Fuel</i> )
I	Stromstärke
ICP	In situ Krümmungsmessung ( <i>In situ Coating Properties Sensor</i> )
MIP	Quecksilberporosimetrie ( <i>Mercury Intrusion Porosimetry</i> )
NC	Ohne Kühlung ( <i>No Cooling</i> )
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung ( <i>Physical Vapour Deposition</i> )
REM	Rasterelektronenmikroskop
SD	Spritzdistanz ( <i>Spray Distance</i> )
TC	Deckschicht ( <i>Topcoat</i> )
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGO	Thermisch gewachsene Oxidschicht ( <i>Thermally Grown Oxide</i> )
WDS	Wärmedämmschicht

### Symbole

Symbol	Einheit	Beschreibung
$A$	$m^2$	Fläche
$a$	$m^2 \cdot s$	Beschleunigung
$\alpha$	$K^{-1}$	Wärmeausdehnungskoeffizient
$Bi$	---	Biot-Zahl
$b$	m	Breite
$b$	---	Regressionsparameter
$\gamma$	$kg \cdot s^{-2}$	Oberflächenspannung
$c_p$	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	Spez. Wärmekapazität
$C_d$	---	Widerstandsbeiwert
$C$	Pa	Kühlung
$d$	m	Durchmesser / Gitterebenenabstand
$DE$	%	Beschichtungseffizienz
$\delta$	m	Durchbiegung / Lage der neutralen Faser
$e$	---	Emissivität
$E'$	Pa	Effektiver E-Modul
$E$	Pa	E-Modul
$\varepsilon$	---	Dehnung
$f$	---	Korrekturfaktor Wärmeübergang
$FR$	$kg \cdot s^{-1}$	Pulverförderrate
$F; (F_i, F_d)$	N	Kraft; (Trägheitskraft, Reibungskraft)

Symbol	Einheit	Beschreibung
$g$	m	Relative Verschiebung Krümmungsmessung
$\theta$	°	Kontaktwinkel / Beugungswinkel
$h_t$	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient
$h_f$	$J \cdot kg^{-1}$	Spez. Schmelzenthalpie
$h$	$J \cdot kg^{-1}$	Spezifische Enthalpie
$\eta$	Pa · s	Dynamische Viskosität
$I$	A	Stromstärke
$I$	$m^4$	Flächenträgheitsmoment
$\kappa$	$m^{-1}$	Krümmung
$K_{Ic}$	MPa · $\sqrt{m}$	Bruchzähigkeit im Modus I
$Kn$	---	Knudsen-Zahl
$\kappa$	---	Isentropenexponent
$L$	m	Länge
$\lambda$	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda$	m	Wellenlänge
$\dot{m}$	$kg \cdot s^{-1}$	Massenstrom
$M$	N · m	Biegemoment
$m$	kg	Masse
$Nu$	---	Nusselt-Zahl
$n$	---	Ganzzahlige Variable
$Pr$	---	Prandtl-Zahl
$P$	W	Leistung
$PMS$	%	Partikelauftschmelzgrad
$p$	%	Porosität
$\varphi$	°	Azimutwinkel
$\dot{q}$	$W \cdot m^{-2}$	Wärmestromdichte
$Q$	W	Wärmestrom / Aktivierungsenergie
$R_{th}$	$K \cdot m^2 \cdot W^{-1}$	Thermischer Kontaktwiderstand
$r_p$	---	Spannungsrelaxationsfaktor
$R$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	Allgemeine Gaskonstante
$Re$	---	Reynolds-Zahl
$r$	m	Radius
$\rho$	$kg \cdot m^{-3}$	Dichte
$SD$	m	Spritzdistanz
$\Sigma$	$N \cdot m^2$	Biegesteifigkeit
$SSMI$	%	Spray Stream Melting Index
$\sigma$	Pa	Spannung
$T$	°C / K	Temperatur
$t$	m	Dicke
$\tau$	Pa	Scherspannung
$u$	---	Temperatur-Aufnahme-Koeffizient
$\dot{V}$	$m^3 \cdot s^{-1}$	Volumenstrom
$\nu$	---	Poisson-Zahl
$V$	$m^3$	Volumen
$v$	$m \cdot s^{-1}$	Geschwindigkeit
$w$	m	Dicke einer einzelnen Lage
$\psi$	°	Polwinkel
$\xi$	---	Ausbreitungs – Verhältnis
$z$	m	Mäanderbreite

**Indizes**

<b>Index</b>	<b>Beschreibung</b>
0	Theoretischer / Maximaler Wert
<i>At</i>	Berechnung nach Atkinson
<i>bulk</i>	Ausgangsmaterial (Typischerweise YSZ)
<i>c</i>	Schicht ( <i>Coating</i> )
<i>con</i>	Wärmeleitung und Konvektion ( <i>Conduction</i> und <i>Convection</i> )
<i>cool</i>	Kühlwasser
<i>cr</i>	Kritisch ( <i>Critical</i> )
<i>cr</i>	Kriechen ( <i>Creep</i> )
<i>d</i>	Beschichtung ( <i>Deposition</i> )
<i>eff</i>	Effektiv
<i>f</i>	Grenzfläche
<i>ges</i>	Gesamt
<i>is</i>	Grenzflächenabgleiten ( <i>Interfacial Sliding</i> )
<i>Kn</i>	Knudsen-Effekt
<i>l</i>	Flüssig ( <i>liquid</i> )
<i>mc</i>	Mikrorissbildung ( <i>Microcracking</i> )
<i>min</i>	Minimal
<i>p</i>	Partikel
<i>pl</i>	Plasma
<i>prop</i>	Effekt der steilen Temperaturgradienten
<i>q</i>	Auf das Abschrecken bezogen ( <i>Quenching</i> )
<i>rad</i>	Wärmestrahlung ( <i>Radiation</i> )
<i>St</i>	Berechnung nach Stoney
<i>s</i>	Substrat / Fest ( <i>solid</i> )
<i>sp</i>	Splat
<i>th</i>	Auf die Abkühlung nach dem Beschichtungsvorgang bezogen ( <i>Thermal</i> )
<i>tot</i>	Total

## 1. Motivation und Zielsetzung der Arbeit

Im Zuge der politischen Entscheidung zur sogenannten „*Energiewende*“ sowie der immer mehr in den Vordergrund tretenden Herausforderung dem weltweiten Klimawandel entgegenzusteuern, sind die Nachhaltigkeit und Effizienz der Energieversorgung zu zentralen Begriffen im politischen Sprachgebrauch geworden [1]. Die angestrebte *Energiewende* in Deutschland erfordert umweltverträgliche Alternativen zur Kernenergie, mit denen sowohl der Grundbedarf als auch die Abdeckung der Spitzenlasten sichergestellt werden können [2]. Die auf internationaler Ebene angestrebte drastische Reduktion der Kohlendioxid-Emissionen [3] bedingt die Notwendigkeit der Entwicklung schadstoffarmer sowie gleichfalls wirtschaftlicher Alternativen. Die Nutzung konventioneller Kraftwerke unter Verwendung fossiler Kraftstoffe wird insbesondere nach dem Beschluss zur Abkehr von der nuklearen Energieerzeugung als zulässige Übergangstechnologie angesehen. Daher werden Forschungs-Projekte zur Steigerung der Effizienz und Umweltverträglichkeit zunehmend gefördert [4].

Gasturbinen gehören zu den effektivsten Wärmekraftmaschinen und werden daher in Kraftwerken eingesetzt, die vornehmlich zur Abdeckung von Mittel- und Spitzenlasten verwendet werden. Die mechanische Energie der Turbinenwelle wird hierbei über einen Generator in elektrische Energie umgewandelt. In Kombination mit einer Dampfturbine (Gas- und Dampf-Kombikraftwerke, *GuD*) kann ein Gesamtwirkungsgrad von über 60 % erreicht werden. Aufgrund der sehr hohen Massenleistungsdichte von Gasturbinen werden diese ebenfalls in Strahltriebwerken im Bereich der Luftfahrt eingesetzt. Die weitverbreitetste Form ist das Mantelstromtriebwerk (*turbo-fan*). Bei dieser Ausführung werden über die Turbine der Kompressor und zusätzlich der große vordere *Fan* (ähnlich einem Propeller) betrieben. Hinter dem *Fan* wird ein Mantelstrom vom eigentlichen Turbinenstrom abgezweigt und neben dem Turbinenabgas für den Vorschub genutzt. Neben diesen klassischen Strahltriebwerken kann die Rotationsenergie der Turbinenwelle auch zum Antrieb von Propellern und Rotoren verwendet werden (*turbo-prop*, *turbo-shaft*) [5].

Neben der Reduktion von Stickoxiden und der Erhöhung der Treibstoffflexibilität ist insbesondere die Steigerung der Effizienz und der Zuverlässigkeit der Gasturbinen im Fokus der aktuellen Forschung. Die Effizienz einer Gasturbine lässt sich gemäß dem *Brayton* Kreisprozess über eine Erhöhung der Gaseinlasstemperatur steigern [6]. Da die thermische Stabilität des Grundmaterials begrenzt ist, hat sich neben komplexen Kühlsystemen die Verwendung von keramischen Wärmedämmschichten zum thermischen Schutz des Substratmaterials als Schlüsseltechnologie herauskristallisiert. Seit Beginn des kommerziellen Einsatzes von Wärmedämmschichten Mitte der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts konnten die Gaseinlasstemperaturen kontinuierlich auf den heutigen Stand von etwa 1500 °C gesteigert werden [7]. Für die Applikation der keramischen Wärmedämmschichten in Gasturbinen werden vor allem das *Atmosphärische Plasmaspritzen* (APS), welches den thermischen Spritzprozessen zugeordnet werden kann, und das *Electron-Beam Physical-Vapor Deposition* (EB-PVD), einer Variante der physikalischen Gasphasenabscheidung, eingesetzt [8]. Aufgrund seiner vergleichsweise geringen Kosten wird das atmosphärische Plasmaspritzen hauptsächlich für die Beschichtung stationärer Komponenten in der Brennkammer sowie den Leitschaufeln in den heißen Bereichen der Gasturbine verwendet. Die Schichten weisen prozessbedingt gegenüber den mittels EB-PVD hergestellten Schichten eine geringere Dehnungstoleranz auf. Die höchst beanspruchten Bauteile wie die Laufschaufeln der Gasturbine werden in Fluggasturbinen daher mit dem kostenintensiveren EB-PVD Verfahren beschichtet [7].

Die Prozessgruppe des thermischen Spritzens zählt aufgrund der hohen Auftragsraten, der relativ einfachen Prozessführung sowie der vielseitigen Einsetzbarkeit der Prozesse neben der physikalischen Gasphasenabscheidung und dem Auftragsschweißen zu den meistverbreiteten Beschichtungsverfahren [9]. Der Markt für thermisches Spritzen hatte nach [10] im Jahr 2013 ein Gesamtvolumen von etwa 6.5 Milliarden USD. Hauptnachfrager ist mit etwa 60 % dieses Volumens die Gasturbinenindustrie, etwa 15 % gehen auf die Automobilindustrie zurück und 25 % verteilen sich auf andere Industriebereiche. Etwa zwei Drittel des gesamten Marktvolumens verteilen sich gleichmäßig auf Nordamerika und Europa, gefolgt von Japan (15 %) und China (8 %). Auf Grundlage der aktuellen Forschungsaktivitäten ist vor allem mit einem Wachstum im chinesischen Markt zu rechnen. Der größte Einfluss auf die Marktentwicklung entfällt auf die Gasturbinenindustrie als Hauptnachfrager

thermisch gespritzter Schichten. Die größten Wachstumschancen liegen dagegen in Industriezweigen, in denen thermisch gespritzte Schichten neue Anwendungen erschließen können. So ist der vermehrte Einsatz als Verschleißschicht eine vielversprechende Möglichkeit [11], aber auch der Einsatz in medizintechnischen Anwendungen rückt immer mehr in den Vordergrund [9].

Die Zuverlässigkeit der Wärmedämmschichten ist von entscheidender Bedeutung für deren gewinnbringenden Einsatz in modernen Gasturbinen. Zentrale Faktoren für diese sind die Mikrostruktur und besonders die Porosität sowie der Eigenspannungszustand der Schicht [12, 13]. Gerade der Eigenspannungszustand, der eng mit der Mikrostruktur verknüpft ist, hat direkte Auswirkung auf das Ermüdungs- und Versagensverhalten [14]. Dies umfasst insbesondere die Adhäsion der Schicht [15-19], die Rissbildung in der Schicht [11] und damit verbunden eine Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit aufgrund von Spannungsrisskorrosion [20], die Oxidation des Bondcoats sowie das Kriechverhalten der Schicht [12] und das Thermoschock-Verhalten, welches gerade im Kontext des Einsatzes zur Abdeckung von Spitzenlasten von besonderer Bedeutung ist [21].

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des DFG-Forschungsprojekts VA163/6-1. Ziel des Projekts war es, das Prozessverständnis bei der Herstellung thermisch gespritzter Schichten hinsichtlich der Eigenspannungsentwicklung zu erweitern und zu optimieren sowie den Einfluss der Mikrostruktur und der Eigenspannung auf die Lebensdauer der Schichten unter thermo-mechanischer Beanspruchung zu untersuchen. Es ist hierfür notwendig, Eigenspannungstiefenverläufe an den Schichten zu bestimmen, da besonders die Spannungen an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat von zentraler Bedeutung sind [19]. Die *in situ*-Krümmungsmessung erlaubt die Bestimmung von Eigenspannungstiefenverläufen an frisch gespritzten Schichten, es ist jedoch nicht möglich, die Änderung des Profils unter thermo-mechanischer Beanspruchung zu erfassen [22]. Die inkrementelle Bohrlochmethode ist ein weit verbreitetes Verfahren zur Bestimmung von oberflächennahen Eigenspannungstiefenverläufen und wurde von den Projektpartnern am KIT auf die Analyse von Schichtsystemen erweitert [23]. Ein Abgleich mit den aus *in situ*-Krümmungsmessungen berechneten Eigenspannungstiefenverläufen an thermisch gespritzten Schichten ermöglicht eine Kalibrierung der Bohrlochmethode und somit die Möglichkeit, die Eigenspannungstiefenverläufe innerhalb der Schicht und an der Grenzfläche zu bestimmen.

Es zeigte sich, dass grundlegende Überlegungen zur Entstehung der Eigenspannungen erforderlich sind, um das Prozessverständnis in Bezug auf die Eigenspannungsentwicklung zu erweitern. Die vorliegende Arbeit beinhaltet daher größtenteils Arbeiten zur Natur der Eigenspannungen in thermisch gespritzten Schichten und ihrer Entstehung während des Beschichtungsprozesses. Die enge Verknüpfung der Eigenspannung mit der Mikrostruktur der Schicht bedingt, dass eine genaue Betrachtung der Schichtbildung vorgenommen wurde. Die Schichtbildung beim atmosphärischen Plasmaspritzen basiert auf der sukzessiven Abscheidung einzelner auf das Substrat auftreffender Partikel und der Überlagerung dieser bis zur vollständigen Abscheidung der Schicht [24]. Der Zustand der Partikel zum Zeitpunkt des Auftreffens auf das Substrat beeinflusst in signifikanter Weise deren Ausbreitung und damit die Bildung der Mikrostruktur. Die Mikrostruktur wiederum ist eng mit den resultierenden Schichteigenschaften verknüpft [25-28]. Um ein möglichst umfassendes Bild zu erhalten, ist es daher unumgänglich, die Bildung der Mikrostruktur im Kontext der Eigenspannungsentwicklung näher zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde der Zustand der Partikel im Plasma zum Zeitpunkt des Auftreffens auf das Substrat untersucht und mit der Ausbreitung der Partikel und deren Überlagerung verknüpft. Durch eine Kombination der experimentellen Befunde mit einer modellhaften Beschreibung wurde das Verständnis vertieft. Um den Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Eigenspannungsentwicklung zu untersuchen, wurde eine statistische Versuchsplanung mit den Zielgrößen Porosität, E-Modul und Eigenspannungszustand der Schicht durchgeführt. Die aus der *in situ*-Krümmungsmessung gewonnen Erkenntnisse hinsichtlich der Eigenspannungszustände der frisch gespritzten Schichten wurde mit den Ergebnissen der inkrementellen Bohrlochmethode verglichen. Ein grundlegendes Verständnis der die Schichtbildung hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften bestimmenden Mechanismen und der Verknüpfung der Mikrostruktur mit den Eigenspannungen ermöglicht im nächsten Schritt die gezielte Einstellung des Eigenspannungszustandes atmosphärisch plasmagespritzter Schichten.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Atmosphärisches Plasmaspritzen

Unter dem Begriff des thermischen Spritzens werden verschiedene Beschichtungs-Verfahren zusammengefasst, bei denen metallische oder keramische Werkstoffe in geschmolzener oder halbgeschmolzener Form als Schicht abgeschieden werden. Das Beschichtungsmaterial kann dabei in Pulver-, Draht- oder Stangenform zugeführt werden. In einem Brenner (bzw. Generator im Falle des Plasmaspritzens) wird ein Gasstrom mit hoher Temperatur und Geschwindigkeit erzeugt. Das Ausgangsmaterial wird in diesen Gasstrom eingebracht, in Richtung des zu beschichtenden Bauteils beschleunigt und dabei teilweise oder vollständig aufgeschmolzen. Die Substratoberfläche wird beim thermischen Spritzen nicht aufgeschmolzen [9].

Das thermische Spritzen bietet im Vergleich zu anderen Beschichtungsverfahren wie der physikalischen (*Physical Vapor Deposition, PVD*) und chemischen (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) Gasphasenabscheidung [29] einige Vorteile, darunter vor allem die hohen Auftragsraten sowie die Verarbeitbarkeit nahezu aller Werkstoffe. Grundlegende Nachteile sind insbesondere darin zu sehen, dass komplexe Geometrien nur mit viel Aufwand beschichtet werden können und Innenbeschichtungen kaum möglich sind [30]. Eine Einteilung der verschiedenen thermischen Spritzverfahren erfolgt anhand der Art, auf welche die zum Schmelzen des Materials benötigte Energie bereitgestellt wird. Dies kann in Form von flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen oder in Form von elektrischen Gasentladungen geschehen [29]. Die in dieser Arbeit verwendeten Schichten wurden mittels Atmosphärischem Plasma Spritzen (*Atmospheric Plasma Spraying, APS*) appliziert.

#### 2.1.1. Grundlegendes Konzept

Beim atmosphärischen Plasmaspritzen wird die Energie in Form von elektrischen Gasentladungen bereitgestellt. Detaillierte Beschreibungen des Prozesses sind unter anderem in [9, 31, 32] zu finden. Abbildung 2-1 zeigt den grundlegenden Aufbau eines Gleichstrom-Plasmagenerators (*DC*) und das Grundprinzip des Prozesses.

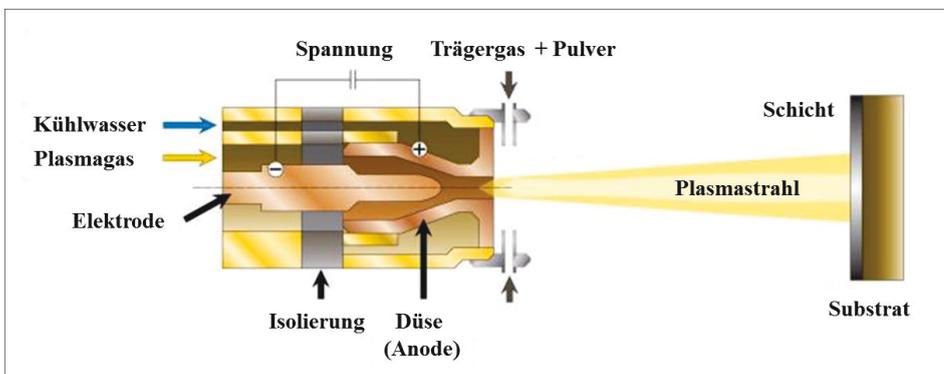


Abbildung 2-1: Schematischer Ablauf des Atmosphärischen Plasmaspritzens (Oerlikon Metco)

Das Plasmagas wird durch einen Gaskanal in die Düse geführt. Zwischen der fingerförmigen Kathode und der zur Düse geformten Anode wird über einen Hochspannungsimpuls ein Lichtbogen gezündet. Dieser wird durch die anliegende Gleichspannung (*DC*) aufrechterhalten, erhitzt das durchströmende Plasmagas und führt bei ausreichend hoher Energie durch die Zusammenstöße der von der Kathode emittierten und durch die anliegende Spannung beschleunigten Elektronen mit den Molekülen des Gases zu dessen Ionisierung – es entsteht ein thermisches Plasma. Die thermische Expansion und der damit verbundene Druckanstieg in der Düse führen zu hohen Austrittsgeschwindigkeiten des Plasmagases. Die Rekombination der Ionen und Elektronen unmittelbar am Austritt aus der Düse führt zu einer Freisetzung der enthaltenen Energie. So können dort Temperaturen bis zu 15000 °C er-

reicht werden. Um eine Überhitzung des Plasmagenerators zu vermeiden, wird dieser kontinuierlich wassergekühlt. Da der Prozess unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt wird, ist er mit relativ geringem Aufwand verbunden. Das Verfahren eignet sich besonders für keramische Werkstoffe, da diese in der Regel einen hohen Schmelzpunkt aufweisen und nicht zu Oxidation neigen.

Als Plasmagase sind Mischungen der einatomigen Prozessgase Argon und Helium sowie zweiatomiger Gase wie Stickstoff und Wasserstoff weit verbreitet. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Einzelgase können durch die Mischung dieser die Plasmagaseigenschaften gezielt eingestellt werden. Im vorliegenden Fall wurde eine Mischung aus Argon und Helium verwendet. Aufgrund der niedrigen spezifischen Enthalpie von Helium können hiermit bei gleicher Energie deutlich höhere Plasmatemperaturen erreicht werden [11].

Das pulverförmige Ausgangsmaterial wird außerhalb der Düse mit Hilfe eines Trärgases radial in den Plasmastrahl eingebracht und in Richtung des Bauteils beschleunigt. Durch die hohe Temperatur des Plasmas werden die Partikel teilweise bis vollständig aufgeschmolzen, wobei der Wärmeübergang und der damit verbundene Grad des Aufschmelzens von zahlreichen Faktoren abhängt. Neben der Leistung des Plasmagenerators und des verwendeten Gasmisches ist hier der Spritzabstand zu nennen. Dieser bestimmt in Kombination mit der Geschwindigkeit des Plasmastrahls und den Partikelinjektionsparametern die Aufenthaltszeit der Partikel im Plasma. Die mehr oder weniger aufgeschmolzenen Partikel treffen auf das zu beschichtende Bauteil und bilden dort sukzessive die Schicht. Abbildung 2-2 zeigt schematisch den Ablauf des Schichtaufbaus [24].

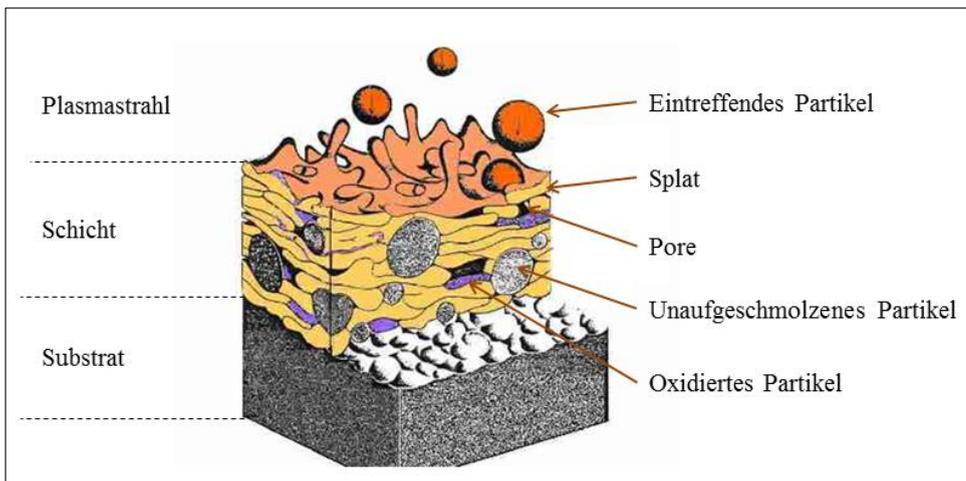


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des Schichtaufbaus beim Atmosphärischen Plasmaspritzen nach [24]

Beim Auftreffen auf das Substrat wird die kinetische Energie der Partikel in die Ausbreitung umgesetzt, sodass sich diese zu sogenannten *Splats* ausbilden [33]. Diese kühlen innerhalb kürzester Zeit auf Beschichtungstemperatur ab. Die Einbindung nicht vollständig aufgeschmolzener oder oxidierten Partikel, sowie die durch Überlappung von Splats entstehenden Poren führen zu der einzigartigen Mikrostruktur atmosphärisch plasmagetrännter Schichten.

## 2.1.2. Beschreibung der Partikel im Plasma

### 2.1.2.1. Partikel-Trajektorien

Das Ausgangspulver wird in dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau über einen Fördergasstrom in einem definierten Abstand vom Düsenaustritt radial in den Plasmastrahl injiziert. Die Partikel haben damit, abhängig von ihrer jeweiligen Größe und der Wechselwirkung zwischen den Partikeln, eine definierte Geschwindigkeit  $v_{p0}$  beim Eintritt in den Plasmastrahl. Die unterschiedlichen Partikelgrößen

ßen beeinflussen die Beschleunigung des Partikel stark, da das Volumen des Partikels in der dritten Potenz, die Oberfläche jedoch quadratisch vom Durchmesser abhängen (für ein dichtes Partikel) [9, S. 114 f.]. Die Berechnung der Partikelflugbahnen erfolgt auf der Grundlage des Gleichgewichts aus der Trägheitskraft  $F_i$  des Partikels und den Reibungskräften zwischen Plasmagas und Partikel  $F_d$ . Die Gravitationskraft  $F_g$  wird vernachlässigt, da diese aufgrund der geringen Masse der Partikel  $m_p$  im Vergleich zu oben genannten Kräften sehr klein ist.

Die Trägheitskraft ist wie folgt definiert [9]:

$$F_i = m_p \cdot a_p = \frac{\pi \cdot d_p^3}{6} \cdot \rho_p \cdot \frac{dv_p}{dt} \quad 2-1$$

Dabei beschreibt  $a_p$  die Beschleunigung des Partikels,  $d_p$  den Partikeldurchmesser,  $\rho_p$  die Dichte des Partikels und  $v_p$  die Partikelgeschwindigkeit.

Für die Reibungskräfte zwischen Plasmagas und Partikel gilt [9]:

$$F_d = \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi \cdot d_p^2}{4} \cdot C_d \cdot \rho_{pl} \cdot (v_{pl} - v_p)^2 \quad 2-2$$

Dabei bezeichnet  $\rho_{pl}$  die Dichte des umgebenden Plasmagases,  $v_{pl}$  die die Geschwindigkeit des Plasmagases und  $C_d$  den Widerstandsbeiwert. Letzterer ist eine Funktion der *Reynolds*-Zahl  $Re$  und wird experimentell oder durch Strömungssimulationen bestimmt. Unter bestimmten Umständen muss der Widerstandsbeiwert angepasst werden, um Effekte wie die scharfen Temperaturgradienten oder *Knudsen*-Effekte zu berücksichtigen [9].

Für die Kräftebilanz gilt unter den oben getroffenen Annahmen:

$$F_i = F_d \quad 2-3$$

Hieraus kann die Beschleunigung des Partikels im Plasmastrahl bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Anfangsgeschwindigkeit und deren Aufteilung in eine radiale und eine axiale Komponente folgen daraus die Partikelgeschwindigkeiten und letztlich die Position des Partikels als Funktion der Zeit.

### 2.1.2.2. Wärmeübergang zwischen Plasma und Partikel

Die Wärmeübergang zwischen dem Plasma und einem Partikel kann grundsätzlich durch Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung erfolgen [9, S. 140 f.]. Da das Plasma als optisch dünn angenommen wird, wird der Wärmeübergang an das Partikel durch Strahlung vernachlässigt [9, S. 140]. Die Kühlung des Partikels durch Wärmestrahlung an die Umgebung kann dagegen nicht grundsätzlich vernachlässigt werden. Die Wärmestromdichte  $\dot{q}$ , also der auf die Partikeloberfläche  $A_p$  normierte Wärmestrom  $Q$ , kann wie folgt bestimmt werden:

$$\dot{q} = \frac{Q}{A_p} = \dot{q}_{con} - \dot{q}_{rad} = h_t \cdot (T_{pl} - T_p) - e \cdot \sigma_s \cdot (T_p^4 - T_a^4) \quad 2-4$$

Dabei bezeichnet  $\dot{q}_{con}$  die Wärmestromdichte aufgrund von Konvektion und Wärmeleitung und  $\dot{q}_{rad}$  die Wärmestromdichte aufgrund von Wärmestrahlung. Für die Wärmestromdichte der Wärmestrahlung sind die Emissivität  $e$  und die Oberflächentemperatur des Partikels  $T_p$ , die Stefan-Boltzmann Konstante  $\sigma_s$  und die Umgebungstemperatur in ausreichender Entfernung  $T_a$  erforderlich. Die Wärmestromdichte aufgrund von Konvektion und Wärmeleitung kann über den Wärmeübergangskoeffizient  $h_t$  und der Differenz aus Partikeloberflächentemperatur und der Temperatur des umgebenden Plasmas  $T_{pl}$  bestimmt werden. Der Wärmeübergangskoeffizient  $h_t$  wiederum kann über die *Nusselt*-

Zahl  $Nu$ , die Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Plasmas  $\lambda_{pl}$  und einer charakteristischen Länge – im gegebenen Fall dem Partikeldurchmesser – beschrieben werden [34].

$$h_t = \frac{Nu \cdot \lambda_{pl}}{d_p} \quad 2-5$$

Sind der Partikeldurchmesser  $d_p$  und die Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Plasmas  $\lambda_{pl}$  bekannt, ist für die Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten die *Nusselt-Zahl* zu ermitteln. Diese beschreibt den Einfluss des Strömungsfeldes um ein Partikel auf den konvektiven Wärmeübergang. Sie wird typischerweise als Funktion der *Reynolds-Zahl*  $Re$  (Dimensionslose Kennzahl, die die Art der Strömung beschreibt) und der *Prandtl-Zahl*  $Pr$  (Maß für das Verhältnis von Strömungsgrenzschicht zu Temperaturgrenzschicht) angegeben. Nach *Marshall und Ranz* [35] gilt:

$$Nu = a + b \cdot Re^m \cdot Pr^n \quad 2-6$$

Für ein sphärisches Partikel gilt nach einer empirischen Anpassung der Parameter  $a$ ,  $b$ ,  $m$  und  $n$ :

$$Nu = 2 + 0.6 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad 2-7$$

Ist die Relativgeschwindigkeit zwischen Partikel und Plasma gleich 0 wird der Wärmeübergang nur durch Wärmeleitung bestimmt [36]. Der konvektive Anteil ergibt sich entsprechend aus dem hinteren Term.

In der Grenzschicht zwischen Partikel und Plasma herrscht ein steiler Temperaturgradient und die Plasmaeigenschaften sind zum Teil stark temperaturabhängig. Die relevanten Größen für den Wärmeübergang eines Partikel in einem heißen Plasma sind schematisch in Abbildung 2-3 dargestellt.

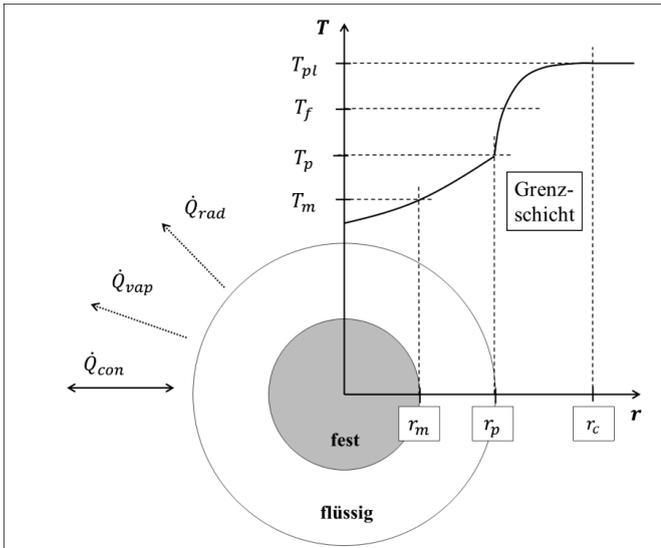


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung des Partikels und der Wärmeübergang bestimmenden Randbedingungen nach [37]

Es stellt sich hierbei die Frage, für welche Temperatur die den Wärmeübergang bestimmenden Größen ermittelt werden. Der in dieser Arbeit verwendete Ansatz besteht darin, die Plasmaeigenschaften an der mittleren Grenzschichttemperatur  $T_f$ , also dem Mittelwert aus der Plasmatemperatur in der Partikelumgebung  $T_{pl}$  und der Partikeloberflächentemperatur  $T_p$ , zu ermitteln [38].

$$T_f = \frac{T_{pl} + T_p}{2} \quad 2-8$$

Der steile Temperaturgradient in der Grenzschicht zwischen Plasma und Partikel kann nach [39] über einen Korrekturfaktor  $f_{prop}$  berücksichtigt werden, der die Unterschiede der Plasmaeigenschaften über der Grenzschicht berücksichtigt:

$$f_{prop} = \left( \frac{\rho_{pl}(T_{pl}) \cdot \eta_{pl}(T_{pl})}{\rho_{pl}(T_p) \cdot \eta_{pl}(T_p)} \right)^{0.6} \cdot \left( \frac{c_{p_{pl}}(T_{pl})}{c_{p_{pl}}(T_p)} \right)^{0.38} \quad 2-9$$

Dabei beschreiben  $\rho_{pl}$ ,  $\eta_{pl}$  und  $c_{p_{pl}}$  die Dichte, die dynamische Viskosität bzw. die spezifische Wärmekapazität des Plasmas für die Temperatur des Plasmas außerhalb der Übergangsschicht  $T_{pl}$  bzw. für die Partikeloberflächentemperatur  $T_p$ .

Die *Reynolds*-Zahl wird für die mittlere Grenzschichttemperatur ermittelt und es gilt:

$$Re_f = \frac{\rho_{pl}(T_f) \cdot d_p \cdot |v_{pl} - v_p|}{\eta_{pl}(T_f)} \quad 2-10$$

Für die *Prandtl*-Zahl gilt entsprechend:

$$Pr_f = \frac{\eta_{pl}(T_f) \cdot c_{p_{pl}}(T_f)}{\lambda_{pl}(T_f)} \quad 2-11$$

$\lambda_{pl}$  bezeichnet die Wärmeleitfähigkeit des Plasmas für die mittlere Übergangsbereichstemperatur  $T_f$ .

Die üblicherweise verwendeten kontinuumsmechanischen Ansätze gelten nur in Bereichen, in denen die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle sehr viel kleiner ist als der Partikeldurchmesser. In Gegensatz dazu stehen die einzelnen Moleküle einer reinen *Knudsen*-Strömung nur mit der Wand, nicht aber untereinander in Wechselwirkung und es müssen die Gesetze der Gasdynamik angewandt werden. Im vorliegenden Fall können die auftretenden Effekte über einen Faktor  $f_{Kn}$  wie folgt beschrieben werden [40].

$$f_{Kn} = \left( 1 + \left( \frac{2-u}{u} \right) \cdot \left( \frac{\kappa_p}{1+\kappa_p} \right) \cdot \left( \frac{4}{Pr_p} \right) \cdot Kn^* \right)^{-1} \quad 2-12$$

Dabei bezeichnet  $u$  den Temperatur-Aufnahme Koeffizient,  $\kappa_p$  den Isentropenexponent des Plasmagases an der Partikeloberflächentemperatur,  $Pr_p$  die *Prandtl*-Zahl an der Partikeloberflächentemperatur und  $Kn^*$  die effektive *Knudsen*-Zahl. Eine detailliertere Beschreibung dieses Effekts ist in Anhang 3 dokumentiert.

Die *Nusselt*-Zahl (und damit der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Plasma und Partikel) kann somit unter Berücksichtigung der oben genannten Effekte wie folgt berechnet werden:

$$Nu_f = (2 + 0.6 \cdot Re_f^{1/2} \cdot Pr_f^{1/3}) \cdot f_{Kn} \cdot f_{prop} \quad 2-13$$

Zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten  $h_t$  nach Formel 2-5 wird die Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Plasmas  $\lambda_{pl}$  für die Grenzschichttemperatur  $T_f$  evaluiert.

Der Einfluss der Wärmeleitung innerhalb eines Partikels wird für metallische Werkstoffe in der Regel vernachlässigt. Werden jedoch Materialien mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit, wie Keramiken oder Polymere verwendet, können große Temperaturgradienten innerhalb des Partikels auftreten. Die *Biot*-Zahl beschreibt das Verhältnis aus dem Wärmeübergangswiderstand an das Partikel zum Wärmewiderstand innerhalb des Partikels.

$$Bi = \frac{h \cdot d_p}{\lambda_p}$$

2-14

Hierbei bezeichnet  $\lambda_p$  die Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Partikels. Die *Biot-Zahl* kann somit als Maß dafür dienen, wann signifikante Gradienten innerhalb des Partikels auftreten können. In [37] wird als Grenzwert für die Berücksichtigung der internen Wärmeleitung eine *Biot-Zahl* größer 0.02 vorgeschlagen, in [9, S. 140] eine *Biot-Zahl* von 0.01.

### 2.1.3. Schichtbildung beim Atmosphärischen Plasmaspritzen

#### 2.1.3.1. Ausbreitung der Partikel

Die Ausbreitung des auftreffenden Partikels ist ein entscheidender Faktor für die Ausbildung der Anbindung zwischen Splat und Substrat sowie das Auffüllen von Oberflächenunregelmäßigkeiten und damit für die Porosität der Schicht. Eine prägnante Zusammenfassung über die Mechanismen der Splat-Bildung ist in [41] und [33] zu finden. An dieser Stelle soll ein kurzer Überblick gegeben werden.

Die Ausbreitung des Partikels kann durch zahlreiche Faktoren beeinflusst werden, welche in die Partikeleigenschaften beim Auftreffen auf das Substrat und in die Substrateigenschaften beim Auftreffen des Partikels unterteilt werden können. Abbildung 2-4 zeigt einen schematischen Überblick über mögliche Einflussfaktoren.

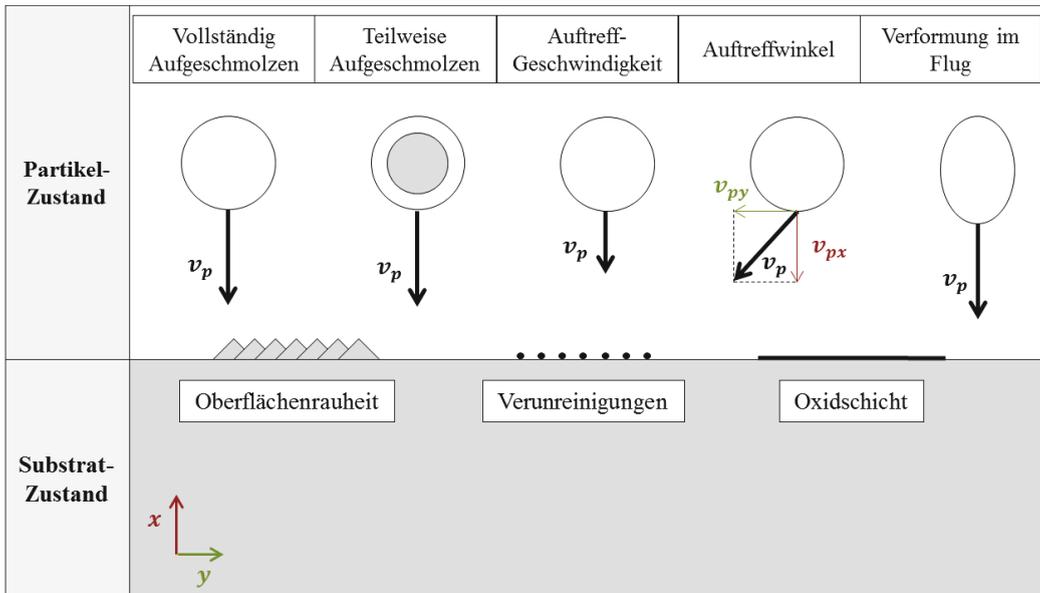


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Einflussfaktoren auf die Ausbreitung der Partikel für keramische Werkstoffe

#### Partikelzustand zum Zeitpunkt des Auftreffens

##### ▪ Temperaturverteilung innerhalb des Partikels

Die Temperaturverteilung innerhalb des Partikels ist beim atmosphärischen Plasmaspritzen keramischer Partikel der primär entscheidende Faktor für dessen Ausbreitung. Bei unaufgeschmolzenen Partikeln kann aufgrund der fehlenden plastischen Verformbarkeit keine Ausbreitung stattfinden und sich folglich auch keine Anbindung ausbilden. Die Ausbreitung der teilweise aufgeschmolzenen Partikel ist stark von der relativen Größe des festen Kerns abhängig und es kann zu signifikanten Stö-

rungen der Ausbreitung kommen [42]. Die relative Häufigkeit teilweise aufgeschmolzener Partikel hat folglich einen großen Einfluss auf die Schichteigenschaften. Die Ausbreitung vollständig aufgeschmolzener Partikel kann durch die nachfolgenden Faktoren beeinflusst werden (sekundär).

▪ Geschwindigkeitskomponenten des Partikels

Der Winkel unter dem das Partikel auftrifft kann die Ausbreitung signifikant beeinflussen. Partikel, die mit einem Eintreffwinkel von  $90^\circ$  zur Substratoberfläche ideale Splats bilden, weisen bei  $30^\circ$  fingerartige Abweichungen auf [43]. In [44] wurde gezeigt, dass die Auswirkung auf die Schichteigenschaften gering ist, solange der Winkel über  $50^\circ$  beträgt.

Im ersten Moment des Auftreffens eines Partikels kann es durch den entstehenden Druck (*impact pressure*) zur Spritzbildung kommen. Dieser Effekt hängt stark von der Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Substratoberfläche des eintreffenden Partikels ab und kann durch die *Sommerfeld-Zahl* [9, S. 843], die durch die *Weber-Zahl* und die *Reynolds-Zahl* definiert ist, abgeschätzt werden.

▪ Verformung des Partikels im Flug

Ist das eintreffende Partikel im Flug bereits stark verformt, kann dies die Ausbreitung beeinträchtigen. Ein Maß für die Verformung bietet die *Weber-Zahl* [33].

**Substratzustand beim Auftreffen des Partikels**

▪ Oberflächenrauheit

Das Auftreffen eines Partikels auf eine raue Oberfläche führt zu einer vermehrten Spritzbildung und gleichzeitig zu einer geringeren Ausbreitung aufgrund der Unregelmäßigkeiten der Oberfläche. Die entstehenden Splats sind damit kleiner und dicker. Gleichzeitig fördert ein an die Partikelgröße angepasstes Rauheitsprofil die Anbindung der Splats durch mechanische Verklammerung [9].

▪ Die Temperatur der Substratoberfläche

- Bei niedrigen Substrattemperaturen sind an der Oberfläche Kondensate und Adsorbate vorhanden, welche beim Überschreiten einer kritischen Substrattemperatur abgelöst werden [45]. Beim Auftreffen eines aufgeschmolzenen Partikels verdampfen die Kondensate und Adsorbate an der Substratoberfläche, stören dessen Ausbreitung und behindern die Anbindung. Aufgrund des Drucks beim Eintreffen kann im Zentrum des Splats eine gute Anbindung entstehen, die verdampfenden Kondensate und Adsorbate wirken jedoch wie ein Film zwischen dem Substrat und dem sich ausbreitenden Splatmaterial [33]. Dieses Verhalten wird ebenfalls in [46] vorgeschlagen. Adsorbierte Luftmoleküle an der Substratoberfläche bei geringeren Temperaturen führen demnach zu Turbulenzen in der Ausbreitung der Partikel.
- Die Benetzbarkeit des Substrats hat einen entscheidenden Einfluss darauf, ob sich während der Ausbreitung induzierte Störungen tendenziell weiter ausbreiten oder wieder schließen [47].
- An der Substratoberfläche kann sich bei erhöhter Temperatur eine Oxidschicht bilden, die sich wiederum positiv auf die Benetzbarkeit und die Anbindung auswirken kann [48].

Ein weiterer, entscheidender Mechanismus, der die Ausbreitung des Partikels beeinflussen kann, ist die teilweise Verfestigung des Materials während der Ausbreitung [49]. Im Allgemeinen wird angenommen, dass die Verfestigung des auftreffenden Partikels erst nach vollständiger Ausbreitung einsetzt. Bei einem sehr guten thermischen Kontakt zwischen Partikel und Substrat kann diese jedoch bereits während dieser einsetzen. Die sich ausbreitende Schmelze wird durch die verfestigten Regionen zur Spritzbildung angeregt [50]. Entscheidend für das Auftreten dieser Effekte ist die Kühlrate, welche durch die Dicke des Splats, die thermische Diffusivität von Splat und Substrat und der Qualität der Anbindung bestimmt wird.

Die Schichteigenschaften können durch die Spritzbildung während der Ausbreitung signifikant beeinflusst werden. Wird diese durch Kondensate an der Oberfläche induziert, ist die Anbin-

dung generell schwach. Nachfolgende Splats, welche auf Tröpfchen treffen, die aus der Spritzbildung resultieren, weisen ebenfalls eine geringere Anbindung auf [9, 33, 51]. In [33] wurde gezeigt, dass die makroskopische Schichtadhäsion mit den relativen Anteilen an unregelmäßigen und idealen Splats korreliert.

Trifft ein vollständig aufgeschmolzenes Partikel unter Bedingungen auf das Substrat, welche keinen der genannten Mechanismen begünstigen, kommt es zur Ausbildung eines ideal scheibenförmigen Splats. Grundsätzlich kann beobachtet werden, dass eine kritische Temperatur existiert, oberhalb derer die Splats eine nahezu perfekte Scheibenform aufweisen und unterhalb derer der Großteil der Splats die bekannten fingerartigen Abweichungen zeigt [47, 52]. Die wahrscheinlichste Ursache für dieses Verhalten liegt in einer Kombination der Ablösung von Kondensaten und Adsorbaten von der Substratoberfläche bei höheren Temperaturen, der steigenden Benetzbarkeit des Substrats sowie dem Einfluss von Verfestigungseffekten [11, 33]. In [33] wird diese kritische Temperatur (Übergangstemperatur, *transition temperature*) als die Temperatur definiert, ab der mehr als 50 % der sich bildenden Splats eine ideale Scheibenform aufweisen.

Zur Quantifizierung der Ausbreitung eines auftreffenden Partikels wird das sogenannte Ausbreitungs-Verhältnis (*flattening ratio*)  $\xi$  herangezogen. Es beschreibt das Verhältnis aus dem Durchmesser des Splats  $d_{sp}$  und dem Durchmesser des den Splat bildenden Partikels  $d_p$ . In einem einfachen Modell wird das Ausbreitungsverhältnis als Funktion der *Reynolds-Zahl*  $Re$  angegeben [53].

$$\xi = \frac{d_{sp}}{d_p} = C \cdot Re^{0.2} \quad 2-15$$

Für die Konstante  $C$  werden in der Literatur je nach getroffenen Annahmen Werte von 0.82 bis 1.2941 angegeben [54]. Dabei kann 1.2941 als Grenzwert angesehen werden, wenn der Einfluss der Verfestigung und der Oberflächenspannung vernachlässigt wird.

In [55] wird basierend auf der Energieerhaltung zwischen kinetischer Energie, potentieller Energie und der geleisteten Arbeit durch die Reibungskraft ein Modell entwickelt, das die Partikel- und Substrateigenschaften mit der Ausbreitung des Partikels verknüpft. Das Ausbreitungs-Verhältnis wird hauptsächlich durch die Partikelgeschwindigkeit, die Partikeltemperatur und die Substrattemperatur bestimmt. Die Partikelgeschwindigkeit kann dabei als Maß für die zur Ausbreitung zur Verfügung stehende Kraft gesehen werden. Die Temperatur des Partikels und des Substrats bestimmen die Verfestigung des Splats [56]. Eine nähere Betrachtung befindet sich in Anhang 4.

### 2.1.3.2. Anbindung der Splats

Viele Eigenschaften thermisch gespritzter Schichten wie zum Beispiel die Wärmeleitfähigkeit oder der E-Modul werden primär von der Grenzflächenanbindung zwischen den einzelnen Splats bestimmt [57] und können somit durch das Einstellen dieser beeinflusst werden [58].

## Grundlegende Anbindungsmechanismen

Grundsätzlich können beim thermischen Spritzen folgende Mechanismen der Anbindung einzelner Splats unterschieden werden [15, 59]:

- Mechanische Adhäsion  
Die Oberflächenrauheit des Substrats führt dazu, dass das geschmolzene Beschichtungsmaterial Ecken und Vertiefungen an der Oberfläche ausfüllt. Beim Erstarren des Materials führt dies zu einer mechanischen Verklammerung durch die sich ausbildenden Reibungskräfte [60].
- Chemische Adhäsion  
Zur Ausbildung einer chemischen Anbindung muss die vom Splat übertragene Wärme ausreichen, um das Substrat bzw. das zuvor abgeschiedene Splat oberflächennah aufzuschmelzen. Für die Abscheidung von YSZ auf Edelstahl- oder Inconel-Substraten ist dies sehr unwahrscheinlich.

Für hohe Lagendicken kann die kurze Zeitspanne zwischen dem Auftreffen der einzelnen Partikel jedoch dazu führen, dass die zuvor abgeschiedenen Splats eine noch ausreichend hohe Oberflächentemperatur aufweisen, um diesen Effekt zu begünstigen [61].

- **Interdiffusion von Splat- und Substratmolekülen**

Für Molybdän wurde die Ausbildung einer solchen Interdiffusionszone zwischen Splat und Substrat bereits nachgewiesen [62]. In [59] wird gezeigt, dass es zwischen einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht, die sich auf einem Edstahlsubstrat während des Vorwärmens bildet und einem abgeschiedenen YSZ Splat zu Interdiffusion kommt. Die durch das Splat eingebrachte Wärme reicht aus, um die Diffusion von Zirkon-Kationen in die Oxidschicht zu ermöglichen.

Es wird allgemein angenommen, dass für plasmagespritztes YSZ die mechanische Adhäsion entscheidend ist. Dies kann insbesondere daran gesehen werden, dass Schichten auf Substraten mit geringer Rauheit bereits während des Beschichtungsprozesses delaminieren. Dennoch scheint auch für YSZ Splats eine weitere Komponente vorhanden zu sein, da einzelne Splats auf polierten Substraten eine hohe Adhäsion aufweisen können [59]. Da die mechanische Adhäsion hierfür nur bedingt in Frage kommt, müssen andere Prozesse verantwortlich sein. Hier kommt besonders die Interdiffusion in Betracht. Aktuelle Ergebnisse deuten auf einen erstaunlich hohen Einfluss dieser Effekte auf die Gesamtadhäsion der Schicht hin [63, 64].

Eine sich auf einem Stahlsubstrat bildende Oxidschicht verbessert nach [59] und [65] bis zu einer bestimmten Dicke den Kontakt zwischen Splat und Substrat. Das Vorwärmen eines Edstahl-Substrats auf  $450\text{ °C}$  vor der Beschichtung führt zu einer Oxidschicht mit einer Dicke von etwa  $20 - 30\text{ nm}$  [59]. Auf Inconel- bzw. Bondcoat-Substraten konnte dagegen keine Oxidschicht beobachtet werden. Dennoch zeigen die Untersuchungen in [52] und [49], dass die Adhäsion mit steigender Substrattemperatur ebenfalls steigt.

Die Anbindung des Splats hat auch einen direkten Einfluss auf den thermischen Widerstand zwischen Splat und Substrat. In [65] wurde gezeigt, dass ein Vorwärmen des Substrats auf etwa  $350\text{ °C}$  den Kontaktwiderstand leicht um eine Größenordnung verringern kann. Eine genauere Betrachtung des thermischen Kontaktwiderstandes erfolgt in Abschnitt 4.2.1 (S. 63).

### Das Anbindungsverhältnis

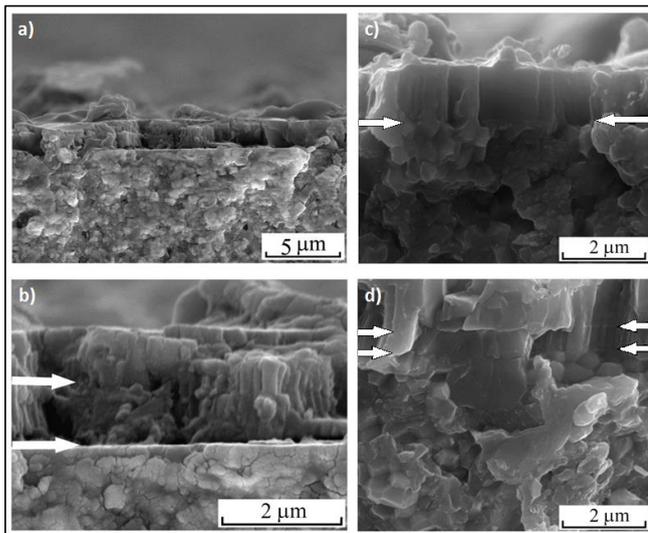
Zur Charakterisierung und Quantifizierung der Anbindung der einzelnen Splats wird das *Anbindungs-Verhältnis (bonding ratio)* definiert. Es ist nach [58] das Verhältnis von vollständig angebondenen Grenzflächen zu der gesamten Anzahl an Grenzflächen in einem bestimmten Schichtvolumen. Die Bestimmung des Anbindungsverhältnisses kann auf verschiedene Arten erfolgen:

- Das Verhältnis des E-Modul der Schicht zum E-Modul des Ausgangsmaterials ist nach [66] proportional zum gemittelten Anbindungs-Verhältnis. Somit kann mit Hilfe des E-Moduls der Schicht eine Aussage über das Anbindungsverhältnis getroffen werden.
- Eine weitere Möglichkeit zur Abschätzung des Anbindungs-Verhältnisses ist der Vergleich der thermischen Diffusivität der Schicht mit der thermischen Diffusivität des zugehörigen dichten Materials mit dem Modell nach [67]. Dieses Vorgehen wird in [52] empfohlen.
- Durch eine spezielle Infiltrierungstechnik können die nicht angebondenen Grenzflächen im Querschliff sichtbar gemacht werden [58].

Es wurde gezeigt, dass das Anbindungs-Verhältnis unter herkömmlichen Spritzbedingungen für YSZ Schichten nicht über  $30\%$  liegt [58]. Ein Partikel im Plasmastrahl wird grundsätzlich durch die Partikelgröße, die Partikelgeschwindigkeit und die Partikeltemperatur charakterisiert. Das Anbindungs-Verhältnis von Schichten, die aus Pulvern unterschiedlicher Korngröße hergestellt wurden, zeigte keine Unterschiede. Ein Einfluss der Partikelgröße kann somit vernachlässigt werden. Eine Veränderung der Partikelgeschwindigkeit beeinflusst die Aufenthaltsdauer im Plasmastrahl und damit die Temperatur des Partikels beim Auftreffen auf das Substrat. Grundsätzlich führen Versuche, die Par-

tikeltemperatur weiter zu erhöhen nach [57, 58] zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit und damit zu einer Verkürzung der Aufenthaltsdauer im Plasmastrahl. Die Anbindung des Splats wird durch eine effektive Benetzung des aufgeschmolzenen Partikels auf dem Substrat bestimmt. Hierbei ist die Grenzflächentemperatur zwischen der sich ausbreitenden Schmelze und der Oberfläche entscheidend. Diese Grenzflächentemperatur kann über die Partikeltemperatur beeinflusst werden. Da die Partikeltemperatur jedoch nicht beliebig erhöht werden kann, besteht ein anderer Ansatz darin, die Substrattemperatur zu erhöhen [58].

Wird die Substrattemperatur auf einen bestimmten Wert erhöht, bindet sich ein aufgeschmolzenes Partikel auf einem Substrat gleichen Materials deutlich besser an [68]. Für YSZ liegt diese Temperatur nach [58] bei etwa 600 – 800 °C. Das Anbindungs-Verhältnis kann somit auf bis zu 80 % angehoben werden. Dazu zeigt Abbildung 2-5 die Anbindung von YSZ Splats auf einem polierten YSZ Substrat [57].



*Abbildung 2-5: Anbindung von YSZ Splats an YSZ Substrat bzw. abge-schiedenes Splat aus [57] mit  
a) YSZ Splat auf 460 °C vorge-wärmtem Substrat,  
b) Zwei YSZ Splats auf 460 °C vorge-wärmtem Substrat,  
c) YSZ Splat auf 600 °C vorge-wärmtem Substrat und  
d) Zwei YSZ Splats auf 600 °C vorge-wärmtem Substrat*

Es ist hier zu sehen, dass bei 460 °C noch keine effektive Anbindung des ersten Splats auf dem Substrat erfolgt (a) und (b) (unterer weißer Pfeil). Das nachfolgende Splat in (b) dagegen ist vollständig an das erste Splat angebunden (oberer weißer Pfeil). Bei einer Temperatur von 600 °C ist sowohl die Anbindung zwischen dem Substrat und dem Splat (c) als auch zwischen Splat und nachfolgendem Splat (d) sehr gut.

Bei Substrattemperaturen oberhalb 800 °C entsteht die Anbindung durch die Bildung neuer chemischer Bindungen zwischen Substrat und Splat bzw. zwischen verfestigtem und nachfolgendem Splat [57]. Dabei werden zwei Typen der Grenzflächenanbindung unterschieden: Zum einen können sich neue Korngrenzen an der Grenzfläche ausbilden und zum anderen können die im verfestigten Splat vorhandenen Körner als Nukleationskeime bei der Verfestigung des nachfolgenden Splats dienen und so zu einer Intra-Korn Grenzfläche führen. Aus thermodynamischer Sicht können diese Bindungen leicht entstehen, da die Oberflächenenergie von aufgeschmolzenem Partikel und Substrat deutlich größer ist als die Oberflächenenergie der Korngrenzflächen und der Grenzflächen innerhalb des Korns. Die Bindung benötigt aus reaktionskinetischer Sicht jedoch eine gewisse Zeit. Da die Beweglichkeit der Substratmoleküle mit der Temperatur ansteigt, zeigt sich hier ein positiver Einfluss auf die Anbindung der Splats.

Der Grund für die unterschiedliche Anbindung der Splats auf dem polierten Substrat und einem eben applizierten Splat ist folgender: Beim Auftreffen des Partikels hat das Substrat eine quasi unendliche Dicke im Vergleich zum Splat, d. h. die Oberflächentemperatur entspricht gerade der Substrattemperatur. Wenn ein Splat auf ein vorher appliziertes Splat trifft, wird die Oberflächentem-

peratur jedoch durch die Substrattemperatur und die Wärmeleitungseigenschaften zwischen vorher aufgetroffenem Splat und Substrat bestimmt. Herrscht eine schlechte Wärmeleitfähigkeit, z. B. durch eine schlechte Anbindung des ersten Splats, dann hat das erste Splat entsprechend noch eine höhere Temperatur und die kritische Temperatur wird überschritten, obwohl die Substrattemperatur unterhalb dieser kritischen Temperatur liegt. Dies erklärt weiterhin, warum auch bei Beschichtungstemperaturen unterhalb der kritischen Temperatur ein Anbindungsverhältnis von bis zu 30 % vorliegt. Aufgrund der Wärmeleitung zwischen Splat und Substrat bzw. zwischen den einzelnen Splats wird die kritische Temperatur örtlich überschritten, sodass in diesen Bereichen eine Anbindung erreicht wird.

Ein Anbindungsverhältnis von 100 % kann grundsätzlich nicht erreicht werden (maximal 80 % nach [58]), was auf die Rauheit der Oberflächen zurückgeführt werden kann. Da die Splats zufällig aufeinander gestapelt werden, kommt es immer zu einer Rauheit an der Oberfläche. Zusätzlich verbleibt immer ein gewisser Anteil an nicht oder teilweise aufgeschmolzenen Partikeln. Des Weiteren wurde in [69] gezeigt, dass auch das Plasmagas eine Anbindung teilweise verhindern kann, indem es in eine konkave Region zwischen zwei Splats gerät und somit den Kontakt verhindert.

### 2.1.3.3. Form und Mikrostruktur der Splats

Die Kombination aus Ausbreitung und Anbindung bestimmt letztlich die Form und Mikrostruktur des Splats. Im Rahmen der vertiefenden Untersuchungen des Einflusses der Substrattemperatur auf die Spritzbildung während der Ausbreitung sind besonders die ideal scheibenförmigen Splats und die in ihrer Ausbreitung gestörten Splats Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen [52, 70].

Obwohl der Einfluss der teilweise aufgeschmolzenen Partikel auf die Schichteigenschaften generell als signifikant angesehen wird, ist nur wenig Literatur zu ihrer Entstehung, ihrer Form und ihrer Mikrostruktur zu finden [42]. Des Weiteren ist die Möglichkeit einer teilweisen Wiederverfestigung der Partikel im Flug allgemein anerkannt [37], der Einfluss dieser Partikel auf die Schichteigenschaften ist jedoch bislang nicht näher untersucht worden.

Fundamentale Untersuchungen zur Mikrostruktur der Splats wurden von *Chraska et al.* [71] durchgeführt. Hier wurde die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (*TEM*) angewandt, um hochauflösende Mikrostrukturaufnahmen anzufertigen. Dazu wurden die einzelnen Splats zuerst mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht und anschließend dünne, elektronendurchlässige Proben für die *TEM* Analyse präpariert. Abbildung 2-6 zeigt ausgewählte Ergebnisse.

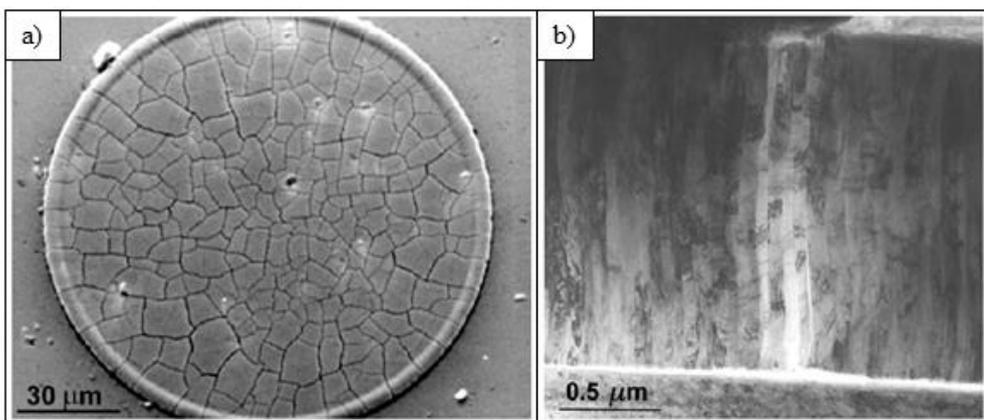


Abbildung 2-6: YSZ Splat auf einem Edelstahlsubstrat, vorgewärmt auf 450 °C aus [71]; a) REM-Aufnahme der Aufsicht; b) TEM-Aufnahme des Querschliffs

Die REM Aufsicht auf das ideal-scheibenförmige Splat (a) zeigt das typische Rissnetzwerk (*Mud Cracking*) keramischer Splats. Des Weiteren ist der ausgeprägte Splat-Rand zu sehen, der sich während der Ausbreitung des Partikels durch Verfestigungseffekte bildete. Der TEM Querschliff (b)

zeigt, dass die Kristallite innerhalb des Splats säulenartig und rechtwinklig zum Substrat ausgerichtet sind. Sie sind sehr schmal (30 bis 100 nm) und reichen über die gesamte Splat-Dicke von etwa 1.5  $\mu\text{m}$ . Während der rapiden Abkühlung des Splats entsteht bei ausreichend gutem thermischen Kontakt ein Wärmestrom senkrecht zur Substratoberfläche. Die Schmelze wird unterkühlt und es bilden sich zunächst an der Substratoberfläche die ersten Nukleationskeime. Die Kristallite wachsen lateral, bis die gesamte Substratfläche bedeckt ist. Anschließend wachsen sie parallel zueinander bis zur Splatoberfläche. Auf unebenen Oberflächen oder bei einem schlechten thermischen Kontakt des Splats kann es zu diffusen Wärmeströmen und damit zur Ausbildung größerer, äquiauxialer Kristallite kommen.

Die Mikrorisse sind ein typisches Merkmal keramischer Splats. Abbildung 2-7 zeigt einen Querschliff eines rissbehafteten YSZ Splats.

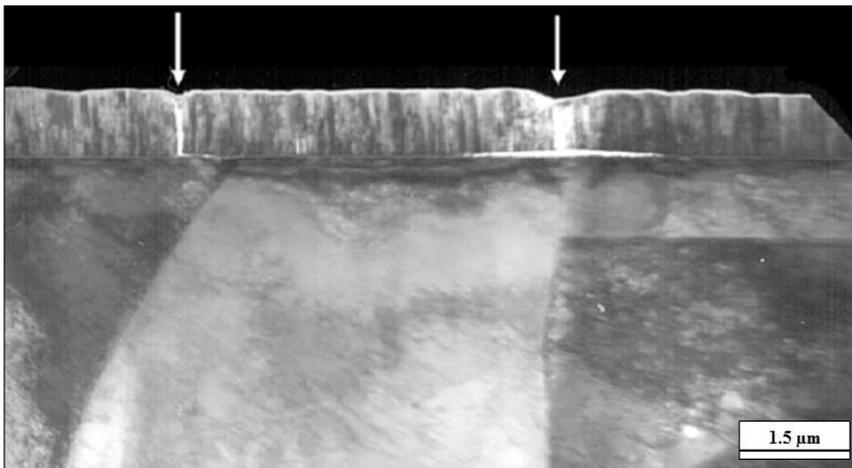


Abbildung 2-7: TEM-Aufnahme eines rissbehafteten YSZ Splats auf einem Edelstahlsubstrat aus [71]

Die bereits in der REM-Aufsicht zu erkennenden Mikrorisse in Abbildung 2-6 a) sind auch hier zu sehen. Die mittleren Rissabstände betragen in beiden Fällen etwa 7  $\mu\text{m}$ . Die senkrechten Risse laufen über die gesamte Splat-Dicke und sind oftmals mit Delaminationsrissen an der Grenzfläche zum Substrat verbunden.

Die Rissdichten sind bei sich überlappenden Splats im nachfolgenden Splat generell geringer. Dies wird in [48] darauf zurückgeführt, dass das untere Splat aufgrund seines eigenen, bereits vorhandenen Rissnetzwerks einen Teil der Fehldehnung aufnehmen kann. Die Risse treten generell nicht vom ersten in das zweite Splat über, es kann aber gelegentlich vorkommen, dass Risse aus dem oberen Splat in das untere „wandern“. Die Kristallitstruktur des nachfolgenden Splats passt sich an die des unterliegenden Splats an, die dort vorhandenen säulenartigen Kristallite dienen als Katalysator für die Keimbildung.

In [46] wurden neben Edelstahl-Substraten auch Bondcoat-Substrate (*NiCrAlY*, *Metco 461 NS*) untersucht. Es zeigte sich, dass die Splats grundsätzlich deutlich dünner und größer sind. Dies deutet auf eine bessere Benetzbarkeit hin. Die Rissdichten sind dagegen deutlich geringer. Dies dürfte vor allem an kleinen Poren an der Grenzfläche liegen. Hierdurch können sich Splat-Segmente einfacher ablösen und die Spannungen teilweise relaxiert werden. Die größere Breite der säulenartigen Kristallite innerhalb der Splats deutet darauf hin, dass die Kühlrate aufgrund der Porosität des Bondcoats und deren Auswirkung auf die Wärmeabfuhr geringer ist. Somit ist die Schmelze weniger unterkühlt und es gibt weniger Keime zur Verfestigung. Für Splats auf Edelstahl bei 100  $^{\circ}\text{C}$  wird beobachtet, dass die Form deutlich unregelmäßiger und gleichzeitig die Kristallite deutlich größer sind. Dies deutet darauf hin, dass die Kühlrate hier ebenfalls deutlich geringer ist als bei den auf 450  $^{\circ}\text{C}$  vorgewärmten Substraten.

### 2.1.3.4. Resultierende Mikrostruktur der Schicht

Die Schicht resultiert aus der vielfachen Abscheidung einzelner Splats mit unterschiedlichem Ausbreitungs- und Anbindungsverhalten. Die Überlappung der einzelnen Splats sowie die Einbindung teilweise aufgeschmolzener Partikelfragmente führen zu der einzigartigen Mikrostruktur, die atmosphärisch plasmagespritzte Schichten für zahlreiche Anwendungen qualifiziert. Eine Bewertung der Mikrostruktur kann aufgrund der komplexen Zusammenhänge nur qualitativ oder über statistische Größen erfolgen.

Die Porosität  $p$  ist definiert als das Verhältnis aus dem Hohlraumvolumen  $V_H$  zum Gesamtvolumen  $V_{ges}$  der Schicht und wird typischerweise prozentual angegeben. Es gilt:

$$p = \frac{V_H}{V_{ges}} \cdot 100 \% \quad 2-16$$

Die Porosität ist ein entscheidendes mikrostrukturelles Merkmal und hat direkten Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Schicht wie die Wärmeleitfähigkeit und den E-Modul [28, 72, 73]. Die resultierende Porosität der applizierten Schicht wird durch die Ausbreitung der eintreffenden Partikel und durch deren Anbindung untereinander bestimmt [66, 74].

Globulare Poren mit zufälliger Ausrichtung und mit Abmessungen von mehreren Mikrometern können durch verschiedene Effekte entstehen, die sich jedoch ausnahmslos auf das Ausbreitungsverhalten der Partikel zurückführen lassen [9, S. 878 f.]:

- Das Auftreten von Schatten-Effekten bei sich überlappenden Splats
- Kleine Fehlstellen / Hohlräume zwischen benachbarten Splats aufgrund von Gaseinschlüssen
- Die Einbindung unaufgeschmolzener Partikel – dieser Faktor führt zu den größten Poren und eine große Anzahl teilweise aufgeschmolzener Partikel beeinflusst damit die Porosität der Schicht drastisch
- Die Spritzbildung bei der Ausbreitung der Partikel. Dadurch werden Schatten-Effekte und Gaseinschlüsse für die nachfolgenden Partikel stark gefördert.

Durch die eingeschränkte Anbindung der Splats untereinander treten zwischen diesen in den Bereichen ohne Anbindung Poren mit einer Ausrichtung senkrecht zur Spritzrichtung und einer Dicke unterhalb des  $\mu\text{m}$ -Bereichs auf. Diese Poren werden auch als zweidimensionale Poren bezeichnet. Ihr Vorhandensein beeinflusst die mechanischen Eigenschaften signifikant.

Des Weiteren kann die Rissbildungen innerhalb der Splats aufgrund von mechanischen Spannungen ebenfalls als Porosität im Submikrometerbereich interpretiert werden.

## 2.2. Wärmedämmschichtsysteme

Wärmedämmschichtsysteme werden vor allem in stationären Gasturbinen und in der Luftfahrt eingesetzt [7, 75, 76]. Des Weiteren finden die Systeme auch wieder vermehrt Anwendung in Verbrennungsmotoren [77, 78].

### 2.2.1. Aufbau eines Wärmedämmschichtsystems

Ein Wärmedämmschichtsystem besteht im Wesentlichen aus folgenden Komponenten:

- **Das zu schützenden Bauteil (Substrat)**  
In den Hochtemperaturbereichen einer Gasturbine werden üblicherweise hochtemperaturbeständige nickelbasierte Legierungen eingesetzt. Die Vorteile dieser Werkstoffe liegen vor allem in der hohen Temperaturfestigkeit, der hohen Kriechfestigkeit sowie einer ausreichenden Bruchzähigkeit und Ermüdungsfestigkeit [79]. Das Bauteil wird rückseitig oder in modernen Gasturbinen

durch komplexe Systeme gekühlt, um eine Wärmeabfuhr und damit einen Temperaturgradienten im stationären Betrieb zu gewährleisten [7].

- **Die Haftvermittlerschicht**

Zwischen dem Substratwerkstoff der Turbinenschaufeln und der Deckschicht wird eine metallische Haftvermittlerschicht (*Bondcoat, BC*) appliziert. Diese besteht in der Regel aus nickel- und cobaltbasierten Legierungen und wird über das Vakuum Plasmaspritzen (*Vacuum Plasma Spraying, VPS*) oder das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen appliziert. Diese Schicht ermöglicht aufgrund der optimierten Oberflächenrauheit eine gute mechanische Verklammerung des keramischen Topcoat und dient gleichzeitig als Oxidationsschutz des Substrats.

- **Die Deckschicht**

Die eigentliche Temperaturbarriere wird durch die keramische Deckschicht (*Wärmedämmschicht, WDS*) realisiert. Die funktionale Hauptanforderung ist dabei zunächst eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit. Üblicherweise wird diese Schicht mittels atmosphärischem Plasmaspritzen oder mittels Elektronenstrahlverdampfung (*Electronic Beam Physical Vapor Deposition, EB-PVD*) appliziert.

Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 2-8 schematisch den Aufbau eines Wärmedämmschichtsystems nach [80].

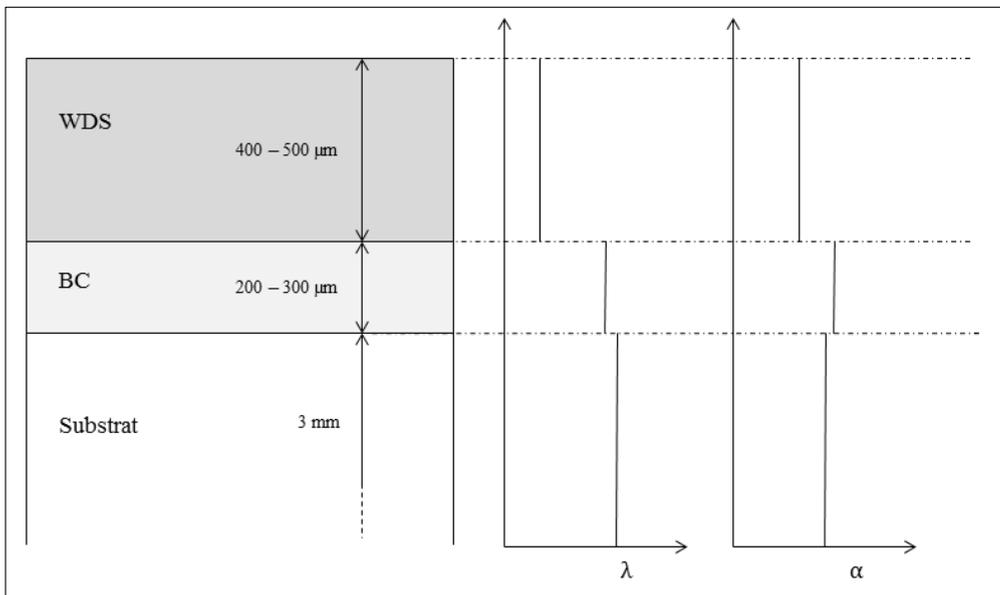


Abbildung 2-8: Aufbau eines Wärmedämmschichtsystems in Anlehnung an [80]

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  der keramischen Wärmedämmschicht liegt deutlich unterhalb der des Substratwerkstoffs. Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (*TAK*)  $\alpha$  der beteiligten Komponenten sind eine der Hauptursachen für die entstehenden Spannungen und das Versagen der Schichtsysteme.

### 2.2.2. Wirkprinzip der Wärmedämmschicht

Durch die Verwendung von Wärmedämmschichten wird die Wärmeeinbringung von einem heißen Fluid in das zu schützende Bauteil reduziert. Dies wird durch eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit realisiert, welche unter stationären Bedingungen bei gleichzeitiger rückseitiger Kühlung des Substrats einen hohen Temperaturgradienten über der Schicht erzeugt (*1. Fick'sches Gesetz*). Abbildung 2-9 zeigt nach [30] das Wirkprinzip einer Wärmedämmschicht.

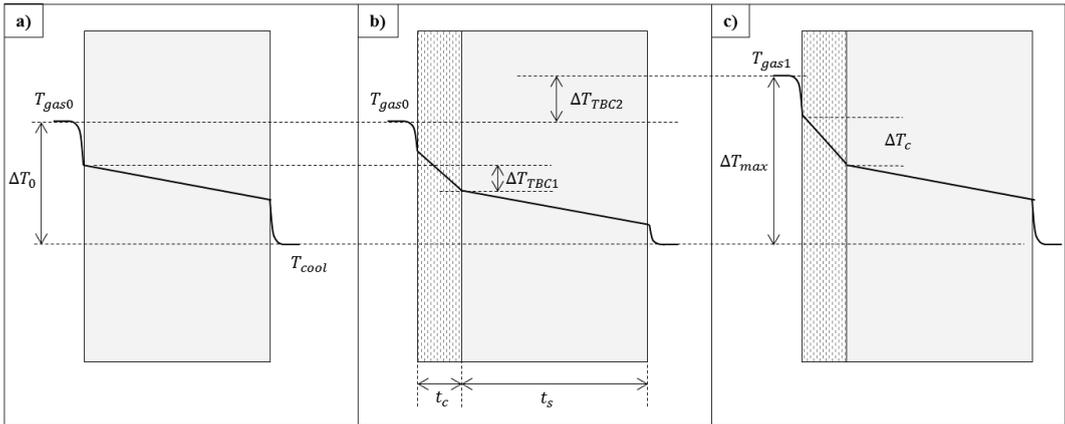


Abbildung 2-9: Wirkprinzip einer Wärmedämmschicht nach [30, S. 522]; a) Temperaturverlauf ohne Wärmedämmschicht, b) Temperaturverlauf mit Wärmedämmschicht bei konstanter Gasttemperatur, c) Temperaturverlauf mit Wärmedämmschicht bei erhöhter Gasttemperatur

Dabei zeigt a) den Temperaturverlauf ohne Wärmedämmschicht, der sich zwischen der Gasttemperatur  $T_{gas0}$  und der Temperatur der Rückseitigen Kühlung  $T_{cool}$  im stationären Zustand einstellt. In b) ist der Temperaturverlauf mit Wärmedämmschicht bei gleichbleibender Gasttemperatur dargestellt. Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der Deckschicht stellt sich ein steiler Temperaturgradient über dieser ein. Die thermische Belastung an der Oberfläche des Substratmaterials kann somit bei gleichbleibender Gasttemperatur um  $\Delta T_{TBC1}$  gesenkt werden. In c) ist der Temperaturverlauf mit Wärmedämmschicht bei erhöhter Fluidtemperatur  $T_{gas1}$  gezeigt. Die thermische Belastung des Grundwerkstoffs entspricht dabei aufgrund der Temperaturdifferenz über der Wärmedämmschicht  $\Delta T_c$  in etwa der aus a).

Durch die Verwendung einer Wärmedämmschicht kann somit entweder bei gleichbleibender thermischer Belastung des Grundwerkstoffs der Turbinenschaufeln die Fluidtemperatur und damit der Wirkungsgrad der Gasturbine erhöht werden, oder die Lebensdauer des Grundwerkstoffs bei gleichbleibendem Wirkungsgrad der Gasturbine durch eine Reduzierung der thermischen Belastung erhöht werden [30].

### 2.2.3. Werkstoffe für Wärmedämmschichten

Der Einsatz als Wärmedämmschicht stellt eine Vielzahl spezieller Anforderung an den einzusetzenden Werkstoff. Dies sind insbesondere:

- geringe Wärmeleitfähigkeit
- hohe Bruchzähigkeit
- hoher thermischer Ausdehnungskoeffizient (passend zum Substrat)
- chemische Stabilität bei erhöhter Temperatur
- geringe Sinterneigung
- hoher Schmelzpunkt

Aktueller Stand der Technik ist die Verwendung von teilstabilisiertem Zirkonoxid ( $ZrO_2$ ) für die Wärmedämmschicht [8]. Reines Zirkonoxid ist aufgrund verschiedener, mit einer Volumenänderung verbundenen Phasenumwandlungen nicht für den Hochtemperatureinsatz geeignet [8, 81]. Durch eine Dotierung mit Yttriumoxid ( $Y_2O_3$ ) lassen sich jedoch die tetragonale oder die kubische Phase stabilisieren [82, 83]. Für die Verwendung als Wärmedämmschichtmaterial hat sich 8 Gew.-%  $Y_2O_3$  teilstabilisiertes Zirkonoxid etabliert. Durch das Abschrecken während des Plasmaspritzens kann hierbei eine metastabile  $t'$ -Phase gebildet werden, da mehr  $Y_2O_3$  im tetragonalen Gitter gelöst bleibt

als dies unter Gleichgewichtsbedingungen zu erwarten wäre. Bei Temperaturen oberhalb etwa 1200 °C kommt es jedoch zu einer Diffusion von  $Y_2O_3$  unter der Bildung der tetragonalen und kubischen Gleichgewichtsphasen. Die entstandene tetragonale Phase durchläuft beim Abkühlen die Umwandlung in die monokline Phase, was mit einer Volumenexpansion verbunden ist und zur Schädigung der Schicht führen kann [8].

Neueste Entwicklungen gehen zu Werkstoffen, welche verschiedene Vor- und Nachteile gegenüber YSZ aufweisen. Hierbei handelt es sich vor allem um Vertreter aus dem Bereich der Perovskite und der Pyrochlore [8]. Während diese Werkstoffe einige Vorteile in Bezug auf die chemische Stabilität mit sich bringen, ist vor allem die im Vergleich zu YSZ geringere Bruchzähigkeit und der leicht niedrigere thermische Ausdehnungskoeffizient nachteilig. Ein vielversprechender Ansatz besteht daher darin, mehrlagige Schichten zu applizieren, um die jeweiligen Vorteile der Werkstoffe zu kombinieren [8, 84-86].

#### 2.2.4. Schädigungsmechanismen an Wärmedämmschichtsystemen

Wärmedämmschichtsysteme unterliegen im Einsatz erheblichen thermischen und mechanischen Belastungen. Die Hauptursachen für das Versagen von Wärmedämmschichtsystemen werden im Folgenden kurz umrissen.

##### ▪ Thermische Spannungen

Wie aus Abbildung 2-8 ersichtlich ist, weisen die beteiligten Komponenten des Wärmedämmschichtsystems unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten auf. Im Bereich der Hochtemperaturanwendungen kommt es damit aufgrund des Verbundes zwangsläufig zu thermischen Fehldehnungen und konsequenterweise zum Aufbau mechanischer Spannungen. Beim Aufheizen eines Wärmedämmschichtsystems auf Temperaturen oberhalb der Gleichgewichtstemperatur, die in etwa der Beschichtungstemperatur entspricht, entstehen in der Wärmedämmschicht Zugspannungen. Während der Hochtemperaturphase kommt es zu Kriechprozessen, die zu einer Relaxation der Spannungen führen. Bei einer ausreichend langen Hochtemperaturphase kann das System vor dem Abkühlen daher in guter Näherung als spannungsfrei angenommen werden [87, 88]. Beim Wiederabkühlen auf Raumtemperatur entstehen in der Schicht Druckspannungen. In Kombination mit der Krümmung des Substrats bzw. der Oberflächenrauheit an der Grenzfläche kann dies zum Ablösen der Schicht führen [80].

##### ▪ Thermisch gewachsene Oxidschicht

Während des Hochtemperatureinsatzes der Wärmedämmschichtsysteme kommt es in oxidierender Umgebung zur Bildung einer  $Al_2O_3$ -Schicht zwischen Bondcoat und Wärmedämmschicht, der sogenannten thermisch gewachsenen Oxidschicht (*Thermally Grown Oxide*, TGO) [75]. Grundsätzlich stellt diese Oxidschicht eine Sauerstoffdiffusionsbarriere dar und verhindert eine weitere Oxidation. Das Wachstum der TGO bedingt jedoch eine Volumenexpansion und damit den Aufbau von Wachstumsdruckspannungen. Des Weiteren hat die TGO einen sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Dies führt während des Abkühlens des Systems zum Aufbau von Zugspannungen innerhalb der Wärmedämmschicht [80].

##### ▪ Phasenumwandlungen

Aufgrund der eingeschränkten Phasenstabilität von YSZ bei den im Einsatz erreichten Temperaturen kann es über der Lebensdauer der Schicht zu Phasenumwandlungen kommen, die mit einer Volumenänderung und damit wiederum mit dem Aufbau von Spannungen verbunden sind [89].

##### ▪ Sintern

Die hohen Temperaturen im Einsatz führen zu einer Sinterung der Schicht. Die Triebkraft hierfür kann in der Reduktion der freien Oberflächen und der damit verbundenen Abnahme der freien Energie gefunden werden [90, 91]. Das Sintern der Schicht führt zu einer Verringerung der Porosität und damit zu einer Zunahme der Wärmeleitfähigkeit. Dies beeinträchtigt die Funktionalität der Wärme-

dämmschicht. Zusätzlich wird die Steifigkeit der Schicht erhöht, wodurch die mechanischen Spannungen ansteigen [8, 92].

#### ▪ Erosion und Korrosion

Im Betrieb der Gasturbine können harte mineralische Partikel in die Brennkammer gelangen und die Wärmedämmschicht aufgrund der hohen Drehzahlen der Turbinenschaufeln mechanisch schädigen [93]. Vor allem siliziumhaltige Mineralien können in den heißesten Zonen der Turbine aufgeschmolzen werden, sich auf der Wärmedämmschicht ablagern und diese schließlich infiltrieren. In einer Tiefe der Schicht, an der die Temperatur nicht mehr hoch genug ist, um die Minerale im flüssigen Zustand zu halten oder beim Abkühlen des Systems auf Raumtemperatur erstarrt das Material wieder und beeinträchtigt, ähnlich dem Sintern, die Dehnungstoleranz der Schicht. Besonders relevant sind in diesem Zusammenhang Calcium-Magnesium-Alumino-Silikate. Man spricht vom *CMAS*-Angriff [94, 95].

### 2.3. Eigenspannungen in Atmosphärisch Plasmagespritzten Schichten

#### 2.3.1. Allgemeines zu Eigenspannungen

In der Literatur hat sich eine einheitliche und umfassende Definition des Begriffs Eigenspannung etabliert. Eigenspannungen sind demnach „... *Spannungen in einem Bauteil, auf das keine äußeren mechanischen Beanspruchungen einwirken und das einem räumlich homogenen und zeitlich konstanten Temperaturfeld unterliegt. Die mit den Eigenspannungen verbundenen inneren Kräfte und Momente sind im mechanischen Gleichgewicht.*“ [96, S. 16]. Das Bauteil befindet sich also in einem stationären Zustand und ist im Gleichgewicht mit seiner Umgebung

Die Entstehung von Eigenspannungen kann auf drei Ursachen zurückgeführt werden [96, 97]:

- **Verformungseigenspannungen**  
Entstehen durch inhomogene plastische Verformung infolge äußerer Kräfte.
- **Thermische Eigenspannungen**  
Entstehen durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten bei Verbundwerkstoffen oder durch eine inhomogene Temperaturverteilung, sofern diese zu plastischen Verformungen führt.
- **Umwandlungseigenspannungen**  
Entstehen durch inhomogene bzw. ungleichzeitige Gefügeumwandlungen, die mit einer Volumenänderung verbunden sind.

Eine Einteilung der Eigenspannungen erfolgt in der Regel anhand des Kriteriums ihrer Reichweite nach *Macherauch* [98]. Man unterscheidet folgende drei Arten von Eigenspannungen:

#### **Eigenspannungen I. Art:** „*Makro eigenspannungen*“

Die Eigenspannungen I. Art  $\sigma_{eI}$  sind über makroskopische Bereiche nahezu homogen, das heißt mit gleichem Vorzeichen und annähernd gleichem Betrag. Bezüglich jeder Schnittfläche des Bauteils stehen die mit ihnen verbundenen Kräfte und Momente im Gleichgewicht. Bei Auflösung dieser Eigenspannung kommt es *immer* zu makroskopischen Formänderungen. Sie können als das Volumenelement der ortsabhängigen Eigenspannungen über alle Kristallite und Phasen  $V_{ges}$  gesehen werden. Es gilt:

$$\sigma_{eI} = \frac{1}{V_{ges}} \cdot \int_{V_{ges}} \sigma(x) \cdot dV$$

### Eigenspannungen II. Art: „Mikro eigenspannungen“

Die Eigenspannungen II. Art  $\sigma_{eII}$  sind innerhalb eines Kristallits nahezu homogen. In diesem Bereich stehen die Kräfte und Momente wiederum im Gleichgewicht. Bei Auflösung dieser Eigenspannungen *kann* es zu makroskopischen Formänderungen kommen. Sie entstehen beispielsweise durch die Streckgrenzen-Anisotropie der Kristallite ( $\rightarrow$  inhomogenes plastisches Fließen) oder unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten der Kristallite. Sie können als das Volumenmittel der Abweichungen der Eigenspannungen innerhalb eines Kristallits  $V_i$  von den Makro eigenspannungen gesehen werden. Es gilt:

$$\sigma_{eII} = \frac{1}{V_i} \cdot \int_{V_i} [\sigma(x) - \sigma_{el}] \cdot dV \quad 2-18$$

### Eigenspannungen III. Art: „Atomare Eigenspannungen“; „Submikroskopische Eigenspannungen“

Die Eigenspannungen III. Art  $\sigma_{eIII}$  sind über kleinste Werkstoffbereiche inhomogen. In kleinen Bereichen stehen die mit ihnen verbundenen Kräfte und Momente im Gleichgewicht. Bei Auflösung dieser Eigenspannungen kommt es *nicht* zu makroskopischen Formänderungen. Die Ursache für diese Spannungen liegt im Einfluss von Gitterfehlern, insbesondere Versetzungen. Sie können als die ortsabhängigen Abweichungen der Eigenspannungen von der mittleren Eigenspannung eines Kristallits gesehen werden.

$$\sigma_{eIII} = \sigma(x) - \sigma_{el} - \sigma_{eII} \quad 2-19$$

Die drei Arten der Eigenspannungen  $\sigma_{el}$ ,  $\sigma_{eII}$  und  $\sigma_{eIII}$  überlagern sich in einem realen Bauteil und es gilt für die Gesamteigenspannung  $\sigma_e$ :

$$\sigma_e = \sigma_{el} + \sigma_{eII} + \sigma_{eIII} \quad 2-20$$

Abbildung 2-10 zeigt nach [98] exemplarisch den Verlauf der Eigenspannungen für einen einphasigen Werkstoff.

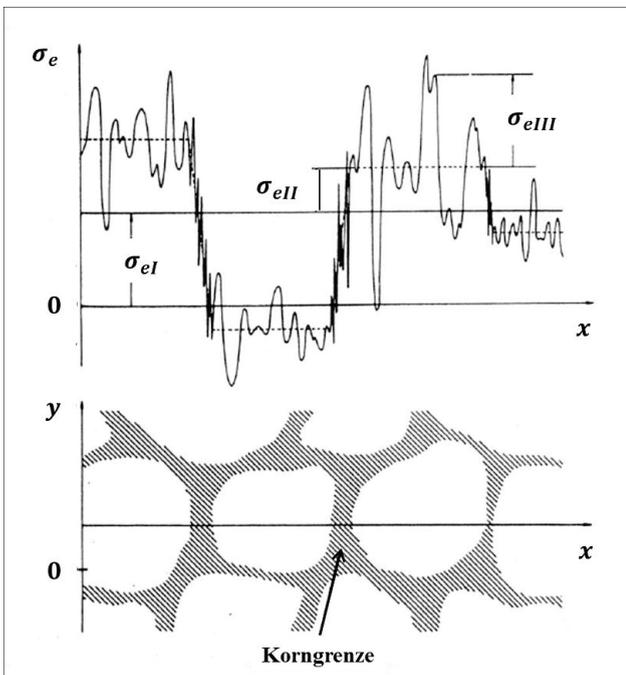


Abbildung 2-10: Eigenspannungen in einem einphasigen Werkstoff aus [98]

Es ist ersichtlich, dass ein eigenspannungsfreies Bauteil in der Realität kaum vorstellbar ist. In vielen technischen Anwendungen spielen Eigenspannungen daher eine erhebliche Rolle. Um den Einfluss dieser Größe bestimmen zu können, ist die Ermittlung der Eigenspannung notwendig.

