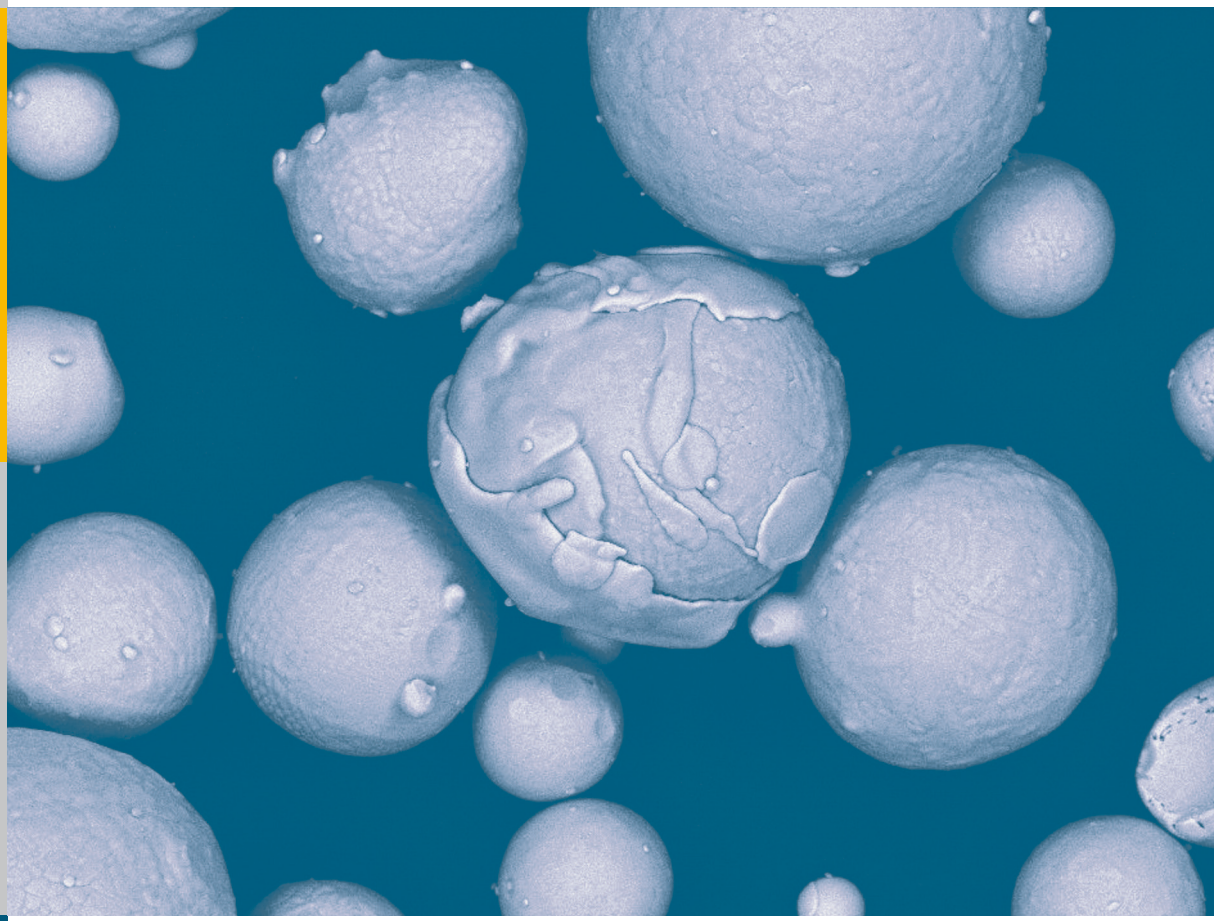
Herstellung und Charakterisierung oxiddispersionsverstärkter Haftvermittlerschichten

Jan Bergholz



Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 369
ISBN 978-3-95806-223-8

JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 369

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

Herstellung und Charakterisierung oxiddispersionsverstärkter Haftvermittlerschichten

Jan Bergholz

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 369

ISSN 1866-1793 ISBN 978-3-95806-223-8

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 www.fz-juelich.de/zb
Umschlaggestaltung:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Druck:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Copyright:	Forschungszentrum Jülich 2017

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 369

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2017)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-223-8

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

This is an Open Access publication distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License 4.0,
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen **1**

1.1 Gasturbinen . . . 1

1.2 Wärmedämmschichten - Entwicklung und Status . . . 5

1.2.1 Substrate . . . 5

1.2.2 Wärmedämmschichtsysteme - TBC-Systeme . . . 6

1.2.3 Phasen in der Haftvermittlerschicht . . . 9

1.2.4 Oxidschicht - TGO . . . 10

1.3 Reaktive Elemente Effekt . . . 14

1.3.1 Oxiddispersionsverstärkte (ODS) Legierungen . . . 15

1.4 Analysemethoden zur Probencharakterisierung . . . 16

1.4.1 Rasterelektronenmikroskopie - REM . . . 16

1.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie - TEM . . . 17

1.4.3 Lasermikroskopie . . . 17

1.4.4 Rauheit . . . 17

1.4.5 Laserbeugungsanalyse . . . 18

1.4.6 Chemische Analyse . . . 18

1.4.7 Geschwindigkeits- und Temperaturmessung . . . 18

1.4.8 Photolumineszenz-Spektroskopie - PSLS . . . 18

1.4.9 Thermogravimetrische Analyse - TGA . . . 20

1.4.10 Messung der Partikelhärte über Mikroindentation . . . 20

1.4.11 Quantitative Bildanalyse . . . 21

1.5 Ausgangsmaterialien . . . 26

1.5.1 Matrixmaterial . . . 26

1.5.2 Al_2O_3 . . . 26

1.5.3 Y_2O_3 . . . 27

1.5.4 HfO_2 . . . 29

1.5.5 Mischverhältnisse . . . 30

2 Herstellung oxiddispersionsverstärkter Pulver **31**

2.1 Mechanisches Legieren . . . 31

2.1.1 Einfluss des Mahlgutsystems . . . 32

2.1.2 Wirkende Kräfte . . . 32

2.1.3 Verwendete Maschine . . . 33

2.1.4 Mahlkammer . . . 34

2.1.5 Mahlhilfsmittel - Process Control Agent - PCA . . . 34
2.1.6 Optimierung der ODS Pulverherstellung . . . 35
2.2 Experimentelles - Mechanisches Legieren . . . 38
2.2.1 Vorbereitung . . . 38
2.2.2 Versuchsplan . . . 38
2.2.3 Nachbereitung . . . 39
2.3 Ergebnisse . . . 41
2.3.1 Mahldauer-Variation . . . 41
2.3.2 Mahlhilfsmittel-Variation . . . 47
2.4 Diskussion . . . 55
2.5 Schlussfolgerung . . . 58

3 Applikation oxiddispersionsverstärkter Haftvermittlerschichten über thermisches Spritzen 60
3.1 Thermisches Spritzen . . . 60
3.1.1 Grundlagen des thermischen Spritzens . . . 60
3.1.2 Hochgeschwindigkeits Flammspritzen - HVOF . . . 62
3.1.3 Plasmaspritzen . . . 65
3.2 Experimentelles - Thermisches Spritzen . . . 67
3.2.1 Hochgeschwindigkeits Flammspritzen - HVOF . . . 67
3.2.2 Vakuumplasmaspritzen . . . 72
3.3 Ergebnisse und Diskussion . . . 73
3.3.1 Hochgeschwindigkeits Flammspritzen - HVOF . . . 73
3.3.2 Vakuumplasmaspritzen . . . 84
3.4 Schlussfolgerung . . . 87

4 Performance von oxiddispersionsverstärkten Haftvermittlerschichten 89
4.1 Experimentelle Beschreibung . . . 91
4.1.1 Probenherstellung . . . 91
4.1.2 Versuche und Analyse . . . 94
4.2 Ergebnisse und Diskussion . . . 99
4.3 Schlussfolgerung . . . 116

5 Zusammenfassung und Ausblick 117

6 Danksagung 120

Bibliography 122

Verzeichnis der Formelzeichen

Symbolverzeichnis

Formelzeichen	Einheiten	Bedeutung
η_{th}	$[-]$	Wirkungsgrad von Wärmekraftprozessen
T	$[K]$	Temperatur
p	$[N/m^2]$	Druck
S	$[J/K]$	Entropie
s	$[J/kgK]$	spezifische Entropie
c	$[J/kgK]$	spezifische Wärmekapazität
c_p	$[J/kgK]$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
c_v	$[J/kgK]$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen
T_U	$[K]$	Umgebungstemperatur
T_M	$[K]$	Gastemperatur
ΔT_M	$[K]$	Gastemperaturdifferenz
$T_{O,max}$	$[K]$	maximale Oberflächentemperatur des Substrates
$T_{O,min}$	$[K]$	minimale Oberflächentemperatur des Substrates
ΔT_O	$[K]$	Temperaturdifferenz durch das Substrat
ΔT_M	$[K]$	Gastemperaturdifferenz
ΔT_K	$[K]$	Konvektive Temperaturdifferenz
T_P	$[K]$	Partikeltemperatur
Δd_M	$[Längeneinheit]$	Substratdicke
Δd_S	$[Längeneinheit]$	Schichtdicke
η_p	$[-]$	Pulvereffizienz
$N_{p,ges}$	$[-]$	Gesamtzahl der Partikel
$N_{p,Nutz}$	$[-]$	Zahl der Nutzbaren Partikel
R_a	$[\mu m]$	mittlere Rauheit
x	$[Längeneinheit]$	TGO-Dicke
k_p	$\left[\frac{Längeneinheit^2}{Zeiteinheit}\right]$	parabolische Ratenkonstante
z_k	$[-]$	Valenz von Kationen
z_a	$[-]$	Valenz von Anionen
$p_{O_2,int}$	$[N/m^2]$	Sauerstoffpartikeldruck in der Legierung
$p_{O_2,gas}$	$[N/m^2]$	Sauerstoffpartikeldruck in der Umgebungsatmosphäre
D	$\left[\frac{Längeneinheit^2}{Zeiteinheit}\right]$	Diffusivität
D_k	$\left[\frac{Längeneinheit^2}{Zeiteinheit}\right]$	Diffusivität der Kationen

D_a	$\left[\frac{Längeneinheit^2}{Zeiteinheit}\right]$	Diffusivität der Anionen
D_L	$\left[\frac{Längeneinheit^2}{Zeiteinheit}\right]$	Diffusivität durch Kristallgitter
D_{KG}	$\left[\frac{Längeneinheit^2}{Zeiteinheit}\right]$	Diffusivität durch Korngrenzen
δ	$[Längeneinheit]$	Durchmesser der Korngrenzen
G	$[Längeneinheit]$	Korngröße
t	$[Zeiteinheit]$	Zeit
Q	$[J]$	Wärmemenge
$\dot{Q}$	$[J/s]$	Wärmestrom
A	$\left[Längeneinheit^2\right]$	Wandfläche
α	$\left[W/m^2 \cdot K\right]$	Wärmeübergangskoeffizient
λ	$\left[W/m^2 \cdot K\right]$	Wärmeleitfähigkeit
r_p	$[Längeneinheit]$	Partikelradius
d_p	$[Längeneinheit]$	Partikeldurchmesser
v	$[m/s]$	Partikelgeschwindigkeit
l	$[Längeneinheit]$	Länge der Gasflamme / des Plasmas
P	$[J/s]$	Leistung
U	$[V]$	Spannung
I	$[A]$	Stromstärke
Π_{ij}	$\left[N/m^2\right]$	piezospektroskopischer Koeffizient
$\Delta\nu$	$\left[Längeneinheit^{-1}\right]$	Spannungsinduzierte Peakverschiebung
σ_{ij}	$\left[N/m^2\right]$	Spannung im Kristallgitter
m_p	$[Masseneinheit]$	Partikelmasse
$\ddot{x}$	$\left[m/s^2\right]$	Partikelbeschleunigung
c_w	$[-]$	formabhängiger Strömungswiderstandskoeffizient
A_p	$\left[Längeneinheit^2\right]$	Partikelfläche und Bezugsfläche des Partikels
V_p	$\left[Längeneinheit^3\right]$	Partikelvolumen
ρ_p	$\left[kg/m^3\right]$	Partikeldichte
ρ_G	$\left[kg/m^3\right]$	Gasdichte
v_G	$[m/s]$	Gasgeschwindigkeit
ω	$[rad/s]$	Winkelgeschwindigkeit

Abkürzungen und Begriffe

ODS	Oxide Dispersion Strengthened - Oxiddispersionsverstärkt
$non-ODS$	nicht Oxiddispersionsverstärkt
OD	Oxiddispersionen
RE	Reaktive Elemente
MA	Mechanical Alloying - Mechanisches Legieren

PCA	Process Control Agent - Mahlhilfsmittel
TBC	Thermal Barrier Coating - Wärmedämmschicht
BC	Bond Coat - Haftvermittlerschicht
TGO	Thermally Grown Oxide - Oxdischicht
FC	Flashcoating - Flashbeschichtung
FS	Freistehend
$HVOF$	High Velicity Oxygen Fuel Spraying - Hochgeschwindigkeitsflammspritzen
VPS	Vacuum Plasma Spraying - Vakuumplasmaspritzen
APS	Atmospheric Plasma Spraying - Atmosphärisches Plasmaspritzen
MA	Mechanical Alloying - Mechanisches Legieren
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
$PSLS$	Photolumineszenz-Spektroskopie
YSZ	Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkonoxid

Einheiten

$NLPM$	Norm-Liter pro Minute
h	Stunden
min	Minuten
$wt.\%$	Gewichtsprozent
$area\%$	Flächenprozent
HV	Vickers Härte - $\left[N/m^2\right]$
rpm	Umdrehungen pro Minute
Pa	Pascal - $\left[N/m^2\right]$

Konstanten

R	universelle Gaskonstante	$= 8,314\, J/mol\, K$

1 Grundlagen

1.1 Gasturbinen

Klassische Kraftwerksprozesse verbrennen Brennstoffe, wie Erdgas oder Öl, zur Umwandlung der chemisch gebundenen in elektrische Energie. Abb. 1.1 zeigt mit der dargestellten Gasturbine eine wichtige Komponente dieser Prozesse, die eine Reihe von Nachteilen mit sich bringen.

In den vergangen Jahren zeigte sich, dass der weltweite Energiebedarf nicht endlos mit den derzeitigen Systemen gedeckt werden kann. Die großen Abbau der großen Ölfelder führte zu einem unzureichendem Anstieg und teilweisen Rückgang der Versorgungskapazitäten [2].

Durch die weitreichende Anwendung von Fracking konnte dieser Trend gestoppt werden allerdings ist absehbar, dass auch die neu erschlossenen Öl- und Gasfelder ein Auslaufdatum besitzen. [3]

Ein zusätzlicher Aspekt spielt die mit dem Abbau und der Verbrennung einhergehende Umweltbelastung. Insbesondere beim Frackingprozess tritt dieser in vergleichsweise weiten Arealen um die Abbaugebiete auf. Aber auch andere Abbau und Verbrennungsmethoden belasten die Umwelt durch Ausstoßen von Treibhausgasen wie CO_2. Nationale und internationale Vorgaben wie das Kyoto Protokoll, welche den Ausstoß von Treibhausgasen als Ursache der Erderwärmung adressieren und einschränken, erhöhen zugleich die Kosten auf Industrieseite.

Zugleich bringen die klassischen Energieträger etwa durch Versorgungswege vergleichsweise star-

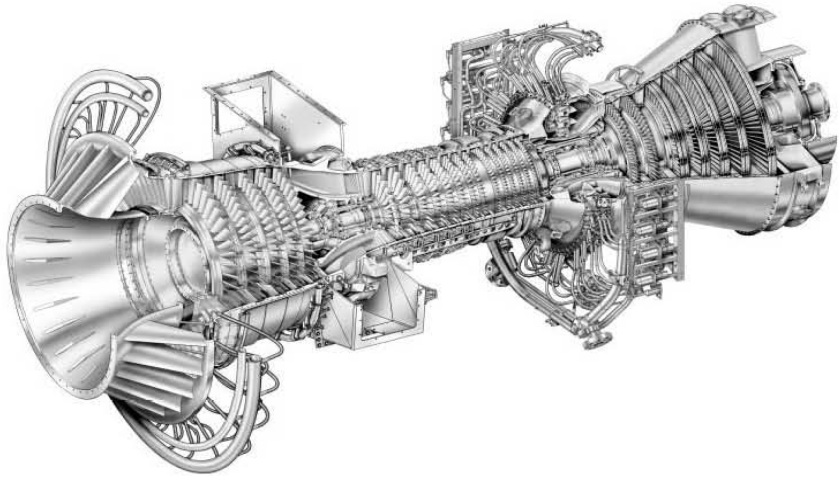


Abb. 1.1 – Gasturbine im Viertelschnitt [1].

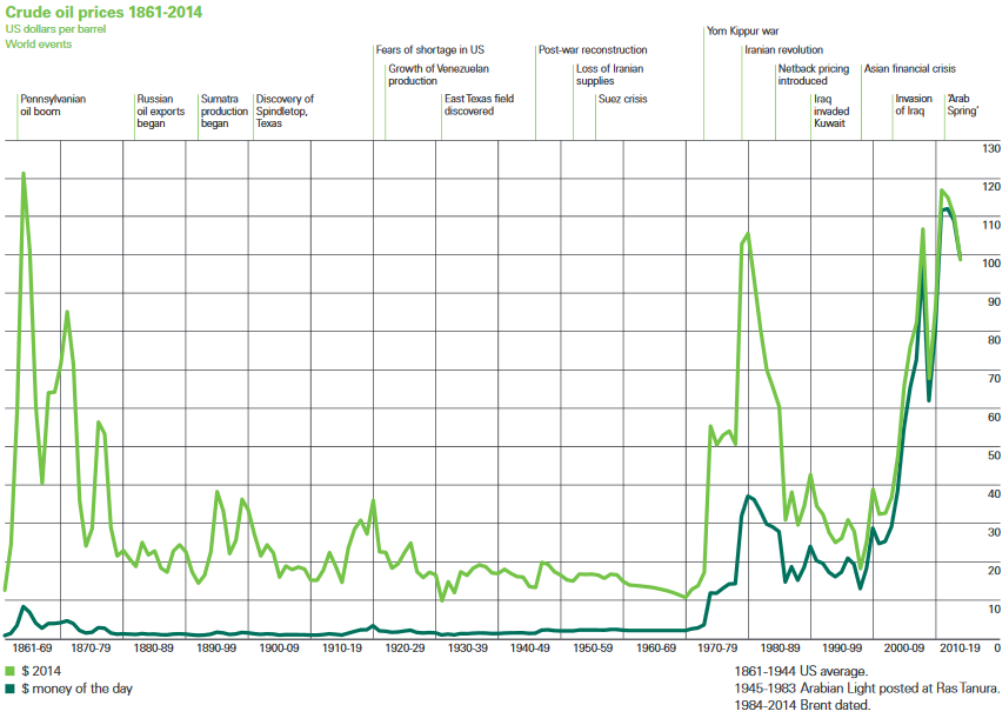


Abb. 1.2 – Entwicklung des Rohölpreises von 1861 bis 2020 mit Auflistung von Ereignissen von Nationaler und Internationaler Ebene [4].

ke Abhängigkeiten an andere Länder mit sich und sind damit internationalen Entwicklungen und politischen Spannungen unterworfen. Abb. 1.2 zeigt als Beispiel den Ölpreis über den Verlauf des vergangenen Jahrhunderts bis heute und seine Korrelation mit Ereignissen wie der iranischen Revolution [4].

Daher gibt es von ein wachsendes Interesse an sogenannten regenerativen Energieversorgern. Trotz der voranschreitenden Umstellung und Weiterentwicklung dieser Systeme werden Kraftwerke auf Basis fossiler Brennstoffe aber auch in Zukunft ein wesentlicher Bestandteil der Energieversorgung bleiben [5].

Aus diesem Grund werden diese Systeme kontinuierlich weiterentwickelt, mit dem Ziel der effektiveren Brennstoffausnutzung, Haltbarkeitsverlängerung und insgesamt Kostenreduktion [6].

Vor diesem Hintergrund sind Turbinen eines der meistgenutzten konventionellen Energieumwandlungssysteme, sei es in Form stationärer oder Flugzeugturbinen. Abb. 1.3 zeigt den radialsymmetrischen Aufbau einer herkömmlichen Turbine im Querschnitt. Die Energieumwandlung einer solchen Wärmekraftmaschine erfolgt anhand zweier isobarer und isentroper Zustandsänderungen. Diese sind im idealen Joule-Prozess[1] einer Gasturbine in Abb. 1.4 aufgezeichnet. Vom Ausgangszustand 1 wird das Gas über den Verdichter isentrop auf 2 verdichtet. In der Brennkammer wird

[1]Dieser Prozess wird in der amerikanischen Literatur als Brayton-Prozess bezeichnet[7].

Brenngas hinzugegen und die Mischung gezündet, wodurch es von 2 auf 3 zu einer isobaren Wärmezuführung q_{zu} kommt. Die Gasexpansion verläuft erneut isentrop auf 3 zu 4 und treibt die Turbinenstufen an. Die verrichtete Arbeit deckt den Bedarf des Verdichters und kann für weitere Zwecke verwendet werden. Nach Verlassen der Turbinenstufen kommt es zu einer isobaren Wärmeabgabe q_{ab} von 4 zu 1.

Unter Voraussetzung isentroper Zustrandänderung von 1 auf 2 und 3 auf 4 folgt aus der Isentropengleichung:

$$p \cdot v^{\kappa} = konst. \tag{1.1}$$

und der Zustandsgleichung eines idealen Gases:

$$p \cdot v = R \cdot T \tag{1.2}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \tag{1.3}$$

Hierbei ist R die universelle Gaskonstante und κ das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck c_p und konstantem Volumen c_v

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} \tag{1.4}$$

Der Wirkungsgrad η_{th} des idealen Joule-Prozesses setzt sich damit aus dem Temperatur- oder Druckverhältnis der isentropen Zustandsänderungen zusammen [7]:

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_4}{T_3} = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = 1 - \left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \tag{1.5}$$

Natürlich müssen Abweichungen vom idealen Prozess berücksichtigt werden. Dennoch kann die Prozesseffizienz in der Folge durch Temperatur und höheren Druck vergrößert werden [1, 8, 9].

Durch höhere Temperaturen werden die Maschinenteile allerdings steigenden mechanischen und thermischen Belastungen ausgesetzt, wodurch ihre Lebensdauer verringert wird. In der Folge ist es

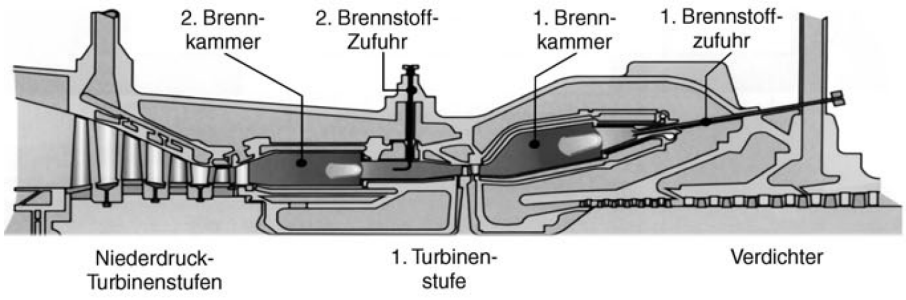


Abb. 1.3 – Querschnitt und Aufbau eines Turbinentriebwerks [1].

notwendig entweder durch veränderte Materialien oder Schutzmechanismen die Systembelastbarkeit zu erhöhen. Eine Schutzmöglichkeit konstruktiver Art ist zum Beispiel die Kühlung der Turbinenschaufeln, welche als drehende Teile besonders anfällig sind. Hierbei wird ein sekundärer Luftstrom durch Bohrungen in der Schaufel geleitet, wodurch sie einseitig gekühlt werden. Neben der Innenkühlung ist es darüber hinaus möglich, den Luftstrom über die Oberfläche der Schaufel zu leiten. Durch die Orientierung dieses Kühlstroms wird auf diese Weise der direkte Kontakt zwischen dem heißen Gasstrom und der Schaufeloberfläche vermindert [10].

Eine weitere Möglichkeiten stellen Wärmedämmschichten (engl. Thermal Barrier Coating, TBC) dar. Bei diesen handelt es sich um keramische Schutzschichten, welche die Maschinenteile, zukünftig Substrate, aufgrund des höheren Wärmewiderstandskoeffizienten schützt. Die TBCs sind überlicherweise gastransparent. In der Folge kommt es zu Interaktion zwischen dem Substrat und dem Heißgas, was bei den Einsatztemperaturen schädliche Korrosion zur Folge hat. Aus diesem Grund wird eine sogenannten Haftvermittlerschicht (engl.: Bond-Coat, BC) zwischen dem Substrat und der TBC eingesetzt. Bei dieser handelt es sich um eine Co- oder Ni-Basislegierung, welche die Haftung zur TBC verbessert und aufgrund seiner Eigenschaften das darunter liegende Substrat vor Reaktionen wie Oxidation schützt. Oxidation kann allerdings nicht vollständig verhindert werden. Daher wird Haftvermittlerschichten Al hinzugegeben, wodurch die Bildung einer α-Al_2O_3-Oxidschicht auf der Oberfläche gefördert wird. Über den Verlauf des Betriebes wird durch Wachstum dieser Oxidschicht freies Al im BC abgebaut. Nach Unterschreiten eines Grenzwertes kommt es darauf zur Bildung von Mischoxiden auf Basis der anderen Legierungselemente wie Ni oder Co. Diese wachsen vergleichsweise schnell, was die Spannungsentwicklung in der TBC beschleunigt. Es kommt zu Rissbildung und schließlich Abplatzen. Ohne die TBC sind die Substrate darauf ungeschützt der Umgebung ausgeliefert und versagen innerhalb kürzester Zeit.

Zur Effizienzsteigerung der Wärmekraftprozesse müssen daher die TBC-Systeme in Form der TBC und des BC verbessert werden.

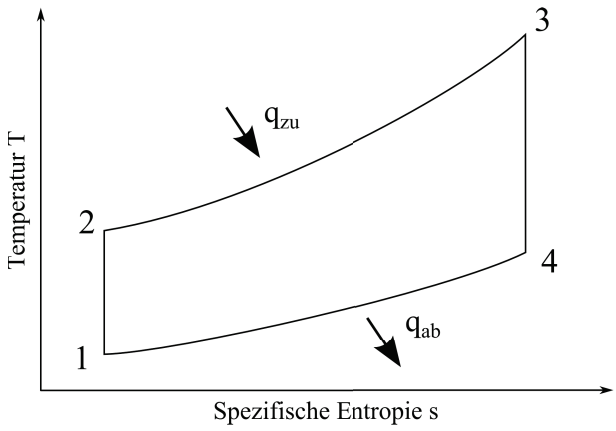


Abb. 1.4 – Idealer Joule-Prozess im T,s-Disgramm nach [7].

Eine Möglichkeit stellt hierbei die Einführung von Oxiddispersionen (OD) dar. Bei diesen handelt es sich um feine nanoskalige Oxidpartikel, welche in die metallische Matrix eingebettet werden. In der Vergangenheit zeichneten sich solche oxiddispersionsverstärkten (engl. Oxide Dispersion Strengthened, ODS) Legierungen durch verbessertes Kriechverhalten und langsameres Wachstum der Oxidschicht aus [11].

In dieser Arbeit wurde daher eine neue Co-basierte ODS Haftvermittlerschicht entwickelt. Als Oxiddispersionen wurden jeweils 2 wt.% Al_2O_3, Y_2O_3 und eine Mischung aus je 1 wt.% HfO_2 und Y_2O_3 eingesetzt. Die vorliegenden Kapitel beschreiben den optimierten Herstellungsprozess von der Einbettung der Oxiddispersionen über mechanisches Legieren unter Verwendung des Mahlhilfsmittels Stearinsäure (Kapitel 2) bis zur Applikation über thermisches Spritzen in Form von Hochgeschwindigkeitsflammspritzen und Vakuumplasmaspritzen (Kapitel 3). Darüber hinaus wurde in einer Reihe von Versuchen das Oxidationsverhalten unter zyklischer und isothermer Wärmeeinwirkung in Kapitel 4 betrachtet.

Die Ergebnisse belegten, dass die Herstellung der ODS Legierung über mechanisches Legieren unter Einsatz des Mahlhilfsmittels möglich ist und ein spritzfähiges Pulver produziert werden kann. Die Applikation über die genannten Spritzprozesse verlief ebenfalls erfolgreich und ergab Schichten mit geringer Porosität und erhöhter Rauheit. Die Tests der hergestellten ODS Schichtsysteme zeigten darüber hinaus eine starke Verbesserungen gegenüber Vergleichsproben ohne Dispersionen und solchen aus anderen Arbeiten. Das Wachstum der Oxidschicht wurde durch die Dispersionen verlangsamt und gleichmäßiger. Darüber hinaus verhinderten die Al_2O_3-Dispersionen Überdotieren durch reaktive Elemente in den Haftvermittlerschichten.

1.2 Wärmedämmschichten - Entwicklung und Status

1.2.1 Substrate

Ursprünglich wurden Turbinenschaufeln und andere Substrate ohne Beschichtungen ausgestattet, was die möglichen Betriebstemperaturen allerdings gravierend einschränkte. Die ersten Lösungen zur Temperaturerhöhung beschränkten sich auf die Weiterentwicklung der Substrate. Da einfache Stahl- und Titan-Legierungen bei Temperaturen über 540 °C keine ausreichende Festigkeit aufweisen und zunehmend korrodieren, wurden stattdessen Superlegierungen auf Ni, Ni-Fe und Co-Basis eingesetzt [12]. Insbesondere Ni-Basis Legierungen wie IN738 zeichnen sich durch ihre Festigkeit und Resistenz gegen oxidierende und korrodierende Umgebungen selbst bei erhöhten Temperaturen um 1050 °C aus. Durch gerichtete Erstarrung konnte die Kriechfestigkeit weiter verbessert werden und durch die Erschließung von Einkristallen Korngrenzen als Schadensakkumulationszentren umgangen werden. Hierdurch war eine weitere Verbesserung der Festigkeit möglich. Abb. 1.5 zeigt Turbinenschaufeln aus polykristalinen Legierungen, solchen mit gerichteter Erstarrung und Einkristallsuperlegierungen, wie sie in den unterschiedlichen Stufen von Turbineneingesetzt werden [13].

Obwohl diese Modifikationen gravierend dabei halfen die Substrate gegen Ermüdung und Kriechen zu stärken, waren sie doch alleine nicht ausreichend, da weiterhin Oxidation und Korrosion auftraten [14].

1.2.2 Wärmedämmschichtsysteme - TBC-Systeme

Aus diesem Grund ging man parallel dazu über, Beschichtungen auf den Substraten aufzutragen und so einen Mehrschichtenverbund zu erstellen. Die Aufgabe der aufgetragenen Schicht sollte es sein, den Oxidations-, Korrosionsschutz und die Lebensdauer bei höheren Temperaturen zu verbessern.

Das Funktionsprinzip einer Wärmedämmschicht ist in Abb. 1.6 dargestellt.

Der Wärmestrom durch die Substratwand kann durch folgenden Zusammengang beschrieben werden [15]:

$$\dot{Q} = \alpha \cdot A \cdot (T_{M1} - T_{O,max}) = \frac{\lambda \cdot A \cdot \Delta T_O}{d_M} = \alpha \cdot A \cdot (T_{O,min} - T_{S1}) \tag{1.6}$$

Hierbei ist Q die Wärmemenge, $\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}$ der Wärmestrom, A die Wandfläche, α der Wärmeübergangskoeffizient, λ die Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffs und d_M die Wanddicke.

Der Wärmestrom setzt sich demnach aus dem konvektiven Übergang an den Grenzflächen des Festkörpers $\alpha \cdot A \cdot \Delta T_k$, sowie dem Wärmefluss durch den Körper $\frac{\lambda \cdot A \cdot \Delta T_M}{s}$ zusammen. Ohne eine Deckschicht (Abb. 1.6 (A)) dringt der ungehinderte Wärmestrom durch das Substrat hindurch. Sobald eine Deckschicht mit der Dicke d_S aufgetragen wird, erhöht sich der Gesamtwärmewiderstand λ als Summe der Einzelwiderstände des Schichtsystems λ_i, wodurch die Temperaturdifferenz ΔT zwischen heißer Umgebung und gekühltem Substrat vergrößert wird [16]. In der Folge verringert sich wie in Abb. 1.6 (B) die Substrattemperatur bei gleich bleibender Umgebungstemperatur oder aber die Heißgastemperatur kann bei gleich bleibender Substrattemperatur (Abb. 1.6 (C)) erhöht werden. Die Auswirkungen der konvektiven Wärmeübertragung aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit und die damit einhergehende Temperaturdifferenzen ΔT_K werden nicht weiter betrachtet, da sie nicht Gegenstand dieser Arbeit sind [15]. Aluminid-Beschichtungen zur Verbesserung der

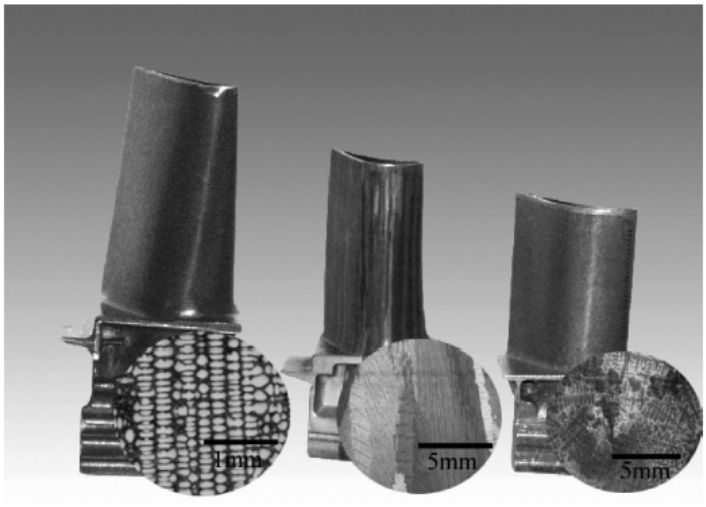


Abb. 1.5 – Turbinenschaufeln mit unterschiedlichen Kristallkonfigurationen; Einkristall Links, gerichtet erstarrt Mitte, polykristallin Rechts [13].

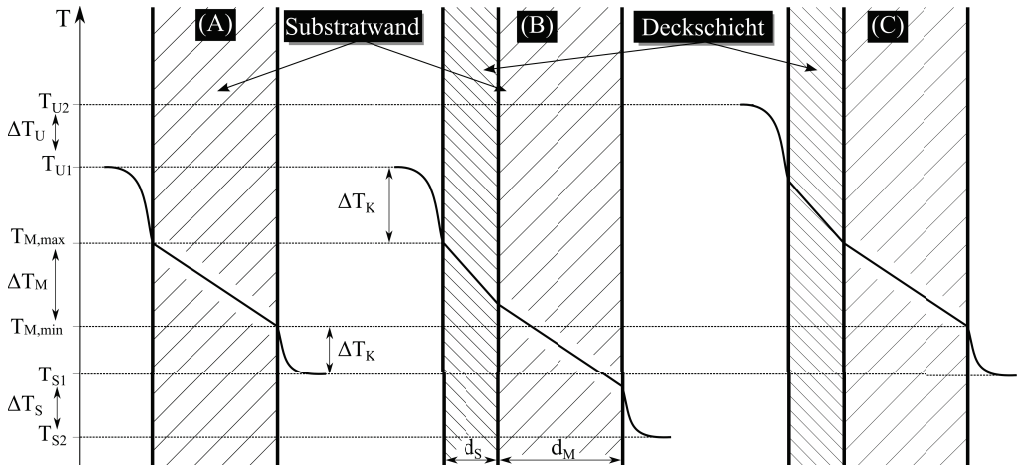


Abb. 1.6 – Wärmestrom durch eine ebene Wand mit gekühlter Seite links (A) ohne und (B) und (C) mit Deckschicht. In (B) verringert die Deckschicht die Temperatur auf der gekühlten Seite oder (C) erlaubt auf der heißen Seite rechts höhere Temperaturen [15].