### 2.3.2. Entstehung der Eigenspannungen in Atmosphärisch Plasmaspritzten Schichten

Die resultierende, makroskopische Eigenspannung in der frisch gespritzten Schicht kann nach [99, 100] auf zwei Hauptkomponenten zurückgeführt werden:

- Abschreckspannung
- Abkühlspannung

Beide Komponenten können den thermischen Eigenspannungen zugeordnet werden. Je nach verwendetem Material und auftretenden Temperaturen sind auch Umwandlungseigenspannungen denkbar [99, 101]. Für teilstabilisiertes Zirkonoxid spielen diese bei der Applikation selbst nach [102] keine Rolle. Über die Lebensdauer der Schicht können jedoch sowohl Umwandlungseigenspannungen als auch Verformungseigenspannungen auftreten.

Des Weiteren kann es aufgrund der erhöhten Temperatur während der Beschichtung, abhängig von den verwendeten Materialien, zu plastischen Prozessen wie Kriechen oder Fließen kommen. Im Anwendungsfall der Wärmedämmschichtsysteme betrifft dies im Besonderen die metallische Haftvermittlerschicht bzw. das metallische Substrat. Diese Faktoren können den Spannungszustand der frisch gespritzten Schicht ebenfalls beeinflussen [19].

Im Allgemeinen führt das thermische Spritzen zur Ausbildung eines ebenen Spannungszustandes. Die Spannungskomponenten parallel zur Grenzfläche (*in plane*) sind dabei richtungsunabhängig, die Komponente senkrecht zur Grenzfläche (*out of plane*) aufgrund der ungehinderten Dehnung bei geringer Substrat-Krümmung vernachlässigbar. Generell kann ein tiefenabhängiger Gradient der *in-plane*-Spannungen vorliegen [19].

#### 2.3.2.1. Abschreckspannung

Beim Auftreffen der einzelnen Partikel auf die Substratoberfläche kommt es zu einem schlagartigen Abkühlen (Abschrecken). Aufgrund der Anbindung des entstehenden Splats an das Substrat kann die thermische Schrumpfung nicht ungehindert stattfinden und es bilden sich Zugspannungen innerhalb des Splats. Grundlegende Überlegungen zur Natur der Abschreckspannung wurden von *Kuroda* und *Clyne* [99] durchgeführt. Abbildung 2-11 zeigt schematisch die Entstehung der Abschreckspannung in einem Splat nach [27].

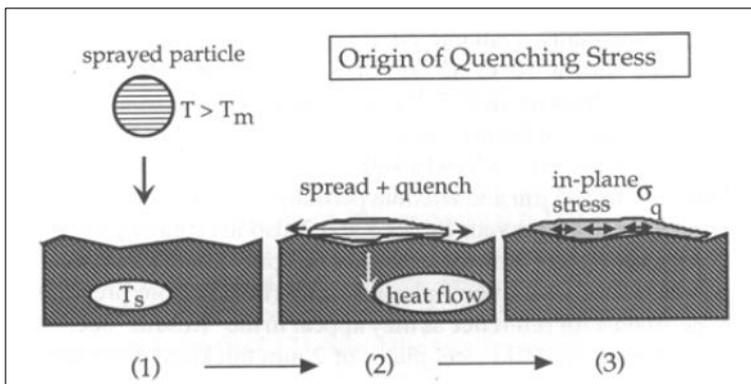


Abbildung 2-11: Bildung der Abschreckspannung aus [27]

- (1) Situation vor dem Auftreffen
- (2) Ausbreitung und Abschreckung des Partikels
- (3) Resultierende Abschreckspannung

Die Höhe dieser Spannung ist nach [88, 99, 103] abhängig vom verwendeten Pulver, der Abscheiderate und der Substrattemperatur. In [104] ist gezeigt worden, dass die Abschreckspannung der

Schicht weitestgehend unabhängig vom Substratwerkstoff und der Substratvorbehandlung ist. Diese Faktoren beeinflussen die Abschreckspannung nur bis zu einer Schichtdicke von etwa 10  $\mu\text{m}$ , also für die ersten 2-3 Splat-Lagen.

Unter der Annahme eines sofortigen (sprunghaften) Abkühlens der Partikel, temperaturunabhängiger Materialparameter, eines rein elastischen Materialverhaltens sowie einer perfekten Anbindung des Splats an das Substrat kann die theoretische Höhe der Abschreckspannung in einem einzelnen Splat  $\sigma_{q0}$  wie folgt berechnet werden [99]:

$$\sigma_{q0} = \frac{E_{bulk}}{1-\nu_{bulk}} \cdot \alpha_{bulk} \cdot (T_m - T_s) \quad 2-21$$

Dafür sind die elastischen Konstanten des Ausgangsmaterials  $E_{bulk}$  und  $\nu_{bulk}$ , der thermische Ausdehnungskoeffizient des Ausgangsmaterials  $\alpha_{bulk}$ , die Schmelztemperatur des Ausgangsmaterials  $T_m$  und die Temperatur des Substrats beim Auftreffen des Partikels  $T_s$  erforderlich.

Aufgrund der typischerweise hohen Temperaturdifferenz zwischen Schmelztemperatur des Partikels und Substrattemperatur kommt es zu sehr hohen theoretischen Abschreckspannungen. Messungen der Spannungen in einzelnen Splats zeigen jedoch, dass diese insbesondere für keramische Materialien deutlich geringer sind [62, 64, 88, 99]. Folglich muss es Mechanismen geben, welche die Abschreckspannung vermindern. Dies sind auf Splat-Ebene die Spannungs-Relaxations-Faktoren, die im nächsten Abschnitt näher betrachtet werden.

Die in vollständigen Schichten ermittelten Werte für die Abschreckspannung sind typischerweise sehr gering [100, 105, 106]. Hier kommen neben der Spannungs-Relaxation auf der Ebene der einzelnen Splats vor allem zwei weitere Faktoren zur Geltung: Die nachfolgend abgeschiedenen Splats beeinflussen den Spannungszustand der bereits abgeschiedenen Splats. Es werden hierbei in letzteren Druckspannungen induziert, welche die vorhandenen Zugspannungen überlagern [22, 27]. In [48] wurde gezeigt, dass bereits abgeschiedene Splats einen Teil der Dehnung des nachfolgend auftreffenden Splats durch das vorhandene Rissnetzwerk kompensieren.

Die letztlich in der vollständigen Schicht vorhandene, makroskopische Abschreckspannung  $\sigma_{qcoating}$  ist das Volumenmittel der ortsabhängigen Abschreckspannung über alle Kristallite und Phasen. Somit trägt der Spannungszustand jedes individuellen Splats zur resultierenden Makrospannung bei. Im Bereich der plasmagespritzten Schichten erscheint es somit sinnvoll, eine weitere Art der Eigenspannung auf Splat-Ebene zu berücksichtigen. Diese ist hinsichtlich ihrer Reichweite zwischen den Makrospannungen und den Mikrospannungen anzusiedeln. Ein entscheidender Punkt ist der Beitrag der Porosität als zweiter Phase. Die Poren weisen zwangsläufig einen Spannungswert von 0 auf und konsequenterweise hat die Porosität einen entscheidenden Einfluss auf die Makrospannung.

### 2.3.2.2. Die Spannungs-Relaxations-Faktoren

Grundlegende Arbeiten zu den verschiedenen Relaxations-Faktoren wurden (wiederum) von *Kuroda* und *Clyne* durchgeführt. Abbildung 2-12 zeigt eine Übersicht über die auftretenden plastischen Effekte nach [99].

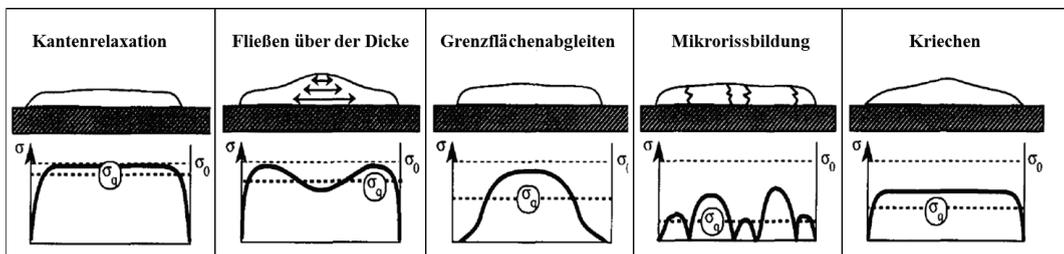


Abbildung 2-12: Die Spannungs-Relaxations-Faktoren aus [99]

Für keramische Schichten ist das Fließen über der Dicke (*through-thickness-yielding*) vernachlässigbar nach [9, S. 927]. Die Kantenrelaxation (*edge relaxation*) kann im Kontext der Mikrorissbildung den Spannungszustand beeinflussen. Es verbleiben somit drei maßgebliche Relaxations-Faktoren: Das Grenzflächenabgleiten (*interfacial sliding*), die Mikrorissbildung (*microcracking*) und das Kriechen (*creep*). Weitere Überlegungen zu den verbleibenden Relaxations-Faktoren finden sich in Anhang 11.

### Grenzflächenabgleiten

In der Literatur wird der Zusammenhang der Abschreckspannung und der Substrattemperatur hervorgehoben [27, 99]. Der Einfluss der Substrattemperatur wird dabei vor allem auf die Anbindung der einzelnen Splats untereinander und dem damit einhergehenden Grad des Grenzflächenabgleitens während der thermisch bedingten Schrumpfung zurückgeführt [18]. Bei einer schlechteren Anbindung kann ein größerer Teil der Dehnung durch Abgleiten auf der Grenzfläche kompensiert werden [107].

### Mikrorissbildung

Die Rissabstände in YSZ Splats liegen typischerweise bei etwa 5  $\mu\text{m}$  und sind weitestgehend unabhängig von der Substrattemperatur, solange diese zwischen 100  $^{\circ}\text{C}$  und 1000  $^{\circ}\text{C}$  liegt [52, 71, 108]. In [52] wird festgehalten, dass die Segmentierungsrisssdichte innerhalb der Splats bei niedriger Substrattemperatur (< 100  $^{\circ}\text{C}$ ) etwas größer ist. In [108] wird für die Abscheidung von YSZ Splats auf gesinterte YSZ Substrate ab einer Substrattemperatur von mehr als 740  $^{\circ}\text{C}$  vom vermehrten Auftreten rissfreier Splats berichtet (vgl. Abbildung 2-13). Da die Anbindung der Splats an das Substrat mit der Temperatur steigt, kann der Einfluss des Grenzflächenabgleitens nicht als Erklärung für dieses Phänomen dienen.

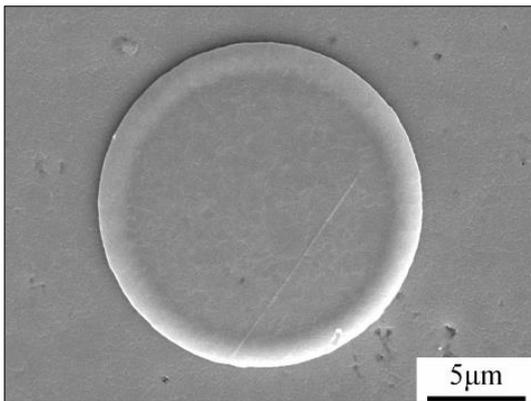


Abbildung 2-13: Rissfreies YSZ Splat, abgeschieden auf poliertem YSZ Substrat bei 1000  $^{\circ}\text{C}$  aus [108]

Die Spannungs-Relaxation durch Rissbildung beruht auf der Entstehung neuer freier Oberflächen. Führt die während des Abschreckens aufgebrachte Dehnung zu einer Spannung innerhalb des Splats, die eine bestimmte kritische Spannung überschreitet, so kommt es bei ideal-sprödem Verhalten zur Bildung von Rissen. Dabei bildet sich ein Rissnetzwerk, welches die vorhandenen Spannungen nahezu vollständig relaxiert [99, 108]. Während der weiteren Abkühlung des Splats auf Beschichtungstemperatur kann ein Teil der entstehenden Fehldehnung durch die Rissöffnung kompensiert werden. Ein weiterer Spannungsaufbau innerhalb der Segmente kann jedoch mit einem erneuten Erreichen der kritischen Spannung einhergehen und damit zur Bildung von weiteren Rissen führen.

Das Model nach Mezin [109] bietet die Möglichkeit, die Spannungsrelaxation durch die Rissbildung zu quantifizieren. Die Spannungsrelaxation in der Mitte eines Fragmentes, also zwischen zwei Rissen, ist demnach abhängig von der Fragmentgröße und der Dicke und wird wie folgt berechnet:

$$\frac{\sigma_{c0} - \sigma_c}{\sigma_{c0}} = \beta \cdot \left( \frac{2 \cdot t_{sp}}{L} \right)^2 \cdot \left( 1 - \frac{\beta}{4} \cdot \left( \frac{2 \cdot t_{sp}}{L} \right)^2 \right) \quad 2-22$$

Dabei beschreibt  $\sigma_{c0}$  die ursprünglich extern anliegende Spannung,  $\sigma_c$  die vorliegende Spannung innerhalb des Fragments,  $t_{sp}$  die Dicke des Splats,  $L$  die Länge des Fragments und  $\beta$  einen Wert, der auf den elastischen Konstanten der beteiligten Materialien basiert. Da  $\beta$  nicht analytisch bestimmt werden kann erfolgt dies über einen Abgleich der Lösung des analytischen Modells mit der Lösung einer FE-Simulation zum Einfluss der Risse. Für den allgemeinen Fall von unterschiedlichem elastischem Verhalten von Substrat und Schicht ergeben sich sehr gute Übereinstimmungen mit folgendem Wert:

$$\beta = 6.2 \cdot \frac{E_{bulk}}{E_s} \cdot \frac{1 - \nu_s^2}{1 - \nu_{bulk}^2} \quad 2-23$$

Dabei bezeichnet  $E_s$  den E-Modul des Substratmaterials und  $\nu_s$  die Poisson-Zahl des Substratmaterials. Das Modell kann den Spannungszustand in unmittelbarer Nähe des Risses nicht wiedergeben. Die Spannung in der Mitte eines Fragments kann nur korrekt berechnet werden, wenn die Länge des Fragments  $L$  deutlich größer ist als die Dicke  $t_{sp}$ .

In [110] wird für identische E-Moduln von Schicht und Substrat, der Annahme, dass die Risse parallel zueinander wachsen und der Voraussetzung, dass die Risse deutlich länger sind als die Schichtdicke folgender Zusammenhang für die kritische Spannung  $\sigma_{cr}$  zur Initiierung der Rissbildung gegeben:

$$\sigma_{cr} = 0.71 \cdot \frac{K_{Ic}}{\sqrt{t_{sp}}} \quad 2-24$$

Diese ist dabei nur abhängig von der Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  des Ausgangsmaterials und der Dicke des Splats  $t_{sp}$ . Die minimal möglichen Rissabstände  $L_{min}$ , die bei einer anliegenden Spannung  $\sigma_{c0}$  auftreten, können nach [110, 111] wie folgt berechnet werden:

$$L_{min} = 8 \cdot t_{sp} \cdot \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{0.5 \cdot K_{Ic}^2}{\sigma_{c0}^2 \cdot t_{sp}}} \right) \quad 2-25$$

Neben einer Abhängigkeit von der Bruchzähigkeit des Materials  $K_{Ic}$  ist hierbei ebenfalls die Dicke des Splats  $t_{sp}$  entscheidend. Diese Betrachtungen gelten für ein ideal-elastisches Substratmaterial. Wird das Splat auf ein duktileres Material abgeschieden spielt die Scherfestigkeit der Grenzfläche  $\tau_{yi}$  eine entscheidende Rolle und es gilt dann nach [110, 112] für die kritische Spannung  $\sigma_{cr}^*$ :

$$\sigma_{cr}^* = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot \tau_{yi} \cdot K_{Ic}^2}{t_{sp}}} \quad 2-26$$

## Kriechen

Unter Kriechen versteht man nach [113] die zunehmende Dehnung eines Bauteils bei konstanter Spannung unterhalb der Fließgrenze des Werkstoffes. Dieser Effekt kann grundsätzlich ab einer Temperatur von etwa  $0.3$  bis  $0.4 \cdot T_m$  auftreten, wobei  $T_m$  die Schmelztemperatur des Materials bezeichnet. Die Spannungsrelaxation durch Kriechen beschreibt die Abnahme der Spannung innerhalb eines Bauteiles bei konstanter Dehnung. Der Kriechprozess kann grundsätzlich in drei Phasen eingeteilt werden, die im Wesentlichen durch die Dehnraten bestimmt werden:

- Primäres Kriechen: Starke Veränderung der Dehnrate
- Sekundäres Kriechen: Konstante Dehnrate
- Tertiäres Kriechen: Stark zunehmende Dehnrate bis zum Bruch

Experimentell zeigt sich, dass beim sekundären Kriechen die Kriechrate in der Regel über ein Potenzgesetz von der Spannung  $\sigma$  und exponentiell von der Temperatur  $T$  abhängt [113].

$$\dot{\epsilon}_{II} = A \cdot \sigma^n \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}} = C_1 \cdot \sigma^{C_2} \cdot e^{-\frac{C_3}{T}} \quad 2-27$$

Hierbei bezeichnen die Parameter  $A$  und  $n$  materialspezifische Kriechkonstanten. Die Temperaturabhängigkeit des Kriechprozesses wird über die Aktivierungsenergie  $Q$  und der allgemeinen Gaskonstante  $R$  beschrieben.

Diese Abhängigkeit wird als *Potenzgesetz-Kriechen* oder *Norton-Kriechen* bezeichnet und wird im weiteren Verlauf verwendet um den Einfluss des Kriechens abzuschätzen. Die Parameter  $C_1$  und  $C_2$  sind den Kriechkonstanten äquivalente Bezeichnungen. Der Parameter  $C_3$  ist proportional zur Aktivierungsenergie für das Kriechen.

### 2.3.2.3. Abkühlspannung

Durch die im Allgemeinen unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht kommt es beim Abkühlen von Beschichtungstemperatur auf Umgebungstemperatur zu einer thermischen Fehldehnung innerhalb des Werkstoffverbundes und damit zur Ausbildung von Spannungen. Diese können, abhängig vom Verhältnis der Ausdehnungskoeffizienten, sowohl Druck- als auch Zugspannungscharakter aufweisen. Es können hierbei drei Fälle unterschieden werden:

- |                          |   |
|--------------------------|---|
| a) $\alpha_C < \alpha_S$ | Die Abkühlspannungen weisen Druckspannungscharakter auf |
| b) $\alpha_C = \alpha_S$ | Es entstehen keine Abkühlspannungen                     |
| c) $\alpha_C > \alpha_S$ | Die Abkühlspannungen weisen Zugspannungscharakter auf   |

Die Höhe der Abkühlspannungen ist nach [88] abhängig von der Beschichtungstemperatur, dem E-Modul von Schicht und Substrat und der relativen Dicke von Schicht und Substrat.

Eine Bestimmung der theoretischen Abkühlspannungen  $\sigma_{th0}$  für eine dünne Schicht auf einem dicken Substrat kann nach folgender Formel unter der Annahme konstanter Materialparameter über die thermische Fehldehnung der beteiligten Werkstoffe erfolgen [99]:

$$\sigma_{th0} = \frac{E_c}{1-\nu_c} \cdot (T_d - T_0) \cdot (\alpha_c - \alpha_s) \quad 2-28$$

Dabei bezeichnet  $E_c$  den E-Modul und  $\nu_c$  die Poisson-Zahl der resultierenden Schicht. Die thermische Fehldehnung folgt aus der Differenz aus der mittleren Beschichtungstemperatur  $T_d$  und der Umgebungstemperatur  $T_0$  sowie aus der Differenz des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht  $\alpha_c$  und des Substrats  $\alpha_s$ .

Während des Abkühlens kann es ebenfalls zu plastischen Prozessen kommen. Hierbei ist vor allem die Rissbildung innerhalb der Schicht zu nennen [114]. Für keramische Schichten auf metallischen Substraten sind die Abkühlspannungen aufgrund der geringeren thermischen Dehnung von Keramiken im Vergleich zu Metallen typischerweise Druckspannungen.

### 2.3.2.4. Resultierende Eigenspannung

Die in der frisch gespritzten Schicht bei Raumtemperatur vorliegende Eigenspannung  $\sigma_e$  ergibt sich als Superposition der Abschreckspannung in der Schicht  $\sigma_{qcoating}$  und der Abkühlspannung  $\sigma_{th}$  [23].

$$\sigma_e = \sigma_{qcoating} + \sigma_{th} \quad 2-29$$

Die Substrattemperatur während der Beschichtung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenspannung der frisch gespritzten Schicht. Die theoretische Abschreckspannung sinkt mit steigender Substrattemperatur, während die Abkühlspannung steigt. Entspricht die Substrattemperatur theore-

tisch gerade der Schmelztemperatur der aufgeschmolzenen Partikel treten keine Abschreckspannungen mehr auf.

Durch eine geeignete Wahl der Substrattemperatur kann somit der Eigenspannungszustand der frisch gespritzten Schicht beeinflusst werden. Abbildung 2-14 verdeutlicht den Zusammenhang. Für den Verlauf der Abschreckspannung über der Substrattemperatur wurde hierbei auf den Verlauf nach [99] zurückgegriffen, der in Bezug auf die resultierende Eigenspannung in guter Übereinstimmung mit den experimentell gewonnen Ergebnissen in [115] für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  steht. Es wurden folgende Annahmen zugrunde gelegt:

- Die Schichtdicke ist vernachlässigbar gegenüber der Substratdicke.
- Die Substrattemperatur ist während der Beschichtung konstant.
- Das Abschrecken erfolgt instantan.
- Der Verbund aus Schicht und Substrat wird gradientfrei abgekühlt.

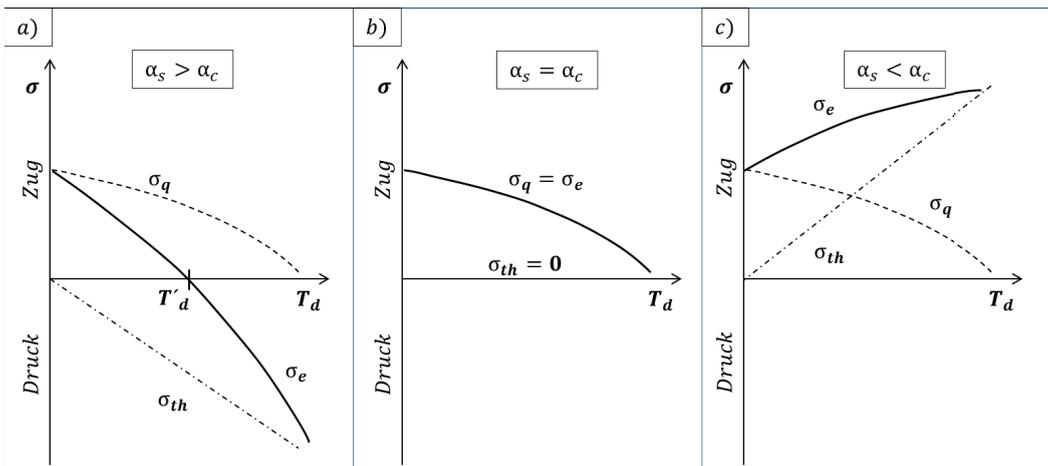


Abbildung 2-14: Einfluss der Substrattemperatur auf die Eigenspannung in der Schicht nach [99], a)  $\alpha_s > \alpha_c$  (typisch für keramische Schichten auf metallischen Substraten), b)  $\alpha_c = \alpha_s$  (Sonderfall), c)  $\alpha_s < \alpha_c$

Dieser theoretische Zusammenhang kann nur als sehr grober Richtwert dienen. Insbesondere der Zusammenhang der Abschreckspannung mit der Substrattemperatur ist weitaus vielschichtiger, wie in dieser Arbeit gezeigt werden wird.

### 2.3.2.5. Eigenspannungszustand des Substrats

Die Adhäsion plasmagespritzter Schichten wird maßgeblich durch eine mechanische Verklammerung der Schicht mit dem Substrat gewährleistet [9]. Dabei gibt es in Abhängigkeit von der Partikelgröße eine Oberflächenrauheit, die eine optimale Verklammerung ermöglicht [116, 117]. Um diese zu erreichen, werden die Substrate vor der Beschichtung sandgestrahlt. Dieser Prozess führt zu oberflächennahen Druckspannungen innerhalb des Substrats [118, 119]. Wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wurde, können diese aufgrund der hohen lokalen Wärmeeinbringung durch das Auftreffen der Partikel teilweise relaxieren [120]. Dies kann den Spannungszustand der frisch gespritzten Schicht ebenfalls beeinflussen.

### 2.3.3. Messung von Eigenspannungen

In der Literatur sind zahlreiche Verfahren zur Messung von Eigenspannungen beschrieben, eine prägnante Zusammenstellung der gängigen Verfahren geben *Withers* [121] und *Clyne* [19]. Die Einteilung erfolgt im Allgemeinen in zerstörende, teilzerstörende und nicht-zerstörende Messverfahren.

Während die nicht-zerstörenden Verfahren auf verschiedenen physikalischen Prinzipien beruhen, ist die Grundlage bei den zerstörenden und teilzerstörenden Verfahren die Störung des mechanischen Gleichgewichts der Eigenspannungen durch gezielten Materialabtrag [122]. Daher werden die teilzerstörenden und zerstörenden Verfahren teilweise auch als mechanische Verfahren bezeichnet. Eine Einteilung der geläufigsten Verfahren ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Methoden zur Bestimmung von Eigenspannungen

Nicht-zerstörende Methoden	Teilzerstörende Methoden	Zerstörende Methoden
Röntgenbeugung	Bohrlochmethode	Schichtabtragverfahren
Neutronenbeugung	Schlitzverfahren	Konturverfahren
Synchrotronbeugung	Trepanierverfahren	
Ultraschallmessung	Ring-Kernverfahren	
Magnetische Messung	Fokussierte Ionenstrahl (FIB + DIC)	
Krümmungsmessung		
Raman-Spektroskopie		

Die Auswahl geeigneter Messverfahren hängt stark von dem zu untersuchenden Bauteil ab. Dabei sind vor allem Form und Dimensionen des Bauteils, der verwendete Werkstoff, sowie die Verfügbarkeit der Messverfahren zu berücksichtigen [100]. Eine Übersicht verschiedener Methoden bezüglich der Eindringtiefe sowie der lateralen örtlichen Auflösung ist in Abbildung 2-15 in Anlehnung an [123] gezeigt. Zerstörende bzw. teil-zerstörende Verfahren sind in grau dargestellt.

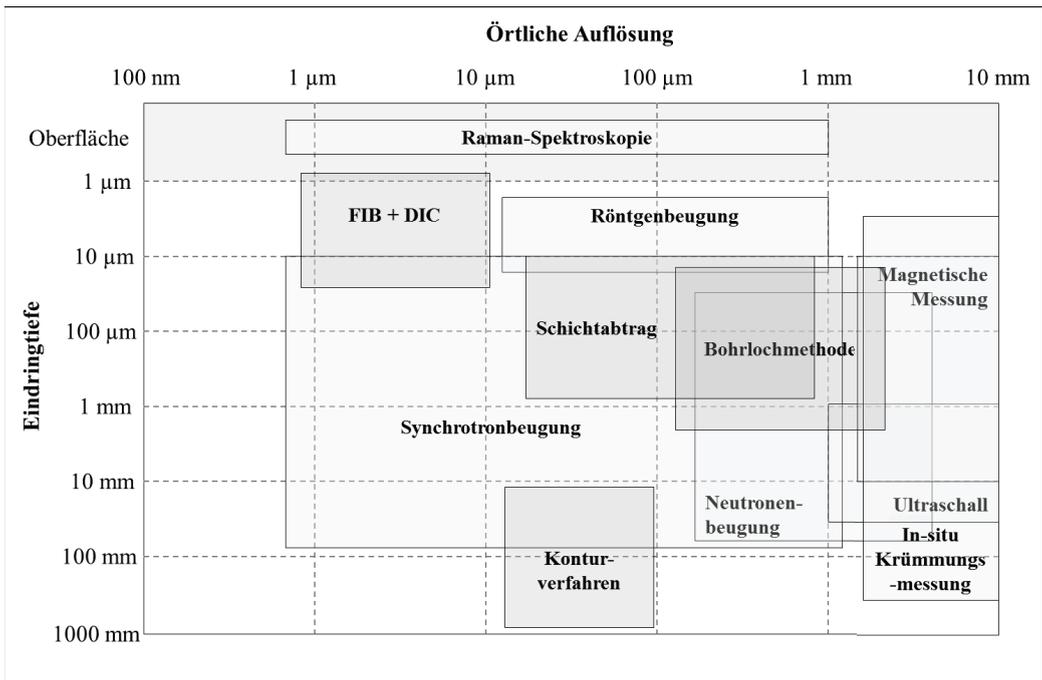


Abbildung 2-15: Einteilung der Methoden zur Eigenspannungsermittlung nach örtlicher Auflösung und Eindringvermögen in Anlehnung an [123, 124]

Für die vorliegende Arbeit sind die Form und die Dimensionen der Bauteile nicht entscheidend, da diese auf die Belange des Messverfahrens optimiert werden können. Da es sich bei den verwendeten Werkstoffen um kristalline Materialien handelt, können auch die diversen Beugungsverfahren ange-

wandt werden. Aufgrund der Verfügbarkeit kamen im gegebenen Fall vor allem folgende Verfahren in Frage:

- Krümmungsmessung
- Bohrlochmethode (erweitert auf dünne Schichten)
- Röntgen-Beugung (XRD)

### 2.3.3.1. Krümmungsmessung

Die Krümmungsmessung gehört zu den zerstörungsfreien Verfahren der Eigenspannungsbestimmung und ist innerhalb dieser Kategorie das einzige Verfahren, das auf mechanischen Grundsätzen beruht. Die Anwendbarkeit dieser Methode ist aufgrund der speziellen Anforderungen an die Probengeometrie jedoch sehr eingeschränkt.

Grundlage der Messung ist die Verformung der Probe durch die Bildung eines Gleichgewichts der in Schicht und Substrat enthaltenen Spannungen. So kommt es beispielsweise durch die thermisch bedingte Fehldehnung der Komponenten bei Schichtsystemen zu zwei ausgleichenden, entgegen gerichteten Kräftepaaren. Diese bedingen ein Biegemoment, das zu einer Krümmung der Probe führt. Durch die Messung dieser Krümmung können die zugrunde liegende Spannung bestimmt werden [125]. Die grundlegenden Gleichungen zur Berechnung der Eigenspannungen in Schichtsystemen durch Messung der Probenkrümmung sind in Anhang 5 dokumentiert.

Abbildung 2-16 zeigt in Anlehnung an [16] die Kräfte und Momente an einem Werkstoffverbund mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Änderung der Temperatur.

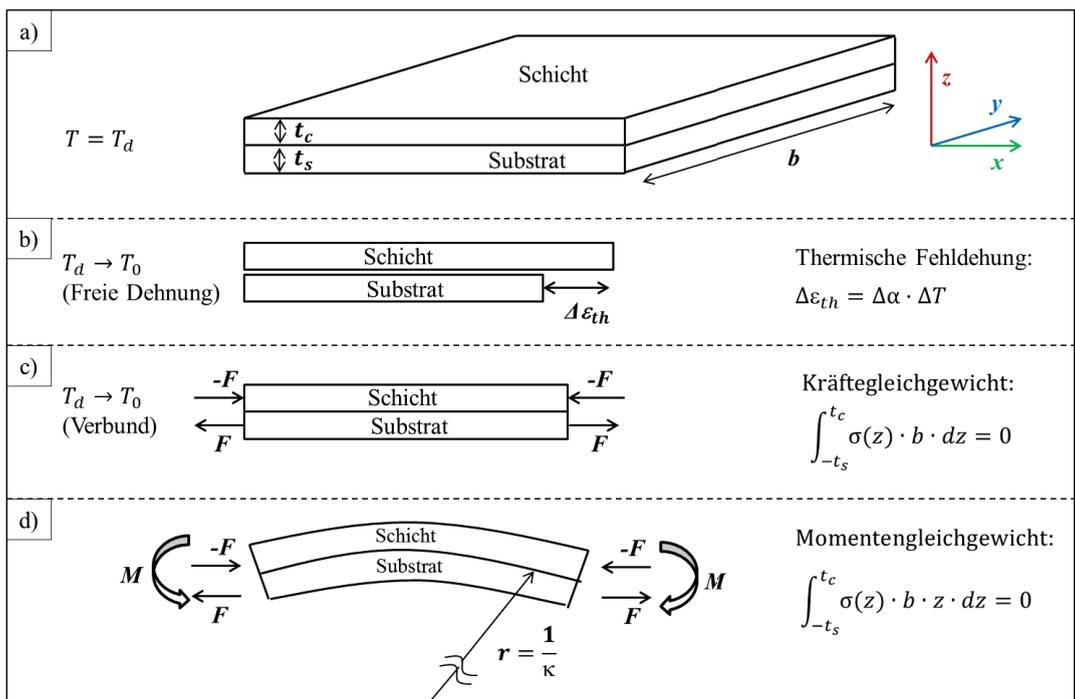


Abbildung 2-16: Kräfte- und Momentengleichgewicht am Verbundbalken nach [16]; a) Ausgangssituation, b) Thermische Fehldehnung, c) Kräftegleichgewicht, d) Momentengleichgewicht

Der dargestellte Fall entspricht dem gradientfreien Abkühlen eines in dieser Arbeit verwendeten Systems aus metallischem Substrat und keramischer Schicht. Die thermisch bedingte Schrumpfung des Substrats ist in diesem Fall größer als die der Schicht. Die thermische Fehldehnung der verbundenen Komponenten bedingt zwei betragsmäßig gleiche, jedoch entgegen gerichtete Kräftepaare vom Be-

trag  $F$ . Abhängig von der Dehnsteifigkeit führen die entstehenden Kräfte zu unterschiedlich starken Dehnungen der beteiligten Komponenten.

Der in der Schicht vorliegende rotationssymmetrische Spannungszustand führt zu einer sphärischen Krümmung der Probe [19]. Dies ermöglicht die eindeutige Quantifizierung der Probenkrümmung  $\kappa$  über den reziproken Radius  $r$  einer entsprechend der Krümmung angepassten Kugel.

$$\kappa = \frac{1}{r} \quad 2-30$$

Abweichungen von dieser idealen Krümmung können durch Inhomogenitäten in Schicht oder Substrat sowie durch bereits vorhandene anisotrope Eigenspannungen im Substrat entstehen. Eine Quantifizierung der Krümmung wird dadurch deutlich erschwert.

Allgemein gilt, dass bei der Krümmungsmessung nicht zwischen elastischen und plastischen Verformungen unterschieden werden kann. Kommt es beispielsweise zu plastischen Verformungen im metallischen Substrat oder zu Mikrorissen in der keramischen Schicht kann dies das Ergebnis beeinflussen. Werden diese Effekte nicht berücksichtigt oder falsch interpretiert, können sie das Ergebnis stark verfälschen.

Die gesamte Fehldehnung wird entsprechend dem Verhältnis der Steifigkeiten auf die Komponenten verteilt. Ist das Substrat sehr viel dicker als die Schicht (bei vergleichbarem oder größerem E-Modul) wird der Großteil der Fehldehnung von der Schicht kompensiert. Ein integraler Spannungswert innerhalb der Schicht  $\sigma_{st}$  kann in diesem Fall über die *Stoney*-Gleichung [126] aus der gemessenen Krümmungsänderung  $\Delta\kappa$  der Probe in Kombination mit den geometrischen Randbedingungen und den Materialeigenschaften berechnet werden.

$$\sigma_{st} = \frac{E_S}{6 \cdot (1-\nu_S)} \cdot \frac{t_s^2}{t_c} \cdot \Delta\kappa \quad 2-31$$

Dabei bezeichnet  $E_S$  den E-Modul des Substrats,  $\nu_S$  dessen Poisson-Zahl,  $t_s$  die Dicke des Substrats und  $t_c$  die der Schicht. Ein entscheidender Vorteil dieser Näherung besteht darin, dass der E-Modul der Schicht nicht bekannt sein muss.

Die für die Herleitung der *Stoney*-Gleichung getroffene Annahme, dass die Schichtdicke sehr viel geringer als die Substratdicke ist und damit die Fehldehnung direkt in die Schichtspannung übertragen werden kann ( $\sigma_c = E_c \cdot \Delta\varepsilon$ ) gilt nach [127] nur für Dickenverhältnisse  $\frac{t_c}{t_s} < 1\%$  (unter der Voraussetzung, dass der Fehler 5 % nicht überschreiten darf). In [127] und [128] wurde der Fehler für verschiedene Erweiterungen der *Stoney*-Gleichung über einen Vergleich mit der exakten analytischen Lösung berechnet. Für die Erweiterung nach Atkinson [129] gilt:

$$\sigma_{At} = \frac{E_S \cdot t_s^3}{6 \cdot (1-\nu_S) \cdot t_c^2 \cdot (1 + \frac{t_s}{t_c})} \cdot \Delta\kappa \quad 2-32$$

Diese zeigte dabei deutlich bessere Ergebnisse für die integrale Spannung in der Schicht bis zu einem Dickenverhältnis bis zu 40 % und wurde daher für die Berechnung der Spannungen in dieser Arbeit verwendet.

### 2.3.3.2. Die inkrementelle Bohrlochmethode

Die inkrementelle Bohrlochmethode zählt zu den teilzerstörenden Methoden der Eigenspannungsbestimmung. Grundlage des Verfahrens ist die gezielte Störung des mechanischen Gleichgewichts der vorhandenen Eigenspannung durch die Einbringung eines Bohrlochs. Die dabei auftretenden Verformungen des Bauteils können über hochsensible Dehnungsmessstreifen an der Bauteiloberfläche in der direkten Umgebung der Bohrung gemessen werden. Durch schrittweises Einbringen der Bohrung kann auf Grundlage der linear-elastischen Kontinuumsmechanik und den Gleichungen von Kirsch [130] aus den gemessenen Dehnungsauslösungen der Eigenspannungstiefenverlauf bestimmt werden.

Üblicherweise werden drei Dehnungsmesstreifen unter den Winkeln  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $90^\circ$  zu einer Rosette angeordnet. Unter der Annahme eines ebenen Spannungszustandes im Bauteil können aus den gemessenen Dehnungen dann die drei Komponenten des Spannungstensors  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\tau_{xy}$  und die dazu gehörigen Hauptspannungen  $\sigma_I$  und  $\sigma_{II}$  bestimmt werden [131].

Da beim Einbringen des Sacklochs die im Bauteil befindlichen Eigenspannungen nur teilweise ausgelöst werden, kann das *Hook'sche* Gesetz nicht direkt angewandt werden und es sind Kalibrierkurven für die Auswertung erforderlich, die von der Bohrloch- und der Dehnungsmessrosettengeometrie sowie den elastischen Eigenschaften des Materials abhängen. Zur Bestimmung des Eigenspannungstiefenverlaufs aus den sukzessiv gemessenen Dehnungsauslösungen werden hauptsächlich zwei Auswertemethoden eingesetzt [132].

- Bei der *Differentialmethode* nach [133] wird davon ausgegangen, dass nur die beim letzten Bohrinkrement ausgelösten Eigenspannungen zur Dehnungsauslösung an der Oberfläche beitragen. Die Kalibrierkonstanten können für diesen Fall experimentell bestimmt werden.
- Die *Integralmethode* nach [134] dagegen geht davon aus, dass nicht nur die Eigenspannung im zuletzt eingebrachten Bohrinkrement, sondern ebenfalls die Eigenspannungen in allen zuvor eingebrachten Bohrinkrementen zur Dehnungsauslösung an der Oberfläche beitragen. Eine Bestimmung der Kalibrierkonstanten kann hier ausschließlich über eine FE-Simulation erfolgen.

Die Bohrlochmethode bringt einige geometrische Randbedingungen an das zu untersuchende Bauteil mit. Die laterale Abmessung der Probe sollte mindestens den 10- bis 20-fachen Bohrlochdurchmesser betragen und die Bauteildicke sollte mindestens dem 3-fachen Bohrlochdurchmesser entsprechen. Ab einer Tiefe des Bohrlochs von etwa 60 % des Bohrlochdurchmessers werden kaum noch Dehnungen an der Oberfläche ausgelöst und die Auswertung kann nicht fortgesetzt werden. Des Weiteren sollten die im Bauteil enthaltenen Eigenspannungen nicht 60 % der Festigkeit des Materials überschreiten, da es sonst zu plastischen Verformungen in der Nähe der Bohrung aufgrund von Spannungskonzentrationen kommen kann [135].

Bislang gibt es kein zuverlässiges quantitatives Auswerteverfahren für die Anwendung der Bohrlochmethode an Schichtsystemen. Basierend auf den ersten Arbeiten in [23] wird eine solche von den Projektpartnern am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entwickelt.

### 2.3.3.3. Röntgenographische Spannungsanalyse

Die Eigenspannungsermittlung mittels Röntgenbeugung zählt zu den nicht-zerstörenden Verfahren der Eigenspannungsbestimmung. Grundlage des Verfahrens ist die Messung von Gitterdehnungen an kristallinen Festkörpern, aus denen unter Berücksichtigung elastizitätstheoretischer Grundlagen die zugrundeliegenden Spannungen bestimmt werden. Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens sowie der Anwendung zur Spannungsanalyse ist in [136] zu finden.

Trifft monochromatische Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda$  auf einen kristallinen Festkörper, werden die Elektronen der bestrahlten Atome zu erzwungenen Schwingungen im Rhythmus der Frequenz der Röntgenstrahlung angeregt. Diese wirken somit als neue Schwingungszentren, deren Strahlung unter geeigneten geometrischen Randbedingungen interferiert. Diese Interferenzen können sich zu einem messbaren Effekt aufaddieren, wenn die Gangunterschiede zwischen den an benachbarten Gitterebenen reflektierten Strahlen exakt einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entsprechen und es somit zu konstruktiver Interferenz kommt. Unter Berücksichtigung der geometrischen Beziehungen ergibt sich die *Bragg'sche* Reflexionsbedingung [137]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

2-33

Der Beugungswinkel  $\theta$  ist bei gegebener Wellenlänge  $\lambda$  folglich eine Funktion des Gitterebenenabstandes  $d$ .

Im zu untersuchenden Bauteil vorliegende mechanische Spannungen führen zu elastischen Dehnungen, also zu einer Verzerrung des Kristallgitters. Dies beeinflusst die Gitterebenenabstände und damit die Beugungswinkel der eintreffenden Strahlung. Während in einer spannungsfreien, polykristallinen Probe die Gitterebenenabstände unabhängig von der Lage des Kristallits innerhalb der Probe sind, führt das Aufbringen einer Spannung zu einer lageabhängige Dehnung dieser. Der Sachverhalt ist in Abbildung 2-17 skizziert.

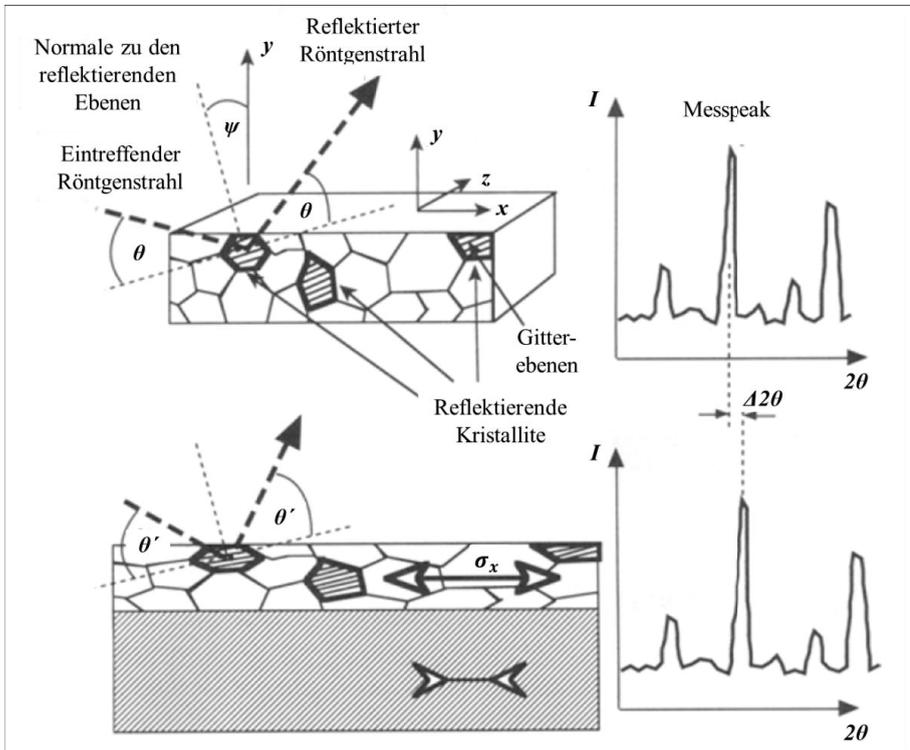


Abbildung 2-17: Grundprinzip der röntgenographischen Spannungsanalyse nach [19]

Durch Differenzieren der *Bragg'schen* Gleichung erhält man den Zusammenhang zwischen der Linierverschiebung und der Gitterebenenabstandsänderung  $\Delta d$ . Somit lässt sich bei bekannten Gitterebenenabständen des spannungsfreien Kristalls aus der *Bragg'schen* Gleichung die Dehnung der Gitterebenen bestimmen. Je größer der Beugungswinkel gewählt wird, desto genauer kann  $\Delta\theta$  bestimmt werden. Daher werden für Spannungsanalysen Messungen meist im Rückstrahlbereich, d. h. für große Beugungswinkel  $\theta$  durchgeführt.

Bei einer einzelnen Dehnungsmessung tragen nur diejenigen Kristallite zum Ergebnis bei, deren Normalenvektor der untersuchten Gitterebenen­schar parallel zur Messrichtung liegt (vgl. Abbildung 2-17). Während der Aufnahme eines Diffraktogramms bleibt die Messrichtung üblicherweise konstant, während der Einfallswinkel verändert wird. Somit kann die Gitterdehnung in einer ausgewählten Richtung prinzipiell aus der *Bragg'schen* Gleichung mit einer einzelnen Messung gewonnen werden. Es ist jedoch genauer, die Variation der Verschiebung als eine Funktion des Polwinkels  $\psi$  zu bestimmen. Durch eine Verkipfung der Probe werden die Gitterebenen der verschiedenen ausgerichteten Kristallite für die Messung ausgerichtet. Trägt man die gemessenen Gitterebenenabstände bei konstantem Azimutwinkel  $\phi$  in Abhängigkeit des Polwinkels  $\psi$  auf, kann aus der Steigung der Geraden die Spannung bestimmt werden. Man spricht hierbei vom  $\sin^2\psi$ -Verfahren. Grundsätzlich genügen zwei Messungen zur Bestimmung des Spannungszustandes. In der Praxis werden jedoch mehrere Messungen durchgeführt, um den linearen Verlauf zu überprüfen.

### 2.3.3.4. Zusammenfassung

Tabelle 2 zeigt eine Zusammenfassung der Vor- und Nachteile der zum Einsatz gekommenen Verfahren.

Tabelle 2: Vor- und Nachteile der Spannungsmessverfahren

Verfahren	Vor- und Nachteile
<b>Krümmungs- messung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Zerstörungsfrei</li> <li>+ Sehr gut geeignet für Schichtsysteme</li> <li>+ Abschätzung der Änderung des Spannungszustandes über Lebensdauer</li> <li>+ Möglichkeit der Unterscheidung der Spannungskomponenten</li> <li>+ Ermittlung von Eigenspannungstiefenverläufe möglich</li> <li>+ Keine Materialeinschränkung</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Starke Einschränkung hinsichtlich der Probengeometrie</li> <li>- Keine örtliche Auflösung (lateral), Auswertung nur für die Schicht</li> <li>- Tiefenverlauf und Spannungskomponenten können nur über eine <i>in situ</i>-Messungen während der Beschichtung ermittelt werden</li> <li>- Eventuell auftretende plastische Verformung fließen mit in das Ergebnis ein (besonders bei <i>ex situ</i>-Messung)</li> </ul>
<b>Bohrloch- methode</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Relativ schnelle und einfache Messung</li> <li>+ Bestimmung der Eigenspannungstiefenverläufe und deren Änderung unter Betriebsbedingungen</li> <li>+ Hohe örtliche Auflösung (lateral) und hohe Tiefenauflösung</li> <li>+ Keine Materialeinschränkung</li> <li>+ Nur elastische Verformungen werden gemessen</li> <li>+ Bestimmung der Spannung an Grenzfläche und im Substrat möglich</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Teilzerstörend</li> <li>- Komplexe numerische Umrechnung auf den Ausgangsspannungszustand notwendig – Anwendbarkeit der Auswertung auf Schichtsysteme</li> <li>- Mögliche Schädigung der Schicht durch die Messung und dadurch Fehlinterpretation</li> </ul>
<b>Röntgen- Beugung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Zerstörungsfrei</li> <li>+ Hohe örtliche Auflösung</li> <li>+ Möglichkeit der Messung von Makro- und Mikro eigenspannungen</li> <li>+ Tiefenverläufe können in Kombination mit Schichtabtragverfahren ermittelt werden</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Materialeinschränkungen (nur kristalline Strukturen)</li> <li>- Schwierig bei unvorhersehbaren Variationen in der Zusammensetzung</li> <li>- Begrenzte Eindringtiefe der Einzelmessung</li> <li>- Messbare Probengeometrie ist stark limitiert</li> </ul>

### 3. Experimentelle Methoden

#### 3.1. Atmosphärisches Plasmaspritzen

Für das Atmosphärische Plasmaspritzen kam ein Plasma-Generator des Typs *TriplexPro-210* von *Oerlikon Metco* (Wohlen, Schweiz) zum Einsatz. Durch die kaskadierte Lichtbogenkammer und der Verwendung von drei Elektroden können Fluktuationen des Plasmastrahls minimiert werden. Der Plasma-Generator wurde auf einem Sechs-Achsen-Roboter des Typs *IRB2400* der Firma *ABB Automation GmbH* (Mannheim, Deutschland) montiert, wodurch eine hohe Reproduzierbarkeit der Beschichtungsübergänge gewährleistet ist. Die Beschichtungen wurden in einer *MultiCoat APS*-Anlage von *Oerlikon Metco* (Wohlen, Schweiz) durchgeführt.

Als Ausgangsmaterial für die *APS*-Beschichtung wurde das Pulver *Metco 204 NS* von *Oerlikon Metco* (Wohlen, Schweiz) verwendet. Dabei handelt es sich um ein sprühgetrocknetes 8wt%-YSZ Pulver mit einem volumetrischen mittleren Durchmesser von  $D(v, 0.5) = 56 \mu\text{m}$ , bzw. einem arithmetischen mittleren Durchmesser von etwa  $32 \mu\text{m}$ . Das Pulver wurde über einen Trägergasstrom von 2 NLPM Argon in den Plasmastrahl injiziert.

Vor jedem Beschichtungslauf wurden die Substrate mit fünf Übergängen des pulverfreien Plasmastrahls vorgewärmt. Die verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 3 dokumentiert.

Tabelle 3: Prozessparameter für die Herstellung der Schichten

<b>Brenner</b>	TriplexPro-210
<b>Düsendurchmesser / mm</b>	9
<b>Gasfluss 1 / NLPM</b>	46 (Ar)
<b>Gasfluss 2 / NLPM</b>	4 (He)
<b>Trägergasstrom / NLPM</b>	2 (Ar)
<b>Stromstärke / A</b>	420 / 520
<b>Spritzabstand / mm</b>	175 / 250
<b>Förderrate / g/min</b>	14.5 / 43.5
<b>Druckluft Probenkühlung / bar</b>	0 / 4
<b>Roboter geschwindigkeit / mm/s</b>	500
<b>Roboterprogramm</b>	380 x 2 x 15

Die Parameter Stromstärke, Spritzabstand, Förderrate und Probenkühlung wurden im Zuge der systematischen Untersuchung des Einflusses dieser auf die resultierenden Schichteigenschaften variiert. Das Vorgehen wird in Abschnitt 3.5.2 beschrieben.

#### 3.2. Mikroskopische Untersuchung der Proben

Für die mikroskopische Untersuchung der Proben kamen die Rasterelektronenmikroskopie und die konfokale Laser-Raster-Mikroskopie zum Einsatz.

##### 3.2.1. Rasterelektronenmikroskopie

Bei diesem Verfahren wird die Probe in einem Rasterelektronenmikroskop (*REM*) durch einen fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Durch Wechselwirkung der eintreffenden Elektronen (*Primärelektronen*, *Primary Electrons*) mit der Probe werden verschiedene Effekte hervorgerufen, die für die Auswertung genutzt werden können [138]:

- Sekundärelektronen (*Secondary Electrons*, *SE*) sind aus oberflächennahen Bereichen herausgelöste Elektronen. Sie besitzen eine geringe Energie und die Analyse ermöglicht Rückschlüsse auf die Topographie der Probe.
- Die reflektierten Primärelektronen (*Rückstreuelektronen*, *Back-Scattered Electrons*, *BSE*) weisen höhere Energien auf. Ihre Energie ist abhängig von der anliegenden Primärspannung und der

mittleren Ordnungszahl des rückstreuenden Materials. Somit lassen sich Materialkontraste erzeugen.

- Unter bestimmten Umständen lässt sich aus den Rückstreuelektronen auch ein Kristallorientierungskontrast erkennen. Unterschiedlich ausgerichtete Kristallgitter können unterschiedlich stark reflektieren. Die Gitter müssen dazu ausreichend unterschiedliche Ausrichtungen aufweisen und die Aufnahme eine entsprechende Schärfe.

Vor allem für die Untersuchung der Querschliffe der Schichten kam diese Art der Mikroskopie zum Einsatz. Dabei wurden in der Regel *BSE* Aufnahmen verwendet. Die Aufnahmen wurden an einem Desktop-REM des Typs *TM3000* von *Hitachi High Technologies Europe GmbH* (Krefeld, Deutschland) und für höchste Vergrößerungen und Genauigkeiten an einem REM des Typs *Ultra 55* von *Carl Zeiss Microscopy GmbH* (Jena, Deutschland) aufgenommen.

### 3.2.2. Konfokale Laser-Raster-Mikroskopie

Bei der konfokalen Mikroskopie wird die Lichtintensität des reflektierten Lichtstrahls durch eine im Strahlengang angebrachte Lochblende gefiltert, so dass nur Licht aus dem im Fokus liegenden Probenbereich den Detektor erreicht, während gleichzeitig das aus anderen Ebenen reflektierte Licht blockiert wird. Es wird folglich immer nur Licht in einer schmalen Schicht um die jeweilige Fokusebene erfasst. Durch ein schrittweises Durchrastern des Fokusbereichs auf der Probe können somit die Höheninformationen der Oberfläche ermittelt werden. Typischerweise wird bei der konfokalen Mikroskopie nur ein kleiner Teil der Probe beleuchtet. Durch ein zusätzlich laterales Abrastern der Probe können die Höheninformationen über größere Bereiche erfasst werden [139].

In dieser Arbeit wurde ein konfokales Laser-Raster-Mikroskop (*confocal laser-scanning-microscope, CLSM*) des Typs *VK9700* von der *KEYENCE Deutschland GmbH* (Neu-Isenburg, Deutschland) verwendet. Die Probe wird bei diesem Verfahren mit parallelisiertem und fokussiertem Laserlicht beleuchtet und über die Konfokaltechnik die Höheninformationen ermittelt. Das Abrastern der Probe wird durch einen Piezo-Spiegel im Strahlengang ermöglicht.

Diese Art der Mikroskopie wurde für alle Arten der Oberflächentopographiemessungen angewandt. Das Verfahren erfordert keine zusätzliche Präparation der Querschliffe und erlaubt die automatisierte Aufnahme großer Bereiche der Probe.

### 3.3. In situ Messung des Partikel-Status im Plasma

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit, der Temperatur und des Durchmessers einzelner Partikel im Plasmastrahl wurde das *DPV-2000* System von *Tecnar* (Quebec, Kanada) verwendet. Nähere Details zum Messprinzip sind in [140] und [141] zu finden. Aufgrund des kleinen Messvolumens von  $1.4 \text{ mm}^2 \times 1.9 \text{ mm}$  ist es damit möglich, einzelne Partikel im Plasmastrahl zu messen [141]. Das System arbeitet nach dem 2-Wellenlängen-Infrarotpyrometer-Verfahren für die Bestimmung der Partikeltemperatur und Partikelgröße sowie nach dem Lichtschrankenprinzip zur Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit. Für die Auswertung wird angenommen, dass die Partikel auch im geschmolzenen Zustand nahezu sphärisch sind und die Emissivität der Partikel temperaturunabhängig ist.

Der in dem Gerät enthaltene Doppelspalt wird über eine Linse in den Plasmastrahl projiziert. Ein den Messbereich passierendes Partikel erzeugt entsprechend zwei Messsignale durch die abgegebene und detektierte Strahlung. Über die Zeitdifferenz kann über den bekannten Spaltabstand und die Vergrößerung der Linse die Geschwindigkeit bestimmt werden. Die Geschwindigkeitsmessung ist dabei die einfachste Messung, die Genauigkeit liegt bei etwa 0.5 % (TECNAR).

Die Temperatur des Partikels wird über die 2-Wellenlängen-Pyrometrie ermittelt. Gemäß dem *Planck'schen Strahlungsgesetz* ist die durch Strahlung abgegebene Energie eine Funktion der Wellenlänge. Wird angenommen, dass es sich bei dem Partikel um einen grauen Strahler handelt, dass also die Emissivität unabhängig von der Wellenlänge ist, kann aus dem Verhältnis der vom Partikel emittierten Energien bei zwei verschiedenen Wellenlängen die Temperatur ermittelt werden.

Für die Auswertung wird das Messsignal durch zwei Bandpassfilter mit einer Wellenlänge von 785 nm bzw. 995 nm geführt. Der Fehler der Messung liegt bei  $< 3\%$  (TECNAR).

Aus dem *Planck'schen Strahlungsgesetz* und der Annahme von sphärischen Partikeln folgt, dass der Partikeldurchmesser eine Funktion der abgegebenen Strahlung und der Emissivität des Partikels ist. Da für die Auswertung nur ein Signal ausgewertet wird, muss die Emissivität bekannt sein. Da dies in der Regel nicht der Fall ist, muss eine Kalibrierungsmessung an einem Pulver mit bekannter Partikelgröße durchgeführt werden.

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde ein Schwellwert (*trigger limit*) von 250 mV der einzelnen Signale verwendet. Die Evaluierungszeit, in der zwei Signale einem Partikel zugeordnet werden konnten (*capture depth*) lag bei 7  $\mu$ s. Basierend auf einem Abgleich mit der Pulvergrößenverteilung wurde ein Durchmesser-Koeffizient (*diameter coefficient*) von 170000 verwendet.

Für die verschiedenen Spritzbedingungen wurden jeweils Messungen im Zentrum des Plasmastrahls durchgeführt. Dazu wurde das Messvolumen der DPV2000 Messeinheit zunächst auf den entsprechenden Spritzabstand ausgerichtet. Anhand der bekannten Partikelgrößenverteilung des Ausgangspulvers wurde die Messposition so ausgerichtet, dass der gemessene mittlere Partikeldurchmesser dem mittleren Durchmesser des Ausgangspulvers entsprach. Für ausgewählte Parameter wurde dieser Ansatz weiterhin verwendet, um die Entwicklung der Partikeltemperatur und –geschwindigkeit entlang der Spritzachse zu ermitteln. Dazu wurde ausgehend von der Substratposition die Messung schrittweise näher zum Düsenaustritt durchgeführt. An jedem Messpunkt wurde die Messposition am mittleren Durchmesser ausgerichtet, um zu gewährleisten, dass dem Hauptpartikelstrom gefolgt wurde. Für jede einzelne Messung wurden 5000 Partikel ausgewertet.

Für ausgewählte Parameter wurde die Verteilung der Partikelkenngrößen innerhalb des Plasmastrahls an der Substratposition senkrecht zur Spritzachse abgerastert. Dazu wurde ein Gitter mit sieben Messpunkten in der Höhe und drei Messpunkten in der Breite mit äquidistanten Abständen von 2 mm definiert. Somit konnte ein Bereich von 12 mm x 4 mm abgerastert werden. An jedem Punkt wurde eine Messzeit von 10 s verwendet. Neben den Partikelkenngrößen konnten damit auch Informationen über die Partikeldichte im Plasma (Massenfluss) ermittelt werden.

### 3.3.1. Bestimmung des Partikelauftschmelzgrades aus den Messdaten

Für die Bestimmung des Partikelauftschmelzgrades findet sich das Konzept des *Spray Stream Melting Index (SSMI)* [142]. Hierbei werden die aus den Messungen gewonnenen Temperaturverteilungen benutzt, um über einen multiplen Gauß-Fit zunächst die Schmelztemperatur und anschließend den Partikelauftschmelzgrad zu bestimmen. Für die Bestimmung der Schmelztemperatur wird ausgenutzt, dass die Schmelzenthalpie zu einer höheren Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Partikel im Bereich der Schmelztemperatur führt. Daraus folgt, dass bei der Variation der Parametersätze mit Partikeltemperaturen im Bereich der Schmelztemperatur ein feststehender Peak bzw. eine feststehende Schulter in der Temperaturverteilung auftritt. Die Verteilungsfunktionen „wandern“ sozusagen um die Schmelztemperatur.

Ist die Schmelztemperatur bekannt, kann aus den Flächen der zugehörigen Gauß-Kurven der Anteil an vollständig aufgeschmolzenen Partikeln bestimmt werden. Dabei werden die Flächen der Kurven mit einem Median unterhalb der Schmelztemperatur  $A_s$  als unaufgeschmolzene Partikel interpretiert, die Fläche unter den Kurven mit einem Median oberhalb der Schmelztemperatur  $A_m$  als vollständig aufgeschmolzen. Die Fläche unter der Kurve mit dem Median der Schmelztemperatur  $A_p$  wird gleichmäßig aufgeteilt in unaufgeschmolzene und aufgeschmolzene Partikel. Es folgt daraus folgende Formel für den *SSMI*:

$$SSMI = \frac{A_m + 0.5 \cdot A_p}{A_s + A_p + A_m} \cdot 100 \% \quad 3-1$$

Ein Beispiel für die Auswertung, welche ebenfalls in [84] angewandt wurde, ist in Abbildung 3-1 dargestellt.

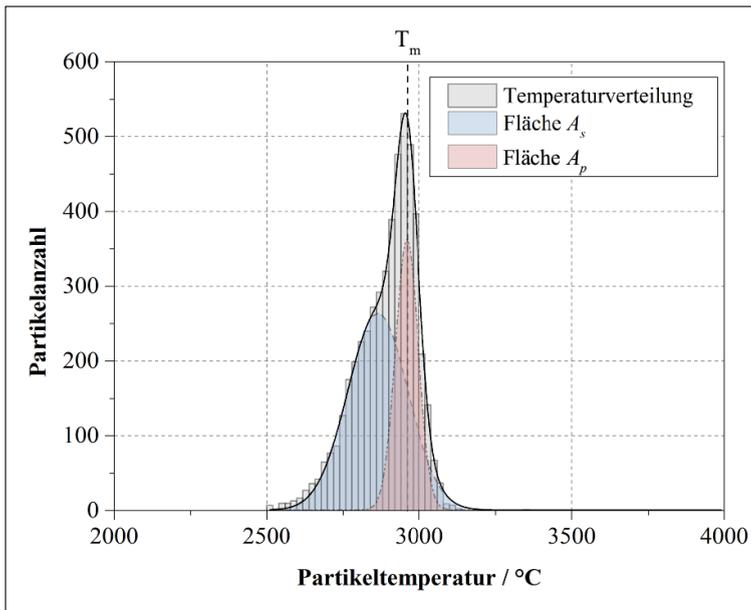


Abbildung 3-1: SSMI Auswertung einer mittels DPV2000 ermittelten Temperaturverteilung über multiple Gauß-Fits am Beispiel der kalten Spritzbedingungen

Der SSMI-Ansatz bringt einige Einschränkungen mit sich. Zum einen bedingt die Herangehensweise über die Gauß-Fits eine gewisse Ungenauigkeit, da sich die Kurven zum Teil deutlich überlappen können, was besonders im Bereich der Schmelztemperatur das Ergebnis stark beeinflusst. Es wird des Weiteren nur zwischen vollständig aufgeschmolzenen und vollständig unaufgeschmolzenen Partikeln unterschieden. Für die Auswertung in Abbildung 3-1 konnte keine Verteilung den vollständig aufgeschmolzenen Partikeln zugeordnet werden.

Ein weiterer Ansatz besteht daher darin, die über den SSMI-Ansatz ermittelte Schmelztemperatur als absoluten Schwellwert für aufgeschmolzene / nicht aufgeschmolzene Partikel zu verwenden. Um den Anteil an teilweise aufgeschmolzenen Partikeln bestimmen zu können, sind jedoch einige weitere Überlegungen erforderlich. Die gemessene Temperatur der Partikel entspricht weitestgehend deren Oberflächentemperatur, die abgegebene und detektierte Strahlung stammt aus einer dünnen Schale um das Partikel bzw. unter gewissen Umständen aus einer oberflächennahen Lage innerhalb des Partikels [143]. Somit können Partikel mit einem festen Kern dennoch Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur aufweisen, während eventuell wiederverfestigte Partikel mit geschmolzenem Kern eine Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur aufweisen können.

In dieser Arbeit vorgestellte Modellierungsergebnisse (vgl. Abschnitt 6.1.3) sowie in der Literatur vorhandene Ergebnisse zur Temperaturverteilung innerhalb eines Zirkonoxid-Partikels [37], [144, 145] deuten auf einen geringen Temperaturgradienten innerhalb der Partikel beim Auftreffen auf das Substrat hin. Es wird ein Übergangsbereich definiert, in dem die Partikel als teilweise aufgeschmolzen bzw. wiederverfestigt definiert werden. In Anbetracht der unterschiedlichen Spritzabstände und der damit verbundenen Flugzeit und Ausgleichszeit kann hier nur eine grobe Abschätzung getroffen werden. Um eine Vorstellung von der relativen Anzahl an Partikeln im Bereich der Schmelztemperatur zu bekommen, wird der Übergangsbereich in einem Fenster von  $\pm 30$  K (vgl. Abschnitt 6.1.3, S. 104) um die Schmelztemperatur definiert. Die Einteilung der Partikeltemperaturverteilung zur Bestimmung des Partikelauftschmelzgrades ist in Abbildung 3-2 dargestellt.

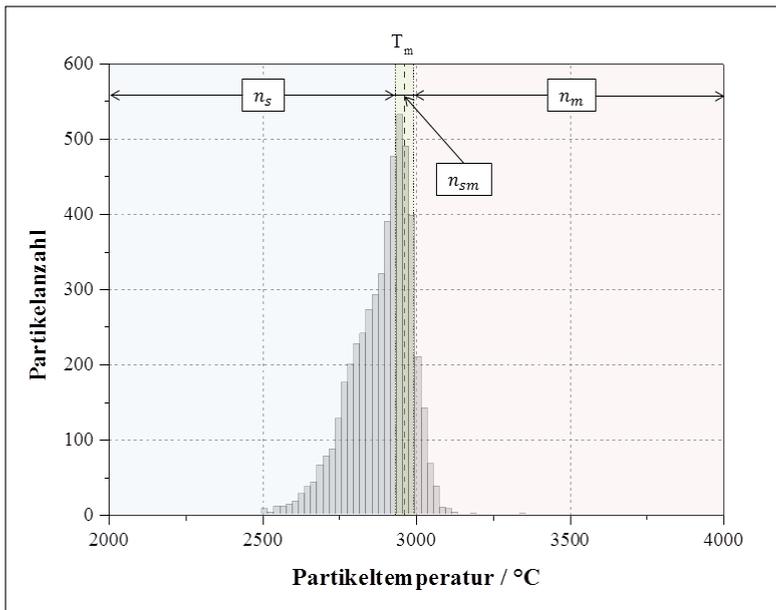


Abbildung 3-2: Einteilung der Partikeltemperaturverteilung zur Ermittlung des Partikelaufschmelzgrades am Beispiel der kalten Spritzbedingung

Der totale Partikelaufschmelzgrad  $PMS_{tot}$  wird definiert als das Verhältnis der zum Schichtaufbau beitragenden Partikel – also der Anzahl an vollständig aufgeschmolzenen Partikel  $n_m$  und der Anzahl an den Partikeln innerhalb des Übergangsbereichs  $n_{sm}$  – zu der Gesamtanzahl an Partikeln im Plasmastrahl  $n_{tot}$ :

$$PMS_{tot} = \frac{n_m + n_{sm}}{n_{tot}} \cdot 100 \% \quad 3-2$$

Es kann angenommen werden, dass der totale Partikelaufschmelzgrad mit der Beschichtungseffizienz korreliert. Er kann jedoch nicht als Maß für die auftretenden Verteilungen der Partikelaufschmelzgrade der zum Schichtaufbau beitragenden Partikel dienen. Daher wird der effektive Partikelaufschmelzgrad  $PMS_{eff}$  als Verhältnis der Anzahl vollständig aufgeschmolzener Partikel im Plasma  $n_m$  zur Summe aus teilweise aufgeschmolzenen Partikel  $n_{sm}$  und vollständig aufgeschmolzenen Partikeln - also aller zum Schichtaufbau beitragenden Partikel definiert:

$$PMS_{eff} = \frac{n_m}{n_{sm} + n_m} \cdot 100 \% \quad 3-3$$

Dieser Ansatz kann einen direkten Eindruck über den Schichtaufbau vermitteln, da hier nur Partikel betrachtet werden, die zum Schichtaufbau beitragen.

### 3.4. Untersuchungen an einzelnen Splats

Neben der Herstellung und Analyse vollständiger atmosphärisch plasma-gespritzter YSZ-Schichten mit verschiedenen Prozessparametern erfolgte die Abscheidung einzelner Splats auf polierten Substraten.

#### 3.4.1. Herstellung der Proben

Zu diesem Zweck wurden die Substrate vor der Beschichtung metallographisch poliert. Es wurden Edelstahlsubstrate (DIN 1.4571) sowie Inconel 718 Substrate mit Abmessungen von

(25 x 25 x 1.5) mm<sup>3</sup> verwendet. Die Proben wurden zunächst in mehreren Stufen geschliffen, wobei nach jeder Stufe ein feineres Schleifpapier verwendet wurde. Anschließend folgte die automatisierte Politur der Proben mit Hilfe von Politur-Suspensionen mit Partikelgrößen von 3 µm, 1 µm und 0.05 µm. Die Oberflächenrauheit der Proben nach der metallographischen Behandlung betrug  $R_a = 0.020 \pm 0.011 \mu\text{m}$  für die Edelstahlsubstrate und  $R_a = 0.037 \pm 0.008 \mu\text{m}$  für die Inconelsubstrate.

Unmittelbar vor der Abscheidung der einzelnen Splats wurden die Proben in einem Ultraschallbad des Typs *Sonorex RK510* der Firma *BANDELIN electronic GmbH & Co. KG* (Berlin, Deutschland) in Ethanol für drei Minuten gereinigt, um eventuell vorhandene Verunreinigungen an der Oberfläche zu beseitigen.

Für die Beschichtung der Proben wurden aus dem Versuchsplan der vollständigen Schichten (Tabelle 6) drei Parameter ausgewählt („Kalt“, „Mittel“ und „Heiß“), die eine möglichst hohe Bandbreite an Rückschlüssen erlauben. Um die Anzahl an Splats zu begrenzen, wurde dabei die Übergangsgeschwindigkeit des Roboters stark erhöht und die Pulverförderate gleichzeitig reduziert. Der Plasmastrahl wurde in einem einzigen, schnellen Übergang über die Substrate geführt. Die kalten Spritzbedingung wurde des Weiteren hinsichtlich der Probenkühlung, des Spritzabstandes und der Substrattemperatur variiert, um weitere Erkenntnisse in Bezug auf die relativen Häufigkeiten der Splat-Klassen zu erhalten. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die verwendeten Parameter.

Tabelle 4: Parameter für Splat-Versuche

Parameter	Stromstärke / A	Spritz- distanz / mm	Pulver- förderate / g · min <sup>-1</sup>	Proben- kühlung	Roboter Geschwindigkeit / mm · s <sup>-1</sup>	Substrat- temperatur / °C
<i>Kalt</i>	420	250	≈ 1.5 - 2.5	4 bar	≈ 6000	120
<i>Mittel</i>	420	175	≈ 1.5 - 2.5	ohne	≈ 6000	180
<i>Heiß</i>	520	175	≈ 1.5 - 2.5	ohne	≈ 6000	230

Für die Abscheidung der einzelnen Splats wurden die Proben zunächst auf eine Temperatur vorgewärmt, die der Substrattemperatur zu Beginn der Beschichtung der Proben aus der statistischen Versuchsplanung für die entsprechenden Parameter entspricht (vgl. Anhang 6). Damit konnte gewährleistet werden, dass sich der Einfluss der Substrattemperatur auf die Splat-Bildung nicht zur Abscheidung vollständiger Schichten unterscheidet.

### 3.4.2. Auswertung der Proben

Die Auswertung der Mikrostruktur erfolgte hauptsächlich mit dem Lasermikroskop *VK9700* von *KEYENCE*. Durch die integrierte Messung der Höheninformationen konnten damit ohne zusätzlichen Aufwand Aussagen über die Topographie der einzelnen Splats gewonnen werden.

Zunächst wurden Übersichtsaufnahmen der beschichteten Proben angefertigt. Im Zentrum der Probe wurde ein Bereich von 25 mm<sup>2</sup> definiert, innerhalb dessen die vorhandenen einzelnen Splats in verschiedene Splat-Klassen eingeteilt wurden. Des Weiteren wurde die Anzahl aller Splats in diesem Bereich ausgewertet und auf die Fläche bezogen, um die Splat-Dichten für die verschiedenen Spritzbedingungen auszuwerten.

Die Auswertung der Splat-Topographie erfolgte an mindestens 25 einzelnen Splats jeder Sorte. Für die Bestimmung der mittleren Dicke eines Splats wurde die gemessene Höhe des Substrats in der Umgebung des Splats als Referenz verwendet. Der arithmetische Mittelwert der Messpunkte innerhalb des Splats, normiert auf die Substrathöhe in der Umgebung, wurde als mittlere Dicke des Splats verwendet.

Die Bestimmung des Splat-Durchmessers wurde ebenfalls auf Basis der Lasermikroskop-Aufnahmen durchgeführt. Dazu wurde der Mittelwert aus maximaler und minimaler lateraler Ausbreitung des Splats verwendet. Für ideal-scheibenförmige Splats waren diese beiden Werte konsequenterweise sehr ähnlich, während bei den unregelmäßigeren Splats große Abweichungen auftreten konnten.

Basierend auf den ermittelten Topographie-Daten konnte das Volumen des Splats ermittelt werden. Unter der Annahme, dass die Splats von ideal-sphärischen Partikeln gebildet werden wurde daraus wiederum der äquivalente Durchmesser des den Splat formenden Partikels bestimmt. Aus dem Splat-Durchmesser und dem Partikel-Durchmesser wurde dann das Ausbreitungs-Verhältnis für die einzelnen Splats (vgl. Abschnitt 2.1.3.1) berechnet.

Eine Auswahl der mit dem Lasermikroskop angefertigten Aufnahmen von einzelnen, ideal-scheibenförmigen Splats auf Edelstahlsubstraten mit den verschiedenen Spritzbedingungen wurde hinsichtlich des vorhandenen Rissnetzwerks ausgewertet. Dazu wurde das Programm *Lince Linear Intercept 2.4.2* der TU Darmstadt verwendet, welches zur Korngrößenbestimmung eingesetzt wird.

Für Detail-Aufnahmen der Mikrostruktur der Splats wurde das Rasterelektronenmikroskop *TM3000* verwendet, welches auch für die Aufnahmen der Querschnitte der Schichten verwendet wurde.

### 3.5. Untersuchungen an vollständigen Schichten

#### 3.5.1. Herstellung der Proben

Für die Durchführung der Versuchsreihe wurden Inconel 718-Substrate (*Special Metals Corporation*, New Hartford, USA) verwendet. Dabei handelt es sich um eine Nickelbasis-Legierung, die für Hochtemperaturanwendungen eingesetzt wird und ein Standard-Werkstoff für Gasturbinenschaufeln ist [146, 147]. Ausgehend von den Spritzparametern für die statistische Versuchsplanung (Tabelle 6) wurden bestimmte Parametersätze ausgewählt, um das Verhalten auf unterschiedlichen Substrat-Materialien zu untersuchen. Für die Parametersätze 12 („Kalt“), 2 („Mittel“) und 7 („Heiß“) wurden Versuche auf Edelstahl-Substraten (DIN 1.4517) durchgeführt. Diese dienten ebenfalls als Grundlage für die Untersuchungen an einzelnen Splats.

Die Abmessungen der Substrate betragen 240 mm x 25 mm x 1.6 mm für die Inconel Substrate. Die Edelstahl-Substrate hatten eine etwas geringere Dicke von 1.5 mm. Um eine Befestigung der Proben für die *in situ*-Krümmungsmessung zu ermöglichen, wurden zwei Bohrungen am Rand der Substrate eingebracht. Die Geometrie der Proben ermöglicht eine gute Messbarkeit der Krümmung, da durch die geringe Dicke die Steifigkeit minimiert wird und die Länge der Proben die Auslenkungen am Probenrand maximiert.

Um eine gute mechanische Verklammerung der Schicht mit dem Substrat zu gewährleisten, wurden die Substrate vor der Beschichtung sandgestrahlt. Hierfür wurde ein Strahlgut aus Korund mit einer Korngröße von 425 – 600  $\mu\text{m}$  und ein Strahldruck von 2.5 bar verwendet. Der Spritzabstand wurde manuell auf etwa 100 mm gehalten und die Probe wurde mehrfach in Längs-, Quer- und Diagonalrichtung bestrahlt. Um eine zu große Vorkrümmung der Substrate zu vermeiden, wurden diese beidseitig sandgestrahlt. Die resultierenden Rauheitskennwerte wurden mit dem Profilometer *CT 350 T* der *cyberTECHNOLOGIES GmbH* (Eching-Dietersheim, Deutschland) ermittelt und sind in Tabelle 5 dokumentiert.

Kennwert	Sandgestrahlt	
	Inconel 718	Edelstahl
$R_a / \mu\text{m}$	$3.61 \pm 0.26$	$3.66 \pm 0.27$
$R_q / \mu\text{m}$	$4.55 \pm 0.34$	$4.61 \pm 0.34$
$R_z / \mu\text{m}$	$23.9 \pm 2.2$	$24.0 \pm 2.0$
$R_{max} / \mu\text{m}$	$29.8 \pm 4.7$	$29.7 \pm 4.1$

Tabelle 5: Mittels Weißlicht-Topographie ermittelte Rauheitskennwerte der verwendeten Substrate

Unmittelbar vor der Beschichtung wurden die Proben für drei Minuten in einem Ultraschallbad des Typs *Sonorex RK510* der Firma *BANDELIN electronic GmbH & Co. KG* (Berlin, Deutschland) gereinigt, um eventuell vorhandene Unreinheiten an der Oberfläche zu beseitigen.

Die Proben wurden vor und nach dem Beschichtungslauf gewogen und an 8 definierten Punkten mit einer Mikrometerschraube vermessen. Somit konnte die Schichtdicke und das Schichtgewicht

ermittelt werden. Die Schichtdicke wurde zusätzlich über ein Wirbelstrommessgerät des Typs *Mini-Test2100* der Firma *ElektroPhysik Dr. Steingroever GmbH & Co. KG* (Köln, Deutschland) gemessen und anhand der angefertigten Querschliffe qualitativ überprüft.

Die Beschichtungseffizient  $DE$  wurde wie folgt bestimmt:

$$DE = \frac{m_c \cdot z \cdot v_r}{A \cdot \dot{m} \cdot n} \quad 3-4$$

$\dot{m}$  bezeichnet den Massenstrom der Pulverinjektion,  $m_c$  das Schichtgewicht,  $z$  die Mäanderbreite,  $v_r$  die Robotergeschwindigkeit,  $A$  die Probenoberfläche und  $n$  die Anzahl der Beschichtungsübergänge.

### 3.5.2. Systematische Variation der Spritzparameter

Um die Zusammenhänge zwischen verschiedenen Spritzparametern und den daraus resultierenden Schichteigenschaften systematisch untersuchen zu können, wurde eine statistische Versuchsplanung durchgeführt. Ziel der statistischen Versuchsplanung ist es, mit möglichst geringem Versuchsaufwand den Wirkzusammenhang zwischen den Einflussfaktoren und den Zielgrößen zu ermitteln. Dabei werden deutlich weniger Einzelversuche benötigt als beim *One-Factor-At-One-Time*-Vorgehen und zusätzlich können die Wechselwirkungen zwischen den Einflussfaktoren bestimmt werden. Die Beschreibung der Zusammenhänge erfolgt in einem mathematischen Modell auf Grundlage linearer Zusammenhänge.

Für den vorliegenden Fall wurde ein vollfaktorieller Versuchsplan mit vier Einflussfaktoren auf zwei Einstellungsstufen ( $2^4$ -Versuchsplan) erstellt. Dieses Vorgehen erlaubt die uneingeschränkte Bestimmung der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Einflussfaktoren. Eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise ist in [148, S. 26 ff.] zu finden.

Folgende Prozessparameter wurden als Einflussfaktoren definiert:

- **Stromstärke (I):** Die Stromstärke bestimmt bei der konstant anliegenden Spannung von etwa 98 V die Leistung des Plasmagenerators. Damit wird die Enthalpie des Plasmas definiert und letztlich die Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung im Plasma beeinflusst. Im vorliegenden Fall wurde die Stromstärke zwischen 420 A und 520 A variiert. Damit lag die Leistung des Plasmagenerators zwischen 38 kW und 50 kW.
- **Spritzdistanz (SD):** Die Spritzdistanz bestimmt zusammen mit der Partikelgeschwindigkeit die Aufenthaltsdauer der Partikel im Plasma. Im gegebenen Fall wurde die Spritzdistanz zwischen 175 mm und 250 mm variiert.
- **Pulverförderrate (FR):** Die Förderrate bestimmt die pro Zeiteinheit in das Plasma injizierte Menge an Ausgangspulver und damit den Schichtaufbau durch die Anzahl an pro Zeiteinheit auftreffender Partikel. Die Förderrate wurde für die Durchführung der statistischen Versuchsplanung zwischen  $14.5 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$  und  $43.5 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$  variiert.
- **Probenkühlung (C):** Die Probenkühlung beeinflusst die Substrattemperatur während der Beschichtung. Im vorliegenden Fall wurde die Probe durch zwei parallel zum Plasmastrahl ausgegerichtete Kühlluftdüsen mit Druckluft (4 bar) realisiert. Hierbei wurde entweder mit oder ohne aktive Probenkühlung beschichtet.

Als Zielgrößen der Auswertung wurden der Partikelstatus im Plasma sowie die resultierenden makroskopischen Schichteigenschaften wie Porosität, E-Modul und Eigenspannungszustand definiert.

Tabelle 6 zeigt eine Übersicht über den vollfaktoriellen Versuchsplan. Die farbliche Markierung beschreibt die „kalte“ Faktorstufe (grau) bzw. „heiße“ Faktorstufe (weiß)

Tabelle 6: Vollfaktorieller Versuchsplan zur systematischen Untersuchung des Einflusses der Prozessparameter auf die Partikel- und Schichteigenschaften

Parametersatz	Stromstärke $I$ / A	Spritzdistanz $SD$ / mm	Pulverförderrate $FR$ / $g \cdot min^{-1}$	Probenkühlung $C$
2 („Mittel“)	420	175	14.5	Ohne
3	520	175	14.5	Ohne
4	420	250	14.5	Ohne
5	520	250	14.5	Ohne
6	420	175	43.5	Ohne
7 („Heiß“)	520	175	43.5	Ohne
8	420	250	43.5	Ohne
9	520	250	43.5	Ohne
10	420	175	14.5	Mit
11	520	175	14.5	Mit
12 („Kalt“)	420	250	14.5	Mit
13	520	250	14.5	Mit
14	420	175	43.5	Mit
15	520	175	43.5	Mit
16	420	250	43.5	Mit
17	520	250	43.5	Mit

Die Anzahl der Beschichtungszyklen wurde je nach verwendeten Prozessparametern und der daraus folgenden abgeschiedenen Schichtdicke pro Beschichtungsübergang angepasst, um für jeden Parametersatz eine vergleichbare Schichtdicke von etwa 500  $\mu m$  zu erreichen.

Eine anschauliche Darstellung über den Versuchsraum ist in Abbildung 3-3 gegeben. Dazu wurde der gesamte Versuchsplan in zwei Teilpläne aufgeteilt, ein Teil wurde mit Kühlung und ein zweiter Teil ohne Kühlung durchgeführt.

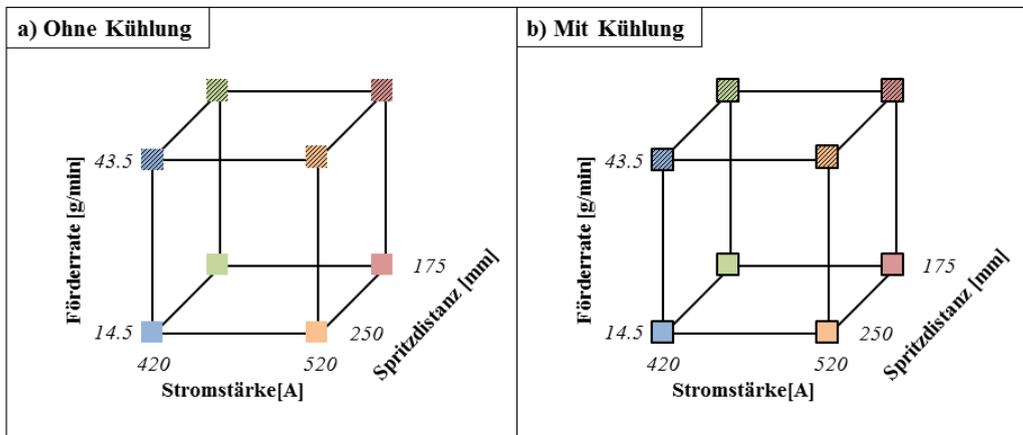


Abbildung 3-3: Darstellung der (Teil-)Versuchspläne mit Kühlung (a) und ohne (b) Kühlung

Für eine systematische Auswertung der Versuchsergebnisse und eine Quantifizierung der Effekte der Einflussgrößen auf die Zielgröße, wird eine Regressionsanalyse durchgeführt [148]. Grundlage der Regression ist dabei ein lineares Beschreibungs-Modell für den Zusammenhang zwischen den Einflussgrößen und der Zielgröße. Für die Auswertung werden die Einflussgrößen Strom  $I$ , Spritzdistanz  $SD$ , Förderrate  $FR$  und Probenkühlung  $C$  auf den Bereich  $-1$  bis  $1$  normiert. Hierbei bezeichnet  $-1$  jeweils den kleinsten Wert (bzw. mit Kühlung) und  $+1$  den größten Wert (bzw. ohne Kühlung).

Mit dem linearen Modell können eventuell vorhandene nicht-lineare Zusammenhänge einzelner Einflussfaktoren nicht berücksichtigt werden. Dafür können die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Faktoren bestimmt werden. In der Praxis überwiegen oftmals die Wechselwirkungen der Faktoren im Vergleich zu den nichtlinearen Effekten, was die Vorgehensweise rechtfertigt. Extrapolationen aus dem Versuchsraum sind generell unzulässig.

Folgende Gleichung wird zur Beschreibung der Zusammenhänge verwendet. Dreifachwechselwirkungen der Einflussfaktoren werden im gegebenen Fall grundsätzlich vernachlässigt.

$$y = b_0 + b_I \cdot I + b_{SD} \cdot SD + b_{FR} \cdot FR + b_C \cdot C + b_{ISD} \cdot I \cdot SD + b_{IFR} \cdot I \cdot FR + b_{IC} \cdot I \cdot C + b_{SDFR} \cdot SD \cdot FR + b_{SDC} \cdot SD \cdot C + b_{FRC} \cdot FR \cdot C \quad 3-5$$

Für die Bestimmung der Regressionskonstanten werden folgende Gleichungen verwendet:

$$b_0 = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n y_i \quad 3-6$$

Dabei bezeichnet  $y_i$  den jeweiligen Messwert der Zielgröße und  $n$  die Anzahl an Messpunkten. Für die Regressionsparameter der Einzelwirkungen der Einflussfaktoren gilt (exemplarisch für den Faktor  $I$ ):

$$b_I = \frac{1}{2} \cdot [\bar{y}(I = 1) - \bar{y}(I = -1)] \quad 3-7$$

Wobei  $\bar{y}(I = 1)$  den Mittelwert der Messwerte bei hohem Strom und  $\bar{y}(I = -1)$  den Mittelwert der Messwerte bei niedrigem Strom bezeichnet. Für die Zweifach-Wechselwirkungen der Einflussfaktoren gilt (exemplarisch für die Faktoren  $I$  und  $SD$ ):

$$b_{ISD} = \frac{1}{2} \cdot \left[ \frac{1}{2} \cdot \{ \bar{y}(I = 1) - \bar{y}(I = -1) \}_{SD=1} - \{ \bar{y}(I = 1) - \bar{y}(I = -1) \}_{SD=-1} \right] \quad 3-8$$

Aufgrund des hohen Versuchsaufwands werden die einzelnen Versuchspunkte in der Regel nicht mehrfach wiederholt, eine Varianzanalyse der Effekte ist daher nicht möglich. Die Auswahl der für das Ergebnis relevanten Einflussfaktoren und Wechselwirkungen erfolgt anhand der rückwärtigen Eliminierung nicht-signifikanter Einflussfaktoren, d.h. von der vollständigen Regression mit allen Faktoren werden diejenigen eliminiert, welche das Ergebnis nicht signifikant beeinflussen bzw. verschlechtern.

Die Bewertung des linearen Regressionsmodells erfolgt auf Grundlage des Bestimmtheitsmaßes  $R^2$ .

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - b_0)^2} \quad 3-9$$

$y_i$  beschreibt dabei den jeweiligen Messwert und  $\hat{y}_i$  den berechneten Wert der Zielgröße auf Basis des Modells,  $n$  wiederum die Anzahl an Messungen und  $b_0$  den Mittelwert aller Messwerte.

### 3.5.3. Materialographische Probenpräparation

Um die Mikrostruktur der hergestellten Schichten mit mikroskopischen Untersuchungen bewerten zu können, wurden Querschliffe hergestellt. Dazu wurden die hergestellten Schichtsysteme zunächst mittig getrennt. Hierfür wurde die Trennmaschine Brillant 220 der Firma ATM GmbH (Mammelzen, Deutschland) verwendet. Die Proben wurden mit einer Trennblatt-Drehzahl von 4000 1/min und einem Vorschub von 2 mm/s getrennt um das Risiko einer mechanischen Schädigung der Schichtsysteme möglichst gering zu halten.

Die Probenstücke wurden anschließend in einem Einbettmittel aus dem Epoxidharz Araldit DBF der Firma Bodo Müller Chemie GmbH (Offenbach am Main, Deutschland) und dem Härter HY 951 unter einem leichten Vakuum von etwa 0.2 bar eingebettet. Nach der Aushärtung des Einbettmit-

tels wurden die Proben erneut getrennt und anschließend mit der Präparationsmaschine Saphir 550 der Firma ATM GmbH (Mammelen, Deutschland) und mit schrittweise feinerem SiC Schleifpapier der Firma Cloeren Technology GmbH (Wegberg, Deutschland) bis zu einer 4000er Körnung geschliffen. Abschließend wurden die Proben mit den Geräten MiniMet1000 der Firma ITW Test & Measurement GmbH (Düsseldorf, Deutschland) auf perforierten Chemiefasertüchern und einer Diamant-Suspension mit einer Partikelgröße von 3  $\mu\text{m}$  bzw. 1  $\mu\text{m}$  und einer SiO<sub>2</sub>-Suspension mit einer Partikelgröße von 0.05  $\mu\text{m}$  poliert.

### 3.5.4. Bestimmung der Porosität der Schicht

Generell wird zwischen offener und geschlossener Porosität unterschieden. Als offene Porosität werden dabei alle Hohlräume bezeichnet, die untereinander und mit der Umgebung in Verbindung stehen. Nicht mit der Umgebung verbundene Hohlräume innerhalb des Festkörpers werden als geschlossene Porosität bezeichnet.

#### 3.5.4.1. Bildanalytisches Vorgehen

Die REM-Aufnahmen der Schichtquerschliffe wurden für eine graphische Porositätsanalyse verwendet. Zu diesem Zweck wurden jeweils drei hochauflösende Aufnahmen ausgewählt und anschließend graphisch bearbeitet. Diese automatische Bearbeitung umfasste eine Korrektur eventuell vorhandener Schattierungen sowie eine Stärkung der Kontraste. Die Aufnahmen wurden in ein Graustufenbild konvertiert und über das Festlegen eines Schwellwertes die Porosität ermittelt. Ein Beispiel für das Vorgehen ist in Abbildung 3-4 gezeigt.