Substrathaltbarkeit eingesetzt [14, 17].

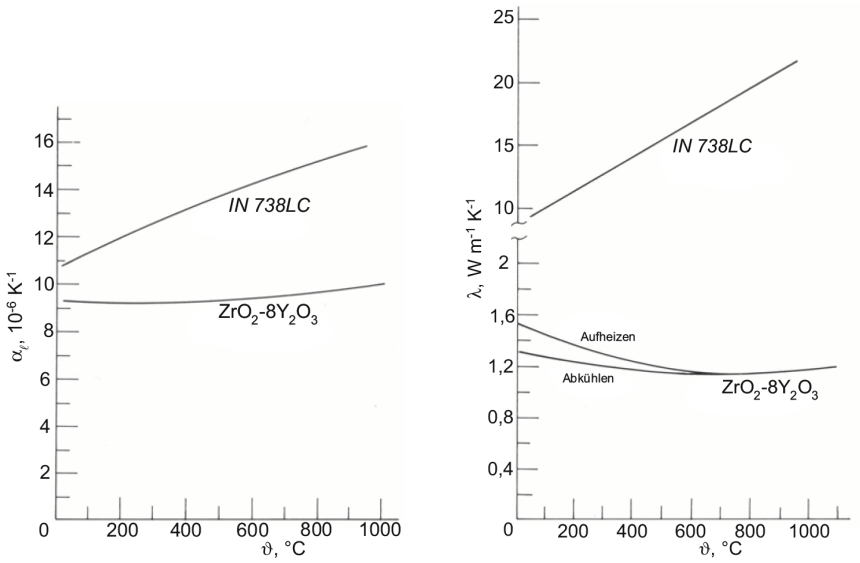
Keramische Wärmedämmschichten - TBC

Später ging man dazu über, keramische TBCs aufzutragen, obwohl sich ihr thermomechanisches Verhalten stark von jenem der metallischen Substrate unterscheidet (Abb. 1.7).

Dagegen wogen die Vorteile, wie eine stark verringerte Substrattemperatur, die Möglichkeit gezielt die thermischen Transienten zu steuern und längere Lebensdauer, reduzierter Kühlungsbedarf (der Turbinenschaufeln) und / oder höhere Gastemperaturen jedoch schwerer. Daraus ergibt sich die angestrebte verbesserte Effizienz, verlängerte Lebensdauer und, nicht zuletzt wegen vereinfachter Konstruktionen und, in einigen Fällen, Substitution weniger teurer metallischer Substrate, Kostenreduktion [18].

Zirkonoxid Dabei stellte sich wegen seiner Eigenschaften recht bald Zirkonoxid als interessantes Material für TBCs heraus. Zu diesen gehören:

1. Eine der niedrigsten Wärmeleitfähigkeiten aller Keramiken.
2. Ein relativ hoher thermischer Ausdehnungskoeffizient, ($\approx 11 \cdot 10^{-6}\ ^\circ C^{-1}$).
3. Eine verhältnismäßig geringe Dichte ($\approx 6,4 \frac{Mg}{m^{-3}}$).
4. Hohe Härte ($\approx 14 GPa$).
5. Beständigkeit gegen Umgebungs- und Heißkorrosion.
6. Ein relativ hoher Schmelzpunkt ($\approx 2700\ ^\circ C$) [15, 19, 20].



(a) Wärmeausdehnung (b) Wärmeleitfähigkeit

Abb. 1.7 – Vergleich der Wärmeausdehnung und -Leitfähigkeit von plasmagespritztem $ZrO_2 - 8Y_2O_3$ (YSZ) und IN738 [15].

Im Anwendungsbereich über 1100 $°C$ zeigt reines ZrO_2 allerdings eine martensitische Transformation von einer tetragonalen zu einer monoklinen Struktur, die mit einem Volumensprung einhergeht:

$$\text{monoklin(M)} \xleftarrow[\substack{\text{martensitisch}\\ \approx 950°C\\ \Delta V \approx 3...9\%}]{\approx 1170°C} \text{tetragonal(T)} \xleftrightarrow{2370°C} \text{kubisch(F)} \xleftrightarrow{2680°C} \text{flüssig}$$

Aus diesem Grund wird 6 bis 8 wt.% Y_2O_3 als stabilisierender Zusatz hinzugegeben. Beim Abschrecken des damit teilstabilisierten ZrO_2, wie es beim Plasmaspritzen üblicherweise vorkommt, bildet sich eine metastabile tetragonale T'-Phase mit häufig kleinen Anteilen der kubischen und monoklinen Phasen (Abb. 1.8) [15].

Da hierdurch die sprunghafte Volumenänderung verhindert werden kann und das Material sehr zäh ist, wird Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) weitläufig für TBCs eingesetzt. Reguläre Dicken auf Turbinenschaufeln betragen 150 bis 500 μm [21, 22].

Haftvermittlerschichten - BC

Vor dem Auftragen der wärmedämmenden TBC wird typischerweise ein BC auf dem Substrat aufgebracht. In Turbinentriebwerken kommen hierfür MCrAlY-Legierungen zum Einsatz, in welchen M für Fe, Ni oder Co steht [21, 23]. Diese sollen die Haftung der keramischen TBC verbessern, da sie durch die erhöhte Rauheit eine stärkere Verklammerung ermöglichen. Zusätzlich besitzen MCrAlY-Schichten gute Hochtemperatur- und Korrosionsbeständigkeit, was sie zu einem effektiven Oxidationsschutz für das Substrat macht. Aufgrund der schnellen Diffusion in Zirkonoxid und der

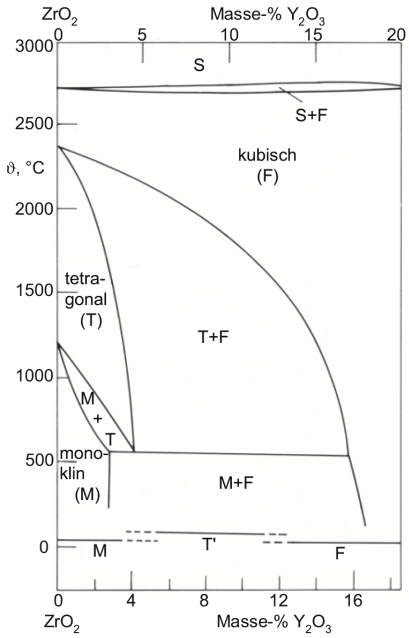


Abb. 1.8 – Phasendiagramm von ZrO_2 mit Y_2O_3[15]

aufgrund der höheren Elastizität angestrebten Porosität der keramischen Deckschicht ist YSZ für Sauerstoff transparent [15, 17, 19, 24, 25]. Über die Wahl des Basiswerkstoffes und den weiteren Elementgehalt können die Eigenschaften gezielt den Anforderungen angepasst werden. Insbesondere eine Kombination aus hohen Ni- und Co-Anteilen bieten verbesserte Hochtemperaturbeständigkeit mit Oxidations- und Korrionsschutz [26].

MCrAlY-Legierungen können über eine Reihe von Verfahren appliziert werden (Vakuumplasmaspritzen [23, 24, 27, 28], Atmosphärisches Plasmaspritzen, Niederdruckplasmaspritzen - LPPS, Axiales Plasmaspritzen - AxPS [23], HVOF [23, 24], Elektronenstrahlverdampen - EB-PVD [23, 28].

Typische Dicken für BC liegen im Bereich zwischen 100 bis 200 μm [21, 24, 28].

Durch die oben genannten Entwicklungen war es möglich die Einsatztemperatur von Wärmekraftmaschinen zu erhöhen mit weiteren Verbesserungen in Aussicht (Abb. 1.9).

1.2.3 Phasen in der Haftvermittlerschicht

In dieser Arbeit wird für die BCs eine CoNiCrAlY-Legierung verwendet, in der im Schichtzustand hauptsächlich zwei Phasen vorliegen. Zum Einen die **γ-Phase**. Diese besitzt eine kubisch flächenzentrierte Struktur, welche sich überwiegend aus Ni, Cr und Co mit geringen Al-Anteilen zusammensetzt. Zum Anderen die β-Phase, welche kubisch Raumzentriert ist und mit nahezu 40 wt.% einen sehr viel höheren Anteil von Al besitzt.

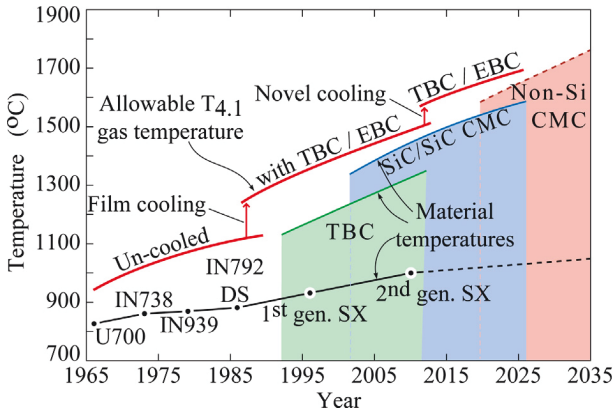


Abb. 1.9 – Entwicklungen von Turbinenmaterialien, Kühl- und Beschichungssystemen und ihre Auswirkungen auf die Einlasstemperatur über der Zeit [29].

Beide Phasen können verhältnismäßig leicht in lasermikroskopischen Aufnahmen und mit etwas mehr Aufwand in REM Bildern unterschieden werden. Abb. 1.10 zeigt eine Lasermikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer BC Probe mit eingezeichneter hellerer γ- und dunklerer β-Phase.

1.2.4 Oxidschicht - TGO

Während des Betriebes bei erhöhten Temperaturen bildet sich auf der Oberfläche der Haftvermittlerschicht eine Oxidschicht, genannt das Thermally Grown Oxide (TGO), heraus. Ihr Wachstum induziert Spannungein in der TBC und ist einer der Hauptgründe für das Versagen des gesamten TBC-Systems [19, 30, 31]. Steigen die Spannungen zu stark, kommt es zu Rissbildung und Spallation des TBC [27]. Das Wachstum der TGO geschieht durch die Diffusion von Legierungselementen zur BC-Gas-Grenzschicht, wo es zur Reaktion mit Sauerstoff kommt und die jeweiligen Oxide entstehen. Deren Wachstum kann häufig über das parabolische Oxidationsgesetz beschrieben werden [32]:

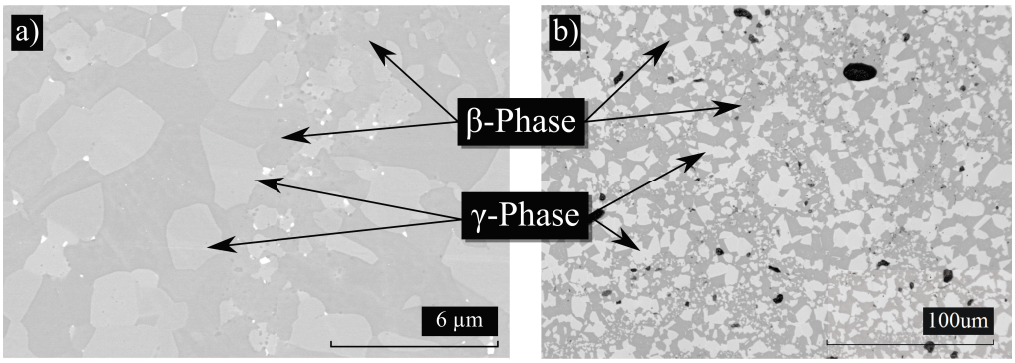


Abb. 1.10 – γ- und β-Phase in (a) REM- und (b) lasermikroskopischer Aufnahme des Querschliffs einer CoNiCrAlY-Legierung.

$$x^2 = k_p \cdot t \tag{1.7}$$

Wobei die parabolische Ratenkonstante k_p sowohl durch die Art der Elementdiffusion als auch weitere Legierungsanteile beeinflusst wird. Ni und Co-reiche Oxide besitzen ein vergleichsweise schnelles Wachstum. Darüber hinaus wachsen sie durch Kationentransport der Elemente durch die jeweiligen Oxide nach außen, was zu stärkerer Verformung der TBC führt. Al_2O_3 auf der anderen Seite wächst vergleichsweise bedeutend langsamer. Zusätzlich ist der Elementtransport der anderen Legierungselemente in Al_2O_3 und über die Korngrenzen deutlich verlangsamt. Aus diesem Grund wechselt der wachstumskontrollierende Effekt von Kationen zu überwiegendem Anionen-Transport durch die Oxidschicht in die TGO-BC-Grenzschicht [33, 34]. Das resultierende innengerichtete Wachstum verbessert die Haftung zwischen TGO und BC und führt zu stark verringerter Spannungsbildung in der Grenzfläche der TBC. Abb. 1.11 zeigt den Querschliff einer oxidierten Probe mit ausgeprägter TGO aus α-Al_2O_3 und Mischoxiden.

Eine Al_2O_3-Oxidschicht wird aufgrund seiner thermischen Stabilität und des langsamen Wachstums in TBC-Systemen bevorzugt und MCrAlY Legierungen 8 bis 15 wt.% Al zugegeben, welches im BC überwiegend innerhalb der β-Phase gespeichert wird [19, 21, 35–38]. Abb. 1.12 zeigt ein TBC-System mit keramischer YSZ TBC, einem CoNiCrAlY BC und einer Ni-basierten Superlegierung als Substrat.

In der Literatur teilt man das Wachstum der TGO in drei Phasen ein. 1) **Die Übergangs-Phase** oder die sogenannte Transient Stage. In dieser Phase bilden sich Oxide aller im BC vorhandener Elemente. Anschließend kommt es zu 2) **der stabilen Phase**. In dieser bildet sich eine kontinuierliche α-Al_2O_3-Schicht heraus, da Al_2O_3 gegenüber den anderen Mischoxiden energetisch günstiger ist. Sauerstofftranport durch die TGO, wo sie mit Al aus dem BC reagiert, löst in dieser Phase hauptsächlich den Transport von Legierungselementen aus der Haftvermittlerschicht ab und wird damit zum wachstumskontrollierenden Prozess. Durch den Al-Transport kommt es zum Abbau der β-Phase und der Entstehung einer β-Verarmungszone unter dem BC. Sobald diese Verarmungszone zu weit gewachsen ist , kommt es erneut zur Bildung von Mischoxiden und der 3) **Verfalls-Phase**.

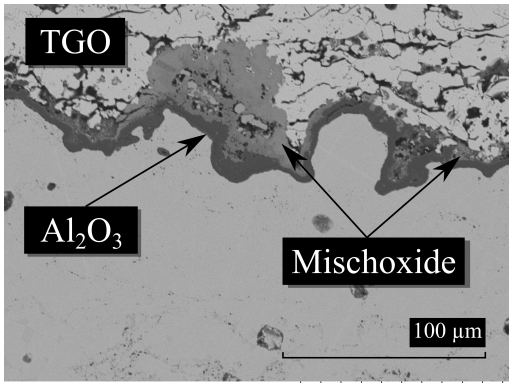
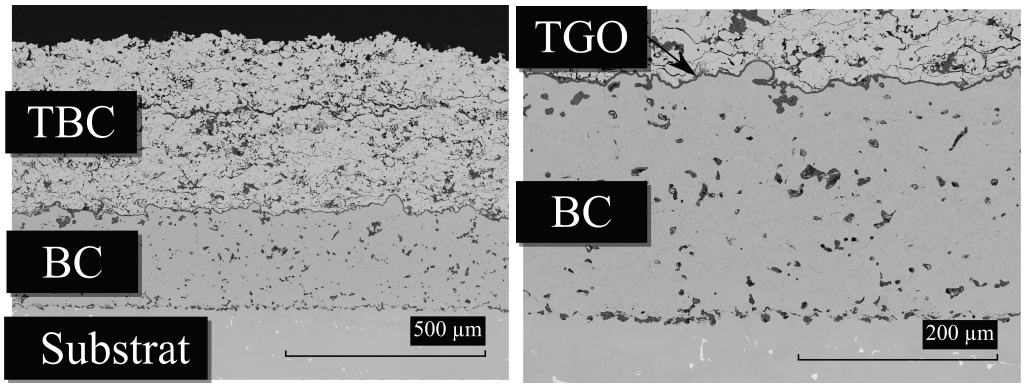


Abb. 1.11 – Wachstum von Al_2O_3 und Mischoxiden auf einer CoNiCrAlY-Schicht.



(a) (b)

Abb. 1.12 – REM-Aufnahmen eines Querschliffs eines TBC-Systems aus YSZ TBC über einem CoNiCrAlY-BC mit ausgeprägter α-Al_2O_3-TGO und einer Ni-basierten Superlegierung als Substrat in unterschiedlichen Vergrößerungen.

In dieser wachsen hauptsächlich Mischoxide, was zu einem sprunghaften Anstieg des Oxidwachstums führt. Die resultierende Spannung führt in der Regel zu Rissbildung und Spallation. Hierdurch wird die Temperatur auf dem BC erhöht, was das Oxidwachstum zusätzlich beschleunigt und zum Totalversagen des TBC-Systems führt. In der Literatur wird dieser Ablauf als Chemical Failure oder chemischer Fehler bezeichnet [21, 27, 34, 39–42].

Aus diesem Grund wurde erhebliche Forschung zur Verbesserung der Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeit durchgeführt und um die Beständigkeit des BC und der TGO zu verbessern wie etwa durch Pre-Aluminisieren, Pre-Oxidation, CVD-Al2O3, Zugabe geringer Legierungselemente wie Re, Si, Ti, Y und Laserumschmelzverfahren [43].Aus diesem Grund wurde erhebliche Forschung zur Verbesserung der Hochtemperaturbeständigkeit des BCs durchgeführt, wie etwa durch Pre-Aluminisieren, Pre-Oxidation, CVD-Al_2O_3, Zugabe geringer Legierungselemente wie Re, Si, Ti, Y und Laserumschmelzverfahren [43].

Abb. 1.13 zeigt die Entwicklung von der Schichtdegradation über den Verlauf der TBC-Lebensdauer mit der Übergangs-, Stabilen und Verfalls-Phase.

Interdiffusion

Neben der Diffusion zur BC-Oberfläche existiert noch eine weitere Reaktionszone in der Grenzschicht, zwischen BC und Substrat. Durch Diffusion von Legierungselementen aus dem BC in das Substrat wird die Bindung des BC zum Substrat verbessert. Daneben wird auf diese Weise allerdings der Al-Gehalt des BC verringert und es bildet sich eine weitere β-Verarmungszone heraus. Folglich wird hierdurch der Abbau verfügbaren Aluminiums im BC beschleunigt.Die Entstehung neuer Phasen im Substrat verringert darüber hinaus die mechanischen Eigenschaften des Substrates. Aus diesem Grund werden mehrere Methoden entwickelt, um Interdiffusion dieser Art zu vermeiden. Eine vorgeschlagene Möglichkeit ist ein BC, welcher im thermodynamischen Equilibrium zum Substrat steht, sogenannte EQ Coatings [44]. Eine andere Herangehensweise ist die Applikation einer

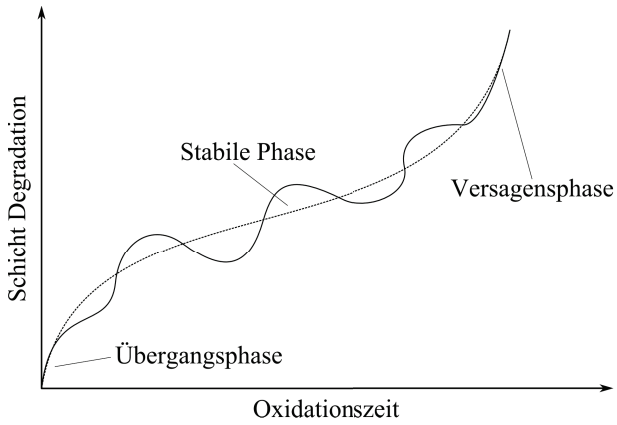


Abb. 1.13 – Degradation des BC über den Verlauf der Oxidation mit den Wachstumsphasen der TGO über die Übergangsphase, die stabile Phase und schließlich das Versagen auf Basis von [42].

α-Al_2O_3-Schicht zwischen BC und Substrat, welcher die Diffusion hemmt [45].

1.3 Reaktive Elemente Effekt

In den 1930er Jahren wurde erstmals der positive Einfluss bestimmter Legierungsbestandteile auf das Hochtemperaturverhalten der Legierungen beobachtet. Es stellte sich heraus, dass geringe Anteile von bis zu 0,5 wt.% bestimmter Elemente, wie Y, Ce oder Hf, die Korrosionsbeständigkeit der Legierung und die Haftung der TGO verbessern. Der zunächst als "Rare Earth" Effect bezeichnete Einfluss wurde später von John Stringer zur besseren Beschreibung in den Reactive Element Effect umbenannt [46–48].

Die über die Jahre hinweg beschriebenen Einflüsse der reaktiven Elemente (RE) können folgendermaßen zusammengefasst werden:

1. Verbesserte Adhäsion der TGO und Resistenz gegen Spallation.
2. Änderung des Wachstumsmechanismus von Kationen-Transport aus der Legierung zu einem entweder vollständigen oder hauptsächlichen Anionen-Transport zur Legierung.
3. Selektive Oxidation von Cr_2O_3 im Fall Cromia formender Legierungen (Cr_2O_3-Former) und Al_2O_3 im Fall Alumina formender Legierungen (Al_2O_3-Former).
4. Verlangsamtes Wachstum der Oxidschicht [39, 40, 46, 47, 49].

Wie bereits in Punkt 3. angedeutet, unterscheidet sich der Effekt zwischen Cr_2O_3 und Al_2O_3 formenden Legierungen. In Cr_2O_3-Formern wechselt der Transport nahezu vollkommen von nach außen gerichteter Cr-Diffusion auf nach innen gerichtete O-Diffusion [50, 51]. Al_2O_3 Schichten neigen von vornherein zu einem gleichzeitigen Transport von O durch die Oxidschicht und Al aus ihr heraus. Durch Hinzugabe von RE wird das Verhältnis der Diffusion mehr zum O-Transport verschoben [51–53]. Die Auswirkungen der RE auf das Wachstum der TGO unterscheiden sich von Element zu Element. Y reduziert k_p etwa um das 2- bis 4-fache, Hf dagegen um das 10-fache. Diese Entwicklung kann nicht allein auf eine Reduktion der Al-Diffusion zurückgeführt werden, sondern muss auch die Diffusion von O durch die TGO beinhalten [54–58]. Ein Teilaspekt der verlangsamten Oxidation scheint der beschleunigte Übergang zur stabilen TGO-Phase zu sein [40]. Zu Beginn fördern RE die Entwicklung kleinerer Körner, mit mehr Korngrenzen, welche das initiale Wachstum der Al_2O_3-TGO beschleunigen. Darauf folgt die Herausbildung größerer kolumnarer Körner, welche die stabile Phase einleiten [59, 60]. Oberhalb eines Grenzwertes des RE-Gehalts zeigen sich allerdings negative Effekte der RE. In größeren Mengen bilden sich Verbindungen wie Y-Al-Oxide (Yttrium-Aluminium-Granat, $Y_3Al_5O_{12}$; YAG; oder Yttrium-Aluminium-Perovskit, $YAlO_3$, YAP) heraus, welche als schnelle Diffusionswege für Sauerstoff wirken. Sie besitzen eine längliche fingerartige Struktur, welche in den BC hineinwächst. Durch die beschleunigte O-Diffusion bildet sich um sie herum Al_2O_3, was auf der einen Seite die Bindung zur TGO verbessert, allerdings auf der anderen Seite zu einem lokal beschleunigtem Verbrauch von Al und damit Wechsel zu Mischoxidbildung mit folgendem TGO-Versagen führt (Abb. 1.14) [28, 61, 62].

In der Folge wurden Experimente durchgeführt, um den idealen Gehalt unterschiedlicher RE zu bestimmen [59, 63–65]. Diesbezüglich spielt auch die Diffusivität der RE eine große Rolle. Bei den

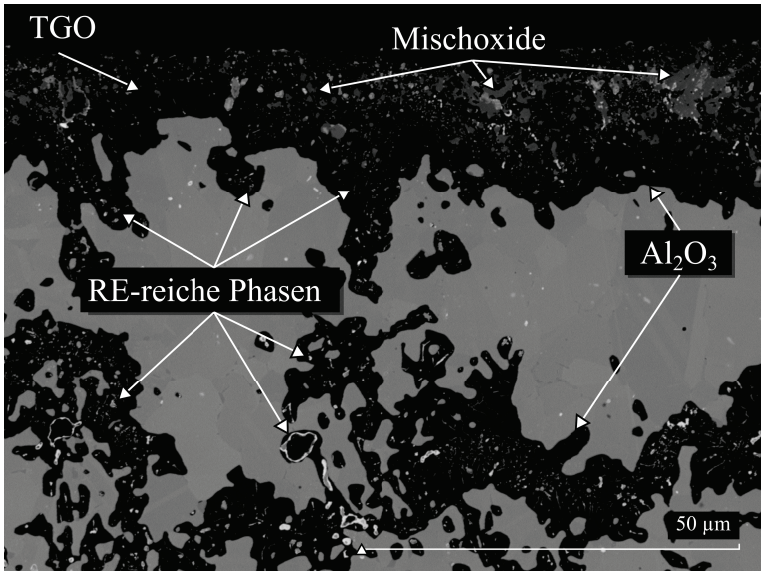


Abb. 1.14 – Ausgeprägte Al_2O_3-TGO mit Y-Al-Oxiden, welche in die Schicht hineinwachsen und als Diffusionswege dienen.

Einsatztemperaturen besitzen diese eine vergleichsweise hohe Mobilität, was dazu führt, dass sie lange vor dem totalen Abbau der β-Phase aus dem BC zur Oberfläche diffundieren. In der Folge muss bei Betrachtung des RE-Reservoirs auch die Schichtdicke mitberücksichtigt werden, um Overdoping zu vermeiden [62, 66, 67]. Nichtsdestotrotz werden MCrAlY-Legierungen für den Spritzprozess häufig höhere RE-Konzentrationen zugegeben, da es während der Applikation zu Oxidation kommen kann (genauer beschrieben in Kapitel 3 dieser Arbeit, Seite 60) [68]. Die Entstehung solcher Oxide vor Betrieb der Schicht verringert den Anteil der RE, kann aber dennoch aufgrund des im Folgenden beschriebenen Effekts gewollt sein.

1.3.1 Oxiddispersionsverstärkte (ODS) Legierungen

Es wurde festgestellt, dass die Oxide der RE in Form nanoskaliger homogen verteilter Dispersionen ebenfalls positive Auswirkungen auf Legierungen haben. Zum Einen in Form der oben genannten Effekte des langsameren TGO-Wachstums, der besseren Haftung, der Änderung des Wachstumsmechanismus und der selektiven Oxidation der angestrebten Oxidbilder Cr oder Al in, wie manche argumentieren, stärkerer Form als durch Zugabe reiner RE [11, 36, 40, 43, 69–76]. Zum Anderen kommen zusätzlich die Effekte der Hartphase hinzu. Dies betrifft vor allen Dingen die mechanischen Eigenschaften, z.B. größere Resistenz gegen Kriechen bei erhöhter Temperatur [15]. In der Literatur werden Legierungen mit solchen fein verteilten Oxiddispersionen als oxiddispersionsverstärkt oder kurz ODS bezeichnet. Die Mechanismen, durch die Oxiddispersionen die Legierungseigenschaften verändern, ist noch nicht vollständig bekannt. In den ersten Jahren nach Beobachtung des Effekts wurde vorgeschlagen, dass die Dispersionen als Keimbildungszentren fungieren und damit die Bil-

dung der stabilen TGO beschleunigen [74]. Neuere Beobachtungen legen eine Interaktion zwischen den Oxidpartikeln und Legierungselementen nahe, welche das Diffusionsverhalten der Legierungen beeinflusst. Dies geschieht durch die Korngröße innerhalb der Legierungen, welche durch die Einbettung der Hartphasen verringert wird. Zugleich verlangsamen manche Dispersionen wie Al_2O_3-Partikel die Diffusion von Legierungselementen wie Ni oder Cr. Dies führt zu selektiver Oxidation von Al oder RE, während der Übergangsphase [15, 43, 77]. Ein weiterer Vorteil von Oxiddispersionen gegenüber RE ist ihre Unabhängigkeit von der Schichtdicke, allerdings könnten auch hier zu hohe Konzentrationen der Oxiddispersionen das Oxidationsverhalten negativ beeinflussen [78]. Auf der anderen Seite ist die Herstellung von ODS Legierungen mit Schwierigkeiten verbunden. Insbesondere da es notwendig ist, eine homogene Verteilung der Oxiddispersionen in den Schichten zu gewährleisten. Crone et al. zeigte, dass bei inhomogener Verteilung etwa durch Partikel ohne Oxiddispersionen lokal über solchen Partikeln das Wachstum der Oxidschicht ohne den Einfluss von RE erfolgt. In der Folge zeigte die TGO größere Dickenunterschiede und einen beschleunigten Übergang zu zerstörerischem Mischoxidwachstum [79]. Folglich ist es wichtig, die ODS Pulver sowie die Schichten mit einer homogenen Verteilung der Oxiddispersionen herzustellen.

1.4 Analysemethoden zur Probencharakterisierung

In dieser Arbeit wurden die Herstellungsmaterialien in Pulverform, TBC-Systeme sowie freistehende BCs untersucht. Der Großteil der Probenuntersuchungen fand an Querschliffen in Harz eingebetteter Proben statt. Durch Sägen, Schleifen mit SiC-Schleifpapier (Cloeren Technology GmbH, Wegberg, Deutschland) unterschiedlicher Körnung und Polieren auf perforierten Fasertüchern mit Suspensionen (Diamantsuspension: 3 und 1 μm; Silica-Suspension: 50nm) wurden definierte Oberflächen geschaffen, die anschließend über Rasterelektronen- und Laser-Mikroskopie betrachtet wurden.

1.4.1 Rasterelektronenmikroskopie - REM

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) handelt es sich um eine Analysemethode, bei der durch Einsatz eines Elektronenstrahls (engl. primary electron beam daher häufig PE) das Signal rückgestreuter und sekundärer Elektronen verarbeitet wird, um ein Bild zu erzeugen. Dieses ist in seiner Vergrößerung lichtmikroskopischen Methoden weit überlegen [80].

Die Interaktion des Elektronenstrahls mit dem Probenmaterial ist von dem molekularen und atomaren Aufbau abhängig. Die Anzahl der rückgestreuten Elektronen hängt von der Ordnungszahl der Atome ab. Solche mit hoher Ordnungszahl streuen mehr Elektronen als Atome mit geringerer. Die Intensität wird bei der Auswertung erfasst und tritt im produzierten Bild als Materialkontrast auf. Darüber beeinflusst die Orientierung der Kristalle im Material den detektierten Kontrast. In der Literatur wird dieser Effekt als Kristallorientierungskontrast bezeichnet und kann bei der Bildanalyse für Materialkontrast gehalten werden. Um das zu verhindern, werden Proben gekippt, um festzustellen, um welchen Kontrasttyp es sich handelt [81].

Energiedispersive Röntgenspektroskopie - EDX

Ist die zugeführte Energie des auftreffenden Elektronenstrahls groß genug, kommt es zum Ausstoß eines Elektrons aus einem inneren Orbital. Die Elektronenlücke wird durch ein Elektron eines äußeren Orbitals ersetzt, was zur Emission der dabei frei werdenden potentiellen Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung führt. Diese ist für das Material charakteristisch, wodurch die Zusammensetzung in Oberflächennähe bestimmt werden kann. [80, 82]

In dieser Arbeit wurden ein ULTRA 55 FE-Raster-Elektrononenmikroskop (Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany), ein Hitachi Tabletop Mikroskop TM3000 (Hitachi High-Technologies Europe GmbH, Krefeld, Germany) und ein Phenom Desktop-Raster-Elektrononenmikroskop (PhenomWorld, Langen, Germany) verwendet.

1.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie - TEM

Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie muss die Probe bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ausreichend dünn sein, damit die Elektronen das Objekt durchdringen. Die Probendicke hängt vom betrachteten Material und der gewünschten Auflösung ab. Je höher die Ordnungszahl der Atome ist oder größere Auflösungen gewünscht werden, desto dünner muss die Probe sein. Bei ausreichend dünnen Proben führt die Interaktion der Elektronen mit dem Probenmaterial hauptsächlich zu Änderung der Elektronenphase. Die Elektronen werden auf der anderen Seite der Probe von einem Detektor erfasst und ein Bild erzeugt [83].

Die TEM-Untersuchung wurde für Pulverproben eingesetzt und am Oak Ridge National Laboratory (Oak Ridge, TN, USA) durchgeführt. Als Mikroskop wurde ein Rastertransmissionselektronenmikroskop (S/TEM) mit einem abberationskorrigierten JEOL 2200FS ausgerüstet mit einem CEOS Cs-Corrector, Bruker XFlash® 6|30 Siliziumdriftdetektor (SDD), einem FEI Talos F200X mit 4 SDD eingesetzt. Das JEOL 2200FS und FEI Talos F200X arbeiteten bei 200 kV. Über den FEI Talos F200X wurde die Einbettung der Dispersionen in den Partikeln validiert.

1.4.3 Lasermikroskopie

Neben REM wurde insbesondere bei Pulverproben ein konfokales Lasermikroskop (Keyence VK-9700 K, Keyence Deutschland GmbH, Deutschland, Neu Isenburg) verwendet. Vorteil gegenüber REM ist die einfachere Handhabung und schnellere Bildaufnahme. Insbesondere bei der Betrachtung der Partikelmorphologie und -größe stellte sich dieses Verfahren als zufriedenstellend heraus. Daneben zeigen die Bilder einen verhältnismäßig hohen Materialkontrast, der die bildanalyse erleichtert.

1.4.4 Rauheit

Die Rauheit trägt wesentlich zur Haftung der TBC bei, indem sie das mechanische Ineinandergreifen unterstützt. Es wurde gezeigt, dass höhere Rauheit des BC die Langlebigkeit des TBC-Systems verbessert [82]. Die mittlere Rauheit R_a der Proben wurde über einen Weißlicht-Topograph CyberScan

CT350T (cyberTECHNOLOGIES GmbH, Ingolstadt, Germany) bestimmt. Dieses Gerät misst im Mikrometerbereich die Oberflächenbeschaffenheit über Weißlichtinterferometrie.

1.4.5 Laserbeugungsanalyse

Für diese Arbeit wurde ein HORIBA LA-950 System (Retsch Technology GmbH, Haan, Germany) zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen verwendet. Dieses misst die Größe der Partikel, indem sie mit Lasern (650 nm, 5 mW) bestrahlt werden. Das gestreute Licht wird über Multielement-Detektoren gemessen und über die Intensität die Größe bestimmt. Große Partikel streuen Licht mit hoher Intensität, kleine Partikel mit niedriger Intensität [84, 85].

1.4.6 Chemische Analyse

Über die chemische Analyse wurden die Bestandteile der verwendeten Materialien bestimmt. Sie wurde am ZEA-3 der Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt. Verwendet wurden Infrarotspektroskopie über ein LECO CS600 (LECO Corporation; St Joseph, Michigan, USA) zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts und Anteils von organischem Kohlenstoff. Bei diesem Verfahren wird das Probenmaterial mit infrarotem Licht bestrahlt und zum Teil absorbiert. Hierdurch werden Molekülbindungen energetisch angeregt, deren Frequenzen für die Bindungen charakteristisch sind. Durch Frequenzanalyse können daher die Materialien identifiziert werden [86]. Darüber hinaus wurde ein RC-612 Multiphasen Carbon-Determinator (LECO Corporation; St Joseph, Michigan, USA) zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in Proben verwendet. Ferner wurde Atomemissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) zur bestimmt. Bei diesem Verfahren werden die Atome des Probenmaterials über ein induktiv gekoppeltes Plasma angeregt. Darauf fallen sie in den Ursprungsenergiezustand zurück und emittieren eine charakteristische Strahlung. Die Elementanalyse erfolgt durch Detektion und Analyse der Strahlung, während die quantitative Menge der Elemente über die Strahlungsintensität und Vergleich mit einer Vergleichsprobe bestimmt wurde [87]. Für die Atomemissionsspektralanalyse wurden ein Thermo Scientific iCAP6500 und ein iCAP7600 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) verwendet.