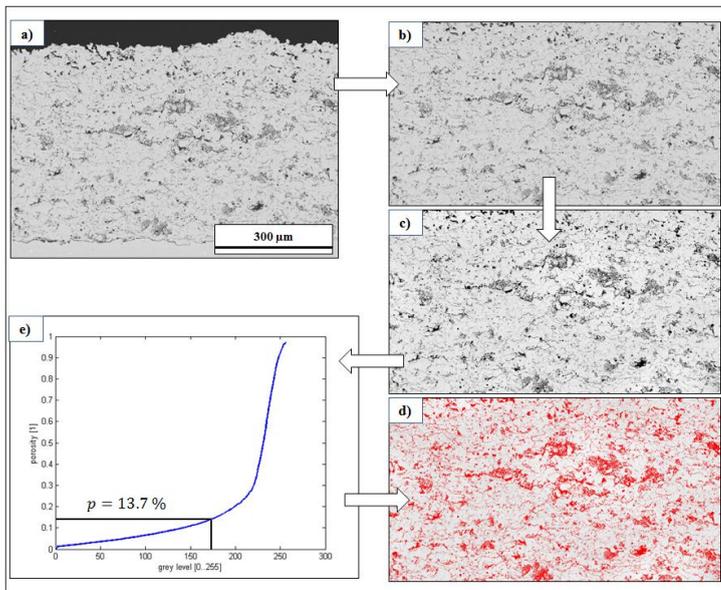


Abbildung 3-4: Exemplarische Bearbeitung einer hochauflösenden REM Aufnahme zur Bestimmung der Schichtporosität:

- a) Rohaufnahme,
- b) Definition des auszuwertenden Bereichs
- c) Schattierungskorrigierte und kontrastverstärkte Aufnahme
- d) Markierung der Porosität
- e) Abhängigkeit der Porosität von der Wahl des Schwellwertes

Für die Auswertung der Proben wurden die in Tabelle 7 dokumentierten Programm- Parameter verwendet:

<b>Background Threshold</b>	50
<b>Disk Size</b>	180
<b>Porosity Threshold</b>	170

Tabelle 7: Für die Porositätsauswertung verwendete Parameter des Scripts

In Abbildung 3-4 d) ist die starke Abhängigkeit der berechneten Porosität von der Wahl des Schwellwertes zu sehen. In diesem Rahmen können die ermittelten Porositätswerte nicht als absolut angesehen werden. Durch die gleichwertige Auswertung aller Proben können die Werte untereinander jedoch verglichen werden.

Die Vorteile dieser Methode liegen vor allem in der schnellen Verfügbarkeit sowie in der Möglichkeit, sowohl die offene als auch die geschlossene Porosität zu erfassen.

Die Nachteile sind in erster Linie in der Abhängigkeit der Ergebnisse von der Qualität der Querschliffe zu sehen. Aufgrund der spröden Eigenschaften der Schichten kam es während der Präparation der Querschliffe immer wieder zu Ausbrüchen. Eine weitere Einschränkung ist in der Abhängigkeit der Ergebnisse von der Bildauflösung zu sehen. Hohe Vergrößerungen erlauben die Berücksichtigung feinsten Poren, liefern jedoch eine schlechte Statistik der Gesamtporosität. Übersichtsaufnahmen dagegen lassen die Details der Mikroporosität vermissen.

In [74] wird in einem Vergleich der bildanalytisch gewonnenen Porosität mit einer Analyse mittels Kleinwinkelneutronenstreuung (*Small Angle Neutron Scattering, SANS*) gezeigt, dass die ermittelten Absolutwerte der Porosität zwischen den Methoden relativ große Abweichungen aufweisen können, der Trend jedoch nicht beeinflusst wird.

### 3.5.4.2. Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie [149] beruht auf dem Eindringen von Quecksilber in eine poröse Struktur durch das Anlegen eines Druckes. Quecksilber zeigt aufgrund seiner sehr schlechten Benetzbarkeit eine geringe Neigung, ohne Druck in die Poren zu dringen. Dadurch können aus dem beaufschlagten Druck und dem eingedrungenen Volumen an Quecksilber Rückschlüsse auf die Porengröße gezogen werden. Hierzu wird die *Washburn* Gleichung angewendet [150], mit welcher der Druck  $P$  unter der Annahme von zylindrischen Poren in den Porendurchmesser  $d$  überführt wird.

$$d = \frac{-4\gamma \cos\theta}{P} \quad 3-10$$

Hierbei beschreibt  $\theta$  den Kontaktwinkel zwischen Porenwand und Quecksilber und  $\gamma$  die Oberflächenspannung des Quecksilbers.

Durch die Messung des Quecksilbervolumens, das mit einer Veränderung des Drucks in die Poren strömt, kann das absolute Volumen der entsprechenden Porengrößenklasse bestimmt werden. Das kumulative Porenvolumen kann anschließend über den äquivalenten Porendurchmesser aufgetragen und somit die Porengrößenverteilung bestimmt werden.

Die Messungen wurden mit dem Gerät *Pascal 140* für den Niederdruckbereich von 0.01 – 140 kPa und mit dem Gerät *Pascal 440* für den Hochdruckbereich bis 400 MPa der Firma *Porotec* (Hofheim am Taunus, Deutschland) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden freistehende Schichten mit einer Länge von 25 mm und einer Breite von 10 mm und der gegebenen Schichtdicke verwendet.

Die Quecksilberporosimetrie erlaubt eine Aussage über die Porengrößenverteilung, es kann aufgrund der hohen Drücke jedoch zu einer Deformation der Probe und damit zu einer Verschiebung der Porengrößen kommen. Eine wesentliche Einschränkung dieser Methode ist, dass nur die offene Porosität erfasst werden kann.

### 3.5.5. *In situ*-Krümmungsmessung

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Eigenspannung in der Schicht liegt in der Messung der Probenkrümmung während des Beschichtungsvorgangs (*in situ*). Für die Messung wurde der *In situ Coating Property (ICP) Sensor* der Firma *Reliacoat Technologies* (East Setauket, USA) verwendet, bei dem die Probe während des Beschichtungsprozesses rückseitig von drei Laserabstandssensoren vermessen wird. Abbildung 3-5 zeigt schematisch den Messaufbau sowie das Messprinzip.

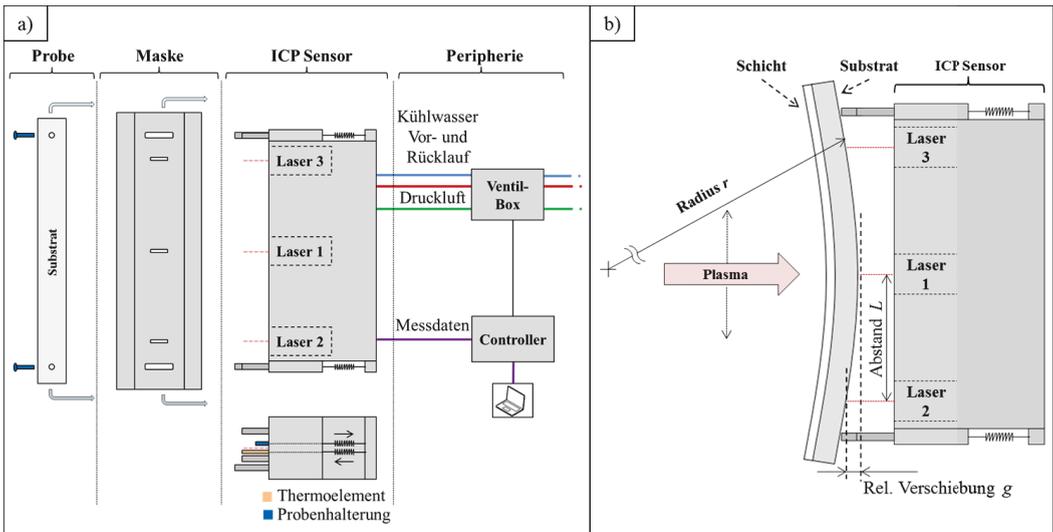


Abbildung 3-5: Messaufbau (a) und Messprinzip (b) der in situ-Krümmungsmessung in Anlehnung an [120]

Die Probe wird über die eingebrachten Bohrungen an zwei Feder-Haltern befestigt, wobei sicherzustellen ist, dass ausreichend Spiel für eine ungehinderte Krümmung verbleibt. Die während der Beschichtung entstehenden Spannungen führen zu einer Krümmung der Probe und damit zu einer Veränderung der relativen Verschiebung  $g$ , welche über die drei Laserabstandssensoren kontinuierlich erfasst wird. Über geometrische Zusammenhänge und der Annahme einer ideal-sphärischen Krümmung kann aus diesen Abständen die Krümmung  $\kappa$  der Probe approximiert werden. Es gilt:

$$\kappa = \frac{1}{r} \approx \frac{2 \cdot g}{L^2}$$

3-11

Wobei  $g$  die relative Verschiebung der Probenmitte zu den Rändern und  $L$  den Abstand der Sensoren bezeichnet. Die absoluten Verschiebungen werden für die drei zur Verfügung stehenden Sensoren einzeln ausgegeben. Dabei bezeichnet Laser 1 den linken Sensor, Laser 2 den zentralen Sensor und Laser 3 den rechten Sensor von der Spritzperspektive aus gesehen. Zusätzlich werden die Laser-Intensitäten ausgegeben, welche als Indikator für mögliche Verunreinigungen der Optik verwendet werden können. Die relative Verschiebung  $g$  kann über zwei Ansätze bestimmt werden: Beim 1-Laser-Ansatz werden die Abstandsmessung des zentralen Sensors und die fixen Positionen der Substrathalterungen verwendet, um die Krümmung der Probe zu berechnen. Beim 3-Laser-Ansatz werden ebenfalls die Abstandsmessungen der zwei seitlichen Sensoren in die Bestimmung der relativen Verschiebung  $a$  einbezogen. Im Idealfall sind die zwei Messungen identisch, treten Abweichungen der beiden Krümmungsverläufe auf kann dies im Wesentlichen zwei Ursachen haben:

- Die Probe verrutscht während des Beschichtungsvorgangs in den Halterungen. Die im 1-Laser-Ansatz angenommene fixe Position im Bereich der Halterungen ist damit nicht erfüllt. Durch den 3-Laser-Ansatz wird das Verrutschen der Probe erfasst.
- Die Krümmung der Probe ist nicht sphärisch. Dies sollte durch einen Vergleich mit den Ergebnissen der *ex situ*-Krümmungsmessung erkennbar sein.

Generell wurde für die Auswertung der Krümmungsverlauf über den 1-Laser-Ansatz verwendet.

Die Temperatur des Substrats wird rückseitig über zwei Thermolemente im Bereich der Probenbefestigung aufgezeichnet. Über ein zusätzliches Thermolement wird die interne Temperatur des Sen-

sors aufgezeichnet, wodurch eine Überhitzung vermieden werden soll. Es besteht überdies die Möglichkeit, ein weiteres Thermoelement anzuschließen.

Potentielle Messgenauigkeiten bei diesem Verfahren können in einem möglichen Verzug des Messaufbaus bei hohen Temperaturen sowie in einer Überlagerung der gemessenen Krümmung durch die Impulsübertragung durch den Plasmastrahl und die auftreffenden Partikel liegen. Des Weiteren können Messgenauigkeiten in der Abstandsmessung, z. B. durch ein Verschmutzen der Schutzscheiben, auftreten. Durch die hohe Wärmeeinbringung auf der Beschichtungsseite kommt es während des Prozesses zu einem Temperaturgradienten über der Probe. Die resultierenden Fehldehnungen werden durch eine Krümmung der Probe ausgeglichen und es treten keine Spannungen auf. Eine Abschätzung dieses Effekts für verschiedene Substratwerkstoffe zeigte, dass die durch den Temperaturgradienten während der Beschichtung induzierte Krümmung für Stahl-Substrate gering ist im Vergleich zu der durch die Abschreckspannung induzierte Krümmungsänderung [19].

Die Messung der Krümmungsänderung während des Beschichtungsvorgangs ermöglicht es, die einzelnen Komponenten der Spannungsentwicklung zu unterscheiden. Über die *Atkinson*-Gleichung kann für beide Spannungskomponenten ein integraler Wert in der Schicht bestimmt werden. Auf Basis der in den Grundlagen beschriebenen Gleichungen kann zusätzlich ein Spannungsprofil über der Schichtdicke berechnet werden [121]. Mit diesem Verfahren kann jedoch ausschließlich der Eigenspannungszustand der frisch gespritzten Schicht abgebildet werden. Änderungen des Eigenspannungszustandes durch mechanische oder thermische Lasten während des Betriebs können nicht untersucht werden [23].

### 3.5.5.1. Zeitlicher Verlauf der Messdaten

Abbildung 3-6 zeigt exemplarisch die gemessene Temperatur eines Thermoelements sowie die aus dem *1-Laser-Ansatz* berechnete Krümmungsänderung, die während eines Beschichtungslaufs von YSZ auf einem Inconel 718 Substrat mit dem ICP-Sensor aufgenommen wurden. Es wurden hier 18 Beschichtungsübergänge durchgeführt, um eine Schichtdicke von etwa 500  $\mu\text{m}$  zu erhalten.

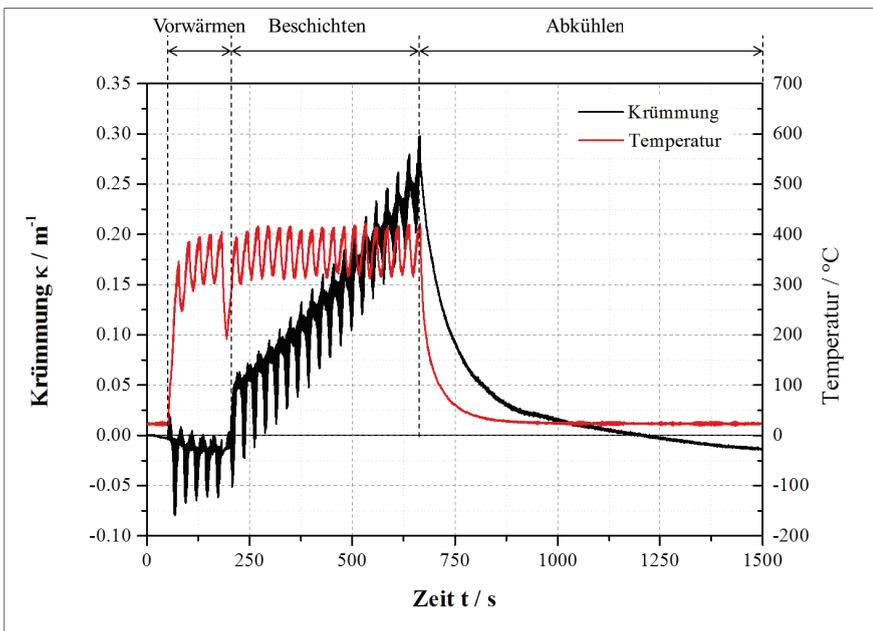


Abbildung 3-6: Exemplarische Messdaten aus der *in situ*-Krümmungsmessung für die Beschichtung von YSZ auf Inconel 718 (Parameter 3, Tabelle 6) mit Vorwärmen (5 Übergänge), Beschichtung (18 Übergänge) und Abkühlen der Probe

Für alle Beschichtungsläufe wurden die Substrate zunächst durch fünf Übergänge des Plasmastrahls ohne Pulverinjektion vorgewärmt. Der Grund für dieses Vorwärmen liegt in dem in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen signifikanten Einfluss der Substrattemperatur auf die Splatbildung. Die gemessene Krümmungsänderung während des Vorwärmens war für die hier verwendeten Materialien bei allen Messungen sehr gering.

Nach dem Vorwärmen folgte der eigentliche Beschichtungsvorgang. Hierzu wurde der Plasmastrahl zunächst in eine Ausgangsposition außerhalb des Substrats gefahren und die Pulverinjektion gestartet. Es dauerte einige Sekunden, bis sich ein stabiler Zustand des Partikelstroms ausgebildet hatte. In dieser Zeit kühlte das Substrat wieder etwas ab. Bei den nachfolgenden Beschichtungsübergängen konnte ein nahezu linearer Anstieg der Krümmung beobachtet werden, der durch die in den Splats bzw. in der Schicht entstehenden Zugspannungen induziert wurde [99]. Es ist hierbei darauf zu achten, dass es zu Beginn der Beschichtung zu einem mehr oder weniger stark ausgeprägtem sprunghaften Krümmungsanstieg kam, der im Folgenden näher erläutert wird. Die Temperatur an der Rückseite des Substrats war während des Beschichtungsvorgangs näherungsweise konstant. Dies gilt jedoch nicht für die Oberflächentemperatur des Substrats bzw. der bereits applizierten Schicht.

Nach der Beschichtung wurde der Plasmastrahl wieder in die Ausgangsposition gefahren und das System schrittweise heruntergefahren. Die Probe wurde durch die umgebende Luft passiv auf Raumtemperatur gekühlt. Dabei kehrte sich der Verlauf der Krümmungsänderung um, was auf die Ausbildung der Abkühlspannungen zurückzuführen ist [99].

Die Verläufe der gemessenen Temperatur und abgeleiteten Probenkrümmung sind durch verschiedene überlagerte Schwingungen gekennzeichnet. Für die Beschichtung wird der Plasmastrahl in mehreren Beschichtungsübergängen mäanderförmig über die Probe bewegt. In Abhängigkeit der vertikalen und horizontalen Position beeinflusst dies die Krümmung der Probe und die gemessene Temperatur in unterschiedlicher Weise. Dies kann auf den von Plasma und eintreffenden Partikeln auf die Probe übertragenen Impuls und die übertragene Wärme zurückgeführt werden.

Abbildung 3-7 zeigt verschiedene Positionen des Plasmastrahls und den Einfluss auf die Krümmung der Probe.

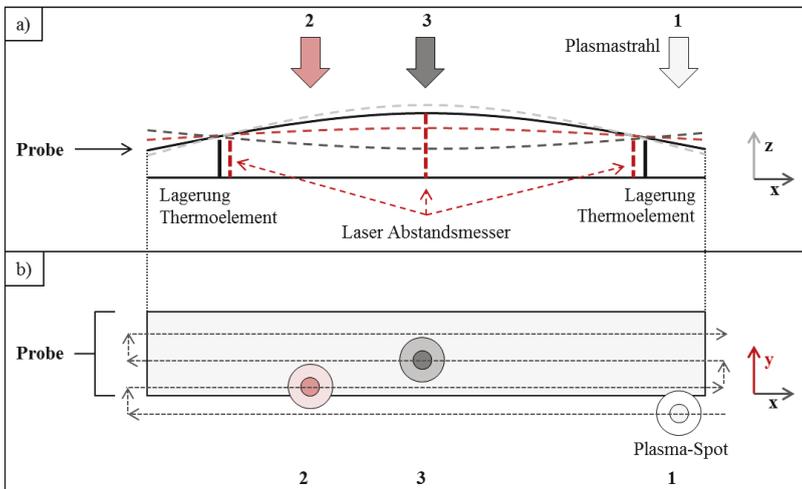


Abbildung 3-7: Positionsabhängige Beeinflussung der Probe durch den Plasmastrahl; a) Aufsicht, b) Frontansicht

In Teil b) ist zu sehen, dass die Probe jeweils nur in einem Teilbereich vom Zentrum des Plasmastrahls (Plasma-Spot) beeinflusst wird.

Der in Abbildung 3-6 dargestellte Temperaturverlauf stammt von einem einzelnen Thermoelement. Befindet sich der Plasma-Spot gerade im Bereich des Thermoelements, liegt aufgrund der

direkten Wärmeeinbringung eine höhere Temperatur vor als in dem Fall, dass sich der Plasma-Spot gerade auf der gegenüberliegenden Probenseite befindet. Die Probe kühlt durch freie Konvektion mit der umgebenden Luft bzw. durch erzwungene Konvektion bei aktiver Probenkühlung ab. Durch die kontinuierliche Bewegung auf der Probe kann somit die Schwankung der lokal gemessenen Temperatur erklärt werden.

Für die Krümmung der Proben soll zunächst die Positionierung in y-Richtung betrachtet werden. In Position 1 aus Abbildung 3-7 trifft nur der Randbereich des Plasma-Spots auf die Probe. Der übertragene Impuls ist folglich gering und damit der Einfluss auf die Krümmung. In Position 2 trifft bereits ein deutlich größerer Teil des Plasma-Spots auf die Probe, in Position 3 wird die Probe vollständig getroffen. Entsprechend steigt der Einfluss auf die Krümmung von 1 nach 3.

Ebenfalls entscheidend ist die Position der Plasmafackel in x-Richtung. Aufgrund der bereits angesprochenen Lagerung der Probe kommt es in Position 1 zu einer konvexen Krümmung der Probe durch den Plasmastrahl, Position 2 und 3 führen dagegen zu einer konkaven Krümmung der Probe (Abbildung 3-7 a). Dabei überwiegt der konkave Teil der Probenkrümmung durch die Impulsübertragung aufgrund der Geometrie der Lagerung deutlich. Wird der Plasmastrahl einmal in x-Richtung über die Probe bewegt führt dies zu zwei lokalen Maxima der Krümmung, die jeweils dann auftreten, wenn sich die Plasmafackel am Rand der Probe befindet, und einem lokalen Minimum, das dann auftritt, wenn sich die Plasmafackel in der Mitte der Probe befindet.

Anhand der Schwingungen können die einzelnen Beschichtungsübergänge und die einzelnen Mäander innerhalb der Beschichtungsübergänge aus den Messdaten abgeleitet werden. Abbildung 3-8 zeigt dazu eine Detailansicht der aus der ICP-Messung gewonnenen Daten.

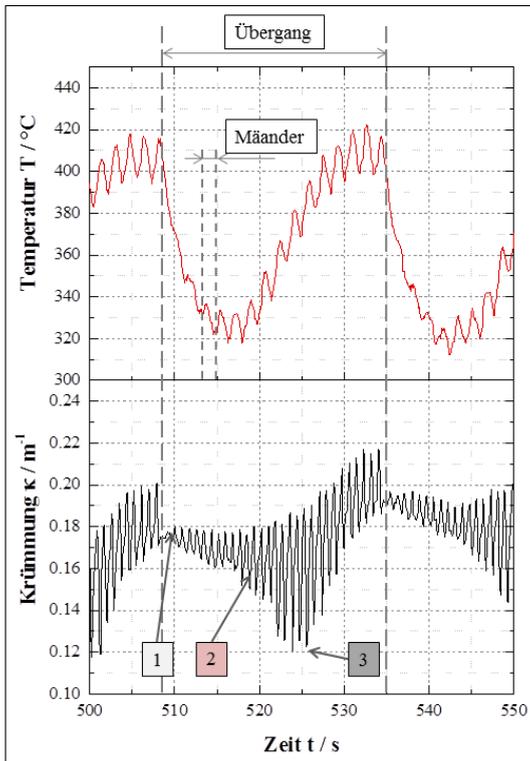


Abbildung 3-8: Detailansicht der Messdaten mit Kennzeichnung eines Beschichtungsübergangs und eines Mäanders

Sowohl der Temperaturmessung, als auch aus den Krümmungswerten können die einzelnen Positionen des Plasmastrahls zugeordnet werden. Dies wurde für die beispielhaften Positionen aus Abbildung 3-7 skizziert. Von besonderem Interesse für die Auswertung ist die Trennung der einzelnen Beschichtungsübergänge. Aus der Differenz der Krümmung zu Beginn des Übergangs und zum Ende

des Übergangs kann trotz der mäanderbedingt überlagerten Schwingungen die Krümmungsänderung je applizierter Schichtlage bestimmt werden.

### 3.5.5.2. Analyse der Messdaten

Zur Bestimmung der mittleren Beschichtungstemperatur wurde der rückseitig gemessene Temperaturverlauf ausgewertet (vgl. Abbildung 3-9). Dazu wurde der lokale Tiefpunkt der Temperatur vor Beginn der Beschichtung Übergänge ermittelt. Ausgehend hiervon wurde ein Offset von 15 s aufaddiert, um zu gewährleisten, dass die Temperatur während der Beschichtung betrachtet wird. Als Endwert wurde der letzte Hochpunkt vor dem kontinuierlichen Abfall der Temperatur nach Beendigung der Beschichtungsübergänge ermittelt. Der Mittelwert der gemessenen Temperatur während dieser Periode wurde als mittlere Beschichtungstemperatur angesetzt.

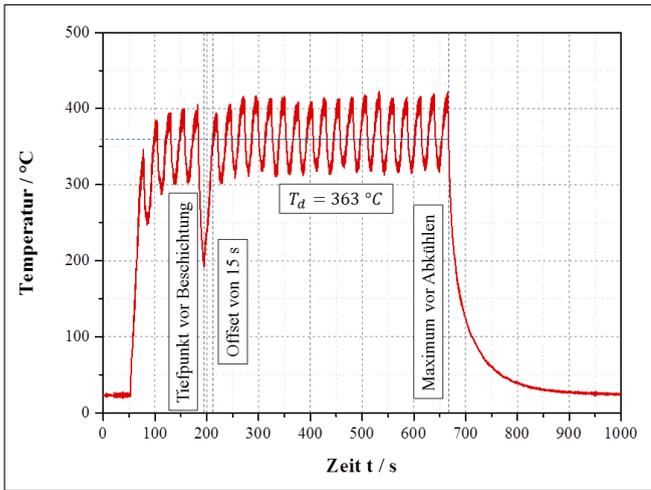


Abbildung 3-9: Vorgehensweise zur Bestimmung der mittleren Beschichtungstemperatur aus den in situ-Krümmungsmessdaten

Um die einzelnen Spannungskomponenten bestimmen zu können, wurde die ermittelte Änderung der Probenkrümmung während des Beschichtungsprozesses ausgewertet. Allgemein kann dazu eine Einteilung gemäß Abbildung 3-10 erfolgen.

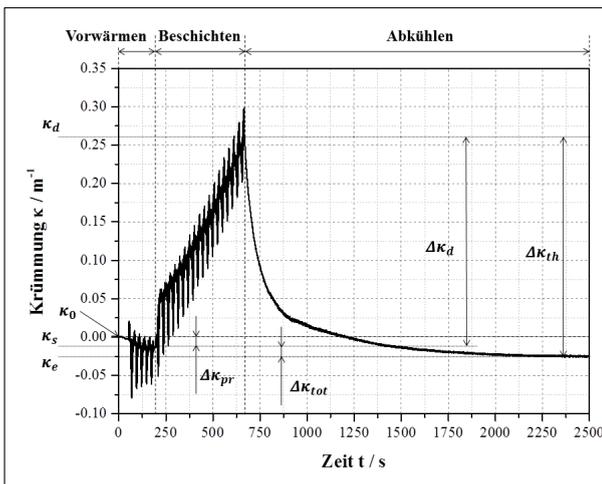


Abbildung 3-10: Bestimmung der Krümmungsänderungen zu den verschiedenen Beschichtungsabschnitten

Die ermittelten Krümmungsänderungen wurden für die Auswertung den einzelnen Beschichtungsabschnitten zugeordnet. Die Krümmungsänderung während des Vorwärmens  $\Delta\kappa_{pr}$  ist für die verwendeten Materialien meist vernachlässigbar und kann auf einen Ausgleich des Systems durch die erhöhte Temperatur sowie eventuell geringe Beiträge von Relaxationsprozessen innerhalb des Substrats zurückgeführt werden.

Während des Abkühlens des Systems aus Schicht und Substrat nach Beendigung der Schichtabscheidung kommt es zur Ausbildung der Abkühlspannungen. Über die entsprechende Krümmungsänderung  $\Delta\kappa_{th}$  kann die resultierende Abkühlspannung in Schicht und Substrat bestimmt werden. Es gilt:

$$\Delta\kappa_{th} = \kappa_e - \kappa_d \quad 3-12$$

Dabei bezeichnet  $\kappa_e$  den Endwert der Krümmung nach dem Beschichtungsprozess und  $\kappa_d$  die Krümmung der Probe nach dem Abscheiden der Schicht.

Die während der Beschichtung auftretende Krümmungsänderung  $\Delta\kappa_d$  kann allgemein auf die Ausbildung der Abschreckspannung in der Schicht zurückgeführt werden, es ist hierbei jedoch eine nähere Betrachtung erforderlich. Dazu zeigt Abbildung 3-11 eine Detailansicht der Krümmungsänderung zu Beginn der Beschichtung.

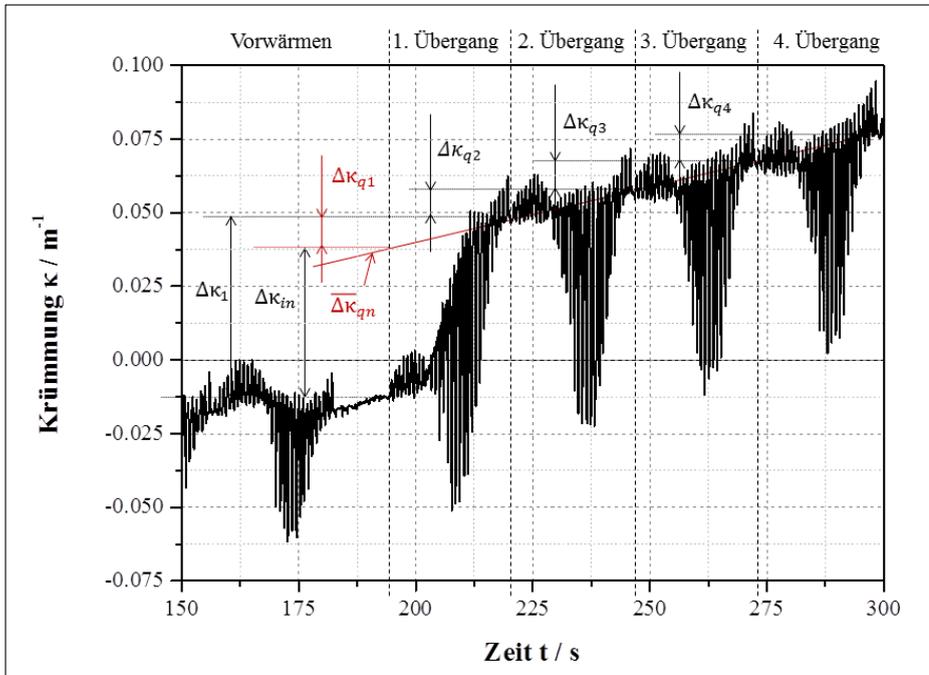


Abbildung 3-11: Detailansicht der Krümmungsänderung während der Abscheidung der Schicht

Für jeden über die Schwingungen identifizierten Beschichtungsübergang kann ein Krümmungswert  $\Delta\kappa_{qn}$  zugeordnet werden, wobei  $n$  als fortlaufende Variable den jeweiligen Beschichtungsübergang beschreibt.

Zu Beginn der Beschichtung tritt ein mehr oder wenig stark ausgeprägter sprunghafter Krümmungsanstieg  $\Delta\kappa_{in}$  auf, dessen Ursprung im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden ist [120]. Der Effekt kann auf die Relaxation der durch das Sandstrahlen in das Substrat eingebrachten Druckspannungen durch die hohe Wärmeeinbringung beim Auftreffen der Partikel zurückgeführt werden. Die gesamte Krümmungsänderung während der Beschichtung setzt sich wie folgt zusammen:

$$\Delta\kappa_d = \sum_{i=2}^n \Delta\kappa_{qn} + \Delta\kappa_1 \quad 3-13$$

Dabei beschreibt  $\Delta\kappa_1$  die gesamt Krümmungsänderung während des ersten Beschichtungsübergangs. Um die durch die Abschreckspannung induzierte Krümmungsänderung  $\Delta\kappa_q$  zu bestimmen, wird der Einfluss des sprunghaften Krümmungsanstiegs eliminiert. Es gilt:

$$\Delta\kappa_q = \left( \frac{\Delta\kappa_d - \Delta\kappa_1}{n-1} \right) \cdot n \quad 3-14$$

Die Unterschiede in der Krümmungsänderung zwischen den einzelnen Beschichtungsübergängen  $\Delta\kappa_{qn}$  können aufgrund der überlagerten Schwingungen teilweise recht hoch sein, wodurch die Spannungsverläufe äußerst unstetig werden. Zur Bestimmung der Eigenspannungstiefenverläufe wurde eine mittlere Krümmungsänderung durch die Abschreckspannung  $\overline{\Delta\kappa_{qn}}$  verwendet.

$$\overline{\Delta\kappa_{qn}} = \frac{\Delta\kappa_q}{n} \quad 3-15$$

Die integralen Spannungswerte wurden über die *Atkinson*-Gleichung berechnet. Für die Abschreckspannung gilt dabei:

$$\sigma_{qAt} = \frac{E_s}{6 \cdot (1-\nu_s)} \cdot \frac{t_s^3}{t_c^2 \cdot (1+t_s/t_c)} \cdot \left( \left( \frac{\Delta\kappa_d - \Delta\kappa_{in}}{n-1} \right) \cdot n \right) \quad 3-16$$

Hierbei wurde die durch die Abschreckspannung induzierte Krümmungsänderung nach Formel 3-14 verwendet. Für die Abkühlspannung gilt:

$$\sigma_{thAt} = \frac{E_s}{6 \cdot (1-\nu_s)} \cdot \frac{t_s^3}{t_c^2 \cdot (1+t_s/t_c)} \cdot \Delta\kappa_{th} \quad 3-17$$

Dabei bezeichnet  $E_s$  den E-Modul des Substrats,  $\nu_s$  die Poisson.Zahl des Substrats,  $t_s$  die Dicke des Substrats und  $t_c$  die Dicke der abgeschiedenen Schicht.

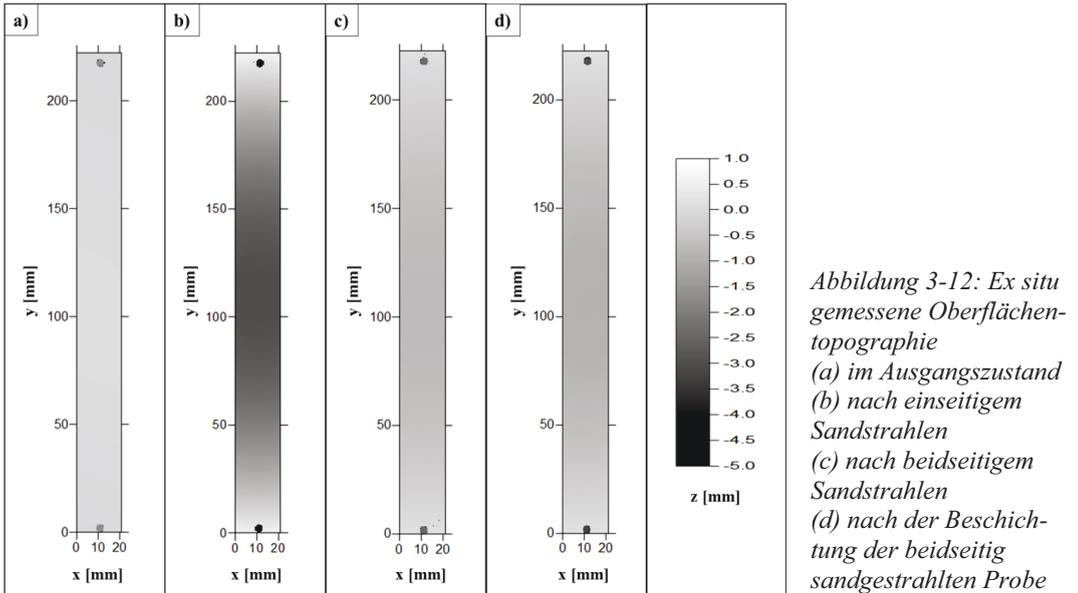
Die Vorgehensweise zur Berechnung der Eigenspannungstiefenverläufe aus den Messdaten sowie die Messdaten selbst sind in Anhang 6 und Anhang 5 dokumentiert.

### 3.5.6. Ex situ-Krümmungsmessung

Bei der *ex situ*-Krümmungsmessung wird die Krümmung der Probe vor und nach dem Beschichtungsprozess ermittelt. Aus der Differenz der Probenkrümmung lässt sich über die *Atkinson*-Gleichung ein integraler Wert der in der Schicht vorhandenen Spannung ableiten. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass über die Lebensdauer auftretende Änderungen des Eigenspannungszustandes erfasst werden können. Eine Aussage über das Auftreten und den Einfluss plastischer Verformungen ist jedoch nicht möglich.

Die Messung erfolgte mit dem Profilometer *CT 350 T* der Firma *cyberTECHNOLOGIES* (Eching-Dietersheim, Deutschland). Dabei wird die Probe auf einer hochpräzisen Verfahrenheit platziert, um ein Abrastern der Oberfläche zu ermöglichen, während über einen konfokalen Weißlichtsensor ein 3D-Profil der Probenoberfläche erstellt wird. Hierfür wird Licht verschiedener Wellenlänge mittels einer chromatisch dispersiven Linse auf unterschiedliche Ebenen projiziert. Über ein Spektrometer wird die Wellenlänge des reflektierten Lichts bestimmt. Durch Kombination mit den Fokusweiten der Linsen kann der Abstand des reflektierenden Objektes bestimmt werden. Für die Krümmungsmessung wurde der Messkopf *P-CHR-10000* verwendet. Dieser erlaubt eine Höhenauflösung von 0.3  $\mu\text{m}$  in einem Messbereich von 10 mm.

Abbildung 3-12 zeigt exemplarisch gemessene Oberflächentopographien.



Aus den Messdaten kann die Krümmung bestimmt werden, indem eine Kugel auf Grundlage der Methode der kleinsten Quadrate an das Profil angepasst wird. Der reziproke Radius dieser Kugel entspricht dem Krümmungswert (vgl. Abschnitt 2.3.3.1). Abbildung 3-13 zeigt exemplarisch aus den 3D Daten extrahierte Linienprofile entlang der Probenlängsachse.

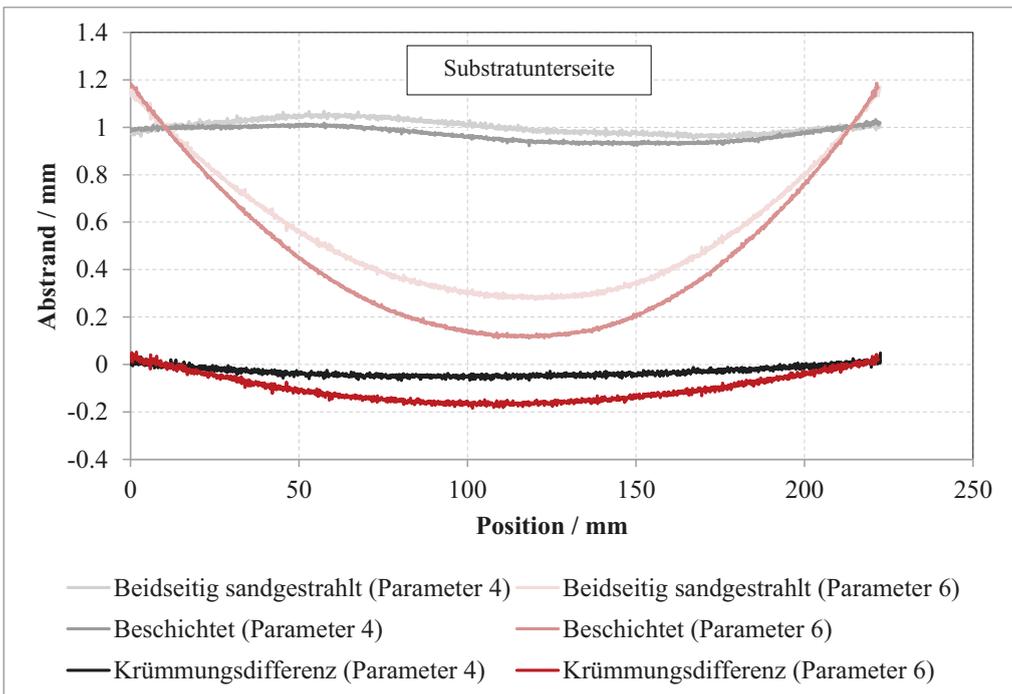


Abbildung 3-13: Aus den 3D Daten gewonnene Linienprofile zur Veranschaulichung der Probenkrümmung

Typischerweise lag sowohl nach dem beidseitigen Sandstrahlen als auch nach der Beschichtung eine sphärische Krümmung der Probe vor (vgl. Abbildung 3-13, Parameter 6 nach Tabelle 6). In einigen Fällen (vgl. Abbildung 3-13, Parameter 4 nach Tabelle 6) zeigte die Probe jedoch bereits nach dem Sandstrahlen deutliche Abweichungen von einer sphärischen Krümmung und entsprechend war auch nach der durch die Beschichtung induzierten Krümmungsänderung keine sphärische Krümmung vorhanden. Die Auswertung der Probenkrümmung über das Anpassen einer äquivalenten Kugel war in diesen Fällen folglich nicht möglich. Da die Differenz aus der Probenkrümmung nach der Beschichtung und nach dem beidseitigen Sandstrahlen dennoch sphärisch war, wurde diese für die Auswertung der Krümmungsänderung herangezogen. In Abbildung 3-13 ist zu sehen, dass die durch die Beschichtung induzierte Krümmungsänderung zwischen verschiedenen Parametern deutliche Unterschiede aufwies.

### 3.5.7. Inkrementelle Bohrlochmethode

Die Messungen wurden am *Karlsruher Institut für Technologie* am *Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffkunde (IAM-WK)* mit einem Gerät aus Eigenfertigung durchgeführt [23]. Die verwendete Druckluftturbine erreicht dabei Drehzahlen von bis zu 300000 Umdrehungen/min. Die Bohrungen wurden mit Titanitrid (TiN) beschichteten Stirnfräsern mit einem Durchmesser von 1.6 mm eingebracht. Die Dehnungsauslösungen an der Oberfläche wurden mit einer Dehnungsmessrosette des Typs *CEA-06-062UM-120* der Firma *Vishay Micro-Measurements Group* (Raleigh, USA) aufgezeichnet. Jeder Dehnungsmessstreifen ist dabei über eine Wheatstone-Brücke mit Temperaturkompensation mit einem Frequenzverstärker des Typs *Picas* von *Peekel Instruments GmbH* (Bochum, Deutschland) gekoppelt. Um die Oberflächenrauheit der Schichten zu kompensieren, wurden die Dehnungsmessrosetten mit dem Zweikomponenten-Epoxidharzkleber *X60* der Firma *Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH* (Darmstadt, Deutschland) aufgeklebt. Durch die hohe Viskosität des Klebstoffs konnte die Oberflächenrauheit ausgeglichen werden. Die Bohrinkremente wurden sukzessive mit einer Schrittweite von 10  $\mu\text{m}$  bis 40  $\mu\text{m}$  eingebracht, wobei die Schrittweite mit zunehmender Bohrtiefe erhöht wurde. Die Bestimmung der Schichtoberfläche erfolgte über die optische Einheit des Bohrlochgeräts. Die Schichtdicke wurde anhand der Messwerte angesetzt. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte über die Differentialmethode.

Generell traten bei der Messung der plasmagespritzten YSZ Schichten Probleme bei der Dehnungsübertragung in der Schicht auf. Die mechanische Belastung durch das Bohren führte zu Rissbildung innerhalb der Schicht. Dies konnte von den Kollegen in Karlsruhe durch die Verwendung einer speziellen Bohrtechnik, bei der die Rotation des Bohrers durch eine konzentrische Bewegung der gesamten Einheit überlagert wird (Orbitalbohren), deutlich verbessert werden. Hierdurch können auch im Zentrum des Bohrlochs hohe Schnittgeschwindigkeiten erreicht werden.

### 3.5.8. Röntgenographische Spannungsanalyse

Die Messungen wurden am *Karlsruher Institut für Technologie* am *Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffkunde (IAM-WK)* mit einem 4-Kreis Diffraktometer mit einer offenen Eulerschen Wiege in  $\psi$ -Konfiguration und  $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Als Primäröffnung kam ein Kollimator mit einem Durchmesser von 2 mm zum Einsatz. Sekundärseitig wurde eine 3 mm Schlitzblende und ein V-Filter zur  $k\beta$ -Unterdrückung benutzt. Für die Auswertung kam die  $\sin^2\psi$ -Methode zum Einsatz. Für die Edelstahl-Substrate wurden die (220) Linien bei einem  $2\theta$ -Winkel von  $128.8^\circ$  für mindestens 15 Verkipfungswinkel zwischen  $-60 \leq \psi \leq 60^\circ$  ausgewertet. Nach einer Hintergrundbereinigung wurden die Interferenzlinien mit einer *Pearson VII*-Funktion angepasst. Für die Berechnung der Spannungen wurden die elastischen Konstanten  $E_{220} = 212,758 \text{ MPa}$  und  $\nu_{220} = 0$  verwendet. Die Spannungstiefenprofile wurden mittels sukzessivem elektrochemischem Lagenabtrag mit dem Elektrolyt *A2* und dem Gerät *Lektropol-5* (beide Firma *Struers GmbH*, Willich, Deutschland) und wiederholter Anwendung der röntgenographischen Spannungsanalyse an der neu generierten Oberfläche erstellt. Die abgetragene Tiefe wurde jeweils mit einer Messuhr mit einer Auflösung von 1  $\mu\text{m}$  bestimmt.

### 3.5.9. Bestimmung des E-Modul der Schicht

Der Elastizitäts-Modul (E-Modul) der Schicht ist eine zentrale mechanische Kenngröße. Er beschreibt die elastische Steifigkeit des Körpers und ist für ein isotropes, d. h. richtungsunabhängiges Material eine skalare Größe.

#### 3.5.9.1. Abschätzung aus der In situ-Krümmungsmessung

Eine erste Abschätzung des E-Moduls der hergestellten Schicht erfolgte aus der Krümmungsänderung während des Abkühlens der Probe nach der Beschichtung. Es wird dabei angenommen, dass diese allein durch die Spannungsentwicklung aufgrund der thermischen Fehldehnung induziert wird. Die Fehldehnung ist nach Abschnitt 2.3.2.3 eine Folge der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Schicht  $\alpha_c$  und Substrat  $\alpha_s$  und der aufgetragenen Temperaturdifferenz zwischen der Beschichtungstemperatur  $T_d$  und Raumtemperatur  $T_0$ . Aus der gemessenen Krümmungsänderung kann die Spannung in der Schicht  $\sigma_{thAt}$  über die *Atkinson*-Gleichung bestimmt werden. Durch Gleichsetzen der beiden Spannungswerte kann bei bekannter Poisson-Zahl der Schicht  $\nu_c$  der E-Modul der Schicht  $E_c$  bestimmt werden:

$$E_c = \sigma_{thAt} \cdot \frac{1-\nu_c}{(\alpha_c-\alpha_s) \cdot (T_d-T_0)} \quad 3-18$$

Für die Berechnungen wurden die in Tabelle 8 dokumentierten Materialkenngrößen verwendet. Die Ausdehnungskoeffizienten wurden für einen Temperaturbereich bis 300 °C ausgewertet.

Tabelle 8: Für die Berechnung des E-Modul verwendeten Materialkenngrößen (\* Messwerte gemäß Tabelle 15)

	YSZ [151]	Edelstahl	Inconel
TAK $\alpha$ [ $10^{-6} \cdot K^{-1}$ ]	11.0	18.0	13.5
E-Modul $E$ [GPa]	---	210	210
Poisson Zahl $\nu$	0.3	0.3	0.3
Dicke $t$ [mm]	$\approx 0.5$ *	1.5	1.6

Der Ansatz erlaubt eine erste Abschätzung des E-Modul der Schicht im Anschluss an den Beschichtungsvorgang. Allerdings können einige Faktoren das Ergebnis beeinflussen:

- Plastische Effekte während des Abkühlens (Rissbildung)
- Temperaturgradient innerhalb der Probe (homogene Temperatur angenommen)
- Temperaturabhängigkeit der Materialparameter

#### 3.5.9.2. Ermittlung über 3-Punkt-Biegeversuche

Um eine Überprüfung der über die Krümmungsmessung ermittelten E-Moduln zu ermöglichen, wurde für ausgewählte Spritzparameter das elastische Verhalten über 3-Punkt-Biegeversuche an freistehenden Schichten ermittelt [152]. Dazu wurde das thermomechanische Messgerät *SetSys 16/18 TMA* von *Setaram Instrumentation* (Caluire, Frankreich) verwendet.

Für die Messung wurden Proben auf eine Länge von 15 mm und eine Breite von 4 mm lasergeschnitten und anschließend vom Substrat abgelöst. Die Auflage wurde durch zwei Linienkontakte im Abstand von 12 mm realisiert. Die Aufbringung der Last erfolgte ebenfalls über einen Linienkontakt mittig zwischen den zwei Auflagen. Die Messung wurde an jeder Probe für eine Belastung von 20 g, 40 g, 60 g und 80 g durchgeführt und die lastabhängige Auslenkung wurde aufgezeichnet.

Die Aufbringung der Last erfolgte näherungsweise instantan. Die zeitabhängige Auslenkung der Probe zeigte eine unmittelbare elastische Antwort, gefolgt von einem irreversiblen Kriechen während der Lastzeit. Bei Wegnahme der Last wird der Ausgangswert entsprechend nicht wieder

vollständig erreicht. Um den Einfluss eines Verrutschens der Probe sowie dem eventuellen Auftreten von Kriecheffekten (Abrutschen von Splats) beim Aufbringen der Last zu vermeiden, wurde die elastische Entlastungskurve für die Berechnung des E-Moduls verwendet. Für geringe Auslenkungen gilt die Annahme, dass die Querschnitte rechtwinklig zur Nulllinie auch während der Verformung so verbleiben (Bernoulli-Balken). Damit folgt ein eindimensionaler Spannungszustand der allein von der aufgebrachten Kraft und der Probengeometrie abhängt. Zur Berechnung des E-Moduls wurde folgende Formel verwendet:

$$E_c = \frac{F \cdot L^3}{4 \cdot b \cdot t_c^3 \cdot \delta_e} \quad 3-19$$

Hierbei ist  $F$  die aufgebrachte Kraft,  $\delta_e$  die Änderung der Durchbiegung bei der Entlastung,  $L$  der Abstand der Auflagepunkte,  $t_c$  die Dicke der Probe und  $b$  die Breite.



#### 4. Numerische Methoden

Die thermo-mechanischen Berechnungen basieren auf der *Finite Elemente Methode (FEM)*. Dabei handelt es sich um eine numerische Methode zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen, bei der die geometrische Gesamtproblemstellung in viele Teilkörper einfacher Geometrie unterteilt wird. Man spricht hierbei von der Unterteilung in endliche ( $\rightarrow$  finite) Elemente in ein die Bauteilgeometrie diskretisierendes Netz. Die einzelnen Elemente sind durch ihre Eck- bzw. Seitenpunkte (Knoten) gekennzeichnet und schließen kontinuierlich an die benachbarten Elemente an. Grundsätzlich gilt, dass eine feinere Unterteilung in finite Elemente die Genauigkeit der numerischen Lösung erhöht. Dies geht jedoch mit einer Steigerung des Rechenaufwandes einher, sodass hier in der Regel ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und Aufwand gefunden werden muss. Im Idealfall kann eine ausreichend feine Vernetzung gefunden werden, sodass das Ergebnis unabhängig von der Vernetzung selbst wird und eine weitere Verfeinerung keinen Genauigkeitsgewinn bringt. Die Formulierung des physikalischen Problems wird über die Vorgabe von Randwerten realisiert. In einer thermischen Analyse werden diese in Form von Temperaturen oder Wärmestromdichten vorgegeben, in einer strukturmechanischen Analyse in Form von Dehnungen oder Kräften. Die thermischen Dehnungen, die sich aus den in der thermischen Analyse bestimmten Temperaturverteilungen ergeben, können somit als Eingangsgröße für die strukturmechanische Analyse genutzt werden. Für eine realitätsnahe Lösung der Probleme werden die entsprechenden Materialparameter in die Berechnung implementiert [153]. Für die strukturmechanischen Berechnungen wurde das Software Paket *ANSYS Workbench V 17.0* der Firma *ANSYS Inc.* (Canonsburg, Pennsylvania, USA) verwendet. Dies erlaubt die direkte Kopplung thermischer und strukturmechanischer FE Simulationen.

Für die strömungsmechanischen Berechnungen wurde das Programm *ANSYS Fluent V 17.0* verwendet. Es handelt sich hierbei um ein Programm zur numerischen Strömungsmechanik (*Computational Fluid Dynamics – CFD*). CFD ist ein Verfahren zur approximativen Lösung strömungsmechanischer Probleme durch numerische Methoden. Im gegebenen Fall wird das strömungsmechanische Problem über die *Navier-Stokes-Gleichungen* beschrieben, welche auf der Massenerhaltung, der Energieerhaltung und der Impulserhaltung basieren. Die Diskretisierung zur Lösung wurde durch die Finite Volumen Methode (*Finite Volume Method – FVM*) realisiert. Das Lösungsverfahren ähnelt der FEM, bietet jedoch für strömungsmechanische Berechnungen Vorteile hinsichtlich der Stabilität.

Die für die Berechnungen verwendeten Materialparameter für YSZ sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die weiteren verwendeten Materialeigenschaften sind in Anhang 8 und Anhang 10 dokumentiert.

Tabelle 9: Für die Berechnungen verwendete Materialparameter für YSZ

Schmelztemperatur / °C	[154]	2700							
Schmelzenthalpie / $\frac{J}{kg}$	[154]	707000							
		fest							flüssig
T / °C		20	200	400	600	800	1000	2700	>2700
Therm. Ausdehnungskoeffizient / $\frac{ppm}{K}$	[155]	10.5						11.8	11.8
Wärmeleitfähigkeit / $\frac{W}{m \cdot K}$	[156]	2.3							3
Spez. Wärmekapazität / $\frac{J}{kg \cdot K}$	[157]	604							713
E-Modul/ GPa	[158]	205	190	174	170	168	162	128	10
Poisson-Zahl	[155]	0.3							0.3
Dichte / $\frac{kg}{m^3}$	[157]	5900							
Kriechparameter	[159]	$C_1$	0.00451						0.00451
		$C_2$	1.35						1.35
		$C_3$	50636						2000

Die grau hinterlegten Materialparameter wurden aus den Literaturangaben extrapoliert bzw. für eine stabile Rechnung angesetzt. Die Kriechparameter des flüssigen Materials wurden künstlich angepasst, um eine spannungsfreie Verformung oberhalb der Schmelztemperatur zu ermöglichen.

#### 4.1. Simulation des Aufschmelzens der Partikel im Plasmastrahl

Das Aufschmelzen der Partikel im Plasma ist von entscheidender Bedeutung für die Schichtbildung. Neben der Messung der Partikeltemperatur ist es unerlässlich, das Verhalten der Partikel im Plasmastrahl modellhaft zu beschreiben, um ein umfassendes Verständnis der Verhältnisse zu erhalten. In Anlehnung an die Versuche zu einzelnen Splats wurden die Bedingungen „kalt“, „mittel“ und „heiß“ aus Tabelle 6 verwendet. Den kalten und mittleren Bedingungen liegen grundsätzlich identische Plasmabedingungen zugrunde, die Unterscheidung hinsichtlich des Aufschmelzens der Partikel liegt alleine in der unterschiedlichen Aufenthaltsdauer der Partikel im Plasmastrahl. Den heißen Bedingungen liegen andere Plasmabedingungen zugrunde. Im Folgenden wird zwischen Plasmabedingungen, welche die Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung im Plasma beschreiben, und Spritzbedingungen, welche die für die Beschichtung relevanten Parameter wie Spritzdistanz und Probenkühlung beinhalten, unterschieden.

Für die modellhafte Beschreibung wurden folgende Schritte angewandt:

- CFD-Simulation des Plasmastrahls und ausgewählter Partikeltrajektorien
- Berechnung des Wärmeübergangs zwischen Plasma und Partikel
- FE-Simulation der lokalen Partikeltemperaturentwicklung

Der grundlegende Aufbau der Simulation ist in Abbildung 4-1 skizziert.

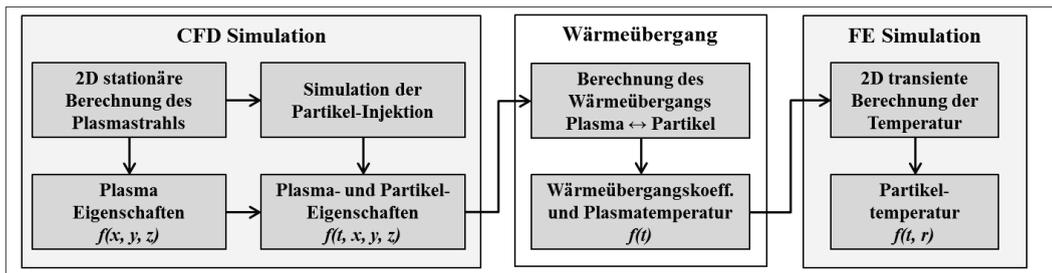


Abbildung 4-1: Schema der Simulation des Aufschmelzens der Partikel

Die Ergebnisse der CFD Simulation wurden verwendet, um die Plasmaeigenschaften entlang der Partikel-Trajektorie zu bestimmen. Auf dieser Grundlage wurde der Wärmeübergang zwischen Plasma und Partikeloberfläche bestimmt. Die ermittelten Größen wurden anschließend als Randbedingungen in die FE Simulation des Partikels implementiert, und so die zeitabhängige lokale Partikeltemperatur berechnet.

##### 4.1.1. CFD Simulation des Plasmastrahls und der Partikeltrajektorien

Zunächst wurde die CFD Simulation des Plasmastrahls erstellt. Zur Begrenzung des Rechenaufwandes wurde die Symmetrie der Berechnungsdomäne um die Spritzachse genutzt. Somit konnte das Problem über eine 2D Rechnung approximiert werden. Abbildung 4-2 zeigt den geometrischen Aufbau des Modells sowie die Vernetzung.

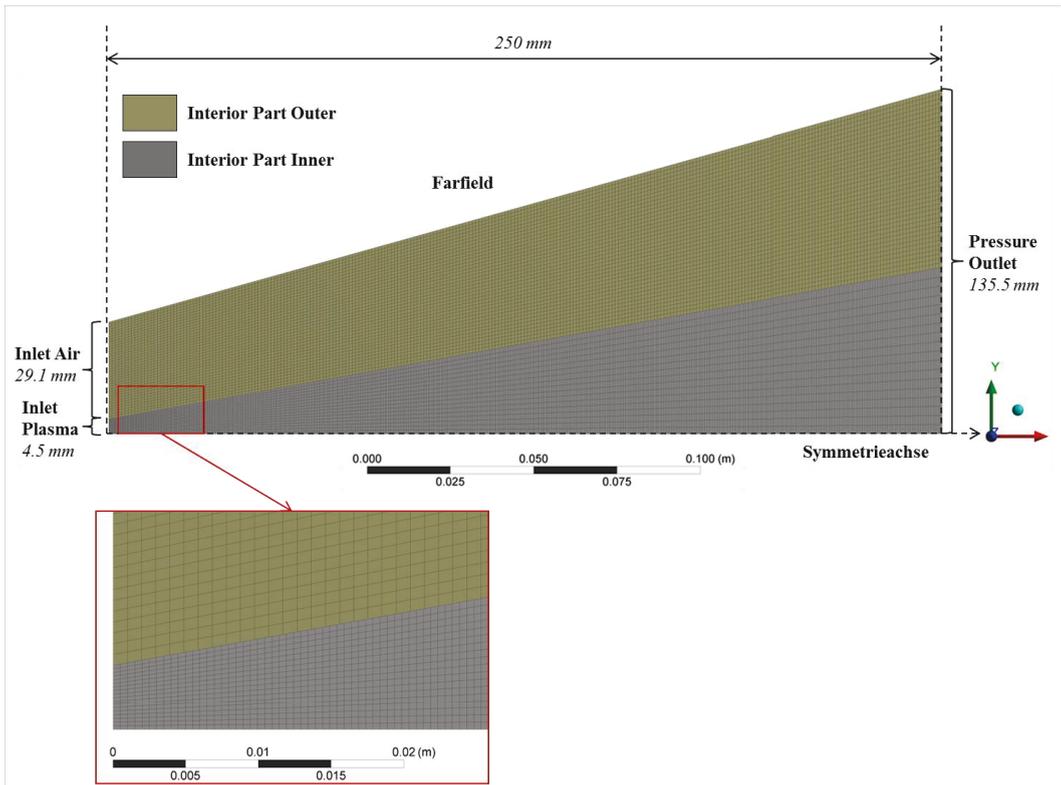


Abbildung 4-2: Darstellung der Vernetzung und der geometrischen Randbedingungen der CFD Simulation des Plasmastrahls

Die geometrischen Randbedingungen folgen den experimentellen Gegebenheiten. Der Durchmesser der verwendeten Düse betrug 9 mm, die Spritzdistanz maximal 250 mm (vgl. Tabelle 3). Es wurde angenommen, dass sich eine stabile Plasmafackel ohne Fluktuationen ausbildet, wodurch der quasi-stationäre Zustand in einer statischen Analyse berechnet werden konnte.

Im Ausgangszustand war der innere Bereich (*Interior Part Inner*) mit dem Plasmagasgemisch gefüllt und der äußere Bereich (*Interior Part Outer*) mit Luft. Die Randbedingungen an den Bereichen „*Inlet Air*“, „*Farfield*“, und „*Pressure Outlet*“ wurden auf eine Temperatur von 300 K und einen Druck von 1 bar fixiert. Als Startdruck wurde im Bereich *Inlet-Plasma* ebenfalls ein Druck von 1 bar vorgegeben. Die Randbedingungen für den Einlass des Plasmagasgemischs (*Plasma Inlet*) wurden an die bekannten Gasflüsse und die Nettoleistung des Brenners angepasst (vgl. Anhang 9).

Die physikalischen Eigenschaften des verwendeten Plasmagases sowie der Luft wurden mit dem Programm *Chemical Equilibrium Analysis* (CEA2) der NASA für das thermodynamische Gleichgewicht unter Berücksichtigung der Ionisation und Dissoziation für ideale Gase berechnet und in die CFD-Software implementiert. Die Berechnung erfolgt dabei auf Grundlage der Minimierung der Gibbs-Energie unter der Annahme eines chemischen Gleichgewichts. Die Ergebnisse sind in Anhang 8 dokumentiert.

Im nächsten Schritt wurde die Injektion einzelner Partikel ohne Rückkopplung der Partikel auf das Plasma simuliert. Einzelne Partikel können auch in dieser 2D Simulation injiziert werden, um einen realen Partikelstrom oder den Einfluss des Trägergases zu bestimmen, müsste jedoch eine 3D Simulation aufgesetzt werden. Für die Berechnung der Flugbahn eines in das Plasma injizierten Partikels sind einige Randbedingungen erforderlich:

- Die Injektion erfolgte entsprechend der experimentellen Gegebenheiten jeweils 6 mm in x- und y-Richtung vom Zentrum des Düsenausgangs.
- Die Anfangsgeschwindigkeit der Partikel wurde über den Trägergasstrom von 2 NLPM abgeschätzt. Unter der Annahme eines inkompressiblen Gases und einer Temperatur von 0 °C folgt damit der Volumenstrom. Zusammen mit dem Düsendurchmesser von 1.8 mm kann die mittlere Gasgeschwindigkeit auf etwa  $v_{in} \approx 15 \text{ m/s}$  abgeschätzt werden. Es wird angenommen, dass dies der Anfangsgeschwindigkeit der Partikel in radialer Richtung  $v_{0y}$  entspricht und die Geschwindigkeit in axialer Richtung zum Startzeitpunkt 0 ist ( $v_{0x} = 0$ ).
- Der volumetrische Mittelwert der Partikeldurchmesser  $D(v,0.5)$  beträgt etwa 56  $\mu\text{m}$ , der arithmetische Mittelwert (bezogen auf die Anzahl) dagegen 32  $\mu\text{m}$ . Da die DPV2000 Messungen am arithmetischen Mittelwert ausgerichtet wurden, wurde auch die Simulation für diesen Wert durchgeführt, um die Ergebnisse vergleichen zu können.
- Die Partikel sind sprühetrocknet und können daher Hohlräume im Inneren aufweisen. Dies wurde vernachlässigt. Die Dichte der Partikel entspricht der von dichtem 8wt% YSZ.

Die Partikelinjektionseigenschaften wurden für die Berechnungen konstant gehalten. In der Realität sind diese Eigenschaften durch die gegenseitige Beeinflussung der Partikel mit Sicherheit großen (statistischen) Abweichungen unterworfen. Eine nähere Untersuchung der Partikelinjektionseigenschaften würde interessante Möglichkeiten bieten, eine 3D Simulation des Aufschmelzens zu erweitern. Die Berechnung der Partikeltrajektorien basiert auf den grundlegenden Gleichungen aus Abschnitt 2.1.2.1. Weitere Kräfte wurden nicht berücksichtigt, sollen der Vollständigkeit halber hier dennoch genannt werden:

- Der Einfluss der Gravitationskraft wurde aufgrund der geringen Masse der Partikel vernachlässigt.
- Die Kraft der virtuellen Masse (*Virtual Mass Force* – Kraft die notwendig ist, um das Fluid in der Umgebung des Partikels zu beschleunigen) wurde vernachlässigt, da die Dichte des Fluids sehr viel geringer als die Dichte des Partikels ist.
- Die Druckgradient-Kraft (*Pressure Gradient Force* – Kraft, die auf das Partikel aufgrund großer Druckgradienten im Fluid wirkt) wurde ebenfalls aufgrund der geringen Dichte des Fluids vernachlässigt.
- Die Thermophorese (Kraft, die aus den Temperaturunterschieden in der Partikelumgebung resultiert) kann für Partikel mit einem Durchmesser größer 1  $\mu\text{m}$  generell vernachlässigt werden [9, S. 115].
- Für Partikel mit einem Durchmesser über 1  $\mu\text{m}$  können ebenfalls die *Brown'sche* Kraft aufgrund der *Brown'schen* Molekularbewegung sowie die *Saffman's Lift*-Kraft aufgrund von Scherung vernachlässigt werden.

Eine Anpassung des Widerstandsbeiwerts aufgrund des *Knudsen*-Effekts kann erforderlich sein (siehe nächster Abschnitt). Nach [160] ist der Effekt auf den Widerstandsbeiwert wie folgt mit dem Effekt auf den Wärmeübergang (vgl. Abschnitt 2.1.2.2) verknüpft:

$$\frac{c_d}{c_{dc}} = (f_{kn})^{0.45} \quad 4-1$$

Die Implementierung war jedoch nicht direkt möglich. Eine Umgehung dieses Problems über eine Anpassung der Partikeldichte bzw. der Partikelgröße führt unweigerlich zu einem Einfluss auf die Trägheit des Partikels oder auf eine Rückwirkung auf den Widerstandsbeiwert durch eine Veränderung der *Reynolds*-Zahl. Im Vergleich zum Einfluss auf den Wärmeübergang ist der Effekt hier deutlich geringer und wurde daher vernachlässigt.

### 4.1.2. Berechnung des Wärmeübergangs zwischen Plasma und Partikel

Die aus den berechneten Partikel-Flugbahnen ermittelten Plasma-Eigenschaften in der direkten Umgebung des Partikels wurden verwendet, um den Wärmeübergang zwischen Plasma und Partikel basierend auf den grundlegenden Gleichungen in Abschnitt 2.1.2.2 zu berechnen. Die Oberflächentemperatur des Partikels muss dabei bekannt sein, um die Grenzflächentemperatur und damit den korrekten Wärmeübergang bestimmen zu können. Die Entkopplung von der Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten und der Partikeltemperatur erfordert daher ein iteratives Vorgehen. Hier wurde als Startwert eine konstante Partikeloberflächentemperatur von 3000 °C angesetzt. In fünf Iterationsschritten wurde dann die Näherungslösung berechnet. Die relative Änderung der Partikeloberflächentemperatur im letzten Iterationsschritt lag in allen Fällen bei unter 2 %.

### 4.1.3. FE Simulation der lokalen Partikeltemperaturentwicklung

Der Wärmeübergangskoeffizient während der Flugzeit kann leicht Werte von mehreren 10.000 bis über 100.000 W/m<sup>2</sup>K annehmen (vgl. Abbildung 6-6, S. 103). Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit des Partikels ist die *Biot*-Zahl damit sehr groß. Um die Temperaturverteilung innerhalb des Partikels zu bestimmen, wurden daher FE Simulationen durchgeführt. Dazu wurden die aus der CFD-Simulation gewonnenen und in den Wärmeübergangskoeffizienten transponierten Werte als Randbedingungen in eine zweidimensionale transient-thermische FE Simulation implementiert. Hierbei konnte wiederum die Rotationssymmetrie der Geometrie benutzt werden, um den Rechenaufwand zu begrenzen. Die verwendeten Partikelgrößen wurden an die der Partikeltrajektorienberechnung angepasst. Die Randbedingungen und die Vernetzung sind in Abbildung 4-3 dargestellt.

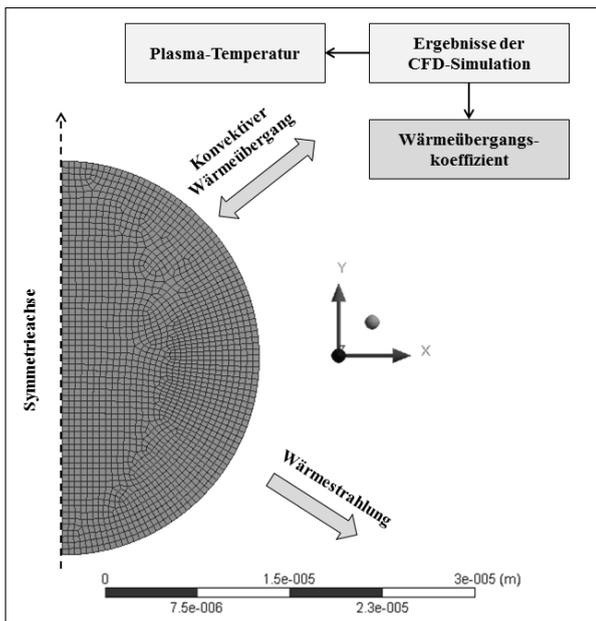


Abbildung 4-3: Vernetzung und Randbedingungen zur Simulation der Temperaturentwicklung in einem einzelnen YSZ Partikel (im Beispiel mit einem Durchmesser von 32  $\mu\text{m}$ )

Im allgemeinen Fall wurde nur der konvektive Wärmeübergang zwischen Plasma und Partikel betrachtet. Die Elementgröße wurde dafür auf 0,5  $\mu\text{m}$  gesetzt.

Um die Effekte der Kühlung des Partikels durch Wärmestrahlung zu berücksichtigen, wurde die Vernetzung auf 0,025  $\mu\text{m}$  verfeinert. Das Plasmagas wird als optisch dünn angesehen und folglich wurde die Wärmestrahlung zwischen Partikeloberflächentemperatur und Umgebungstemperatur in ausreichender Entfernung (Raumtemperatur) betrachtet [161].

Die Schmelzenthalpie wurde in die Materialrandbedingungen implementiert, um die zum Aufschmelzen des Partikels benötigte Energie möglichst realitätsnah abbilden zu können. Die Ent-

halpie eines Systems mit Phasenwechsel kann nach [157] für eine beliebige Temperatur über folgenden Gleichungen bestimmt werden:

$$h_s = \int_{T_m}^T c_{ps} \cdot \rho_s dT \text{ für } T < T_m \quad 4-2$$

$$h_l = \int_{T_m}^T c_{pl} \cdot \rho_l dT + h_f \text{ für } T > T_m \quad 4-3$$

Dabei bezeichnet  $h_s$  die Enthalpie des Systems im festen Zustand,  $h_l$  die Enthalpie des Systems im flüssigen Zustand,  $T_m$  die Schmelztemperatur des Materials,  $c_{ps}$  die spezifische Wärmekapazität im festen Zustand,  $c_{pl}$  die spezifische Wärmekapazität im flüssigen Zustand,  $\rho_s$  die Dichte des Materials im festen Zustand,  $\rho_l$  die Dichte des Materials im flüssigen Zustand und  $h_f$  die Schmelzenthalpie des Materials. Zur Durchführung der Berechnung wurde eine Referenztemperatur gewählt, bei der die Enthalpie des Systems gerade Null ist. Im vorliegenden Fall wurde hierfür die Raumtemperatur verwendet. Die Schmelzenthalpie wird in einem Temperaturbereich (Schmelzbereich) von 25 K aufgebracht um eine stabilere Rechnung zu gewährleisten.

#### 4.2. Simulation der Temperatur- und Spannungsentwicklung in einem idealen Splat

Die Temperaturentwicklung sowie die Entwicklung der Abschreckspannung wurde über eine zwei-dimensionale, transient-thermische bzw. transient-mechanische FE Simulation betrachtet, um die thermo-mechanischen Mechanismen während des Abschreckens eines einzelnen Splats besser verstehen zu können.

Die Ausbreitung des Splats wurde vernachlässigt, da die benötigte Zeit im Vergleich zur Zeit für das Abschrecken des Splats auf Beschichtungstemperatur sehr kurz ist [157, 162, 163]. Ausgangspunkt der Berechnung ist somit ein vollständig ausgebreitetes Splat im schmelz-flüssigen Zustand. Der Wärmeübergang durch Wärmestrahlung wurde ebenfalls vernachlässigt [157]. Auf Basis der Ergebnisse der Versuche in Abschnitt 5.2 wurden die Abmessungen eines einzelnen Splats mit einer Dicke von 1,2  $\mu\text{m}$  und einem Durchmesser von 100  $\mu\text{m}$  simuliert. Zur Verkürzung der Berechnungszeit wird die Rotationssymmetrie des Splats und des sich ausbildenden Spannungszustandes (vgl. Abschnitt 2.3.2) ausgenutzt. Eine 0,2  $\mu\text{m}$  dicke Kontaktschicht wurde für die Simulation des thermischen Kontaktwiderstands verwendet. Zum Startzeitpunkt wurde eine homogene Temperaturverteilung in Splat und Substrat sowie eine ideale Anhaftung des Splats auf dem Substrat angenommen.

Abbildung 4-4 zeigt den schematischen Aufbau des FE-Modells, wobei die Dicke des Splats und der Kontaktschicht hier zur Veranschaulichung stark vergrößert dargestellt sind.

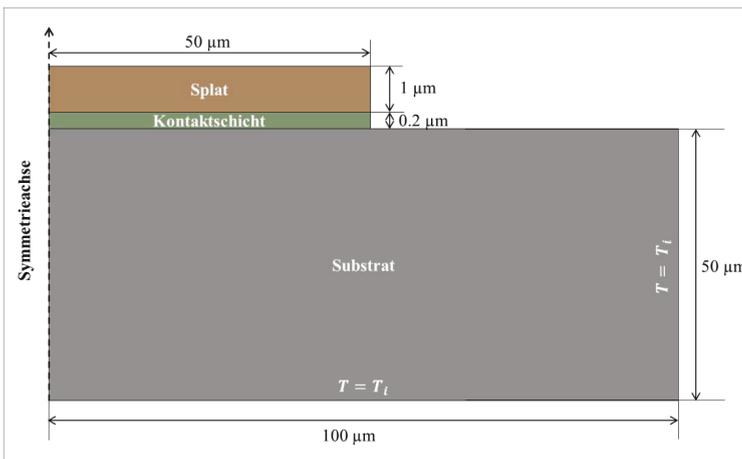


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung des rotationssymmetrischen FE Modells eines einzelnen Splats

Die Ergebnisse wurden vornehmlich an drei repräsentativen Knoten innerhalb des Splats und an zwei Knoten in unmittelbarer Nähe zur Substratoberfläche ausgewertet. Abbildung 4-5 zeigt die Position der beschriebenen Knoten und einen Ausschnitt der Vernetzung der Geometrie.

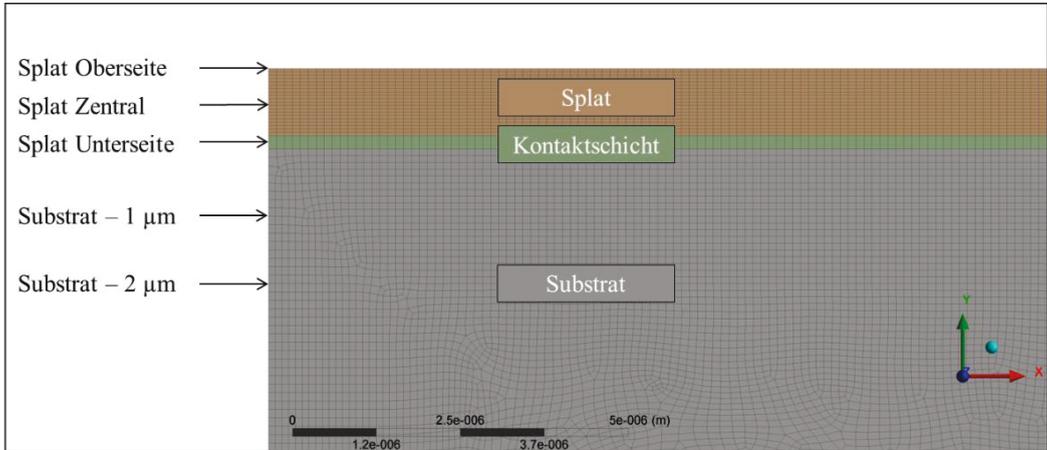


Abbildung 4-5: Ausschnitt des FE Modells eines einzelnen Splats zur Veranschaulichung der Vernetzung der Geometrie sowie der für die Auswertung relevanten Knoten

Zur Begrenzung des Rechenaufwandes wurde das Substrat mit einer Elementgröße von 1 µm vernetzt. Die relevanten Ergebnisse liegen im Bereich des Splats. Hierfür wurde eine Elementgröße von 0.1 µm verwendet. Die Kontaktschicht wurde mit einem Element über der Dicke vernetzt (0.2 µm). Um bei vertretbarem Rechenaufwand die Genauigkeit zu erhöhen, wurde die Vernetzung des Substrats in direkter Nachbarschaft zum Splat verfeinert. Dazu wurde die Elementgröße auf 0.1 µm gesetzt. Auf Grundlage dieser Geometrie wurden zunächst thermische Berechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen dienen im nächsten Schritt als Eingangsgröße für die Berechnung der auftretenden Dehnungen und der daraus resultierenden Spannungen.

#### 4.2.1. Thermische Berechnungen

Die Schmelzenthalpie wurde entsprechend Abschnitt 4.1.3 in das Modell implementiert, um eine möglichst realitätsnahe Berechnung zu gewährleisten.

Für das Abkühlverhalten des Splats ist weiterhin die thermische Anbindung relevant, wie in Abschnitt 2.1.3.2 beschrieben wurde. Eine 0,2 µm dünne Kontaktschicht, bestehend aus einem Element über der Dicke wurde verwendet, um diesen Effekt mit in das Modell zu integrieren. Durch das Einstellen der Wärmeleitfähigkeit dieser Schicht – die ansonsten dieselben Materialparameter wie das Splat aufweist – konnte der Einfluss einer nicht-perfekten Anbindung auf den Wärmetransport simuliert werden. Der thermische Kontaktwiderstand (*Thermal Insulance*)  $R_{th}$  wird definiert als der Kehrwert des Wärmeübergangskoeffizienten und ist über folgende Gleichung mit der Wärmeleitfähigkeit des Grenzschichtmaterials  $\lambda_{Grenzschicht}$  verknüpft:

$$R_{th} = \frac{t_{Grenzschicht}}{\lambda_{Grenzschicht}} \quad 4-4$$

Dabei bezeichnet  $t_{Grenzschicht}$  die Dicke der Grenzschicht. In [49] und [43] wurden für YSZ auf Stahlsubstraten Werte für den thermischen Kontaktwiderstand ermittelt, in dem dieser in einer Modellrechnung den Messwerten des Abkühlverhaltens angepasst wurde. Für Splats auf heißem Substrat (300 °C) wird dabei ein Wertebereich von  $10^{-7}$  bis  $10^{-8} \text{ K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  angegeben. Dies entspricht damit nach [164] weitgehend einer idealen Abkühlung. Auf den kalten Substraten (100 °C) werden Werte von  $10^{-6}$  bis  $10^{-5} \text{ K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  angegeben. Der Kontakt zwischen Splat und Substrat ist hier deutlich schlechter. Nimmt man jeweils die Randwerte aus den angegebenen Bereichen

sowie die Dicke der Grenzschicht von 0.2  $\mu\text{m}$ , ergeben sich die in Tabelle 10 dargestellten Extremwerte für die Wärmeleitfähigkeit der Grenzschicht in Abhängigkeit des Substrats:

Tabelle 10: Wärmeleitfähigkeiten der Kontaktschicht für verschiedene Substrattemperaturen

Substrattemperatur / °C	Thermischer Kontaktwiderstand / $\frac{\text{K}\cdot\text{m}^2}{\text{W}}$	Therm. Leitfähigkeit der Kontaktschicht / $\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$
100	$1 \cdot 10^{-6}$	0.02
300	$1 \cdot 10^{-8}$	20

Für die Berechnung wurde vereinfachend angenommen, dass der thermische Kontaktwiderstand während des Abkühlens des Splats zeitlich und örtlich konstant ist. In der Realität wird es hier vermutlich vor allem zu örtlichen Unterschieden kommen, zum Beispiel bedingt durch eine bessere Anbindung in der Mitte des Splats, da hier der zur Verfügung stehende Druck zur Verdrängung der Adsorbate größer ist.

#### 4.2.2. Mechanische Berechnungen

Das aus den thermischen Berechnungen gewonnene zeitabhängige Temperaturfeld wurde als Eingangsgröße für die Berechnung der resultierenden Dehnungs- und Spannungsfelder herangezogen. Dazu wurde für jeden Zeitpunkt der mechanischen Berechnung das korrespondierende Temperaturfeld eingelesen und die resultierenden Dehnungsänderungen berechnet.

Bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur muss eine spannungsfreie Verformbarkeit des Splat-Materials gewährleistet werden, um den schmelzflüssigen Zustand des Materials zu simulieren. Dies wurde durch eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie für das Kriechen realisiert (vgl. Tabelle 9). Während der weiteren Abkühlung auf Beschichtungstemperatur werden die Literaturwerte für das *Norton*-Kriechen verwendet (vgl. hierzu Tabelle 9).

Im Allgemeinen wurde – abgesehen von den Kriecheffekten – eine rein elastische Berechnung der Spannungsentwicklung nach der Verfestigung des Splats durchgeführt. Für die weiteren Spannungs-Relaxations-Faktoren nach Abschnitt 2.3.2.2 gilt:

- Der Einfluss des Grenzflächenableitens wurde für die Berechnung vernachlässigt, da eine Abschätzung dieses Effekts kaum möglich ist. Ist der Einfluss bekannt, kann dieser beispielsweise durch eine Herabsetzung der Schmelztemperatur simuliert werden, wie beispielsweise in [165].
- Die Auswirkung der Mikrorissbildung kann über ein ideal elastisch-plastisches Materialverhalten nachempfunden werden. Bei Überschreiten der Festigkeit des Materials bzw. dem Überschreiten der kritischen Spannung zur Rissbildung wird dabei eine rein plastische Verformung angenommen. Die Höhe dieser plastischen Verformung erlaubt Rückschlüsse auf die Mikrorissbildung, wie in [106] gezeigt wurde.

#### 4.2.3. Einfluss des Kriechens während der Abschreckung

Die Berechnung der Kriechdehnung erfolgt an einem einfachen 1D Modell. Grundlage ist das *Nortonsche Kriechgesetz* (vgl. Abschnitt 2.3.2.2). Demnach hängt die Kriechrate von der Viskosität des Materials, der anliegenden Spannung sowie der Temperatur ab. Für die Berechnung wird der Temperaturverlauf innerhalb des Splat vereinfachend als homogen linear fallend angenommen. Die Temperatur fällt dabei innerhalb von 10  $\mu\text{s}$  von der Schmelztemperatur auf die Beschichtungstemperatur. Die Annahme für den Temperaturverlauf stellt eine grobe Vereinfachung der realen Verhältnisse dar, die Gesamtzeit für die Abkühlung des Splats auf die Beschichtungstemperatur deckt sich jedoch mit den mittels FE Berechnungen bestimmten Werten (vgl. Abbildung 6-14).

Die Gesamtzeit wird zur Berechnung in  $n = 1000$  Zeitschritte von jeweils  $10^{-2}$   $\mu\text{s}$  unterteilt. Für jeden Zeitschritt lässt sich dann die Temperaturdifferenz bestimmen:

$$\Delta T_n = T(t_n) - T(t_{n-1}) \quad 4-5$$

Über den thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_C$  wird die sich ergebende thermische Dehnung  $\varepsilon_{n,th}$  des Splats für den Zeitschritt  $n$  bestimmt.

$$\varepsilon_{n,th} = \alpha_C \cdot \Delta T_n \quad 4-6$$

Aus der thermischen Dehnung im Zeitschritt  $n$  sowie der verbliebenen elastischen Dehnung aus den vorangegangenen Zeitschritten wird eine theoretische Spannung  $\sigma_{n,q0}$  berechnet, welche als Einganggröße zur Bestimmung der Kriechdehnung  $\varepsilon_{n,cr}$  verwendet wird.

$$\sigma_{n,q0} = \varepsilon_{n,th} \cdot E'_c(T(t_n)) + \left( \sum_{j=1}^{n-1} \varepsilon_{j,el} \right) \cdot E'_c(T(t_n)) \quad 4-7$$

Für die Kriechdehnung gilt in jedem Zeitschritt:

$$\varepsilon_{n,cr} = C_1 \cdot \sigma_{n,q0}^{C_2} \cdot e^{-\frac{C_3}{T(t_n)}} \cdot \Delta t \quad 4-8$$

Für die Berechnung des Kriechverhaltens eines Splats müssen die Materialkennwerte  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_3$  aus der *Norton-Gleichung* bekannt sein. Für ein einzelnes Splat sind dies die Kriechparameter für dichtes YSZ. In [159] wurde unter konstanter isostatischer Druckspannung die Dehnrates für 10wt%-YSZ in Abhängigkeit von der Temperatur und der Höhe der anliegenden Druckspannung gemessen. In [166] durchgeführte Messungen für einkristallines 9,4 mol.% YSZ und 21 mol.% YSZ deuten einen nicht vernachlässigbaren Einfluss des Yttrium-Anteils an. Die Kriechraten sind für 21 mol.% YSZ demnach deutlich höher. Die hier verwendeten Daten für 10 wt% YSZ sollten dennoch eine gute Abschätzung für das real verwendete 8 wt% YSZ liefern. Tendenziell wird der Einfluss des Kriechens mit diesen Parametern eher überschätzt. Mit den Daten können die Kriechparameter bestimmt werden. Dafür wird die gemessene Kriechrate  $\dot{\varepsilon}$  gegen die zugehörige inverse Temperatur  $1/T$  geplottet. Durch eine linear-logarithmische Regression werden die Messpunkte angepasst. Aus dem Achsenabschnitt der Geraden lässt sich die Konstante  $C_1$  bestimmen, die Steigung der Geraden entspricht der Konstanten  $C_3$ . Die Spannungsabhängigkeit der Kriechrate ( $C_2$ ) wird mit 1.35 angegeben.

Aus der Differenz der thermischen Dehnung und der Kriechdehnung folgt die bleibende elastische Dehnung  $\Delta\varepsilon_{n,el}$  im Zeitschritt  $n$ .

$$\Delta\varepsilon_{n,el} = \varepsilon_{n,th} - \varepsilon_{n,cr} \quad 4-9$$

Die resultierende Spannung  $\sigma_{res}(T)$  berechnet sich für jeden Zeitpunkt damit aus dem Produkt der Summe der elastischen Dehnung in jedem Zeitschritt und dem E-Modul der Schicht.

$$\sigma_{res}(T) = E'_c(T) \cdot \sum_{i=1}^n \Delta\varepsilon_{i,el} \quad 4-10$$

Die modellhafte Betrachtung bringt einige Vereinfachungen mit sich. Zum einen können die Spannungen, die als Triebfeder für das Kriechen dienen, ohne Berücksichtigung der Spannungs-Relaxations-Faktoren sehr hoch werden, und zum anderen führt der linear fallende Temperaturverlauf dazu, dass die hohen Temperaturbereiche mit gleicher Geschwindigkeit durchlaufen werden wie die niedrigen Temperaturbereiche. In der Realität sollte der Hochtemperaturbereich schneller durchschritten werden, was auch durch die FE Berechnungen bestätigt wird. Der Einfluss des Kriechens wird mit dem Modell eher über- als unterschätzt.

### 4.3. Simulation der Eigenspannungsentwicklung während der Beschichtung

Um die Entwicklung der Eigenspannung für eine vollständige Schicht zu simulieren, wurden ebenfalls Finite Elemente Berechnungen durchgeführt. Grundsätzlich sind die Randbedingungen ähnlich

derer der Simulation eines einzelnen Splats. Hierfür wurde eine statisch-thermische Analyse mit einer statisch-mechanischen Analyse gekoppelt, um die Temperaturverteilung und die daraus resultierende Spannung berechnen zu können. Die Ergebnisse der thermischen Analyse in den einzelnen Lastschritten wurden als Eingangsgröße für die korrespondierenden Lastschritte der strukturmechanischen Analyse verwendet. Zur Begrenzung des Rechenaufwandes wurde eine rotationssymmetrische Geometrie angenommen.

Das grundlegende Prinzip des FE-Modells folgt dem Modell von *Tsui und Clyne* [22], welches auch zur Berechnung des Eigenspannungstiefenverlaufs aus der Krümmungsmessung verwendet wurde. Beispiele für die Anwendung dieses Modells zur Simulation der Eigenspannungsentwicklung sind in [12, 106, 165, 167-169] zu finden. Es wird hierbei angenommen, dass die Applikation der Schicht lagenweise vonstattengeht. Alle Splats, die während eines Beschichtungsübergangs in großer Zahl und zu unterschiedlichen Zeitpunkten auf das Substrat auftreffen werden durch gleichzeitig auftreffende, das ganze Substrat bedeckende Lagen approximiert. Das Modell wurde verifiziert, indem die unter den oben genannten Annahmen berechneten Werte mit experimentell gemessenen Krümmungswerten verglichen wurden [170-172]. Abbildung 4-6 zeigt schematisch den Aufbau des Modells.

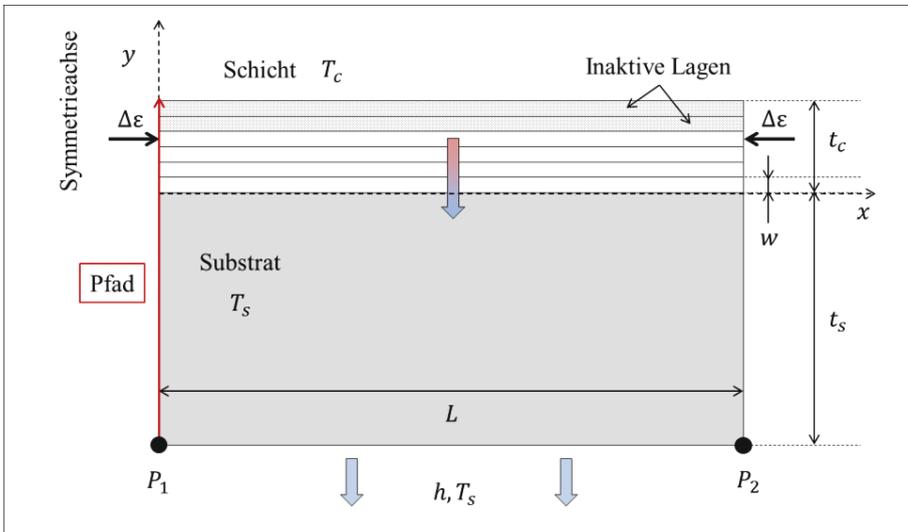


Abbildung 4-6: Schematische Darstellung des Modells zur Berechnung des Eigenspannungstiefenverlaufs

Die Verschiebung des Substrats wurde am Randpunkt  $P_2$  in  $y$ -Richtung und im Punkt  $P_1$  in  $x$ -Richtung fixiert, um eine definierte Lagerung bei gleichzeitig ungehinderter Probenkrümmung zu gewährleisten. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte anhand des Pfades im Zentrum der Probe in Bezug auf die Spannungstiefenverläufe. Die Krümmung der Probe wurde über die Verschiebung des Punktes  $P_1$  ermittelt.

Zum Startzeitpunkt wurde über dem Substrat und der Schicht eine homogene Temperatur  $T_s$  und  $T_c$  definiert. An der Substratunterseite wurde ein konvektiver Wärmeübergang an die Umgebung mit dem Wärmeübergangskoeffizienten  $h$  und einer der Substrattemperatur entsprechenden Referenztemperatur  $T_s$  definiert, um eine konstante Beschichtungstemperatur zu simulieren. Der Rand der Probe wurde als adiabatisch angenommen.

Die Aufbringung der einzelnen Lagen mit der Dicke  $w$  wurde durch die „Birth-and-Death“-Funktion von ANSYS simuliert. Die Steifigkeit der Schichtelemente bzw. als Äquivalent die Wärmeleitfähigkeit für die thermische Analyse wurde im ersten Lastschritt annähernd auf 0 gesetzt. In den folgenden Lastschritten wurde diesen Elementen dann sukzessive mittels der Birth-Funktion die Steifigkeit bzw. Wärmeleitfähigkeit zurückgegeben und so die lagenweise Applikation der Schicht

simuliert. Die Lagen wurden mit einer konstanten Starttemperatur aufgebracht und konnten die Wärme durch Wärmeleitung an das Substrat bzw. die zuvor aktivierten Lagen abgeben.

Im letzten Lastschritt wurde das System aus Schicht und Substrat durch Änderung der Referenztemperatur des konvektiven Wärmeübergangs auf Raumtemperatur abgekühlt.

Für einen Abgleich mit den experimentellen Befunden wurde die Beschichtung mit den heißen Parametern aus Tabelle 6 simuliert. Die verwendeten Materialparameter sind in Tabelle 11 dokumentiert.

*Tabelle 11: Verwendete Materialparameter und geometrische Randbedingungen zur Berechnung der lagenweisen Abscheidung einer YSZ Schicht auf ein Inconel Substrat mit heißen Bedingungen*

		<b>Inconel 718</b>	<b>YSZ Schicht</b>
<b>Materialparameter</b>	<b>E-Modul / <math>GPa</math></b>	210	36.6
	<b>Wärmeleitfähigkeit <math>\frac{W}{m \cdot K}</math></b>	11.1	2.3
	<b>Dichte / <math>\frac{kg}{m^3}</math></b>	7750	5900
	<b>Wärmeausdehnungskoeffizient / <math>\frac{ppm}{K}</math></b>	14.5	10.5
	<b>Referenztemperatur / <math>^{\circ}C</math></b>	$T_s$	$T_c$
<b>Geometrische Randbedingungen</b>	<b>Dicke / <math>mm</math></b>	1.6	0.48
	<b>Länge / <math>mm</math></b>	12.5	12.5
	<b>Elementgröße / <math>\mu m</math></b>	10	50
	<b>Lagendicke <math>w</math> / <math>mm</math></b>		0.08
	<b>Lagenanzahl</b>		6



## 5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. Messung des Partikelstatus im Plasma

#### 5.1.1. Einfluss der Spritzparameter auf den Partikelzustand

Für die in der statistischen Versuchsplanung verwendeten Parametersätze (vgl. Tabelle 6) wurden Messungen der Partikeltemperatur- und Partikelgeschwindigkeitsverteilung beim Auftreffen auf das Substrat durchgeführt. Da die Probenkühlung keinen Einfluss auf den Zustand der Partikel beim Auftreffen auf das Substrat hat (wie in einer Referenzmessung gezeigt werden konnte), bleiben als Einflussfaktoren folglich die Stromstärke  $I$ , der Spritzabstand  $SD$  und die Pulverfördertrate  $FR$ .

Die Ergebnisse der Temperaturmessungen sind in Abbildung 5-1 in Form von Histogrammen dargestellt. Dabei wurden jeweils Parametersätze mit gleicher Stromstärke und gleichem Spritzabstand, aber unterschiedlicher Pulverfördertrate in einem Histogramm zusammengefasst.

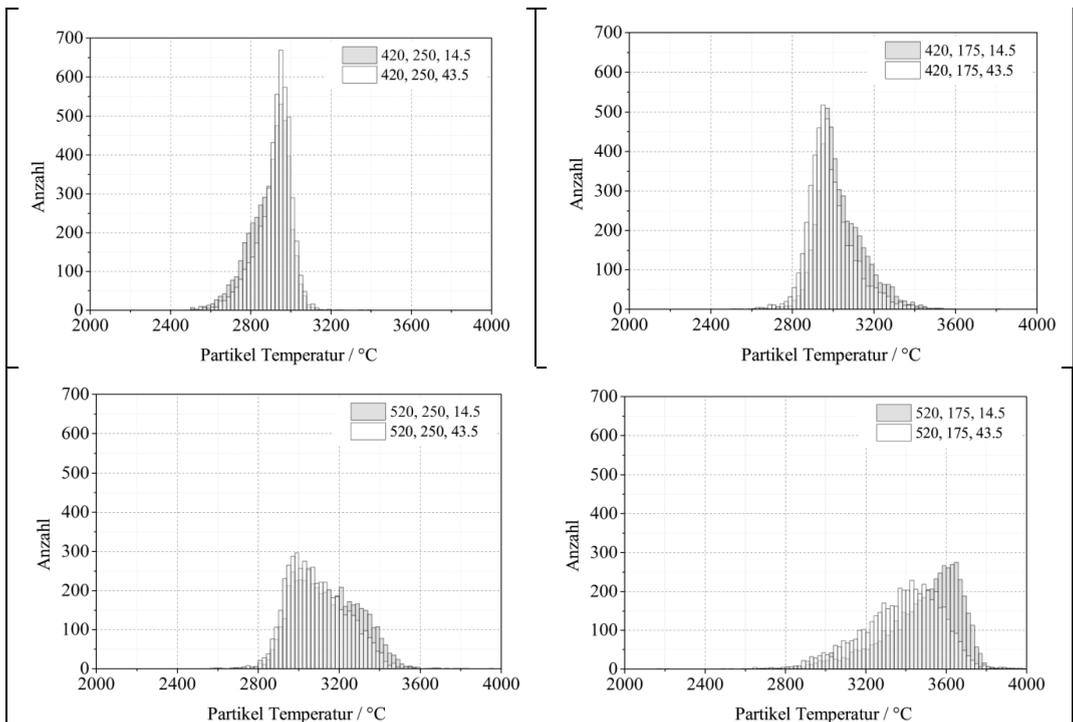


Abbildung 5-1: Mittels DPV2000 ermittelte Temperaturverteilung an der Substratposition für die verschiedenen Parametersätze nach Tabelle 6 (Stromstärke  $I$  / A, Spritzabstand  $SD$  / mm, Pulverfördertrate  $FR$  / g/min). Dargestellt sind jeweils verschiedene Förderraten für identische Stromstärke und Spritzabstand

Die gemessenen Temperaturverteilungen zeigen generell eine Tendenz zu höheren Temperaturen mit steigendem Strom und sinkendem Spritzabstand. Die Pulverfördertrate hat nur bei hoher Stromstärke und kurzem Spritzabstand eine signifikante Auswirkung auf die Temperaturverteilung. Die Verteilung der Partikeltemperaturen ist für die Parametersätze mit geringem Strom recht schmal. Für die Parametersätze mit hoher Stromstärke kann eine Verbreiterung der Verteilung beobachtet werden.

Für die Partikelgeschwindigkeitsverteilungen in Abbildung 5-2 gelten hinsichtlich des Einflusses der Prozessparameter generell die gleichen Beobachtungen wie für die zuvor betrachteten Verteilungen der Partikeltemperatur, wobei die Verbreiterung der Verteilungen bei hohen Stromstärken hier weniger ausgeprägt erscheint.

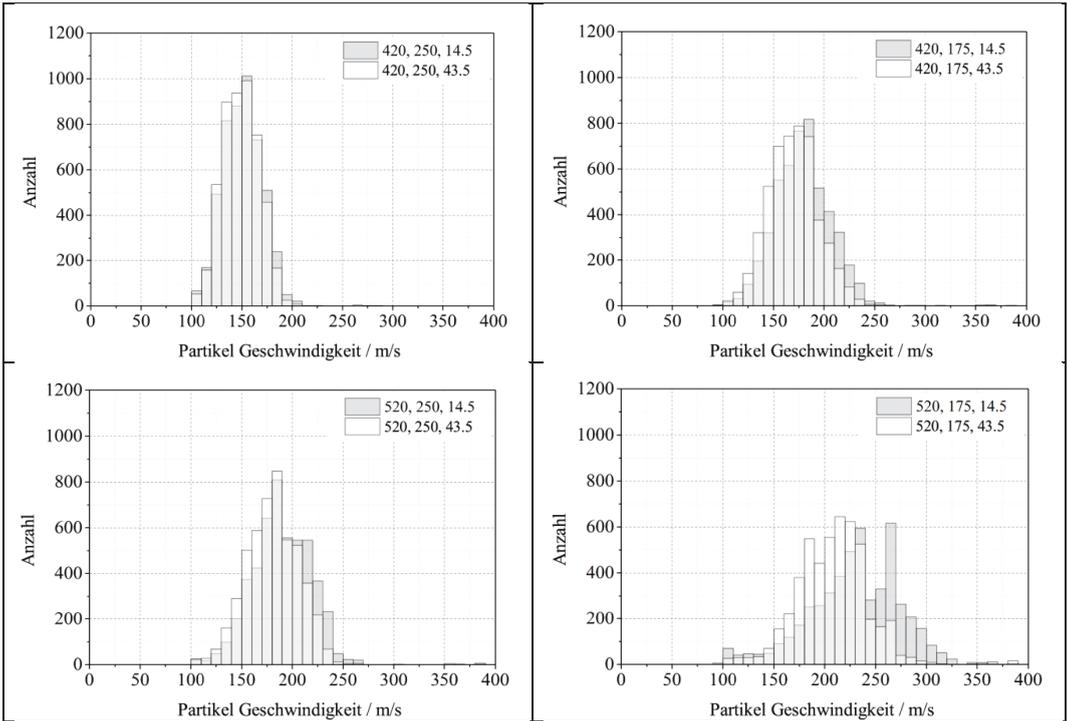


Abbildung 5-2: Ergebnisse der DPV200 Messungen der Partikelgeschwindigkeit an der Substratposition für die verschiedenen Parametersätze nach Tabelle 6 (Stromstärke I / A, Spritzabstand SD / mm, Pulverfördertrate FR / g/min). Dargestellt sind jeweils verschiedene Förderraten für identische Stromstärke und Spritzabstand

Die mittleren Partikeltemperaturen und Partikelgeschwindigkeiten für die verschiedenen Parametersätze nach Tabelle 6 wurden für die Auswertung der multiplen linearen Regression (vgl. Abschnitt 3.5.2) verwendet. Die in Abbildung 5-3 eingetragenen Fehlerbalken sind dabei ein Maß für die Breite der Verteilungen.

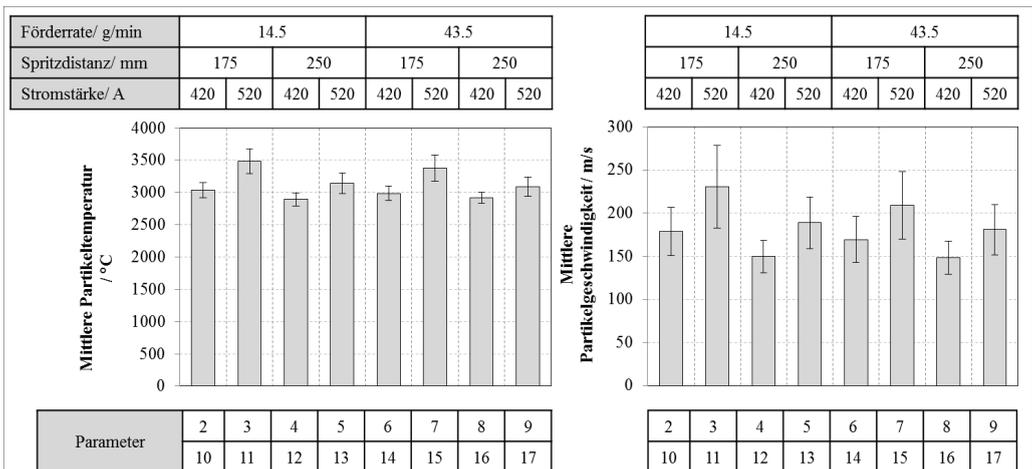


Abbildung 5-3: Aus den DPV2000 Messungen bestimmte mittlere Partikeltemperatur und Partikelgeschwindigkeit und deren Zuordnung zu den Parametern aus Tabelle 6

Die entsprechenden Regressionsparameter nach Formel 3-5 für die einzelnen Spritzparameter und deren Wechselwirkungen sind in Tabelle 12 dokumentiert. Zusätzlich sind die relativen Änderungen für die einzelnen Spritzparameter bezogen auf den Mittelwert  $b_0$  und das Bestimmtheitsmaß der Regression  $R^2$  angegeben.

Tabelle 12: Regressionsparameter für Partikeltemperatur und -geschwindigkeit

	Partikelgeschwindigkeit / m/s		Partikeltemperatur / °C	
		Rel.		Rel.
$b_0$	182.0	Rel.	3115.5	Rel.
$b_I$	20.4	11.2 %	157.6	5.1 %
$b_{SD}$	-14.9	-8.2 %	-105.1	-3.4 %
$b_{FR}$	-4.9	-2.7 %	-22.3	-0.7 %
$b_{ISD}$	-2.5	-1.4 %	-52.2	-0.2 %
$b_{IFR}$	-2.4	-1.3 %	-17.1	-0.1 %
$b_{SDFR}$	2.6	1.4 %	16.8	0.1 %
$R^2$	0.985		0.979	

Den größten Einfluss, sowohl auf die Temperatur als auf die Geschwindigkeit, zeigt die Stromstärke. Es handelt sich hierbei um einen positiven Zusammenhang, d.h. eine Erhöhung des Stroms geht einher mit einer höheren Partikeltemperatur und einer höheren Partikelgeschwindigkeit. Dies kann auf die erhöhte Leistung des Plasma-Generators und den damit verbundenen höheren Plasmatemperaturen zurückgeführt werden, wie in Abschnitt 6.1.1 gezeigt werden wird. Der Spritzabstand dagegen zeigt einen negativen Zusammenhang, eine Erhöhung desselben erhöht die Zeit der Partikel im Plasmastrahl und damit letztlich die Zeit zum Abkühlen bzw. zum Verlangsamen der Partikel (vgl. Abschnitt 6.1.1). Die Förderrate hat einen geringeren Einfluss, wenn auch im Falle eines hohen Stroms und geringer Spritzdistanz nicht unerheblich.

Der negative Zusammenhang der Zweifach-Wechselwirkung von Strom und Spritzdistanz kann wie folgt interpretiert werden: Bei hohen Stromstärken führt eine Erhöhung des Spritzabstandes zu einer Abnahme der mittleren Partikeltemperatur, bei geringen Stromstärken zu einer Erhöhung. Es kann in Abbildung 5-3 beispielsweise für die Parametersätze (3 & 11) und (5 & 13) gesehen werden, dass der Spritzabstand bei hohen Stromstärken tatsächlich einen größeren Einfluss auf die Partikeltemperatur hat als bei geringen Stromstärken (Parametersätze (2 & 10) und (4 & 12)). Dies kann wiederum durch die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Partikel im Bereich der Schmelztemperatur aufgrund der Schmelzenthalpie erklärt werden. Bei ohnehin kalten Bedingungen ist ein großer Teil der Partikel innerhalb des Schmelzbereichs. Ein weiteres Abkühlen durch eine vergrößerte Spritzdistanz führt somit zu einer geringeren Temperaturabsenkung als dies bei hohen Stromstärken der Fall ist, bei denen sich die meisten Partikel weit oberhalb der Schmelztemperatur befinden. Die Vorhersage des Modells, dass sich dieser Einfluss bei geringen Stromstärken gerade umkehrt, kann als Beispiel für die Grenzen desselben gesehen werden.

Für die Partikelgeschwindigkeit gelten grundsätzlich dieselben Zusammenhänge. Der kombinierte Einfluss aus Strom und Spritzabstand ist hierbei aufgrund des fehlenden Äquivalents zur Schmelzenthalpie jedoch deutlich weniger ausgeprägt.

Abschließend muss festgehalten werden, dass eine ausgeprägte lineare Abhängigkeit der Partikelgeschwindigkeit und der Partikeltemperatur besteht (vgl. Abbildung 5-4). Dies ist auf die konstante Plasmagaszusammensetzung zurückzuführen. Eine Erhöhung der Energie wird damit sowohl in eine höhere Temperatur als auch eine höhere Geschwindigkeit des Plasmastrahls und damit der Partikel umgesetzt.

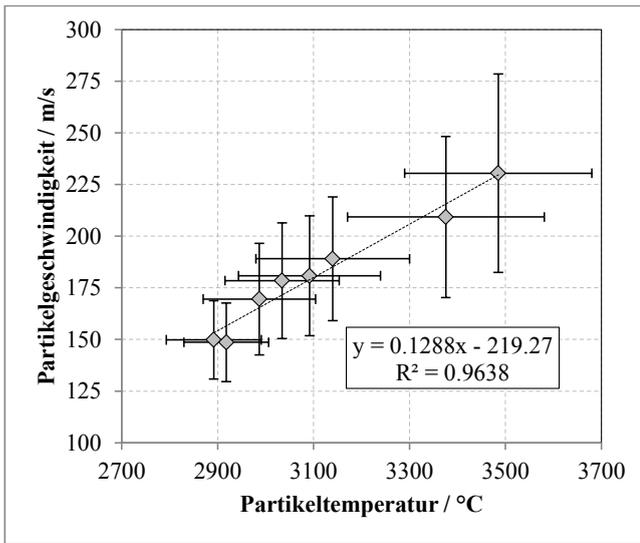


Abbildung 5-4: Abhängigkeit der Partikeltemperatur und der Partikelgeschwindigkeit

Durch diesen Zusammenhang war es nicht möglich, die Einflüsse der Partikeltemperatur und der Partikelgeschwindigkeit isoliert zu betrachten.

### 5.1.2. Bestimmung des Partikelauftschmelzgrades

Eine zentrale Kenngröße für die Ausbreitung und Anbindung der Partikel auf dem Substrat ist deren Aufschmelzgrad zum Zeitpunkt des Auftreffens (vgl. Abschnitt 2.1.3). Auf Grundlage der in Abschnitt 3.3.1 vorgestellten Auswertemethoden wurden die verschiedenen relativen Anteile der Partikelzustände im Plasmastrahl ermittelt.

Die Bestimmung der Schmelztemperatur erfolgte über den *SSMI*-Ansatz (vgl. Abschnitt 3.3.1, S. 35). Für die Parametersätze (3 & 11) und (7 & 15) waren nahezu alle gemessenen Partikeltemperaturen oberhalb der Schmelztemperatur und es konnte folglich kein zur Schmelztemperatur gehörender Peak gefunden werden. Der Mittelwert für die übrigen Parameter wurde auf  $2967.4 \pm 17.5$  °C bestimmt (vgl. Tabelle 13). Hierbei kann eine Abweichung zur Schmelztemperatur von *YSZ*, die in der Literatur mit 2700 °C angegeben wird, festgestellt werden und nach [143] auf einen systematischen, materialabhängigen Messfehler bei der Zwei-Farben Pyrometrie zurückgeführt werden (Annahme eines grauen Strahlers, also einer temperaturunabhängigen Emissivität). Für Vergleiche mit weiteren Ergebnissen ist diese Abweichung zu berücksichtigen. Tabelle 13 gibt einen Überblick über die mittels *SSMI*-Ansatz ermittelten Schmelztemperaturen der Einzelmessungen sowie über die berechneten totalen und effektiven Partikelauftschmelzgrade.

Tabelle 13: Über *SSMI* (Abschnitt 3.3.1) ermittelte Schmelztemperatur und daraus über die verschiedenen Ansätze abgeleiteten Partikelauftschmelzgrade

Parameter	Schmelztemperatur (SSMI)	Totaler Partikelauftschmelzgrad	Effektiver Partikelauftschmelzgrad
2 + 10	2970 °C	96 %	66 %
3 + 11	---	99 %	99 %
4 + 12	2960 °C	50 %	25 %
5 + 13	2999 °C	98 %	85 %
6 + 14	2942 °C	75 %	58 %
7 + 15	---	98 %	98 %
8 + 16	2958 °C	63 %	27 %
9 + 17	2976 °C	95 %	80 %

Eine Gegenüberstellung der verschiedenen Partikelauftschmelzgrade für die verwendeten Spritzbedingungen ist in Abbildung 5-5 dargestellt.

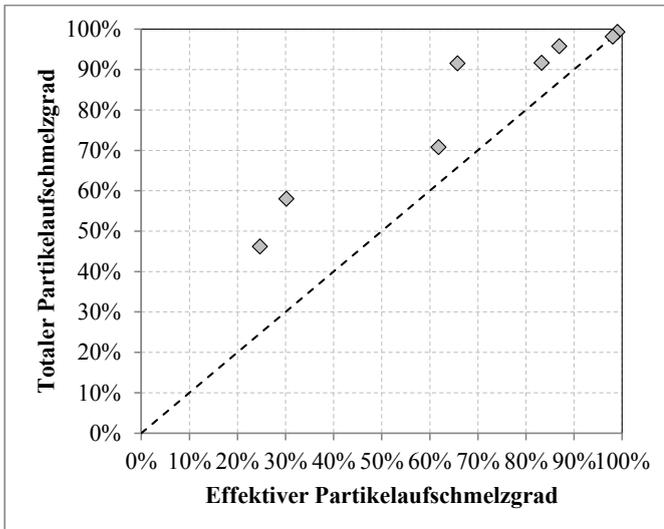


Abbildung 5-5: Gegenüberstellung von totalem und effektivem Partikelauftschmelzgrad für die verschiedenen Spritzbedingungen

Generell gilt, dass der totale Partikelauftschmelzgrad für die verwendeten Spritzbedingungen größer ist als der effektive Partikelauftschmelzgrad. Die Anzahl der Partikel, die sich im teilweise aufgeschmolzenen Zustand befinden, bestimmt den Grad der Abweichung der beiden Kenngrößen.

Der hier vorgestellte Ansatz, die für den Schichtaufbau relevanten Partikel über die Definition eines Schmelzbereichs zu erfassen, erlaubt eine einfache und schnelle Bestimmung der relativen Häufigkeit dieser Partikel. Es bleiben jedoch auch einige Einschränkungen der Vorgehensweise:

- Es wird nur ein kleines Volumen im Zentrum des Plasmastrahls ausgewertet, in dem die höchsten Aufschmelzgrade vorliegen sollten. Das Beschichten der Probe mit Partikeln aus den Randbereichen des Plasmastrahls durch das mäanderförmige Abfahren derselben wird nicht berücksichtigt.
- Die Definition des Schmelzbereichs ist eine Schätzung, basierend auf den Ergebnissen der Simulation des Aufschmelzverhaltens der Partikel in Abschnitt 6.1.3 (S. 104) und Literaturwerten. Die Auswertung hinsichtlich des Zusammenhangs der Aufschmelzgrade mit den Schichteigenschaften wird unter der Annahme durchgeführt, dass alle Partikel innerhalb des definierten Schmelzbereichs zum Schichtaufbau beitragen. Der Grad des Aufschmelzens jedes einzelnen Partikels ist entscheidend für dessen Anbindung und die Definition des Schmelzbereichs nimmt folglich eine entscheidende Rolle ein.

Trotz der genannten Einschränkungen bietet die Einteilung der Partikel auf Grundlage des Schmelzbereichs eine schnelle und einfache Möglichkeit die für den Schichtaufbau relevanten Partikelzustände zu beschreiben.

### 5.1.3. Messungen entlang der Spritzachse für ausgewählte Parameter

Für die Parametersätze 12 („Kalt“), 2 („Mittel“) und 7 („Heiß“) aus Tabelle 6 (S. 41), welche ebenfalls für die Untersuchungen an einzelnen Splats verwendet wurden, wurden Messungen der Partikeltemperatur entlang der Spritzachse durchgeführt. Basierend auf den Temperaturverteilungen wurde die mittlere Partikeltemperatur sowie jeweils der totale und effektive Partikelauftschmelzgrad ermittelt. Aufgrund der sehr hohen Plasmatemperaturen bei kurzen Spritzabständen konnten die Messungen nicht beliebig nahe am Düsenaustritt durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-6 dargestellt.

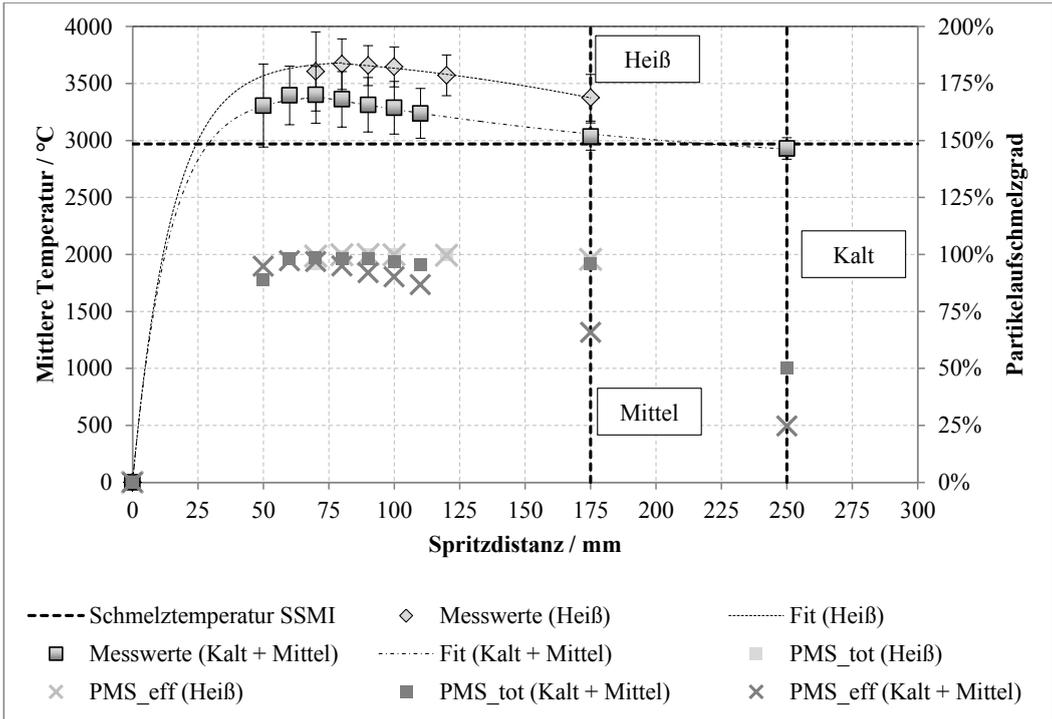


Abbildung 5-6: Mittlere Partikeltemperaturen entlang der Spritzachse für kalte, mittlere und heiße Spritzbedingungen nach Tabelle 6 und die abgeleiteten totalen ( $PMS_{tot}$ ) und effektiven ( $PMS_{eff}$ ) Partikelaufschmelzgrade

Die Messwerte wurden unter der Annahme, dass die Partikel bei der Injektion eine Temperatur von 20 °C haben, analytisch gefittet, um den angenommenen Verlauf der Temperaturentwicklung zu verdeutlichen.

Die Partikel werden für alle Parametersätze innerhalb der ersten 50 mm entlang der Spritzachse rapide aufgeheizt. Nach einer Spritzdistanz von etwa 70 mm für die kalten und mittleren Bedingungen beginnen die Partikel wieder abzukühlen, was für die heißen Bedingungen bei einer Spritzdistanz von etwa 80 mm auftritt (Abbildung 5-6). Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Partikeltemperatur ab diesem Bereich höher ist als die Temperatur des umgebenden Plasmas (vgl. hierzu auch Abbildung 6-2). Der Unterschied zwischen den mittleren und kalten Bedingungen ist in einem höheren Spritzabstand für letztere und einer damit verbundenen längeren Abkühlzeit zu finden. Es fällt auf, dass die mittlere Partikeltemperatur zum Zeitpunkt des Auftreffens auf das Substrat für die kalten Bedingungen leicht unterhalb der Schmelztemperatur liegt, während diese für die mittleren Bedingungen noch leicht oberhalb der Schmelztemperatur liegt. Wie zu erwarten sind die Partikeltemperaturen für die heißen Bedingungen generell höher als für die mittleren und kalten Bedingungen.

Die Partikelaufschmelzgrade in Abbildung 5-6 sind für alle Spritzbedingungen nach einer Spritzdistanz von 50 mm bei etwa 100 %. Je weiter die Partikeltemperaturen die Schmelztemperatur und den damit verbundenen Übergangsbereich überschreiten, desto näher liegen der totale und der effektive Partikelaufschmelzgrad beieinander. Für die kalten und mittleren Bedingungen fällt der effektive Partikelaufschmelzgrad nach einer Spritzdistanz von etwa 70 mm kontinuierlich ab, immer mehr Partikel beginnen hier in den Übergangsbereich zurückzufallen. Der totale Partikelaufschmelzgrad bleibt davon zunächst unbeeinflusst, da die Partikel wiederverfestigenden Partikel zunächst weiterhin zum Schichtaufbau beitragen. Erst nach etwa 175 mm Spritzdistanz, also beim Wechsel von

den mittleren zu den kalten Bedingungen, beginnen die Partikel in einem Maße wiederzuverfestigen, welches keine Adhäsion auf dem Substrat mehr ermöglicht. Konsequenterweise wird damit auch der totale Partikelauftschmelzgrad beeinflusst. Für die heißen Spritzbedingungen sind die Partikeltemperaturen zu allen untersuchten Spritzdistanzen weit oberhalb der Schmelztemperatur und folglich sind die Partikelauftschmelzgrade sämtlich näherungsweise bei 100 % (vgl. Abbildung 5-6).

Anhand der Partikelauftschmelzgrade kann festgehalten werden, dass für die mittleren Spritzbedingungen eine hohe Beschichtungseffizienz (hoher totaler Partikelauftschmelzgrad) bei einer relativ hohen Porosität (geringer effektiver Partikelauftschmelzgrad) erwartet werden kann. Für die kalten Bedingungen wird aufgrund des sinkenden totalen Partikelauftschmelzgrades eine geringere Beschichtungseffizienz erwartet. Aufgrund des weiteren Absinkens des effektiven Partikelauftschmelzgrades im Vergleich zu den mittleren Spritzbedingungen sollte die Porosität weiter steigen. Die Vermutungen werden in der zusammenfassenden Diskussion in Kapitel 7 näher betrachtet (vgl. Abbildung 7-1 und Abbildung 7-2 auf Seite 123 bzw. 124).

Zur Verdeutlichung der Partikelzustandsverteilungen entlang der Spritzachse zeigt Abbildung 5-7 die ermittelten Partikeltemperaturverteilungen exemplarisch für die kalten Spritzbedingungen und die über den *SSMI*-Ansatz ermittelte Schmelztemperatur.

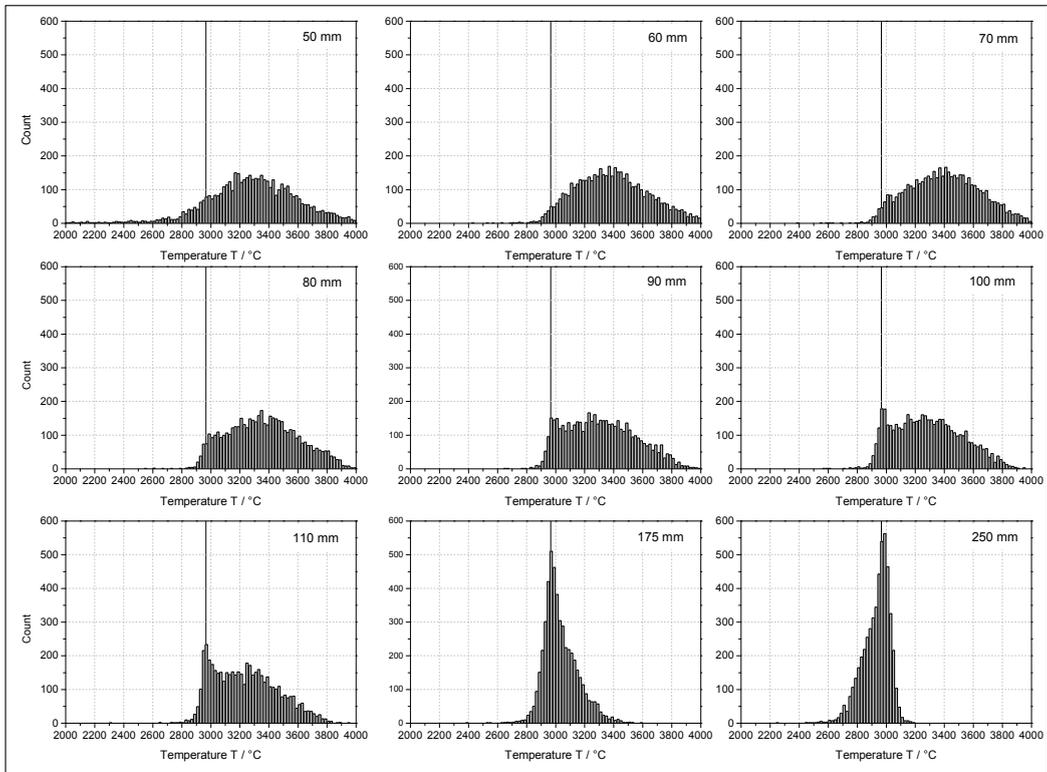


Abbildung 5-7: Ermittelte Partikeltemperaturverteilungen entlang der Spritzachse für die kalten Spritzbedingungen und die ermittelte Schmelztemperatur von 2967 °C

Es ist hier in Übereinstimmung mit Abbildung 5-6 zu sehen, dass die Partikel bereits nach einer Spritzdistanz von 50 mm zum größten Teil Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur aufweisen. Der maximale Auftschmelzgrad konnte nach etwa 60 mm beobachtet werden. Im weiteren Verlauf kühlen die Partikel wieder ab. Dabei ist gut zu sehen, wie sich die Verteilung um die Schmelztemperatur „staut“, was auf die Schmelzenthalpie zurückzuführen ist und für die Bestimmung der Schmelztemperatur ausgenutzt wurde (vgl. hierzu Abschnitt 3.3.1). Die Breite der Temperaturverteilungen kann in Abbildung 5-6 in den Fehlerbalken wiedergefunden werden.

Neben der Temperatur wurde auch die Partikelgeschwindigkeit für die kalten, mittleren und heißen Spritzparameter entlang der Spritzachse gemessen (vgl. Abbildung 5-8).

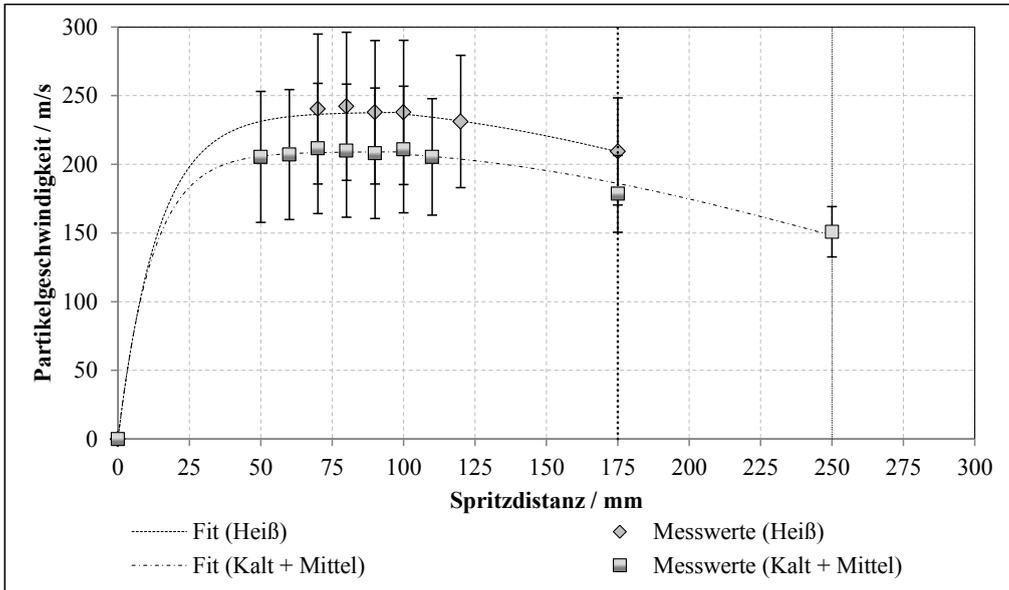


Abbildung 5-8: DPV2000 Partikelgeschwindigkeitsmessungen entlang der Spritzachse für ausgewählte Parameter

Die Messwerte wurden ebenfalls analytisch gefittet um den Verlauf zu veranschaulichen. Hierbei gilt die Annahme, dass die Partikel bei der Injektion eine Geschwindigkeit in Richtung der Spritzachse von 0 aufweisen. Es kann ein den Temperaturprofilen aus Abbildung 5-6 ähnliches Verhalten gesehen werden. Nach einer rapiden Beschleunigung werden die Partikel ab einer Spritzdistanz von etwa 100 mm wieder abgebremst, da die Plasmageschwindigkeit ab dieser Spritzdistanz unter die Partikelgeschwindigkeit fällt (vgl. hierzu auch Abbildung 6-3). Generell sind die Geschwindigkeiten der Partikel für die heißen Bedingungen im Mittel deutlich höher.

#### 5.1.4. Verteilung der Partikelkenngrößen senkrecht zur Spritzachse

Eine der Einschränkungen in Bezug auf die Bestimmung des Partikelauflösungsgrades kann darin gesehen werden, dass die Messung jeweils in einem kleinen Teilbereich im Zentrum des Plasmastrahls durchgeführt wurde und die Randbereiche (sogenannter *Overspray*) nicht berücksichtigt wurden. Eine vollständige Messung der Partikeltemperaturverteilung im gesamten Plasmastrahl ist zwar messtechnisch möglich, jedoch auch sehr aufwändig.

Für die Parametersätze 12 („Kalt“), 2 („Mittel“) und 7 („Heiß“) aus Tabelle 6 wurden Gittermessungen an der virtuellen Substratposition durchgeführt. Hierbei wurde ebenfalls der Einfluss einer drastischen Reduzierung der Förderrate, wie es für die Untersuchungen an einzelnen Splats notwendig war (vgl. Tabelle 4), betrachtet. Dazu wurde ausgehend von den kalten Parametern die Förderrate auf den Wert für die Abscheidung einzelner Splats reduziert.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 5-9 dokumentiert. Die Darstellung wurde auf die zentrale Höhen-Messposition normiert ( $y = 0$ ), es sind jeweils die Mittelwerte aus den drei Tiefen-Messpositionen gezeigt. Negative Werte bezeichnen folglich die Positionen oberhalb des Zentrums, positive Werte die Positionen unterhalb des Zentrums. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Angabe der Fehlerbalken verzichtet, der Bereich der Verteilung entspricht in etwa den zuvor vorgestellten Messungen. Die Partikelstromdichte wurde jeweils auf den Wert am zentralen

Messpunkt normiert, da zwischen den einzelnen Parametersätzen aufgrund der stark unterschiedlichen Pulverförderarten erhebliche Unterschiede bestehen.

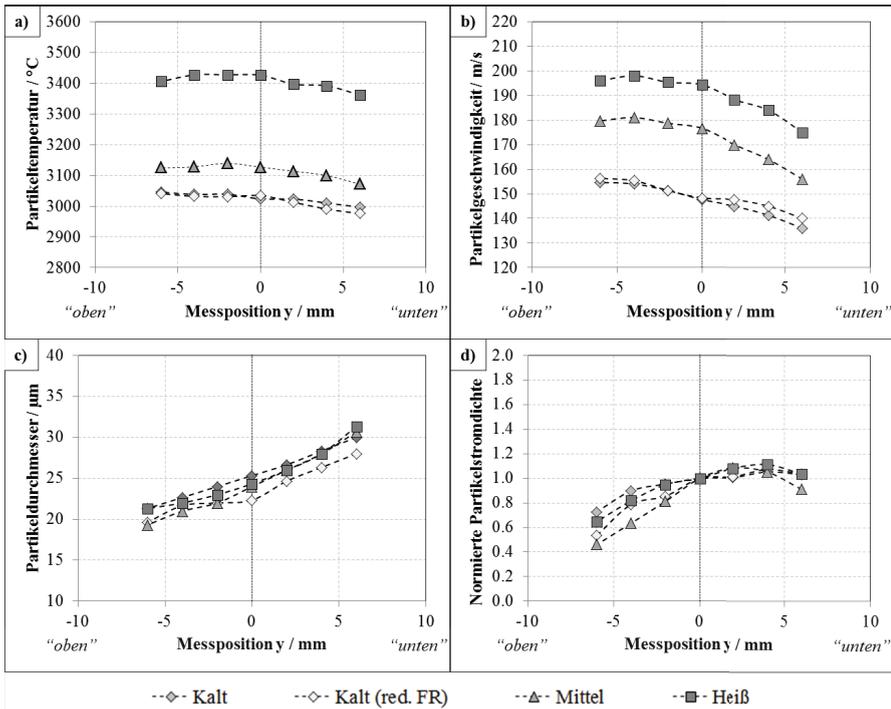


Abbildung 5-9: Messung der Partikelkenngrößen senkrecht zur Spritzachse für kalte, mittlere und heiße Bedingungen gemäß Tabelle 6 sowie für eine Variation der kalten Bedingungen mit einer reduzierten Fördertrate nach Tabelle 4; a) Temperatur; b) Geschwindigkeit; c) Durchmesser; d) Normierte Partikelstromdichte

Zwischen den verschiedenen Parametersätzen konnten deutliche Unterschiede in der Partikeltemperatur (a) und Partikelgeschwindigkeit (b) beobachtet werden. Die Messwerte sind in guter Übereinstimmung mit den zuvor durchgeführten Einzel-Messungen dieser Parametersätze (vgl. Abbildung 5-3). Die ermittelten Partikeldurchmesser sind für alle Parametersätze sehr ähnlich (c) - ein anderes Ergebnis würde bei der Verwendung des gleichen Pulvers auch etwas verwundern. Generell sind die Absolutwerte der Durchmesser kritisch zu sehen, da stark von der Kalibrierung abhängig. Dieser Umstand ist insbesondere für die Berechnung des Aufschmelzens der Partikel entscheidend und wird entsprechend in Abschnitt 6.1.3 näher erläutert. Untereinander sind die Werte jedoch gut vergleichbar. Es kann festgehalten werden, dass die kleineren Partikel eher im oberen Bereich des Plasmastrahls zu finden sind und die größeren im unteren Bereich. Die normierte Partikeldichte zeigt einen ähnlichen Verlauf für die betrachteten Parametersätze (d).

Ein Einfluss der Reduzierung der Fördertrate auf den Partikelzustand kann auf Grundlage dieser Messungen im Rahmen der Messfehler ausgeschlossen werden. Dies gilt zumindest für kalte Bedingungen, für heiße Bedingungen mit hohen Förderraten sind die Verhältnisse etwas anders. Allerdings sind die Partikeltemperaturen hier generell weit oberhalb der Schmelztemperatur, ein Einfluss der Fördertrate auf die Temperaturverteilung sollte geringe Auswirkungen auf den Aufschmelzgrad der Partikel haben.

Im betrachteten Messvolumen sind die Partikeltemperaturen relativ konstant. Es bleibt jedoch auch bei diesen Messungen ein Bereich, der nicht erfasst wird. Messungen der Breite einer einzelnen abgeschiedenen Pulverlinie, ohne das typischerweise mäanderförmige Abfahren der Probe zeigten,

dass in einer Spot-Größe von 15-20 mm Pulver abgeschieden wird. Die Betrachtungen der Partikelauflösungsgrade bleiben somit eine Abschätzung und können lediglich als Anhaltspunkt dienen.

## 5.2. Untersuchungen an einzelnen Splats

Auf den polierten Substraten konnten unzählige verschiedene Formen und Gestalten der einzelnen Splats beobachtet werden. Die Ausbreitung, Anbindung und Abschreckung jedes einzelnen Partikels wird von unzähligen Faktoren beeinflusst und ist somit einzigartig, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben wurde. Generell konnten für die verschiedenen Spritzbedingungen unterschiedliche Splat-Dichten beobachtet werden. Diese sind in Tabelle 14 dokumentiert und den berechneten Beschichtungseffizienzen aus den Versuchen zu vollständigen Schichten (vgl. Tabelle 15, S. 85) gegenübergestellt.

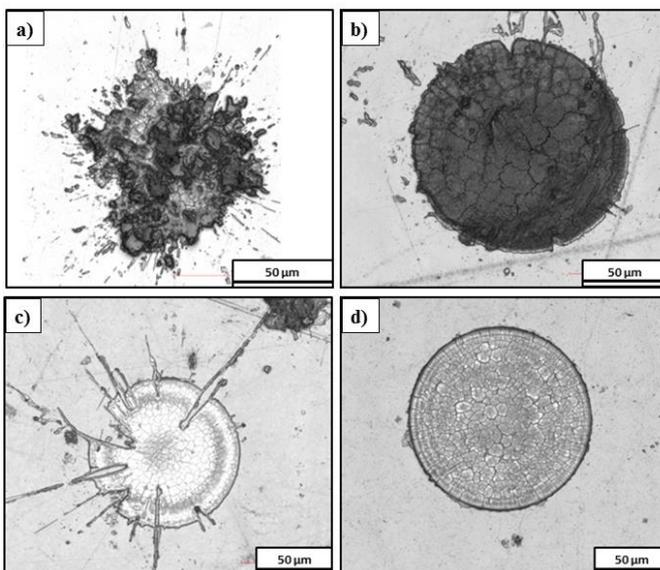
Parameter	Splat-Dichte / $mm^{-2}$	Beschichtungseffizienz
Kalt	2.9	17 %
Mittel	8.4	47 %
Heiß	13.4	55 %

*Tabelle 14: Aus den einzelnen Splat-Versuchen ermittelte Splat-Dichten und die Beschichtungseffizienz aus den Versuchen zu vollständigen Schichten*

Da die Pulverfördertrate ( $\approx 1.5 - 2.5 \frac{g}{min}$ ) und die Robotergeschwindigkeit ( $\approx 6000 \frac{mm}{s}$ ) für die Abscheidung weitestgehend identisch waren, deutet dies auf signifikante Unterschiede in der Anbindung der einzelnen Partikel hin. Tendenziell stimmen die Ergebnisse mit den berechneten Beschichtungseffizienzen aus Tabelle 15) überein, aufgrund der Ungenauigkeiten in der Förderrate ist ein direkter quantitativer Vergleich jedoch nicht möglich.

### 5.2.1. Definition der Splat-Klassen

Die unterschiedlichen Formen und Gestalten der einzelnen Splats wurden für die Durchführung einer systematischen Auswertung in verschiedene Splat-Klassen eingeteilt. In der Literatur finden sich dazu sehr umfassende Unterscheidungen der einzelnen Splat-Formen [173]. Für die vorliegende Arbeit wurden vier grundlegende Splat-Klassen definiert welche benutzt wurden, um die Einflüsse auf die Mikrostruktur der Schicht zu beschreiben. Abbildung 5-10 zeigt für die verwendeten Klassen beispielhafte Splats. Die Aufnahmen wurden mit dem konfokalen Lasermikroskop angefertigt.



*Abbildung 5-10: Für die Auswertung definierte grundlegende Splat-Klassen a) Teilweise aufgeschmolzenes Splat, b) Schwach angebundenes Splat, c) Unregelmäßiges Splat, d) Ideales Splat*

Die typischen Eigenschaften der verschiedenen Klassen, die unter dem optischen Mikroskop untersucht wurden, lassen sich wie folgt beschreiben:

- Die *teilweise aufgeschmolzenen Splats* (Abbildung 5-10 a) zeichnen sich durch eine sehr irreguläre Form aus. Typischerweise sind im Zentrum dunkle Bereiche zu erkennen, welche am Rand von transparenten, rissbehafteten Bereichen umgeben sind. Die relativen Anteile der dunklen und transparenten Bereiche können zwischen einzelnen Splats deutliche Unterschiede aufweisen, wie auch die Durchmesser der einzelnen Splats.
- Die *schwach angebundenen Splats* (Abbildung 5-10 b) zeigen unter dem optischem Mikroskop generell eine dunkle Färbung. Es sind zahlreiche Mikrorisse vorhanden, auch wenn deren Dichte geringer ist als bei den folgenden Klassen. Die Durchmesser der schwach angebundenen Splats sind tendenziell recht groß.
- Die *unregelmäßigen Splats* (Abbildung 5-10 c) sind grundsätzlich transparent und rissbehaftet, wobei die Rissdichte deutlich größer ist als bei den schwach angebundenen Splats. Die Abweichungen von der idealen Scheibenform sind unzählig und reichen von einzelnen Ausreißern über eine allgemeine Verformung des Splats bis hin zu einer sternartigen Form mit zahlreichen unbedeckten Flächen. Die Durchmesser der unregelmäßigen Splats sind ebenfalls recht groß.
- Die *idealen Splats* (Abbildung 5-10 d) zeigen eine nahezu ideale Scheibenform. Sie sind grundsätzlich transparent und weisen eine hohe Rissdichte auf.

In [174] wurde gezeigt, dass YSZ grundsätzlich transparent ist und die Korngrenzen einen geringen Einfluss auf die optischen Eigenschaften von YSZ haben. Für ideale Splats wurde eine sehr feine säulenartige Kristallitstruktur beschrieben (vgl. 2.1.3.3), wodurch die Transparenz dieser Splat-Klasse zu erklären ist. Die dunkle Erscheinung der teilweise aufgeschmolzenen bzw. schwach angebundenen Splats kann durch optische Effekte erklärt werden. Hier liegt eine hohe Anzahl an Streuzentren vor, wodurch das Licht diffus gestreut wird und folglich weniger reflektiertes Licht detektiert werden kann. Die in Abbildung 5-11 dargestellten REM Aufnahmen der Mikrostruktur eines schwach angebundenen Splats und eines idealen Splats verdeutlichen die Unterschiede.

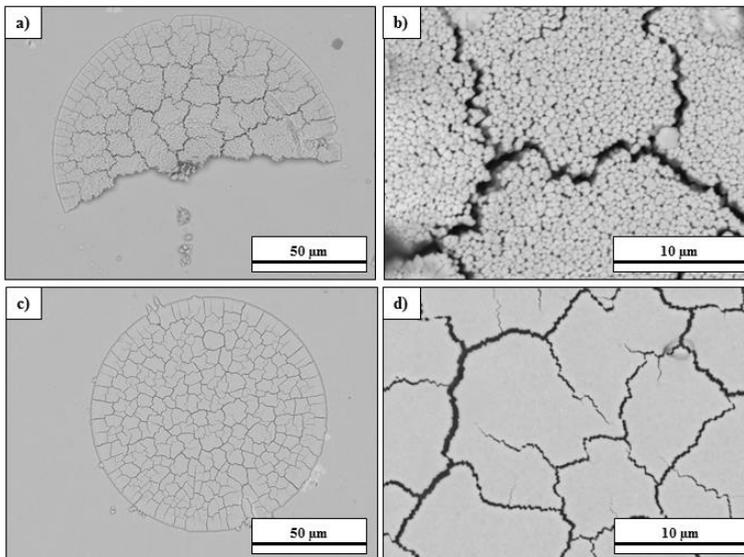


Abbildung 5-11: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur von schwach angebundenem Splat (a, b) und idealem Splat (c, d)

Das schwach angebundene Splat (Abbildung 5-11 a) war teilweise abgelöst und wies innerhalb der durch die Risse gebildeten Fragmente oberflächennah eine sehr feine, säulenartige erscheinende Mik-

rostruktur auf (Abbildung 5-11 b). Dies war typisch für alle Splats dieser Klasse. Es hat den Anschein, als ob die einzelnen Fragmente aus unzähligen kleinen Säulen bestehen, wobei unklar bleibt, ob dieser Effekt nur an der Oberfläche auftritt. Dagegen zeigte das ideale Splat (Abbildung 5-11 c) innerhalb der Fragmente eine sehr homogene Struktur (Abbildung 5-11 d).

### 5.2.2. Ausbreitungsverhalten der Splat-Klassen

Die Ergebnisse der Auswertung der Topographie-Messungen hinsichtlich der Dicke der verschiedenen Splat-Klassen, der Durchmesser der Splats und der entsprechenden Partikel und dem daraus berechneten Ausbreitungs-Verhältnis sind in Abbildung 5-12 dargestellt.

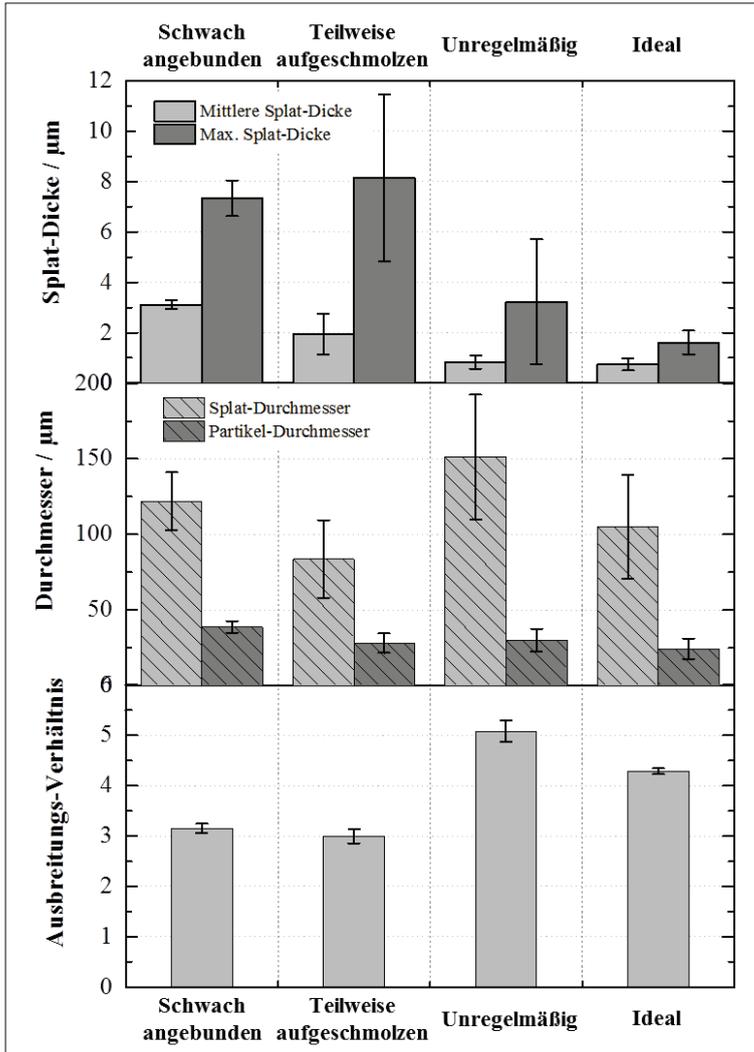


Abbildung 5-12: Auswertung der Topographie-Messungen an einzelnen Splats hinsichtlich der Splat-Höhe (mit Standardabweichung), der Durchmesser von Splat und entsprechendem sphärischen Partikel (mit Standardabweichung) und dem daraus abgeleiteten Ausbreitungs-Verhältnis (mit Standardabweichung des Mittelwerts)

Zwischen den verschiedenen Splat-Klassen konnten teilweise deutliche Unterschiede in den mittleren Splat-Dicken beobachtet werden. Es zeigte sich, dass die schwach angebundenen Splats die größ-

te mittlere Dicke aufweisen. Die teilweise aufgeschmolzenen Splats zeichneten sich durch eine ebenfalls recht große mittlere Dicke aus, die jedoch bereits deutlich geringer war als bei den schwach angebundenen Splats. Hierbei ist insbesondere auf die hohe Standardabweichung hinzuweisen, die auf große Unregelmäßigkeiten in der Dicke dieser Splats deutet. Die unregelmäßigen und idealen Splats zeigten eine sehr ähnliche mittlere Splats Dicke.

In Bezug auf die maximale Splats-Dicke zeigten die schwach angebundenen und die teilweise aufgeschmolzenen Splats sehr ähnliche Mittelwerte, wobei hier bei den teilweise aufgeschmolzenen Splats die hohe Bandbreite wiederum in der Standardabweichung zu sehen ist. Die unregelmäßigen Splats zeigten ebenfalls eine recht große Bandbreite, wobei der Mittelwert deutlich unterhalb der schwach angebundenen und teilweise aufgeschmolzenen Splats lag. Die idealen Splats wiesen ein sehr regelmäßiges Oberflächenprofil auf.

Die ermittelten Splats-Durchmesser (Abbildung 5-12) zeigten deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Splats-Klassen. Die hier angegebenen Mittelwerte variieren aufgrund der großen Bandbreite der Pulvergrößenverteilung. Die Berechnung der äquivalenten Partikeldurchmesser zeigte, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Splats-Klassen vorhanden waren. Es kann jedoch festgehalten werden, dass die schwach angebundenen Splats tendenziell von größeren Partikeln gebildet wurden.

Das Ausbreitungs-Verhältnis (Abbildung 5-12) zeigte einen interessanten Zusammenhang. Die schwach angebundenen und teilweise aufgeschmolzenen Splats auf der einen Seite wiesen ein signifikant geringeres Ausbreitungs-Verhältnis auf als die unregelmäßigen und idealen Splats auf der anderen Seite. Dies deutet auf einen ähnlichen Ursprung von schwach angebundenen und teilweise aufgeschmolzenen Splats hin. Eine modellhafte Bestimmung des Ausbreitungsverhältnis basierend auf [53] ( $C = 1.18$ ) für vollständig aufgeschmolzene Partikel auf Grundlage der Partikelmessungen ergab einen Mittelwert von  $4.54 \pm 0.14$ . Es zeigt sich hier eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten.

Um das verwendete Vorgehen zu überprüfen, wurde die sich aus den Topographie-Messungen ergebende Partikeldurchmesserverteilung mit einer aus den DPV2000 Messungen erhaltenen Partikelgrößenverteilung verglichen (Abbildung 5-13).

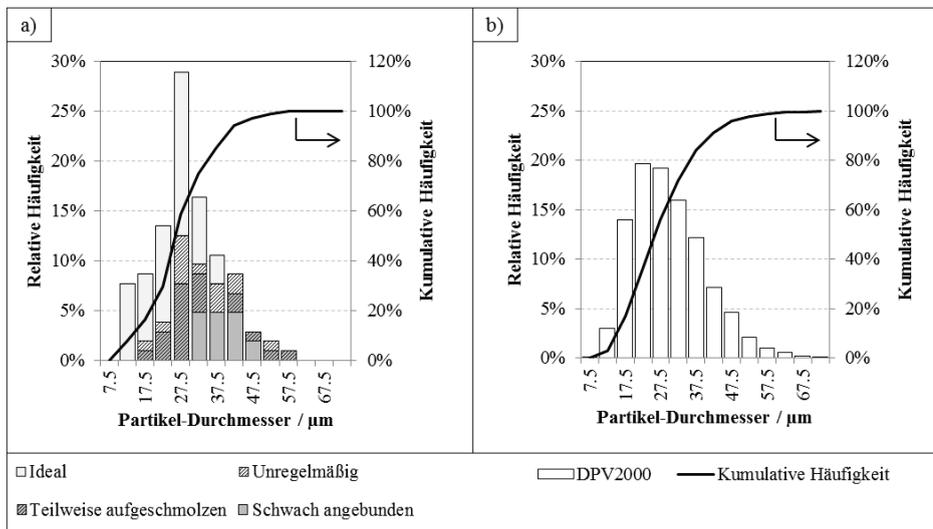


Abbildung 5-13: Vergleich der über die Topographie-Messung ermittelten Partikeldurchmesserverteilung (a) mit den Ergebnissen einer repräsentativen DPV2000-Messung (b)

Die beiden Verteilungsfunktionen sind unter Berücksichtigung der relativ geringen Anzahl an ausgewerteten Splats in guter Übereinstimmung. Zusätzlich konnten die Partikelgrößen den einzelnen Splats-Klassen zugeordnet werden. Die schwach angebundenen Splats werden tendenziell von große-

ren Partikeln gebildet, die idealen Splats tendenziell von kleineren Partikeln. Die unregelmäßigen und teilweise aufgeschmolzenen Splats sind über die gesamte Partikelgrößenbandbreite verteilt.

Abschließend zeigt Abbildung 5-14 mit dem Profilometer *CT350T* gemessenen Höhenprofile ausgewählter Splats.

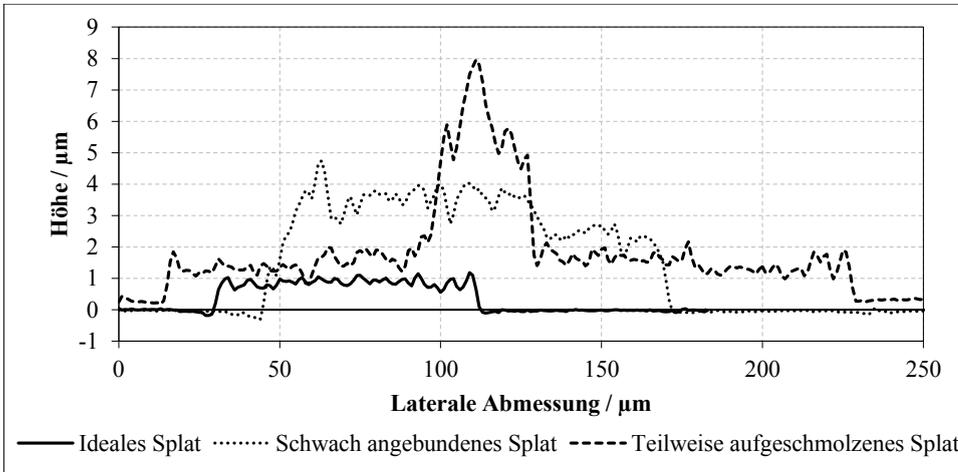


Abbildung 5-14: Exemplarische Höhenprofile ausgewählter Splats der verschiedenen Splat-Klassen

Das teilweise aufgeschmolzene Splat zeigt die typischen hohen Unregelmäßigkeiten, durch die eine hohe Anzahl an Fehlstellen in der Schicht begünstigt wird. Das schwach angebundene Splat weist ein großes Verhältnis von Höhe zu Durchmesser auf, ohne jedoch die großen Unregelmäßigkeiten des teilweise aufgeschmolzenen Splats zu zeigen. Das ideale Splat ist im Vergleich dazu sehr flach ausgebreitet und zeigt keine signifikanten Unregelmäßigkeiten. Die Betrachtung einzelner Splats dient hier zur Veranschaulichung der grundsätzlichen Eigenschaften der Splat-Klassen, welche in Abbildung 5-12 statistisch ausgewertet wurden.

### 5.2.3. Einfluss der Spritzparameter auf die relativen Häufigkeiten der Splat-Klassen

Eine Untersuchung des Einflusses der Spritzparameter auf die relativen Häufigkeiten der Splat-Klassen wurde für die kalten, mittleren und heißen Spritzbedingungen auf polierten Edelstahl- und Inconel-Substrate durchgeführt (vgl. Abbildung 5-15).

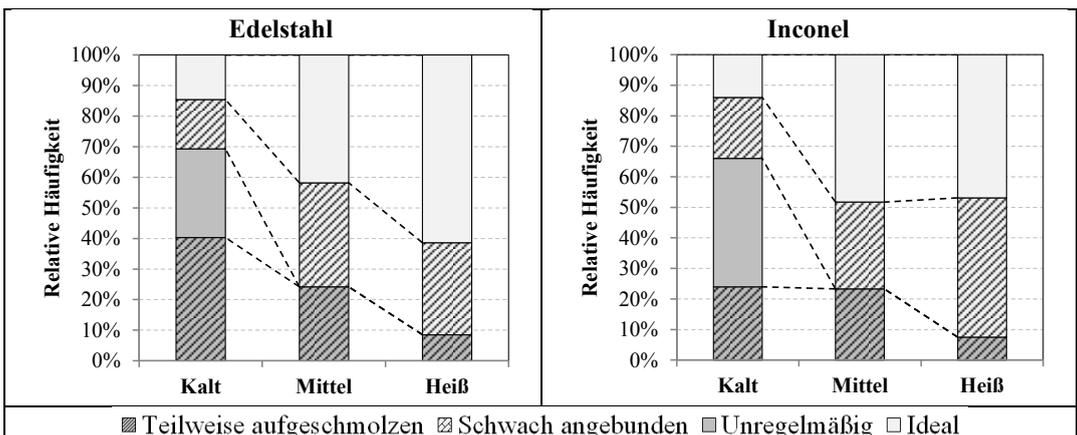


Abbildung 5-15: Relative Häufigkeiten der Splat-Klassen für die verschiedenen Spritzbedingungen auf Edelstahl- und Inconel-Substraten

Es zeigte sich, dass die Spritzbedingungen einen sehr deutlichen Einfluss auf die relativen Häufigkeiten der verschiedenen Splat-Klassen haben. Die Anteile an teilweise aufgeschmolzenen Splats und schwach angebundenen Splats nahmen von den kalten zu den heißen Bedingungen kontinuierlich ab. Die Anteile der idealen Splats und der unregelmäßigen Splats nahmen demgegenüber zu den heißen Bedingungen zu. Besonders auffallend ist, dass die schwach angebundenen Splats lediglich für die kalten Bedingungen auftraten. Der Anteil der schwach angebundenen Splats war auf den Inconel-Substraten etwas höher. Für eine nähere Betrachtung wurden weitere Versuche durchgeführt, bei denen die kalten Spritzbedingungen variiert wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-16 dargestellt.

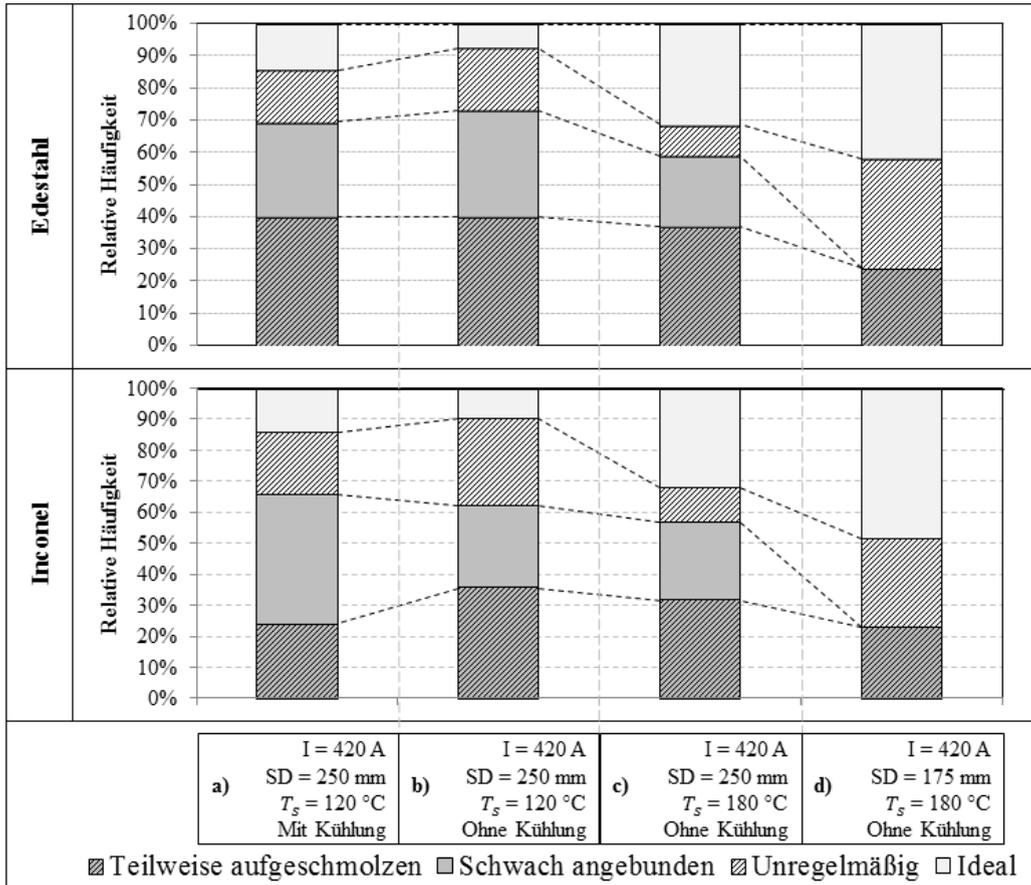


Abbildung 5-16: Relative Häufigkeiten der Splat-Klassen für unterschiedliche Parameter auf Edelstahl- und Inconel-Substraten

Hierbei entspricht Fall a) den kalten Bedingungen. In b) wurde unter denselben Spritzbedingungen die Kühlung durch Druckluft parallel zum Plasmastrahl ausgeschaltet, während die Substrattemperatur konstant gehalten wurde. Es zeigte sich kein signifikanter Einfluss auf die relativen Häufigkeiten der Splat-Klassen. Für die Untersuchung auf Inconel-Substraten stieg der Anteil an teilweise aufgeschmolzenen Splats auf Kosten der schwach angebundenen Splats an. Im Rahmen der Messgenauigkeit bleibt die Summe aus teilweise aufgeschmolzenen und schwach angebundenen Splats jedoch sowohl auf Edelstahl- als auch auf Inconel-Substraten konstant. Unbestritten kann festgehalten werden, dass weiterhin ein nicht unerheblicher Anteil an schwach angebundenen Splats vorhanden war.

Eine Erhöhung der Substrat-Temperatur (c) auf den Wert der mittleren Bedingungen führte dazu, dass die Anzahl der idealen Splats zu Lasten der unregelmäßigen Splats zunahm. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur beschriebenen Einfluss der Substrattemperatur auf

die Splat-Bildung (Übergangstemperatur, vgl. Abschnitt 2.1.3.1). Die relativen Häufigkeiten als Summe der teilweise aufgeschmolzenen und schwach angebondenen Splats wurden sowohl auf Edelstahl- als auch auf Inconel-Substraten nicht signifikant beeinflusst.

Eine Verringerung der Spritzdistanz von 250 mm auf 175 mm (d) führte zu einer vollständigen Eliminierung des Auftretens der schwach angebondenen Splats. Sowohl auf Edelstahl- als auch auf Inconel-Substraten konnte dieser Umstand zweifelsfrei beobachtet werden.

Die Ergebnisse deuten stark darauf hin, dass die Bildung der schwach angebondenen Splats durch den Partikelstatus und nicht durch den Zustand des Substrats beeinflusst wird. Dies wird in den folgenden Teilen weiter untersucht werden.

#### 5.2.4. Bestimmung der Rissabstände an einzelnen Splats

Für ausgewählte ideale Splats wurde für die verschiedenen Spritzbedingungen eine Auswertung des resultierenden Mikrorissnetzwerks auf polierten Edelstahlsubstraten durchgeführt. Dazu wurden Aufnahmen mit dem Lasermikroskop verwendet, welche gleichzeitig eine Bestimmung der Splat-Dicke ermöglichte. Eine Korrelation der Splat-Durchmesser mit den Splat-Dicken ist in Abbildung 5-17 gezeigt.

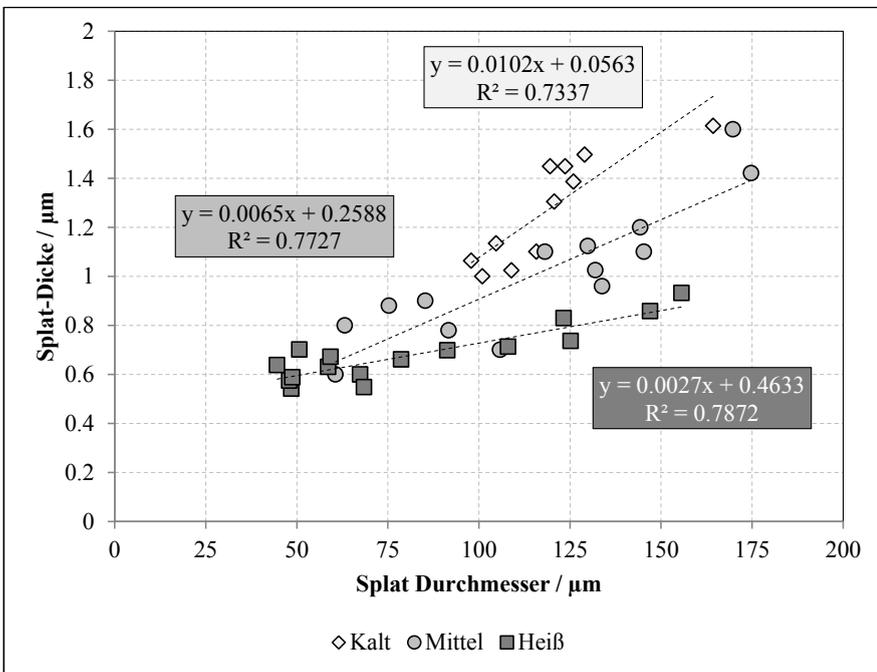


Abbildung 5-17: Korrelation der Splat-Durchmesser und Splat-Dicken

Für die unter kalten, mittleren und heißen Bedingungen abgeschiedenen idealen Splats besteht näherungsweise ein linearer Zusammenhang zwischen der Splat-Dicke und dem Splat Durchmesser. Die Splats werden zu den heißen Bedingungen bei gleichem Durchmesser tendenziell dünner, was auf die verbesserte Benetzbarkeit des Substrats bei höheren Temperaturen sowie die höheren Partikelgeschwindigkeiten und –temperaturen zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt 2.1.3.1). Aufgrund der geringen Anzahl an ausgewerteten Splats ist eine Überinterpretation der Resultate zu vermeiden. Speziell im Falle der kalten Bedingungen war die Splat-Dichte (vgl. Tabelle 14, S. 78) und die relative Anzahl an idealen Splats (vgl. Abbildung 5-15, S. 82) gering. Eine Auswertung der Partikelmessungen hinsichtlich der Ausbreitung auf Basis des Ausbreitungs-Verhältnisses ist in Anhang 4 zu finden. Die hier gezeigten Messwerte sind in guter Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden Werten.

Die Ergebnisse der ermittelten mittleren Rissabstände für die verschiedenen Bedingungen sind in Abbildung 5-18 gezeigt.

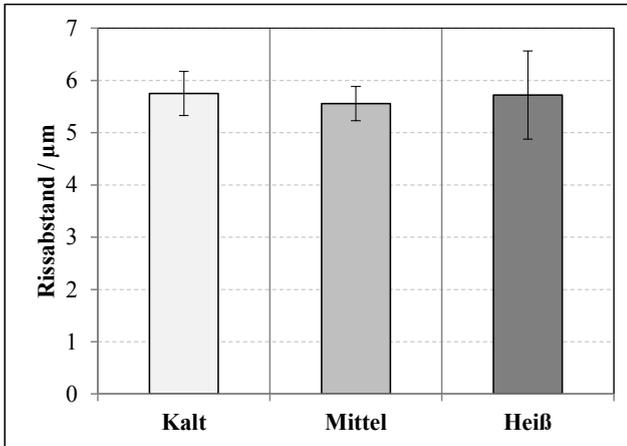


Abbildung 5-18: Mittlere Rissabstände an idealen Splats für die verschiedenen Spritzbedingungen

Die Spritzbedingungen zeigen keinen signifikanten Einfluss auf die Rissabstände in ideal-scheibenförmigen Splats mit vergleichbarem Durchmesser. Der Wert liegt in allen Fällen etwas über  $5 \mu\text{m}$  und ist damit in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben für YSZ Splats [52, 71, 108].

### 5.3. Einfluss der Spritzparameter auf die Schichteigenschaften

Tabelle 15 gibt einen Überblick über die Beschichtungstemperaturen, die Anzahl der durchgeführten Beschichtungsübergänge, die Beschichtungseffizienz und die resultierenden Schichtdicken für die verschiedenen Spritzbedingungen der statistischen Versuchsplanung gemäß Tabelle 6.

Tabelle 15: Beschichtungstemperatur, -übergänge, -effizienz und resultierende Schichtdicke für die verschiedenen Spritzbedingungen gemäß Tabelle 6 (In Klammern: Anzahl an durchgeführten Messungen)

Parameter (Messungen)	Mittlere Beschichtungstemp. / $^{\circ}\text{C}$	Beschichtungsübergänge	Beschichtungseffizienz	Schichtdicke / $\mu\text{m}$	
				Mikrometerschraube	Wirbelstrommessung
2	$297 \pm 27$	22	49 %	$540 \pm 5$	544
3 (3)	$363 \pm 32$	18	52 %	$490 \pm 25$	428
4	$222 \pm 15$	50	17 %	$490 \pm 5$	560
5 (2)	$277 \pm 20$	18	52 %	$455 \pm 5$	$448 \pm 6$
6	$312 \pm 24$	8	43 %	$560 \pm 5$	529
7 (2)	$410 \pm 33$	6	54 %	$460 \pm 10$	$449 \pm 21$
8	$244 \pm 17$	12	23 %	$470 \pm 5$	459
9	$306 \pm 21$	6	52 %	$480 \pm 5$	450
10 (2)	$199 \pm 10$	22	46 %	$530 \pm 10$	$513 \pm 11$
11	$236 \pm 9$	18	53 %	$480 \pm 5$	448
12	$157 \pm 6$	50	18 %	$530 \pm 5$	484
13 (2)	$206 \pm 8$	18	51 %	$470 \pm 20$	$426 \pm 1$
14	$209 \pm 9$	8	39 %	$510 \pm 5$	478
15	$285 \pm 19$	6	55 %	$510 \pm 5$	468
16 (2)	$161 \pm 8$	18	13 %	$440 \pm 10$	$404 \pm 8$
17	$208 \pm 10$	6	49 %	$460 \pm 5$	408

Die Angabe der Messgenauigkeit der Temperatur wurde auf Grundlage der überlagerten Schwingungen bestimmt (vgl. Abbildung 3-9). Die Anzahl der Beschichtungsübergänge wurde vor jedem Beschichtungslauf festgelegt und die resultierende Schichtdicke im Anschluss bestimmt. Für die Schichtdickenmessung mittels Mikrometerschraube wurden die Werte auf 10  $\mu\text{m}$  gerundet, für die Wirbelstrommessung auf 1  $\mu\text{m}$ . Eine Fehlerabschätzung erfolgt in einzelnen Fällen auf Grundlage mehrfach durchgeführter Beschichtungsläufe, welche teilweise aufgrund einer fehlerhaften Krümmungsmessung notwendig waren. Die Beschichtungseffizienz wurde gemäß Abschnitt 3.5.1 über das Schichtgewicht und die Beschichtungsparameter ermittelt.

Im folgenden Abschnitt werden vornehmlich die Ergebnisse präsentiert. Eine vertiefende Betrachtung und Beschreibung der Zusammenhänge erfolgt in Kapitel 7.

### 5.3.1. Porosität der hergestellten Schichten

Die Querschnitte der Proben wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht und eine Übersicht der Mikrostrukturen für die verwendeten Spritzbedingungen ist in Anhang 2 gegeben. Es konnten deutliche Unterschiede in der Mikrostruktur der mit den verschiedenen Spritzparametern hergestellten Schichten gesehen werden. Eine Quantifizierung dieser Zusammenhänge wird im Folgenden über die Porosität durchgeführt, die Ergebnisse der bildanalytischen Porositätsmessung für die verschiedenen Spritzbedingungen sind in Abbildung 5-19 dargestellt.

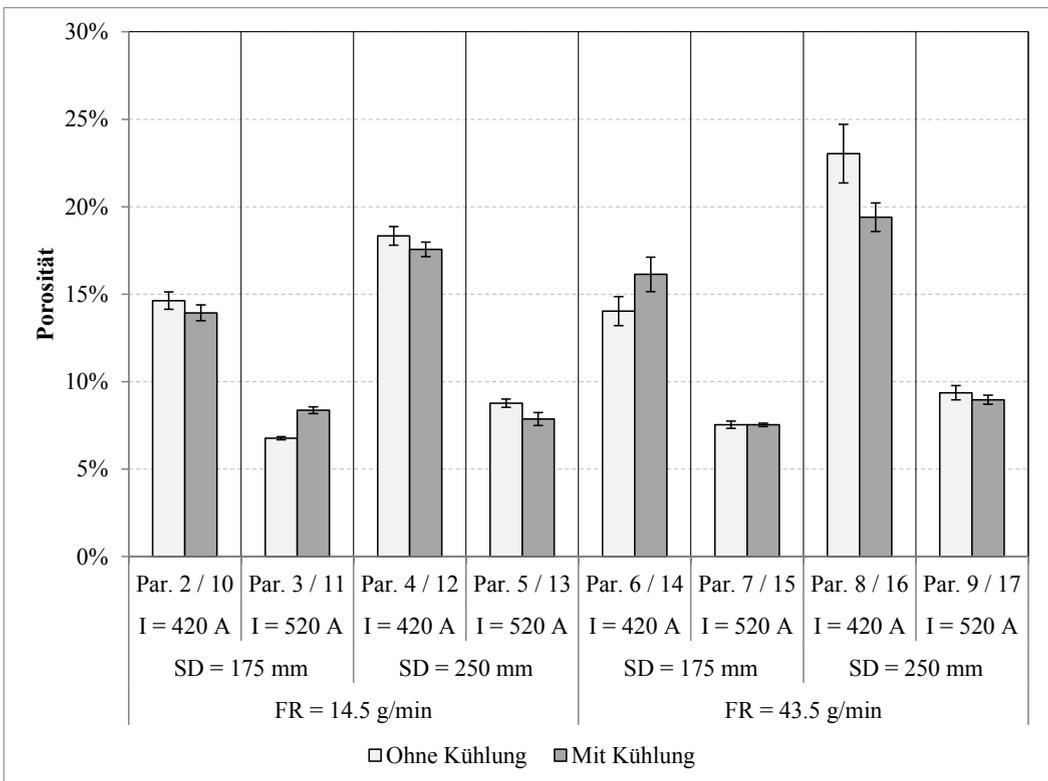


Abbildung 5-19: Ergebnisse der graphischen Porositätsanalyse für die verschiedenen Spritzbedingungen nach Tabelle 6

Eine Erhöhung der Stromstärke (*cet. par.*) führte in allen Fällen zu einer Verringerung der Porosität. Eine Verringerung der Spritzdistanz (*cet. par.*) führte tendenziell zu einer Verringerung der Porosität, wobei der Einfluss bei geringen Stromstärken deutlich größer ist als bei hohen Stromstärken. Der

Einfluss der Förderrate (*cet. par.*) war gering, tendenziell führte eine Verringerung dieser zu einer etwas geringeren Porosität. Die Substrattemperatur (*cet. par.*) zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die bildanalytisch ermittelte Porosität.

Hier bleibt festzuhalten, dass die Unterschiede in der Substrattemperatur mit bzw. ohne Kühlung jeweils etwa 100 °C betragen (vgl. Tabelle 15). In [52] wurde ein deutlicher Einfluss der Substrattemperatur auf die Porosität gezeigt. In der vorliegenden Arbeit sind die durch die Probenkühlung erzielten Unterschiede in der Substrattemperatur in der Regel nicht ausreichend, um einen signifikanten Einfluss zu zeigen. Die Übergangstemperatur von YSZ Splats auf Edelstahl- bzw. YSZ-Substraten wurde in allen Fällen sowohl mit als auch ohne Probenkühlung überschritten (vgl. Abschnitt 7.1.1).

### 5.3.2. E-Moduln der hergestellten Schichten

Die aus dem Abkühlverhalten während der *in situ*-Krümmungsmessung berechneten E-Moduln sind in Abbildung 5-20 dokumentiert.

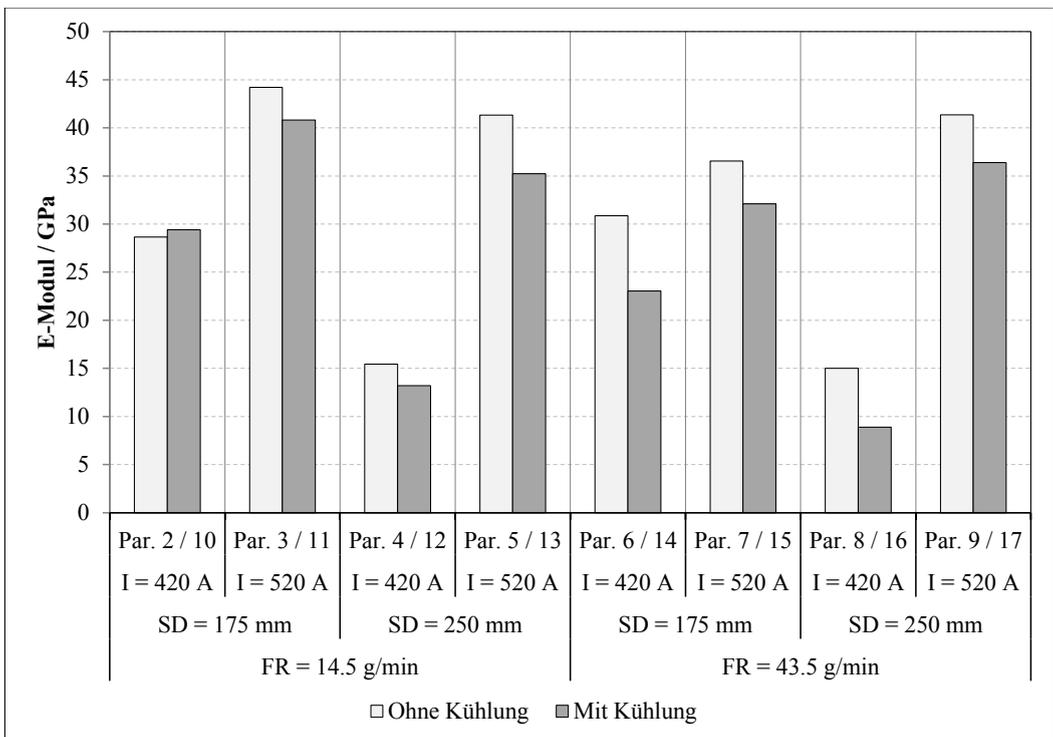


Abbildung 5-20: Aus dem Abkühlverhalten während der *in situ*-Krümmungsmessung berechnete E-Moduln der Schichten für die verschiedenen Spritzbedingungen (Tabelle 6)

Die Stromstärke (*cet. par.*) zeigte die deutlichste Auswirkung auf den E-Modul der Schicht, eine Verringerung dieser führte immer zu einem deutlich geringeren E-Modul. Für die Spritzdistanz (*cet. par.*) gilt der umgekehrte Fall, eine Verringerung führt tendenziell zu einem höheren E-Modul. Dieser Einfluss war jedoch bei hohen Stromstärken deutlich weniger ausgeprägt, was bereits beim Einfluss auf die Porosität beobachtet werden konnte. Hinsichtlich der Förderrate (*cet. par.*) konnte kein eindeutiger Effekt festgestellt werden. Die Kühlung der Probe (*cet. par.*) verringert tendenziell den E-Modul etwas.

### 5.3.3. Bestimmung der integralen Spannung über die *ex situ*-Krümmungsmessung

Abbildung 5-21 zeigt eine Übersicht der über die *Atkinson*-Gleichung ermittelten integralen Eigenspannungswerte aus den *ex situ*-Krümmungsmessungen.

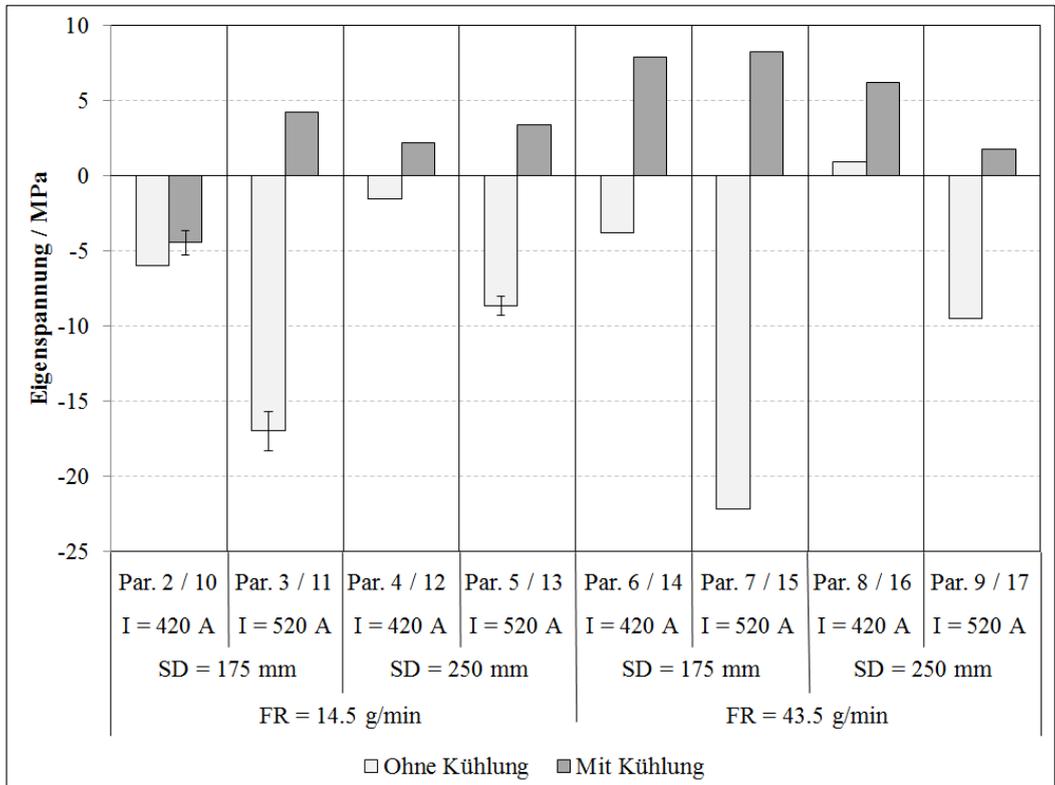


Abbildung 5-21: Über die *ex situ*-Krümmungsmessung ermittelte integrale Eigenspannungswerte in den hergestellten Schichten (vgl. Tabelle 6)

Die aus der *ex situ*-Krümmungsmessung ermittelten bei Raumtemperatur in der Schicht vorliegenden Eigenspannungen sind in allen Fällen sehr gering. Tendenziell zeigten die Proben, die ohne Kühlung hergestellt wurden Druckeigenspannungen und die mit Kühlung hergestellten Proben Zugeigenspannungen. Die Ursache hierfür kann in der höheren Beschichtungstemperatur und der damit verbundenen höheren Abkühlspannung gesehen werden, wie in Abbildung 5-25 auf S. 91 deutlich wird.

Generell muss festgehalten werden, dass die Interpretation der Ergebnisse ohne die Aufteilung in die verschiedenen Spannungskomponenten schwierig ist. Über das Auftreten plastischer Effekte kann keine Aussage getroffen werden. Der in den *in situ* Messungen beobachtete sprunghafte Krümmungsanstieg (vgl. Abschnitt 3.5.5.1 und Abschnitt 5.4) kann bei den *ex situ* Messungen nicht getrennt betrachtet werden und beeinflusst somit die Berechnung der Spannung.

### 5.3.4. Bestimmung der integralen Spannung über die *in situ*-Krümmungsmessung

Die Auswertung der *in situ*-Krümmungsmessung erlaubte die Aufteilung der Eigenspannung der frisch-gespritzten Schicht in die Abschreck- und die Abkühlspannung, wie in Abschnitt 3.5.5.2 gezeigt wurde. Die Messdaten, auf deren Grundlage die Berechnung der Spannungswerte erfolgte, sind in Anhang 6 dokumentiert.

Zunächst zeigt Abbildung 5-22 die über die Krümmungsmessung ermittelte makroskopische Abschreckspannung in der Schicht (vorliegend bei Beschichtungstemperatur) für die verschiedenen Spritzbedingungen. Es handelt sich hierbei um Mittelwerte über der Schichtdicke.