1.4.7 Geschwindigkeits- und Temperaturmessung

Die Partikelgeschwindigkeit und -temperatur beim thermischen Spritzen wurde ein DPV 2000 Particle Diagnostics System (Tecnar Automation Ltd., Saint-Bruno-de-Montarville, QC, Canada) gemessen. Die Partikelgeschwindigkeit wird durch zwei Signale eines Partikels bestimmt, welches eine Zweischlitzmaske vor einem optoelektronischen Sensorkopf passiert. Die Temperatur wird über das Verhältnis der abgestrahlten Energie bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen berechnet. Hierbei wird angenommen, dass sich die Partikel wie graue Strahlenkörper verhalten, und damit den gleichen Emissionsgrad bei beiden Wellenlängen besitzen [88].

1.4.8 Photolumineszenz-Spektroskopie - PSLS

In dieser Arbeit wurde die Photolumineszenz-Spektroskopie (PSLS) am Oak Ridge National Laboratory mit einem Dilor XY800 Raman Mikroskop (Horiba Scientific, Edison, NJ) mit einem

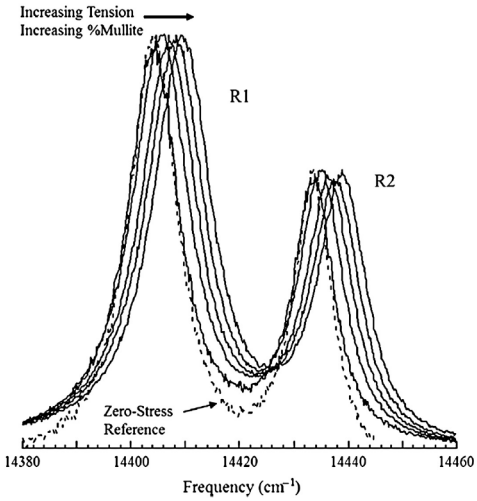


Abb. 1.15 – Beispielergebnis einer PSLS-Messung [90].

angeschlossenen Innova 308c Ar+ Laser (Coherent, Inc., Santa Clara, CA) durchgeführt, der bei 5145 Å mit einer Leistung von 2,5 mW auf der Oberfläche arbeitet. Bei der PSLS wird das Probenmaterial durch Lichtabsorption angeregt und daraufhin das durch Phosphoreszenz oder Fluoreszenz emitierte Licht detektiert. Es gibt Informationen über den elektrischen Zustand des Materials [89]. Es entstehen Spektra wie in Abb. 1.15 mit den beiden sogenannten R-Linien R1 und R2. In diesem Fall von Al_2O_3 mit Cr^{3+}-Verunreinigungen (Saphir).

Wenn die Einheitszelle dieser Verbindung durch Spannungen verformt wird, kommt es zu einer Peakverschiebung. Diese kann über den piezospektroskopischen Koeffizienten Π_{ij} folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\Delta\nu = \Pi_{ij}\sigma^c_{ij} \tag{1.8}$$

Hierbei ist σ^c_{ij} die Spannung im Kristallgitter und Π_{ij} ein Tensor zweiten Ranges folgender Form:

$$\Pi_{ij} = \begin{bmatrix} \Pi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \Pi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \Pi_{33} \end{bmatrix} \tag{1.9}$$

Die drei piezospektroskopischen Koeffizienten von Saphir wurden in [91] bestimmt:

σ^c_{ij} kann durch Verwendung des Richtungskosinus α_{ij} nach folgender Formel um den Bezugsrahmen rotiert werden:

$$\sigma^c_{ij} = \alpha_{il}\alpha_{jl}\alpha_{kl} \tag{1.10}$$

Durch Kombination von Gleichung 1.8 und 1.9 ergibt sich die Peakverschiebung im Kristallgitter

Tab. 1.1 – Werte der piezospektroskopischen Koeffizienten von Saphir nach [91].

	Π_{11}	Π_{22}	Π_{33}	$\Pi_{11}+\Pi_{22}+\Pi_{33}$
R1	2,56	3,50	1,53	7,59
R2	2,65	2,80	2,16	7,61

Alle Werte in cm^{-1}/GPa.

$$\Delta\nu_{R1} = 2,56\sigma_{11} + 3,50\sigma_{22} + 1,53\sigma_{33} \tag{1.11}$$

$$\Delta\nu_{R2} = 2,65\sigma_{11} + 2,80\sigma_{22} + 2,16\sigma_{33} \tag{1.12}$$

Die Einheit von $\Delta\nu$ ist cm^{-1} und von σ GPa. Für polykristallines Al_2O_3 kann der Richtungskosinus α_{ij} von Gleichung 1.10 um alle Richtungen integriert werden, um die isotropen Stress-induzierten Peakverschiebung zu erhalten:

$$\Delta\nu_{R1}^{poly} = 7,59\sigma_h \tag{1.13}$$

$$\Delta\nu_{R2}^{poly} = 7,61\sigma_h \tag{1.14}$$

σ_h ist hierbei die hydrostatische Spannung $\sigma_h = \sigma_{ii}/3$. Zur Messung der Spannung in Al_2O_3 sollte die R2 Linie verwendet werden, da sich der Peak der R1 Linie unter der Einwirkung von Spannung nichtlinear verschiebt [90].

1.4.9 Thermogravimetrische Analyse - TGA

In der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird eine Probe in einem Ofen aufgeheizt und dabei die Massenänderung über der Zeit gemessen. Die Probe ist hierzu an eine Mikrowaage angeschlossen [92, 93]. In dieser Arbeit wurde die TGA am Oak Ridge National Laboratory durchgeführt.

1.4.10 Messung der Partikelhärte über Mikroindentation

Über Mikroindentation an einem Kleinlastprüfer Durimet (Leitz, Wetzlar, Germany) wurde die Vickerhärte der Partikel bestimmt. Hierzu wurden die Partikel in Harz eingebettet und die Querschliffe untersucht. Über ein angeschlossenes Lichtmikroskop wurde die Messposition bestimmt und die Breite des Abdrucks gemessen (Abb. 1.16). Eine Härtemessung bestand aus der Absenkung des diamantförmigen Prüfköpers in die Probe mit einer Last von 98,1 oder 147,1 mN über einen Zeitraum von 30 Sekunden. Es wurden Partikel ausreichender Größe gewählt, um während der Messung Verschiebung im Harz und Randerscheinungen durch Messungen zu nah an den Partikelseiten zu vermeiden [94].

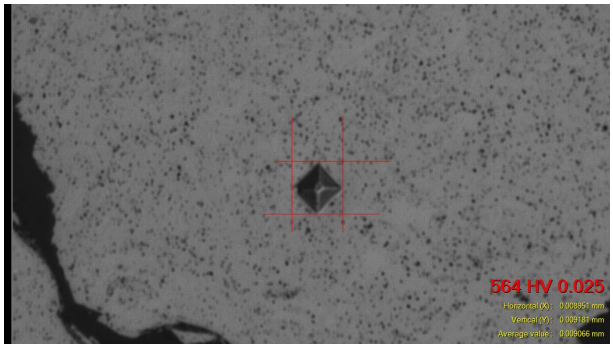


Abb. 1.16 – Lichtmikroskipische Aufnahme des Querschliffs einer Pulverprobe mit dem Abdruck einer Härtemessung durch Mikroindentation und per Bidlanalyse bestimmter Vickers-Härte.

1.4.11 Quantitative Bildanalyse

Die Proben wurden überwiegend bildanalytisch untersucht. Hierzu wurden die Querschliffe der eingebetteten Proben über REM oder Lasermikroskopie betrachtet und die Bilder anschließend über das Programm ImageJ 1.50g (National Insitutes of Health, USA) analysiert. In allen Fällen quantitativer Analyse wurden die Mittelwerte und Standardabweichgungen berechnet.

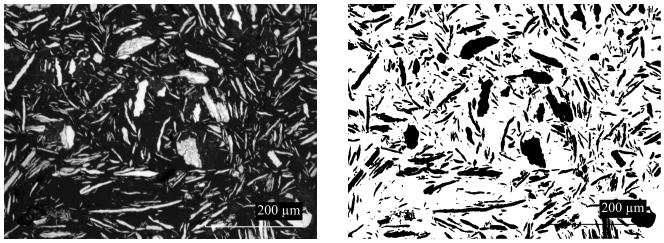
Quantitative Analyse der Partikel

Partikelgrößenverteilung Die Ermittlung der Partikelgrößen erfolgte durch Verwendung eines Filters. Über diesen wurde die Partikelfläche bestimmt (Abb. 1.17) und daraufhin als Kreise betrachtet. D Danach ergab sich der Durchmessers D zu:

$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \tag{1.15}$$

Hierbei ist A die Partikelfläche. Aufgrund der Betrachtung von Querschliffen, wurden Partikel mit $A < 200um^2$ herausgefilter, um bei der Erfassung Verunreinigungen der Querschliffe zu vermeiden. Auf Laser Diffraktions Analyse zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde aufgrund der unterschiedlichen Partikelmorphologie verzichtet, da festgestellt wurde, dass elongierte Partikel fälschlicherweise zu verschobene Ergebnisse in höheren Größenbereichen führen [95]. Abb. 1.18 zeigt die Partikelgrößenverteilungen einer Pulverprobe mit überwiegend elongierter Morphologie (Abb. 1.19) welche über Laser Diffraktions Analyse (Abb. 1.18 links) und Bildanalyse (Abb. 1.18 rechts) bestimmt wurde. In der Laser Diffraktions Analyse sind die elongierten Partikel aufgrund der Orientierung bei der Erfassung als größere und kleinere Partikel registriert worden. Auf der anderen Seite muss bei der Bildanalyse berücksichtigt werden, dass keine kleineren Partikel unterhalb des Grenzwertes erfasst wurden.

Partikelmorphologie Die quantitative Betrachtung der Partikelmorphologie erfolgte über die Rundheit. Hierzu wurde die Circularity C verwendet, welche von ImageJ über die Fläche A und den Partikelumfang U nach der folgenden Formel bestimmt wird:



(a) (b)

Abb. 1.17 – (a) Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffs einer Pulverprobe mit (b) angelegtem Filter zur Bestimmung der Paritkelgrößen und -Rundheit

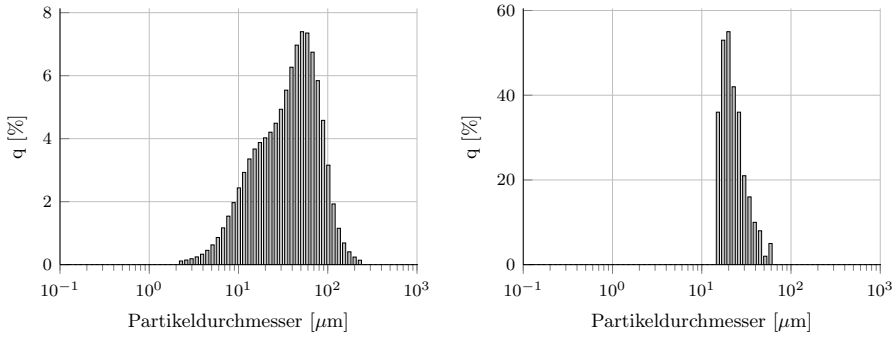


Abb. 1.18 – Partikelgrößenverteilungen der in Abb. 1.19 dargestellten Pulverprobe mit überwiegend elongierter Morphologie, link über Laser Diffraktions Analyse und rechts über Bildanalyse der Querschliffe.

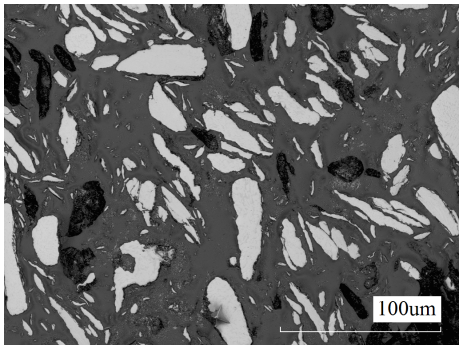


Abb. 1.19 – Lasermikroskopische Aufnahme des Querschliffs einer Pulverprobe mit überwiegend elongierten Partikeln

$$C = 4\pi \frac{A}{U^2} \tag{1.16}$$

$C = 1$ beschreibt demnach einen perfekten Kreis, während abnehmende Werte zunehmende Elongation wiedergeben.

Pulververwertbarkeit / -Effizienz Auf Basis der Partikelmorphologie und -Größenverteilung wurde ein weiterer Parameter η_p eingeführt, welcher den Anteil der verwertbaren Partikel und damit die Effizienz der Mahlgänge beschreibt.

$$\eta_p = \frac{N_{p,Nutz}}{N_{p,ges}} \tag{1.17}$$

$N_{p,ges}$ ist die Gesamtanzahl der Partikel und $N_{p,Nutz}$ die Anzahl der Partikel, welche die folgenden Randbedingungen erfüllen:

- Der Partikeldurchmesser liegt innerhalb des Bereiches: $15 < D < 125\ \mu m$
- Die Rundheit der Partikel muss über 0,4 liegen ($C > 0,4$)

Quantitative Schichtanalyse

Depositionsrate Die Depositionsrate wurde als Quotient der mittleren Schichtdicke und der Anzahl der Übergänge bestimmt. Die Schichtdicke wurde wie in Abb. 1.20 in 20 μm-Schritten über mehrere Bilder hinweg bestimmt.

Porosität Die Porosität wurde nach Anlegen eines Filters bestimmt, der manuell angepasst wurde, sodass die dunklen Bereiche in Abb. 1.21 erfasst wurden. Für jede Probe wurden drei Bilder verwendet und der prozentuale Anteil der Fläche bestimmt. Aufgrund der Korundpartikel durch das Sandstrahlen der Proben und die TGO wurden bei der Erfassung der Fläche mindestens 10 μm Abstand vom Substrat und der TGO genommen.

Oxidgehalt Der Oxidgehalt wurde ebenfalls über einen Filter bestimmt. Hierzu wurde der Filter so eingestellt, dass Oxide in der Schicht wie in Abb. 1.21 miterfasst wurden. Anschließend wurde der Flächengehalt in area% bestimmt. Hierbei wurden ebenfalls die Oxiddispersionen erfasst. Bei

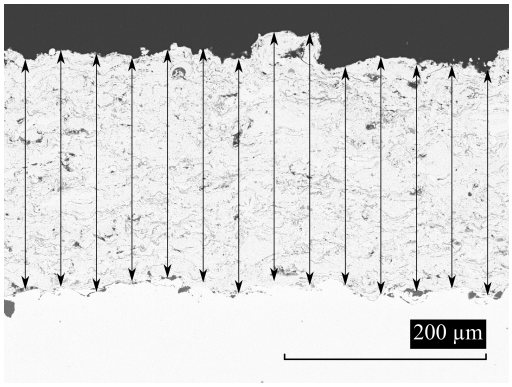


Abb. 1.20 – Exemplarische Darstellung der Bestimmung der Schichtdicke mit Hilfe der REM Aufnahme des Querschliffs einer Schichtprobe.

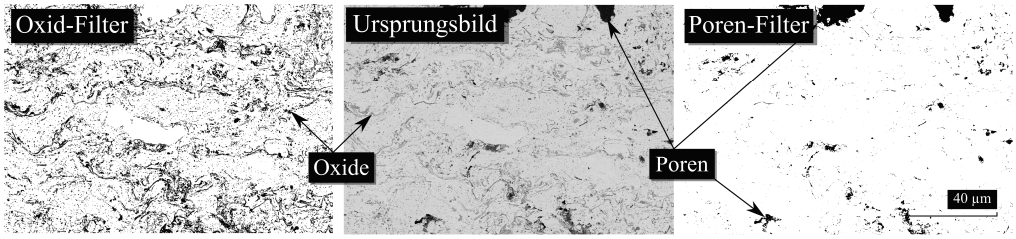


Abb. 1.21 – Exemplarische Darstellung der Bildbearbeitung zur Bestimmung des Oxidgehalts und der Porosität mithilfe angelegter Filter über REM-Aufnahmen des Querschliffs einer Schichtprobe.

homogener Verteilung von der Al_2O_3 Partikel bilden diese einen Grundoxidgehalt von 6,36 area% in den ODS Schichten mit Al_2O_3-Dispersionen.

Quantitative Analyse der Performance

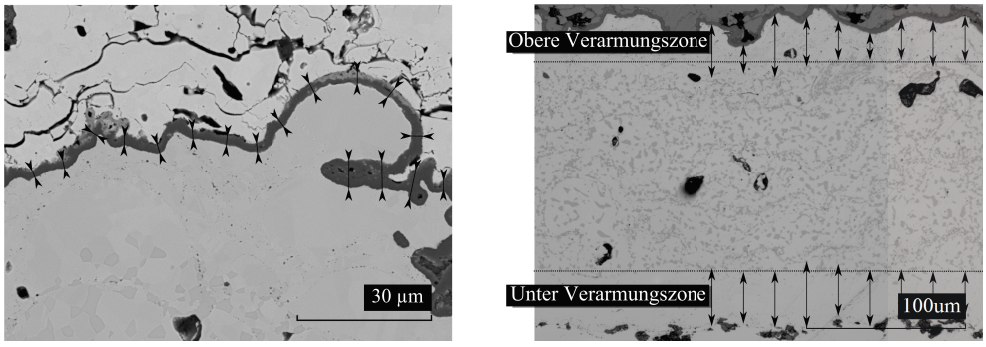
Die Analyse der Performance der Proben erfolgte ebenfalls über Bildanalytische Betrachtung der Querschliffe.

TGO-Dicke Die TGO-Dicke wurde ähnlich wie die Schichtdicke über mehrere Messungen in 10 μm-Schritten in Querschliffen durchgeführt. Abb. 1.22 (a) zeigt den Ablauf exemplarisch. Über die Entwicklung der TGO-Dicke können Rückschlüee auf den Einfluss der Oxiddispersionen auf das Oxidationsverhalten gezogen werden.

Entwicklung der β-Phasen-Verarmungszone Die Messung der Entwicklung der β-Verarmungszone wurde nach dem in Abb. 1.22 (b) aufgeführten Ablauf bestimmt. In dieser Arbeit wurde in 20 μm-Schritten die senkrechte Distanz zwischen der TGO oder dem Substrat zum nächsten β-Phase-Korn bestimmt. Aufgrund des besseren Kontrasts wurden für diese Analyse Lasermikroskopbilder der Querschliffe verwendet.

β-Phasen-Gehalt und Korn-Größe Der Gehalt der β-Phase wurde ähnlich wie die Porosität durch Anlegen eines Filter bestimmt, mit dem die β-Phasen-Körner erfasst wurden. Die Größe der Körner wurde mit demselben Filter wie auch die Größe der Partikel in Kapitel 1.4.11 (Seite 21) bestimmt. Abb. 1.23 zeigt die Verwendung des Filters zur Erfassung der β-Phase.

OD-Größe Die Entwicklung der Größe der Oxiddispersionen wurde ebenso durch Verwendung von Filtern und der Bestimmung der Größe wie bei der Partikelgrößenmessung bestimmt. Abb. 1.23 zeigt die Verwendung eines solchen Filters.



(a) (b)

Abb. 1.22 – (a) Exemplarische Darstellung der Bestimmung der TGO-Dicke mit Hilfe der REM Aufnahme des Querschliffs einer Schichtprobe und (b) Bestimmung der β-Phasen-Verarmungszone anhand einer Lasermikroskopischen Aufnahme.

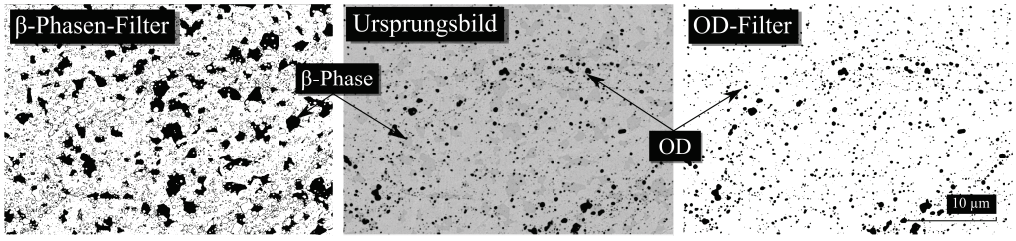


Abb. 1.23 – Exemplarische Darstellung der Bestimmung des β-Phasen-Gehalts und der OD-Größe mithilfe angelegter Filter über REM-Aufnahmen des Querschliffs einer Schichtprobe.

1.5 Ausgangsmaterialien

In dieser Arbeit wurden Co-basierte ODS Legierungen mit unterschiedlichen OD hergestellt.

1.5.1 Matrixmaterial

Als Matrixmaterial wurden die CoNiCrAlY-Pulver Amdry 995 4 und Amdry 995 C verwendet. (Œrlikon Metco, Wohlen, Schweiz). Beide Pulver besitzen die selbe chemische Zusammensetzung, angegeben in Tab. 1.2 und unterscheiden sich lediglich in den Partikelgrößenverteilungen, angegeben in Abb. 1.24.

Tab. 1.2 – Legierungsbestandteile von Amdry 995 nach chemischer Analyse in wt.%.

Hauptbestandteile				Reaktive Elemente			Verunreinigungen	
Co	Ni	Cr	Al	Y	Hf	Si	O	Fe
36,8	31,6	20,6	7,9	0,35	0,020	0,068	0,0132	0,018

Im Ursprungszustand besitzen sie eine sphärische Morphologie wie in Abb. 1.25 oder 1.26 zu sehen ist.

In diese Pulver sollten die Oxide Al_2O_3, Y_2O_3 und HfO_2 eingebettet werden.

1.5.2 Al_2O_3

Für Al_2O_3 kam Martoxid MR70 (Al_2O_3, Martinswerk, Bergheim, Germany) zum Einsatz. Es besteht zu minimal 95 % aus α-Al_2O_3. Die genaue Zusammensetzung ist in Tab. 1.3 angegeben.

Die Laserdiffractionsanalyse angegeben in Abb. 1.27 ergab eine bimodale Verteilung, vermutlich aufgrund der Agglomerate, mit einer durchschnittlichen Größe von 3,48 μm.

REM Aufnahmen der Partikel in Abb. 1.28 zeigen agglomerierte Körner, welche sich aus den Primärkörnern mit einer durchschnittlichen Größe von 0,27 μm zusammensetzen.

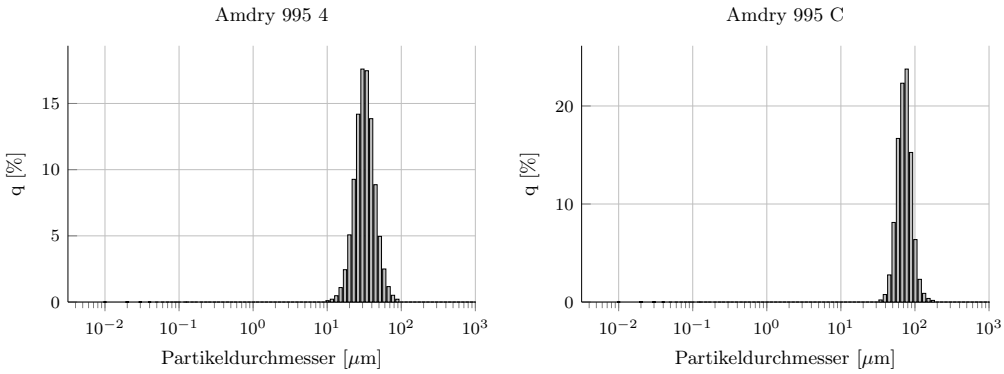


Abb. 1.24 – Über Laser Diffractions Analyse bestimmte Partikelgrößenverteilungen der Amdry 995 Pulver.

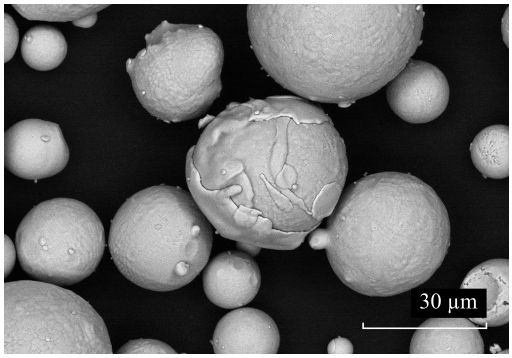
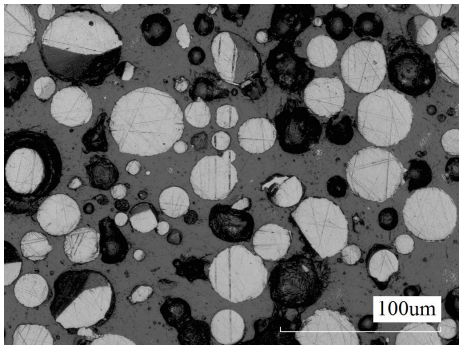
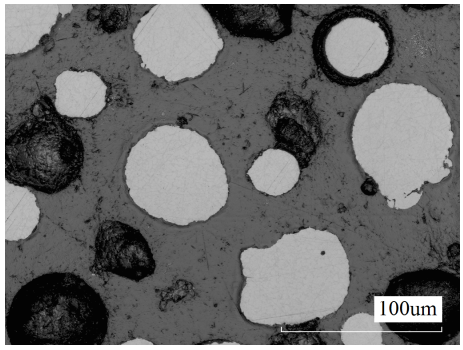


Abb. 1.25 – REM Aufnahme von Amdry 995 4.



(a) Amdry 995 4



(b) Amdry 995 C

Abb. 1.26 – Lasermikroskipische Aufnahmen der Querschliffe der eingebetteten Pulver Amdry 995 4 und Amdry 995 C.

Tab. 1.3 – Legierungsbestandteile von Al_2O_3 in wt.%.

Al_2O_3	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	SiO_2	MgO
$\approx 99,8$	$\leqq 0,1$	$\approx 0,02$	$\approx 0,02$	$\approx 0,08$	$\approx 0,06$

1.5.3 Y_2O_3

Es wurde Y_2O_3 (abcr, Karlsruhe, Germany) verwendet. Die Zusammensetzung nach chemischer Analyse ist in Tab. 1.4 und die Größenverteilung der Partikel (mittlere Größe 2,1 μm) in Abb. 1.29 angegeben.

Tab. 1.4 – Legierungsbestandteile von Y_2O_3 in wt.%.

Al_2O_3	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	SiO_2	MgO
$\approx 99,8$	$\leqq 0,1$	$\approx 0,02$	$\approx 0,02$	$\approx 0,08$	$\approx 0,06$

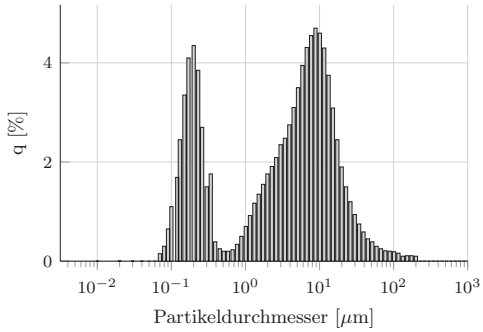
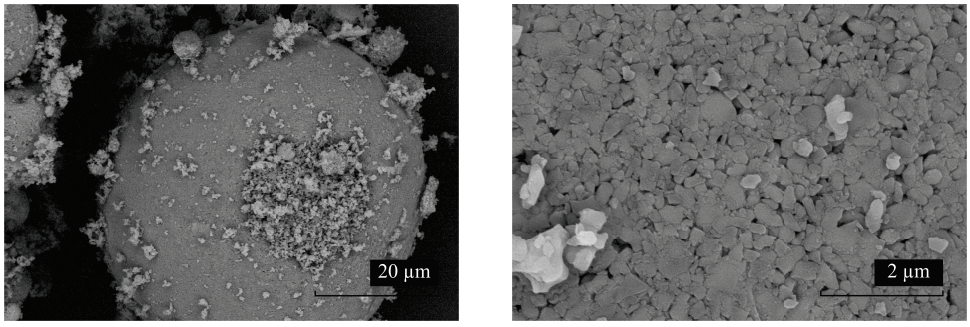


Abb. 1.27 – Partikelgrößenverteilung von Al_2O_3.



(a) (b)

Abb. 1.28 – REM Aufnahme der Al_2O_3-Partikel.

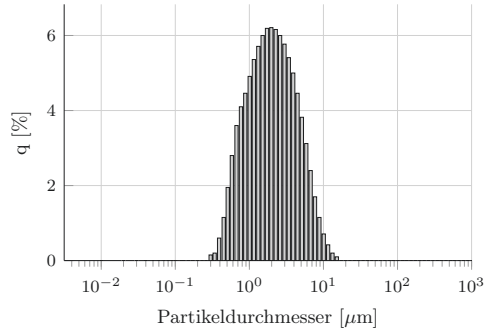
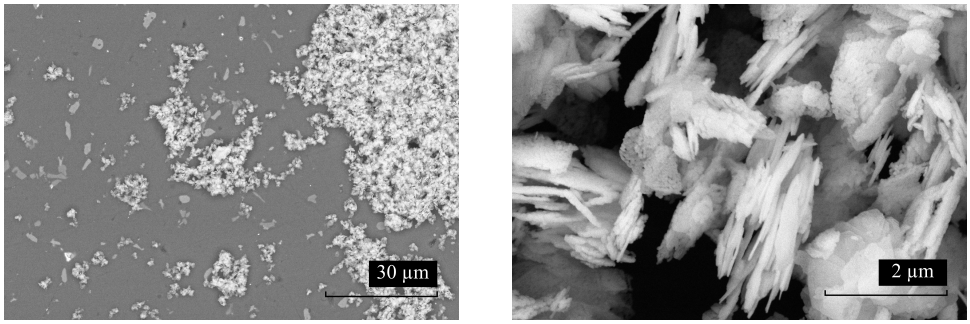


Abb. 1.29 – Partikelgrößenverteilung von Y_2O_3.

Die Partikel besitzen im Ausgangszustand eine elongierte Morphologie wie in Abb. 1.30 zu sehen ist. Zusammenhängende Agglomerate treten auch hier auf. Die Primärpartikelgröße ist im Durchschnitt 0,48 μm.



(a) (b)

Abb. 1.30 – REM Aufnahmen der Y_2O_3-Partikel.

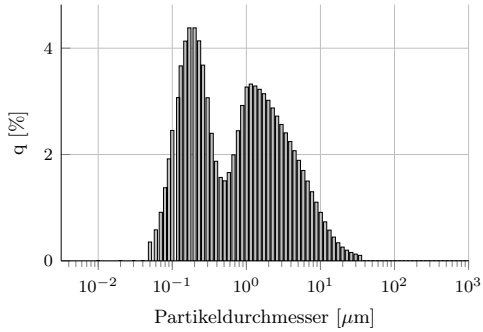


Abb. 1.31 – Partikelgrößenverteilung von HfO_2.

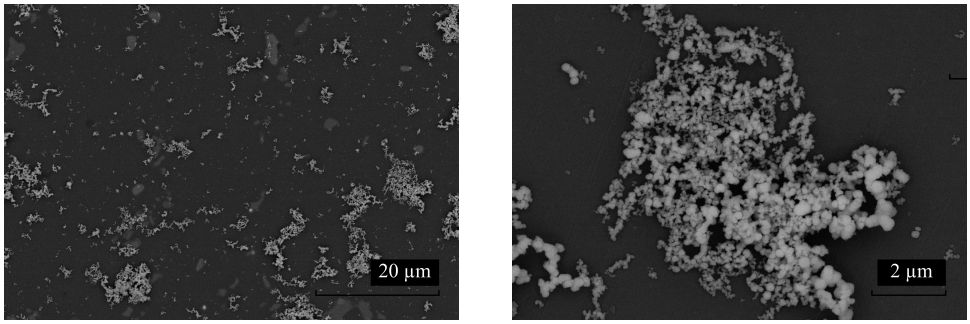
1.5.4 HfO_2

Neben den anderen Oxiden wurde HfO_2 (ChemPUR, Karlsruhe, Germany) verwendet. Die Zusammensetzung des Ursprungspulvers ist in Tab. 1.5 und seine Partikelgrößenverteilung (mittlere Größe 0,68 μm) in Abb. 1.31 aufgetragen.

Tab. 1.5 – Legierungsbestandteile von HfO_2 in wt.%.

Hf	Zr	O
80	0,431	bal.

Die Partikel besitzen im Ausgangszustand eine sphärische Morphologie wie in Abb. 1.32 zu sehen ist. Zusammenhängende Agglomerate treten auch hier auf, allerdings wie auch im Fall von Y_2O_3 nicht so stark wie bei dem verwendeten Al_2O_3-Pulver. Die Primärpartikel haben eine durschnittliche Größe von 0,13 μm.



(a) (b)

Abb. 1.32 – REM Aufnahmen der HfO_2-Partikel.

1.5.5 Mischverhältnisse

Ziel war es auf Basis dieser Pulver ODS BC auf Basis des Matrixmaterial herzustellen. Die zur Herstellung der Schichten verwendeten Pulver sollten die folgenden Mischverhältnisse aufweisen:

- 2 wt.% Al_2O_3
- 2 wt.% Y_2O_3
- 1 wt.% Y_2O_3 + 1 wt.% HfO_2

Diese Oxide wurden gewählt, da bereits eine Reihe von Versuchen mit diesen durchgeführt wurden. Darüber hinaus sollten die Auswirkungen unterschiedlicher Dispersionen auf das Mahl-, Spritz-, Mechanische- und Oxidverhalten der Schichten untersucht werden. Daneben wurde reines Amdry 995 4 zur Herstellung von Vergleichsschichten verwendet.

2 Herstellung oxiddispersionsverstärkter Pulver

2.1 Mechanisches Legieren

Mechanisches Legieren (engl.: Mechanical Alloying; zukünftig MA) ist ein Verfahren der Mahlprozesstechnik. Es wurde von John Benjamin und seinen Kollegen bei der International Nickel Company (INCO) 1966 zur Herstellung von ODS Legierungen auf Ni-Basis entwickelt [96–98].

Beim MA werden die Partikel ähnlich wie beim klassischen Mahlen durch Krafteinwirkung zunächst verformt, bis eine kritische Dicke erreicht wird, aufgebrochen und, die Besonderheit des MA, kaltverschweißt (Abb. 2.1). Kaltverschweißen ist Verbindung von zwei oder mehr Partikeln, wenn die Partikelflächen durch Mahlkugelkollisionen in den wirkenden Abstand interatomarer Kräfte gebracht werden. Voraussetzung hierfür sind Oberflächen ohne Verunreinigungen, was vor allen Dingen bei neu geschaffenen Flächen der Fall ist Diese Partikelentwicklung läuft kontinierlich und parallel ab. Das Verhältnis von Kaltverschweißungen zu Aufbrüchen hängt von den Materialeigenschaften ab [99, 100].

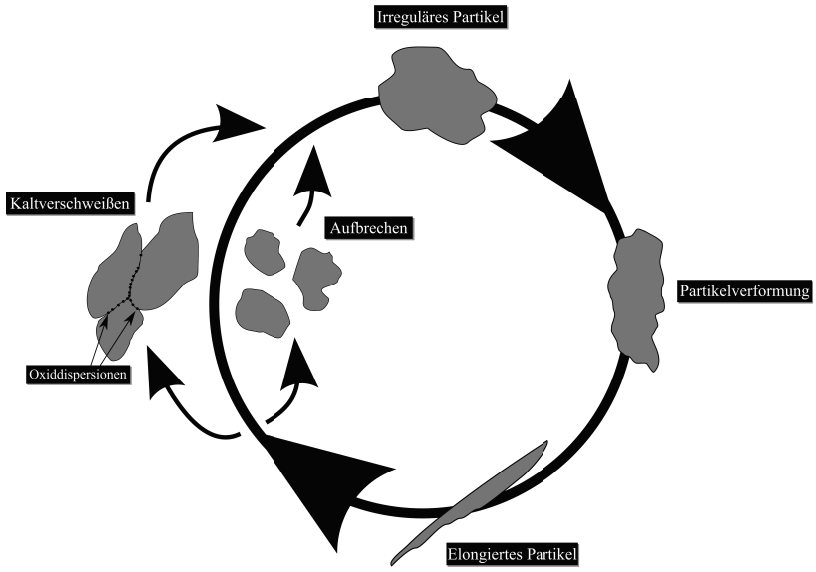


Abb. 2.1 – Typische Partikelentwicklung während des mechanischen Legierens.