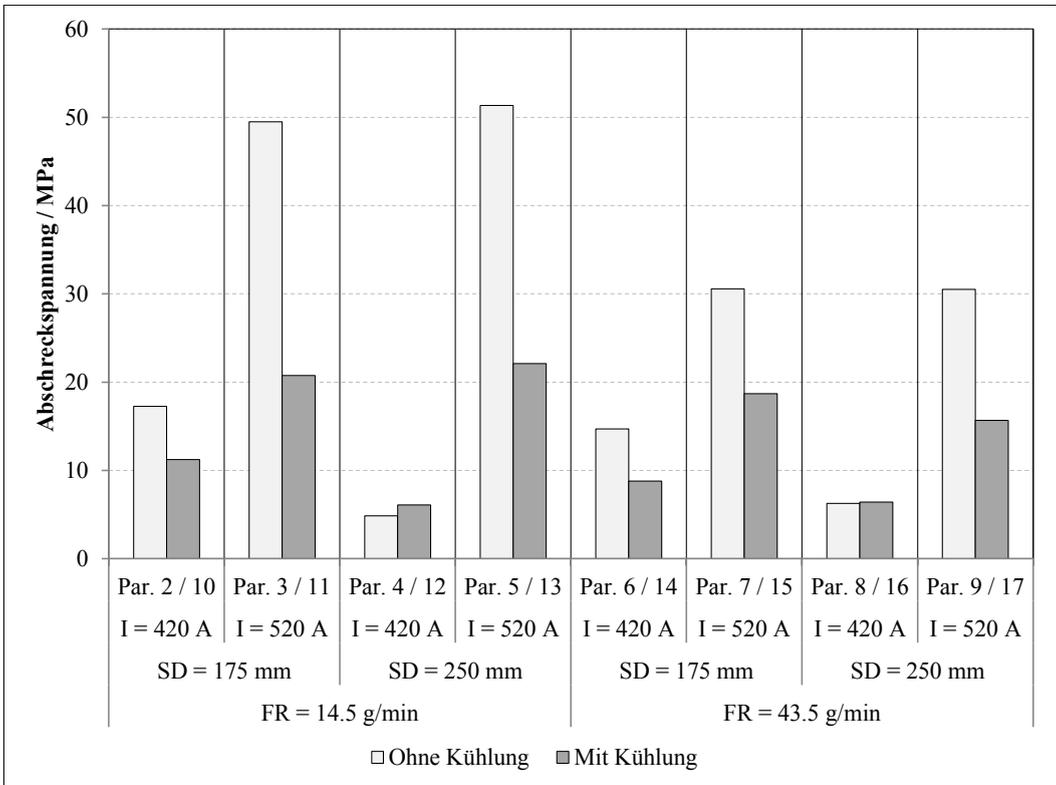


Abbildung 5-22: Aus der in situ-Krümmungsmessung ermittelte integrale Abschreckspannung in der Schicht bei Beschichtungstemperatur für die verschiedenen Spritzbedingungen nach Tabelle 6

Die integralen Abschreckspannungen in der Schicht sind allgemein eher gering, können sich für die verwendeten Spritzbedingungen jedoch zum Teil erheblich unterscheiden. Eine Erhöhung der Stromstärke (*cet. par.*) führte in allen Fällen zu höheren Abschreckspannungen. Für die Abhängigkeit von der Spritzdistanz kann der von den Auswirkungen auf die Porosität und die E-Moduln bekannte Sachverhalt wiedergefunden werden, wonach die Auswirkung bei geringen Stromstärken signifikant größer ist als bei hohen Stromstärken. Eine Erhöhung des Spritzabstandes (*cet. par.*) führte tendenziell zu geringeren Abschreckspannungen. Der Einfluss der Kühlung (*cet. par.*) war für die Abschreckspannung sehr deutlich. Die gekühlten Proben wiesen geringere Abschreckspannung auf als die ungekühlten Proben, wobei sich der Einfluss zu heißeren Bedingungen hin signifikant verstärkte. Ein ähnliches Verhalten war für den Einfluss der Förderrate (*cet. par.*) zu beobachten. Hier fiel insbesondere auf, dass die Förderrate bei heißen Bedingungen einen sehr großen Einfluss zeigte. Um diesen Zusammenhang zu bestätigen, wurden weitere Messungen mit einer Variation der Förderrate bei hohem Strom und geringer Spritzdistanz, sowie ohne Kühlung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-23 dokumentiert.

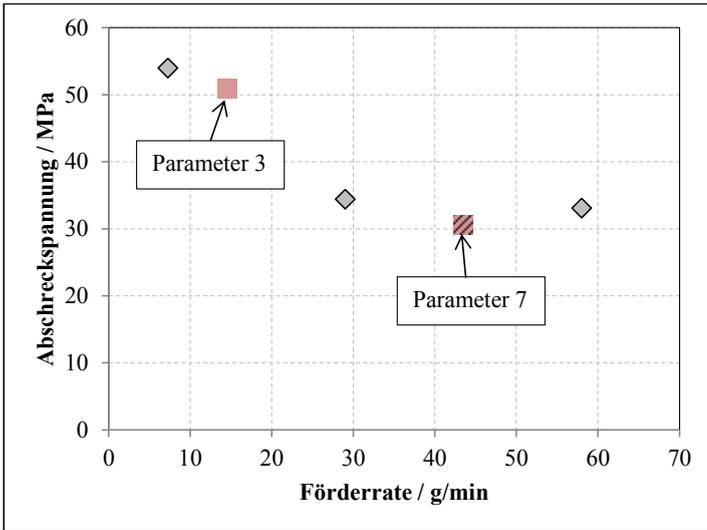


Abbildung 5-23: Isolierte Betrachtung des Einflusses der Förderrate auf die Abschreckspannung bei heißen Bedingungen (520 A, 175 mm, ohne Kühlung, vgl. Tabelle 6)

Die Untersuchungen bestätigten den beobachteten Einfluss der Förderrate. Mit abnehmender (!) Förderrate steigt die Abschreckspannung in der Schicht in signifikanter Weise an. Um den Zusammenhang mit der Mikrostruktur bewerten zu können, wurde ebenfalls eine bildanalytische Porositätsbestimmung durchgeführt und die Partikelauftschmelzgrade aus entsprechenden Partikelmessungen im Plasma berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-24 dokumentiert.

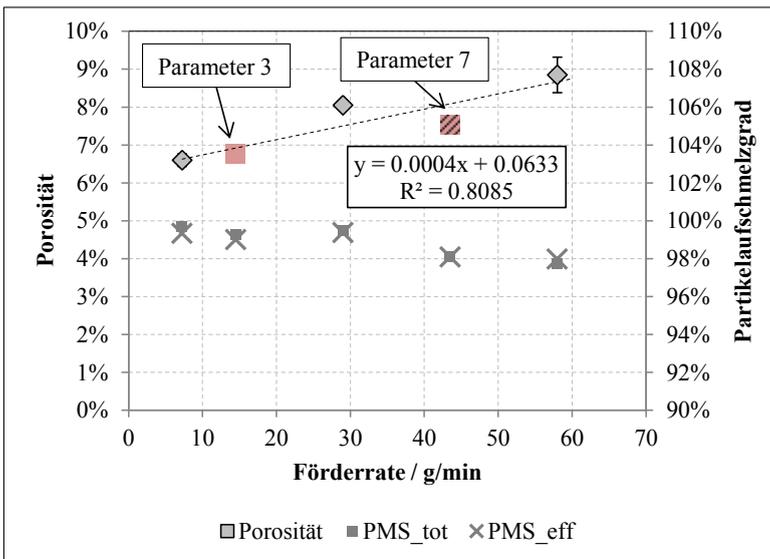


Abbildung 5-24: Porosität und Partikelauftschmelzgrade in Abhängigkeit der Pulverförderrate bei heißen Bedingungen (520 A, 175 mm, ohne Kühlung, vgl. Tabelle 6)

Mit steigender Förderrate steigt die Porosität der resultierenden Schicht leicht, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abbildung 5-19 ist. Die Erklärung hierfür liefert der effektive Partikelauftschmelzgrad, der mit steigender Förderrate tendenziell leicht absinkt. Im Rahmen der generell sehr hohen Partikelauftschmelzgrade ist eine stärkere Quantifizierung des Zusammenhangs nicht sinnvoll. Die leicht sinkende Porosität kann nicht als Erklärung für die signifikant höheren Abschreckspannungen dienen.

Abbildung 5-25 zeigt die Ergebnisse der integralen Abkühlspannung in der Schicht nach Abkühlen des Verbundes aus Schicht und Substrat auf Raumtemperatur.

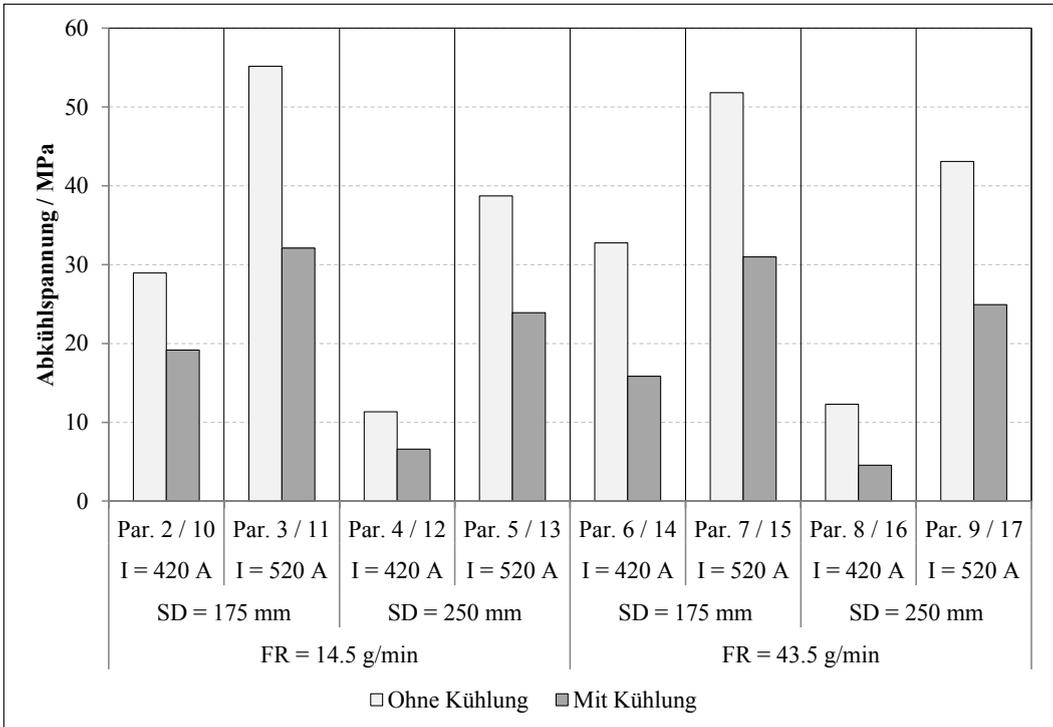


Abbildung 5-25: Aus der *in situ*-Krümmungsmessung ermittelte integrale Abkühlspannung in der Schicht nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur für die verschiedenen Spritzbedingungen nach Tabelle 6

Auch die Abkühlspannungen in der Schicht sind allgemein relativ gering, unterscheiden sich für die verwendeten Spritzbedingungen jedoch zum Teil erheblich. Eine Erhöhung der Stromstärke (*cet. par.*) führte in allen Fällen zu höheren Abkühlspannungen, eine Erhöhung des Spritzabstandes (*cet. par.*) in allen Fällen zu geringeren Abkühlspannungen. Die Kühlung der Probe hat hier einen besonders deutlichen Einfluss, die gekühlten Proben zeigten in allen Fällen deutlich geringere Abkühlspannung als die ungekühlten Proben, was auf die unterschiedlichen Beschichtungstemperaturen (vgl. Tabelle 15, S. 85) und E-Moduln (vgl. Abbildung 5-20, S. 87) zurückzuführen ist. Die Förderate zeigte einen sehr geringen, zum Teil gegenläufigen Einfluss.

Da die Abkühlspannung durch den E-Modul der Schicht und die Temperaturdifferenz bestimmt wird (vgl. Abschnitt 2.3.2.3) ist der Einfluss der Probenkühlung und der damit verbundenen geringeren Beschichtungstemperatur nachvollziehbar. Abweichungen des direkten Zusammenhangs zu der Substrattemperatur können durch die Einflüsse der verschiedenen Parameter auf den E-Modul der resultierenden Schicht beschrieben werden.

Der finale Eigenspannungszustand der Schicht ist nach Abschnitt 2.3.2.4 die Überlagerung der makroskopischen Abschreckspannung und der Abkühlspannung. Während die Abschreckspannung von ihrer Natur her immer Zugspannungscharakter aufweist, gilt für die Abkühlspannung für den gegebenen Fall das genaue Gegenteil, es treten dort aufgrund des kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht im Vergleich zum Substrat immer Druckspannungen auf. Eine Gegenüberstellung der beiden Komponenten für die verschiedenen Spritzbedingungen ist in Abbildung 5-26 dargestellt.

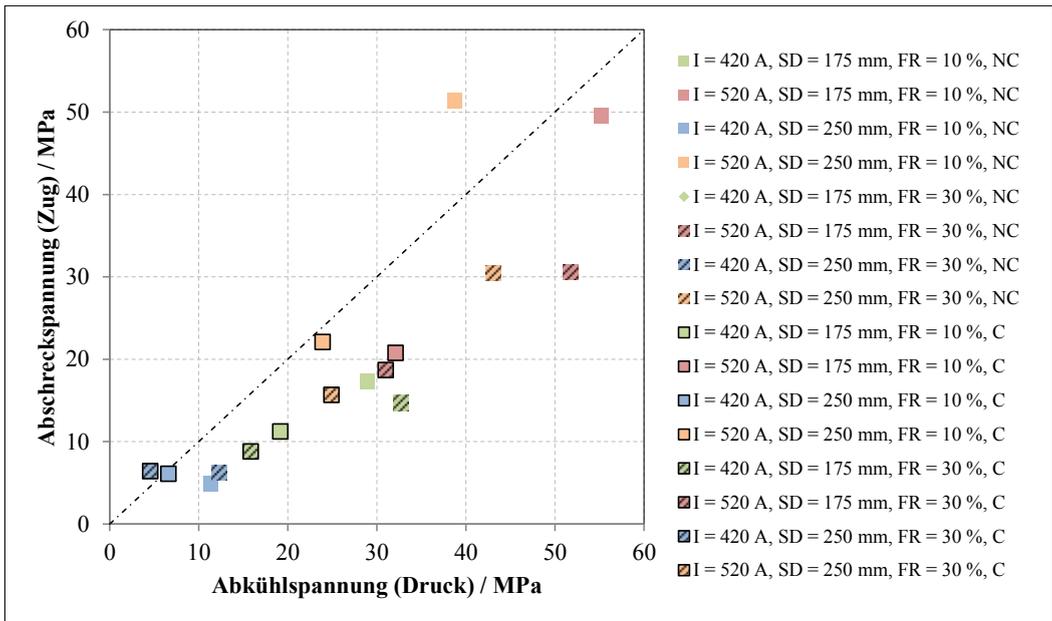


Abbildung 5-26: Zusammensetzung der Eigenspannung für die verschiedenen Spritzbedingungen aus der makroskopischen Abschreckspannung und der Abkühlspannung

Die eingetragene Ursprungsgerade repräsentiert hierbei eigenspannungsfreie Zustände, bei denen die vorhandene Abschreckspannung durch die Abkühlspannung kompensiert wird. Nach diesem Ansatz sind die Eigenspannungszustände für alle Schichten mit den verwendeten Spritzbedingungen äußerst gering. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann in allen Fällen ein nahezu spannungsfreier Zustand festgehalten werden, die Abschreckspannung wird durch die Abkühlspannung kompensiert.

### 5.3.5. Quantifizierung der Einflüsse der Spritzparameter auf die Schichteigenschaften

Die Regressionsparameter gemäß Abschnitt 3.5.2 (Formel 3-5, S. 42) für die Auswertung der statistischen Versuchsplanung sind in Tabelle 16 dokumentiert. Zusätzlich sind die relativen Änderungen für die einzelnen Spritzparameter bezogen auf den Mittelwert  $b_0$  und das Bestimmtheitsmaß der Regression  $R^2$  angegeben.

Tabelle 16: Regressionsparameter für die makroskopischen Schichteigenschaften, relative Auswirkungen in Bezug auf den Mittelwert  $b_0$  (Rel.) und Bestimmtheitsmaß der Regression ( $R^2$ )

	Porosität / %		E-Modul / GPa		Abschrecksp. / MPa		Abkühlsp. / MPa		Eigensp. / MPa	
		Rel.		Rel.		Rel.		Rel.		Rel.
$b_0$	12.6		29.5		19.7		27.0		-7.3	
$b_I$	-4.5	-35.7%	9.0	30.5%	10.2	51.8%	10.6	39.3%	-0.4	5.5%
$b_{SD}$	1.5	11.9%	-3.7	-12.5%	-1.8	-9.1%	-6.3	-23.3%	4.6	-63.0%
$b_{FR}$	0.6	4.8%	-1.5	-5.1%	-3.2	-16.2%	0.0	0.0%	-3.2	43.8%
$b_C$	0.2	1.6%	2.1	7.1%	6.0	30.5%	7.3	27.0%	-1.3	17.8%
$b_{ISD}$	-0.9	-7.1%	3.8	12.9%	1.8	9.1%	1.4	5.2%	0.4	-5.5%
$b_{IFR}$	-0.4	-3.2%	-0.4	-1.4%	-2.8	-14.2%	0.1	0.4%	-2.9	39.7%
$b_{IC}$	-0.2	-1.6%	0.2	0.7%	4.6	23.4%	2.4	8.9%	2.3	-31.5%
$b_{SDFR}$	0.4	3.2%	1.1	3.7%	0.0	0.0%	0.5	1.9%	-0.5	6.8%
$b_{SDC}$	0.5	4.0%	0.3	1.0%	-0.6	-3.0%	-1.6	-5.9%	1.0	-13.7%
$b_{FRC}$	0.1	0.8%	0.8	2.7%	-1.9	-9.6%	0.7	2.6%	-2.6	35.6%
$R^2$	0.945		0.966		0.901		0.979		0.717	

Die qualitativen Aussagen aus den vorangegangenen Abschnitten hinsichtlich des Einflusses der Spritzparameter auf die Schichteigenschaften wurden hier quantifiziert und bestätigt. Von besonderem Interesse sind hier die Porosität der Schicht, der E-Modul und die Abschreckspannung, da diese direkt mit dem Schichtaufbau verknüpft werden können. In all diesen Fällen zeigt die Stromstärke im betrachteten Versuchsraum die größte Auswirkung. Während der Einfluss der Probenkühlung für die Porosität vernachlässigbar war, wurde die Abschreckspannung maßgeblich davon beeinflusst. Die Spritzdistanz zeigte die größte Auswirkung auf den E-Modul.

Auffallend ist, dass für die Abschreckspannung die Zweifachwechselwirkungen von besonderer Bedeutung sind, was an den relativen Einflüssen dieser aus Tabelle 16 hervorgeht. Dies deutet darauf hin, dass die Abschreckspannung nicht direkt durch die einzelnen Parameter beschrieben werden kann, was ebenfalls in dem im Vergleich zu den anderen Größen geringen Bestimmtheitsmaß der Regression zu sehen ist.

Die Abkühlspannung und die resultierende Eigenspannung der Schicht sind in zweiter Ordnung eine Folge der Spritzparameter und sowohl vom E-Modul als von der Abschreckspannung beeinflusst. Insbesondere die Eigenspannung konnte über die lineare Regression nicht gut beschrieben werden.

#### **5.4. Plastische Prozesse im Substrat**

Wie in Abschnitt 3.5.5.2 bereits beschrieben wurde, kommt es zu Beginn der Beschichtung zu einem mehr oder weniger stark ausgeprägten sprunghaften Krümmungsanstieg. In der Literatur werden zwei mögliche Ursachen für das Auftreten dieses sprunghaften Krümmungsanstiegs genannt:

- Die Ausbildung eines Grenzflächenbereichs mit höheren Spannungen. Dies wurde in [104] und [100] für Molybdän-Schichten vorgeschlagen. Der hierbei beobachtete Einfluss der Oberflächenrauheit auf den sprunghaften Krümmungsanstieg wird auf den Einfluss dessen auf die Spannungsverteilung zurückgeführt.
- Die Relaxation von im Substrat vorhandenen Eigenspannungen durch die hohe Wärmeeinbringung während der Beschichtung [175].

Eine detaillierte Untersuchung der zugrundeliegenden Mechanismen wurde im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt und kann an anderer Stelle nachvollzogen werden [120]. Die Ursache konnte dabei in der Relaxation von im Substrat vorhandenen Druckeigenspannungen gefunden werden, welche durch das Sandstrahlen vor dem Beschichten eingebacht werden und durch die lokale starke Erwärmung des Substratmaterials durch das Eintreffen der Partikel relaxiert werden.

Eine Spannungsanalyse an sandgestrahlten Edelstahl-Substraten vor und nach dem Beschichten mit einer Lage YSZ unter Verwendung der heißen Parameter (vgl. Tabelle 6) wurde im Rahmen dieser Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurde der Eigenspannungstiefenverlauf über die Bohrlochmethode und zusätzlich über Röntgendiffraktometriemessungen in Kombination mit einem sukzessiven elektrochemischen Abtrag des Substrats ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-27 dokumentiert.

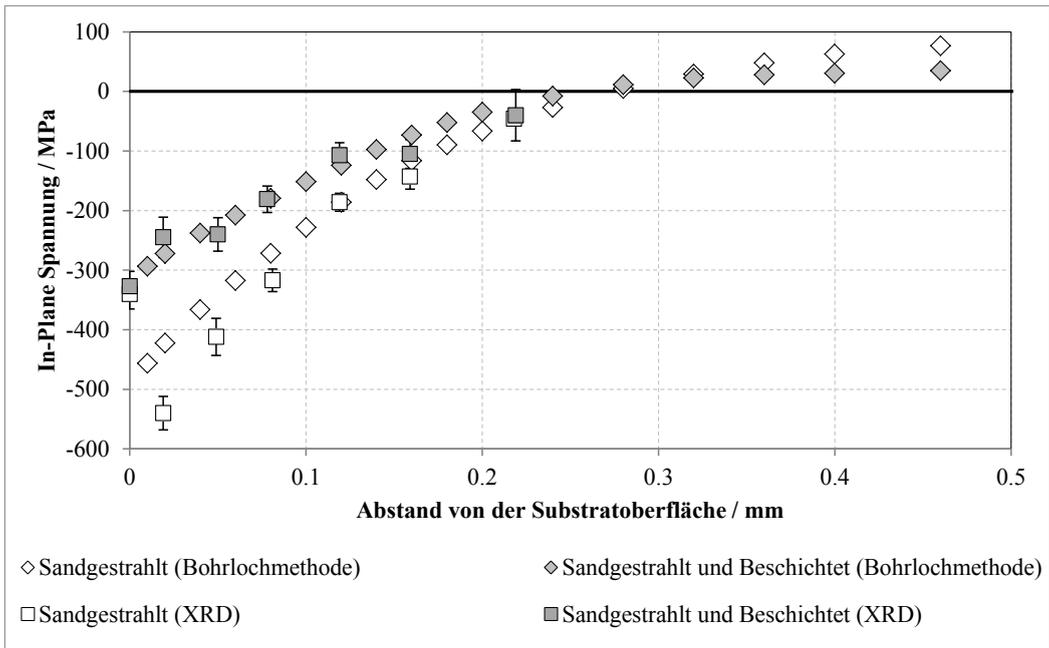


Abbildung 5-27: Mittels Bohrlochmethode und Röntgendiffraktometrie ermittelte Eigenspannungstiefenverläufe in Edelstahl-Substraten nach dem Sandstrahlen und nach dem Beschichten mit einer Lage YSZ (heiße Parameter) nach [120]

Es kann hier gesehen werden, dass die nach dem Sandstrahlen im Substrat vorhandenen Eigenspannungen [118] nach der Beschichtung teilweise relaxiert sind. Diese Relaxation beträgt an der Oberfläche etwa 200 MPa und reicht bis etwa 0.2 mm in den Substratwerkstoff. Die XRD Messung der sandgestrahlten Substrate zeigte an der Oberfläche deutlich geringere Spannungen. Dieser Effekt konnte in nahezu allen in dieser Arbeit durchgeführten Messungen beobachtet werden und wird weiter untersucht werden. Die Ursache liegt vermutlich in der Erhöhung der Freiheitsgrade an der rauen Oberfläche und einer damit einhergehenden lokalen Relaxation der Spannung.

Auf den hier verwendeten dünnen Substraten ist die Relaxation mit einer von den Parametern abhängigen Krümmungsänderung verbunden. Es werden somit Druckspannungen in der ersten Lage der Schicht induziert, welche sich mit den Abschreckspannungen überlagern. In einem ausreichend steifen Bauteil bleibt die Relaxation dagegen ohne signifikante Auswirkung auf die Krümmung. Es ist nicht auszuschließen, dass das oberflächennahe Erweichen des Materials Auswirkungen auf die Mikrorissbildung und das Grenzflächenabgleiten gemäß Abschnitt 2.3.2.2 haben kann. Hierzu ist eine nähere Untersuchung erforderlich.

### 5.5. Variation des Substrat-Materials für Referenzmessungen

Mit ausgewählten Spritzbedingungen wurden Schichten auf Edelstahlsubstraten abgeschieden, um isolierte Schichten untersuchen zu können. Diese Schichten wurden anschließend in konzentrierter Salzsäure von den Substraten abgelöst. Die relevanten Eigenschaften des verwendeten Edelstahls sind denen des verwendeten Inconel sehr ähnlich, sodass ein Einfluss des Substratmaterials auf die Schichteigenschaften weitestgehend ausgeschlossen werden kann.

Ein Vergleich der über Quecksilberporosimetrie ermittelten Gesamtporosität der Schicht (offenporig) und der bildanalytisch ermittelten Gesamtporosität (offen- und geschlossenporig) an den Querschliffen für Edelstahl- und Inconel-Substrate ist in Abbildung 5-28 dargestellt.

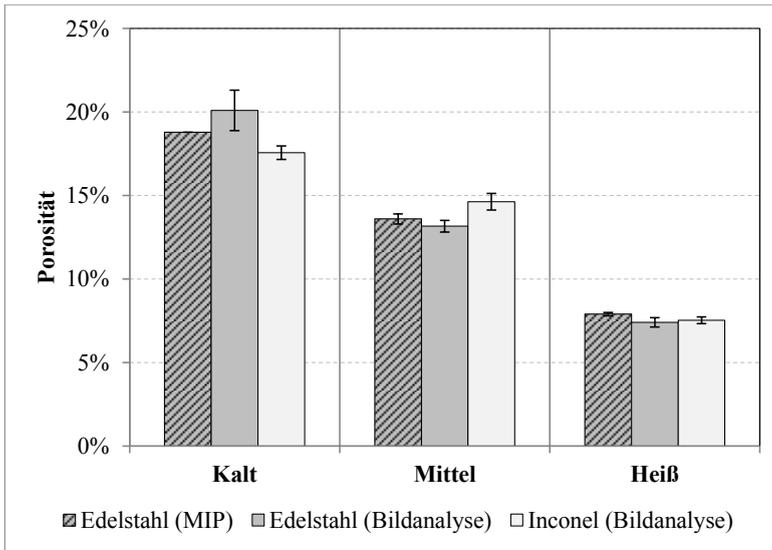


Abbildung 5-28: Vergleich der über Quecksilberporosimetrie (MIP) und bildanalytisch ermittelten Porosität der YSZ-Schichten auf Edelstahl- und Inconel-Substraten für verschiedene Spritzbedingungen nach Tabelle 6

Die bildanalytisch ermittelten Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Quecksilberporosimetrie, die hier als Referenz angesehen werden kann.

Die E-Moduln der resultierenden Schichten für kalte, mittlere und heiße Bedingungen wurden mittels 3-Punkt-Biegeversuchen an freistehenden Schichten ermittelt und mit den Ergebnissen der Auswertung der *in situ*-Krümmungsmessung verglichen (Abbildung 5-29).

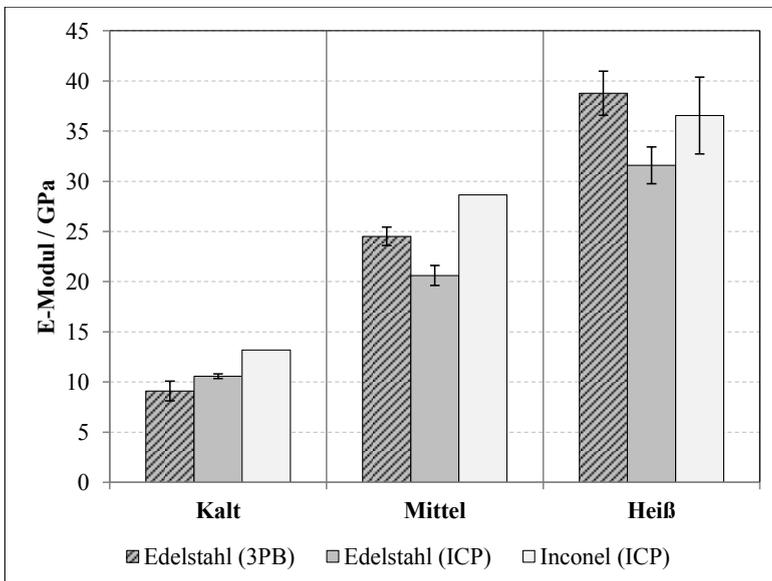


Abbildung 5-29: Vergleich der über 3-Punkt-Biegeversuche (3PB) und aus der *in situ*-Krümmungsmessung (ICP) ermittelten E-Moduln der YSZ-Schichten auf Edelstahl- und Inconel-Substraten für verschiedene Spritzbedingungen nach Tabelle 6

Hier kann ebenfalls eine gute Übereinstimmung der verschiedenen Messmethoden gesehen werden. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass die Berechnung des E-Moduls aus der Krümmungsmessung stark von den verwendeten Materialkenngrößen abhängt.

Abschließend zeigt Abbildung 5-30 einen Vergleich der ermittelten Abschreckspannung der Schichten auf verschiedenen Substrat-Materialien.

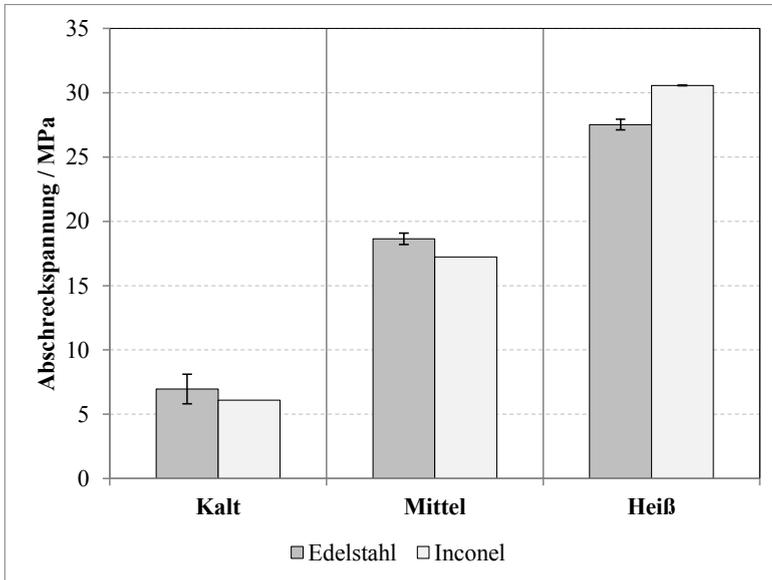


Abbildung 5-30: Vergleich der über die Krümmungsmessung ermittelten Abschreckspannungen in den hergestellten Schichten auf Edelstahl- und Inconel-Substraten für verschiedene Spritzbedingungen nach Tabelle 6

Es zeigte sich, dass die Abschreckspannung für die hier untersuchten Materialien und Parameter sehr gut übereinstimmt. Dies deckt sich mit den Literaturangaben, wonach das Substratmaterial die Abschreckspannung nur für die ersten paar Mikrometer beeinflusst [104].

### 5.6. Bestimmung des Eigenspannungstiefenverlaufs aus der Krümmungsmessung

Ein Ziel des Rahmen-Projektes bestand darin, die mittels *in situ*-Krümmungsmessung ermittelten Eigenspannungsprofile an frisch-gespritzten Schichten mit den mittels inkrementeller Bohrlochmethode ermittelten Eigenspannungstiefenverläufen abzugleichen, um so eine Validierung letzterer Methode zu ermöglichen. Im nächsten Schritt können dann über die inkrementelle Bohrlochmethode Eigenspannungstiefenverläufe an beliebig ausgelagerten Schichtsystemen ermittelt werden.

Für die Berechnung des Eigenspannungstiefenverlaufs wurde auf die aus den Krümmungsmessungen ermittelten E-Moduln der Schichten zurückgegriffen. Eine Übersicht über die ermittelten Eigenspannungstiefenverläufe für die verschiedenen Spritzbedingungen befindet sich in Anhang 7. Ein Abgleich der bisher erzielten Ergebnisse soll an dieser Stelle anhand der heißen Spritzbedingungen nach Tabelle 6 erfolgen. Dazu zeigt Abbildung 5-31 zunächst den aus den *in situ*-Krümmungsdaten ermittelten Eigenspannungstiefenverlauf für Edelstahl- und Inconel-Substrate. Die Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat wurde als Nullpunkt definiert.

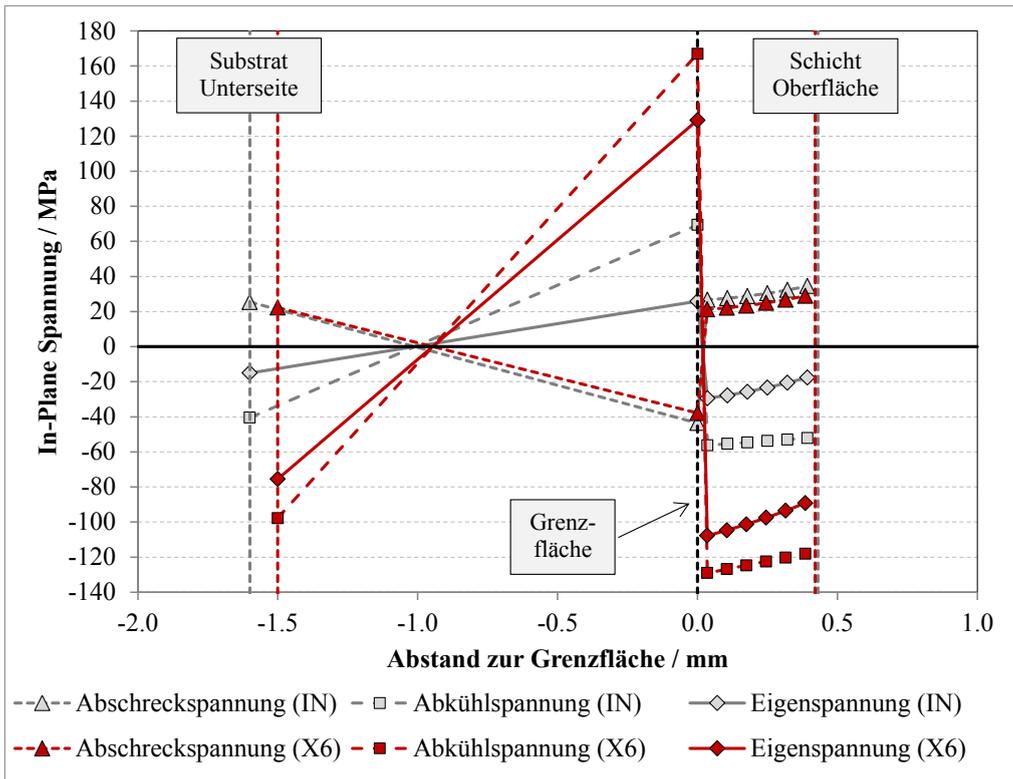


Abbildung 5-31: Über die *in situ*-Krümmungsmessung ermittelter Eigenspannungstiefenverlauf für die heißen Parameter nach Tabelle 6 auf Edelstahl (X6)- und Inconel-Substraten (IN)

Die Abschreckspannung ist für beide Substratmaterialien sehr ähnlich, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen im vorigen Abschnitt ist. Es kann in beiden Fällen ein zur Schichtoberfläche leicht ansteigender Verlauf beobachtet werden, der sich aus der sukzessiven Abscheidung der Schicht sowie der Krümmung des Substrats ergibt. Die Abkühlspannung ist aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Substrat-Materialien deutlich unterschiedlich und auf Edelstahl-Substraten etwa doppelt so hoch wie auf Inconel-Substraten. Der Gradient über der Dicke ist in diesem Fall der Krümmung der Probe zuzuordnen. Konsequenterweise unterscheidet sich auch der Eigenspannungszustand der frisch-gespritzten Schicht deutlich. Für Inconel-Substrate liegt der finale Spannungszustand bei etwa -20 MPa. Die Ergebnisse der inkrementellen Bohrlochmethode an einer vergleichbaren Schicht, abgeschieden mit den heißen Parametern auf einem Inconel-Substrat in Abbildung 5-32 zeigen einen nahezu spannungsfreien Zustand in der Schicht nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur.

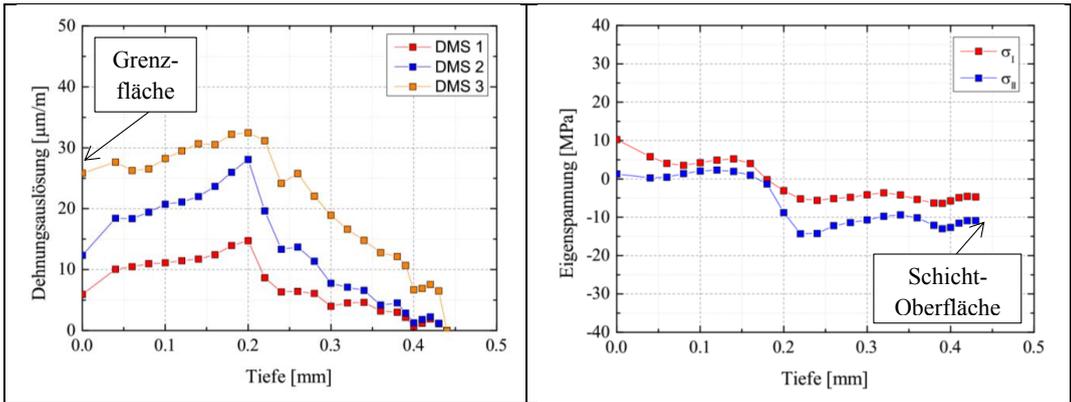


Abbildung 5-32: Mittels inkrementeller Bohrlochmethode ermittelte Dehnungsauslösungen an der Oberfläche für die drei Dehnmessstreifen (DMS) und der abgeleitete Eigenspannungstiefenverlauf (Hauptspannungskomponenten) an einer mit den heißen Parametern abgeschiedenen YSZ Schicht auf einem Inconel-Substrat

Im Rahmen der Messgenauigkeit, die für die Bohrlochmethode mit etwa 20 – 30 MPa angegeben wird, können die Ergebnisse damit (etwas optimistisch) als übereinstimmend angesehen werden. Die Verwendung der heißen Parameter hat vor allem den Hintergrund, dass hier der dichteste Verbund innerhalb der Schicht vorliegt. Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch die mechanische Beanspruchung durch die Messung selbst Risse in die Schicht eingebracht wurden, welche die Übertragung der ausgelösten Dehnungen an die Oberfläche und damit an die Dehnmessstreifen behindern (vgl. Abschnitt 3.5.7). Ein Abgleich der Messungen bleibt aufgrund der allgemein niedrigen Spannungen innerhalb der frisch-gespritzten Schichten schwierig.

## 6. Modellierungsergebnisse und Diskussion

### 6.1. Aufschmelzen der Partikel im Plasmastrahl

#### 6.1.1. Berechnung der stationären Plasmafackel und der Partikel-Flugbahnen

Die Temperatur- und Geschwindigkeitsprofile, die als Randbedingungen am Einlass des Plasma-Gasgemischs für die verschiedenen Spritzbedingungen verwendet wurden, sind in Abbildung 6-1 dokumentiert.

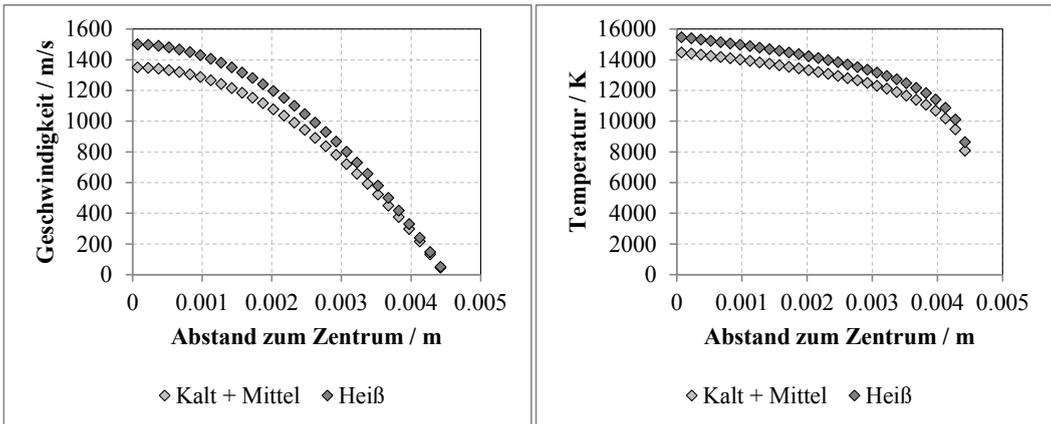


Abbildung 6-1: Radiale Geschwindigkeits- und Temperaturprofile am Plasma-Einlass für die kalten und mittleren Plasmabedingungen und die heißen Plasmabedingungen

Die damit erzielten Kenngrößen und der Abgleich mit den experimentell ermittelten Werten aus Anhang 9 sind in Tabelle 17 dokumentiert.

Tabelle 17: Abgleich der Modellierungsergebnisse im Bereich des Plasma-Einlasses mit den Soll-Werten aus der Abschätzung der Netto-Leistung.

	Kalt + Mittel			Heiß		
	Soll	Ist	Rel. Fehler	Soll	Ist	Rel. Fehler
<b>Nettoleistung / W</b>	22000	21535	-2 %	28000	27828	-1 %
<b>Massenstrom / kg/s</b>	0.00138	0.00128	-7 %	0.00138	0.001219	-11 %
<b>Temperatur Düse / °C</b>	12700	11864	-7 %	13600	12682	-7 %
<b>Geschw. Düse / m/s</b>	640	675	6 %	675	750	11 %

Für die Plasmabedingungen der kalten und mittleren Spritzbedingung kann eine gute Übereinstimmung der aus den experimentellen Daten abgeleiteten Kenngrößen und der entsprechenden Werte aus der Simulation gesehen werden. Die Abweichungen sind für die heißen Plasmabedingungen etwas größer, liegen jedoch in einem vertretbaren Rahmen. Die Nettoleistung, welche gleich der totalen spezifischen Enthalpie des Plasmagasgemischs ist, wird in beiden Fällen sehr gut getroffen. Der Massenstrom, bei gegebenem Druck durch die Temperatur und die Geschwindigkeit des Fluids bestimmt, wird in beiden Fällen etwas unterschätzt. Es bleibt festzuhalten, dass die mittleren Temperaturen im Vergleich zu den Soll-Werten etwas unterschätzt werden, während die mittleren Geschwindigkeiten etwas überschätzt werden.

Die resultierenden Temperaturprofile entlang der Spritzachse für die verschiedenen Plasmabedingungen sind in Abbildung 6-2 dargestellt. Die Referenzwerte für die Partikeltemperatur sind bereits um den über den *SSMI* ermittelten systematischen Fehler korrigiert (vgl. Abschnitt 5.1.3).

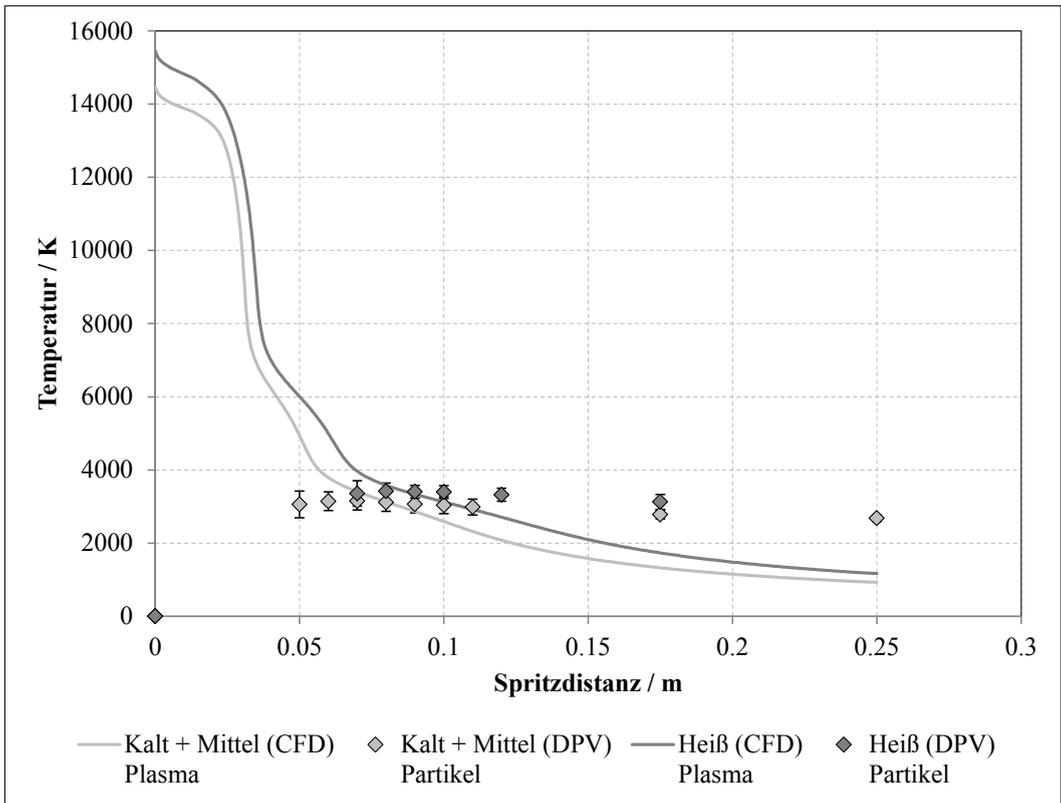


Abbildung 6-2: Berechnete Temperaturverläufe entlang der Spritzachse für die betrachteten Plasmabedingungen (CFD) und Vergleich mit den Partikelmessungen entlang der Spritzachse (DPV)

Nach einem kurzen Bereich nahezu konstanter Temperatur, welcher durch die Ionisierungsenergie von Argon erklärt werden kann, sinkt die Temperatur des Plasmastrahls nahezu kontinuierlich ab. Die Durchmischung mit der umgebenden Luft führt dazu, dass bei etwa 7000 °C die Dissoziation von Stickstoff auftritt (vgl. Anhang 8). Die Plasmatemperatur bleibt für die kalten und mittleren Plasmabedingungen über die gesamte Spritzdistanz deutlich unterhalb der heißen Spritzbedingung. In beiden Fällen liegt der Schnittpunkt der Plasmatemperatur und der Partikeltemperatur in etwa im Maximum der Partikeltemperatur. Die Partikel werden anschließend durch das umgebende Gas gekühlt.

Die resultierenden Geschwindigkeitsprofile entlang der Spritzachse für die verschiedenen Plasmabedingungen und die Referenzmessung der Partikelgeschwindigkeiten entlang der Spritzachse sind in Abbildung 6-3 dargestellt.

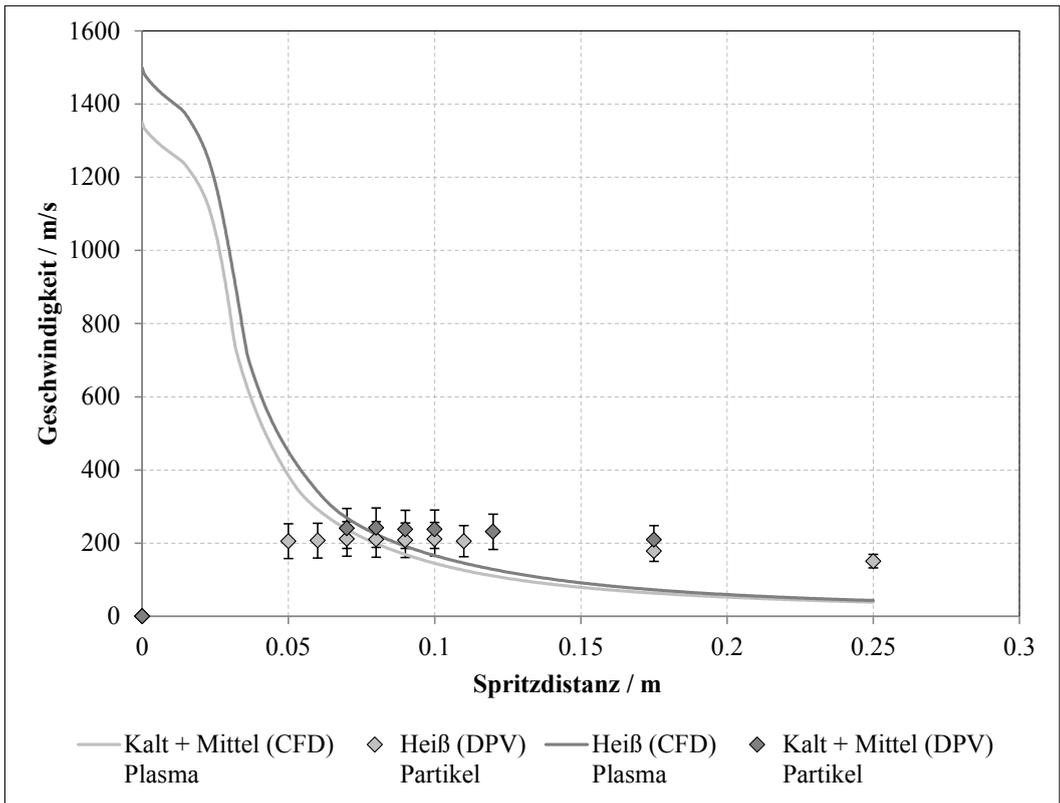


Abbildung 6-3: Berechnete Geschwindigkeitsverläufe entlang der Spritzachse für die betrachteten Plasmabedingungen (CFD) und Vergleich mit den Partikelmessungen entlang der Spritzachse (DPV)

Auch hier gilt, dass die Geschwindigkeit des Gasgemischs für die kalten und mittleren Plasmabedingungen unterhalb derer der heißen Bedingung liegt. Erneut fallen die Schnittpunkte von Partikel- und Plasmageschwindigkeit in etwa mit den Maxima der Partikelgeschwindigkeit zusammen.

In die berechneten Geschwindigkeitsfelder wurden im nächsten Schritt Partikel verschiedener Größe mit den in Abschnitt 4.1.1 genannten Randbedingungen injiziert und auf Grundlage der Zusammenhänge aus Abschnitt 2.1.2.1 die Flugbahn der Partikel berechnet. Abbildung 6-4 zeigt die berechneten Partikelgeschwindigkeitsverläufe für verschiedene Partikelgrößen für die kalten und mittleren Spritzbedingungen sowie als Referenz die Partikelmessungen, welche an einem mittleren Partikeldurchmesser von 32  $\mu\text{m}$  ausgerichtet wurden.

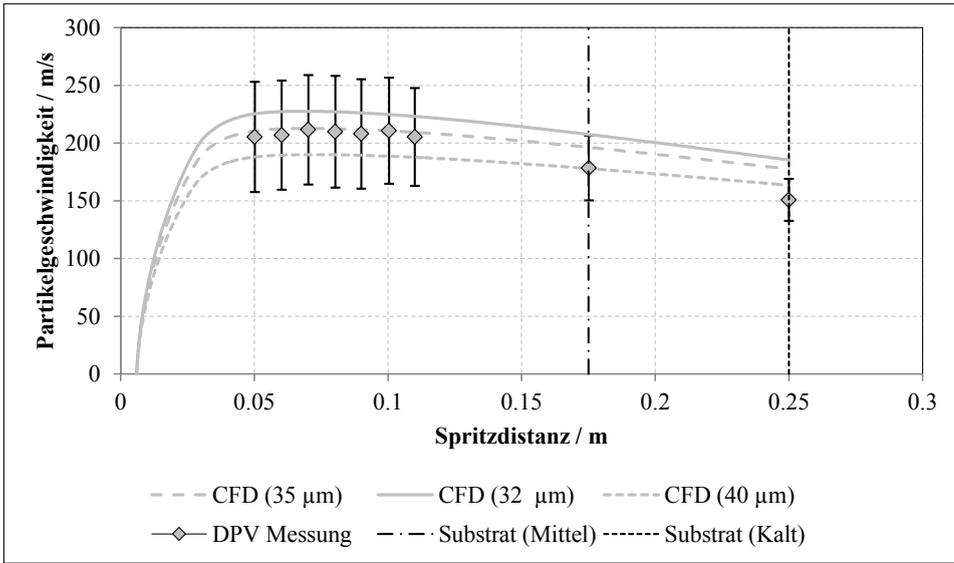


Abbildung 6-4: Geschwindigkeitsprofile der Partikel für kalte und mittlere Plasmabedingungen

Es kann hierbei eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten gesehen werden. Die Verlangsamung der Partikel nach dem Schnittpunkt mit der Plasmatemperatur scheint in den Berechnungen etwas unterschätzt zu werden. Die berechneten Geschwindigkeitsprofile für verschiedene Partikelgrößen für die heißen Spritzbedingungen sind in Abbildung 6-5 gezeigt.

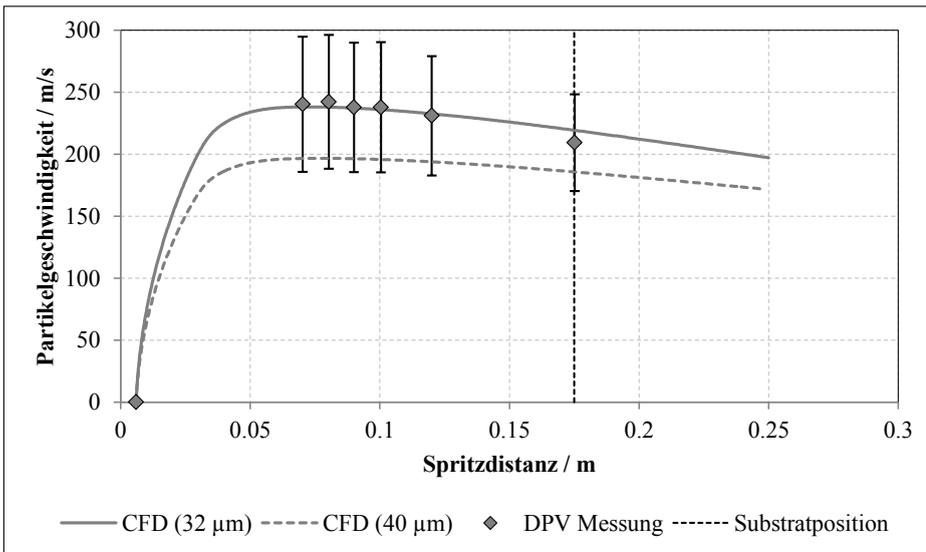


Abbildung 6-5: Geschwindigkeitsprofile der Partikel für heiße Plasmabedingungen

Für ein Partikel mit einem Durchmesser von 32 µm, welches der mittleren Partikelgröße der Einzelmessungen entspricht, kann hier eine nahezu ideale Übereinstimmung gesehen werden. Ein größeres Partikel mit einem Durchmesser von 40 µm ist erwartungsgemäß deutlich langsamer.

### 6.1.2. Berechnung des Wärmeübergangs zwischen Plasma und Partikel

Basierend auf den berechneten Partikelflugbahnen wurden die erforderlichen Plasmaeigenschaften in der Umgebung des Partikels ausgewertet, um den Wärmeübergang zwischen dem Plasma und dem Partikel zu bestimmen. Dieser wird durch die Temperaturdifferenz zwischen Partikeloberfläche und umgebendem Plasmagas sowie durch den Wärmeübergangskoeffizienten bestimmt (vgl. Abschnitt 2.1.2.2). Abbildung 6-6 zeigt exemplarisch den Verlauf der Plasmagastemperatur und der berechneten Wärmeübergangskoeffizienten für ein Partikel mit einem Durchmesser von  $32\ \mu\text{m}$  für die heißen sowie die kalten und mittleren Plasmabedingungen.

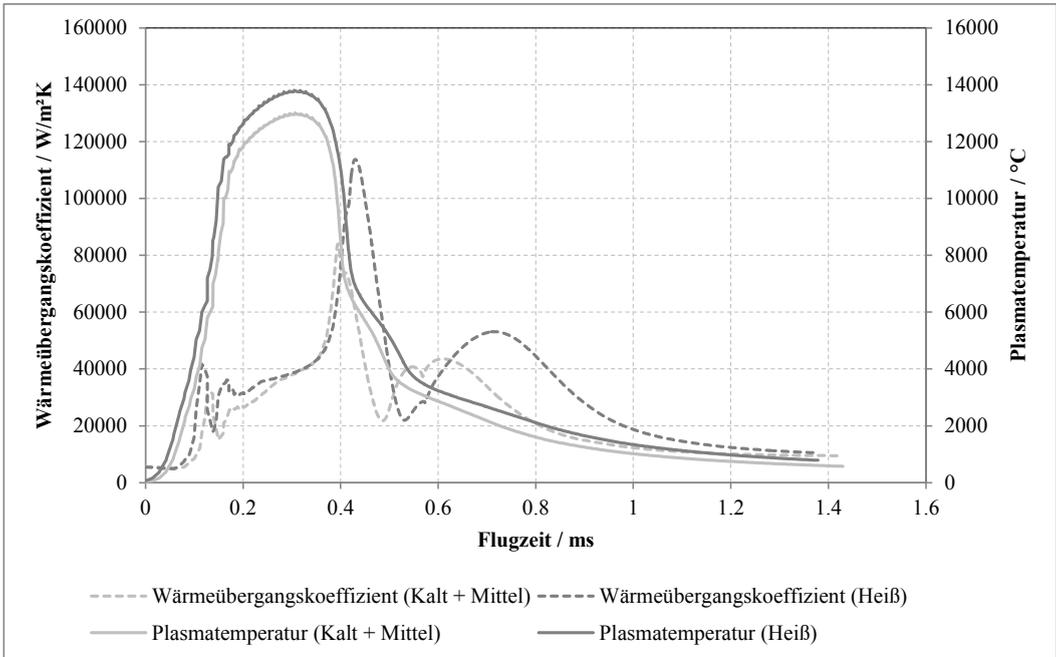


Abbildung 6-6: Verlauf des Wärmeübergangskoeffizienten und der Plasmatemperatur entlang der Flugbahn eines Partikels mit  $32\ \mu\text{m}$  Durchmesser unter kalten und heißen Plasmabedingungen

Für beide Plasmabedingungen durchlaufen die Partikel zunächst den heißen Kern des Plasmastrahls. Dabei sind die Temperaturen des Plasmas für die heißen Bedingungen aufgrund der generell heißen Plasmabedingungen etwas höher. Im weiteren Verlauf des Fluges kühlt das Plasma in der Umgebung des Partikels mehr und mehr ab.

Auch die Wärmeübergangskoeffizienten unterscheiden sich deutlich zwischen den verschiedenen Plasmabedingungen. Für den gegebenen Fall einer einheitlichen Partikelgröße ist hierfür vor allem der Einfluss der Plasmatemperatur auf die Plasmaeigenschaften sowie die Relativgeschwindigkeit zwischen Plasma und Partikel verantwortlich. Durch die großen Temperaturunterschiede, die im Zusammenhang mit der Ionisierung von Argon sowie der Durchmischung mit Luft die Eigenschaften des Plasmas stark beeinflussen, wird der Verlauf des Wärmeübergangskoeffizienten sehr unregelmäßig. Der nach dem Durchlauf des heißen Plasmakerns auftretende Peak (bei etwa  $0,0004\ \text{s}$ ) kann auf eine dort auftretende Spitze der an der Grenzflächentemperatur ausgewerteten Wärmeleitfähigkeit des Gasgemischs aufgrund der Dissoziation von Stickstoff gefunden werden.

Abschließend soll der Einfluss der berücksichtigten Korrekturfaktoren (vgl. Abschnitt 2.1.2.2) auf den Wärmeübergangskoeffizienten betrachtet werden. Dazu zeigt Abbildung 6-7 den Verlauf der Korrekturfaktoren entlang der Flugzeit eines Partikels mit  $32\ \mu\text{m}$  Durchmesser unter den kalten und mittleren Plasmabedingungen.

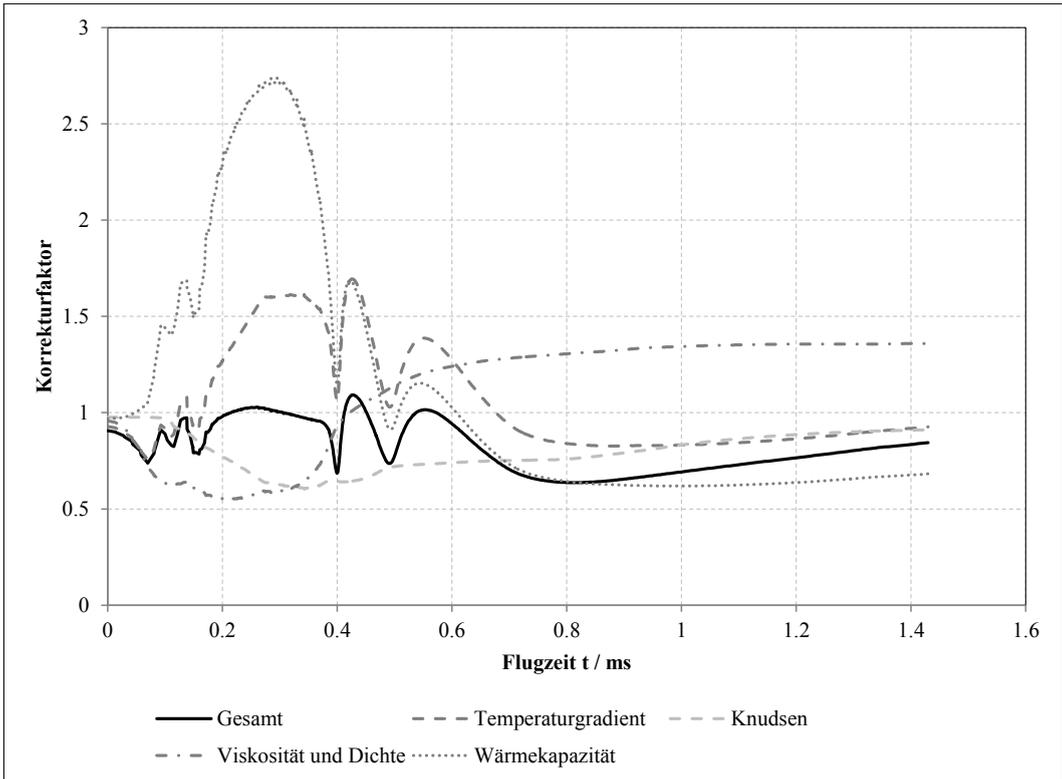


Abbildung 6-7: Einfluss der Korrekturfaktoren  $f_{kn}$  und  $f_{prop}$  (mit weiterer Aufteilung in die einzelnen relevanten Terme) für ein Partikel mit  $32 \mu\text{m}$  in den kalten und mittleren Plasmabedingungen

Trotz des signifikanten Einflusses des *Knudsen*-Effekts im Bereich des Zentrums des heißen Plasmastrahls wird der Wärmeübergangskoeffizient insgesamt durch den Einfluss des scharfen Temperaturgradienten in der Grenzfläche leicht erhöht. Dazu zeigt eine weitere Aufteilung letztgenannten Faktors, dass das Verhältnis der Wärmekapazitäten hier eine entscheidende Rolle spielt. Diese ist im heißen Plasmagas sehr hoch, an der noch relativ kühlen Partikeloberfläche sehr gering. Die Dichte des Gasgemischs sinkt stark mit steigender Temperatur, sodass der Beitrag zum Wärmeübergangskoeffizienten trotz der steigenden Viskosität negativ ist.

### 6.1.3. Berechnung der ortsabhängigen Temperaturentwicklung innerhalb des Partikels

Auf Grundlage der berechneten Wärmeübergangskoeffizienten und Plasmatemperaturen wurde die Temperaturentwicklung in einzelnen Partikeln berechnet. Abbildung 6-8 zeigt die Ergebnisse für ein Partikel mit  $32 \mu\text{m}$  Durchmesser für die verschiedenen Plasmabedingungen.

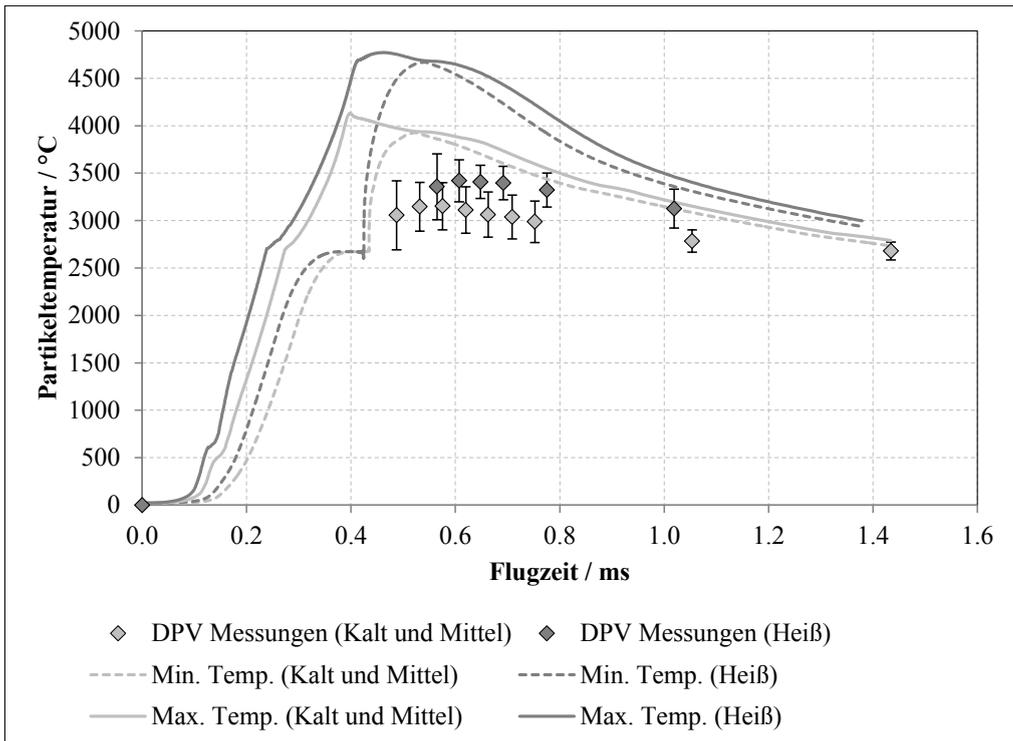


Abbildung 6-8: Berechnete Temperaturentwicklung innerhalb eines Partikels mit 32  $\mu\text{m}$  Durchmesser in den heißen und kalten Plasmabedingungen; Abgleich mit den Partikeltemperaturmessungen

Erreicht die Partikeltemperatur die Schmelztemperatur (2700 °C) kommt es aufgrund der Schmelzenthalpie (vgl. Abschnitt 4.1.3) zu einem je nach radialer Position mehr oder weniger ausgeprägten Plateau. Eine weitere Unregelmäßigkeit tritt insbesondere für die Oberflächentemperatur bei den kalten Bedingungen bei etwa 0.0004 s aufgrund des Peaks des Wärmeübergangskoeffizienten auf (vgl. Abbildung 6-6). Ein Vergleich der berechneten Temperaturentwicklung mit den gemessenen Partikeltemperaturen entlang der Spritzachse, welche um den aus Abschnitt 5.1.2 bekannten systematischen Fehler der Messung korrigiert sind, zeigt, dass in beiden Fällen eine Überschätzung der Temperatur auftritt.

Auf Seiten der Berechnung können die folgenden Faktoren das Ergebnis beeinflussen:

- Besonders im Falle der heißen Plasmabedingungen ist ein signifikanter Einfluss des Wärmeverlusts durch Verdampfung an der Oberfläche wahrscheinlich [37].
- Gerade im Bereich der Partikelinjektion und damit des Aufheizens des Partikels kann erwartet werden, dass der Einfluss des Fördergasstroms den Wärmeübergang an das Partikel verringert. Um dies zu berücksichtigen, müsste eine 3D Rechnung durchgeführt werden.
- In der Realität vorhandene Fluktuationen des Plasmastrahls werden nicht berücksichtigt.
- Die Injektionseigenschaften der Partikel können in der Realität von den hier getroffenen Annahmen abweichen, da die Partikel untereinander wechselwirken.
- Die Wechselwirkung zwischen den Partikeln im Flug und der Einfluss der Partikeldichte auf den Wärmeübertrag sind nicht berücksichtigt.

Des Weiteren kommen durch die Messung selbst Unsicherheitsfaktoren hinzu:

- Für die Messung der Partikelgröße wurde eine Kalibrierung des Sensors auf Grundlage der Pulvergrößenverteilung vorgenommen, eine gewisse Unsicherheit in der gemessenen Partikelgröße kann folglich nicht ausgeschlossen werden.

- Jede Einzelmessung basiert auf einem Messvolumen, in dem die Messdaten über die Partikelgrößenverteilungen gemittelt wurden.
- Besonders für kurze Spritzabstände sind die Messungen der Temperatur aufgrund der sehr heißen Bedingungen dort weniger belastbar.

In Anbetracht der Vielzahl an notwendigen Annahmen und Vereinfachungen, sowie der Einschränkungen der Partikelmessung selbst, können die Ergebnisse in Abbildung 6-8 als vertretbar gute Übereinstimmung gesehen werden. Der Trend der Temperaturentwicklung ist in guter Übereinstimmung und die Unterschiede zwischen den Plasmabedingungen ebenfalls.

### Einfluss der Partikelgröße und Wiederverfestigung im Flug

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Partikelgröße auf die Temperaturentwicklung innerhalb der Partikel unter der Annahme identischer Injektionsbedingungen untersucht (Abbildung 6-9). Über den Zusammenhang von Partikelort und Flugzeit wurden die Ergebnisse der transienten FE Analyse wieder in die Spritzdistanz überführt, um einen direkten Vergleich für die Partikelgrößen zu ermöglichen.

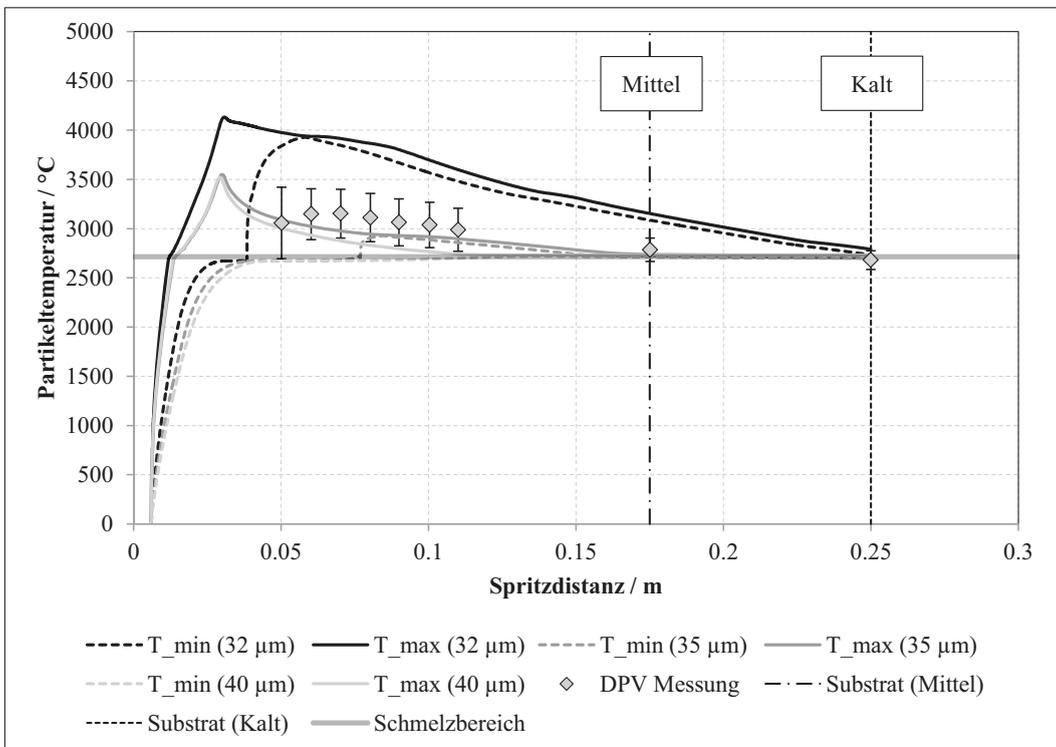


Abbildung 6-9: Einfluss der Partikelgröße auf die Temperaturentwicklung für die kalten und mittleren Plasmabedingungen

Wird der Durchmesser des Partikels von 32 µm auf 35 µm erhöht, sinken die Temperaturen innerhalb des Partikels deutlich. Eine weitere Vergrößerung des Partikel auf einen Durchmesser von 40 µm zeigt weniger Auswirkungen, was vornehmlich auf die Schmelzenthalpie zurückzuführen ist.

Die Partikel kommen ab einem Durchmesser von 35 µm bei einer Spritzdistanz von etwa 175 mm in den Bereich der Wiederverfestigung. Aufgrund der Schmelzenthalpie bleibt die Temperatur nahezu konstant im weiteren Flug. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Messwerten. Letztere sind da-

bei jeweils als Mittelwert über eine breite Partikeldurchmesserverteilung zu sehen (vgl. Abbildung 5-7, S. 75)

Abbildung 6-10 zeigt die radiale Temperaturverteilung eines Partikels mit einem Durchmesser von  $35\ \mu\text{m}$  zum Zeitpunkt des ersten Aufschmelzens der Partikeloberfläche, zum Zeitpunkt der maximalen Partikeloberflächentemperatur sowie zum Zeitpunkt des Auftreffens auf das Substrat die kalten Spritzbedingungen.

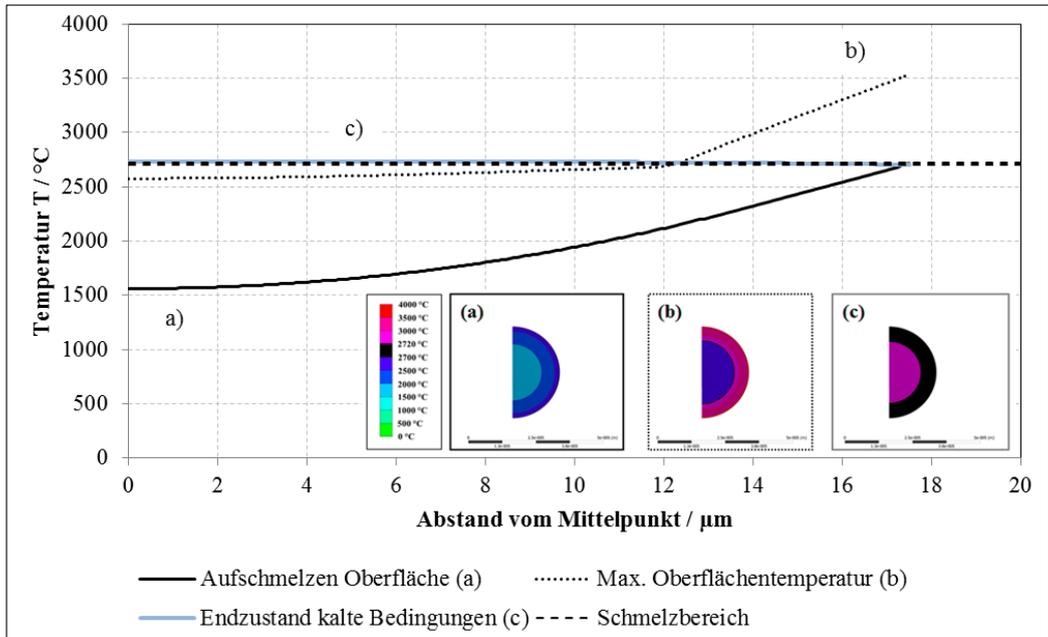


Abbildung 6-10: Radiale Temperaturverteilung innerhalb eines Partikels mit  $35\ \mu\text{m}$  Durchmesser zum Zeitpunkt des ersten Aufschmelzens der Partikeloberfläche, zum Zeitpunkt der maximalen Partikeloberflächentemperatur sowie zum Zeitpunkt des Auftreffens auf das Substrat für kalte und mittlere Plasmabedingungen

Während des Aufheizens des Partikels ist der Temperaturgradient sehr groß. Dies ist auf die geringe Wärmeleitfähigkeit des Partikels (vgl. Tabelle 9) bei gleichzeitig sehr großen Wärmeübergangskoeffizienten (vgl. Abbildung 6-6) zurückzuführen. Die *Biot-Zahl* ist in diesem Bereich folglich sehr groß und damit der Temperaturgradient innerhalb des Partikels (vgl. Abschnitt 2.1.2.2). In der Phase des Abkühlens sinkt der Wärmeübergangskoeffizient nach Abbildung 6-6 stark ab, gleichzeitig steigt die Wärmeleitfähigkeit beim Aufschmelzen des Partikels (vgl. Tabelle 9). Die Gradienten beim Auftreffen auf das Substrat sind folglich sehr gering.

Für den betrachteten Fall eines Partikels mit einem Durchmesser von  $35\ \mu\text{m}$  kommt es bei den kalten Spritzbedingungen zu einer Wiederverfestigung des Partikelrands. Dazu zeigt Abbildung 6-11 eine Detailansicht der radialen Temperaturverteilung innerhalb des Partikels zum Zeitpunkt des Auftreffens auf das Substrat für die mittleren und die kalten Spritzbedingungen. Zusätzlich sind diese Werte für ein Partikel mit einem Durchmesser von  $40\ \mu\text{m}$  eingetragen.

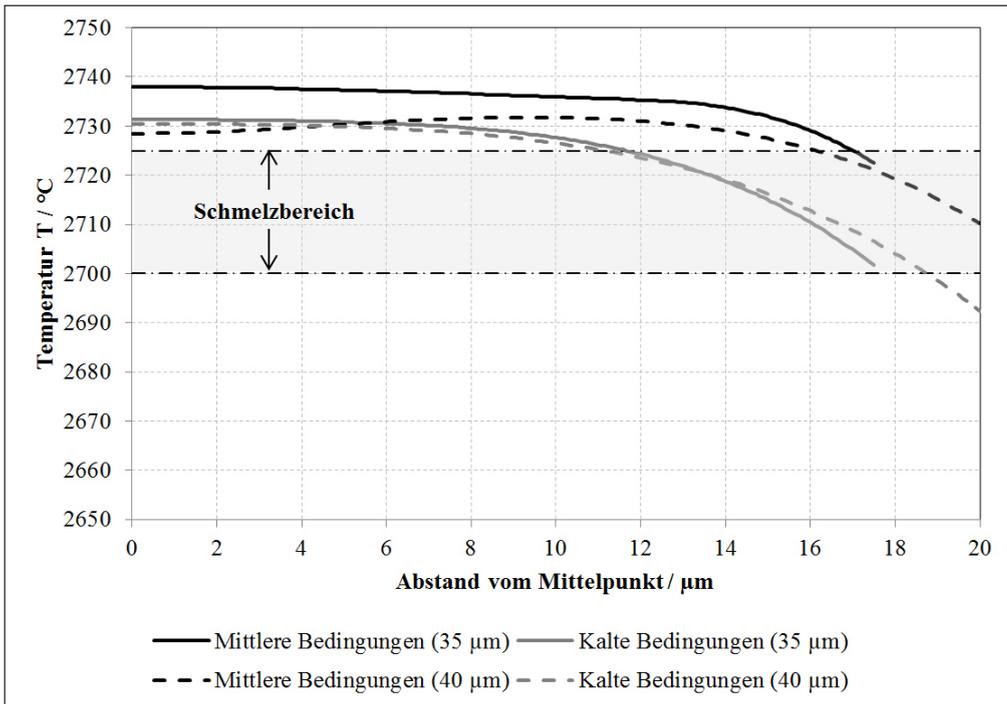


Abbildung 6-11: Radiale Temperaturverteilung innerhalb eines Partikels mit 32  $\mu\text{m}$  bzw. mit 40  $\mu\text{m}$  für kalte und mittlere Plasmabedingungen zum Zeitpunkt des Auftreffens auf das Substrat

Für die mittleren Spritzbedingungen – also bei gleichen Plasmabedingungen aber kürzere Spritzdistanz und damit kürzere Aufenthaltsdauer im Plasma – tritt die Wiederverfestigung des Partikelrandes für ein Partikel mit einem Durchmesser von 35  $\mu\text{m}$  nur in sehr begrenztem Maße ein. Auch für ein Partikel mit einem Durchmesser von 40  $\mu\text{m}$  ist nur eine dünne Schicht von etwa 3  $\mu\text{m}$  innerhalb des Schmelzbereichs. Dagegen kann für die kalten Bedingungen eine vollständige Wiederverfestigung des Partikelrandes in einer Schicht von etwa 1  $\mu\text{m}$  gesehen werden.

Die Breite der Temperaturverteilung über dem Partikelradius liegt in diesen Fällen zwischen 30 und 40 K für die kalten Bedingungen. Bei einem weiteren Abkühlen des Partikels (bzw. einer weiteren Vergrößerung des Partikels) würde sich dieser Wert erhöhen, da die Temperatur im Inneren zunächst nahezu konstant bleibt. Somit ist das Schmelzbereichfenster für die Aufschmelzgrad-Auswertung (vgl. Abschnitt 3.3.1, S. 35) von  $\pm 30$  K gerechtfertigt.

Im Schmelzbereich ist das Material nahe am Wiedererstarren bzw. ist bereits wiedererstart. Es bilden sich erste Kristallisationskeime. Es kann angenommen werden, dass sich eine Hülle um das Partikel im Schmelzbereich nachteilig auf das Ausbreitungsverhältnis auswirkt. Es können teilweise wiederverfestigte Bereiche vorliegen, wodurch die Viskosität stark erhöht wird.

Abschließend erfolgt eine Betrachtung des Einflusses der Partikelgröße für die heißen Plasmabedingungen (Abbildung 6-12). Es gilt hier wiederum die Annahme identischer Partikelinjektionsbedingungen.

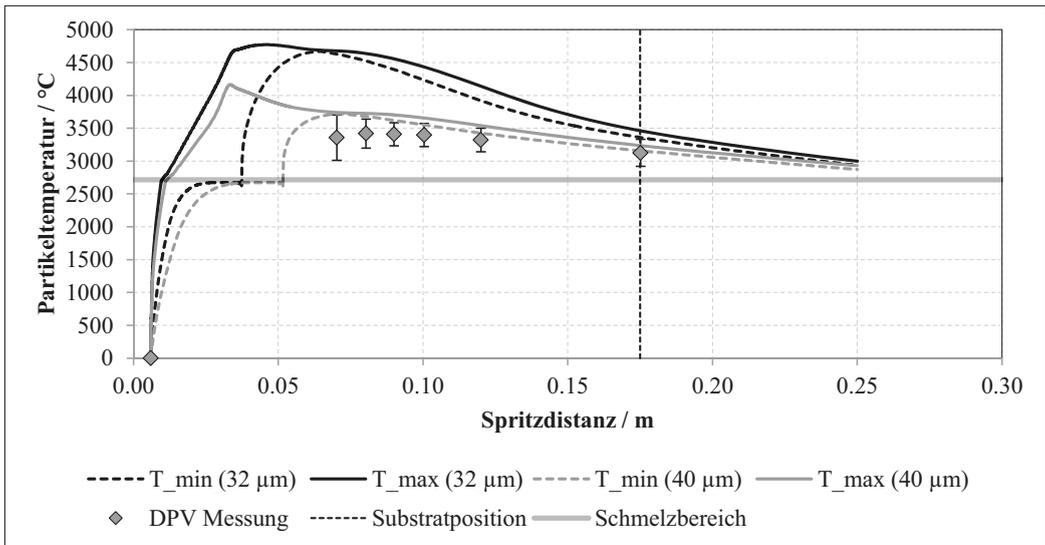


Abbildung 6-12: Einfluss der Partikelgröße auf die Temperaturentwicklung für die heißen Plasmabedingungen

Auch hier zeigt die Partikelgröße erwartungsgemäß eine deutliche Auswirkung auf die Temperaturentwicklung. Jedoch kommt es auch für ein Partikel mit einem Durchmesser von 40  $\mu\text{m}$  nicht zu einer Wiederverfestigung des Partikelrandes. Die Partikeltemperaturen kommen klar in den Bereich der Verdampfungstemperatur von YSZ, welche bei etwa 4300  $^{\circ}\text{C}$  liegt [176]. Die Verdampfung des Materials an der Partikeloberfläche kann signifikante Auswirkungen auf den Wärmeübergang haben [37]. Da der Effekt im vorliegenden Modell nicht berücksichtigt wird, sind die Ergebnisse für sehr hohe Partikeltemperaturen nur bedingt belastbar. Die Kühlung des Partikels durch Wärmestrahlung kann gerade bei den sehr hohen Oberflächentemperaturen bedeutend sein. Dies wurde für den Fall eines Partikels mit einem Durchmesser von 32  $\mu\text{m}$  in Abbildung 6-13 betrachtet.

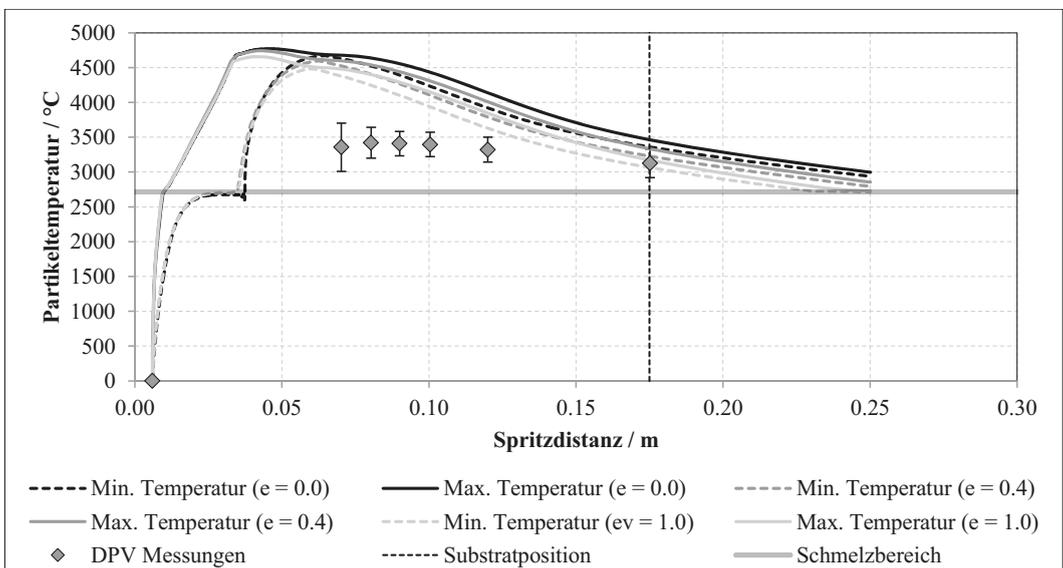


Abbildung 6-13: Temperaturentwicklung innerhalb eines Partikels mit 32  $\mu\text{m}$  für die heißen Bedingungen mit und ohne Wärmestrahlung

Hierbei wurden verschiedene Werte für die Emissivität  $e$  von YSZ verwendet. Im Gegensatz zu dem Extremfall ohne jeglichen Verlust durch Wärmestrahlung ( $e = 0$ ) wurde ein schwarzer Körper mit einem Emissionsgrad von  $e = 1$  verwendet, wodurch der maximale Verlust durch Wärmestrahlung betrachtet wurde. Als Zwischenwert wurde in Anlehnung an [177] ein Emissionsgrad von  $e = 0.4$  verwendet. Für sehr heiße Bedingungen kann die Kühlung durch Wärmestrahlung signifikante Auswirkungen haben, allerdings wird im betrachteten Fall der Bereich der Wiederverfestigung nicht erreicht. Da die Oberflächentemperaturen durch die Nicht-Berücksichtigung des Wärmeverlusts durch Verdampfung überschätzt werden, wird auch der Wärmeverlust durch Wärmestrahlung überschätzt. Im Rahmen der Genauigkeit der Vorhersagen des Modells kann die Wärmestrahlung damit vernachlässigt werden.

## 6.2. Abkühlverhalten und Spannungsentwicklung in einem einzelnen Splat

### 6.2.1. Ergebnisse der FE Berechnungen

Die Ergebnisse der thermischen Berechnungen für ein YSZ Splat auf einem Edelstahl-Substrat mit unterschiedlichen thermischen Kontaktwiderständen sind in Abbildung 6-14 dargestellt. Die verwendeten Kontaktwiderstände können dabei als Extremwerte für eine ideale und eine sehr schlechte Anbindung gesehen werden (vgl. Tabelle 10).

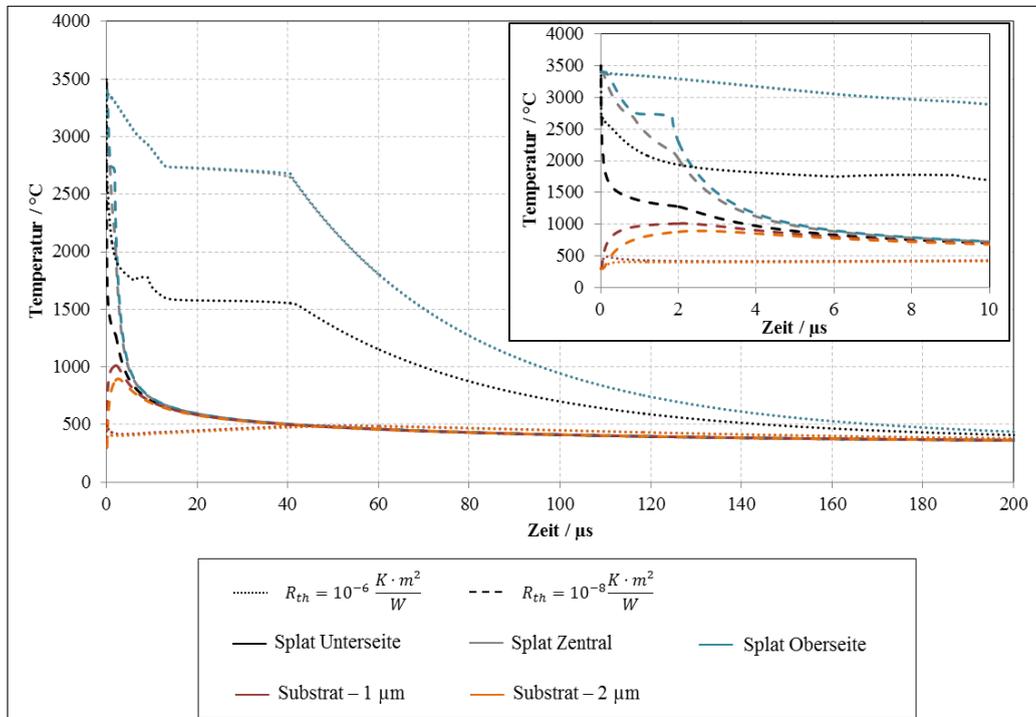


Abbildung 6-14: Temperaturentwicklung nahe der Substratoberfläche sowie in einem einzelnen YSZ Splat mit einer Starttemperatur von 3400 °C auf einem Edelstahl-Substrat mit einer Starttemperatur von 300 °C für verschiedene thermische Kontaktwiderstände; Vergrößerte Darstellung der ersten 10 µs; Die Temperaturverläufe „Splat Oberseite“ und „Splat Zentral“ fallen für die hohen Kontaktwiderstände nahezu zusammen

Es wurde hierbei eine identische Substrattemperatur angenommen, um die Ergebnisse direkt miteinander vergleichen zu können. Ein perfekt angebundenes Splat, das einzeln auf ein Substrat auftrifft, ist innerhalb von weniger als 2 µs vollständig verfestigt. Dagegen zeigt der Extremfall einer sehr

schlechten thermischen Anbindung, dass die Splatoberfläche erst nach etwa  $40 \mu\text{s}$  zu verfestigen beginnt. Die Substrattemperatur nahe der Oberfläche können im Fall einer idealen Anbindung kurzfristig bis zu  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  erreichen. Die Wärme des eintreffenden Splats wird in kürzester Zeit in das Substrat abgeleitet, so dass trotz der hohen Wärmeleitfähigkeit ein Wärmestau auftritt. Im Fall einer sehr schlechten Anbindung reagiert das Substrat deutlich träger und die Temperaturen bleiben unter  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Für den Fall einer idealen Anbindung ist in Abbildung 6-15 ebenfalls die Spannungsentwicklung unter der Annahme eines rein elastischen Materialverhaltens nach der Verfestigung dargestellt.