2.1.1 Einfluss des Mahlgutsystems

Das Mahlgut bestimmt hierbei den Ablauf der Partikelentwicklung und Einbettung oder Mischung der unterschiedlichen Zusätze. Es werden drei Systeme auf Basis der mechanischen Eigenschaften unterschieden: Duktil-Duktile-, Duktil-Spröde- und Spröd-Spröde-Systeme [101]. Herstellung von ODS Pulvern fällt häufig in die Kategorie Duktil-Spröder Systeme. [98, 102] Mechanisches Legieren ist ein statistischer Prozess, der für solche Systeme folgendermaßen abläuft. Bei einem Kollisionsereignis (Aufeinanderprallen zweier Mahlkugeln) werden Partikel zunächst verformt. Nach mehreren Kollisionen entstehen Risse und Fehlstellen, die bei ausreichender Entwicklung zum Aufbrechen der Partikel führen. Durch weitere Kollisionsereignisse kommt es zu mehr Aufbrüchen oder Kaltverschweißung von zwei oder mehr Partikeln. Bei letzteren können bei Verwendung einer Pulvermischung Fremdpartikel in das sogenannte Matrixmaterial eingebettet werden. Bei der Einbettung bildet sich zunächst eine laminare Struktur heraus. Über die Mahldauer hinweg und weitere Aufbruch- und Kaltverschweißungsvorgänge wird diese Struktur immer feiner, bis sich eine homogene Verteilung ausgeprägt hat, bei der die Zusammensetzung jedes Partikels mit dem Anteil der Ausgangsmischung übereinstimmt [103]. Insbesondere zu Beginn des MA Prozesses überwiegen Kaltverschweißungen, was zu einer Zunahme der mittleren Partikelgröße führt. Dieses Wachstum ist begrenzt, da größere Partikel eine höhere Neigung zur Entwicklung von Fehlstellen besitzen und daher leichter brechen, während kleinere Partikel bei Kollisionen Aufbrüchen eher widerstehen. Darüber hinaus verändern sich die mechanischen Eigenschaften der Partikel, etwa durch Kaltverformung, was über den Verlauf des Mahlprozesses die Neigung zum Aufbrechen großer Partikel erhöht. In der Folge kommt es nach einiger Zeit zu einem Gleichgewichtszustand, in dem kleinere Partikel durch Zusammenwachsen und größere durch Aufbrechen die mittlere Größe anstreben. In der Literatur wird dies Equilibrium genannt, mit enger Partikelgrößenverteilung und homogener Mischung der Pulver (Abb. 2.2) [100].

2.1.2 Wirkende Kräfte

Abgesehen vom Mahlgut hängt der mechanische Legierungsprozess vor allem von der Mahldauer und dem verwendeten Mühlentyp ab. Dieser bestimmt neben der Anzahl der Kollisionsereignisse pro Zeiteinheit auch die Energie, die dabei in die Partikel übertragen wird. Energieübertragung oder Krafteinwirkung kann auf mehrere unterschiedliche Arten erfolgen. Kollisionen von Mahlkugeln mit anderen Mahlkugeln oder den Mahlkammerwänden, Attrition durch Reibung der Partikel zwischen zwei sich relativ zueinander bewegenden Flächen, oder Scherung durch Schnitt, welche in der Regel eine Begleiterscheinung mit anderen Kräften ist [99].Bei Kollisionen ist die Leistung am Größten, da die größte Energiemenge in kürzester Zeit auf die Partikel übertragen wird. Bei den übrigen Methoden überwiegen Aufbrüche, da der überwiegende Teil der Energie in Form von Wärme an die Umgebung übertragen werden kann und der Grenzwert für Kaltverschweißungen nicht überschritten wird. Unter Berücksichtigung hiervon werden die folgenden Mühlentypen für den MA-Prozess verwendet. Vibrationsmühlen, Planetenmühlen, Attritoren in vertikaler oder horizontaler Bauweise, sowie Taumelmühlen. Sie alle verfügen über unterschiedliche Vor- und Nachteile. Während Vibrations- und Planetenmühlen pro Kollisionsereignis die größten übertragenen Energiemengen aufweisen, können in Attritoren und Taumelmühlen größere Pulvermengen geladen werden.

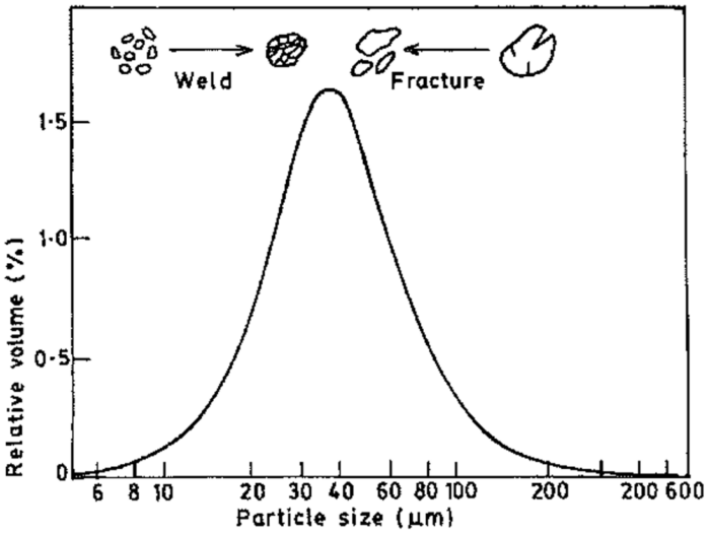
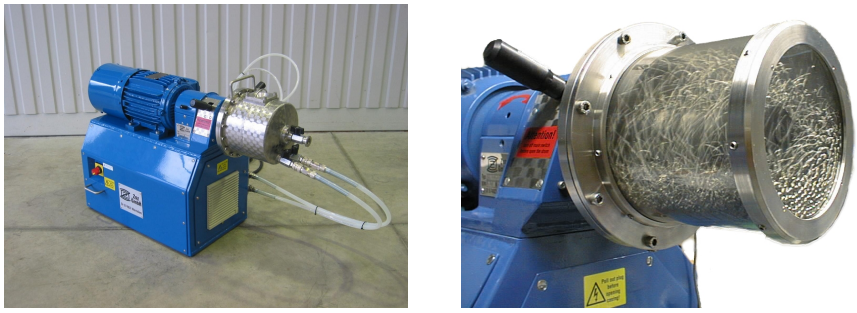


Abb. 2.2 – Statistische Partikelentwicklung in Abhängigkeit ihrer Größe über den Verlaufg des mechanischen Legierens [100].

Attritoren zeichnen sich darüber hinaus für die kurze Dauer aus, bis der Gleichgewichtszustand erreicht wird [99, 103].

2.1.3 Verwendete Maschine

In dieser Arbeit wurde aufgrund des einfachen Upscalings der Prozessparameter und der vergleichsweise kurzen benötigten Mahldauer bei einer trotz der geringen Mahlkammergröße hohen Ladekapazität ein horizontaler Attritor Simoloyer CM01 der Firma Zoz GmbH verwendet (Abb. 2.3).



(a) (b)

Abb. 2.3 – (a) Simoloyer CM01 mit angeschlossener Mahlkammer; (b) Mahlkammer mit Glaswänden im Betrieb im Detail.

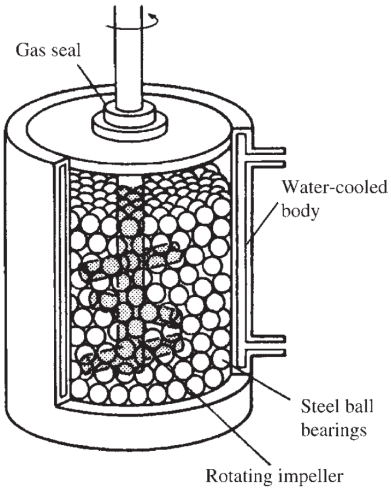


Abb. 2.4 – Querschnitt eines Attritors mit wassergekühlter Mahlkammer [99].

2.1.4 Mahlkammer

Der Großteil des Attritors (im Bild blau lackiert) dient zum Antrieb der Rotorschläger innerhalb der Mahlkammern (Abb. 2.4). Die rotierenden Rotorschläger treiben die Mahlkugeln an, welche wiederum die kinetische Energie in das Mahlgut übertragen. In dieser Arbeit standen zwei Mahlkammern mit 0,5 und 1,0 L Volumen zur Verfügung. Beide sind wassergekühlt und hermetisch von der Umgebung abgedichtet. Aufgrund der unterschiedlichen Rotorschläger-Längen (0,5 L: 72mm Rotor-Ø; 1,0 L: 116mm Rotor-Ø) wurde die Umdrehungsgeschwindigkeit ausgeglichen.

2.1.5 Mahlhilfsmittel - Process Control Agent - PCA

In der Vergangenheit hat sich jedoch erwiesen, dass bei Duktil-Duktilen Systemen (etwa zur Herstellung von Intermetallischen Verbindungen) oder überwiegend duktilen Systemen (ODS Legierungen mit niedrigem Volumenanteil der Hartphase) Kaltverschweißungen überwiegen, was zu gravierendem Partikelwachstum führt [104]. Die Partikel wachsen nicht nur zusammen, sondern lagern sich auch um die Mahlkugeln und Kammerwände ab. Dies verringert Verunreinigungen durch Abrasion und daneben aber auch die Effektivität des Mahlprozesses [105]. Darüber hinaus können über thermisches Spritzen nur Partikelgrößen innerhalb eines bestimmten Bereiches gespritzt werden. Zu große Partikel werden nicht vollständig aufgeschmolzen, was die Schichtporosität erhöht, oder führen zu Verstopfung der Spritzkanone. Aus diesem Grund müssen zu große Partikel anschließend herausgesiebt werden, was die Mahleffizienz verringert. Krymahlen ist eine Möglichkeit starkem Partikelwachstum entgegenzuwirken. Bei diesem wird das Mahlgut durch den Einsatz von flüssigem Stickstoff so stark heruntergekühlt, dass es spröder wird und der Anteil von Kaltverschweißungen abnimmt. Allerdings ist es ein teures Verfahren, das darüber hinaus zu Verunreinigungen des Mahlgutes führt, und daher vergleichsweise selten eingesetzt wird [21, 24, 106, 107]. Eine andere Möglichkeit ist die Einführung eines Mahlhilfsmittels (engl. Process Control Agent; zukünftig PCA). Bei

diesen handelt es sich um organische Verbindungen, welche bei ausreichender Zugabemenge einen Mantel um die Partikel und Mahlkugeln bilden. In der Folge verringern sie das Partikelwachstum auf zwei Arten:

1. Verringerung der Oberflächenenergie. Die Folge ist eine Unterdrückung von Kaltverschweißungen und einer Erhöhung der Aufbruchrate der Partikel [108–112].

2. Abgleiten der Mahlkugeln von Partikeln und anderen Mahlkugeln. Dieser Effekt tritt insbesondere bei größeren PCA-Mengen auf und führt zum Einen zu einer Herabsetzung der mittleren Kollisionsenergie und darüber hinaus zu einer Verringerung der pro Zeiteinheit von Kollisionen erfassten Partikel [108, 113, 114].

Bei idealer Zugabemenge kann durch beide Mechanismen der Gleichgewichtszustand aus Kaltverschweißungen und Aufbrüchen der Pulvermischung bei kleineren Partikelgrößen erreicht werden [102]. Die meisten PCA sind ambiphil und besitzen eine hydrophobe Kohlenwasserstoff-Kette und einen hydrophilen Kopf, der sich an die polare Oberfläche der Partikel anheftet. Die Auswahl des PCA richtet sich daher primär nach der Bindungsfähigkeit des Kopfes an die Partikel. Dazu kommen die Ausrichtung der Kette und das atomare Gewicht. Diese Parameter bestimmen die Effizienz des PCA, da durch sie die abgedeckte Partikelfläche und der Abstand zwischen zwei aufeinanderprallenden Partikelflächen bestimmt wird. Kleinere Moleküle decken bei gleicher Zugabemasse eine größere Fläche ab, während solche mit einer längeren Kette, die sich dazu noch vertikal zur Partikelfläche ausrichtet, eine effektivere Hülle bilden [108].

Verunreinigungen Über den Verlauf des Mahlprozesses werden PCA abgebaut. Dies geschieht durch Energieübertragung während des Mahlens in den PCA, was zu Verdampfung sowie Reaktion mit den gemahlenen Materialien führt. Beim Aufprall kommt es zur Zersetzung in Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, die mit Legierungselementen Hydride, Oxide, Carbide und Nitride bilden können. In den meisten Fällen wird ihre Entstehung aufgrund der Effekte auf die Legierungseigenschaften negativ betrachtet. Es existieren allerdings Anwendungen, in denen es gewünscht ist, beispielsweise zur Einbettung von Carbiden, Oxiden in Form von Dispersionen oder um Oxidverbindungen zu reduzieren [99, 108, 114–116].

Stearinsäure In dieser Arbeit wurde der PCA Stearinsäure (Ligacid 10-12, $C_{18}H_{36}O_2$, Peter Greven GmbH & Co. KG, Bad Münstereifel, Germany) wegen seiner breiten Anwendbarkeit als Surfactant im Fall der verwendeten Ausgangspulver verwendet.

2.1.6 Optimierung der ODS Pulverherstellung

Im Fall dieser Arbeit waren die zuvor beschriebenen Verunreinigungen unerwünscht und sollten minimiert werden. Darüber hinaus musste zur Herstellung eines für den Spritzprozess optimierten ODS Pulvers eine Variation der Herstellungsparameter erfolgen, um die optimierten Parameter zu ermitteln. Zunächst ist es jedoch notwendig ein qualitativ hochwertiges Pulver zu definieren.

1. Die Partikelgrößenverteilung muss möglichst eng sein. Dies zum Einen, um maximale Fließfähigkeit des Pulvers in den späteren Bearbeitungsschritten zu ermöglichen und um maximale Prozesseffizienz zu gewährleisten.

2. Die Partikelgrößenverteilung muss darüber hinaus innerhalb eines Bereiches liegen, der für die verwendeten thermischen Spritzprozesse geeignet sind. Hierbei ist eine Partikelgrößenverteilung zwischen 15 und 125 μm als Randbedingung vorgegeben. Angestrebt wird ein Bereich um 45 μm [88].

3. Die Partikel müssen eine sphärische oder irreguläre Morphologie besitzen. Elongierte Partikel, gezeigt in Abb. 2.5 neben sphärischen und irregulären, sind häufig lediglich verformt, ohne Kaltverschweißungen und weisen daher keine eingebetten Oxiddispersionen auf. Darüber hinaus besitzen sie wie ein Kapitel 3 weiter erläutert wird ein anderes Flugverhalten als irreguläre und neigen zur Bildung von Schichten mit höherer Porosität.

4. Die Oxiddispersionen müssen homogen in den Partikel verteilt sein. Dieser Punkt wurde bereits zuvor angesprochen, wird hier allerdings noch einmal wegen seiner Wichtigkeit hervorgehoben da Partikel ohne Oxiddispersionen in der späteren Schicht eine Gefahr für das gesamte System sind.

Zum Erreichen dieser Ziele müssen unterschiedliche Prozessparameter optimiert werden.

Mahldauer Die Mahldauer ist der wichtigste Parameter zur Beschreibung und Beeinflussung des Prozesses. Typischerweise wird so lange gemahlen, bis sich der Gleichgewichtszustand aus Aufbrüchen und Kaltverschweißungen eingestellt hat und keine große Änderung mehr erwartet wird. Dies ist von der Mahlgeschwindigkeit, der verwendeten Mühle, den Ausgangspulvern und ihrem Verhältnis zu Kugelmenge sowie der PCA-Menge abhängig. Bei Verwendung eines PCA ändert sich

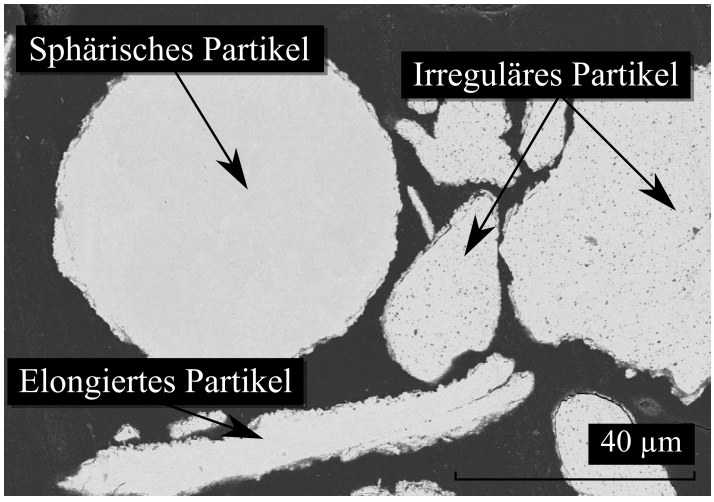


Abb. 2.5 – REM Aufnahme unterschiedlicher Pulvermorphologie.

dies jedoch, da sich in diesem Fall der Prozess mit der Zeit verändert. Darüber hinaus verstärkt sich der Grad der Verunreinigungen mit zunehmender Mahldauer. Daher und aus Gründen der Prozesseffizienz und -kosten sollte die kürzeste mögliche Mahldauer gewählt werden [110].