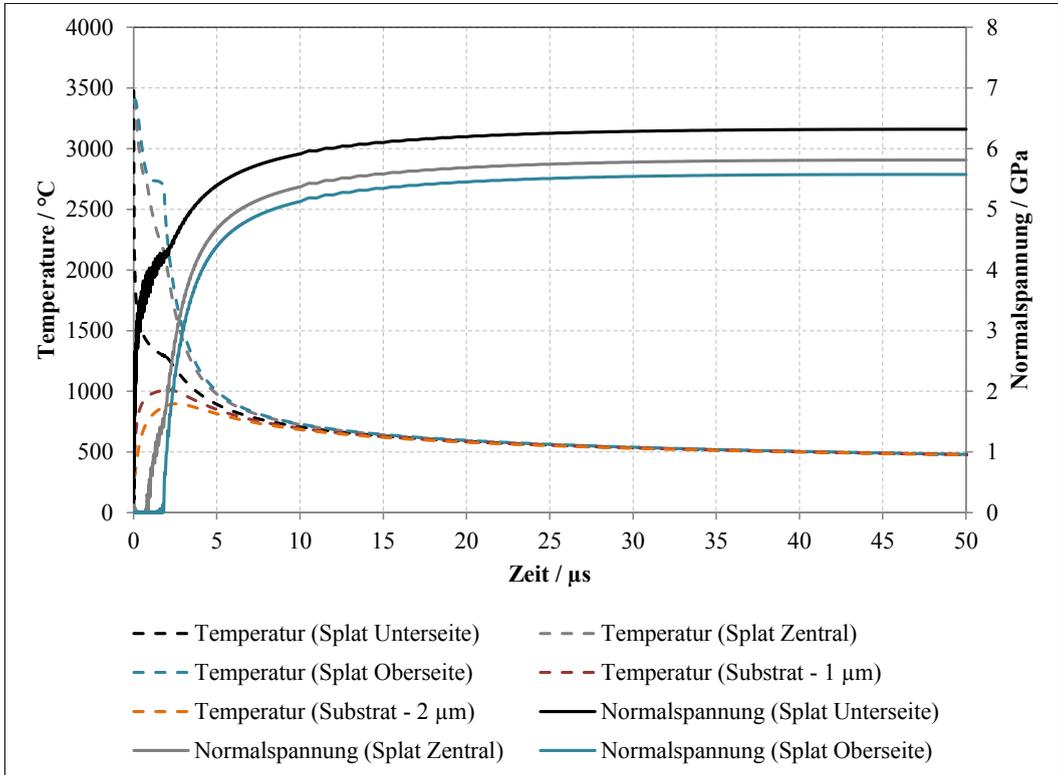


Abbildung 6-15: Temperatur- und korrespondierende Spannungsentwicklung in einem einzelnen YSZ Splat mit einer Starttemperatur von  $3400 \text{ }^\circ\text{C}$  auf einem Edelstahl-Substrat mit einer Starttemperatur von  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  unter der Annahme einer perfekten Anbindung nach Tabelle 10

Liegt die Temperatur des Splats noch oberhalb der Schmelztemperatur, bilden sich aufgrund der herabgesetzten Aktivierungsenergie für das Kriechen keine Spannungen, da die Dehnungen vollständig kompensiert werden. Nach der Verfestigung steigt die Spannung rapide an und erreicht im Endzustand etwa  $6 \text{ GPa}$ . Das hier angesetzte rein elastische Materialverhalten liegt jedoch fernab der Realität. Die Mikrorissbildung während des Abschreckens kann den Spannungszustand signifikant beeinflussen. Eine Implementierung in die FE-Berechnungen gestaltet sich jedoch schwierig. Hierfür ist eine nähere Untersuchung über den Zeitpunkt der Rissbildung sowie die Verteilung der Risse erforderlich.

Die gezeigten Betrachtungen beschreiben die idealisierte Abscheidung der Splats auf Edelstahl-Substrate. Während der Beschichtung ist dies jedoch ein Sonderfall, der Großteil der Splats wird auf bereits vorhandene Schicht abgeschieden. Abbildung 6-16 zeigt dazu die Temperatur- und Spannungsentwicklung in einem YSZ-Splat, das auf ein dichtes YSZ-Substrat abgeschieden wurde unter der Annahme einer perfekten Anbindung und rein elastischem Materialverhalten nach der Verfestigung.

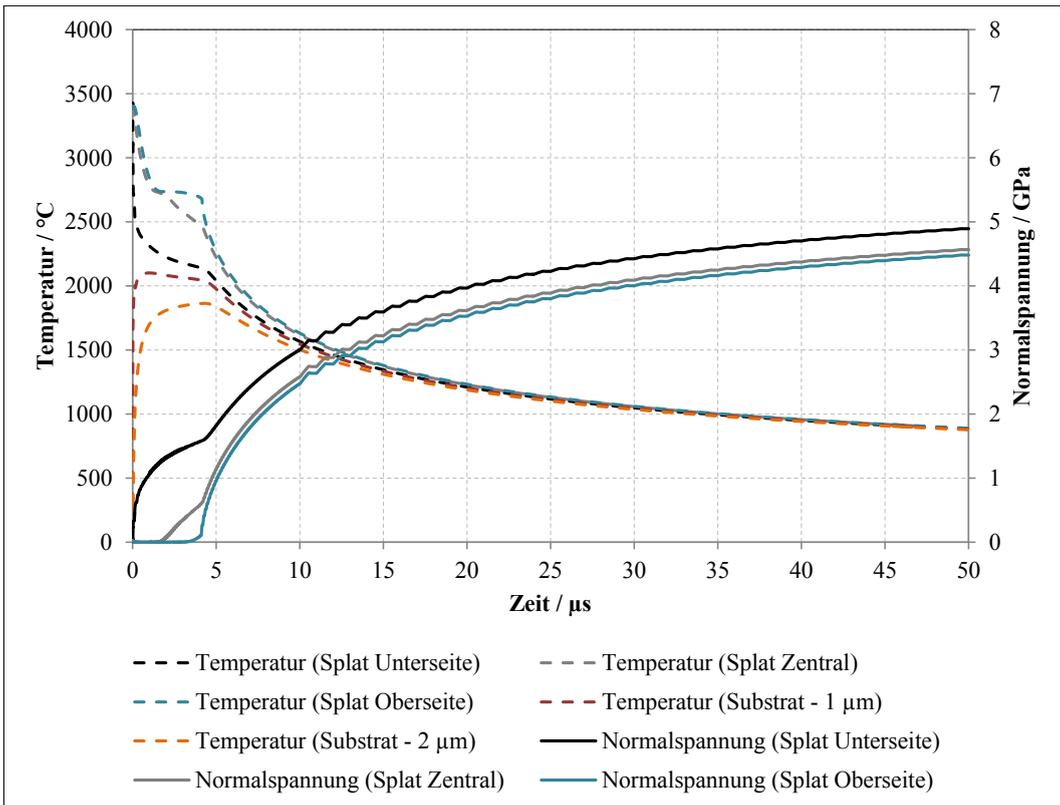


Abbildung 6-16: Temperatur- und korrespondierende Spannungsentwicklung in einem einzelnen YSZ Splat mit einer Starttemperatur von 3400 °C auf einem dichten YSZ Substrat mit einer Starttemperatur von 300 °C unter der Annahme einer perfekten Anbindung

Aufgrund der geringeren Wärmeleitfähigkeit des Substratmaterials geht das Abschrecken des Splats deutlich langsamer vonstatten als auf metallischen Substraten. Die Spannung liegt dennoch für die korrespondierenden Temperaturwerte im selben Bereich, die thermische Dehnung bleibt von der Abschreckgeschwindigkeit unberührt. Dies gibt bereits erste Hinweise darauf, dass Kriecheffekte keine bedeutende Rolle spielen. Nach etwa 35 μs erreicht die Temperatur des Splats etwa 1000 °C. Es liegen zu diesem Zeitpunkt innerhalb des Splats Spannungen von etwa 4 GPa vor, was für die Betrachtung der Mikrorissbildung relevant sein wird (Abschnitt 6.2.2). Die Oberflächentemperatur des Substrats unterhalb des Splats erreicht für die Abscheidung auf YSZ Substraten bis zu 2000 °C, was auf die geringere Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu den Edelstahl-Substraten zurückzuführen ist.

### 6.2.2. Einfluss der Mikrorissbildung

Die Mikrorissbildung kann besonders in keramischen Splats den Spannungszustand sehr stark beeinflussen (vgl. Abschnitt 2.3.2.2, S. 22). Eine Simulation der Mikrorissbildung über die Implementierung einer „Fließgrenze“ (vgl. Abschnitt 4.2.2, S. 64) wurde im Rahmen der Arbeit durchgeführt. Die Ergebnisse ließen jedoch keine relevanten Schlussfolgerungen zu. Eine nähere Betrachtung dieses Effekts erfolgt im Folgenden anhand der in Abschnitt 2.3.2.2 auf S. 22 vorgestellten Ansätzen. Die für die nachfolgenden Berechnungen verwendeten Parameter sind in Tabelle 18 dokumentiert. Die Messung der Rissabstände und Rissdichten erfolgte an YSZ Splats auf Edelstahl-Substraten.

<b>Bruchzähigkeit YSZ Mode I <math>K_{Ic}</math> / <math>MPa \cdot \sqrt{m}</math></b> [178] (3 mol% YSZ)	5.5
<b>Zugfestigkeit YSZ <math>\sigma_{yc}</math> / MPa</b> [179] (7 wt% YSZ)	600
<b>E-Modul YSZ / GPa</b> [158]	205
<b>Poisson-Zahl YSZ</b> [155]	0.3
<b>E-Modul Edelstahl / GPa</b>	210
<b>Poisson-Zahl Edelstahl</b>	0.3
<b>Splat-Dicke <math>h</math> / <math>\mu m</math></b> Abschnitt 5.2.4	1.0
<b>Rissabstand <math>L</math> / <math>\mu m</math></b> Abschnitt 5.2.4	5.4

Tabelle 18: Materialparameter für die Berechnung der Splat-Spannungsentwicklung

Wie in Abschnitt 2.3.2.2 gezeigt wurde, ist die kritische Spannung zur Rissinduktion bei konstanter Bruchzähigkeit des Materials eine Funktion der Splat-Dicke. Auf Grundlage der maximalen Spannung von etwa 6 GPa, die sich während des gesamten Abschreckvorgangs bei rein elastischer Betrachtung bilden (vgl. Abbildung 6-15), folgt gemäß Abschnitt 2.3.2.2 auf S. 22 ein minimal möglicher Rissabstand  $L_{min}$  für die YSZ Splats von etwa 2.3  $\mu m$ . Die auf Edelstahl-Substraten ermittelten Werte sind etwa doppelt so hoch. Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass die minimale Rissdichte eine ausreichend hohe Anzahl an bereits vorhandenen Fehlstellen erfordert und das Rissnetzwerk in der Realität durch die statistische Verteilung dieser Fehlstellen beeinflusst wird.

Wird das Splat auf einem duktilen Material abgeschieden (was dem Fall der Abscheidung auf Edelstahl-Substraten entspricht), spielt die Scherfestigkeit der Grenzfläche  $\tau_{ys}$  eine entscheidende Rolle. Diese wird entweder von der Scherfestigkeit des Substratmaterials oder von der Reibung an der Grenzfläche bestimmt. Wird die Scherfestigkeit überschritten, kommt es zum Grenzflächenabgleiten. Die Rissabstände sind in diesem Fall abhängig von der Schichtdicke und der Scherfestigkeit, wie ebenfalls in [180] beschrieben wurde. Die kritische Spannung  $\sigma_{cr}^*$  für die Rissbildung ist gemäß Abschnitt 2.3.2.2 abhängig von der Scherfestigkeit der Grenzfläche, der Bruchzähigkeit des Materials und der Splat-Dicke. Für eine Auswertung muss die Scherfestigkeit der Grenzfläche bekannt sein. Unter der Voraussetzung einer perfekten Anbindung zwischen Splat und Substrat wird angenommen, dass die Scherfestigkeit des duktilen Substratwerkstoffs  $\tau_{ys}$  die Scherfestigkeit der Grenzfläche definiert. Diese wiederum ist abhängig von der Temperatur, wie in Anhang 10 dokumentiert ist.

Die Abhängigkeit der kritischen Spannung zur Initiierung der Rissbildung von der Splat-Dicke ist für die verschiedenen Substrat-Zustände in Abbildung 6-17 gezeigt.

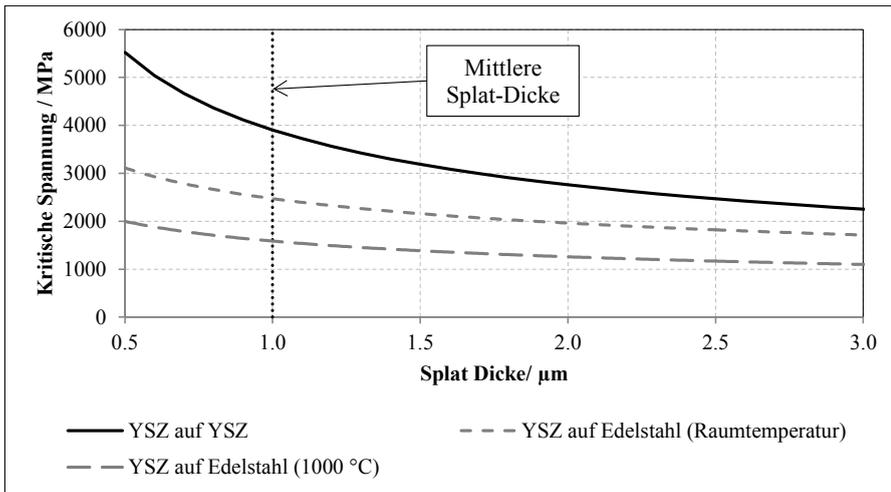


Abbildung 6-17: Kritische Spannung zur Initiierung der Rissbildung in Abhängigkeit der Splat-Dicke für verschiedene Substratzustände

Für die in den FE-Berechnungen verwendeten Kenngrößen folgt im gegebenen Fall daraus eine kritische Spannung von knapp unter 4 GPa für die Abscheidung auf YSZ-Substraten. Dies liegt deutlich über der in der Literatur zu findenden Festigkeit von YSZ (vgl. Tabelle 18), jedoch unterhalb des theoretischen Spannungsaufbaus während des Abschreckens der Splats nach Abbildung 6-16. Die FE-Berechnung des Abkühlens eines Splats auf einem YSZ Substrat unter der Annahme einer perfekten Anbindung in Abbildung 6-16 zeigt, dass bei einem Abschrecken bis zu einer Temperatur von 1000 °C die Spannung innerhalb des Splats in etwa 4 GPa entspricht. Die experimentellen Ergebnisse für die Abscheidung von YSZ Splats auf YSZ Substraten mit einer Temperatur von 1000 °C zeigen vermehrt rissfreie Splats (vgl. Abbildung 2-13, S. 23). Die kritische Spannungsintensität wird unter diesen Bedingungen nicht zwangsläufig erreicht und gegebenenfalls keine Rissbildung initiiert. In den Splats sollten folglich nach Abkühlen auf Raumtemperatur extrem hohe Zugspannungen vorliegen.

Für den Fall der Abscheidung eines YSZ Splats mit einer Dicke von 1  $\mu\text{m}$  auf einem Edelstahl-Substrat beträgt die kritische Spannung (bei Raumtemperatur) gemäß Abbildung 6-17 etwa 2,5 GPa. Während des Abschreckens eines YSZ Splats erreicht die Substrat-Temperatur bei einer perfekten Anbindung oberflächennah kurzzeitig etwa 1000 °C und die Spannungen innerhalb des Splats erreichen zu diesem Zeitpunkt etwa 1,5 GPa (vgl. Abbildung 6-15, S. 111). Dies wiederum entspricht der kritischen Spannung zur Rissbildung für die entsprechende Substrattemperatur von 1000 °C (vgl. Abbildung 6-17). Somit kann angenommen werden, dass auf den Edelstahl-Substraten die Rissbildung bei einer perfekten Anbindung bereits sehr früh induziert wird. Die minimal möglichen Rissabstände liegen bei Erreichen der Festigkeit nach [111] bei 8  $\mu\text{m}$  und damit höher als die beobachteten Werte nach vollständiger Abschreckung (Abbildung 5-18, S. 85). Die aufgebrauchte Dehnung und damit die Spannung steigen durch die thermische Kontraktion in den einzelnen Fragmenten im weiteren Verlauf des Abschreckens weiter an. Es ist anzunehmen, dass die kritische Spannungsintensität innerhalb der Fragmente erneut überschritten wird, wodurch es zu weiteren Rissbildungen kommt. Die gemessene Fragmentgröße resultiert daher vermutlich aus mehreren Rissbildungsstufen.

Für den Fall einer eingeschränkten Anbindung steigt die Substrattemperatur aufgrund der geringeren Kühlrate nicht über 500 °C (vgl. Abbildung 6-14). Durch die dadurch höhere kritische Spannung wird die Rissbildung später induziert. Aufgrund der insgesamt sehr hohen Spannungen, die sich während der Abschreckphase ausbilden, kann jedoch auch hier im Verlauf weitere Rissbildung einsetzen. Die finale Fragmentgröße wäre dann unter diesen Bedingungen unabhängig von der Anbindung, wodurch die sehr ähnlichen Rissabstände in Abbildung 5-18 erklärt werden können.

Über das Modell nach [109] kann die normierte Spannungsrelaxation in der Mitte eines Fragments in Abhängigkeit der Fragmentgröße und der Splat-Dicke bestimmt werden. Für die gegebene Geometrie beträgt die maximale Spannung bei Raumtemperatur demnach noch 35.3 % der anliegenden Spannung. Wird als anliegende Spannung der theoretische Wert aus der Fehldehnung verwendet (6 GPa), kann in den einzelnen Fragmenten ein Wert von immerhin noch 2.1 GPa vorliegen. Dieser Wert wäre damit knapp unterhalb der kritischen Spannung bei Raumtemperatur (basierend auf der Annahme für die Scherfestigkeit der Grenzfläche).

Abschließend zeigt Tabelle 19 eine schematische Übersicht der Mikrorissbildung während des Abschreckens für ein ideales, perfekt angebondenes Splat.

Tabelle 19: Schematische Beschreibung der Mikrorissbildung während des Abschreckens eines einzelnen, perfekt angebondenen Splats

Beschreibung	Darstellung
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Auftreffen und Ausbreitung des Partikels (Die Verfestigung der Partikel ist sehr viel langsamer als die Ausbreitung [163], [181])</li> <li>▪ Ausbildung der Anbindung</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Thermische Kontraktion</li> <li>▪ Bildung der mechanischen Verklammerung bei aufgerautem Substrat</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Erreichen der kritischen Spannung <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Instantane Bildung des Rissnetzwerks</li> </ul> </li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Weitere thermische Kontraktion, verbunden mit Rissöffnung</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Eventuell erneutes Erreichen der kritischen Spannung in den Fragmenten <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Bildung weiterer Mikrorisse</li> </ul> </li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Weitere thermische Kontraktion verbunden mit Rissöffnung</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Erreichen der Endtemperatur</li> <li>▪ Finales Rissnetzwerk</li> </ul>	

Die mehrfache Mikrorissbildung wurde auch in [99] beschrieben. Basierend auf der kritischen Spannung scheint es wahrscheinlich, dass die Mikrorissbildung nicht beliebig oft einsetzt.

### 6.2.3. Einfluss des Kriechens

Mit dem Vorgehen gemäß Abschnitt 4.2.3 und den in Tabelle 9 dokumentierten Parametern wurde der in Abbildung 6-18 gezeigte Spannungsverlauf über der Temperatur für ein innerhalb von  $10\ \mu\text{s}$  abgekühltes Splat berechnet.

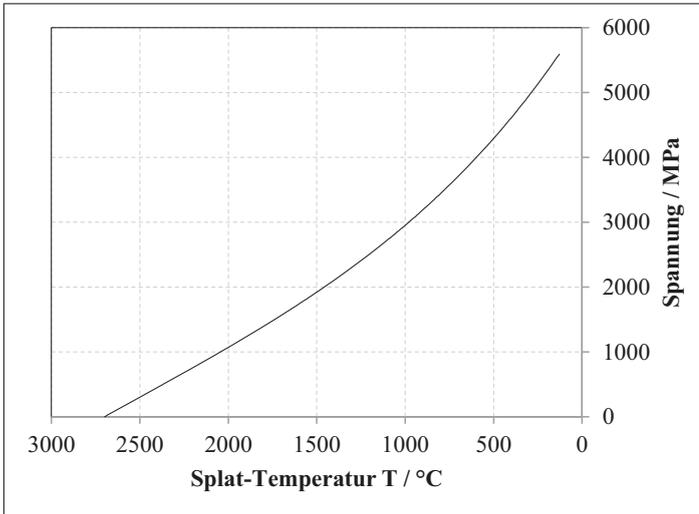


Abbildung 6-18: Spannungsentwicklung in Abhängigkeit der Temperatur in einem Splat bei  $10\ \mu\text{s}$  Abkühlzeit

Ohne die Berücksichtigung weiterer Relaxations-Faktoren würde die Spannung somit einen Wert von etwa 6 GPa erreichen, was in guter Übereinstimmung mit den FE-Berechnungen (vgl. Abbildung 6-15 und Abbildung 6-16) ist. Abbildung 6-19 zeigt die Aufteilung der gesamten Dehnungen in die elastische Dehnung und die Kriechdehnung.

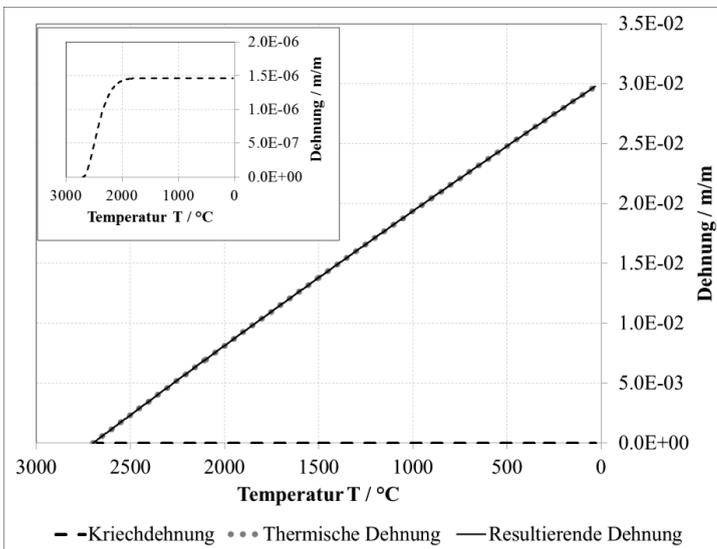


Abbildung 6-19: Dehnungsanteile für ein einzelnes Splat mit  $10\ \mu\text{s}$  Abkühlzeit; Detailansicht der Kriechdehnungskomponente

Die Kriechdehnung ist um mehrere Größenordnungen kleiner als die (elastische) thermische Dehnung. Nur für sehr hohe Temperaturen kann ein (vernachlässigbarer) Effekt des Kriechens gesehen werden. Entsprechend fällt die resultierende Dehnung mit der thermischen Dehnung zusammen. Es

kann somit festgehalten werden, dass Kriecheffekte während des Abschreckens eines YSZ-Splats die Spannungsentwicklung nicht signifikant beeinflussen.

### 6.3. Berechnung des Eigenspannungstiefenverlaufs in der Schicht

Der Eigenspannungstiefenverlauf wurde exemplarisch für die heißen Parameter über eine FE Simulation und aus den *in situ*-Krümmungsmessungen berechnet. Die Substrattemperatur wurde in Anlehnung an die experimentellen Gegebenheiten in Tabelle 15 auf 400 °C festgelegt. Die Temperatur der Schichtelemente wurde zum Zeitpunkt 0 auf 460 °C gesetzt, was deutlich unterhalb der Schmelztemperatur von YSZ liegt. Die berechneten Spannungsprofile über Substrat und Schicht und den Abgleich mit den aus der *in situ*-Krümmungsmessung bestimmten Werten (ICP) sind in Abbildung 6-20 dargestellt.

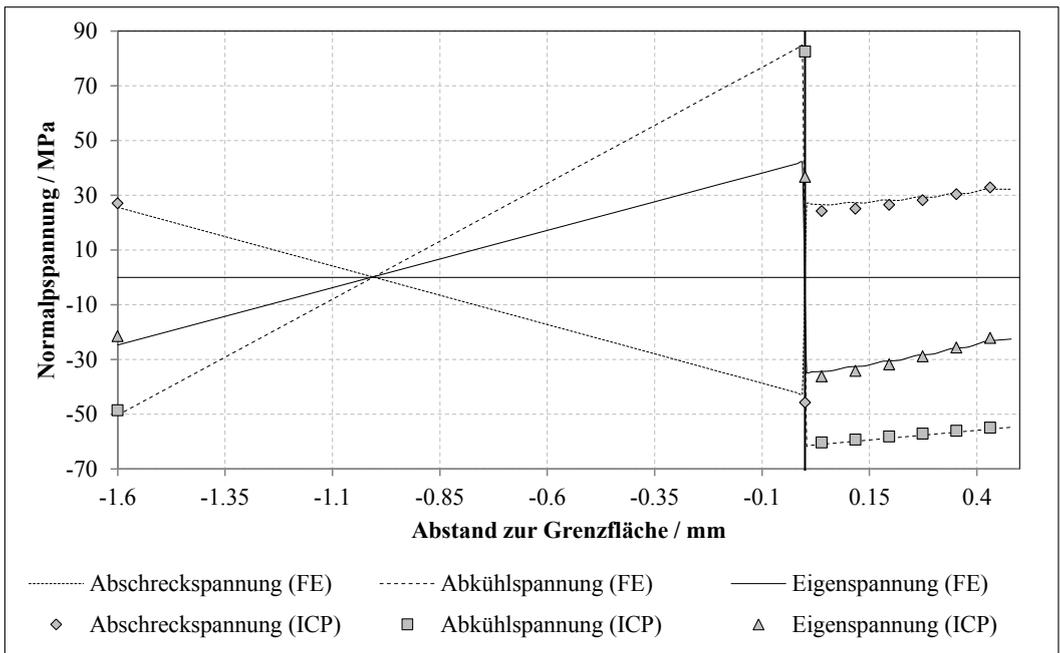


Abbildung 6-20: Mittels FE und *in situ* Krümmungsmessung (ICP) berechneter Eigenspannungstiefenverlauf für die Abscheidung von 6 Lagen und dem Abkühlen auf Raumtemperatur

Sowohl absolut gesehen, als auch vom Verlauf über der Schichtdicke ist die Abschreckspannung in sehr guter Übereinstimmung mit den aus der Krümmungsmessung ermittelten Werten. Es muss hier jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Starttemperatur der Schicht für die Berechnung weit unterhalb der Schmelztemperatur angesetzt wurde, um die gemessene Abschreckspannung zu erreichen. Die hier vorliegende Übereinstimmung kann daher als Indiz gesehen werden, dass die thermische Fehldehnung beim Abschrecken zum größten Teil durch plastische Effekte kompensiert wird und nur ein verschwindend geringer Teil als elastische Dehnung verbleibt. Die Übereinstimmung des Verlaufs der Abschreckspannung zeigt, dass die lagenweise Abscheidung der Schicht zu einem zur Schichtoberfläche ansteigenden Verlauf der Spannung führt. Die Spannungsverläufe im Substrat können jeweils als elastische Antwort dessen auf die in der Schicht entstehenden Spannungen zurückgeführt werden. Das mechanische Gleichgewicht der Spannungen ist in allen Fällen gegeben.

Die Abkühlspannung, die sich im Anschluss an die Beschichtung beim Abkühlen des Systems auf Raumtemperatur bildet, ist in sehr guter Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Ansätzen. Aus den FE-Berechnungen wurde die Abkühlspannung über die Differenz aus dem Spannungszustand nach dem vollständigen Abscheiden der Schicht und dem Eigenspannungszustand

nach dem Abkühlen berechnet. Die gute Übereinstimmung kann als Indiz dafür gesehen werden, dass die reale Abkühlung des Schichtsystems ohne nennenswerte plastische Prozess vorstättengeht. Damit ist auch die Annahme für die Abschätzung des E-Modul aus den Krümmungsmessungen zu rechtfertigen.

Der in der Schicht bei Raumtemperatur vorliegende Eigenspannungszustand deckt sich konsequenterweise ebenfalls sehr gut zwischen den FE-Berechnungen und den Berechnungen aus der *in situ*-Krümmungsmessung. Der Verlauf der Eigenspannung ist qualitativ in guter Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Eigenspannungstiefenverläufen an Wärmedämmschichten [172], [182]. Die Absolutwerte können aufgrund verschiedener Materialien und Spritzbedingungen abweichen.

Die Entwicklung der Abschreckspannung in der Schicht durch die lagenweise Abschcheidung ist in Abbildung 6-21 dargestellt.

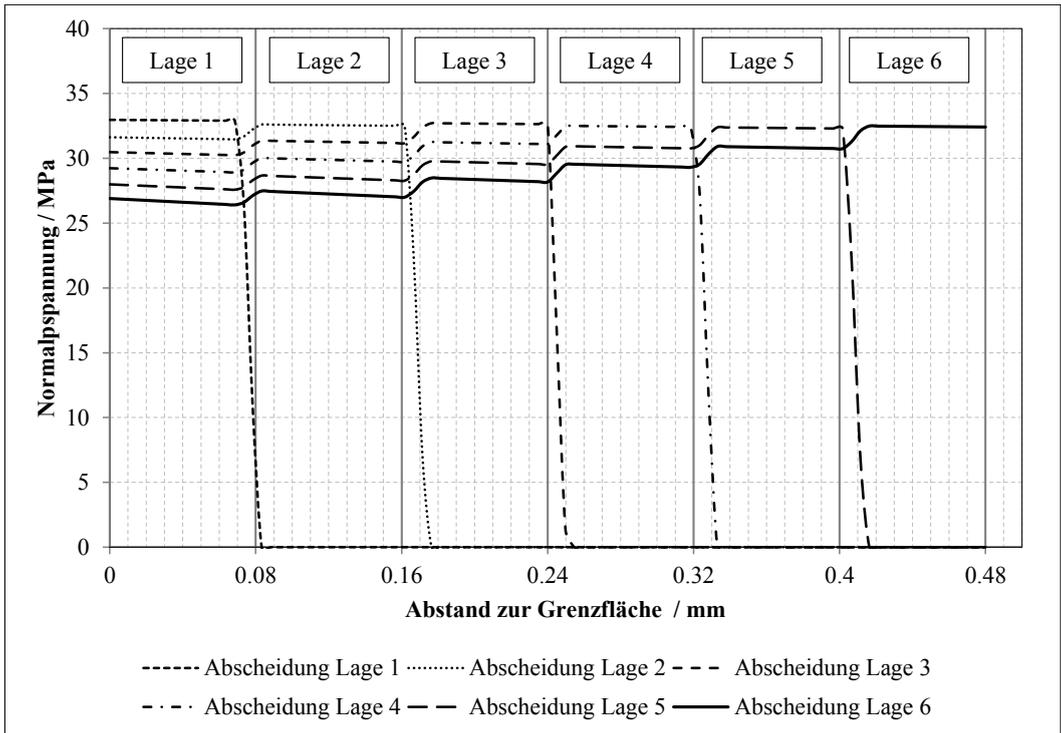


Abbildung 6-21: Einfluss der lagenweisen Abschcheidung auf die Entwicklung der Abschreckspannung; Die einzelnen Lagen sind durch senkrecht durchgängige Linien markiert, die vertikalen Hilfslinien symbolisieren die Vernetzung.

Die Applikation der ersten Lage induziert in dieser Zugspannungen von etwa 33 MPa. Diese fallen zur Schichtoberfläche auf 0, was auf die nachfolgenden inaktiven Elemente mit der stark verringerten Steifigkeit zurückzuführen ist. Die Applikation der weiteren Schichtlagen führt in Bezug auf die erste Lage zu einer sukzessiven Verringerung der vorhandenen Spannung. Die weiteren Lagen induzieren durch das eigene Abkühlen Druckspannungen in den abgeschiedenen Lagen, welche sozusagen die Rolle des Substrats mit übernehmen. Entsprechend ergibt sich ein zur Schichtoberfläche ansteigendes Spannungsprofil in der Schicht. Die Spannung in der jeweils zuletzt abgeschiedenen Lage liegt dabei nahezu konstant bei etwa 33 MPa. Leichte Abweichungen können durch die veränderte Steifigkeit des jeweils vorliegenden Systems aus Schicht und Substrat gesehen werden.

Als weiterer Abgleich zu den Messungen wurde die Krümmung der Probe zu den verschiedenen Lastschritten aus der Verschiebung im Zentrum bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-22 im direkten Vergleich zu den Krümmungsmessergebnissen dargestellt.

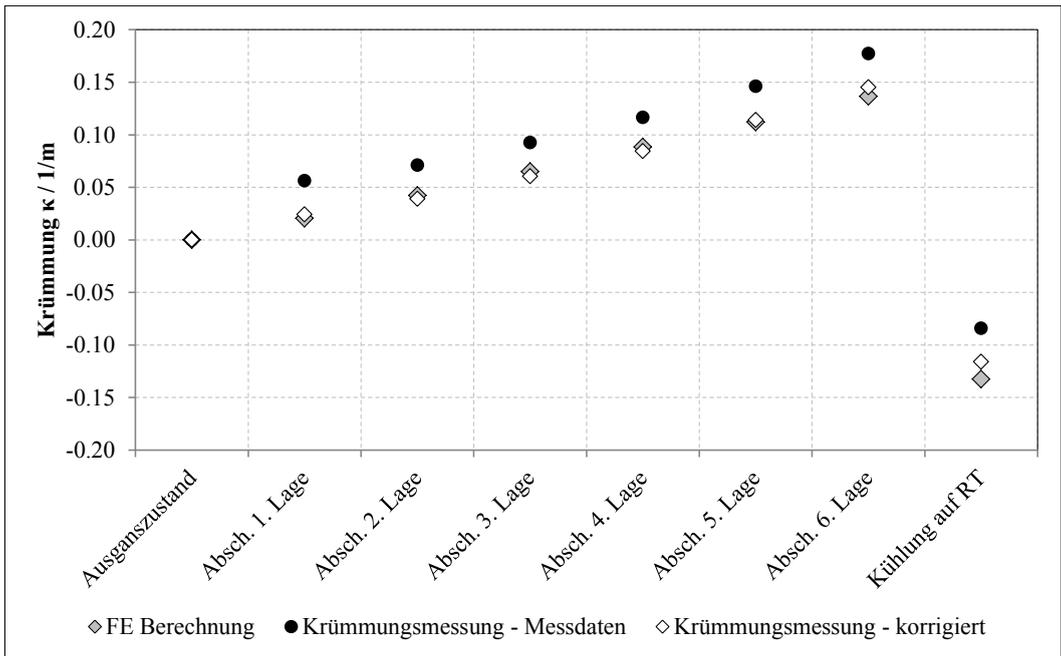


Abbildung 6-22: Berechnete Krümmungsänderung durch die abgeschiedenen Lagen und die Abkühlung auf Raumtemperatur; Korrektur der Messdaten um den sprunghaften Krümmungsanstieg

Hierbei sind jeweils die Krümmungswerte der Probe zum Endzeitpunkt der Lastschritte der FE-Berechnungen eingetragen. Es kann festgehalten werden, dass die Beschichtung der Probe durch die lagenweise Abscheidung zu einem proportionalen Krümmungsänderung führt.

Die Ergebnisse der *in situ*-Krümmungsmessung weisen für die erste Lage einen Offset auf, den sogenannten sprunghaften Krümmungsanstieg. In Abschnitt 5.4 wurde dieser bereits plastischen Prozessen im Substrat zugeordnet und muss für einen Abgleich mit den FE-Ergebnissen daher ausgenommen werden. Die Ergebnisse sind nach der Korrektur in sehr guter Übereinstimmung. Die Abkühlung des Systems auf Raumtemperatur ist mit einer Umkehrung des Krümmungsverlaufs verbunden, was ebenfalls in guter Übereinstimmung ist.



## 7. Zusammenfassende Diskussion

### 7.1. Zusammenhang des Partikelstatus und der Splat-Klassen

Die Entstehung der einzelnen Splat-Klassen (vgl. Abbildung 5-10) kann auf bestimmte Einflüsse des Partikelzustandes beim Auftreffen auf das Substrat sowie den Zustand des Substrats selbst zurückgeführt werden. Allgemein gilt, dass der Zustand des Partikels beim Auftreffen auf das Substrat den primären Faktor hinsichtlich der Splat-Bildung darstellt. Der Zustand des Substrats beeinflusst die Ausbreitung des Partikels auf sekundärer Ebene, jedoch in besonderem Maße den Kontakt zwischen den Splats.

#### 7.1.1. Ideale und unregelmäßige Splats

In Abschnitt 2.1.3 wurde bereits die in der Literatur beschriebene Bildung der idealen und unregelmäßigen Splats aus vollständig aufgeschmolzenen Partikeln rezipiert. Dabei können sowohl die Eigenschaften des Partikels beim Auftreffen auf das Substrat als auch der Zustand des Substrats die Ausbreitung der Partikel beeinflussen und zu den beobachteten Unregelmäßigkeiten führen. In [183] wird die Übergangstemperatur, bei der gerade 50 % der Splats ideal scheibenförmig sind, für die Abscheidung von YSZ-Splats auf polierten Edelstahl-Substraten mit etwa 80 °C angegeben. In den eigenen Splat-Experimenten in Abschnitt 5.2 auf S. 78 ff., bei denen die Substrattemperaturen in allen Fällen oberhalb dieser 80 °C waren, lag der relative Anteil an unregelmäßigen Splats bei 52 % (kalt), 45 % (mittel) und 33 % (heiß). Die Verwendung eines Edelstahls mit leicht anderer Zusammensetzung (1.4571 in der eigenen Arbeit, 1.4301 in [183]) kann nur bedingt als Erklärung dienen, da die physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich sind. Eine wahrscheinlichere Erklärung liegt in dem Auftreten von Störungen der Ausbreitung bedingt durch den Eintreffwinkel [184, 185] oder dem entstehenden Druck beim Auftreffen in Abhängigkeit der Partikelgeschwindigkeit [186].

Für den während der Beschichtung weitaus häufiger auftretenden Fall der Abscheidung von YSZ-Splats auf YSZ-Substraten (bereits abgeschiedene Schicht) liegt die Übergangstemperatur nach [108] zwischen 75 °C und 230 °C. In den Experimenten lagen die gemessenen Substrattemperaturen in den meisten Fällen oberhalb dieses Bereichs (vgl. Tabelle 15, S. 85), die Oberflächentemperaturen während der Beschichtung in allen Fällen. Auch hier kann somit angenommen werden, dass die Ausbreitung vollständig aufgeschmolzener Partikel primär durch die Partikeleigenschaften bestimmt wird.

#### 7.1.2. Teilweise aufgeschmolzene Splats

Die teilweise aufgeschmolzenen Splats werden durch Partikel mit einem festen Kern gebildet [42]. Diese Partikel wurden im Plasma nicht vollständig aufgeschmolzen, was durch zahlreiche Faktoren gefördert werden kann. Neben der Partikelgröße dürfte hier vor allem die Partikelinjektion und die damit verbundene Partikelflugbahn eine entscheidende Rolle spielen. Partikel, die nicht vollständig in den heißen Kern des Plasmastrahls eindringen können oder durch diesen hindurchgeschossen werden, können mit großer Wahrscheinlichkeit nicht genug Wärme aufnehmen, um vollständig aufgeschmolzen zu werden. Für heißere Plasmabedingungen ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von teilweise aufgeschmolzenen Partikeln geringer, da hier generell mehr Energie zum Aufschmelzen der Partikel zur Verfügung steht (vgl. Abbildung 6-9, S. 106 und Abbildung 6-12, S. 109).

Der Ursprung dieser Splat-Klasse ist an der Gestalt der Splats zu erkennen (vgl. Abbildung 5-10). Der unter dem optischen Mikroskop dunkle, stark fragmentierte Teil resultiert aus dem festen Kern, der transparente Bereich im Umfeld des Kerns resultiert aus dem aufgeschmolzenen Partikelrand. Die Topographie-Messungen (vgl. Abbildung 5-12, S. 80) bestätigen diesen Befund; die hohe Irregularität dieser Splats kann auf die Fragmentierung des festen Kerns des Partikels zurückgeführt werden. Die deutlich schlechtere Ausbreitung im Vergleich zu den idealen und unregelmäßigen Splats ebenfalls. Es kann angenommen werden, dass die sehr verschiedenen Formen dieser Splat-Klasse mit dem Grad des Aufschmelzens der einzelnen Partikel und mit dem Grad der Fragmentierung beim Auftreffen auf das Substrat verbunden sind.

### 7.1.3. Schwach angebundene Splats

Für den Ursprung der schwach angebondenen Splats kommen zwei Möglichkeiten in Frage:

- **Ein sehr schlechter thermischer Kontakt zwischen Splat und Substrat**

*Chraska et al.* [46] zeigten, dass Splats auf kälteren Substraten eine deutlich schlechtere Anbindung aufweisen. Auf heißen Substraten abgeschiedene Splats zeigten einen sehr guten Kontakt zum Substrat und eine sehr feine, säulenartige Kristallitstruktur. Dies wurde auf einen homogenen Wärmefluss vom Splat zum Substrat zurückgeführt (vgl. Abschnitt 2.1.3.3). Es wurde ebenfalls gezeigt, dass ein schlechter Kontakt zu einer eher äquiauxialen Kristallitstruktur führt. Dies könnte auf einen diffuseren Wärmestrom zurückgeführt werden. Die dunkle Erscheinung dieser Splat-Klasse unter dem optischen Mikroskop könnte mit der damit verbundenen hohen Anzahl an Streuzentren verbunden sein.

- **Wiederverfestigung der Partikel im Flug**

Nach einer Spritzdistanz von etwa 70 – 80 mm beginnen die Partikel im Flug abzukühlen (vgl. Abbildung 5-6, S. 74 und Abbildung 5-7, S. 75). Unter bestimmten Umständen kann der Wärmeverlust ausreichend groß sein, um eine Wiederverfestigung des Partikelrandes im Flug zu ermöglichen [37]. Folglich liegt in dem Partikel beim Auftreffen auf das Substrat ein geschmolzener Kern und eine feste Hülle vor. Es kann erwartet werden, dass das Ausbreitungsvermögen in einem solchen Fall deutlich schlechter ist als bei vollständig aufgeschmolzenen Partikeln (vgl. Abbildung 5-12). Es wird weiter angenommen, dass der feste Partikelrand beim Auftreffen auf das Substrat aufbricht und durch den flüssigen Kern eine Anbindung zum Substrat zwar möglich ist, jedoch signifikant eingeschränkt wird gegenüber einem vollständig aufgeschmolzenen Partikel.

Die Ergebnisse der schrittweisen Veränderung der kalten Spritzbedingungen (Abbildung 5-16) deuten stark darauf hin, dass die Wiederverfestigung im Flug entscheidend ist für die Bildung der schwach angebondenen Splats. Für eine Substrattemperatur von 180 °C, die weit oberhalb der Übergangstemperatur für YSZ Splats auf Edelstahl liegt, treten bei großem Spritzabstand schwach angebundene Splats auf, bei einer Verringerung des Spritzabstandes bei gleichbleibender Substrattemperatur dagegen nicht. Die Ursache für die Bildung dieser Splat-Klasse muss folglich im Partikelstatus und nicht im Substratstatus gesehen werden.

Ein Abgleich mit den Ergebnissen der Berechnung des Aufschmelzverhaltens einzelner Partikel im Plasma bestätigt diese Annahme. Im Falle der heißen Bedingungen wiesen die Partikel mit einem Durchmesser von 32 µm Temperaturen weit oberhalb der Schmelztemperatur auf (Abbildung 6-12, S. 109). Eine Wiederverfestigung des Partikelrandes ist äußerst unwahrscheinlich. Die Ergebnisse der Partikeltemperaturentwicklung für die mittleren und kalten Spritzbedingungen in Abbildung 6-9 auf S. 106 dagegen zeigten, dass die Partikel mit einem Durchmesser von 35 µm während der Flugzeit wieder auf eine Temperatur nahe der Schmelztemperatur abkühlen. Die Beobachtung, dass die schwach angebondenen Splats tendenziell von größeren Partikeln gebildet werden (vgl. Abbildung 5-12, S. 80) deckt sich dabei sehr gut mit den Ergebnissen. In Abbildung 6-9 auf S. 106 und Abbildung 6-11 auf S. 108 ist zu sehen, dass die Partikel nach einer Flugzeit, die den mittleren Bedingungen entspricht, gerade den Bereich der Wiederverfestigung erreichen. Eine weitere Aufenthaltszeit im Plasmastrahl vor dem Auftreffen auf das Substrat führt konsequenterweise zu einer weiteren Abkühlung und damit zu einem höheren Grad der Wiederverfestigung. Es kann angenommen werden, dass eine bestimmte Dicke der wiederverfestigten Schale vorhanden sein muss, um die Ausbreitung des Partikels signifikant zu beeinträchtigen. Somit kann der große Unterschied in der Splat-Klassen-Verteilung zwischen kalten und mittleren Spritzbedingungen erklärt werden.

Ein Vergleich der ermittelten effektiven Partikelauftschmelzgrade für die kalten, mittleren und heißen Spritzbedingungen mit den experimentell bestimmten Splat-Klassen-Verteilungen (Abbildung 7-2) zeigt genau dann eine gute Übereinstimmung, wenn die schwach angebondenen Splats als wiederverfestigte Partikel interpretiert werden. Von den kalten zu den heißen Bedingungen nimmt der relative Anteil an teilweise aufgeschmolzenen Partikeln ab, was in guter Übereinstim-

mung mit den beobachteten Splat-Klassen Verteilungen für die verschiedenen Spritzbedingungen in Abbildung 5-15 (S. 82) und Abbildung 5-16 (S. 83) ist.

Die in Abbildung 5-11 auf S. 79 gezeigte säulenartige Mikrostruktur an der Oberfläche der schwach angebundenen Splats kann in diesem Kontext als Fragmentierung der festen Partikelhülle beim Auftreffen auf das Substrat interpretiert werden. Beim Aufprall zerbricht der dünne wiederverfestigte Rand in sehr kleine Teilstücke. Die geringe Ausbreitung der Partikel (vgl. Abbildung 5-12, S. 80) folgt damit neben dem Einfluss der Reibung zwischen den einzelnen Fragmenten auch aus der durch die Fragmentierung aufgenommenen Energie, welche nicht mehr zur Ausbreitung zur Verfügung steht.

## 7.2. Der Partikelauftschmelzgrad als Kenngröße für die Splat-Bildung

Die verschiedenen Splat-Klassen auf polierten Substraten wurden in den vorigen Abschnitten auf bestimmte Partikelzustände beim Auftreffen auf das Substrat zurückgeführt. Eine Quantifizierung des Partikelstatus erlaubt folglich Rückschlüsse auf die auf polierten Substraten auftretenden Verteilungen der Splat-Klassen. Das in Abschnitt 5.1.2 vorgestellte Konzept der Partikelauftschmelzgrade kann zu diesem Zweck angewandt werden.

Zunächst zeigt Abbildung 7-1 den Zusammenhang zwischen dem totalen Partikelauftschmelzgrad gemäß Tabelle 13 (S. 72) und der Beschichtungseffizienz nach Tabelle 15 (S. 85).

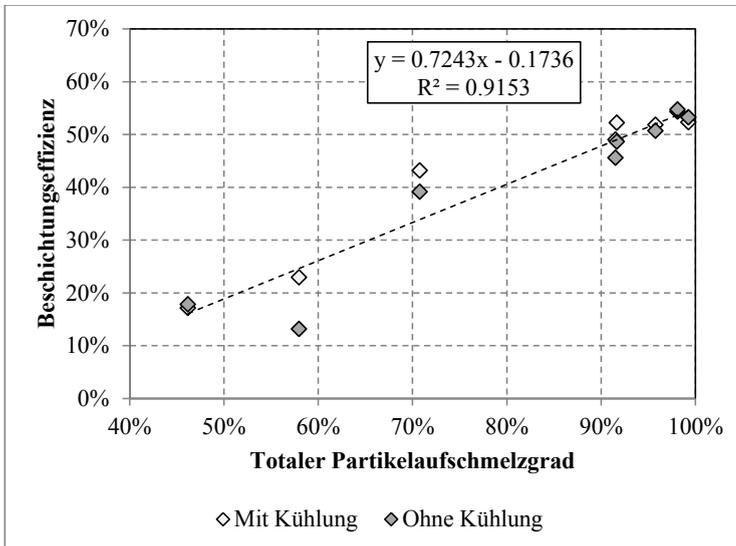


Abbildung 7-1: Korrelation des totalen Partikelauftschmelzgrades mit der Beschichtungseffizienz

Tendenziell steigt die Beschichtungseffizienz mit steigendem totalen Partikelauftschmelzgrad an. Es fällt jedoch auf, dass selbst bei einem nahezu vollständig aufgeschmolzenen Pulver im Zentrum des Plasmastrahls nur eine Beschichtungseffizienz von etwa 60 % erreicht wird. Die Betrachtungen beruhen auf einem Messvolumen im Zentrum des Partikelstrahls (vgl. Abschnitt 3.3). Die Verteilung der Partikel im Plasma kann näherungsweise als dreidimensionale Gauß-Verteilung interpretiert werden, wobei der Partikelauftschmelzgrad von den Rändern zum Zentrum deutlich variieren kann [187]. Die verwendeten Plasmabedingungen und Spritzabstände können zu unterschiedlich starken Beiträgen dieser sogenannten *Overspray* Bereiche führen und verhindern damit eine eindeutig lineare Abhängigkeit der Beschichtungseffizienz vom totalen Partikelauftschmelzgrad im Zentrum des Partikelstrahls. Wie in Abbildung 5-9 (S. 77) zu sehen ist, unterscheiden sich die mittleren Temperaturen der Partikel an der Substratposition in einem Bereich von 12 mm senkrecht zur Spritzachse nicht signifikant, obwohl ein Maximum der Partikeltemperatur in der zentralen Messposition zu erwarten ist. Um eine vollständige Aussage über den Partikelauftschmelzgrad zu erhalten, muss der ge-

samte Partikelstrom an der Substratposition über eine Gittermessung erfasst werden. Für eine schnelle Abschätzung der Verhältnisse kann der totale Partikelaufschmelzgrad des zentralen Partikelstroms jedoch als Maß für die Beschichtungseffizienz dienen.

Als Kenngröße für die Bildung der verschiedenen Splat-Typen kann der totale Partikelaufschmelzgrad gerade aufgrund der unterschiedlichen Beschichtungseffizienzen und dem daraus folgenden Anteil an nicht zum Schichtaufbau beitragenden Partikeln dagegen nicht herangezogen werden. Demgegenüber betrachtet der effektive Partikelaufschmelzgrad nur die Partikel, die als Splat abgeschieden werden. Abbildung 7-2 zeigt den Zusammenhang zwischen den mikroskopisch ermittelten Anteilen an aus vollständig aufgeschmolzenen Partikeln abgeschiedenen Splats für Edelstahl- und Inconel-Substrate gemäß Abbildung 5-15 auf S. 82 und dem effektiven Partikelaufschmelzgrad gemäß Tabelle 13 (S. 72) für die kalten, mittleren und heißen Spritzbedingungen aus Tabelle 6.

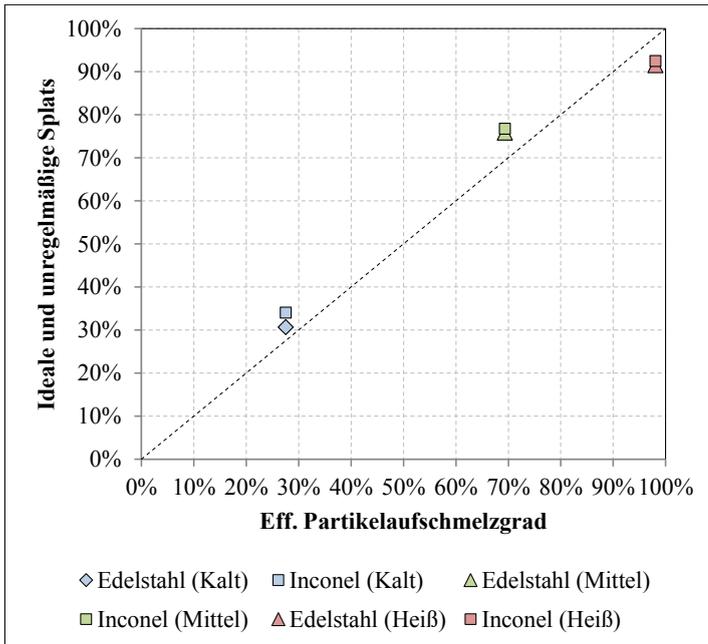


Abbildung 7-2: Effektiver Partikelaufschmelzgrad und Anteile an aus vollständig aufgeschmolzenen Partikeln gebildeten Splats für verschiedene Spritzbedingungen

Die eingetragene Ursprungsgerade beschreibt hierbei den Soll-Wert für eine ideale Übereinstimmung von effektivem Partikelaufschmelzgrad und den Splat-Klassen Anteilen. Es kann sowohl für die Edelstahl- als auch für die Inconel-Substrate eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem effektiven Partikelaufschmelzgrad und den ermittelten Anteilen an aus vollständig aufgeschmolzenen Partikeln gebildeten Splats beobachtet werden, die mittlere Abweichung liegt bei etwa 5 %. Der effektive Partikelaufschmelzgrad kann folglich als Maß für die Splat-Klassen-Verteilung herangezogen werden. Hierbei bleibt jedoch festzuhalten, dass auch bei dieser Kenngröße die Randbereich des Partikelstrahls unberücksichtigt bleiben und der Ansatz somit ohne systematische Messungen des gesamten Partikelstroms nur eine Abschätzung liefert.

Der Aufschmelzgrad der Partikel im Plasma wird durch die Parameter Stromstärke, Spritzdistanz und Förderrate bestimmt. Basierend auf den Werten aus Tabelle 13 wurde eine multiple lineare Regression durchgeführt, um die Einflüsse der genannten Parameter auf die Aufschmelzgrade der Partikel zu quantifizieren. Die Regressionsparameter sind in Tabelle 20 dokumentiert. Zusätzlich sind die relativen Änderungen für die einzelnen Spritzparameter bezogen auf den Mittelwert  $b_0$  und das Bestimmtheitsmaß der Regression  $R^2$  angegeben.

Tabelle 20: Regressionsparameter für den totalen und effektiven Partikelauftschmelzgrad

	Totaler Partikelauftschmelzgrad		Effektiver Partikelauftschmelzgrad	
		Rel.		Rel.
$b_0$	81.4 %	Rel.	69.5 %	Rel.
$b_I$	14.8 %	18.2 %	22.3 %	32.1 %
$b_{SD}$	-8.5 %	-10.4 %	-12.5 %	-18.0 %
$b_{FR}$	-1.8 %	-2.2 %	-1.2 %	-1.7 %
$b_{ISD}$	6.0 %	7.4 %	5.8 %	8.3 %
$b_{JFR}$	0.5 %	0.6 %	0.0 %	0.0 %
$b_{SDFR}$	3.7 %	4.5 %	0.9 %	1.3 %
$R^2$	0.858		0.943	

Die Stromstärke zeigt den größten Einfluss auf das Aufschmelzen der Partikel. Die Ursache hierfür liegt in der damit einhergehenden höheren Temperatur des Plasmas und des damit verbundenen höheren Wärmeübergangs zwischen Plasma und Partikel, wie in Abschnitt 6.1 gezeigt wurde.

Der Einfluss der Spritzdistanz beruht auf der Aufenthaltszeit der Partikel im Plasma, was ebenfalls aus den Ergebnissen der Modellierung in Abschnitt 6.1 hervorgeht. Der Effekt ist insbesondere für geringe Stromstärken und den damit verbundenen geringen Plasmatemperaturen ausgeprägt, da die Partikel hier in den Bereich der Wiederverfestigung kommen können, was den effektiven Partikelauftschmelzgrad direkt beeinflusst. In der Regression ist dieser Effekt in der nicht vernachlässigbaren Wechselwirkung zwischen Strom und Spritzdistanz zu sehen.

Die Förderrate zeigt einen geringen Einfluss auf die Partikelauftschmelzgrade. Eine höhere Förderrate führt tendenziell zu geringeren Aufschmelzgraden, da die zur Verfügung stehende Energie auf eine höhere Anzahl an Partikeln pro Zeiteinheit verteilt wird. Der Effekt ist bei geringen Stromstärken deutlicher, was wiederum durch die geringere Plasmatemperatur und der größeren Wahrscheinlichkeit der Wiederverfestigung erklärt werden kann.

Abbildung 7-3 zeigt zusammenfassend eine Übersicht über die Bildung der Splats unter den verschiedenen Partikelzuständen und der verwendeten Kenngrößen.

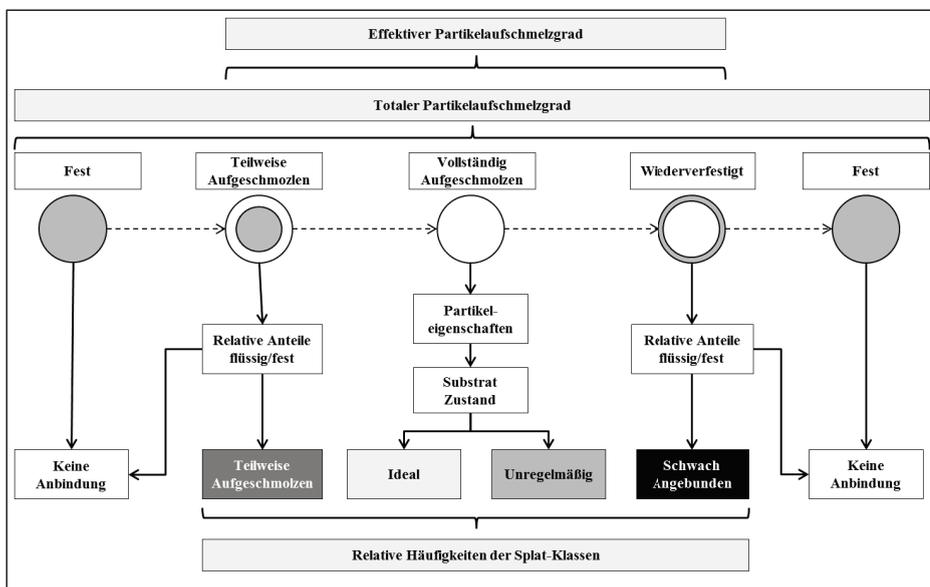


Abbildung 7-3: Überblick über die verschiedenen Partikelzustände, deren korrespondierende Splat-Klasse und der verwendeten Kenngrößen

Die verschiedenen Schmelzzustände der Partikel im Plasma können den einzelnen Splat-Klassen zugeordnet werden, sofern diese zum Schichtaufbau beitragen. Die vollständig aufgeschmolzenen Partikel werden in ihrer Ausbreitung zusätzlich durch zahlreiche Faktoren hinsichtlich des Auftreffens sowie durch den Substratzustand beeinflusst. Der totale Partikelaufschmelzgrad ist ein Indiz für die Beschichtungseffizienz, wie in Abbildung 7-1 gezeigt wurde. Der effektive Partikelaufschmelzgrad kann als Maß für die relativen Häufigkeiten der verschiedenen Splat-Klassen verwendet werden (vgl. Abbildung 7-2) und spiegelt damit die Mikrostruktur der abgeschiedenen Schicht wieder.

### 7.3. Korrelation von effektivem Partikelaufschmelzgrad und Mikrostruktur

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, können die auf polierten Substraten beobachteten Splat-Klassen und deren Verteilung aus Abschnitt 5.2.1 über den effektiven Partikelaufschmelzgrad aus den Partikeltemperaturmessungen ermittelt werden. Dies setzte voraus, dass die schwach angebondenen Splats als wiederverfestigte Partikel interpretiert werden, was durch die experimentellen und modellhaften Untersuchungen bestätigt wurde.

Der effektive Partikelaufschmelzgrad lässt dabei nur eine Unterscheidung zwischen vollständig aufgeschmolzenen Partikeln und Partikeln mit festen Bestandteilen (Kern oder Rand) zu. Während das Verhalten hinsichtlich des Ausbreitungs-Verhältnisses der Partikel sehr ähnlich ist, unterscheidet sich die resultierende Topographie signifikant (vgl. Abschnitt 5.2.2). Es ist hier eine notwendige Vereinfachung, auf eine differenzierte Berücksichtigung dieser Unterschiede in der Splat-Topographie zu verzichten. Es wird angenommen, dass der Einfluss auf die Porosität der Schicht bei beiden Partikelzuständen identisch ist.

Die Ausbreitung der vollständig aufgeschmolzenen Partikel wird durch die Einbringung von Störungen beeinflusst, die einer Vielzahl von Faktoren zuzuordnen sind (vgl. Abschnitt 2.1.3.1). Dieser Effekt kann durch den effektiven Partikelaufschmelzgrad ebenfalls nicht berücksichtigt werden, wird für die folgenden Betrachtungen jedoch als nicht signifikant angenommen. Die Grundlage für diese Annahme liegt in der Tatsache, dass die Porosität in den hier gewählten Bereichen nicht durch die Probenkühlung und damit durch die geringere Substrattemperatur beeinflusst wird (vgl. Abschnitt 5.3.1). Die Übergangs-Temperatur für YSZ auf YSZ (zwischen 75 °C und 230 °C nach [108]) wird in den meisten Fällen sowohl mit als auch ohne Kühlung überschritten. Es ist somit *cet. par.* nachvollziehbar, dass die Ausbreitung der Partikel nicht signifikant beeinflusst wird. In [188] wurde gezeigt, dass das Auftreten von 3D Poren hauptsächlich von der Partikeltemperatur und der Partikelgeschwindigkeit beeinflusst wird. Die Substrattemperatur beeinflusst dagegen vornehmlich das Auftreten kleiner Poren sowie von Delaminationsrissen und Segmentierungsrissen.

Der Aufschmelzgrad der Partikel beim Auftreffen auf das Substrat ist ein entscheidender Faktor für das Ausbreitungsverhalten der Partikel und damit für die Bildung der Splats. In Abbildung 5-13, S. 81 wurde gezeigt, dass sich das Ausbreitungsverhalten der Partikel für die einzelnen Splat-Klassen signifikant unterscheidet. Die festen Bestandteile der Partikel bei teilweise aufgeschmolzenen bzw. wiederverfestigten Partikeln behindern deren Ausbreitung. Die teilweise aufgeschmolzenen Splats und die schwach angebondenen Splats zeigen sehr ähnliche Ausbreitungsverhalten. Gleiches gilt für die idealen und unregelmäßigen Splats. Erstere werden durch Partikel mit festen Bestandteilen gebildet, letztere durch vollständig aufgeschmolzene Partikel (Abbildung 7-3). Das Ausbreitungsverhalten dieser beiden Partikel-Klassen unterscheidet sich jedoch deutlich. Somit ist es ausreichend, eine Unterteilung der Partikelzustände vorzunehmen, um den Einfluss auf die Schicht in guter Näherung beschreiben zu können.

Eine Gegenüberstellung der ermittelten effektiven Partikelaufschmelzgrade und der resultierenden Porosität der Schichten ist in Abbildung 7-4 dargestellt. Die aus Abbildung 7-2 erhaltene mittlere Abweichung des effektiven Partikelaufschmelzgrades von den korrespondierenden Splat-Klassen-Verteilungen ist in den Fehlerbalken wiederzufinden.

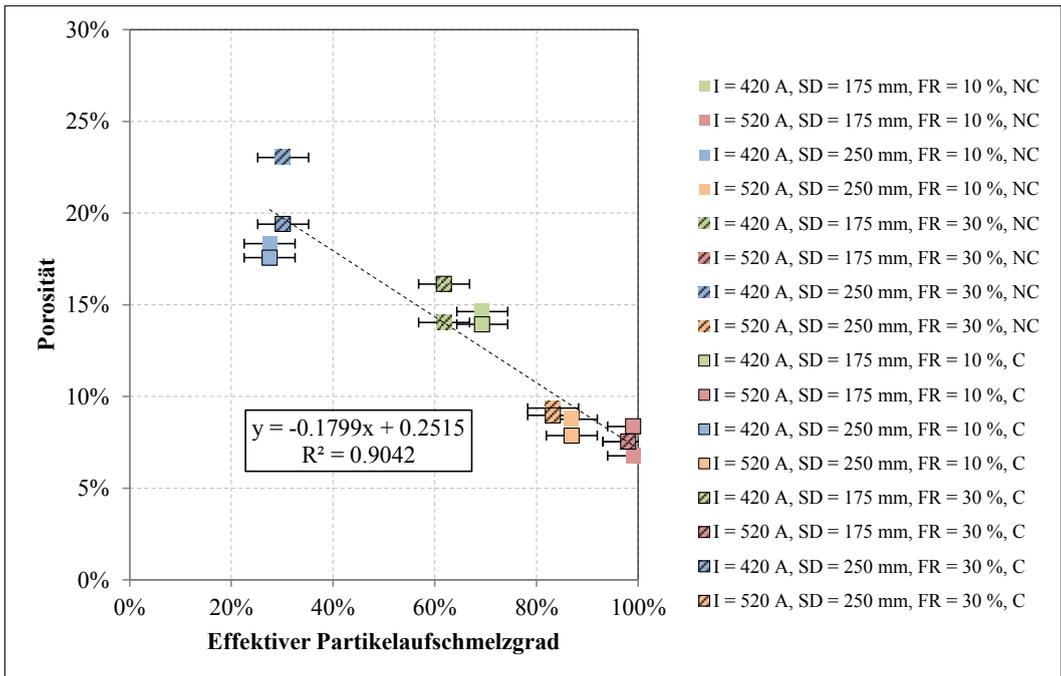


Abbildung 7-4: Zusammenhang des effektiven Partikelzuschmelzgrades und der Porosität der Schicht für die verschiedenen Spritzbedingungen

Es kann hier ein eindeutiger Zusammenhang des effektiven Partikelzuschmelzgrades und der Porosität der Schicht festgestellt werden. Demnach sinkt die Porosität der resultierenden Schicht mit steigendem effektivem Partikelzuschmelzgrad annähernd linear. Ein geringer Partikelzuschmelzgrad bedeutet, dass große Anteile an teilweise aufgeschmolzener und - unter bestimmten Bedingungen - schwach angebundener Splats zur Schichtbildung beitragen. Da diese Splat-Klassen vorhandene Fehlstellen nur schlecht auffüllen und besonders die teilweise aufgeschmolzenen Splats durch ihre hohe Unregelmäßigkeit weitere Fehlstellen fördern, bedingt dies eine hohe Porosität der entstehenden Schicht.

Die weiteren Spritzparameter beeinflussen die Porosität deutlich, sind jedoch allesamt durch den Einfluss dieser Parameter auf den Aufschmelzgrad der Partikel zu erklären (vgl. Tabelle 20). In Abbildung 7-4 können entsprechend der farblichen Markierungen Gruppen zusammengefasst werden, die sich durch Strom und Spritzdistanz unterscheiden und untereinander alle sehr ähnliche Partikelzuschmelzgrade und Porosität aufweisen.

Im Folgenden wird an ausgewählten Beispielen der Einfluss der verschiedenen effektiven Partikelzuschmelzgrade und der damit verbundenen Splat-Bildung auf die Porosität veranschaulicht. Hierfür sei nochmals auf die Topographie-Messungen für die verschiedenen Splat-Klassen in Abbildung 5-13 auf S. 81 und Abbildung 5-14 auf S. 82 verwiesen.

Der Einfluss der relativen Anteile der verschiedenen Partikelzustände auf die Mikrostruktur der Schicht ist in Abbildung 7-5 für drei verschiedene Spritzbedingungen gezeigt. Alle Spritzbedingungen wurden hier mit Probenkühlung gewählt, um einen direkten Vergleich der den Partikelzuschmelzgrad bestimmenden Parameter zu ermöglichen.

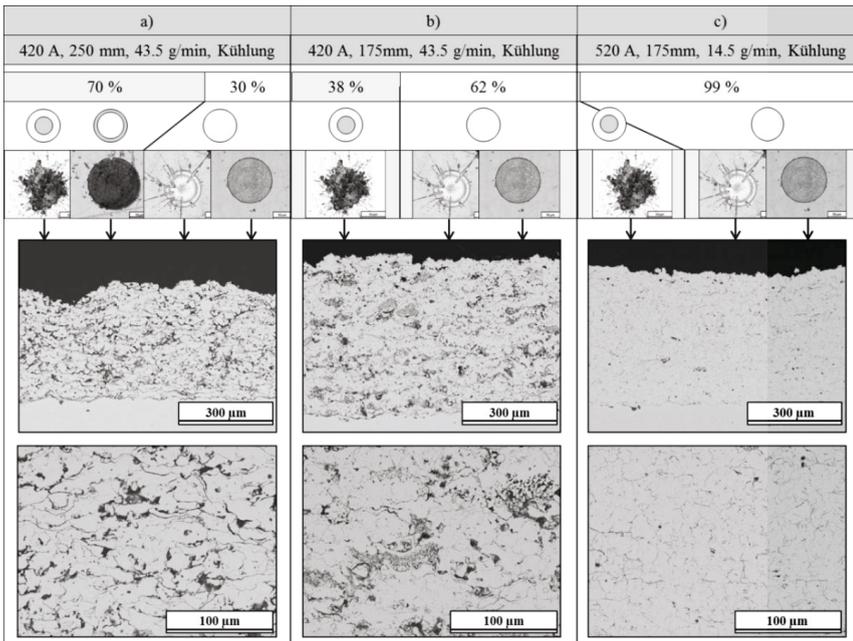


Abbildung 7-5: Einfluss der relativen Anteile an vollständig aufgeschmolzenen Partikeln auf die Bildung der Mikrostruktur

Im Falle einer geringen Stromstärke und eines hohen Spritzabstandes (a) sind nur 30 % der zum Schichtaufbau beitragenden Partikel im Zentrum des Partikelstrahls vollständig aufgeschmolzen. Durch den hohen Spritzabstand und die damit verbundene Möglichkeit der Wiederverfestigung können die verbleibenden 70 % der zum Schichtaufbau beitragenden Partikel sowohl teilweise aufgeschmolzene als auch wiederverfestigte Partikel beinhalten (siehe Abschnitt 7.1). Es entsteht ein qualitativ schwacher Zusammenhalt mit einem hohen Anteil an Fehlstellen.

Wird bei sonst gleichen Bedingungen die Spritzdistanz auf 175 mm verringert, steigt der effektive Partikelauflöschungsgrad auf etwa 62 %. Die verbleibenden 38 % der zum Schichtaufbau beitragenden Partikel kann nun den teilweise aufgeschmolzenen Partikelzuständen zugeordnet werden, da die Flugzeit nicht mehr ausreicht, um eine Wiederverfestigung des Partikelrandes zu ermöglichen, wie Abbildung 6-9 (S. 106) und Abbildung 6-11 (S. 108) zeigen. Eine qualitative Analyse der Mikrostruktur deutet auf eine bessere Anbindung zwischen den einzelnen Splats hin. Es fällt in der Detailansicht in Abbildung 7-5 b) auf, dass die Fehlstellen durch stark fragmentierte Splats verursacht werden, welche folglich den teilweise aufgeschmolzenen Partikeln zugeordnet werden können.

Eine Erhöhung der Stromstärke bei gleichzeitiger Reduzierung der Pulverförderrate führt schließlich zu einem effektiven Partikelauflöschungsgrad von etwa 99 %. Damit sind im Zentrum des Plasmastrahls nur etwa 1% der zum Schichtaufbau beitragenden Partikel in einem teilweise aufgeschmolzenen Zustand. Die Schicht wird sehr dicht und homogen. Trotz des hohen Anteils an vollständig aufgeschmolzenen Partikeln sind in der Detailansicht in Abbildung 7-5 c) zahlreiche Mikroporen zwischen den einzelnen Splats zu sehen.

#### 7.4. Der E-Modul der Schicht

Der Zusammenhang zwischen der Porosität und dem E-Modul in keramischen Materialien ist äußerst komplex. In der Literatur kann eine große Bandbreite an theoretischen und empirischen Beschreibungen gefunden werden [189]. Grundsätzlich hängt der Einfluss der Porosität sowohl vom relativen Volumenanteil der Poren als auch von deren Geometrie ab, im Folgenden als 3D-Porosität bezeichnet. Für ein dichtes, vielphasiges Material korreliert der E-Modul  $E_{res}$  mit den Volumenanteilen der

einzelnen Phasen  $v_1$ ,  $v_2$  und deren E-Moduln  $E_i$  [190, S. 390 f.]. Im Grenzfall der Parallelanordnung der Phasen und der Spannung gilt dann für ein zweiphasiges System:

$$E_{res} = E_1 \cdot v_1 + E_2 \cdot v_2 \quad 7-1$$

In einem realen Gefüge unter realer Beanspruchung wird der E-Modul immer unterhalb dieses Mittelwertes liegen. Nimmt man nun als weiteren Grenzfall für die zweite Phase einen E-Modul von 0 an, dann folgt daraus:

$$E_{res} = E_0 \cdot \left(1 - \frac{p}{p_{crit}}\right) \quad 7-2$$

Dabei bezeichnet  $E_0$  den E-Modul der festen Phase,  $p$  die Porosität und  $p_{crit}$  eine kritische Porosität. Die kritische Porosität ist dabei der Wert, bei der keine mechanische Stabilität mehr vorhanden ist. Für eine praxisnahe Anordnung der Poren und der Belastungen ergeben sich wiederum deutlich komplexere Beschreibungen, die nur für idealisierte Systeme - typischerweise in Matrixanordnungen - vereinfacht werden können. Im Allgemeinen werden daher zur Beschreibung des Zusammenhangs empirische oder semi-empirische Formeln verwendet.

Ein weit verbreiteter, semi-empirischer Ansatz für den Zusammenhang zwischen Porosität und E-Modul für spröde Materialien lässt sich wie folgt beschreiben [191]:

$$E_{res} = E_0 \cdot \left(1 - \frac{p}{p_{crit}}\right)^m \quad 7-3$$

Hier wird der Einfluss der Porosität mit einem materialabhängigen Exponenten  $m$  beschrieben. Für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aluminiumoxid werden in [191] je nach verwendeten Ausgangsdaten bei einer kritischen Porosität von 100 % für  $m$  Werte zwischen 1.3 und 4.1 verwendet. Damit konnte jeweils eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten erzielt werden. Abbildung 7-6 zeigt den Zusammenhang der aus den *in situ*-Krümmungsmessungen bestimmten resultierenden E-Moduln der Schichten (vgl. Abbildung 5-20, S. 87) und deren Porosität (vgl. Abbildung 5-19, S. 86) für die verwendeten Spritzparameter.

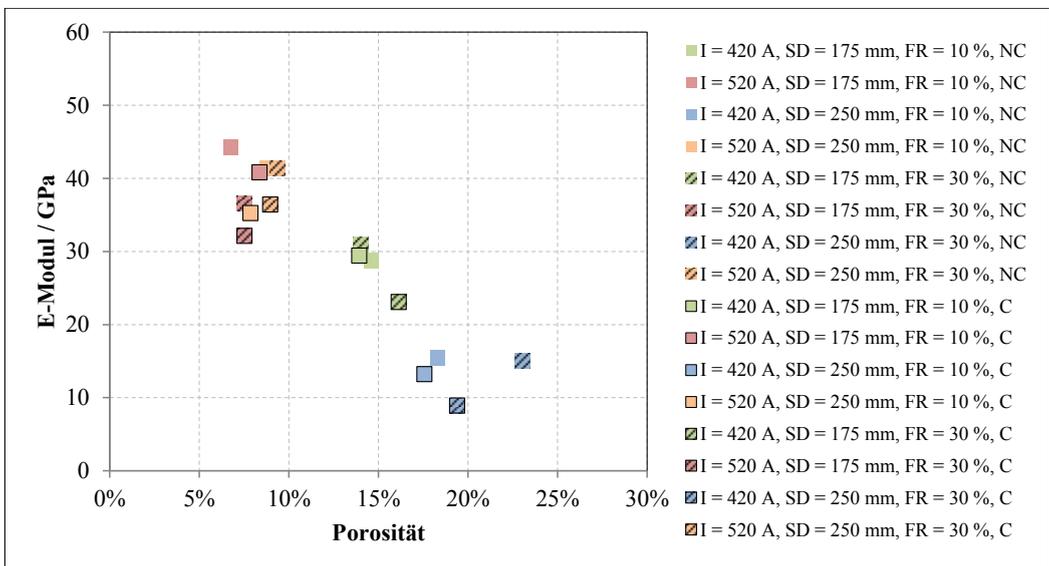


Abbildung 7-6: Zusammenhang der bildanalytisch ermittelten Porosität und der aus den *in-situ* Krümmungsmessungen ermittelten E-Moduln der mit verschiedenen Spritzbedingungen hergestellten Schichten

Es kann ein klarer Trend gesehen werden, wonach der E-Modul der Schicht mit steigender Porosität sinkt. Es kann jedoch keine zufriedenstellende Beschreibung des Zusammenhangs über Formel 7-3 gefunden werden. Der E-Modul von dichtem YSZ liegt bei etwa 205 GPa, die Reduktion durch die Porosität ist sehr viel größer als dies bei einer reinen Abhängigkeit vom Porenvolumen zu erwarten wäre [192]. Für den Zusammenhang zwischen Porosität und E-Modul in thermisch gespritzten Schichten kann festgehalten werden:

- Die Ausrichtung und Form der Poren hat einen entscheidenden Einfluss auf den E-Modul, wie in [72] gezeigt wurde. So führt das Vorhandensein von ellipsoiden Poren mit der Hauptachse senkrecht zur Belastungsrichtung zu einer signifikant höheren Reduzierung des E-Moduls als das Vorhandensein sphärischer Poren gleichen Volumens.
- Der E-Modul wird des Weiteren nicht nur durch die Porosität der Schicht, sondern auch und vor allem durch die zahlreich vorhandenen Mikrorisse (senkrecht und parallel zur Grenzfläche) bestimmt [193]. Generell ist der E-Modul thermisch gespritzter Schichten damit deutlich geringer als ein Material gleicher Porosität, das mit konventionellen Prozessen hergestellt wurde [28]. Dies ist vor allem auf das eingeschränkte Anbindungsverhältnis der Splats untereinander zurückzuführen [66]. Wie in Abschnitt 2.1.3.2 erwähnt wurde, kann der resultierende E-Modul als Anhaltspunkt für das Anbindungsverhältnis gesehen werden.

Die Abweichungen von einem eindeutigen Zusammenhang von Porosität und E-Modul können auf den Einfluss der Anbindung zwischen den einzelnen Splats zurückgeführt werden [194]. Auch die stark unregelmäßige Geometrie der Poren kann hierauf einen Einfluss haben.

## 7.5. Entwicklung der Abschreckspannung

Die Entwicklung der Abschreckspannung wird im Folgenden in drei Bereiche unterteilt:

- Die Spannungsentwicklung in einen einzelnen Splat
- Die Überlagerung von Splats bzw. von Schichtlagen
- Die resultierende makroskopische Spannung in der Schicht

### 7.5.1. Spannungsentwicklung in einem einzelnen Splat

Die Spannungsentwicklung auf Splat-Ebene wird durch die Auswirkung der einzelnen Relaxations-Faktoren (vgl. Abschnitt 2.3.2.2, S. 22) dominiert. Eine detaillierte Betrachtung dieses Einflusses kann in Anhang 11 nachverfolgt werden. Die Auswirkungen der einzelnen Relaxations-Faktoren können sich für jedes einzelne Splat drastisch unterscheiden, was eine Vorhersage der Spannungsentwicklung auf Splat-Ebene nahezu unmöglich macht. Die Ausbreitung des Partikels, die Anbindung und deren örtliche Verteilung, die zeitliche und örtliche Abkühlung des Splats und die Mikrorissbildung in Abhängigkeit zufällig verteilter Fehlstellen innerhalb des Splats und an der Grenzfläche ergeben für jeden Einzelfall ein äußerst komplexes Zusammenspiel. Über eine ausreichend große Anzahl an unter ähnlichen Bedingungen abgeschiedenen Splats können einige grundlegende Zusammenhänge angenommen werden. In Bezug auf die verschiedenen Partikelzustände beim Auftreffen auf das Substrat (vgl. Abbildung 7-3, S. 125) wird angenommen:

- Teilweise aufgeschmolzene Partikel werden aufgrund des unaufgeschmolzenen Kerns einen hohen Anteil an Grenzflächenabgleiten aufweisen, sofern die Fragmentierung des Kerns beim Auftreffen und der damit verbundene eingeschränkte Spannungsaufbau als solche interpretiert wird. Die Mikrorissbildung spielt eine untergeordnete Rolle und dürfte vornehmlich in Teilen der aufgeschmolzenen Partikelhülle auftreten, sofern diese gut an das Substrat anbindet. Die mikroskopischen Untersuchungen zeigten in den meisten Fällen ein Rissnetzwerk in der Umgebung des festen Kerns (vgl. Abbildung 5-10, S. 78).

- Für vollständig aufgeschmolzene Partikel kann erwartet werden, dass vor allem die Mikrorissbildung für die Spannungsrelaxation verantwortlich ist. Der Zustand des Substrats, und hierbei insbesondere die Substrattemperatur, kann die Ausbreitung signifikant beeinflussen (vgl. Abschnitt 2.1.3.1) und entscheidet über die Bildung von idealen bzw. unregelmäßigen Splats (vgl. Abbildung 7-3, S. 125). Die Rissdichten einzelner idealer Splats, die bei verschiedenen Substrattemperaturen auf Edelstahl-Substrate abgeschieden wurden, unterschieden sich nicht signifikant (vgl. Abbildung 5-18, S. 85). Dies gilt ebenfalls für die Abscheidung von YSZ Splats auf YSZ Substraten – in [108] wurde gezeigt, dass die mittlere Rissdichte bis zu einer Substrattemperatur von 1000 °C nahezu konstant ist. In Abbildung 5-10 auf S. 78 ist zu sehen, dass auch die unregelmäßigen Splats ein sehr dichtes Rissnetzwerk aufweisen können. Allerdings muss hier festgehalten werden, dass die Gestalt der einzelnen Splats innerhalb dieser Splat-Klasse sehr unterschiedlich war und somit keine generelle Aussage über die Rissdichte möglich ist. Eine weiterführende Betrachtung der Spannungsentwicklung in idealen Splats erfolgt in Abschnitt 7.5.3.3 im Kontext der Grenzflächentemperatur.
- Der Spannungsaufbau in teilweise wiederverfestigten Partikel ist vermutlich durch eine Mischung des Grenzflächenabgleitens aufgrund der schwachen Anbindung der entstehenden Splats und einem weiteren Teil durch Mikrorissbildung gekennzeichnet. Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen ein Rissnetzwerk mit geringerer Rissdichte als dies für die idealen Splats gegeben ist (vgl. Abbildung 5-11, S. 79).

Die Spannungsentwicklung für teilweise aufgeschmolzene und schwach angebundene Splats ist in weit geringerem Maße vom Substratzustand abhängig, als dies für die idealen und unregelmäßigen Splats der Fall ist. Der Substratzustand hat einen entschiedenen Einfluss auf die Bildung der idealen oder unregelmäßigen Splats beim Auftreffen vollständig aufgeschmolzener Partikel (vgl. Abschnitt 2.1.3, S. 8). Dagegen wird die Bildung der teilweise aufgeschmolzenen und schwach angebondenen Splats primär durch den Aufschmelzgrad des Partikels beim Auftreffen bestimmt.

### 7.5.2. Überlagerung von Splats bzw. von Schichtlagen

Die Spannung in einem bereits abgeschiedenen Splat wird durch nachfolgend auftreffende Splats in schrittweise abnehmendem Ausmaß beeinflusst. Das direkt nachfolgende Splat wird durch den eigenen Spannungsaufbau Druckspannungen in dem zuvor abgeschiedenen Splat induzieren und damit die darin vorhandenen Zugspannungen reduzieren. In [48] wurde gezeigt, dass die Rissdichten bei sich überlappenden Splats im nachfolgenden Splat generell geringer sind. Das bereits abgeschiedene Splat kann aufgrund seines eigenen, bereits vorhandenen Rissnetzwerks einen Teil der thermischen Dehnung des nachfolgenden Splats kompensieren. Dies kann als eine Art des Grenzflächenabgleitens interpretiert werden.

Die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Splats wurde in [120] für eine Förderrate von 43.5 g/min auf etwa 500  $\mu$ s abgeschätzt. Abbildung 6-16 (S. 112) zeigt, dass die Oberflächentemperatur eines auf YSZ abgeschiedenen Splats nach 50  $\mu$ s noch deutlich über der mittleren Beschichtungstemperatur liegt. Hierbei ist noch nicht berücksichtigt, dass das Auftreffen eines Splats kein Einzelereignis ist, sondern in der direkten Umgebung ebenfalls Splats abgeschieden werden und damit die Wärmeabfuhr für das einzelne Splat eingeschränkt wird. Des Weiteren wurde für die Berechnungen im Substrat die Wärmeleitfähigkeit von dichtem YSZ angenommen, was als obere Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit angesehen werden kann. Eine reale Schicht würde durch die geringere Wärmeleitfähigkeit ebenfalls die Abkühlzeit erhöhen. Die tatsächliche Oberflächentemperatur beim Auftreffen der Splats kann folglich deutlich von der mittleren Beschichtungstemperatur abweichen (vgl. Abschnitt 2.1.3.2), [58]. Es kann erwartet werden, dass dieser Effekt bei hohen Pulverförderarten und hohen totalen Partikelauftschmelzgraden besonders ausgeprägt ist, da hier die Zeit zwischen den einzeln eintreffenden Partikeln und anhaftenden Splats geringer ist. Die für die Anbindung des Partikels und die Spannungsentwicklung im Splat relevante Grenzflächentemperatur der zuvor abgeschiedenen Schicht kann folglich für die einzelnen Spritzbedingungen signifikant von der mittleren Beschichtungstemperatur abweichen.

In [27] wurde die Abscheidung der einzelnen Splats im Kontext einer Wärmebehandlung für ein abgeschiedenes Splat betrachtet. Nach dem eigentlichen Abschrecken des Splats kommt es zu mehreren, kontinuierlich abnehmenden Erwärmungen des Splats durch nachfolgende Abscheidungen. Eine periodischere Wärmezyklisierung erfolgt im Anschluss durch weitere Beschichtungsübergänge. Während der gesamten Beschichtung ist das Splat der mittleren Beschichtungstemperatur ausgesetzt, welcher die weiteren Einflüsse überlagert sind.

Die Ergebnisse der FE-Berechnungen der Spannungsentwicklung in der Schicht unter der Annahme der lagenweisen Abscheidung haben gezeigt, dass die Spannung in den einzelnen Lagen durch die nachfolgenden Lagen sukzessive reduziert wird (vgl. Abbildung 6-21, S. 118). Der vorhergesagte Spannungsverlauf deckt sich dabei mit den in der Literatur zu findenden experimentellen Ergebnissen. Es ergibt sich bei diesem Modell ein diskret-stufenweises, zur Schichtoberfläche ansteigendes Spannungsprofil, welches durch die Annahme der lagenweisen Abscheidung zu erklären ist. Die in der Realität auftretende diskrete Abscheidung auf Splat-Ebene kann in diesem Kontext als kontinuierlich interpretiert werden. Über der Schicht wird sich demnach ein kontinuierlich steigender Verlauf der Abschreckspannung einstellen.

### 7.5.3. Makroskopische Abschreckspannung in der Schicht

#### 7.5.3.1. Einfluss der Porosität

Die makroskopische Abschreckspannung in der Schicht ist nach Abschnitt 2.3.1 die über das Gesamtvolumen gemittelte Spannung jedes Volumenelements. Die Porosität der Schicht geht damit konsequenterweise ebenfalls in die makroskopische Abschreckspannung ein, wobei das Porenvolumen mit einer Eigenspannung von 0 beiträgt. Damit folgt für den Einfluss des Porenvolumens auf die Abschreckspannung unter der Annahme einer konstanten Spannung in der Schicht und einer homogenen Spannungsverteilung in den einzelnen Splats  $\sigma_{qsp}$ :

$$\sigma_{qcoating} = \sigma_{qsp} \cdot (1 - p) \tag{7-4}$$

Abbildung 7-7 zeigt die ermittelten mittleren Abschreckspannungen der verschiedenen Schichten aus Abschnitt 5.3.4 in Abhängigkeit der Porosität der Schicht.

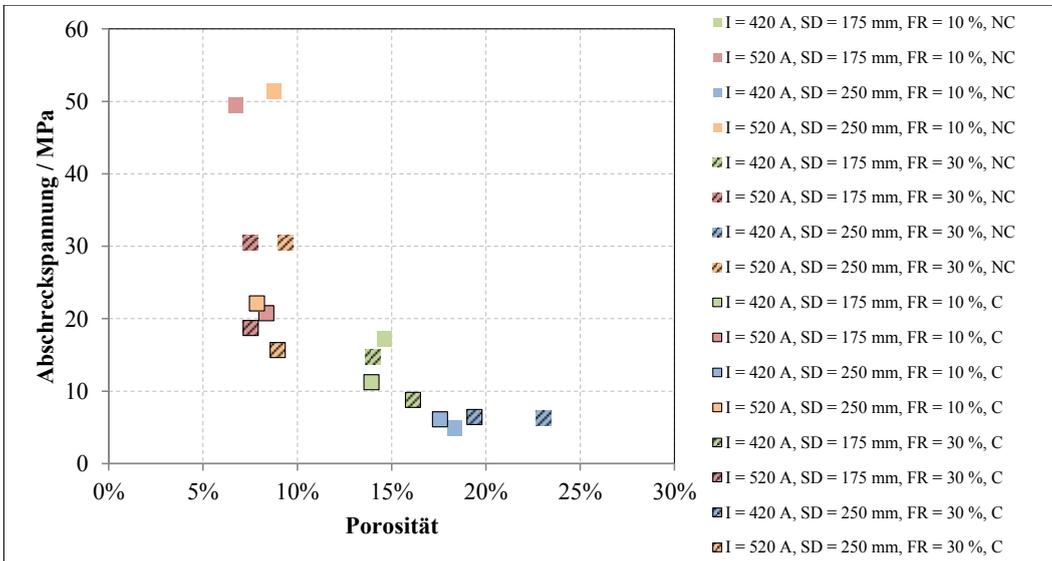


Abbildung 7-7: Zusammenhang der Porosität und der integralen Abschreckspannung in der Schicht für die verschiedenen Spritzbedingungen

Der bei einer reinen Porositätsabhängigkeit nach Formel 7-4 zu erwartende lineare Verlauf der Abschreckspannung über der Porosität kann nicht beobachtet werden. Des Weiteren liegen die Abschreckspannungen deutlich unterhalb der Erwartungen, sofern als homogener Wert der Splat-Spannung basierend auf den Abschätzungen in 6.2.2 ein Wert von etwa 2 GPa angenommen wird. Dies deutet auf deutliche Unterschiede in den Spannungszuständen der einzelnen Splats hin. Weiterhin auffallend ist, dass für heißere Spritzbedingungen die makroskopischen Abschreckspannungen bei nahezu identischer Porosität signifikante Unterschiede aufweisen können.

### 7.5.3.2. Einfluss der Splat-Klassen Verteilung

Wie in Abschnitt 7.5.1 beschrieben wurde wird angenommen, dass die Häufigkeitsverteilung der Splat-Klassen neben dem direkten Einfluss auf die Porosität die Abschreckspannung zusätzlich durch unterschiedliche Spannungszustände innerhalb der Splats beeinflusst. Über den effektiven Partikelauftschmelzgrad kann die Splat-Klassen Verteilung beschrieben werden. Abbildung 7-8 zeigt den Zusammenhang der makroskopischen Abschreckspannung und des effektiven Partikelauftschmelzgrades, wobei für letzteren wiederum die Abweichungen gemäß Abbildung 7-2 (S. 124) als Fehlerbalken eingetragen sind.

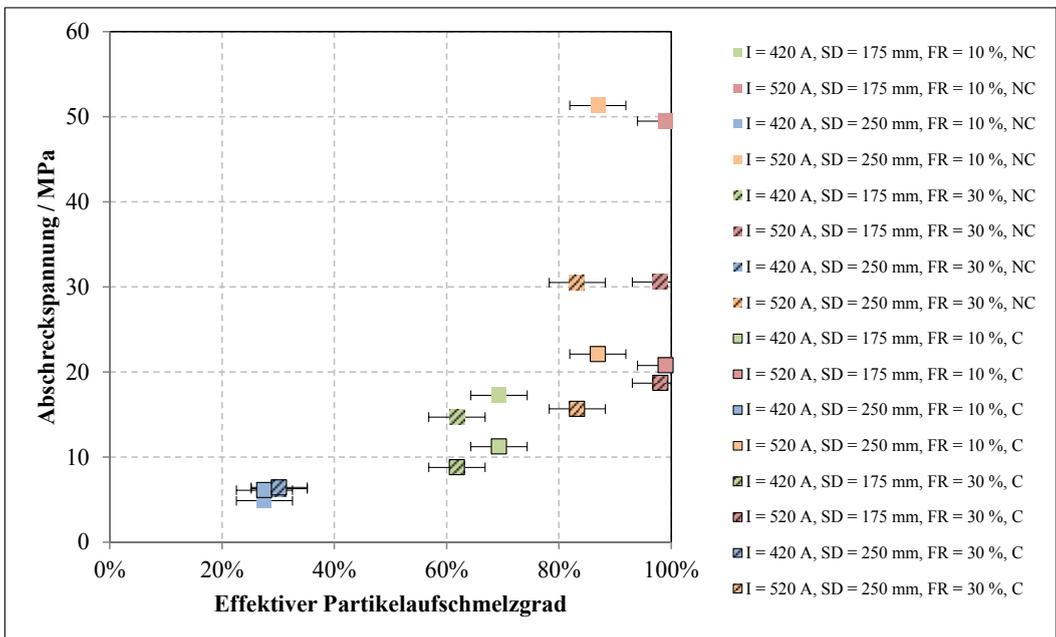


Abbildung 7-8: Zusammenhang der makroskopischen Abschreckspannung und dem effektiven Partikelauftschmelzgrad

Für die Beschreibung werden die Spritzbedingungen gemäß der farblichen Markierung in Gruppen eingeteilt, die sich durch Strom und Spritzdistanz unterscheiden und innerhalb derer die Probekühlung und die Pulverfördererrate variiert wurden.

- Für die Spritzbedingungen mit geringer Stromstärke und großer Spritzdistanz (blau) waren die Abschreckspannungen am geringsten. Dies kann neben der höchsten Porosität auf die geringen Partikelauftschmelzgrade und der damit verbundenen Verteilung der Splat-Klassen zurückgeführt werden. Ein Einfluss der Probekühlung konnte bei diesen Bedingungen nicht beobachtet werden. Die Beschichtungstemperaturen sind generell sehr niedrig und ein großer Anteil an teilweise aufgeschmolzener und wiederverfestigter Partikel bestimmt den Schichtaufbau, deren Bildung nicht durch den Substratzustand beeinflusst wird (vgl. Abschnitt 7.5.1).

- Bei einer Verringerung der Spritzdistanz (grün) stiegen der effektive Partikelauflösungsgrad und die Abschreckspannung an. In diesen Fällen konnte bereits ein Einfluss der Probenkühlung auf die Abschreckspannung festgestellt werden. Die Spritzbedingungen mit Probenkühlung wiesen bei sonst gleichen Bedingungen geringere Abschreckspannungen auf als die Spritzbedingungen ohne Probenkühlung. Durch den größeren Anteil an vollständig aufgeschmolzenen Partikeln tritt hier der Einfluss der Beschichtungstemperatur auf die Ausbreitung und die Anbindung mehr in den Vordergrund.
- Wurde die Stromstärke erhöht und der Spritzabstand verringert (orange), stiegen die Partikelauflösungsgrade nochmals. Bei nahezu identischen Partikelauflösungsgraden traten nun jedoch sehr deutliche Unterschiede bei den Abschreckspannungen auf. Hier war ein sehr großer Einfluss sowohl der Probenkühlung als auch der Pulverfördertrate auf die Abschreckspannung vorhanden. Während der Einfluss der Fördertrate für die Spritzbedingungen mit Probenkühlung noch in guter Übereinstimmung mit dem Trend der zuvor betrachteten Fälle lag, wurde dieser ohne Probenkühlung sehr groß, durch eine Verringerung der Fördertrate verdoppelten sich die Abschreckspannungen nahezu.
- Durch eine Verringerung des Spritzabstandes (rot) stieg der effektive Partikelauflösungsgrad auf nahezu 100 %. Die Abhängigkeiten der Abschreckspannung von der Pulverfördertrate und der Probenkühlung entsprachen weitestgehend dem zuvor betrachteten Fall. Der große Einfluss der Probenkühlung kann trotz des hohen Anteils an vollständig aufgeschmolzenen Partikeln nicht durch die Auswirkung auf die Beschichtungstemperatur und damit auf die Ausbreitung der Partikel beschrieben werden, da schon die mittleren Beschichtungstemperaturen generell oberhalb der Übergangstemperatur lagen und somit mit und ohne Probenkühlung ein hoher Anteil an idealen Splats angenommen werden kann.

Der Zusammenhang der Abschreckspannung mit den Spritzbedingungen kann folglich auch nicht über die Splat-Klassen Verteilungen vollends beschrieben werden. Die Probenkühlung und die Pulverfördertrate haben nahezu keinen Einfluss auf die Porosität der Schicht (vgl. Abbildung 7-4, S. 127) und allenfalls einen geringen Einfluss auf den E-Modul (vgl. Abbildung 7-6, S. 129). Der große Einfluss dieser Faktoren bei heißen Spritzbedingungen auf die Abschreckspannung wurde in einer isolierten Betrachtung bestätigt (vgl. Abbildung 5-23, S. 90). Es muss daher Mechanismen geben, die sich spezifisch auf die Entwicklung der Abschreckspannungen auswirken. Die Häufigkeitsverteilung der Splat-Klassen und die damit verbundene Porosität der resultierenden Schicht beeinflussen die Abschreckspannungsentwicklung bei kälteren Spritzbedingungen. Für die heißen Bedingungen, bei denen die großen Auswirkungen auftraten, kann dagegen angenommen werden, dass nur ein vernachlässigbarer Anteil an teilweise aufgeschmolzenen und wiederverfestigten Partikeln zum Schichtaufbau beitragen. Folglich muss die Ursache für das Verhalten in der Bildung der idealen und unregelmäßigen Splats liegen.

### 7.5.3.3. Einfluss der Grenzflächentemperatur

Für die mittlere Beschichtungstemperatur, welche die Anbindung der einzelnen Splats beeinflusst, konnte kein eindeutiger Zusammenhang zur Höhe der Abschreckspannung festgestellt werden (Abbildung 7-9). Für die heißen Bedingungen lagen die mittleren Beschichtungstemperaturen generell oberhalb der Übergangstemperatur für die Abscheidung von YSZ-Splats auf YSZ-Substraten nach [108].

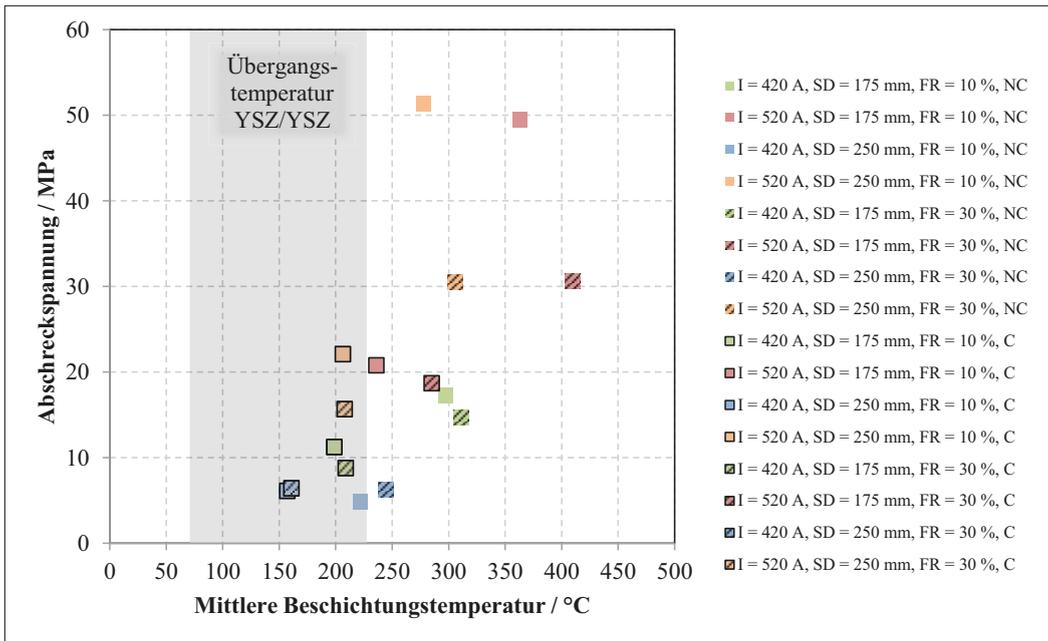


Abbildung 7-9: Zusammenhang der makroskopischen Abschreckspannung und der mittleren Beschichtungstemperatur nach Tabelle 15; Markierung der Übergangstemperatur für YSZ-Splats auf YSZ-Substraten

Die kinetische und thermische Energie der Partikel und damit verbunden die Ausbreitung und Anbindung dieser auf dem Substrat wurde ebenfalls einer näheren Betrachtung unterzogen. Die Temperatur der eintreffenden Partikel ist besonders bei heißen Parametern für geringe Förderraten höher (vgl. Abbildung 5-1, S. 69 und Abbildung 5-3, S. 70). Der effektive Partikelauftschmelzgrad wird davon jedoch nicht beeinflusst, da ohnehin nahezu alle Partikel vollständig aufgeschmolzen sind. Allerdings gilt dies in weit stärkerem Maße für die Spritzbedingungen mit geringem Spritzabstand als für die Spritzbedingungen mit großem Spritzabstand. In beiden Fällen kann jedoch der starke Einfluss der Förderrate auf die Abschreckspannung beobachtet werden. Demnach scheidet dieser Erklärungsansatz zumindest in der Einzelbetrachtung aus.

Die wahrscheinlichste Ursache für den sehr großen Einfluss der Probenkühlung und der Förderrate auf die Abschreckspannung bei sehr hohen Partikelauftschmelzgraden liegt im Einfluss Grenzflächentemperatur zwischen Substrat / abgeschiedener Schicht und auftreffendem Splat. Diese wird durch die mittlere Beschichtungstemperatur, die Abscheiderate – welche sich aus der Pulverförderrate und dem totalen Partikelauftschmelzgrad ergibt – und der Temperatur des eintreffenden Partikels sowie der thermischen Anbindung der zuvor abgeschiedenen Splats bestimmt. Die Grenzflächentemperatur hat direkte Auswirkungen auf die Anbindung der Splats untereinander und korreliert mit dem E-Modul der Schicht (vgl. Abschnitt 2.1.3.2). Da dieser keiner ausgeprägten Abhängigkeit der Förderrate und der Probenkühlung unterliegt, muss die Ursache für den sehr großen Einfluss auf die Abschreckspannung jedoch in einer weiteren Ebene liegen.

Unter der Annahme eines rein elastischen Materialverhaltens kann die Abschreckspannung in einem Splat gemäß Abschnitt 2.3.2.1 direkt aus der thermischen Schrumpfung bestimmt werden. Daraus folgt, dass die Abschreckspannungen aufgrund der sinkenden Temperaturdifferenz mit steigender Grenzflächentemperatur sinken müssten. Das kaum determinierbare Auftreten der Spannungs-Relaxations-Faktoren ändert die Verhältnisse jedoch drastisch.

Die mittlere Partikeltemperatur steigt zu den heißeren Bedingungen. Insbesondere gilt hier, dass durch eine Verringerung der Förderrate die mittlere Partikeltemperatur zumindest bei kurzen Spritzabständen etwas erhöht wird, wie in Abbildung 5-3 (S. 70) zu sehen ist. Die Abscheiderate ist

bei konstantem Partikelauftschmelzgrad eine direkte Folge der Pulverförderrate. Wie in Abschnitt 7.5.2 beschrieben wurde, hat die Abscheiderate aufgrund der Abkühlzeiten der einzelnen Splats einen entscheidenden Einfluss auf die Grenzflächentemperatur. Die Zeit zwischen dem Auftreffen des nachfolgenden Partikels bestimmt die Grenzflächentemperatur neben der Abkühlgeschwindigkeit der Splats maßgeblich. Die Abkühlgeschwindigkeit ist wiederum abhängig von der Anbindung der zuvor abgeschiedenen Splats und damit deren Grenzflächentemperatur. Die etwas höheren Partikeltemperaturen bei geringerer Förderrate werden folglich durch die sinkende Abscheiderate kompensiert. Bei kalten Parametern, also geringen mittleren Beschichtungstemperaturen, geringen Partikelauftschmelzgraden und geringen Abscheideraten ist zu erwarten, dass sich die jeweilige Grenzflächentemperatur nicht wesentlich von der mittleren Beschichtungstemperatur unterscheidet. Für hohe Partikelauftschmelzgrade und Pulverförderraten bei gleichzeitig hohen Substrattemperaturen sind dagegen signifikante Unterschiede zu erwarten, da weitere Splats abgeschieden werden bevor das System die mittlere Beschichtungstemperatur wieder erreicht hat.

Die Grenzflächentemperatur wird in besonderem Maße durch die Abscheiderate bestimmt und ist für hohe Abscheideraten, also hohe Pulverförderraten, höher als für geringe Pulverförderraten. Der große Einfluss der Probenkühlung und der Förderrate tritt nur bei heißen Bedingungen auf. Die sehr hohen Partikelauftschmelzgrade zeigen, dass hier ein sehr großer Anteil an vollständig aufgeschmolzenen Partikeln vorliegt und damit die idealen und unregelmäßigen Splats den Schichtaufbau dominieren. Folglich kann nach Abschnitt 7.5.1 auf Splat-Ebene die Mikrorissbildung als zentraler Spannungs-Relaxations-Faktor betrachtet werden. Während des Abschreckens kommt es sehr wahrscheinlich zu mehreren Rissinitiationen, wie in Abschnitt 6.2.2 beschrieben wurde. Es ist nicht auszuschließen, dass für geringere Förderraten aufgrund der niedrigeren Grenzflächentemperatur nach der letzten Rissbildungsstufe bis zum vollständigen Abschrecken des Splats höhere Restspannungen aufgebaut werden (vgl. Tabelle 19, S. 115). In Summe wird dadurch die makroskopische Spannung insgesamt erhöht. Entsprechend kann auch die Probenkühlung und die damit verbundene Temperaturreduzierung den Spannungszustand beeinflussen. Da hierfür jedoch belastbare Daten fehlen, kann dies nur als Spekulation angesehen werden. Es bleibt festzuhalten, dass eine eindeutige Erklärung für den großen Einfluss der Pulverförderrate und der Substrattemperatur bei heißen Bedingungen an dieser Stelle nicht gegeben werden kann.

#### 7.5.3.4. Zusammensetzung der Abschreckspannung

Die makroskopische Abschreckspannung in der abgeschiedenen Schicht kann als integraler Wert der Spannungsbeiträgen der einzelnen Splats und den Poren als spannungsfreien Volumina gesehen werden. In Bezug auf die Einteilung der Eigenspannungen nach ihrer Reichweite in Anlehnung an *Macherauch* [98] muss bei thermisch gespritzten Schichten mit den Splats und deren Spannungszustand eine weitere Ebene berücksichtigt werden, die zwischen den Eigenspannungen I. Art (makroskopisch) und den Eigenspannungen II. Art (mikroskopisch) anzusiedeln ist (vgl. Abschnitt 2.3.1). Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 7-10 eine idealisierte Schicht, die nur aus rissbehafteten, ideal-scheibenförmigen Splats und Poren an deren Zwischenräumen besteht.

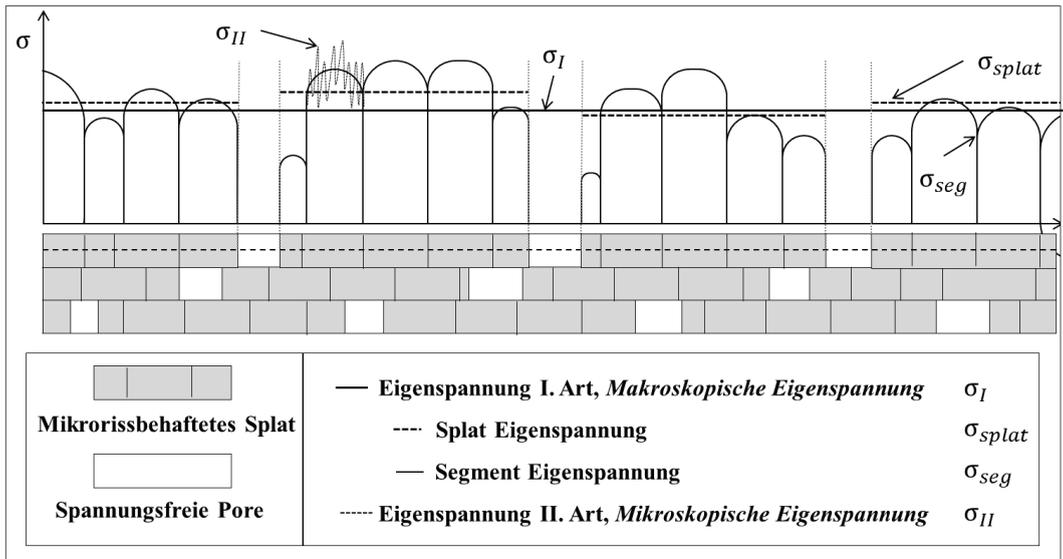


Abbildung 7-10: Schematische Darstellung der Zusammensetzung und des Aufbaus der Eigenspannung in einem idealisierten Schichtverbund in Anlehnung an Abbildung 2-10

Die Spannung in jedem einzelnen Splat wird durch die Spannungsreduktion während des Abschreckens vor allem durch die Mikrorissbildung definiert. Die verbleibende Spannung ist abhängig von der Splat-Geometrie und der Rissdichte und dem dadurch bestimmten Spannungszustand in den einzelnen Segmenten (vgl. Abschnitt 6.2.2). Die Eigenspannungen II. Art finden sich innerhalb der Segmente in den Kristalliten. Die mittlere Spannung über den Segmenten des Splats wird als Splat-Spannung interpretiert. Die zwischen den einzelnen Splats entstehenden Poren sind spannungsfrei. Die gemessene makroskopische Abschreckspannung in jeder Lage kann als Summe aus den verschiedenen Beiträgen interpretiert werden. In einer real vorliegenden Mikrostruktur kann die Einbindung der verschiedenen Splat-Klassen zu deutlich größeren Unterschieden in den Spannungszuständen der einzelnen Splats führen.

## 7.6. Einfluss der Spritzparameter auf die Schichteigenschaften

Abschließend soll ein Versuch unternommen werden, die komplexen Zusammenhänge zwischen den Spritzparametern und den resultierenden Schichteigenschaften schematisch und gezwungenermaßen stark vereinfacht darzustellen

### Einfluss auf den Partikelzustand

Die Stromstärke beschreibt für den gegebenen Fall konstanter Plasmagaszusammensetzung und Durchflussmenge das Geschwindigkeits- und Temperaturprofil des Plasmastrahls. Die Unterschiede für hohe und niedrige Stromstärken wurden in der CFD-Simulation verdeutlicht (vgl. hierzu insbesondere Abbildung 6-2, S. 100 und Abbildung 6-3, S. 101). Die Spritzdistanz bestimmt unter sonst gleichen Bedingungen die Aufenthaltszeit der Partikel im Plasmastrahl und damit ab einer gewissen Distanz den Grad des Abkühlens vor dem Auftreffen auf das Substrat (vgl. Abbildung 6-8, S. 105). Die Förderrate wiederum hat einen geringen, wenn auch für bestimmte Spritzbedingungen nicht unerheblichen Einfluss auf das Aufschmelzverhalten der Partikel im Plasmastrahl. Aufgrund des Aufbaus des CFD Modells konnte der Einfluss nicht beschrieben werden, kann jedoch aus den Partikelmessungen abgeleitet werden (vgl. Abbildung 5-1, S. 69). Die statistische Verteilung der Partikelzustände beim Auftreffen auf das Substrat ist somit über die Parameter Strom, Spritzdistanz und Förderrate definiert.

### **Einfluss auf die Substrattemperatur**

Als letzter systematisch veränderter Parameter verbleibt die Probenkühlung, die direkte Auswirkungen auf die Beschichtungstemperatur hat. Hier muss festgehalten werden, dass sowohl die Stromstärke und die Spritzdistanz über die Definition der Partikel- und Plasmatemperaturen, als auch die Pulverförderrate die Beschichtungstemperatur in nicht unerheblichem Ausmaß beeinflussen. Grundsätzlich sollte diese als direkte Eingangsgröße kontrolliert werden, was jedoch experimentell eine Herausforderung darstellt. In dieser Arbeit kann die Beschichtungstemperatur nur als Produkt zahlreicher Faktoren betrachtet werden.

### **Die Schichtbildung in Abhängigkeit des Partikel- und Substratzustandes**

Die systematisch veränderten Prozessparameter bestimmen folglich zum einen den Partikelstatus beim Auftreffen auf das Substrat sowie dessen Zustand beim Auftreffen des Partikels. Zusammen wird so die Ausbreitung des Partikels zum Splat definiert. Es zeigte sich, dass der Aufschmelzgrad der Partikel als bestimmende Größe betrachtet werden kann. Beide Faktoren definieren die Splat-Bildung und die relativen Anteile der verschiedenen Splat-Klassen wiederum bestimmen die Porosität der Schicht sowie die Anbindung zwischen den einzelnen Splats.

### **Die Schichteigenschaften in Abhängigkeit der Schichtbildung**

Der E-Modul der resultierenden Schicht ergibt sich aus der Porosität und der Anbindung zwischen den einzelnen Splats. Parallel zu dieser Kenngröße bilden sich die Abschreckspannungen auf Splat-Ebene und durch komplexe Wechselwirkungen auf Schicht-Ebene. Fest steht, dass im Gegensatz zum E-Modul neben der Porosität und der Anbindung zwischen den Splats noch weitere Faktoren die Bildung der Abschreckspannung beeinflussen. Der vermutete Zusammenhang mit der Grenzflächentemperatur und einem komplexen Zusammenspiel der Spannungs-Relaxations-Faktoren wurde im vorigen Abschnitt geschildert. Der E-Modul der abgeschiedenen Schicht bestimmt letztlich in Kombination mit der Beschichtungstemperatur – welche bereits die Bildung des E-Moduls durch die Anbindung der Splats beeinflusst – die Abkühlspannung. Durch Superposition der vorhandenen Abschreckspannung mit der Abkühlspannung folgt letztlich der Eigenspannungszustand der Schicht bei Raumtemperatur.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, die Eigenspannungsentwicklung in atmosphärisch plasmagespritzten Wärmedämmschichten sowie die zugrundeliegenden Mechanismen zu beschreiben, um die gezielte Einstellung des Spannungszustandes der frisch gespritzten Schichten zu ermöglichen. Hierfür wurde ein Versuchsraum verwendet, welcher durch die Prozessparameter Stromstärke, Spritzdistanz, Pulverförderrate und Probenkühlung definiert wurde. Eine nähere Betrachtung der Schichtbildung erwies sich dabei als notwendig, um die Zusammenhänge der Spannungsentwicklung darstellen zu können.

Im ersten Schritt wurden hierfür die Zustände der Partikel bei verschiedenen Plasmabedingungen näher untersucht. Messungen einzelner Partikel im Plasmastrahl wurden mit einer modellhaften Beschreibung des Verhaltens der Partikel im Plasma ergänzt. Es konnte gezeigt werden, dass in Abhängigkeit der Plasmabedingungen verschiedene Partikelzustände auftreten und sich deren Häufigkeitsverteilungen deutlich unterscheiden. Durch die Einführung verschiedener aus den Messdaten abgeleiteter Partikelauftschmelzgrade wurde eine ganzheitliche Betrachtung der Zusammenhänge ermöglicht. Die weiteren Ergebnisse wurden im Kontext dieser Kenngrößen interpretiert und bewertet.

Die Analyse einzelner Splats, die unter ausgewählten Spritzbedingungen auf polierten Substraten abgeschieden wurden, zeigte eine Vielzahl an verschiedenen auftretenden Splat-Formen. Diese wurden in vier grundlegende Splat-Klassen eingeteilt und darauf aufbauend eine systematische Analyse der jeweiligen Beiträge zum Schichtaufbau durchgeführt. Die relativen Häufigkeiten der einzelnen Splat-Klassen zeigten eine starke Abhängigkeit von den verwendeten Spritzbedingungen. Weitere Untersuchungen der Splat-Klassen zeigten signifikante Unterschiede des Ausbreitungsvermögens der Partikel und der damit verbundenen Topographie der Splats auf polierten Substraten.

Durch die Kombination der Untersuchungen der Partikelzustände mit den Ergebnissen der Splat-Experimente konnte die Bildung der Splat-Klassen auf bestimmte Partikelzustände zurückgeführt werden. Für vollständig aufgeschmolzene Partikel sind in der Literatur umfangreiche Untersuchungen des Einflusses des Substratzustandes auf die Ausbreitung und Anbindung vorhanden. Durch die Verwendung verschiedener Plasmabedingungen traten in der vorliegenden Arbeit teilweise erhebliche Anteile von teilweise aufgeschmolzenen Partikeln auf, deren Ausbreitung durch den festen Partikelkern stark eingeschränkt wird. Für die Spritzbedingungen mit hohen Spritzabständen und geringen Plasmatemperaturen konnte gezeigt werden, dass vollständig aufgeschmolzene Partikel im Flug teilweise wiederverfestigen können und in diesem Zustand auf das Substrat auftreffen. Der wiederverfestigte Mantel behindert dabei sowohl deren Ausbreitung als auch deren Anbindung an das Substrat. Es kann festgehalten werden, dass beim atmosphärischen Plasmaspritzen neben den ideal-scheibenförmigen Splats und deren Abweichungen durch eine gestörte Ausbreitung vor allem Splats aus teilweise aufgeschmolzenen und teilweise wiederverfestigten Partikeln den Schichtaufbau bestimmen. Die eingeführten Partikelauftschmelzgrade ermöglichen die Ableitung des Schichtaufbaus aus den Partikelmessungen und liefern wichtige Erklärungsansätze für den Zusammenhang der Prozessparameter und der Schichteigenschaften.

In einem weiteren Schritt wurden die makroskopischen Schichteigenschaften betrachtet. Die zentrale Methode in diesem Kontext stellte die *in situ*-Krümmungsmessung dar, über welche eine Aufteilung der Spannungsentwicklung beim atmosphärischen Plasmaspritzen in die grundlegenden Komponenten Abschreckspannung und Abkühlspannung vorgenommen werden konnte. Des Weiteren war es möglich, neben integralen Werten auch die Spannungstiefenverläufe über der Schichtdicke zu bestimmen. Durch einen Vergleich der Abkühlspannungen mit den theoretisch zu erwartenden Werten konnte aus den Messdaten der E-Modul der abgeschiedenen Schicht abgeschätzt werden. Im Hinblick auf die Auswertung der Messdaten konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Beschichtung zu einer teilweisen Relaxation der im Substrat durch das Sandstrahlen eingebrachten Eigenspannungen führen kann. Dabei kommt es zu einem sprunghaften Krümmungsanstieg zu Beginn der Beschichtung, der für die Auswertung der Schichtspannung berücksichtigt werden muss. Aufgrund der geringen mechanischen Stabilität der hergestellten Schichten waren Messungen des Eigenspannungstiefenverlaufs mit der Bohrlochmethode nur eingeschränkt möglich. Ein Abgleich der aus den *in situ*-Krümmungsmessungen erhaltenen Spannungsprofilen mit einer FE-Simulation der Eigenspannungsentwicklung zeigte eine sehr gute Übereinstimmung im Hinblick auf

den Spannungsverlauf und die Abkühlspannungen. Für die Berechnung der Abschreckspannung musste die Starttemperatur der Schichtelemente stark reduziert werden, was den signifikanten Einfluss der Spannungs-Relaxations-Faktoren bestätigt.

Die untersuchten Schichteigenschaften zeigten eine starke Abhängigkeit von den verwendeten Spritzbedingungen. Über eine statistische Versuchsplanung und deren Auswertung mittels einer multiplen linearen Regression konnten die Einflüsse der schrittweise variierten Prozessparameter (Eingangsgrößen) auf die untersuchten Schichteigenschaften (Zielgrößen) quantifiziert werden. Dabei zeigte sich, dass die Porosität der Schicht, die Abschreckspannung und der E-Modul mehr oder weniger direkt mit den Prozessparametern verknüpft werden können, während die Abkühlspannung als Konsequenz aus der Schichtbildung und dem resultierenden E-Modul der abgeschiedenen Schicht zu sehen ist. Konsequenterweise ist der Eigenspannungszustand der frisch gespritzten Schicht das Resultat einer mehrstufigen Entwicklung und nicht direkt mit den Prozessparametern gekoppelt.

Wesentlich für die Bildung der Eigenspannung ist die direkt mit der Schichtbildung verknüpfte Entwicklung der Abschreckspannung und des E-Modul der abgeschiedenen Schicht. Der E-Modul ist dabei eine direkte Folge aus der Porosität der Schicht und der Anbindung der einzelnen Splats untereinander und entwickelt sich parallel zu den Abschreckspannungen. Obwohl der Bildung von E-Modul und Abschreckspannung in der Schicht grundsätzlich die gleichen Mechanismen zugrunde liegen, gibt es keinen direkten Zusammenhang zwischen beiden Größen.

Die Entwicklung der Abschreckspannung ist äußerst komplex und muss von einem einzelnen Splat über die Wechselwirkung der einzelnen Splats untereinander bis zum letztlich vorliegenden Schichtverbund gesondert betrachtet werden. Bereits bei der Bildung der Abschreckspannung auf der Splat-Ebene wird die Betrachtung durch das Auftreten der Spannungs-Relaxations-Faktoren enorm erschwert. Im Falle keramischer Materialien sind dies vor allem das Grenzflächenabgleiten aufgrund einer verzögerten oder nicht-perfekten Anbindung des Splats an das Substrat sowie die Relaxation der Spannungen durch exzessive Mikrorissbildung. Es konnte gezeigt werden, dass das Kriechen als möglicher weiterer Faktor auf Splat-Ebene nicht berücksichtigt werden muss. Die Quantifizierung der Mikrorissbildung sowie des Grenzflächenabgleitens ist dabei nur modellhaft oder mit großem messtechnischem Aufwand möglich. Auf Grundlage der FE-Berechnungen zum Abkühlverhalten und der Spannungsentwicklung in idealisierten Splats konnte abgeleitet werden, dass die Mikrorissbildung in typischen YSZ Splats mehrstufig abläuft und bei einem Abschrecken auf etwa 1000 °C initiiert wird. In einzelnen Splats können nach vollständiger Abschreckung sehr hohe Spannungen verbleiben können. Eine experimentelle Bestätigung der Befunde steht jedoch noch aus.

Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen auftreffenden Splats wurden modellhaft beschrieben und ähnlich der sukzessiven Abscheidung der Schichtlagen bewertet, welche für die Simulation der Spannungsentwicklung auf Schicht-Ebene ausgewertet wurde. Obwohl ein starker Einfluss der Porosität der Schicht auf die Höhe der makroskopischen Abschreckspannung vorhanden ist, zeigte sich besonders für heiße Spritzbedingungen, dass hier weitere Faktoren die Höhe der Abschreckspannung bestimmen müssen. Für geringe Partikelaufschmelzgrade, also hohe Anteile an teilweise aufgeschmolzenen Partikeln im Plasma, war ein Zusammenhang zwischen der Porosität der Schicht und der Abschreckspannung vorhanden. Für höhere Partikelaufschmelzgrade dagegen zeigte sich ein starker Einfluss der Probenkühlung und auch der Förderrate. In isolierten Experimenten wurde bestätigt, dass eine Verringerung der Förderrate bei hohen Partikelaufschmelzgraden zu einer Erhöhung der Abschreckspannungen führt. Die hohen Abschreckspannungen konnten weder mit der Porosität noch mit dem E-Modul der Schicht korreliert werden. Folglich müssen Mechanismen vorhanden sein, die spezifisch die Spannungsentwicklung beeinflussen. Ein Erklärungsansatz besteht in der Grenzflächentemperatur zwischen auftreffendem Splat und bereits abgeschiedener Schicht und einem komplexen Zusammenspiel der Spannungs-Relaxations-Faktoren.

Die Verbindung zwischen der Spannungsentwicklung in den einzelnen Splats als fundamentale Bausteine der Schicht und der fertig abgeschiedenen Schicht ist ein entscheidender Punkt zum Verständnis der Entwicklung der Abschreckspannung. Durch Überlagerung dieser mit der Abkühlspannung, welche maßgeblich durch den E-Modul der abgeschiedenen Schicht beeinflusst wird, ist der Eigen-

spannungszustand der frisch gespritzten Schicht bestimmt. Die Ergebnisse der Arbeit können als Grundlage verwendet werden, um den Spannungszustand der Schicht im Rahmen der Möglichkeiten gezielt einzustellen. Die Herstellung von Schichten mit hohen Resteigenspannungen ist dabei im Hinblick auf einen Abgleich der *in situ*-Krümmungsmessung mit der Bohrlochmethode von besonderem Interesse. Die Herstellung segmentierter Schichten bei gleichzeitig hoher Porosität ist auf Grundlage der Ergebnisse dieser Arbeit nicht möglich. Eine signifikant hohe Porosität ließ sich nur über kalte Plasmabedingungen und den damit einhergehenden hohen Anteilen an teilweise aufgeschmolzenen Partikeln erreichen. Ein hoher Anteil dieser Partikel führte in allen Fällen zu sehr geringen Abschreckspannungen. Die eingeführten Kenngrößen für den Aufschmelzgrad der Partikel können verwendet werden, um den Schichtaufbau auf Grundlage schnell durchzuführender Partikelmessungen zu beschreiben. Der totale Partikelaufschmelzgrad konnte mit der Beschichtungseffizienz korreliert werden, der effektive Partikel aufschmelzgrad spiegelt den Schichtaufbau und damit die Mikrostruktur der Schicht wider.

Ein systematischer Abgleich der Bohrlochmethode mit den Ergebnissen der *in situ*-Krümmungsmessung erfordert die Herstellung von Schichten mit einer ausreichend hohen mechanischen Stabilität sowie möglichst hohen Resteigenspannungen. Atmosphärisch plasmagespritzte Wärmedämmschichten sind für diese Absicht nur bedingt geeignet. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der Auswertung der *in situ*-Krümmungsmessung sowie der Eigenspannungsentwicklung können verwendet werden, um an geeigneteren Schichtsystemen den Abgleich vorzunehmen. Besonders interessant sind hier atmosphärisch-plasmagespritzte Chromverdampfungsschutzschichten für den Einsatz in Festoxidbrennstoffzellen sowie gradierte Wolfram-Schichten.

Die Entwicklung der Abschreckspannung auf Splat-Ebene bietet Raum für weitere Untersuchungen. Von besonderem Interesse ist hierbei die Messung der Resteigenspannungen in auf polierten Substraten abgeschiedenen Splats. Aufgrund der sehr geringen Abmessungen kommen hierfür vor allem die Mikro-Röntgendiffraktometrie oder das fokussierte Ionenstrahlverdampfen (*Focused Ion Beam, FIB*) und die Aufzeichnung der dadurch ausgelösten Dehnungen über digitale Bildkorrelation (*Digital Image Correlation, DIC*) in Frage. Die Kenntnis über den Spannungszustand in Abhängigkeit der Substrattemperatur würde interessante Möglichkeiten bieten, die Einflüsse der Spannungs-Relaxations-Faktoren zu quantifizieren und damit die Zusammenhänge der Spannungsentwicklung auf Splat- und Schicht-Ebene umfassend zu erklären.



**III. Literaturverzeichnis**

- [1] *Energie in Deutschland*. Berlin: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, 2013.
- [2] *Zweiter Monitoring-Bericht - Energie der Zukunft*. Berlin: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, 2014.
- [3] *Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change*. Kyoto: United Nations Framework Convention on Climate Change, 1997.
- [4] *Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung*. Berlin: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, 2011.
- [5] P. Jansohn, *Modern gas turbine systems : high efficiency, low emission, fuel flexible power generation*. Oxford: Woodhead, 2013.
- [6] C. Lechner and J. Seume, *Stationäre Gasturbinen herausgegeben von Christof Lechner, Jörg Seume. [E-Book]*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [7] D. R. Clarke, M. Oechsner, and N. P. Padture, "Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines," *Mrs Bulletin*, vol. 37, pp. 891-902, Oct 2012.
- [8] R. Vaßen, *Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen*. Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH, 2004.
- [9] P. L. Fauchais, M. I. Boulos, and J. V. R. Heberlein, *Thermal Spray Fundamentals From Powder to Part / by Pierre L. Fauchais, Joachim V.R. Heberlein, Maher I. Boulos. [E-Book]*. Boston, MA: Springer, 2014.
- [10] M. R. Dorfman and A. Sharma, "Challenges and Strategies for Growth of Thermal Spray Markets: The Six-Pillar Plan," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 22, pp. 559-563, Jun 2013.
- [11] P. Fauchais, A. Vardelle, and B. Dussoubs, "Quo vadis thermal spraying?," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 10, pp. 44-66, 2001/03/01 2001.
- [12] S. Widjaja, A. M. Limarga, and T. H. Yip, "Modeling of residual stresses in a plasma-sprayed zirconia/alumina functionally graded-thermal barrier coating," *Thin Solid Films*, vol. 434, pp. 216-227, 6/23/ 2003.
- [13] P. Scardi, M. Leoni, L. Bertamini, and M. Marchese, "Residual stress in plasma sprayed Y2O3-PSZ coatings on piston heads," *Surface & Coatings Technology*, vol. 86, pp. 109-115, Dec 1 1996.
- [14] R. Vaßen, S. Giesen, and D. Stöver, "Lifetime of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Comparison of Numerical and Experimental Results," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 18, pp. 835-845, 2009.
- [15] A. Nusair Khan, J. Lu, and H. Liao, "Effect of residual stresses on air plasma sprayed thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 168, pp. 291-299, 5/22/ 2003.
- [16] T. W. Clyne, "Residual Stresses in Surface Coatings and Their Effect on Interfacial Debonding," *Key Engineering Materials*, vol. 116, pp. 307 - 330, 1995.
- [17] R. T. R. McGrann, D. J. Greving, J. R. Shadley, E. F. Rybicki, T. L. Kruecke, and B. E. Bodger, "The effect of coating residual stress on the fatigue life of thermal spray-coated steel and aluminum," *Surface & Coatings Technology*, vol. 108, pp. 59-64, Oct 10 1998.
- [18] S. Kuroda, T. Fukushima, and S. Kitahara, "Significance of the Quenching Stress in the Cohesion and Adhesion of Thermally Sprayed Coatings," *Thermal Spray : International Advances in Coatings Technology*, pp. 903-909, 1992.
- [19] T. W. Clyne and S. C. Gill, "Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 5, pp. 401-418, 1996/12/01 1996.
- [20] A. J. Perry, J. A. Sue, and P. J. Martin, "Practical measurement of the residual stress in coatings," *Surface & Coatings Technology*, vol. 81, pp. 17-28, May 1996.
- [21] J. W. Watson and S. R. Levine, "Deposition stress effects on the life of thermal barrier coatings on burner rigs," *Thin Solid Films*, vol. 119, pp. 185-193, 9/14/ 1984.

- [22] Y. C. Tsui and T. W. Clyne, "An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings," *Thin Solid Films*, vol. 306, pp. 23 - 33, 1997.
- [23] E. Held, "Eigenspannungsanalyse an Schichtverbunden mittels inkrementeller Bohrlochmethode," PhD, KIT, Karlsruhe, 2013.
- [24] H. Herman, "Plasma-sprayed coatings," *Scientific American*, vol. 259:3, pp. 112-117, 1988.
- [25] C. J. Li and A. Ohmori, "Relationships between the microstructure and properties of thermally sprayed deposits," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 11, pp. 365-374, 2002/09/01 2002.
- [26] E. Bakan, D. E. Mack, G. Mauer, R. Mucke, and R. Vassen, "Porosity-Property Relationships of Plasma-Sprayed Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/YSZ Thermal Barrier Coatings," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, pp. 2647-2654, Aug 2015.
- [27] S. Kuroda, T. Dendo, and S. Kitahara, "Quenching Stress in Plasma-Sprayed Coatings and Its Correlation with the Deposit Microstructure," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 4, pp. 75-84, Mar 1995.
- [28] C. Li, A. Ohmori, and R. McPherson, "The relationship between microstructure and Young's modulus of thermally sprayed ceramic coatings," *Journal of Materials Science*, vol. 32, pp. 997-1004, 1997/02/01 1997.
- [29] F.-W. Bach, *Moderne Beschichtungsverfahren*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [30] R. Bürgel, H. J. Maier, and T. Niendorf, *Handbuch Hochtemperatur- Werkstofftechnik Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen / von Ralf Bürgel, Hans Jürgen Maier, Thomas Niendorf. [E-Book], 4., überarbeitete Auflage.* ed. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, 2011.
- [31] L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*, 2nd ed. ed. Chichester: Wiley, 2008.
- [32] P. Chagnon and P. Fauchais, "Thermal spraying of ceramics," *Ceramics International*, vol. 10, pp. 119-131, 1984/10/01 1984.
- [33] P. Fauchais, A. Vardelle, M. Vardelle, and M. Fukumoto, "Knowledge concerning splat formation: An invited review," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 13, pp. 337-360, 2004/09/01 2004.
- [34] E. Bourdin, P. Fauchais, and M. Boulos, "Transient heat conduction under plasma conditions," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 26, pp. 567-582, 4// 1983.
- [35] W. Ranz and W. Marshall, "Evaporation from drops," *Chem. Eng. Prog.*, vol. 48, pp. 141-146, 1952.
- [36] A. Aissa, M. Abdelouahab, A. Noureddine, M. El Ganaoui, and B. Pateyron, "Ranz and Marshall Correlations Limits on Heat Flow between a Sphere and Its Surrounding Gas at High Temperature," *Thermal Science*, vol. 19, pp. 1521-1528, 2015.
- [37] Y. P. Wan, V. Prasad, G. X. Wang, S. Sampath, and J. R. Fincke, "Model and powder particle heating, melting, resolidification, and evaporation in plasma spraying processes," *Journal of Heat Transfer-Transactions of the Asme*, vol. 121, pp. 691-699, Aug 1999.
- [38] J. K. Fiszdon, "Melting of Powder Grains in a Plasma Flame," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 22, pp. 749-761, 1979.
- [39] Y. C. Lee, Y. P. Chyou, and E. Pfender, "Particle Dynamics and Particle Heat and Mass-Transfer in Thermal Plasmas .2. Particle Heat and Mass-Transfer in Thermal Plasmas," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 5, pp. 391-414, 1985.
- [40] X. Chen and E. Pfender, "Effect of the Knudsen number on heat transfer to a particle immersed into a thermal plasma," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 3, pp. 97-113, 1983/03/01 1983.
- [41] P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, and M. Vardelle, "Knowledge concerning splat formation: An invited review," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 13, pp. 337-360, Sep 2004.

- [42] T. C. M. Wu, M. Bussmann, and J. Mostaghimi, "The Impact of a Partially Molten YSZ Particle," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 18, pp. 957-964, Dec 2009.
- [43] M. Vardelle, A. Vardelle, A. C. Leger, P. Fauchais, and D. Gobin, "Influence of particle parameters at impact on splat formation and solidification in plasma spraying processes," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 4, pp. 50-58, 1995/03/01 1995.
- [44] S. H. Leigh and C. C. Berndt, "Evaluation of off-angle thermal spray," *Surface & Coatings Technology*, vol. 89, pp. 213-224, Mar 1 1997.
- [45] X. Jiang, Y. Wan, H. Herman, and S. Sampath, "Role of condensates and adsorbates on substrate surface on fragmentation of impinging molten droplets during thermal spray," *Thin Solid Films*, vol. 385, pp. 132-141, 4/2/ 2001.
- [46] T. Chraska and A. H. King, "Effect of different substrate conditions upon interface with plasma sprayed zirconia—a TEM study," *Surface and Coatings Technology*, vol. 157, pp. 238-246, 8/22/ 2002.
- [47] M. Fukumoto and Y. Huang, "Flattening mechanism in thermal sprayed nickel particle impinging on flat substrate surface," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 8, pp. 427-432, 1999/09/01 1999.
- [48] T. Chraska and A. H. King, "Transmission electron microscopy study of rapid solidification of plasma sprayed zirconia - part II. Interfaces and subsequent splat solidification," *Thin Solid Films*, vol. 397, pp. 40-48, Oct 1 2001.
- [49] L. Bianchi, A. C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle, and P. Fauchais, "Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia," *Thin Solid Films*, vol. 305, pp. 35-47, 8// 1997.
- [50] R. Dhiman and S. Chandra, "Freezing-induced splashing during impact of molten metal droplets with high Weber numbers," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 48, pp. 5625-5638, Dec 2005.
- [51] R. W. Trice and K. Faber, "Role of lamellae morphology on the microstructural development and mechanical properties of small-particle plasma-sprayed alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, pp. 889-896, 2000.
- [52] S. Sampath, X. Y. Jiang, J. Matejcek, A. C. Leger, and A. Vardelle, "Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 272, pp. 181-188, 11/15/ 1999.
- [53] J. Madejski, "Solidification of droplets on a cold surface," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 19, pp. 1009-1013, 9// 1976.
- [54] H. Zhang, X. Y. Wang, L. L. Zheng, and X. Y. Jiang, "Studies of splat morphology and rapid solidification during thermal spraying," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 44, pp. 4579-4592, Dec 2001.
- [55] Y. P. Wan, H. Zhang, X. Y. Jiang, S. Sampath, and V. Prasad, "Role of Solidification, Substrate Temperature and Reynolds Number on Droplet Spreading in Thermal Spray Deposition: Measurements and Modeling," *Journal of Heat Transfer*, vol. 123, pp. 382-389, 2000.
- [56] W. Zhang, G. H. Wei, H. Zhang, L. L. Zheng, D. O. Welch, and S. Sampath, "Toward the achievement of substrate melting and controlled solidification in thermal spraying," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 27, pp. 717-736, Dec 2007.
- [57] G. J. Yang, C. X. Li, S. Hao, Y. Z. Xing, E. J. Yang, and C. J. Li, "Critical bonding temperature for the splat bonding formation during plasma spraying of ceramic materials," *Surface & Coatings Technology*, vol. 235, pp. 841-847, Nov 25 2013.
- [58] C. J. Li, G. J. Yang, and C. X. Li, "Development of Particle Interface Bonding in Thermal Spray Coatings: A Review," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 22, pp. 192-206, Mar 2013.
- [59] T. Chraska and A. H. King, "Effect of different substrate conditions upon interface with plasma sprayed zirconia - a TEM study," *Surface & Coatings Technology*, vol. 157, pp. 238-246, Aug 22 2002.

- [60] M. F. Bahbou and P. Nylen, "On-line measurement of plasma-sprayed Ni-particles during impact on a Ti-surface: Influence of surface oxidation," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 16, pp. 506-511, Dec 2007.
- [61] R. Vassen, F. Traeger, and D. Stover, "Correlation between spraying conditions and microcrack density and their influence on thermal cycling life of thermal barrier coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 13, pp. 396-404, Sep 2004.
- [62] J. Matejcek and S. Sampath, "Intrinsic residual stresses in single splats produced by thermal spray processes," *Acta Materialia*, vol. 49, pp. 1993-1999, 6/22/ 2001.
- [63] E. E. Balic, M. Hadad, P. P. Bandyopadhyay, and J. Michler, "Fundamentals of adhesion of thermal spray coatings: Adhesion of single splats," *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 5921-5926, Nov 2009.
- [64] M. Sebastiani, G. Bolelli, L. Lusvarghi, P. P. Bandyopadhyay, and E. Bemporad, "High resolution residual stress measurement on amorphous and crystalline plasma-sprayed single-splats," *Surface & Coatings Technology*, vol. 206, pp. 4872-4880, Jul 15 2012.
- [65] R. Dhiman, A. G. McDonald, and S. Chandra, "Predicting splat morphology in a thermal spray process," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 7789-7801, 6/25/ 2007.
- [66] R. McPherson and B. V. Shafer, "Interlamellar contact within plasma-sprayed coatings," *Thin Solid Films*, vol. 97, pp. 201-204, 11/19/ 1982.
- [67] R. McPherson, "A model for the thermal conductivity of plasma-sprayed ceramic coatings," *Thin Solid Films*, vol. 112, pp. 89-95, 2/3/ 1984.
- [68] H. B. Guo, R. Vassen, and D. Stover, "Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings with high segmentation crack density," *Surface & Coatings Technology*, vol. 186, pp. 353-363, Sep 2004.
- [69] Z. Wang, A. Kulkarni, S. Deshpande, T. Nakamura, and H. Herman, "Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings," *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 5319-5334, 10/20/ 2003.
- [70] M. Pasandideh-Fard, V. Pershin, S. Chandra, and J. Mostaghimi, "Splat shapes in a thermal spray coating process: Simulations and experiments," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 11, pp. 206-217, Jun 2002.
- [71] T. Chraska and A. H. King, "Transmission electron microscopy study of rapid solidification of plasma sprayed zirconia - part I. First splat solidification," *Thin Solid Films*, vol. 397, pp. 30-39, Oct 1 2001.
- [72] R. C. Rossi, "Prediction of the Elastic Moduli of Composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 51, pp. 433-440, 1968.
- [73] R. McPherson, "The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma-sprayed coatings," *Thin Solid Films*, vol. 83, pp. 297-310, 9/18/ 1981.
- [74] S. Deshpande, A. Kulkarni, S. Sampath, and H. Herman, "Application of image analysis for characterization of porosity in thermal spray coatings and correlation with small angle neutron scattering," *Surface & Coatings Technology*, vol. 187, pp. 6-16, Oct 1 2004.
- [75] N. P. Padture, M. Gell, and E. H. Jordan, "Materials science - Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications," *Science*, vol. 296, pp. 280-284, Apr 12 2002.
- [76] R. Vassen, A. Stuke, and D. Stover, "Recent Developments in the Field of Thermal Barrier Coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 18, pp. 181-186, Jun 2009.
- [77] E. Büyükkaya, T. Engin, and M. Cerit, "Effects of thermal barrier coating on gas emissions and performance of a LHR engine with different injection timings and valve adjustments," *Energy Conversion and Management*, vol. 47, pp. 1298-1310, 6// 2006.
- [78] T. Hejwowski and A. Weroński, "The effect of thermal barrier coatings on diesel engine performance," *Vacuum*, vol. 65, pp. 427-432, 5/27/ 2002.
- [79] T.-U. Kern, F. Schmitz, and W. Stamm, "Material development for high temperature-stressed components of turbomachines," *Stainless Steel World*, vol. 10, pp. 19 - 27, 1998.
- [80] C. Nordhorn, *Spannungsinduziertes Versagen in Hochtemperaturschichtsystemen*. Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH, 2014.

- [81] M. Yoshimura, "Phase-Stability of Zirconia," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 67, pp. 1950-1955, Dec 1988.
- [82] J. R. Brandon and R. Taylor, "Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings part I. Zirconia-yttria alloys," *Surface and Coatings Technology*, vol. 46, pp. 75-90, 5/30/ 1991.
- [83] H. G. Scott, "Phase relationships in the zirconia-yttria system," *Journal of Materials Science*, vol. 10, pp. 1527-1535, 1975.
- [84] E. Bakan, D. E. Mack, G. Mauer, and R. Vassen, "Gadolinium Zirconate/YSZ Thermal Barrier Coatings: Plasma Spraying, Microstructure, and Thermal Cycling Behavior," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, pp. 4045-4051, Dec 2014.
- [85] E. Bakan, *Yttria-stabilized zirconia / gadolinium zirconate double-layer plasma-sprayed thermal barrier coating systems (TBCs) Emine Bakan [E-Book]*. Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2015.
- [86] R. Vassen, E. Traeger, and D. Stover, "New thermal barrier coatings based on pyrochlore/YSZ double-layer systems," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 1, pp. 351-361, 2004.
- [87] O. Kesler, J. Matejcek, S. Sampath, S. Suresh, T. Gnaeupel-Herold, P. C. Brand, *et al.*, "Measurement of residual stress in plasma-sprayed metallic, ceramic and composite coatings," *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, vol. 257, pp. 215-224, Dec 15 1998.
- [88] A. Vaidya, T. Streibl, L. Li, S. Sampath, O. Kovarik, and R. Greenlaw, "An integrated study of thermal spray process-structure-property correlations: A case study for plasma sprayed molybdenum coatings," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 403, pp. 191-204, 2005.
- [89] J. Ilavsky, J. K. Stalick, and J. Wallace, "Thermal spray yttria-stabilized zirconia phase changes during annealing," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 10, pp. 497-501, Sep 2001.
- [90] W. Schatt, *Sintervorgänge : Grundlagen. VIII, 275 S.* Düsseldorf: VDI Verl., 1992.
- [91] R. Vaßen, G. Kerkhoff, and D. Stöver, "Development of a micromechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 303, pp. 100-109, 2001.
- [92] J. A. Thompson and T. W. Clyne, "The effect of heat treatment on the stiffness of zirconia top coats in plasma-sprayed TBCs," *Acta Materialia*, vol. 49, pp. 1565-1575, May 25 2001.
- [93] R. G. Wellman and J. R. Nicholls, "A review of the erosion of thermal barrier coatings," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 40, pp. R293-R305, Aug 21 2007.
- [94] T. Steinke, D. Sebold, D. E. Mack, R. Vassen, and D. Stover, "A novel test approach for plasma-sprayed coatings tested simultaneously under CMAS and thermal gradient cycling conditions," *Surface & Coatings Technology*, vol. 205, pp. 2287-2295, Dec 25 2010.
- [95] C. Mercer, S. Faulhaber, A. G. Evans, and R. Darolia, "A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) infiltration," *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 1029-1039, Feb 2005.
- [96] H. D. Tietz, *Grundlagen der Eigenspannungen*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1982.
- [97] P. J. Withers and H. K. D. H. Bhadeshia, "Residual Stress - Part 2 - Nature and Origins," *Materials Science and Technology*, vol. 17, pp. 366 - 375, 2001.
- [98] E. Macherauch, H. Wohlfahrt, and H. Wolfstieg, "Zur zweckmäßigen Definition von eigenspannungen," *Härterei-Technische Mitteilungen*, vol. 28, pp. 201 - 2011, 1973.
- [99] S. Kuroda and T. W. Clyne, "The quenching stress in thermally sprayed coatings," *Thin Solid Films*, vol. 200, pp. 49-66, 5/1/ 1991.
- [100] O. Kesler, J. Matejcek, S. Sampath, S. Suresh, T. Gnaeupel-Herold, P. C. Brand, *et al.*, "Measurement of residual stress in plasma-sprayed metallic, ceramic and composite coatings," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 257, pp. 215-224, 12/15/ 1998.
- [101] S. C. Gill, "Residual Stresses in Plasma Sprayed Deposits," PhD, Gonville and Caius College, University of Cambridge, Cambridge, 1991.

- [102] X. C. Zhang, J. M. Gong, and S. T. Tu, "Effect of spraying condition and material properties on the residual stress in plasma-spraying," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 20, pp. 149 - 153, 2004.
- [103] S. Sampath, X. Jiang, A. Kulkarni, J. Matejicek, D. L. Gilmore, and R. A. Neiser, "Development of process maps for plasma spray: case study for molybdenum," *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, vol. 348, pp. 54-66, May 15 2003.
- [104] S. Kuroda, T. Fukushima, and S. Kitahara, "Generation mechanisms of residual stresses in plasma-sprayed coatings," *Vacuum*, vol. 41, pp. 1297-1299, // 1990.
- [105] J. Matejicek, S. Sampath, P. C. Brand, and H. J. Prask, "Quenching, thermal and residual stress in plasma sprayed deposits: NiCrAlY and YSZ coatings," *Acta Materialia*, vol. 47, pp. 607-617, Jan 15 1999.
- [106] P. Bengtsson and C. Persson, "Modelled and measured residual stresses in plasma sprayed thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 92, pp. 78-86, 6// 1997.
- [107] C. Coddet, *Thermal spray. meeting the challenges of the 21st Century : proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference 25-29 May, 1998, Nice, France / ed. by Christian Coddet ; org. by Commissariat a l' Energie Atomique ... %P Getr. Pag.* Materials Park, OH: ASM International, 1998.
- [108] Y. Z. Xing, Y. Li, C. J. Li, C. X. Li, and G. J. Yang, "Influence of Substrate Temperature on Microcracks Formation in Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Splats," *Key Engineering Materials* vol. 373 - 374, pp. 69-72, 2008.
- [109] A. Mézin, "An analytical solution for stress relaxation in cracked coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 166, pp. 160-166, 3/24/ 2003.
- [110] M. D. Thouless, "Cracking and Delamination of Coatings," *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, vol. 9, pp. 2510-2515, Jul-Aug 1991.
- [111] M. D. Thouless, "Crack Spacing in Brittle Films on Elastic Substrates," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, pp. 2144-2146, Jul 1990.
- [112] M. S. Hu and A. G. Evans, "The Cracking and Decohesion of Thin-Films on Ductile Substrates," *Acta Metallurgica*, vol. 37, pp. 917-925, Mar 1989.
- [113] J. Rösler, H. Harders, and M. Bäker, *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, 3., durchgesehene und korrigierte Auflage. ed. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2008.
- [114] K. Taniguchi, M. Enoki, M. Watanabe, S. Kuroda, and K. Ito, "In situ monitoring of cracking behaviors of plasma-sprayed coatings by the laser acoustic emission technique," *Journal of Materials Research*, vol. 24, pp. 3182-3189, Oct 2009.
- [115] S. Kuroda, T. Fukushima, and S. Kitahara, "Simultaneous Measurement of Coating Thickness and Deposition Stress during Thermal Spraying," *Thin Solid Films*, vol. 164, pp. 157-163, Oct 1988.
- [116] B. J. Griffiths, D. T. Gawne, and G. Dong, "The role of grit blasting in the production of high-adhesion plasma sprayed alumina coatings," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B-Journal of Engineering Manufacture*, vol. 211, pp. 1-9, 1997.
- [117] B. J. Griffiths, D. T. Gawne, and G. Dong, "A definition of the topography of grit-blasted surfaces for plasma sprayed alumina coatings," *Journal of Manufacturing Science and Engineering-Transactions of the Asme*, vol. 121, pp. 49-53, Feb 1999.
- [118] M. Mellali, A. Grimaud, A. C. Leger, P. Fauchais, and J. Lu, "Alumina grit blasting parameters for surface preparation in the plasma spraying operation," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 6, pp. 217-227, 1997/06/01 1997.
- [119] J. He, B. Dulin, and T. Wolfe, "Peening effect of thermal spray coating process," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 17, pp. 214-220, Jun 2008.
- [120] M. Mutter, G. Mauer, R. Mücke, R. Vaßen, H. C. Back, and J. Gibmeier, "Investigations on the Initial Stress Evolution During Atmospheric Plasma Spraying of YSZ by In Situ Curvature Measurement," *Journal of Thermal Spray Technology*, pp. 1-12, 2016.

- [121] P. J. Withers and H. K. D. D. Bhadeshia, "Residual Stress - Part 1 - Measurement techniques," *Materials Science and Technology*, vol. 17, pp. 355 - 365, 2001.
- [122] N. S. Rossini, M. Dassisti, K. Y. Benyounis, and A. G. Olabi, "Methods of measuring residual stresses in components," *Materials & Design*, vol. 35, pp. 572-588, 3// 2012.
- [123] P. J. Withers, M. Turski, L. Edwards, P. J. Bouchard, and D. J. Buttle, "Recent advances in residual stress measurement," *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 85, pp. 118-127, 2008.
- [124] A. M. Korsunsky, M. Sebastiani, and E. Bemporad, "Focused ion beam ring drilling for residual stress evaluation," *Materials Letters*, vol. 63, pp. 1961-1963, 9/15/ 2009.
- [125] F. A. Kandil, J. D. Lord, A. T. Fry, and P. V. Grant, "A Review of Residual Stress Measurement Methods - A Guide to Technique Selection," 2001.
- [126] G. G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis," *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 82, pp. 172-175, May 1909.
- [127] C. A. Klein, "How accurate are Stoney's equation and recent modifications," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, pp. 5487-5489, 2000.
- [128] X. C. Zhang, B. S. Xu, H. D. Wang, and Y. X. Wu, "Error analyses on some typically approximate solutions of residual stress within a thin film on a substrate," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, Sep 1 2005.
- [129] J. D. Schäfer, H. Näfe, and F. Aldinger, "Macro- and microstress analysis in sol-gel derived Pb(ZrxTi1-x)O3 thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, pp. 8023-8031, 1999.
- [130] G. Kirsch, "Die Theorie der Elastizität und die Bedürfnisse der Festigkeitslehre," *Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure*, vol. XXXXII, 1898.
- [131] T. N. TN-503-6, "Measurement of Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain Gage Method," *Vishay Micro-Measurements*, 2005.
- [132] J. Münker, *Untersuchung und Weiterentwicklung der Auswertungsmethoden für teilzerstörende Eigenspannungsmessverfahren: FOMAAS*, 1995.
- [133] T. Schwarz and H. Kockelmann, "Die Bohrlochmethode - ein für viele Anwendungsbereiche optimales Verfahren zur experimentellen Ermittlung von Eigenspannungen," *Messtechnische Briefe*, vol. 29, pp. 33 - 38, 1993.
- [134] G. S. Schajer, "Measurement of Non-Uniform Residual-Stresses Using the Hole-Drilling Method .1. Stress Calculation Procedures," *Journal of Engineering Materials and Technology-Transactions of the Asme*, vol. 110, pp. 338-343, Oct 1988.
- [135] J. Gibmeier, M. Kornmeier, and B. Scholtes, "Plastic Deformation during Application of the Hole-Drilling Method," *Materials Science Forum*, vol. 347-349, pp. 131-137, 2000.
- [136] L. Spieß, G. Teichert, H. Behnken, C. Genzel, and R. Schwarzer, *Moderne Röntgenbeugung Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker / von Lothar Spieß, Gerd Teichert, Robert Schwarzer, Herfried Behnken, Christoph Genzel. [E-Book], 2., überarbeitete und erweiterte Auflage. ed. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2009.*
- [137] W. H. Bragg, "The reflection of X-rays by crystals.," *Physikalische Zeitschrift*, vol. 14, pp. 472-473, 1913.
- [138] P. F. Schmidt and W. J. Bartz, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse. %P 810 S. Renningen: Expert Verl., 1994.*
- [139] C. Z. J. GmbH, "Die konfokale Laser Scanning Mikroskopie," Jena2003.
- [140] TECNAR, "About calculation of T, v & D using the DPV-2000," TECNAR, Ed., ed. Quebec, Canada.
- [141] G. Mauer, R. Vassen, and D. Stover, "Comparison and applications of DPV-2000 and accuraspray-g3 diagnostic systems," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 16, pp. 414-424, Sep 2007.

- [142] V. Srinivasan and S. Sampath, "Estimation of Molten Content of the Spray Stream from Analysis of Experimental Particle Diagnostics," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 19, pp. 476-483, Jan 2010.
- [143] G. Mauer, R. Vassen, and D. Stover, "Plasma and Particle Temperature Measurements in Thermal Spray: Approaches and Applications," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 20, pp. 391-406, Mar 2011.
- [144] M. Vardelle, A. Vardelle, and P. Fauchais, "Spray parameters and particle behavior relationships during plasma spraying," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 2, pp. 79-91.
- [145] I. Ahmed and T. L. Bergman, "Three-dimensional simulation of thermal plasma spraying of partially molten ceramic agglomerates," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 9, pp. 215-224.
- [146] C. Lechner and J. Seume, *Stationäre Gasturbinen herausgegeben von Christof Lechner, Jörg Seume. [E-Book]*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [147] Z. Mazur, A. Luna-Ramírez, J. A. Juárez-Islas, and A. Campos-Amezcuca, "Failure analysis of a gas turbine blade made of Inconel 738LC alloy," *Engineering Failure Analysis*, vol. 12, pp. 474-486, 6// 2005.
- [148] K. Siebertz, D. v. Bebbber, and T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung Design of Experiments (DoE) / von Karl Siebertz, David van Bebbber, Thomas Hochkirchen. [E-Book]*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [149] J. Vanbrakel, S. Modry, and M. Svata, "Mercury Porosimetry - State of the Art," *Powder Technology*, vol. 29, pp. 1-12, 1981.
- [150] J. Ilavsky, C. C. Berndt, and J. Karthikeyan, "Mercury intrusion porosimetry of plasma-sprayed ceramic," *Journal of Materials Science*, vol. 32, pp. 3925-3932, Aug 1 1997.
- [151] A. M. Limarga, R. Vaßen, and D. R. Clarke, "Stress Distributions in Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings Under Thermal Cycling in a Temperature Gradient," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 78, p. 011003, 2011.
- [152] R. Mücke, *Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzellen (SOFC)*. Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2008.
- [153] G. Müller and C. Groth, *FEM für Praktiker - Band 1: Grundlagen* vol. 5., aktualisierte Auflage: Renningen-Malmsheim: expert-Verl., 2000.
- [154] K. Remesh, H. W. Ng, and S. C. M. Yu, "Influence of process parameters on the deposition footprint in plasma-spray coating," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 12, pp. 377-392, Sep 2003.
- [155] J. A. Thompson, J. Matejicel, and T. W. Clyne, "Modelling and Neutron Diffraction Measurement of Stresses in Sprayed TBCs," *Proceedings of Superalloys 2000*, 2000.
- [156] H.-B. Xiong, L.-L. Zheng, L. Li, and A. Vaidya, "Melting and oxidation behavior of in-flight particles in plasma spray process," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 48, pp. 5121-5133, 12// 2005.
- [157] S. Ben Naoua, M. El Ganaoui, H. Sammouda, and P. Fauchais, "A Model for Rapid Solidification for Plasma Spraying," *Materials Science Forum*, vol. 553, pp. 223 - 230, 2007.
- [158] J. W. Adams, R. Ruh, and K. S. Mazdiyasn, "Young's Modulus, Flexural Strength, and Fracture of Yttria-Stabilized Zirconia versus Temperature," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, pp. 903-908, 1997.
- [159] M. S. Seltzer and P. K. Talty, "High-Temperature Creep of Y2O3-Stabilized ZrO2," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 58, pp. 124-130, 1975.
- [160] X. Chen and E. Pfender, "Behavior of small particles in a thermal plasma flow," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 3, pp. 351-366, 1983/09/01 1983.
- [161] M. I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender, *Thermal plasmas: fundamentals and applications vol 0001. %P XIII, 452 S.* New-York, NY: Plenum Pr., 1994.

- [162] T. Watanabe, I. Kuribayashi, T. Honda, and A. Kanzawa, "Deformation and solidification of a droplet on a cold substrate," *Chemical Engineering Science*, vol. 47, pp. 3059-3065, 8// 1992.
- [163] M. Bertagnolli, M. Marchese, and G. Jacucci, "Modeling of particles impacting on a rigid substrate under plasma spraying conditions," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 4, pp. 41-49, 1995/03/01 1995.
- [164] R. C. Ruhl, "Cooling rates in splat cooling," *Materials Science and Engineering*, vol. 1, pp. 313-320, 3// 1967.
- [165] T. Valente, C. Bartuli, M. Sebastiani, and F. Casadei, "Finite element analysis of residual stress in plasma-sprayed ceramic coatings," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part L-Journal of Materials-Design and Applications*, vol. 218, pp. 321-330, Nov 2004.
- [166] D. Gómez-García, J. Martínez-Fernández, A. Domínguez-Rodríguez, P. Eveno, and J. Castaing, "Deformation mechanisms for high-temperature creep of high yttria content stabilized zirconia single crystals," *Acta Materialia*, vol. 44, pp. 991-999, 3// 1996.
- [167] Z. Gan, H. W. Ng, and A. Devasenapathi, "Deposition-induced residual stresses in plasma-sprayed coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 187, pp. 307-319, 10/22/ 2004.
- [168] H. W. Ng and Z. Gan, "A finite element analysis technique for predicting as-sprayed residual stresses generated by the plasma spray coating process," *Finite Elements in Analysis and Design*, vol. 41, pp. 1235-1254, 7// 2005.
- [169] X. C. Zhang, B. S. Xu, H. D. Wang, and Y. X. Wu, "Modeling of the residual stresses in plasma-spraying functionally graded ZrO<sub>2</sub>/NiCoCrAlY coatings using finite element method," *Materials & Design*, vol. 27, pp. 308-315, // 2006.
- [170] S. C. Gill and T. W. Clyne, "Investigation of residual stress generation during thermal spraying by continuous curvature measurement," *Thin Solid Films*, vol. 250, pp. 172-180, 10/1/ 1994.
- [171] S. Sampath, X. Y. Jiang, J. Matejcek, L. Prchlik, A. Kulkarni, and A. Vaidya, "Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coatings: an integrated study for Ni-5 wt.%Al bond coats," *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, vol. 364, pp. 216-231, Jan 15 2004.
- [172] Z. Jianguo, X. Huimin, H. Zhenxing, C. Pengwan, and Z. Qingming, "Cross-Sectional Residual Stresses in Thermal Spray Coatings Measured by Moiré Interferometry and Nanoindentation Technique," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 21, pp. 810-817, 2012.
- [173] V. V. Kudinov, P. Y. Pekshev, and V. A. Safiullin, "Forming of the Structure of Plasma-Sprayed Materials," *High Temperature Dust-Laden Jets in Plasma Technology*, pp. 381-418, 1990.
- [174] J. E. Alaniz, F. G. Perez-Gutierrez, G. Aguilar, and J. E. Garay, "Optical properties of transparent nanocrystalline yttria stabilized zirconia," *Optical Materials*, vol. 32, pp. 62-68, 11// 2009.
- [175] S. Kuroda, "Properties and Characterization of Thermal Sprayed Coatings - A Review of Recent Research Progress," *Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference*, pp. 539 - 550, 1998.
- [176] G. V. Samsonov and R. K. Johnston, *The Oxide handbook / edited by G. V. Samsonov ; translated from Russian by Robert K. Johnston %7 2d ed.* New York: IFI/Plenum, 1982.
- [177] S. D. Alaruri, L. Bianchini, and A. J. Brewington, "Emissivity measurements for YSZ thermal barrier coating at high temperatures using a 1.6- $\mu$ m single-wavelength pyrometer," *Optical Engineering*, vol. 37, pp. 683-687, 1998.
- [178] M. Guazzato, M. Albakry, S. P. Ringer, and M. V. Swain, "Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics," *Dental Materials*, vol. 20, pp. 449-456, 6// 2004.
- [179] M. Watanabe, C. Mercer, C. G. Levi, and A. G. Evans, "A probe for the high temperature deformation of thermal barrier oxides," *Acta Materialia*, vol. 52, pp. 1479-1487, 4/5/ 2004.

- [180] M. Sebastiani, G. Bolelli, L. Lusvarghi, P. P. Bandyopadhyay, and E. Bemporad, "High resolution residual stress measurement on amorphous and crystalline plasma-sprayed single-splats," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, pp. 4872-4880, 7/15/ 2012.
- [181] R. C. Dykhuizen, "Review of impact and solidification of molten thermal spray droplets," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 3, pp. 351-361, 1994/12/01 1994.
- [182] M. Levit, I. Grimberg, and B. Weiss, "Residual stresses in ceramic plasma-sprayed thermal barrier coatings - measurement and calculation," *Materials Science and Technology*, vol. 1, pp. 30 - 38, 1996.
- [183] M. Fukumoto, T. Yamaguchi, M. Yamada, and T. Yasui, "Splash splat to disk splat transition behavior in plasma-sprayed metallic materials," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 16, pp. 905-912, Dec 2007.
- [184] G. Montavon, S. Sampath, C. C. Berndt, H. Herman, and C. Coddet, "Effects of the spray angle on splat morphology during thermal spraying," *Surface & Coatings Technology*, vol. 91, pp. 107-115, May 1 1997.
- [185] C. W. Kang and H. W. Ng, "Splat morphology and spreading behavior due to oblique impact of droplets onto substrates in plasma spray coating process," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 5462-5477, 5/8/ 2006.
- [186] C. Escure, M. Vardelle, and P. Fauchais, "Experimental and theoretical study of the impact of alumina droplets on cold and hot substrates," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 23, pp. 185-221, Jun 2003.
- [187] R. Ghafouri-Azar, J. Mostaghimi, S. Chandra, and M. Charmchi, "A stochastic model to simulate the formation of a thermal spray coating," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 12, pp. 53-69, Mar 2003.
- [188] M. Friis, C. Persson, and J. Wigren, "Influence of particle in-flight characteristics on the microstructure of atmospheric plasma sprayed yttria stabilized ZrO<sub>2</sub>," *Surface and Coatings Technology*, vol. 141, pp. 115-127, 6/18/ 2001.
- [189] J. Luo and R. Stevens, "Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics," *Ceramics International*, vol. 25, pp. 281-286, 4// 1999.
- [190] H. Salmang and H. Scholze, *Keramik H. Salmang ; H. Scholze [E-Book]*, 7., vollst. neubearb. u. erw. Aufl. ed. Berlin: Springer, 2007.
- [191] K. K. Phani and S. K. Niyogi, "Young Modulus of Porous Brittle Solids," *Journal of Materials Science*, vol. 22, pp. 257-263, Jan 1987.
- [192] T. Wakui, J. Malzbender, and R. W. Steinbrech, "Strain analysis of plasma sprayed thermal barrier coatings under mechanical stress," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 13, pp. 390-395, 2004/09/01 2004.
- [193] S.-H. Leigh and C. C. Berndt, "Modelling of elastic constants of plasma spray deposits with ellipsoid-shaped voids," *Acta materialia*, vol. 47, pp. 1575-1586, 1999.
- [194] M. Ahrens, S. Lampenscherf, R. Vassen, and D. Stover, "Sintering and creep processes in plasma-sprayed thermal barrier coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 13, pp. 432-442, Sep 2004.
- [195] F. Devienne, "Low density heat transfer," *Advances in Heat Transfer*, vol. 2, pp. 271-356, 1965.
- [196] S. J. Howard, Y. C. Tsui, and T. W. Clyne, "The Effect of Residual-Stresses on the Debonding of Coatings .1. A Model for Delamination at a Bimaterial Interface," *Acta Metallurgica Et Materialia*, vol. 42, pp. 2823-2836, Aug 1994.
- [197] S. P. Timoshenko and J. M. Gere, *Mechanics of materials*. New-York,NY: VanNostrand Reinhold, 1972.
- [198] J. N. Butler and R. S. Brokaw, "Thermal Conductivity of Gas Mixtures in Chemical Equilibrium," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 26, pp. 1636-1643, 1957.
- [199] A. B. Murphy, "Transport coefficients of hydrogen and argon-hydrogen plasmas," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 20, pp. 279-297, Sep 2000.

- 
- [200] A. B. Murphy, "Transport coefficients of plasmas in mixtures of nitrogen and hydrogen," *Chemical Physics*, vol. 398, pp. 64-72, Apr 4 2012.
- [201] X. Grandchamp, Y. Fujiso, B. Wu, and A. Van Hirtum, "Steady Laminar Axisymmetrical Nozzle Flow at Moderate Reynolds Numbers: Modeling and Experiment," *Journal of Fluids Engineering-Transactions of the Asme*, vol. 134, Jan 2012.
- [202] K. Ramachandran, J. L. Marques, R. Vassen, and D. Stover, "Modelling of arc behaviour inside a F4 APS torch," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 39, pp. 3323-3331, Aug 7 2006.
- [203] G. Kerkhoff, *Vergleich zwischen experimentell beobachteten Versagensmustern und berechneten Spannungsverteilungen in thermisch belasteten ebenen und gekrümmten 8YSZ Wärmedämmschichten*. Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2000.



**IV. Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 2-1: Schematischer Ablauf des Atmosphärischen Plasmaspritzens.....	3
Abbildung 2-2: Darstellung des Schichtaufbaus beim Atmosphärischen Plasmaspritzen.....	4
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung des Partikels des Wärmeübergangs.....	6
Abbildung 2-4: Darstellung der Einflussfaktoren auf die Ausbreitung der Partikel.....	8
Abbildung 2-5: Anbindung von YSZ Splats an YSZ Substrat bzw. abgeschiedenes Splat.....	12
Abbildung 2-6: YSZ Splat auf einem Edelstahlsubstrat, vorgewärmt auf 450 °C .....	13
Abbildung 2-7: TEM-Aufnahme eines rissbehafteten YSZ Splats auf einem Edelstahlsubstrat.....	14
Abbildung 2-8: Aufbau eines Wärmedämmschichtsystems .....	16
Abbildung 2-9: Wirkprinzip einer Wärmedämmschicht.....	17
Abbildung 2-10: Eigenspannungen in einem einphasigen Werkstoff .....	20
Abbildung 2-11: Bildung der Abschreckspannung.....	21
Abbildung 2-12: Die Spannungs-Relaxations-Faktoren .....	22
Abbildung 2-13: Rissfreies YSZ Splat, abgeschieden auf poliertem YSZ Substrat bei 1000 °C.....	23
Abbildung 2-14: Einfluss der Substrattemperatur auf die Eigenspannung in der Schicht.....	26
Abbildung 2-15: Methoden zur Eigenspannungsermittlung nach Auflösung und Eindringvermögen..	27
Abbildung 2-16: Kräfte- und Momentengleichgewicht am Verbundbalken .....	28
Abbildung 2-17: Grundprinzip der röntgenographischen Spannungsanalyse .....	31
Abbildung 3-1: SSMI Auswertung einer Temperaturverteilung über multiple Gauß-Fits.....	36
Abbildung 3-2: Einteilung der Temperaturverteilung zur Ermittlung des Partikelauftschmelzgrades... 37	37
Abbildung 3-3: Darstellung der (Teil-)Versuchspläne mit Kühlung (a) und ohne (b) Kühlung .....	41
Abbildung 3-4: Bearbeitung einer REM Aufnahme zur Bestimmung der Schichtporosität .....	43
Abbildung 3-5: Messaufbau (a) und Messprinzip (b) der in situ-Krümmungsmessung.....	45
Abbildung 3-6: Messdaten der Krümmungsmessung für die Beschichtung von YSZ auf Inconel .....	46
Abbildung 3-7: Positionsabhängige Beeinflussung der Probe durch den Plasmastrahl .....	47
Abbildung 3-8: Messdaten mit Kennzeichnung eines Beschichtungsübergangs und eines Mäanders..	48
Abbildung 3-9: Vorgehensweise zur Bestimmung der mittleren Beschichtungstemperatur .....	49
Abbildung 3-10: Bestimmung der Krümmungsänderungen .....	49
Abbildung 3-11: Detailansicht der Krümmungsänderung während der Abscheidung der Schicht .....	50
Abbildung 3-12: Ex situ gemessene Oberflächentopographie .....	52
Abbildung 3-13: Aus den 3D Daten gewonnene Linienprofile der Probenkrümmung .....	52
Abbildung 4-1: Schema der Simulation des Aufschmelzens der Partikel .....	58
Abbildung 4-2: Vernetzung und geometrische Randbedingungen der Simulation des Plasmastrahls ..	59
Abbildung 4-3: Vernetzung und Randbedingungen Simulation der Splat-Temperaturentwicklung.....	61
Abbildung 4-4: Schematische Darstellung des FE Modells eines einzelnen Splats .....	62
Abbildung 4-5: Ausschnitt des FE Modells eines einzelnen Splats.....	63
Abbildung 4-6: Darstellung des Modells zur Berechnung des Eigenspannungstiefenverlaufs .....	66
Abbildung 5-1: Temperaturverteilung an der Substratposition für die verschiedenen Parametersätze. 69	69
Abbildung 5-2: Partikelgeschwindigkeiten an der Substratposition für verschiedene Parametersätze .	70
Abbildung 5-3: Partikeltemperatur und -geschwindigkeit und deren Zuordnung zu den Parametern ..	70
Abbildung 5-4: Abhängigkeit der Partikeltemperatur und der Partikelgeschwindigkeit.....	72
Abbildung 5-5: Gegenüberstellung von totalem und effektivem Partikelauftschmelzgrad .....	73
Abbildung 5-6: Mittlere Partikeltemperaturen entlang der Spritzachse .....	74
Abbildung 5-7: Ermittelte Temperaturverteilungen entlang der Spritzachse .....	75

Abbildung 5-8: DPV2000 Partikelgeschwindigkeitsmessungen entlang der Spritzachse .....	76
Abbildung 5-9: Messung der Partikelkenngrößen senkrecht zur Spritzachse .....	77
Abbildung 5-10: Für die Auswertung definierte grundlegende Splat-Klassen .....	78
Abbildung 5-11: Aufnahmen der Mikrostruktur von schwach angebundenem und idealem Splat .....	79
Abbildung 5-12: Auswertung der Topographie-Messungen an einzelnen Splats .....	80
Abbildung 5-13: Vergleich der Partikeldurchmesser-Verteilungen .....	81
Abbildung 5-14: Höhenprofile ausgewählter Splats der verschiedenen Splat-Klassen .....	82
Abbildung 5-15: Relative Häufigkeiten der Splat-Klassen für die verschiedenen Spritzbedingungen .....	82
Abbildung 5-16: Relative Häufigkeiten der Splat-Klassen für unterschiedliche Parameter .....	83
Abbildung 5-17: Korrelation der Splat-Durchmesser und Splat-Dicken .....	84
Abbildung 5-18: Mittlere Rissabstände an idealen Splats für die verschiedenen Spritzbedingungen .....	85
Abbildung 5-19: Ergebnisse der graphischen Porositätsanalyse .....	86
Abbildung 5-20: E-Moduln der Schichten für die verschiedenen Spritzbedingungen .....	87
Abbildung 5-21: Integrale Eigenspannungswerte in den hergestellten Schichten .....	88
Abbildung 5-22: Aus der Krümmungsmessung ermittelte Abschreckspannung in der Schicht .....	89
Abbildung 5-23: Isolierte Betrachtung des Einflusses der Förderrate auf die Abschreckspannung .....	90
Abbildung 5-24: Porosität und Partikelauflösungsgrade in Abhängigkeit der Pulverförderrate .....	90
Abbildung 5-25: Aus der Krümmungsmessung ermittelte Abkühlspannung in der Schicht .....	91
Abbildung 5-26: Zusammensetzung der Eigenspannung für die verschiedenen Spritzbedingungen .....	92
Abbildung 5-27: Mittels Bohrlochmethode und XRD ermittelte Eigenspannungstiefenverläufe .....	94
Abbildung 5-28: Vergleich der ermittelten Porosität der YSZ-Schichten .....	95
Abbildung 5-29: Vergleich der ermittelten E-Moduln der YSZ-Schichten .....	95
Abbildung 5-30: Vergleich der über die Krümmungsmessung ermittelten Abschreckspannungen .....	96
Abbildung 5-31: Eigenspannungstiefenverlauf für die heißen Parameter .....	97
Abbildung 5-32: Dehnungsauslösungen und der abgeleitete Eigenspannungstiefenverlauf .....	98
Abbildung 6-1: Radiale Geschwindigkeits- und Temperaturprofile am Plasma-Einlass .....	99
Abbildung 6-2: Temperaturverläufe entlang der Spritzachse für die Plasmabedingungen .....	100
Abbildung 6-3: Geschwindigkeitsverläufe entlang der Spritzachse für die Plasmabedingungen .....	101
Abbildung 6-4: Geschwindigkeitsprofile der Partikel für kalte und mittlere Plasmabedingungen .....	102
Abbildung 6-5: Geschwindigkeitsprofile der Partikel für heiße Plasmabedingungen .....	102
Abbildung 6-6: Verlauf des Wärmeübergangskoeffizienten und der Plasmatemperatur .....	103
Abbildung 6-7: Einfluss der Korrekturfaktoren $f_{kn}$ und $f_{prop}$ .....	104
Abbildung 6-8: Temperaturentwicklung innerhalb eines Partikels .....	105
Abbildung 6-9: Einfluss der Partikelgröße auf die Temperaturentwicklung $f$ .....	106
Abbildung 6-10: Radiale Temperaturverteilung innerhalb eines Partikels .....	107
Abbildung 6-11: Radiale Temperaturverteilung innerhalb eines Partikels mit 32 $\mu\text{m}$ / 40 $\mu\text{m}$ .....	108
Abbildung 6-12: Einfluss der Partikelgröße auf die Temperaturentwicklung (heiß) .....	109
Abbildung 6-13: Temperaturentwicklung innerhalb eines Partikels mit und ohne Wärmestrahlung .....	109
Abbildung 6-14: Temperaturentwicklung in einem einzelnen YSZ Splat .....	110
Abbildung 6-15: Temperatur- und Spannungsentwicklung auf einem Edelstahl-Substrat .....	111
Abbildung 6-16: Temperatur- und Spannungsentwicklung $i$ auf einem YSZ Substrat .....	112
Abbildung 6-17: Kritische Spannung zur Initiierung der Rissbildung .....	114
Abbildung 6-18: Spannungsentwicklung in Abhängigkeit der Temperatur in einem Splat .....	116
Abbildung 6-19: Dehnungsanteile für ein einzelnes Splat mit 10 $\mu\text{s}$ Abkühlzeit .....	116
Abbildung 6-20: Mittels FE und Krümmungsmessung berechneter Eigenspannungstiefenverlauf .....	117

Abbildung 6-21: Einfluss der lagenweisen Abscheidung auf die Abschreckspannung.....	118
Abbildung 6-22: Berechnete Krümmungsänderung durch die abgeschiedenen Lagen.....	119
Abbildung 7-1: Korrelation des totalen Partikelaufschmelzgrades mit der Beschichtungseffizienz...	123
Abbildung 7-2: Effektiver Partikelaufschmelzgrad und Anteile an zugehörigen Splats.....	124
Abbildung 7-3: Überblick über die verschiedenen Partikelzustände.....	125
Abbildung 7-4: Zusammenhang des Partikelaufschmelzgrades und der Porosität.....	127
Abbildung 7-5: Einfluss der Anteile an aufgeschmolzenen Partikeln auf die Mikrostruktur.....	128
Abbildung 7-6: Zusammenhang der Porosität und der E-Moduln.....	129
Abbildung 7-7: Zusammenhang der Porosität und der integralen Abschreckspannung.....	132
Abbildung 7-8: Zusammenhang der Abschreckspannung und des Partikelaufschmelzgrades.....	133
Abbildung 7-9: Zusammenhang der Abschreckspannung und der Beschichtungstemperatur.....	135
Abbildung 7-10: Zusammensetzung der Eigenspannung in einem idealisierten Schichtverbund.....	137

## V. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Methoden zur Bestimmung von Eigenspannungen.....	27
Tabelle 2: Vor- und Nachteile der Spannungsmessverfahren.....	32
Tabelle 3: Prozessparameter für die Herstellung der Schichten.....	33
Tabelle 4: Parameter für Splat-Versuche.....	38
Tabelle 5: Mittels Weißlicht-Topographie ermittelte Rauheitskennwerte der verwendeten Substrate.....	39
Tabelle 6: Versuchsplan zur Untersuchung des Einflusses der auf die Schichteigenschaften.....	41
Tabelle 7: Für die Porositätsauswertung verwendete Parameter des Scripts.....	43
Tabelle 8: Für die Berechnung des E-Modul verwendeten Materialkenngrößen.....	54
Tabelle 9: Für die Berechnungen verwendete Materialparameter für YSZ.....	57
Tabelle 10: Wärmeleitfähigkeiten der Kontaktschicht für verschiedene Substrattemperaturen.....	64
Tabelle 11: Materialparameter und Randbedingungen zur Berechnung der Abscheidung.....	67
Tabelle 12: Regressionsparameter für Partikeltemperatur und –geschwindigkeit.....	71
Tabelle 13: Ermittelte Schmelztemperatur und daraus abgeleiteten Partikelaufschmelzgrade.....	72
Tabelle 14: Ermittelte Splat-Dichten und die Beschichtungseffizienz.....	78
Tabelle 15: Beschichtungstemperatur, -übergänge, -effizienz und resultierende Schichtdicke.....	85
Tabelle 16: Regressionsparameter für die makroskopischen Schichteigenschaften.....	92
Tabelle 17: Abgleich der Modellierungsergebnisse am Plasma-Einlasses mit den Soll-Werten.....	99
Tabelle 18: Materialparameter für die Berechnung der Splat-Spannungsentwicklung.....	113
Tabelle 19: Beschreibung der Mikrorissbildung während des Abschreckens eines einzelnen Splats.....	115
Tabelle 20: Regressionsparameter für den totalen und effektiven Partikelaufschmelzgrad.....	125



**VI. Anhang**

Anhang 1: Probenübersicht .....	ii
Anhang 2: Mikrostruktur der hergestellten Schichten .....	iii
Anhang 3: Knudsen-Effekt .....	v
Anhang 4: Ausbreitungsverhältnis .....	vii
Anhang 5: Auswertung der in situ-Krümmungsmessung .....	ix
Anhang 6: Messdaten der in situ-Krümmungsmessung .....	xiv
Anhang 7: Eigenspannungstiefenverlauf .....	xvi
Anhang 8: Plasma-Eigenschaften .....	xix
Anhang 9: CFD-Randbedingungen .....	xxii
Anhang 10: Werkstoffdaten .....	xxiv
Anhang 11: Beschreibung der Spannungsentwicklung auf Splat-Ebene .....	xxv

**Anhang I: Probenübersicht****Edelstahl-Substrate**

Vor- behandlung	Protokoll	Probe	Par.	Schicht- gewicht / g	Schichtdicke / $\mu\text{m}$		Beschicht- Übergänge	Beschicht- temperatur / $^{\circ}\text{C}$
					Mess- schraube	Wirbel- strom		
F36	M-14-164-TP	ICP_X6_01	2	14.91	530	500	22	330
F36	M-14-165-TP	ICP_X6_02	7	13.43	440	420	6	417
F36	M-14-189-TP	ICP_X6_05	2	15.38	550	530	22	312
F36	M-14-190-TP	ICP_X6_06	7	14.99	500	480	6	401
F36	M-14-191-TP	ICP_X6_07	12	12.6	480	460	50	160
F36	M-14-192-TP	ICP_X6_08	12	12.33	460	440	50	159

**Inconel-Substrate**

Vor- behandlung	Protokoll	Probe	Par.	Schicht- gewicht / g	Schichtdicke / $\mu\text{m}$		Beschicht- Übergänge	Beschicht- temperatur / $^{\circ}\text{C}$
					Mess- schraube	Wirbel- strom		
F36	M-15-002-TP	ICP_YSZ_02	8	11.95	470	459	12	244
F36	M-15-003-TP	ICP_YSZ_03	6	15.02	560	529	8	312
F36	M-15-020-TP	ICP_YSZ_05	5	16.97	580	474	22	271
F36	M-15-021-TP	ICP_YSZ_06	4	12.39	490	559.8	50	222
F36	M-15-022-TP	ICP_YSZ_07	9	13.62	480	449.6	6	306
F36	M-15-023-TP	ICP_YSZ_08	3	13.69	460	427.7	18	363
F22	M-15-037-TP	ICP_YSZ_09	2	15.63	540	544.1	22	297
F22	M-15-038-TP	ICP_YSZ_10	5	13.77	450	454.2	18	280
F22	M-15-040-TP	ICP_YSZ_12	5	13.68	460	441.5	18	281
F36	M-14-336-TP	ICP_IN_01	7	13.16	450	428.1	6	426
F36	M-14-346-TP	ICP_IN_02	7	14.32	470	470.2	6	393
F36	M-15-102-TP	ICP_YSZ_13	10	14.76	540	523.3	22	197
F36	M-15-103-TP	ICP_YSZ_14	10	14.32	520	502.1	22	200
F36	M-15-145-TP	ICP_YSZ_15	11	13.9	480	448	18	236
F36	M-15-146-TP	ICP_YSZ_16	13	13.41	490	424.9	18	206
F36	M-15-147-TP	ICP_YSZ_17	14	13.61	510	477.7	8	209
F36	M-15-148-TP	ICP_YSZ_18	17	12.69	460	408.25	6	208
F36	M-15-176-TP	ICP_YSZ_19	16	9.73	450	395.4	18	161
F36	M-15-177-TP	ICP_YSZ_20	12	12.89	530	484.4	50	157
F36	M-15-178-TP	ICP_YSZ_21	15	14.28	510	468.4	6	285
F36	M-15-187-TP	ICP_YSZ_23	16	10.84	430	412	18	162
F36	M-15-188-TP	ICP_YSZ_24	13	13.04	450	427.6	18	191
F36	M-15-305-TP	ICP_YSZ_27	3	15.51	520		18	364
F36	M-15-306-TP	ICP_YSZ_28	3	15.11	500		18	381
F36	M-16-117-TP	ICP_YSZ_30	**	18.34	610		10	390
F36	M-16-118-TP	ICP_YSZ_31	***	14.62	500		4	397
F36	M-16-119-TP	ICP_YSZ_32	*	14.59	490		34	388

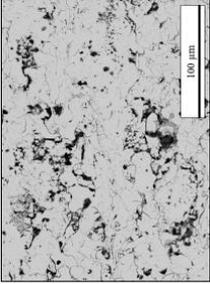
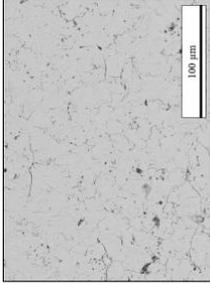
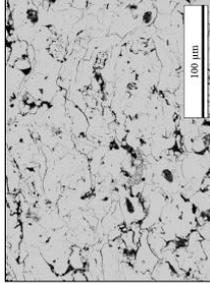
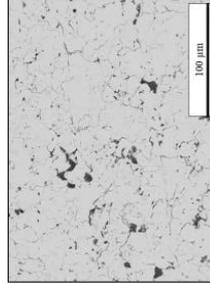
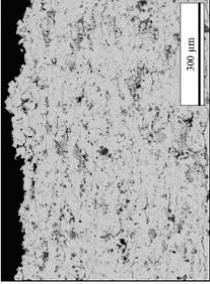
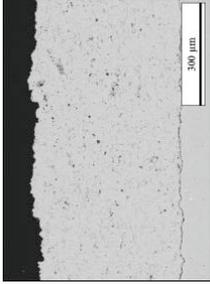
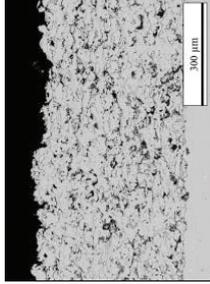
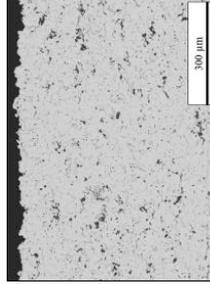
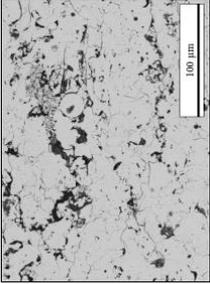
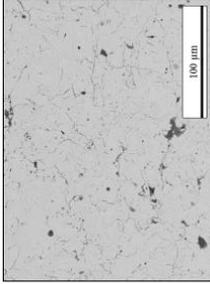
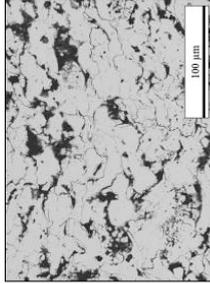
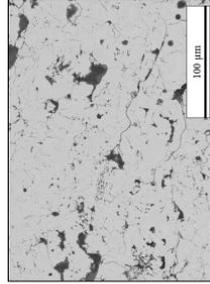
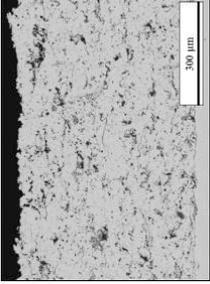
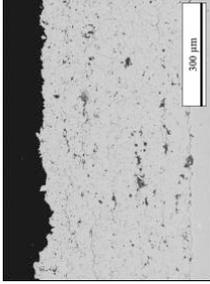
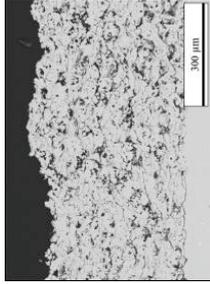
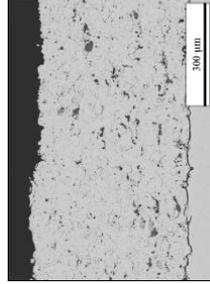
\* 520, 175, 5, NC

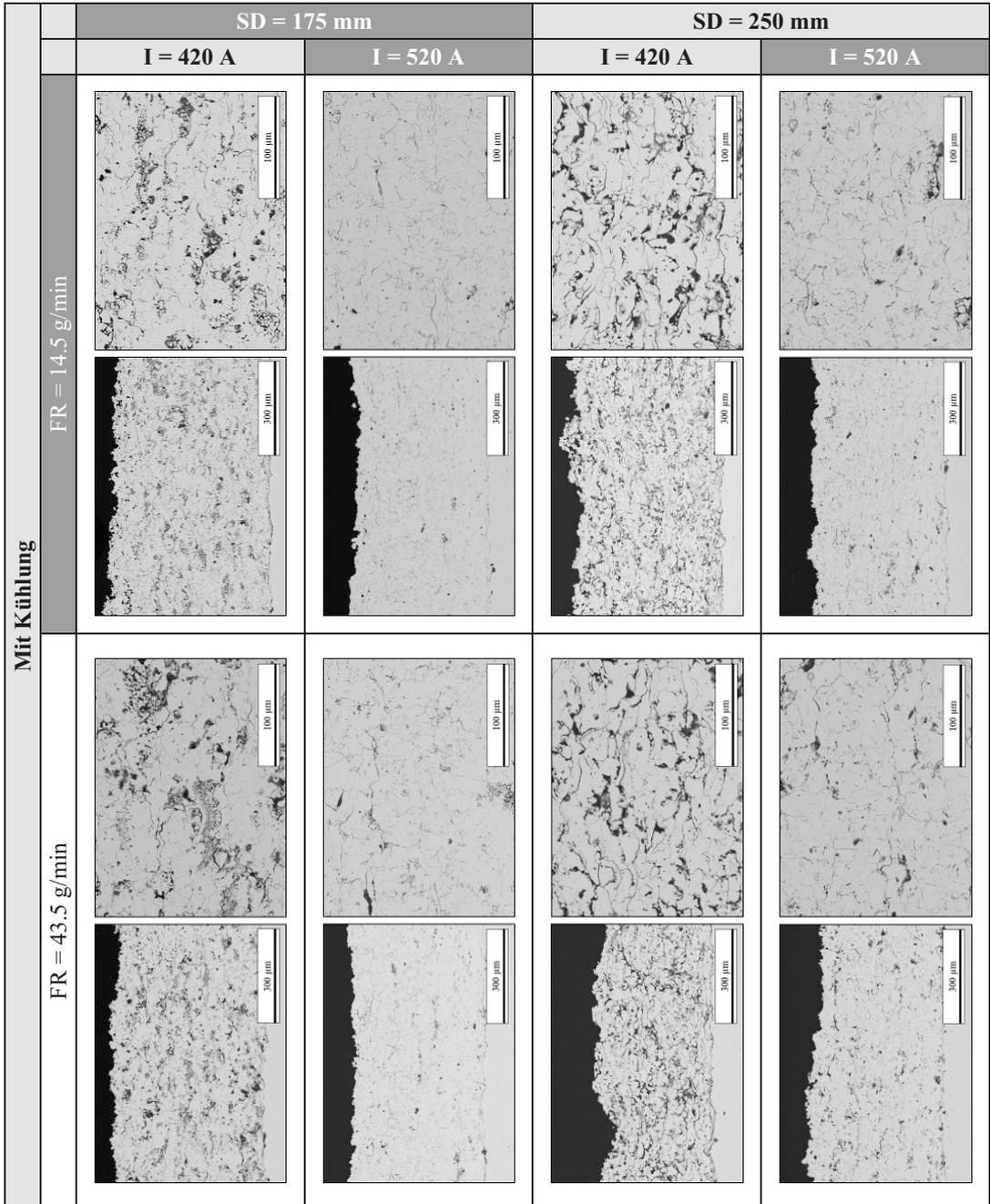
\*\* 520, 175, 20, NC

\*\*\* 520, 175, 40, NC

Für das Sandstrahlen wurde ein Strahlgut aus Korund mit einer Korngröße von 425 – 600  $\mu\text{m}$  (F36) mit einem Strahl Druck von 2.5 bar verwendet. Der Spritzabstand wurde manuell auf etwa 100 mm gehalten und die Probe wurde mehrfach in Längs-, Quer- und Diagonalrichtung bestrahlt. In einigen Fällen wurde versehentlich ein Strahlgut aus Korund mit einer Korngröße von 710 – 1000  $\mu\text{m}$  (F22) verwendet

*Anhang 2: Mikrostruktur der hergestellten Schichten*

		SD = 175 mm		SD = 250 mm	
		I = 420 A	I = 520 A	I = 420 A	I = 520 A
<b>Ohne Kühlung</b>	FR = 14.5 g/min				
					
	FR = 43.5 g/min				
					



### Anhang 3: Knudsen-Effekt

Die üblicherweise verwendeten kontinuumsmechanischen Ansätze gelten nur in Bereichen, in denen die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle sehr viel kleiner ist als der Partikeldurchmesser. Ein Maß für diesen Zusammenhang bietet die *Knudsen-Zahl*  $Kn$ . Diese beschreibt das Verhältnis aus der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle  $\delta$  zu einem charakteristischen Durchmesser, im vorliegenden Fall dem Partikeldurchmesser  $d_p$ .

$$Kn = \frac{\delta}{d_p} \quad \text{VI-1}$$

Bei einer großen *Knudsen-Zahl* ist der Partikeldurchmesser sehr viel kleiner als die mittlere freie Weglänge und die Wechselwirkung zwischen dem Gas und dem Partikel kann nicht mehr als kontinuierlich aufgefasst werden. Anhand der *Knudsen-Zahl* können Strömungen in folgende Bereiche eingeteilt werden [195]:

$Kn < 0.001$	Kontinuumsströmung
$0.001 < Kn < 0.1$	Temperatursprung-Regime
$0.1 < Kn < 10$	Übergangs-Regime
$10 < Kn$	Freie molekulare Strömung

Ist die *Knudsen-Zahl* noch klein, aber nicht mehr vernachlässigbar, werden die Temperatursprung-Randbedingungen angewendet. Dabei werden zu den kontinuumsmechanischen Ansätzen Korrekturfaktoren entwickelt. Für den Übergangsbereich gibt es keine eindeutige Theorie. Für große *Knudsen-Zahlen*, also im Bereich der freien molekularen Strömung, muss die kinetische Gastheorie angewandt werden. Für den Fall des atmosphärischen Plasmaspritzens wird in [40] ein Ansatz beschrieben, mit dessen Hilfe der Einfluss des *Knudsen-Effekts* auf den Wärmeübergang bestimmt werden kann. Die Herleitung dieses Zusammenhangs erfolgt auf Grundlage eines Wärmeleitungspotential-Sprungs welcher an der Grenzfläche Plasma / Partikel auftritt. Es gilt:

$$S_{pl}(T_{pl}) - S_{pl}(T_p) = z \cdot \left( \frac{dS}{dr} \right)_S \quad \text{VI-2}$$

Dabei bezeichnet  $S_{pl}$  das Wärmeleitungspotential des Plasmas, bewertet an der Plasmatemperatur außerhalb der Grenzfläche  $T_{pl}$  und an der Partikeloberflächentemperatur  $T_p$  – und  $z$  die Sprungdistanz. Das Wärmeleitungspotential  $S$  ist eine Plasmaeigenschaft, welche sich aus der Integration der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  über der Temperatur ergibt.

$$S = \int_{T_0}^T \lambda \cdot dT \quad \text{VI-3}$$

Für den Zusammenhang zwischen Wärmestrom mit  $Q_0$  und ohne *Knudsen-Effekt*  $Q_{0c}$  gilt:

$$\frac{Q_0}{Q_{0c}} = \left( 1 + \frac{2 \cdot z}{d_p} \right)^{-1} \quad \text{VI-4}$$

Auf Basis des folgenden Zusammenhangs für den Temperatur-Aufnahme Koeffizienten  $u$  („*temperature accommodation coefficient*“) kann die Distanz, über die der Temperatursprung erfolgt hergeleitet werden:

$$u = \frac{E_i - E_r}{E_i - E_s} \quad \text{VI-5}$$

Dabei ist  $E_i$  die Energie, die pro Flächeneinheit und Zeiteinheit durch die Plasmamoleküle and das Partikel übertragen wird,  $E_r$  die Energie die die Plasmamoleküle nach dem Zusammenstoß tatsächlich behalten, und  $E_s$  die Energie die die Plasmamoleküle behalten würden, wenn sie im Gleichgewicht mit der Partikeloberfläche wären. Es folgt daraus für die Sprungdistanz  $z$ :

$$z = \left(\frac{2-u}{u}\right) \cdot \left(\frac{\kappa_{pl}(T_p)}{1+\kappa_{pl}(T_p)}\right) \cdot \left(\frac{2}{Pr_p}\right) \cdot \delta^* \quad \text{VI-6}$$

Neben dem Isentropenexponenten des Plasmas  $\kappa_{pl}$  und der *Prandtl*-Zahl des Plasmas an der Partikeloberflächentemperatur  $Pr_p$  ist die effektive mittlere freie Wegstrecke der Gaspartikel innerhalb der Temperaturschicht  $T_p$  zu  $T_{pl}$ , über der der Temperatursprung auftritt,  $\delta^*$  erforderlich. Diese kann wie folgt bestimmt werden:

$$\delta^* = \frac{2 \cdot \lambda_{pl}(T_f)}{\rho_{pl}(T_p) \cdot \bar{v}_{pl}(T_p) \cdot c_{p,pl}(T_f)} \cdot Pr_p \quad \text{VI-7}$$

Dabei beschreibt  $\lambda_{pl}$  die Wärmeleitfähigkeit des Plasmas,  $\rho_{pl}$  dessen Dichte,  $c_{p,pl}$  die spezifische Wärmekapazität und  $\bar{v}_s$  die mittlere Molekulargeschwindigkeit. Die Größen werden an der Übergangsbereichstemperatur  $T_f$  oder der Partikeloberflächentemperatur  $T_p$  bewertet. Für die mittlere Molekülgeschwindigkeit an der Partikeloberfläche  $\bar{v}_{pl}(T_p)$  gilt unter der Annahme einer Maxwell-Verteilung der Geschwindigkeiten:

$$\bar{v}_{pl}(T_p) = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T_p}{\pi \cdot W_{pl}(T_p)}} \quad \text{VI-8}$$

Dabei bezeichnet  $R$  die universelle Gaskonstante und  $W_{pl}$  die molekulare Masse des Gasgemischs. Für die effektiven *Knudsen*-Zahl  $Kn^*$  gilt:

$$Kn^* = \frac{\delta^*}{d_p} \quad \text{VI-9}$$

Und damit folgt für das Verhältnis zwischen Wärmestrom mit *Knudsen*-Effekt  $Q_0$  und ohne *Knudsen*-Effekt  $Q_{0c}$ :

$$\frac{Q_0}{Q_{0c}} = f_{Kn} = \left(1 + \left(\frac{2-u}{u}\right) \cdot \left(\frac{\kappa_{pl}(T_p)}{1+\kappa_{pl}(T_p)}\right) \cdot \left(\frac{4}{Pr_p}\right) \cdot Kn^*\right)^{-1} \quad \text{VI-10}$$

Für den Temperatur-Aufnahme Koeffizienten  $a$  wird in [40] ein Wert von 0.8 verwendet. Damit kann mit den berechneten Plasmatemperaturen und -eigenschaften sowie der Partikeloberflächentemperatur der Einfluss des Effekts bestimmt werden. Ähnlich dem Wärmeübergang zwischen Plasma und Partikel kann auch für die viskose Zugkraft der sogenannte *Knudsen*-Effekt eine erhebliche Rolle spielen. In [160] wird basierend auf den Ergebnissen aus [40] folgender Zusammenhang angegeben:

$$\frac{C_d}{C_{dc}} = \left(\frac{Q_0}{Q_{0c}}\right)^{0.45} \quad \text{VI-11}$$

Wobei  $C_d$  den Widerstandsbeiwert mit *Knudsen*-Effekt und  $C_{dc}$  ohne Berücksichtigung dieses Effekts beschreibt. Mit den Ergebnissen für das Verhältnis der Wärmeströme kann somit der Einfluss auf die viskose Zugkraft berechnet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde der *Knudsen*-Effekt in Bezug auf den Widerstandsbeiwert nicht berücksichtigt.

#### Anhang 4: Ausbreitungsverhältnis

In [55] wird basierend auf der Energieerhaltung zwischen kinetischer Energie, potentieller Energie und der geleisteten Arbeit durch die Reibungskraft ein Modell entwickelt, das die Partikel- und Substratigenschaften mit der Ausbreitung des Partikels verknüpft. Für das Ausbreitungs-Verhältnis  $\xi$ , definiert als das Verhältnis des Splat-Durchmessers  $d_s$  zum Partikeldurchmesser  $d_p$ , gilt demnach:

$$\xi = \frac{d_s}{d_p} = \left[ \sqrt{\left( \frac{Ja}{2 \cdot Pr} \cdot \frac{\lambda_s}{\lambda_l} + 1 \right)} - \sqrt{\left( \frac{Ja}{2 \cdot Pr} \cdot \frac{\lambda_s}{\lambda_l} \right)} \right]^{0,4} \cdot (1,18 \cdot Re^{0,2}) \quad \text{VI-12}$$

Dabei gilt für die Jakob-Zahl  $Ja$ , welche die Verfestigung des Partikels beim Abschrecken beschreibt:

$$Ja = \frac{c_{pl}(T_m - T_b)}{L_f} \quad \text{VI-13}$$

Dabei bezeichnet  $c_{pl}$  die spezifische Wärmekapazität des flüssigen Materials,  $T_m$  die Schmelztemperatur und  $L_f$  die Schmelzenthalpie. Für die Temperatur an der Splat-Unterseite  $T_b$  wurde folgende Abschätzung verwendet:

$$T_b = \frac{\frac{\lambda_l T_l + \lambda_{sub} T_{sub}}{\sqrt{\alpha_l} + \sqrt{\alpha_{sub}}}}{\frac{\lambda_l + \lambda_{sub}}{\sqrt{\alpha_l} + \sqrt{\alpha_{sub}}}} \quad \text{VI-14}$$

Dabei bezeichnet  $\lambda_l$  die Wärmeleitfähigkeit des flüssigen Splatmaterials,  $\lambda_{sub}$  die Wärmeleitfähigkeit des Substrats,  $T_l$  die Temperatur des Splats beim Auftreffen und  $T_{sub}$  die Substrattemperatur. Die thermische Diffusivität  $\alpha$  kann über die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , die Dichte  $\rho$  und die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  bestimmt werden:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad \text{VI-15}$$

Die *Prandtl-Zahl*  $Pr$  wird für das aufgeschmolzene Material bestimmt und ergibt sich aus der kinematischen Viskosität  $\nu_l$  und der thermischen Diffusivität  $\alpha_l$ :

$$Pr = \frac{\nu_l}{\alpha_l} \quad \text{VI-16}$$

Die *Reynolds-Zahl*  $Re$  des eintreffenden Partikels folgt aus der Dichte  $\rho_l$ , der Geschwindigkeit  $v$ , dem Partikeldurchmesser  $d_p$  und der dynamischen Viskosität  $\mu_l$ :

$$Re = \frac{\rho_l v \cdot d_p}{\mu_l} \quad \text{VI-17}$$

Über das Ausbreitungs-Verhältnis kann somit aus der gemessenen Partikelgröße der Durchmesser des gebildeten Splats bestimmt werden. Die Messung des Partikeldurchmessers  $d_p$  erlaubt die Bestimmung des Partikelvolumens  $V_{particle}$  unter der Annahme einer idealen Kugelform:

$$V_{partikel} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_p^3 \quad \text{VI-18}$$

Unter der Annahme, dass während der Ausbreitung kein Material durch Verdampfung oder Spritzbildung verloren geht, gilt für das Volumen des entstehenden Splats  $V_{splat}$ :

$$V_{splat} = \pi \cdot \left( \frac{d_p \cdot \xi}{2} \right)^2 \cdot h \quad \text{VI-19}$$

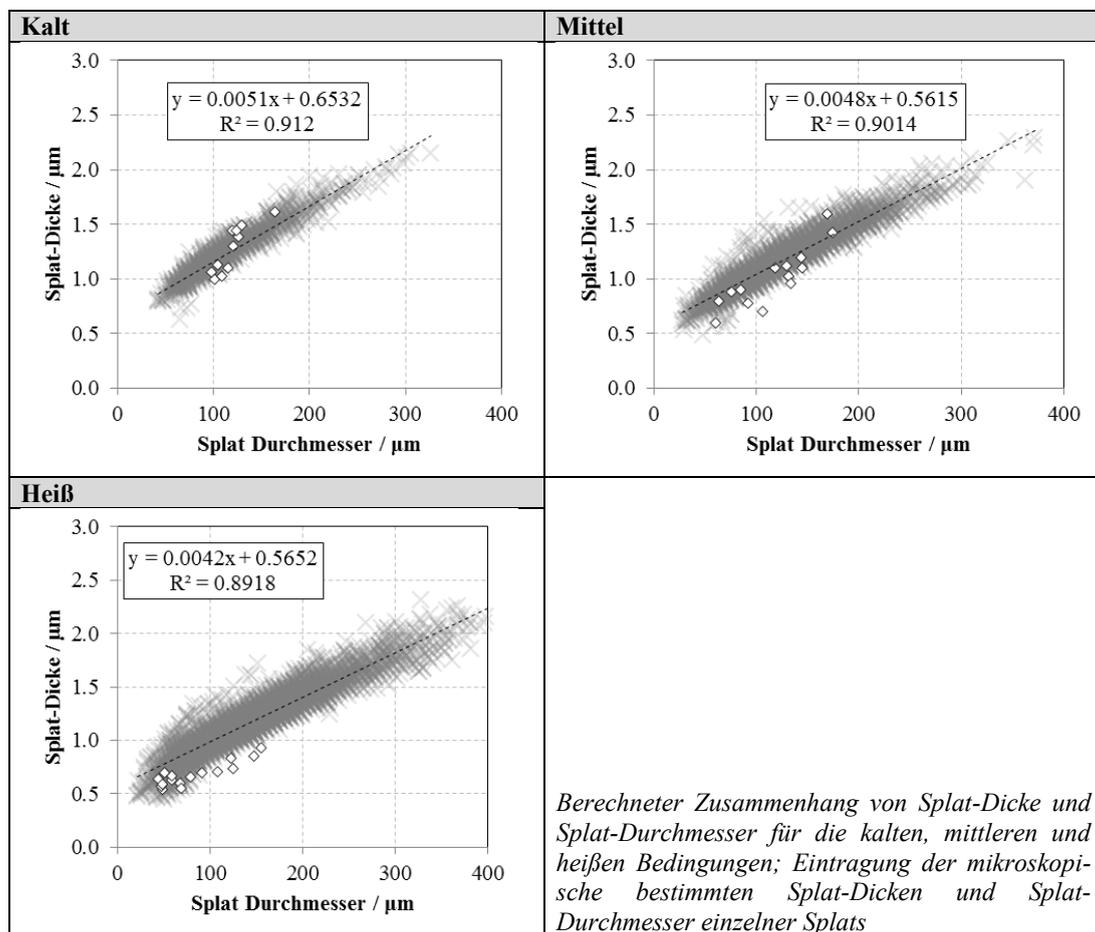
Wobei  $h$  die Dicke des Splats beschreibt. Unter der Annahme perfekter Zylinderform des Splats gilt:

$$V_{\text{partikel}} = V_{\text{splat}} = V \quad \text{VI-20}$$

Damit folgt für die Dicke  $h$  des Splats:

$$h = \frac{v}{\pi \left( \frac{d_p \xi}{2} \right)^2} \quad \text{VI-21}$$

Auf Grundlage dieser Gleichungen wurden die theoretische Splat-Dicke und der theoretische Splat-Durchmesser auf Grundlage der Messung einzelner Partikel im Plasmastrahl für die kalten, mittleren und heißen Bedingungen berechnet. Für die Berechnung wurden weiterhin die in dieser Materialparameter gemäß Tabelle 9 und Anhang 10 sowie die Substrattemperaturen für die einzelnen Splat-Versuche aus Tabelle 4 verwendet. Des Weiteren erfolgte ein Abgleich mit den experimentellen Ergebnissen aus Abbildung 5-17.



### Anhang 5: Auswertung der *in situ*-Krümmungsmessung

Nachfolgend werden die grundlegenden Gleichungen zur Berechnung der Eigenspannungen in Schichtsystemen durch Messung der Probenkrümmung dokumentiert. Ausgangspunkt ist die Darstellung der Kräfte und Momente an einem Werkstoffverbund mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Änderung der Temperatur in Abbildung 2-16 auf Seite 28.

Für einen isotropen, ebenen Spannungszustand ist die entstehende Krümmung  $\kappa$  der Probe sphärisch und kann als reziproker Kugelradius  $r$  definiert werden:

$$\kappa = \frac{1}{r} \quad \text{VI-22}$$

Die thermische Fehldehnung der verbundenen Komponenten bedingt zwei betragsmäßig gleiche, jedoch entgegen gerichtete Kräftepaare vom Betrag  $F$ . Abhängig von der Dehnsteifigkeit führen die entstehenden Kräfte zu unterschiedlich starken Dehnungen der beteiligten Komponenten. Die gesamte Fehldehnung wird entsprechend dem Verhältnis der Steifigkeiten auf die Komponenten verteilt. Ist das Substrat sehr viel dicker als die Schicht (bei vergleichbarem oder größerem E-Modul) wird der Großteil der Fehldehnung von der Schicht kompensiert.

Die aus der Kraft  $F$  resultierende Spannung  $\sigma$  kann aus dem Verhältnis dieser zur Querschnittsfläche  $A$  oder aus der aufgenommenen Dehnung  $\varepsilon$  und dem E-Modul  $E$  der betrachteten Komponente  $i$  bestimmt werden:

$$\sigma = \frac{F}{A_i} = \varepsilon_i \cdot E_i \quad \text{VI-23}$$

Daraus folgt, dass die aufgenommenen Dehnung der jeweiligen Komponente umgekehrt proportional zu deren Dehnsteifigkeit  $S$  ist:

$$\varepsilon_i = \frac{F}{A_i E_i} = \frac{F}{S_i} \quad \text{VI-24}$$

Die entstehenden entgegengesetzten Kräftepaare führen zu einem Biegemoment  $M$ . Dieses kann über den Betrag der Kraft und ihren Wirkabstand bestimmt werden. Für den ungebogenen Balken gilt:

$$M = F \cdot \left( \frac{t_s + t_c}{2} \right) \quad \text{VI-25}$$

Dabei beschreibt  $t_s$  die Dicke des Substrats und  $t_c$  die Dicke der Schicht. Für die Krümmungsänderung  $\Delta\kappa$  folgt aus dem Momentengleichgewicht und den Bernoulli'schen Annahmen (Querschnitte bleiben eben und stehen auch nach der Biegung senkrecht auf der Balkenachse):

$$\Delta\kappa = \frac{M}{E \cdot I} = \frac{M}{\Sigma} \quad \text{VI-26}$$

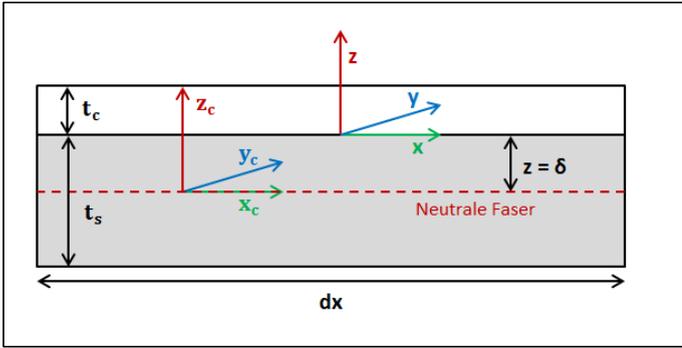
Dabei bezeichnet  $I$  das Flächenträgheitsmoment des Verbundes,  $\Sigma$  die Biegesteifigkeit des Verbundes und  $E$  den E-Modul des Verbundes. Somit kann die Kraft  $F$  aus der Krümmungsänderung bestimmt werden:

$$F = \frac{2 \cdot \Delta\kappa \Sigma}{t_s + t_c} \quad \text{VI-27}$$

Mit Hilfe der Dehnungskompatibilität, d. h. der Verteilung der gesamten Fehldehnung auf Schicht und Substrat, folgt:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_c = \frac{F}{b \cdot t_s \cdot E_s} + \frac{F}{b \cdot t_c \cdot E_c} = \frac{2 \cdot \Delta \kappa \Sigma}{b \cdot t_s \cdot E_s \cdot (t_s + t_c)} + \frac{2 \cdot \Delta \kappa \Sigma}{b \cdot t_c \cdot E_c \cdot (t_s + t_c)} \quad \text{VI-28}$$

Zur Bestimmung der Biegesteifigkeit des Verbundes wird die Lage der neutralen Faser  $\delta$  im Verbundbalken benötigt. Nachstehende Abbildung zeigt dazu ein infinitesimales Element des belasteten Verbundbalkens nach [196].



Zunächst wird ein Koordinatensystem mit dem Ursprung auf Höhe der neutralen Faser definiert. Dabei bezeichnet  $\delta$  den Abstand der neutralen Faser zur Grenzfläche Schicht / Substrat und es folgt aus dem Kräftegleichgewicht:

$$\delta = \frac{t_c^2 \cdot E_c - t_s^2 \cdot E_s}{2 \cdot (t_c \cdot E_c + t_s \cdot E_s)} \quad \text{VI-29}$$

Für die Biegesteifigkeit folgt:

$$\begin{aligned} \Sigma &= b \cdot \int_{-t_s - \delta}^{t_c - \delta} E(z_c) \cdot z_c^2 \cdot dz \\ &= E_c \cdot b \cdot t_c \cdot \left( \frac{t_c^2}{3} - t_c \cdot \delta + \delta^2 \right) + E_s \cdot b \cdot t_s \cdot \left( \frac{t_s^2}{3} + t_s \cdot \delta + \delta^2 \right) \end{aligned} \quad \text{VI-30}$$

Durch Kombination der obigen Gleichungen erhält man für die Krümmungsänderung folgende Beziehung:

$$\Delta \kappa = \frac{6 \cdot E_c \cdot E_s \cdot (t_c + t_s) \cdot t_c \cdot t_s \cdot \Delta \varepsilon}{E_c^2 \cdot t_c^4 + 4 \cdot E_c \cdot E_s \cdot t_c^3 \cdot t_s + 6 \cdot E_c \cdot E_s \cdot t_c^2 \cdot t_s^2 + 4 \cdot E_c \cdot E_s \cdot t_c \cdot t_s^3 + E_s^2 \cdot t_s^4} \quad \text{VI-31}$$

In dieser Form gilt die Gleichung für den eindimensionalen Spannungsfall. Im allgemeinen Fall gilt für die Dehnung in x-Richtung:

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} - \nu \cdot \frac{\sigma_y}{E} - \nu \cdot \frac{\sigma_z}{E} \quad \text{VI-32}$$

Unter der Voraussetzung eines isotropen, ebenen Spannungszustandes gilt  $\sigma_x = \sigma_y = \sigma$  sowie  $\sigma_z = 0$  und es folgt:

$$\frac{\sigma}{\varepsilon_x} = \frac{E}{1 - \nu} = E' \quad \text{VI-33}$$

Mit dem effektiven E-Modul  $E'$  kann für das System aus Schicht und Substrat unter der oben genannten Annahme eines isotropen, ebenen Spannungszustandes gerechnet werden. Für sehr dünne Schichten, also unter der Bedingung  $t_c \ll t_s$ , lässt sich der Zusammenhang vereinfachen. Die Dehnung des

Substrats kann vernachlässigt und die Fehldehnung  $\Delta\varepsilon$  somit zur Schichtspannung  $\sigma_{\text{coating}}$  konvertiert werden:

$$\sigma_c = E_c \cdot \Delta\varepsilon \quad \text{VI-34}$$

Damit folgt:

$$\sigma_c = \frac{E_s}{6 \cdot (1-\nu_s)} \cdot \frac{t_s^2}{t_c} \cdot \Delta\kappa \quad \text{VI-35}$$

Diese Formel ist auch als *Stoney*-Gleichung bekannt und hat sich aufgrund der einfachen Anwendbarkeit sowie der sehr guten Näherungen für dünne Schichten etabliert. Es werden hier neben der Dicke von Schicht und Substrat nur noch die elastischen Konstanten des Substratwerkstoffs zur Berechnung der Schichtspannung benötigt.

Unter der Annahme von rein elastischem Materialverhalten kann die Spannung in Schicht und Substrat durch Überlagerung der durch die Fehldehnung bedingten Spannung und der durch die Biegung bedingten Spannung bestimmt werden. Es gilt somit für die Spannung an der Grenzfläche in Substrat und Schicht, sowie an der Oberfläche der Schicht und der Unterseite des Substrats nach [197]:

$$\sigma_c(z = t_c) = \frac{-F}{b \cdot t_c} + E_c \cdot \Delta\kappa \cdot (t_c - \delta) \quad \text{VI-36}$$

$$\sigma_c(z = 0) = \frac{-F}{b \cdot t_c} + E_c \cdot \Delta\kappa \cdot \delta \quad \text{VI-37}$$

$$\sigma_s(z = 0) = \frac{F}{b \cdot t_s} - E_s \cdot \Delta\kappa \cdot \delta \quad \text{VI-38}$$

$$\sigma_s(z = -t_s) = \frac{F}{b \cdot t_s} - E_s \cdot \Delta\kappa \cdot (t_s + \delta) \quad \text{VI-39}$$

### Berechnung des Eigenspannungstiefenverlaufs

Im Folgenden wird der Schichtaufbau nach dem Modell von *Tsui* [22] beschrieben. Die Berechnung des Eigenspannungstiefenverlaufs basiert dabei auf der Annahme, dass die Schicht in einzelnen diskreten Lagen der Dicke  $w$  abgeschieden wird. Generell wird auch hier der modifizierte E-Modul für den isotropen, ebenen Spannungszustand verwendet.

Die elastische Fehldehnung ist hier auf Basis der in der Schicht vorhandenen Abschreckspannung  $\sigma_q$  und dem zugehörigen E-Modul  $E_c$  zu bestimmen:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\sigma_q}{E_c} \quad \text{VI-40}$$

Diese Fehldehnung bedingt wiederum zwei betragsmäßig gleiche, jedoch entgegen gerichtete Kräftepaare vom Betrag  $F_n$ , wobei  $n$  hier die fortlaufende Nummerierung der abgeschiedenen Lagen bezeichnet. Über die Dehnungskompatibilität kann der Betrag der Kraft analog dem Vorgehen im vorigen Kapitel bestimmt werden. Die Fehldehnung verteilt sich auf den Verbund aus bisher abgeschiedener Schicht und Substrat sowie auf die eben applizierte Lage. Es gilt dann:

$$\Delta \varepsilon = \frac{F_n}{E_{ne} \cdot b \cdot (t_s + n \cdot w)} + \frac{F_n}{E_c \cdot b \cdot w} \quad \text{VI-41}$$

$E_{ne}$  ist dabei der effektive E-Modul des bereits vorhandenen Verbundbalkens. Dieser kann wie folgt bestimmt werden:

$$E_{ne} = \frac{t_s \cdot E_s + n \cdot w \cdot E_c}{t_s + n \cdot w} \quad \text{VI-42}$$

Für den Betrag der Kraft  $F_n$  folgt:

$$F_n = \sigma_q \cdot b \cdot w \cdot \left( \frac{t_s \cdot E_s + (n-1) \cdot w \cdot E_c}{t_s \cdot E_s + n \cdot w \cdot E_c} \right) \quad \text{VI-43}$$

Für das generierte Biegemoment wird wieder die Kraft und ihr Wirkabstand zur neutralen Faser benötigt. Der Wirkabstand ist dabei gerade die Summe aus dem Abstand der Mitte der applizierten Lage zur Grenzfläche und dem Abstand der neutralen Faser zur Grenzfläche. Es gilt:

$$M_n = F_n \cdot ((n-0.5) \cdot w - \delta_{n-1}) \quad \text{VI-44}$$

Die neutrale Faser des Verbundbalkens wird durch die Aufbringung der neuen Lage in Richtung der Grenzfläche Schicht/Substrat verschoben. Die resultierende Lage der neutralen Faser wird wie folgt bestimmt:

$$\delta_n = \frac{(n \cdot w)^2 \cdot E_c - t_s^2 \cdot E_s}{2 \cdot (n \cdot w \cdot E_c + t_s \cdot E_s)} \quad \text{VI-45}$$

Für die induzierte Krümmungsänderung  $\Delta \kappa_n$  bei Applikation der n-ten Lage gilt wiederum unter den Bernoulli'schen Annahmen:

$$\Delta \kappa_n = \frac{M_n}{\Sigma_n} = \frac{F_n \cdot ((n-0.5) \cdot w - \delta_{n-1})}{\Sigma_n} \quad \text{VI-46}$$

Bei bekannter Krümmungsänderung kann der Betrag der aus der Fehldehnung resultierenden Kraft damit bestimmt werden.

Für die Biegesteifigkeit des Verbundbalkens nach der Applikation der n-ten Lage gilt:

$$\begin{aligned} \Sigma_n &= b \cdot \int_{-t_s - \delta_n}^{(n \cdot w) - \delta_n} E(z_c) \cdot z_c^2 \cdot dz = E_c \cdot b \cdot (n \cdot w) \cdot \left( \frac{(n \cdot w)^2}{3} - (n \cdot w) \cdot \delta_n + \delta_n^2 \right) \\ &+ E_s \cdot b \cdot t_s \cdot \left( \frac{t_s^2}{3} + t_s \cdot \delta_n + \delta_n^2 \right) \end{aligned} \quad \text{VI-47}$$

Über diese Gleichungen kann die Spannungsverteilung im Substrat sowie die Spannung in der Mitte der einzelnen Lagen für beliebige Lagendicken, d. h. Lagenanzahlen bestimmt werden. Es bietet sich hierbei an, die Beschichtungsübergänge als einzelne Lagen zu betrachten. Es folgt daraus der Spannungszustand bei Beschichtungstemperatur. Im nächsten Schritt muss der Einfluss der Abkühlspannungen untersucht werden. Hierbei kann wieder das gesamte System aus Schicht und Substrat betrachtet werden und die Berechnung folgen weitestgehend den Formeln aus dem vorherigen Abschnitt.

Der Betrag der aus der thermischen Fehldehnung resultierenden Kraft  $F_{th}$  kann über die gemessene Krümmungsänderung  $\Delta \kappa_{th}$  berechnet werden:

$$F_{th} = \frac{2 \cdot \Delta \kappa_{th} \cdot \Sigma_n}{t_c + t_s} \quad \text{VI-48}$$

Da von einem rein elastischen Materialverhalten ausgegangen wird ist die Spannungsverteilung im Substrat linear. Die Beträge der Spannung an der Substratunter- sowie der Substratoberseite ergeben sich als Kombination der Spannung durch die Kraft aus der thermischen Fehldehnung und der Biegung der Probe. Jede applizierte Schichtlage beeinflusst die Spannungswerte und der finale Spannungswert folgt aus der Summe der einzelnen Beiträge dieser Lagen und dem Beitrag der Abkühlspannung. Es gilt für den Betrag der Spannung innerhalb des Substrats an der Grenzfläche  $\sigma_{sn}^{z=0}$  bzw. an der Substratunterseite  $\sigma_{sn}^{z=-t_s}$ :

$$\sigma_{sn}(z = -t_s) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{-E_s \cdot F_i}{b \cdot (t_s \cdot E_s + (i-1) \cdot w \cdot E_c)} + E_s \cdot \Delta\kappa_i \cdot (t_s + \delta_i) \right) - \frac{F_{th}}{b \cdot t_s} + E_s \cdot \Delta\kappa_{th} \cdot (t_s + \delta_n) \quad \text{VI-49}$$

$$\sigma_{sn}(z = 0) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{-E_s \cdot F_i}{b \cdot (t_s \cdot E_s + (i-1) \cdot w \cdot E_c)} + E_s \cdot \Delta\kappa_i \cdot \delta_i \right) - \frac{F_{th}}{b \cdot t_s} + E_s \cdot \Delta\kappa_{th} \cdot \delta_n \quad \text{VI-50}$$

Die Spannung in der Mitte der aktuell applizierten Lage wird durch die nachfolgenden Lagen beeinflusst. Die Fehldehnung jeder weiteren applizierten Lage bedingt eine Kraft, die auf den bereits vorhandenen Verbundbalken wirkt. Dies muss bei der Berechnung berücksichtigt werden. Es gilt dann:

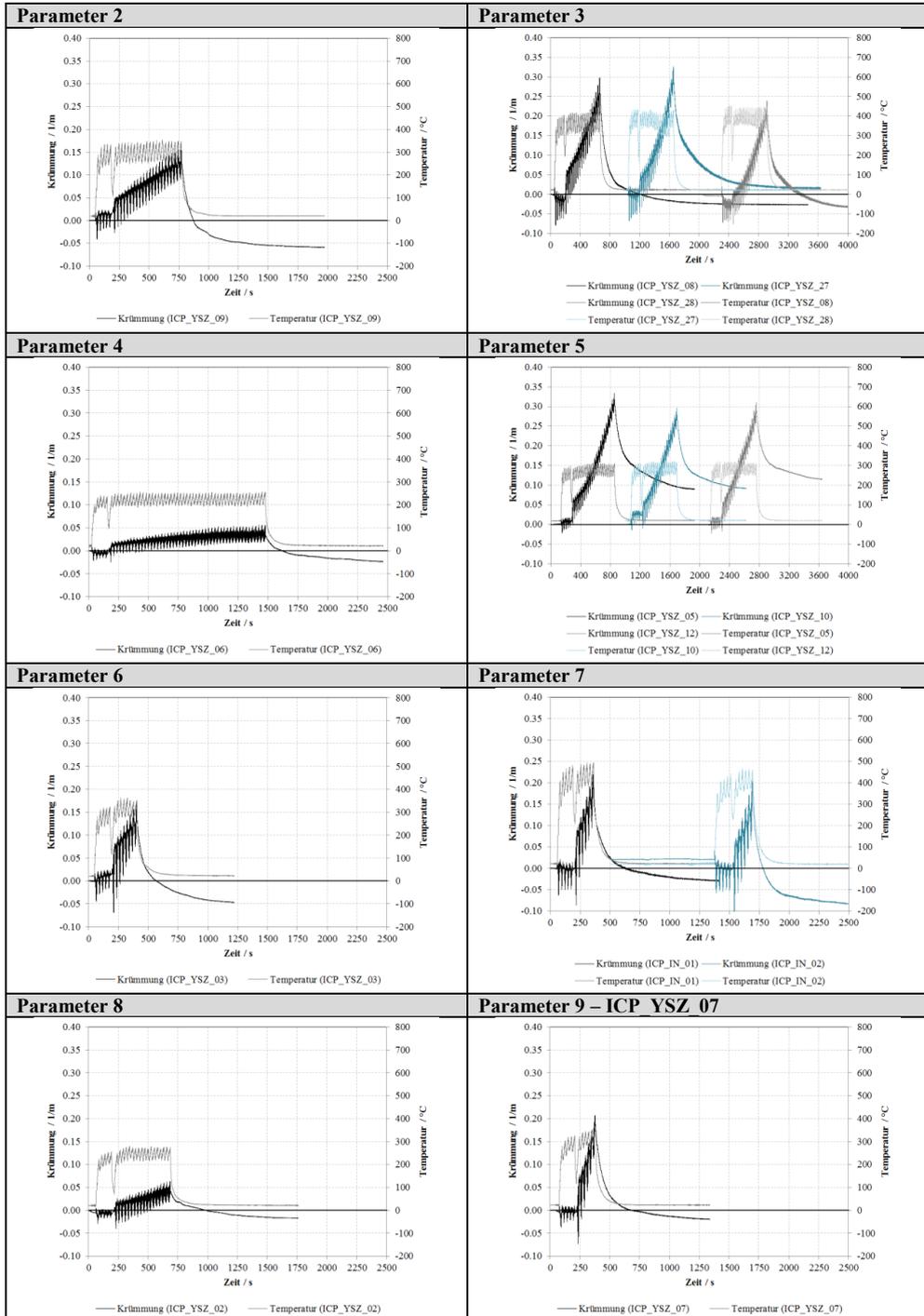
$$\sigma_{cn}(z = (j - 0.5) \cdot w) = \frac{F_j}{b \cdot w} - E_c \cdot \Delta\kappa_j \cdot ((j - 0.5) \cdot w - \delta_j) + \sum_{i=j+1}^n \left( \frac{-E_c \cdot F_i}{b \cdot (t_s \cdot E_s + (i-1) \cdot w \cdot E_c)} - E_c \cdot \Delta\kappa_i \cdot ((j - 0.5) \cdot w - \delta_i) \right) + \frac{F_{th}}{b \cdot t_c} - E_c \cdot \Delta\kappa_{th} \cdot ((j - 0.5) \cdot w - \delta_n) \quad \text{VI-51}$$

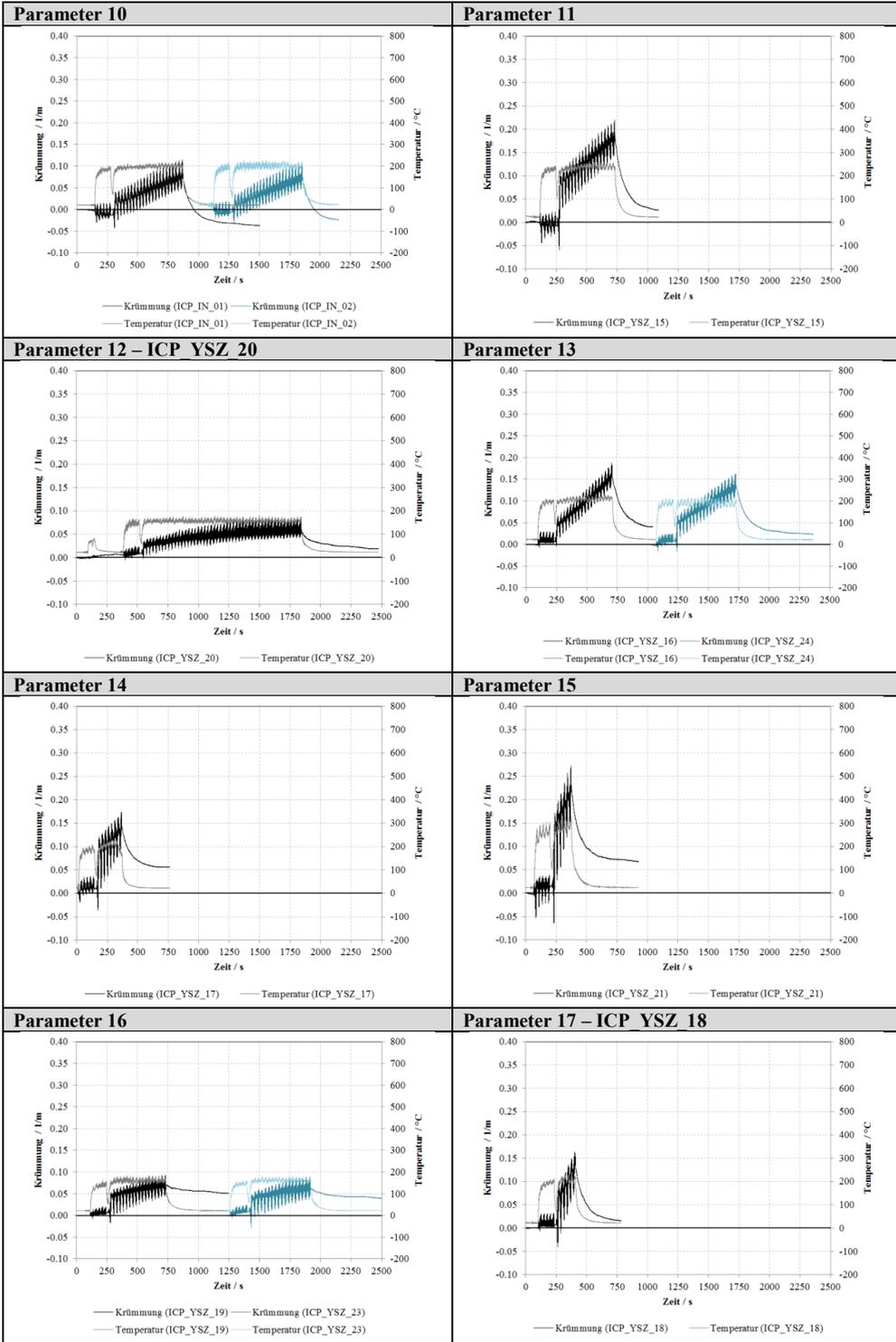
Wobei  $1 \leq j \leq n$  gilt.

Die hier vorgestellten Gleichungen erlauben es, aus den gemessenen Krümmungsänderungen die Spannungsverläufe innerhalb der Schicht sowie innerhalb des Substrats zu bestimmen.

## Anhang 6: Messdaten der in situ-Krümmungsmessung

Spritzbedingungen nach Tabelle 6, S. 41





### Anhang 7: Eigenspannungstiefenverlauf

Für die Berechnung wurden die E-Moduln der Schichten wurden für die jeweiligen Parameter die Werte nach Abbildung 5-20 verwendet. Die weiteren Parameter sind nachfolgend dokumentiert:

#### Edelstahl-Substrate

Probe	Par.	Besch. Überg.	Schichtdicke / $\mu\text{m}$	Lagendicke / $\mu\text{m}$	$\Delta\kappa_{in}$ / $\text{m}^{-1}$	$\Delta\kappa_q$ / $\text{m}^{-1}$	$\overline{\Delta\kappa_{qn}}$ / $\text{m}^{-1}$	$\Delta\kappa_{th}$ / $\text{m}^{-1}$
ICP_X6_01	2	22	530	24.1	0.0155	0.1045	0.0047	-0.3544
ICP_X6_02	7	6	440	73.3	0.1054	0.1265	0.0211	-0.5703
ICP_X6_05	2	22	550	25.0	0.0168	0.1166	0.0053	-0.3584
ICP_X6_06	7	6	500	83.3	0.1353	0.1458	0.0243	-0.6091
ICP_X6_07	12	50	480	9.6	0.0170	0.0230	0.0005	-0.0649
ICP_X6_08	12	50	460	9.2		0.0292		-0.0674

#### Inconel-Substrate

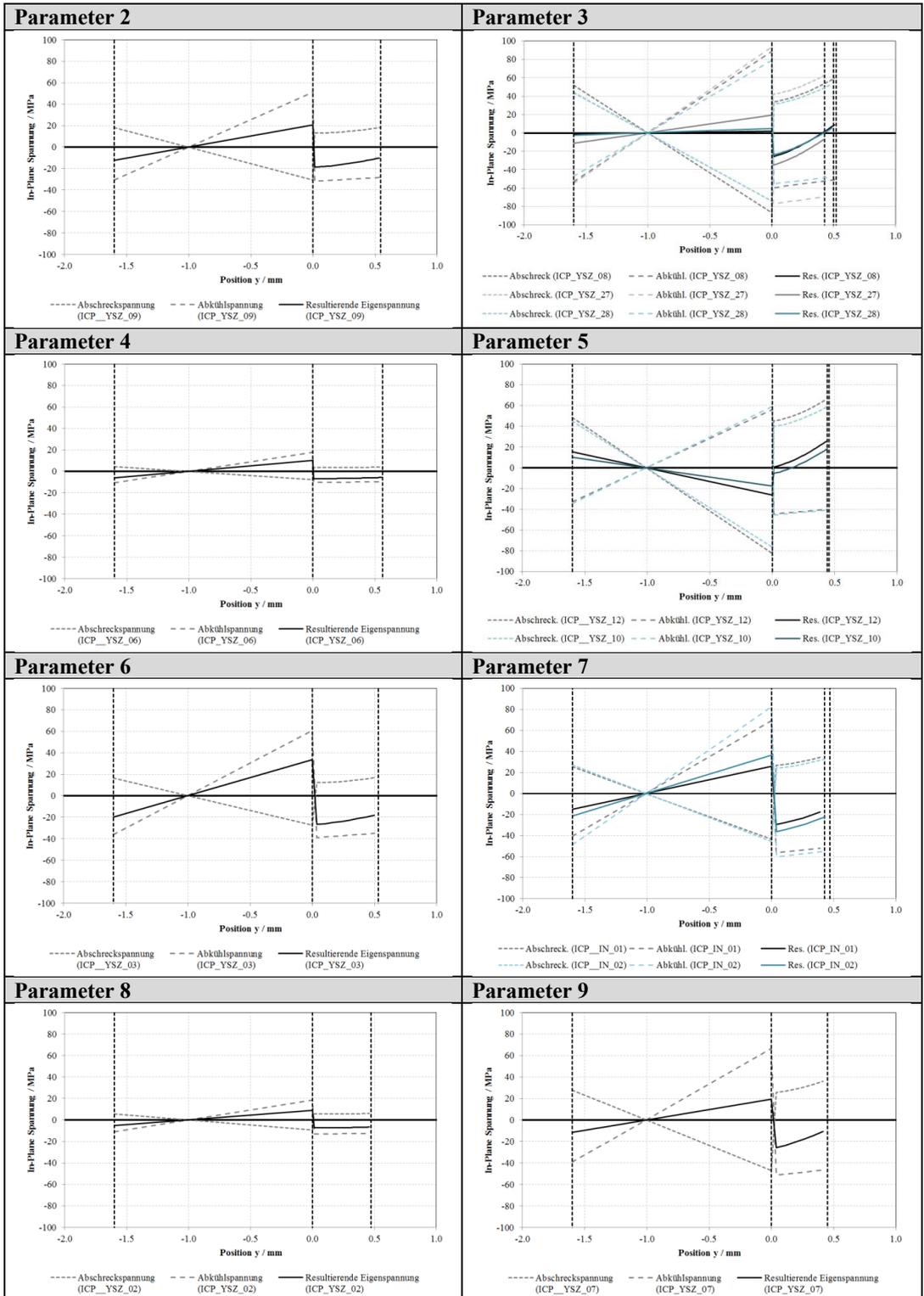
Probe	Par.	Besch. Überg.	Schichtdicke / $\mu\text{m}$	Lagendicke / $\mu\text{m}$	$\Delta\kappa_{in}$ / $\text{m}^{-1}$	$\Delta\kappa_q$ / $\text{m}^{-1}$	$\overline{\Delta\kappa_{qn}}$ / $\text{m}^{-1}$	$\Delta\kappa_{th}$ / $\text{m}^{-1}$
ICP_YSZ_02	8	6	470	78.3	0.0113	0.0297	0.0017	-0.0583
ICP_YSZ_03	6	8	560	70.0	0.0446	0.0867	0.0108	-0.1934
ICP_YSZ_05	5	22	580	26.4	0.0339	0.2711	0.0123	-0.2242
ICP_YSZ_06	4	50	490	9.8	0.0111	0.0243	0.0005	-0.0567
ICP_YSZ_07	9	6	480	80.0	0.0450	0.1487	0.0248	-0.2100
ICP_YSZ_08	3	18	460	25.6	0.0466	0.2353	0.0131	-0.2961
ICP_IN_01	7	6	450	75.0	0.0520	0.1376	0.0229	-0.2191
ICP_IN_02	7	6	470	78.3	0.0320	0.1453	0.0242	-0.2613
ICP_YSZ_09	2	22	540	24.5	0.0198	0.0973	0.0044	-0.1633
ICP_YSZ_10	5	18	450	25.0	0.0122	0.2420	0.0134	-0.1868
ICP_YSZ_12	5	18	460	25.6	0.0250	0.2608	0.0145	-0.1776
ICP_YSZ_13	10	22	540	24.5	0.0251	0.0605	0.0027	-0.1104
ICP_YSZ_14	10	22	520	23.6	0.0111	0.0631	0.0029	-0.1009
ICP_YSZ_15	11	18	480	26.7	0.0890	0.1012	0.0056	-0.1565
ICP_YSZ_16	13	18	490	27.2	0.0294	0.1203	0.0067	-0.1157
ICP_YSZ_17	14	8	510	63.8	0.0832	0.0461	0.0058	-0.0833
ICP_YSZ_18	17	6	460	76.7	0.0507	0.0724	0.0121	-0.1153
ICP_YSZ_19	16	18	450	25.0	0.0339	0.0285	0.0016	-0.0182
ICP_YSZ_20	12	50	530	10.6	0.0115	0.0336	0.0007	-0.0363
ICP_YSZ_21	15	6	510	85.0	0.1167	0.0982	0.0164	-0.1628
ICP_YSZ_23	16	18	430	23.9	0.0241	0.0278	0.0015	-0.0216
ICP_YSZ_24	13	18	450	25.0	0.0369	0.0907	0.0050	-0.1112
ICP_YSZ_27	3	18	520	28.9	0.0233	0.2767	0.0154	-0.2822
ICP_YSZ_28	3	18	500	27.8	0.0021	0.2370	0.0132	-0.2518
ICP_YSZ_30	**	10	610	61.0	0.0379	0.2266	0.0227	-0.3477
ICP_YSZ_31	***	4	500	125.0	0.0262	0.1697	0.0424	-0.2708
ICP_YSZ_32	*	34	490	14.4	0.0250	0.2700	0.0079	-0.3072

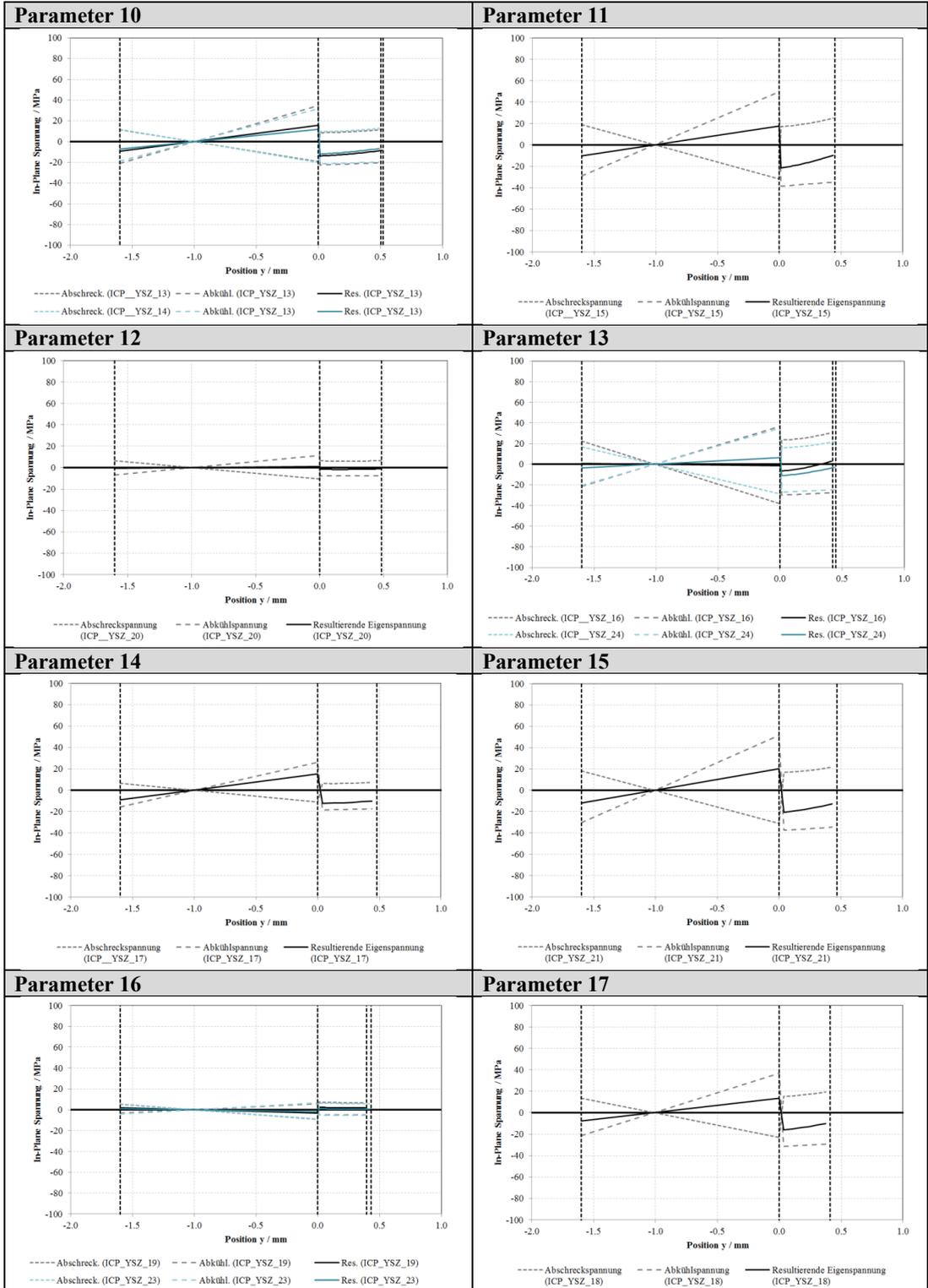
\* 520, 175, 5, NC

\*\* 520, 175, 20, NC

\*\*\* 520, 175, 40, NC

Die ermittelten Eigenspannungstiefenverläufe werden im Folgenden präsentiert.





### Anhang 8: Plasma-Eigenschaften

Als Plasmagas wurde den experimentellen Gegebenheiten entsprechend eine Mischung von 0.92 mol Ar und 0.08 mol He verwendet, was dem verwendeten Durchflussmengenverhältnis von 46 NLPM Ar und 4 NLPM He entspricht. Die Luft wurde vereinfachend als ein Gasgemisch aus  $N_2$  und  $O_2$  angenommen. Die Ionisierung der Gase wurde durch die Dissoziation der Moleküle und der Hinzunahme folgender Spezies simuliert ( $e^-$ ;  $O$ ;  $O^+$ ;  $O^-$ ;  $O_2$ ;  $Ar$ ;  $Ar^+$ ;  $He$ ;  $He^+$ ;  $N_2$ ;  $N$ ;  $N^+$ ;  $N^-$ ;  $N^{2+}$ ).

Die Durchmischung des Plasmagases mit der umgebenden Luft wurde über ein Multiphasen-Misch-Modell berechnet. Die Massendiffusionskoeffizienten wurden über die kinetische Theorie bestimmt.

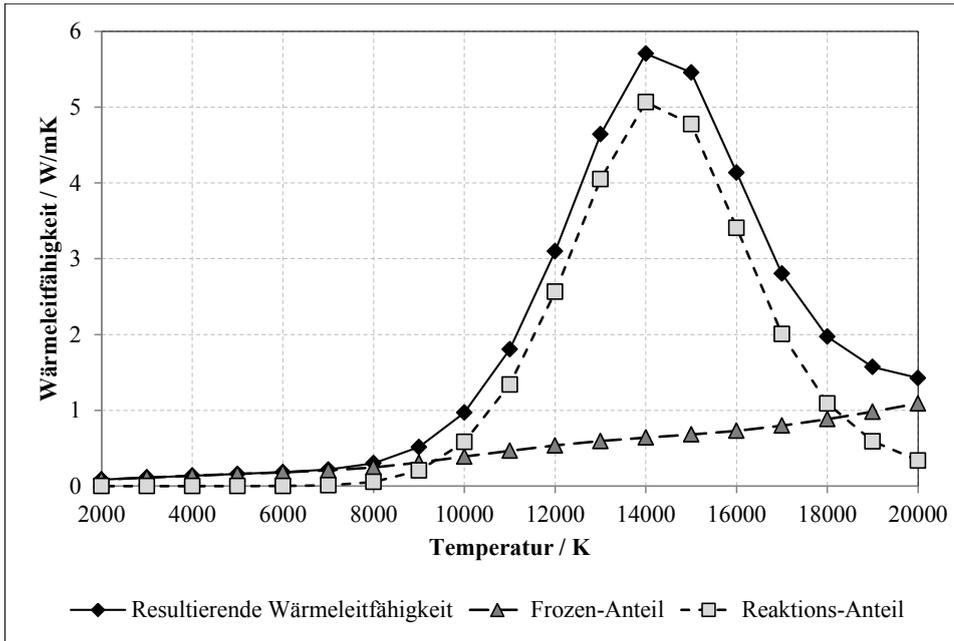
Die Eigenschaften des Gasgemischs sind stark von dessen Ionisierungsgrad abhängig, was am Beispiel der Wärmeleitfähigkeit erläutert wird. Im Allgemeinen kann die Wärmeleitung innerhalb eines Gasgemisches nach [198] auf folgende Ursachen zurückgeführt werden:

- In einem reinen Gas wird die Wärme prinzipiell durch Kollisionen zwischen den Atomen übertragen ( $\lambda_{frc}$ ).
- In einem Gasgemisch wird die Wärme zusätzlich durch Diffusion übertragen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass dieser Beitrag sehr viel kleiner ist und daher typischerweise vernachlässigt wird ( $\lambda_{frd} \ll \lambda_{frc}$ ).
- Werden chemische Reaktionen wie die Ionisierung der Atome oder die Dissoziation von Molekülen berücksichtigt, steigt die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemischs rapide an. Der Grund hierfür ist die chemische Enthalpie, welche durch Diffusionsprozesse transportiert wird. Die Gleichgewichtszusammensetzung des Gases variiert mit der Temperatur. Wird ein Atom im Bereich hoher Temperatur ionisiert, wird es aufgrund der Konzentrationsunterschiede in Bereiche niedrigerer Temperatur wandern.

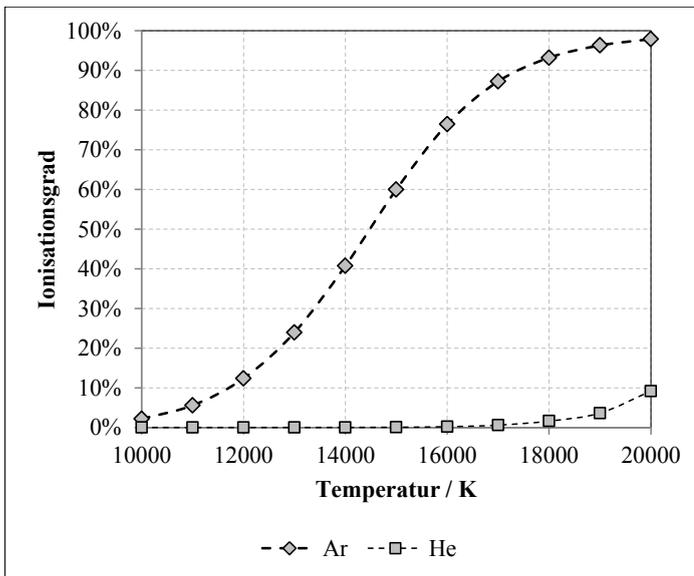
Werden chemische Reaktionen nicht berücksichtigt, und somit angenommen, dass die Wärme ausschließlich über Kollisionen der Atome übertragen wird, spricht man vom „frozen“-Zustand. Unter Vernachlässigung des Beitrags durch die Diffusion  $\lambda_{frd}$  folgt damit  $\lambda_{fr} = \lambda_{frc}$ . Die resultierende Wärmeleitfähigkeit des Gasgemischs  $\lambda_{tot}$  setzt sich aus dem „frozen“-Anteil  $\lambda_{fr}$  und dem Reaktions-Anteil  $\lambda_{re}$  zusammen [199, 200].

$$\lambda_{tot} = \lambda_{fr} + \lambda_{re}$$

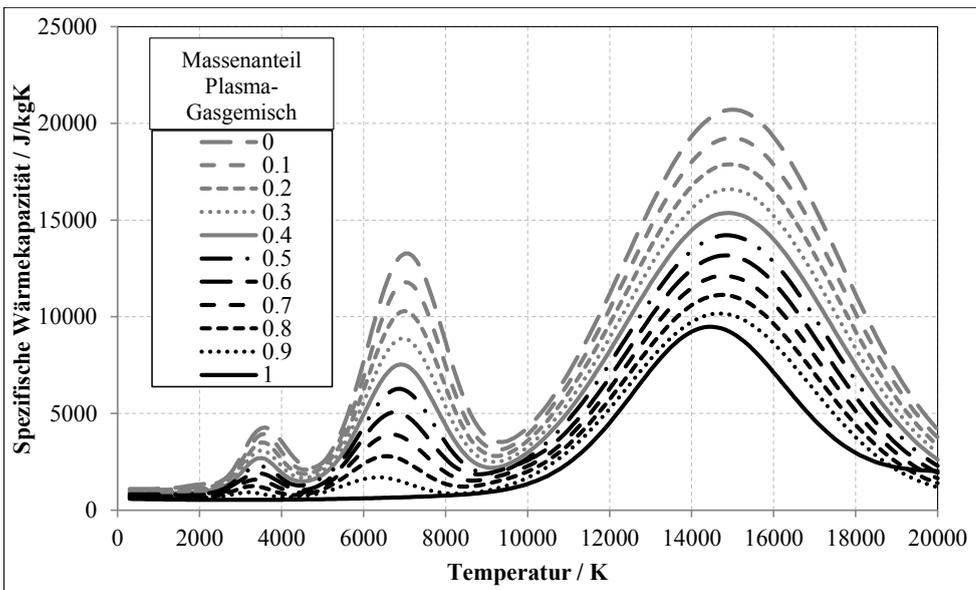
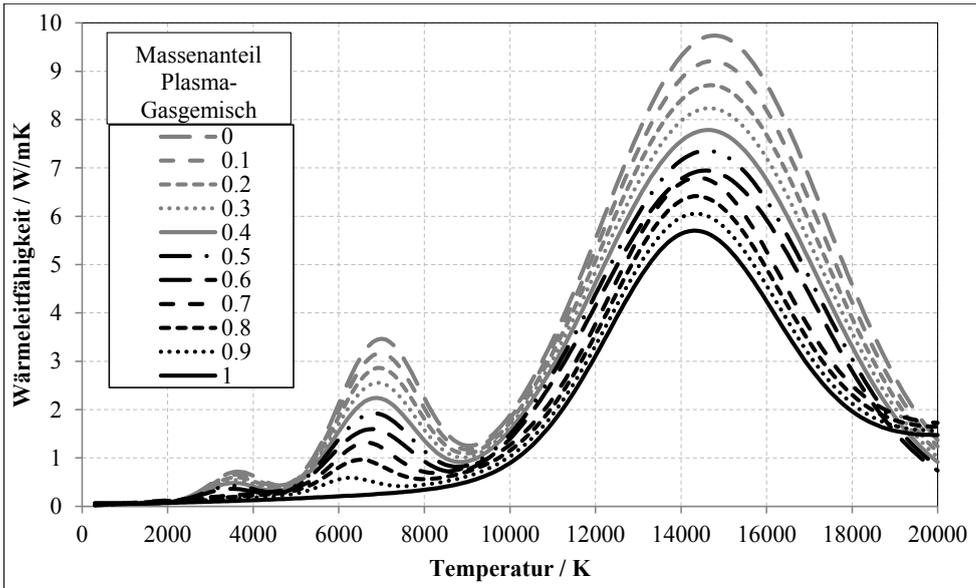
Nachstehende Abbildung zeigt die mit CEA berechnete Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit bei atmosphärischem Druck.



Wird der Einfluss der Reaktionen berücksichtigt, steigt die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemischs ab etwa 10000 K stark an. Der Grund hierfür ist die Ionisation von Argon. Nachstehende Abbildung zeigt dazu den Ionisationsgrad für Argon und Helium in Abhängigkeit der Temperatur.



Aufgrund der Durchmischung mit der umgebenden Luft liegt innerhalb des Plasmastrahls eine Abhängigkeit der jeweiligen Massenanteile vor. Die Auswirkung der Durchmischung ist exemplarisch für die Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität des Gasgemischs dargestellt.



Sowohl für die Wärmeleitfähigkeit als auch für die spezifische Wärmekapazität liegt eine starke Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zwischen Plasmagas und umgebender Luft vor. Mit sinkendem Massenanteil des Plasmagases steigen die Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität. Die Durchmischung mit der umgebenden Luft ist daher notwendig, um realitätsnahe Ergebnisse zu erhalten.

### Anhang 9: CFD-Randbedingungen

Für eine Abschätzung der Kenngrößen des Plasmastrahls am Düsenaustritt wurde der Massenstrom des Plasmagasgemischs  $\dot{m}_{pl}$  über die bekannten Gasflüsse der Gas-Komponenten (NLPM, normiert auf 1 bar und 0 °C) unter Berücksichtigung der jeweiligen Dichte berechnet. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle dokumentiert.

	Ar	He	Gesamt
<b>Volumenstrom / NLPM</b>	46	4	50
<b>Dichte / kg · m<sup>-3</sup></b>	1.78	0.18	
<b>Massenstrom / kg · s<sup>-1</sup></b>	0.001365	0.000012	0.001377

Die Nettoleistung  $P_{net}$  wurde für die verschiedenen Plasmabedingungen aus der durch Stromstärke und Spannung gegebenen Bruttoleistung  $P_{tot}$  abzüglich der Verluste an das Kühlwasser  $P_{cool}$ , gegeben durch den Kühlwassermassenstrom  $\dot{m}_c$  und die Temperatur des Kühlwassers im Vorlauf  $T_v$  und Rücklauf  $T_r$ , bestimmt:

$$P_{cool} = c_{pcool} \cdot \dot{m}_{cool} \cdot (T_r - T_v) \quad \text{VI-52}$$

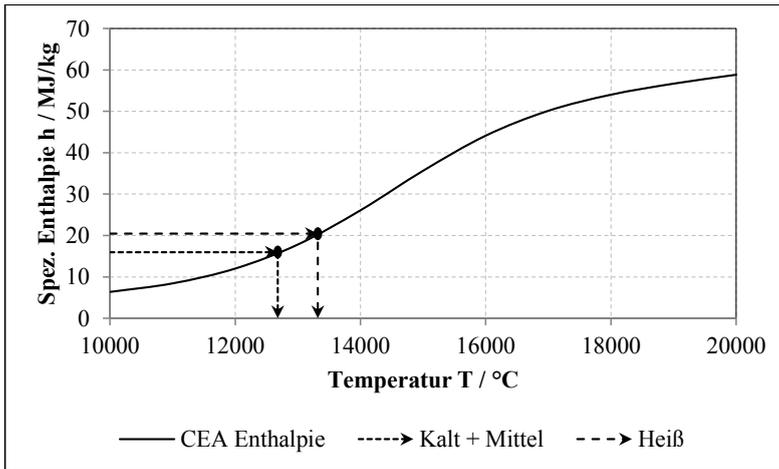
Für die spezifische Wärmekapazität des Kühlwassers  $c_{pcool}$  wurde ein Wert von  $4182 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  verwendet. Die Temperaturdifferenz des Kühlwassers im Vor- und Rücklauf betrug für die kalten und mittleren Plasmabedingungen 12.3 K und für die heißen Plasmabedingungen 17.2 K. Es wurde weiter angenommen, dass die gesamte Nettoleistung verlustfrei in die spezifische Enthalpie des Plasmagasgemisches  $h_{pl}$  umgesetzt wird, womit gilt:

$$h_{pl} = \frac{P_{net}}{\dot{m}_{pl}} \quad \text{VI-53}$$

Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle dokumentiert.

	$P_{tot} / W$	$P_{cool} / W$	$P_{net} / W$	$h_{pl} / MJ \cdot kg^{-1}$
<b>Kalt und Mittel</b>	38000	16000	22000	16.0
<b>Heiß</b>	50700	22500	28200	20.5

Aus der Abhängigkeit der spezifischen Enthalpie von der Temperatur wurde eine mittlere Temperatur des Plasmagasgemischs über den Düsenaustritt  $\bar{T}_{in}$  abgeschätzt (vgl. nachstehende Abbildung).



Daraus folgte die mittlere Dichte des Gasgemischs  $\rho_{pl}(\bar{T}_{in})$ , worüber wiederum eine mittlere Geschwindigkeit des Plasmagasgemischs über den Düsenaustritt  $\bar{v}_{in}$  abgeschätzt werden kann:

$$\dot{V}_{in} = \frac{\dot{m}_{pl}}{\rho_{pl}(\bar{T}_{in})} = \bar{v}_{in} \cdot A_{in} \quad \text{VI-54}$$

Die Ergebnisse für die (grobe) Abschätzung der mittleren Temperatur und Geschwindigkeit am Düsenaustritt sind in nachstehender Tabelle dokumentiert.

	$\bar{T}_{in} / \text{K}$	$\bar{v}_{in} / \text{m/s}$
<b>Kalt und Mittel</b>	12700	640
<b>Heiß</b>	13300	675

Eine Anpassung der Randbedingungen erfolgte anhand dieser Kriterien (mit absteigender Priorität):

- der resultierenden Netto-Leistung
- dem resultierende Massenstrom
- der mittleren Temperatur und Geschwindigkeit am Brennerausgang

Die Temperaturprofile  $v(r)$  und Geschwindigkeitsprofile  $T(r)$  über dem Düsenaustritt wurden diesen Werten angepasst. Es wurde eine vollständig ausgebildete laminare Strömung am Düsenaustritt angenommen. Die radialen Geschwindigkeits- und Temperaturprofile können damit über folgende Zusammenhänge beschrieben werden [201, 202]:

$$v(r) = v_{max} \cdot \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) \quad \text{VI-55}$$

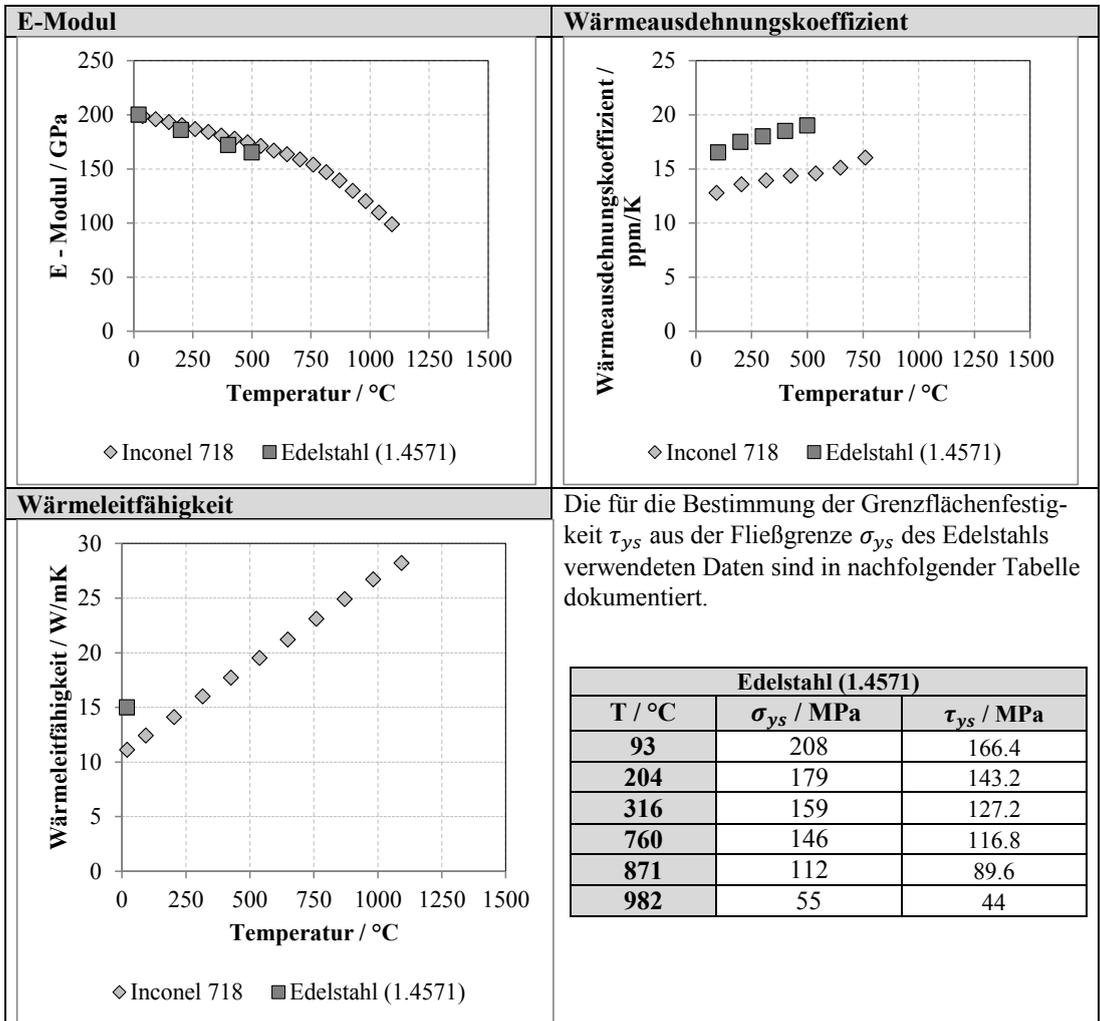
$$T(r) = T_{max} \cdot \left(1 - \frac{r}{R}\right)^{1/7} \quad \text{VI-56}$$

### Anhang 10: Werkstoffdaten

Nachfolgend sind die in dieser Arbeit verwendeten Werkstoffdaten der metallischen Substrate dokumentiert. Die Daten stammen aus [203] bzw. vom Hersteller *Special Metals Corporation* (New Hartford, NY) für Inconel 718 und *Deutsche Edelstahlwerke GmbH* (Witten, Deutschland) für den Edelstahl 1.4571 nach DIN EN 10027-2. Nachstehende Tabelle zeigt die als temperaturunabhängig angenommenen Werkstoffdaten.

	Edelstahl (1.4571)	Inconel 718
Spez. Wärmekapazität / $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	500	435
Dichte / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	7980	8193
Poisson-Zahl	0.3	0.3

Aufgrund unterschiedlicher Temperaturintervallen in den verwendeten Quellen sind die weiteren Werkstoffdaten in Diagrammen dargestellt.



### Anhang 11: Beschreibung der Spannungsentwicklung auf Splat-Ebene

Die Berechnung der theoretischen Spannung in einem einzelnen Splat wurde bereits in Abschnitt 2.3.2.1 beschrieben. Die Spannungsentwicklung basiert demnach auf der thermischen Fehldehnung  $\varepsilon_q$ , welche sich aus dem Abschrecken des Splats ergibt. Es gilt:

$$\varepsilon_q = \alpha_{bulk} \cdot (T_m - T_s) \quad \text{VI-57}$$

Die real in einem einzelnen Splat vorliegenden Spannungen sind deutlich geringer, da über die verschiedenen Spannungs-Relaxations-Faktoren ein Großteil dieser Dehnung kompensiert wird. Um die verbleibende elastische Dehnung zu bestimmen, muss dieser Effekt von der thermischen Dehnung vor der Spannungsberechnung subtrahiert werden. Zur Berücksichtigung dieser plastischen Beiträge werden folgende Faktoren definiert, die jeweils die relative Kompensation der gesamten thermischen Fehldehnung repräsentieren:

Für das Grenzflächenableiten  $r_{is}$  gilt:

$$r_{is} = \frac{\varepsilon_q - \varepsilon_{is}}{\varepsilon_q} \quad \text{VI-58}$$

Für den Beitrag der Mikrorissbildung  $r_{mc}$  entsprechend:

$$r_{mc} = \frac{\varepsilon_q - \varepsilon_{mc}}{\varepsilon_q} \quad \text{VI-59}$$

Und für das Kriechen  $r_{cr}$ :

$$r_{cr} = \frac{\varepsilon_q - \varepsilon_{cr}}{\varepsilon_q} \quad \text{VI-60}$$

Wobei  $\varepsilon_{is}$ ,  $\varepsilon_{mc}$  und  $\varepsilon_{cr}$  jeweils die äquivalente plastische Dehnung durch die entsprechenden Relaxations-Faktoren beschreiben. Für die gesamte Relaxation  $r_p$  gilt folglich:

$$r_p = r_{is} \cdot r_{mc} \cdot r_{cr} \quad \text{VI-61}$$

Die real in einem Splat vorliegende Spannung kann somit aus der mit dem Gesamtrelaxationsfaktor  $r_p$  korrigierten thermischen Dehnung, also der verbleibenden elastischen Dehnung  $\varepsilon_{qel}$  und dem effektiven E-Modul des Ausgangsmaterials  $E'_{bulk}$  berechnet werden.

$$\sigma_{qsplat} = r_p \cdot \varepsilon_q \cdot E'_{bulk} = \varepsilon_{qel} \cdot E'_{bulk} \quad \text{VI-62}$$

Die Quantifizierung der Spannungsrelaxation  $r_p$  ist dabei jedoch schwierig, was insbesondere für den Einfluss des Grenzflächenableitens gilt. Eine Möglichkeit besteht darin, den theoretische Splat-Durchmesser  $d_{sp0}$  für ein Partikel bekannten Durchmessers  $d_p$  über das Ausbreitungsverhältnis  $\xi$  zu bestimmen (vgl. Abschnitt 2.1.3.1).

$$d_{sp0} = \xi \cdot d_p \quad \text{VI-63}$$

Die Bestimmung des tatsächlichen Splat-Durchmessers  $d_{sp}$  erlaubt somit Rückschlüsse auf die Kontraktion mit Grenzflächenableiten, also unter rein plastischer Dehnung.

$$\varepsilon_{is} = \frac{d_{sp0} - d_{sp}}{d_{sp0}} \quad \text{VI-64}$$

Die experimentelle Umsetzung gestaltet sich jedoch schwierig. Für entsprechende Experimente muss ein Pulver mit einer sehr schmalen Partikelgrößenverteilung verwendet werden. Die theoretische Bestimmung des Ausbreitungs-Verhältnisses ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, wodurch die Aussagekraft vermindert wird. Eine grobe Abschätzung über diesen Effekt könnte vermutlich dennoch erreicht werden.

Der Einfluss der Relaxation durch die Bildung von Mikrorissen kann beispielsweise über eine präzise Bestimmung der mittleren Rissöffnung  $d_{crack}$  bestimmt werden.

$$\varepsilon_{mc} = \frac{\sum_1^m d_{crack,n}}{d_{sp}} \quad \text{VI-65}$$

Eine analytische Herangehensweise zur Bestimmung der Spannungsrelaxation durch die Mikrorissbildung wurde in Abschnitt 6.2.2 über das Model nach [109] vorgenommen. Die Relaxation durch Mikrorissbildung beträgt demnach etwa 70 % der gesamten Dehnung. Für den Relaxationsfaktor der Mikrorissbildung gilt:

$$r_{mc} = 1 - \frac{\sigma_{co} - \sigma_c}{\sigma_{co}} \quad \text{VI-66}$$

In Abschnitt 6.2.3 wurde gezeigt, dass der Einfluss des Kriechens für die rapide Abkühlung eines YSZ Splats vernachlässigbar ist. Somit gilt:

$$r_{cr} = 1 \quad \text{VI-67}$$

---

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Doktorandenzeit am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren) an der Forschungszentrum Jülich GmbH in den Jahren 2013 - 2016. Ich bedanke mich bei allen Kolleginnen und Kollegen für die angenehme und produktive Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Robert Vaßen für die Möglichkeit auf diesem interessanten Gebiet als Teil seiner Arbeitsgruppe zu forschen, die Übernahme des Hauptreferats und die wertvollen Anregungen zur Arbeit. Von seinem herausragenden Fachwissen und seiner Erfahrung konnte ich in zahlreichen konstruktiven Diskussionen viel lernen.

Prof. Dr. Wolfgang Tillmann danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und für die Übernahme des Koreferats, Prof. Dr. Viktor Scherer für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Prof. Dr. Olivier Guillon und Dr. Hans-Peter Buchkremer danke ich für die Unterstützung als Institutsleiter während meiner Doktorandenzeit und die Ermöglichung der Teilnahme an verschiedenen internationalen Konferenzen und Fortbildungen.

Mein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Robert Mücke, der mir stets unterstützend zur Seite stand. Seine exzellenten fachlichen Kenntnisse, die stete Bereitschaft für offene Diskussionen und seine Anregungen haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Neben der fachlichen Betreuung war Herr Dr. Robert Mücke auch menschlich stets ein Vorbild.

Herrn Dr. Georg Mauer danke ich für die hervorragende Betreuung rund um das thermische Spritzen und die zugehörige Prozessdiagnostik und Herrn Dr. Daniel Mack für die Unterstützung bei allen Fragen der Wärmebehandlung der Proben. Das breite Fachwissen und die ausgesprochene Souveränität haben mich sehr beeindruckt

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei den Herren Karl-Heinz Rauwald, Frank Kurze, Ralf Laufs und Frank Vondahlen für die Unterstützung bei der Herstellung der Proben, Herrn Mark Kappertz für die stets unterhaltsame Unterstützung bei der metallographischen Präparation und Frau Dr. Doris Sebold, Frau Sigrid Schwartz-Lückge, Herrn Volker Bader, Herrn Martin Tandler und Herrn Kai Wilkner bei der Charakterisierung und Wärmebehandlung der Proben. Für die administrative Unterstützung danke ich Frau Marianne Meyer, Frau Marlene Pionke und Frau Iris Schönnis-Vogel sowie Frau Vicky Rostin und Herrn Stefan Weitz.

Meinen aktuellen und ehemaligen Bürokollegen Thorsten Albrecht, Rainer Kriescher, Dr. Christian Nordhorn, Sylke Pristat, Dr. Stefan Rezanka, Unije Unoaku und Panpan Wang danke ich für die stets angenehme und unterhaltsame Arbeitsatmosphäre sowie für interessante Gespräche und Diskussionen. Meinen Doktorandenkollegen Dr. Jan Bergholz, Dr. Denise Koch und Nikolas Grünwald danke ich für viele interessante Gespräche – auch auf fachlicher Ebene.

Die Arbeit entstand im Rahmen eines Kooperationsprojektes mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Hier geht mein Dank zunächst an Herrn Dr. Jens Gibmeier und Herrn Hyoung Chul Back vom IAM-WK für die stets angenehme und fruchtbare Zusammenarbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Förderung des Projekts.

Mein größter Dank gilt abschließend meiner Familie, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Meinen Eltern danke ich für ihre Geduld, ihre bedingungslose Unterstützung und ihr Verständnis, meiner Schwester Katharina für die fortwährende Bereitschaft zum Korrekturlesen meiner Manuskripte. Und schließlich danke ich meiner Verlobten Maryam für ihre Geduld und ihr Verständnis für die langen Abende sowie für ihre Unterstützung insbesondere in den heißen Phasen der Arbeit.

---

Band / Volume 341

**Diagnostic Mirror Concept Development for Use  
in the Complex Environment of a Fusion Reactor**

A. Krimmer (2016), x, 123 pp  
ISBN: 978-3-95806-180-4

Band / Volume 342

**Long-Term Measurements of the Radiation Exposure of the Inhabitants  
of Radioactively Contaminated Regions of Belarus –  
The Korma Report II (1998 – 2015)**

P. Zoriy, H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz  
(2016), ca 105 pp  
ISBN: 978-3-95806-181-1

Band / Volume 343

**Entwicklung und Charakterisierung von Nickel/Gadolinium-Ceroxid-  
basierten Anoden für die metallgestützte Festoxid-Brennstoffzelle**

V. Rojek-Wöckner (2016), XVI, 136 pp  
ISBN: 978-3-95806-182-8

Band / Volume 344

**Reaction-diffusion modelling of hydrogen retention  
and release mechanisms in beryllium**

M. Wensing (2016), 100 pp  
ISBN: 978-3-95806-184-2

Band / Volume 345

**Light Management by Intermediate Reflectors  
in Silicon-based Tandem Solar Cells**

A. Hoffmann (2016), 199 pp  
ISBN: 978-3-95806-186-6

Band / Volume 346

**Design eines hocheffizienten Festoxid-Brennstoffzellensystems  
mit integrierter Schutzgaserzeugung**

M. Engelbracht (2016), 190 pp  
ISBN: 978-3-95806-189-7

Band / Volume 347

**On model and measurement uncertainty in  
predicting land surface carbon fluxes**

H. Post (2016), xviii, 135 pp  
ISBN: 978-3-95806-190-3

Band / Volume 348

**Bipolarplattenmaterialien für Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse**

M. Langemann (2016), I-III, 189, IV-XVIII pp

ISBN: 978-3-95806-192-7

Band / Volume 349

**Modellbasierte Ansteuerung räumlich ausgedehnter Aktuator-  
und Sensornetzwerke in der Strömungsregelung**

M. Dück (2016), XIII, 153 pp

ISBN: 978-3-95806-193-4

Band / Volume 350

**TRENDS 2015 – Transition to Renewable Energy Devices and Systems**

ed. by D. Stolten and R. Peters (2016), 200 pp

ISBN: 978-3-95806-195-8

Band / Volume 351

**Dual Phase Oxygen Transport Membrane  
for Efficient Oxyfuel Combustion**

M. Ramasamy (2016), VIII, 136 pp

ISBN: 978-3-95806-196-5

Band / Volume 352

**Transport, co-transport, and retention of functionalized  
multi-walled carbon nanotubes in porous media**

M. Zhang (2016), VII, 112 pp

ISBN: 978-3-95806-198-9

Band / Volume 353

**Untersuchungen zur Luftqualität in Bad Homburg**

C. Ehlers, D. Klomp, C. Kofahl, H. Fröhlich, M. Möllmann-Coers  
und A. Wahner (2016), IV, 93 pp

ISBN: 978-3-95806-199-6

Band / Volume 354

**Herstellung thermisch gespritzter Schichten  
mit optimierten Spannungseigenschaften**

M. Mutter (2016), VI, 142, VII-XXII, xxvi pp

ISBN: 978-3-95806-200-9

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter  
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



**Energie & Umwelt /  
Energy & Environment  
Band / Volume 354  
ISBN 978-3-95806-200-9**