Mahlgeschwindigkeit Die Mahlgeschwindigkeit bestimmt die in das Pulversystem übertragene Energie und die Anzahl der Kollisionsereignisse pro Zeiteinheit. Höhere Geschwindigkeiten führen zu einer Erhöhung beider Werte. Die Grenzen hierzu werden zum Einen durch die technischen Möglichkeiten der Mühle gegeben und zum anderen durch die Wärmeentwicklung, welche vom Volumen der Mahlkammer, der Mahlkammer selbst (Kühlung), der verwendeten Pulver- und Kugelmenge und ihren Materialien und Verhältnissen abhängt. Für Hochenergiemahlen gilt, dass rund 99% der Energie in Wärme umgewandelt wird. In der Regel wird die Wärme schnell abgeleitet, insbesondere in gekühlten Mahlkammern. Kurzfristige Temperaturanstiege können jedoch zu Phasenumwandlungen und Reaktionen führen. Höhere Geschwindigkeiten führen daneben zu beschleunigtem Abbau des PCA und damit einhergehend steigender Verunreinigung des Mahlgutes [117–119].

Ausgangspulver Die verwendeten Ausgangspulver legen die Art des Pulversystems fest. Bei Herstellung von ODS Legierungen mit geringem Anteil der Hartphase insbesondere das Matrixmaterial. Diese bestimmen, ob es sich um ein Duktil-Duktiles, Duktil-Sprödes oder Spröd-Sprödes System handelt. Lange Zeit wurde die Verarbeitung von Spröd-Spröden Pulvermischungen für nicht möglich gehalten, bis deren Herstellung in einer Reihe von Arbeiten gelang [120, 121].

Kugel zu Pulver Verhältnis Das Kugel zu Pulver Verhältnis wurde in mehreren Arbeiten variiert und beeinflusst die Phasenentwicklung und Anzahl der Kollisionen pro Zeiteinheit. Je höher es ist, desto mehr Kollisionen werden erreicht [103, 122–124].

Mahlatmosphäre Die Mahlatmosphäre beeinflusst gravierend die Materialentwicklung. In der Regel wird MA in Vakuum oder mit Schutzgas wie Argon oder Helium durchgeführt, um Verunreinigungen und Oxidation zu vermeiden. Allerdings gibt es Fälle, in denen andere Gase hinzugefügt wurden, um Reaktionen herbeizuführen [103, 125–127].

Schlussfolgerung Nach Betrachtung der Parameter wurden die Mahlgeschwindigkeit und zugegebene-PCA Menge für die Variation ausgewählt, da mit ihnen in einem begrenzten Zeitraum die größten Auswirkungen erreicht werden können. Hauptgrund für die Limitierung auf diese Versuche war mangelnde Zeit sowie die lange Vor- und Nachbereitung der Versuche, sowie die geringe Herstellungsmenge pro Mahlgang, während für den Spritzprozess mehrere kg Pulver benötigt wurden. Im Folgenden werden die durchgeführten Versuche zur Ermittlung der idealen Herstellungsparameter beschrieben.

2.2 Experimentelles - Mechanisches Legieren

2.2.1 Vorbereitung

Die Pulvermischung der Ausgangsmaterialien wurde im Labor an Luft vorbereitet und in einen Pulverförderer gefüllt, der den Transport des Mahlguts von und zu der Mahlkammer unter Ausschluss der Umgebungsatmosphäre ermöglichte. Nach dem Einfüllen der Pulvermischung in den Attritor, wurde die Mahlkammer drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Als Schutzgas während des Mahlens wurde Argon 5.0 verwendet.

2.2.2 Versuchsplan

Tab. 2.1 zeigt den Versuchsplan für die Variation der Mahldauer und des PCA-Anteils für die unterschiedlichen eingesetzten Oxide. Die Proben wurden auf Basis der verwendeten Oxide und variierten Parameter benannt. Ihre Bezeichnungen und sind in Tab. 2.2 und die übrigen Mahlparameter in Tab. 2.2 angegeben. Der Fokus lag auf der Herstellung von Pulvern mit 6 h Mahldauer bei unterschiedlichen PCA-Anteilen mit einer Vergleichsmessung über 4 h mit Al_2O_3. Darüber hinaus wurde die Mahldauer bei 0,5 wt.% des PCA von 1 bis 7 Stunden variiert mit einem Vergleich mit 0 wt.% PCA-Gehalt, erneut für Al_2O_3. Der primäre Einsatz von Al_2O_3-Dispersionen bei den Mählgängen erfolgte aufgrund der vergleichsweise einfachen Identifizierbarkeit der Dispersionen innerhalb der Partikel. Abb. 2.6 zeigt Lasermikroskop-Aufnahmen von über 6 h gemahlenen Proben mit 0,5 wt.% PCA

Tab. 2.1 – Versuchplan der Mahlläufe.

Oxid	PCA-Anteil [wt.%]	Mahldauer [h] 1	2	3	4	5	6	7
Al_2O_3	0	x	x	x	x		x	x
	0,25				x		x	
	0,5	x	x	x	x	x	x	x
	0,75						x	
	1				x			
	2				x			
Y_2O_3	0						x	
	0,25						x	
	0,5	x	x	x	x	x	x	x
	0,75						x	
HfO_2+Y_2O_3	0						x	
	0,25						x	
	0,5						x	
	0,75						x	

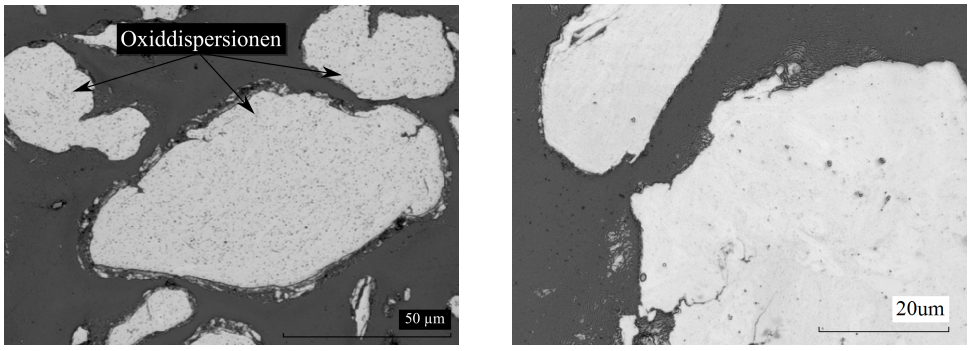
und den jeweiligen Oxiddispersionen Al_2O_3 und Y_2O_3. In den Partikeln mit Al_2O_3-Dispersionen (Abb. 2.6 (a)) sind bereits nach lichtmikroskopischen Untersuchungen schwarze Punkte vorgekommen, welche über TEM abgebildet in Abb. 2.7 als Dispersionen unterschiedlicher Größe identifiziert werden konnten. In Abb. 2.6 (b) konnten im Fall von Y_2O_3 und auch solchen mit der Mischung aus HfO_2- und Y_2O_3 keine solchen Dispersionen identifiziert werden. Die TEM und EDX-Analyse der Partikel mit Y_2O_3-Dispersionen zeigte allerdings auch in diesem Fall eingebettete Oxiddispersionen unterschiedlicher Größe (Abb. 2.8). Im Fall der Mischung aus HfO_2- und Y_2O_3-Dispersionen wird angenommen, dass sich die Dispersionen ähnlich wie Y_2O_3 verhalten.

2.2.3 Nachbereitung

Nach den Mahlvorgängen wurden die erhaltenen Pulver durch kontrollierte Zuführung von Umgebungsluft passiviert, um unkontrollierte Oxidation neu geschaffener Oberflächen zu vermeiden. Hierzu wurde die Mahlkammer evakuiert und anschließend über einen Durchflussregler Umgebungsluft zugeführt. Die Extraktion der ODS Pulver erfolgte über einen Ausmahlprozess. Hierzu wurde die

Tab. 2.2 – Probenbezeichnungen der gemahlenen ODS Pulver.

Parameter	Oxid	PCA-Gehalt [wt.%]	Mahldauer [h]	Probenname
Mahldauer	Al_2O_3	0	1-7 h (ohne 5 h)	t-Al2O3-0
	Al_2O_3	0,5	1-7 h	t-Al2O3
	Y_2O_3	0,5	1-7 h	t-Y2O3
PCA	Al_2O_3	0,25-2	4 h	PCA-Al2O3-4h
	Al_2O_3	0-0,75	6 h	PCA-Al2O3
	Y_2O_3	0-0,75	6 h	PCA-Y2O3
	HfO_2+Y_2O_3	0-0,75	6 h	PCA-HfO2+Y2O3



(a) Al_2O_3-Dispersionen (b) Y_2O_3-Dispersionen

Abb. 2.6 – Lasermikroskopische Aufnahmen der Querschliffe der über 6 h mit 0,5 wt.% PCA gemahlenen Pulver welche auch über TEM und EDX untersucht wurden, a) mit Al_2O_3- und b) mit Y_2O_3-Dispersionen.

Tab. 2.3 – Parameter der Mählgänge der gemahlenen ODS Pulver.

Probe	Kugelmasse [g]	Matrixmaterialmenge [g]	Oxidmenge [g]
t-Al2O3-0	1200,8	117,6	2,4
t-Al2O3	1208,98	117,6	2,4
t-Y2O3	1200,26	117,6	2,4
PCA-Al2O3-4h	1402,2	137,5	2,8
PCA-Al2O3	1208,98	117,6	2,4
PCA-Y2O3	1200,26	117,6	2,4
PCA-HfO2+Y2O3	1200,43	117,6	1,2 (HfO_2) + 1,2 (Y_2O_3)

Probe	Mahlgeschwindigkeit [rpm]	Mahlkammer
t-Al2O3-0	870	1 L
t-Al2O3	870	1 L
t-Y2O3	1400	0,5 L
PCA-Al2O3-4h	1400	0,5 L
PCA-Al2O3	870	1 L
PCA-Y2O3	1400	0,5 L
PCA-HfO2+Y2O3	1400	0,5 L

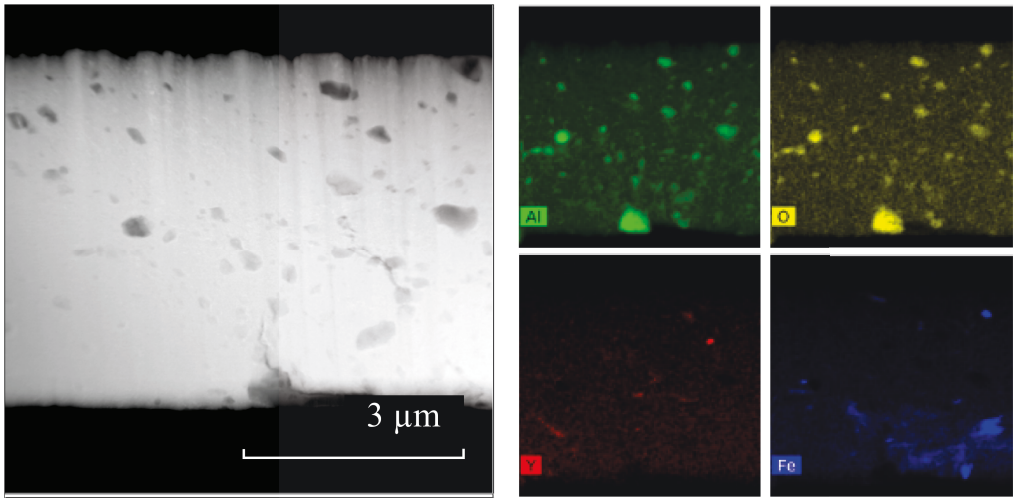


Abb. 2.7 – TEM-Aufnahmen einer Pulverprobe mit Al_2O_3-Dispersionen mit EDX-Mappings von Al, Y, O und Fe.

Mahlkammer gedreht, sodass der Pulverförderer an der Unterseite lag und die Zuführung zwischen Pulverförderer und Mahlkammer geöffnet. Darauf erfolgte das Ausmahlen über 30 min bei 300 rpm.

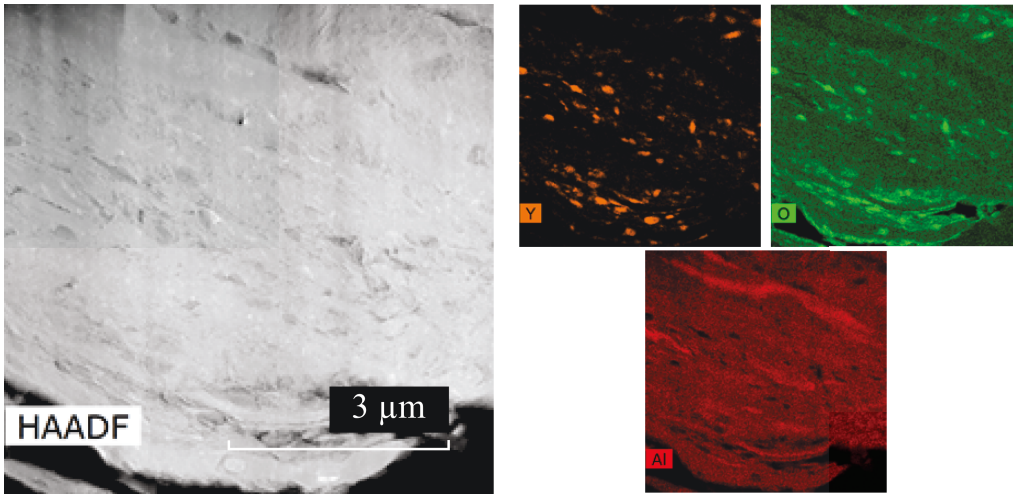


Abb. 2.8 – TEM-Aufnahmen einer Pulverprobe mit Y_2O_3-Dispersionen mit EDX-Mappings von Al, Y und O.

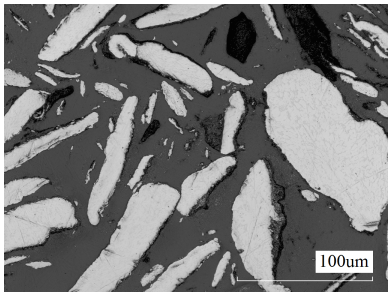
Alle Pulver wurden bildanalytisch auf die Partikelgrößenverteilung und Rundheit untersucht. Aus beiden Werten wurde die Pulvereffizienz bestimmt. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass in dem Wert die Verteilung der Oxiddispersionen unberücksichtigt gelassen wird. Die Pulverproben t-Al2O3 und t-Y2O3 wurden auf Verunreinigungen des PCA untersucht. Hierzu wurde der organische Anteil des C-Gehalt über Infrarotspektroskopie und über Multiphasen-Kohlenstoffanalyse der gesamte C-Gehalt in den Pulvern bestimmt. Durch Vergleich beider Messwerte konnte daher der Abbau des PCA-Gehalts und die Entwicklung von Karbiden über den Verlauf des MA-Prozesses bestimmt werden. Zusätzlich wurde an den Proben t-Al2O3 und t-Al2O3-0 die Härte über Vickers-Härtemessung durch Mikroindentation gemessen

2.3 Ergebnisse

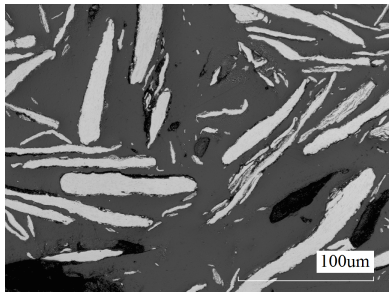
2.3.1 Mahldauer-Variation

Partikelgröße und -Morphologie

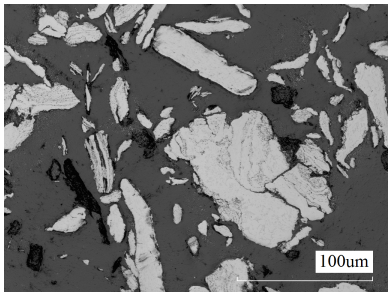
Abb. 2.9 und 2.10 zeigen die lasermikroskopischen Aufnahmen der Pulverquerschliffe mit Al_2O_3- (Probe: t-Al2O3) und Y_2O_3-Dispersionen (Probe: t-Y2O3), welche mit 0,5 wt.% des PCA über unterschiedliche Zeiten gemahlen wurden. Die ursprünglich sphärischen Partikel werden durch die Kollisionen verformt und abgeflacht. Erste Kaltverschweißungen und damit Einbettung von Oxiddispersionen tritt bei t-Al2O3 in einigen Fällen bei 2,5 h in laminarer Verteilung auf (Abb. 2.9 2,5 h). Nach 5 h wechseln die Partikel in t-Al2O3 von elongierter zu irregulärer Morphologie. Damit geht auch eine verstärkte Einbettung der Dispersionen einher. Abb. 3.22 zeigt die erste erfasste Einbettung der Al_2O_3-Dispersionen nach 2,5 h und homogene Verteilung der Oxidepartikel nach 6 h Mahldauer der Probe t-Al2O3. Die Formänderung tritt auch im Fall von t-Y2O3 auf (Abb. 2.10 5 h)



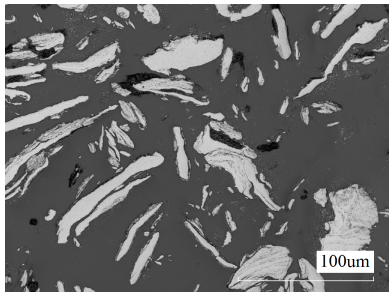
(a) 1 h



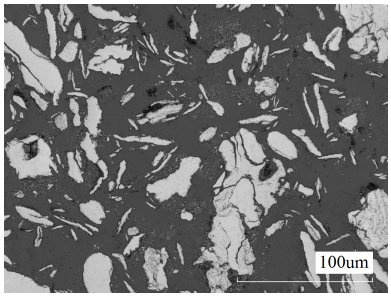
(b) 2 h



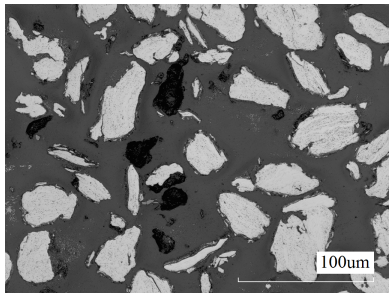
(c) 2,5 h



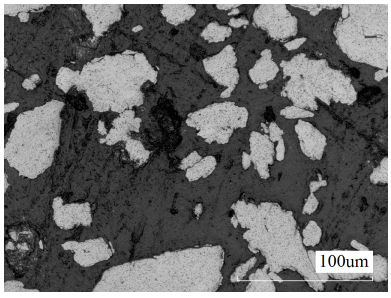
(d) 3 h



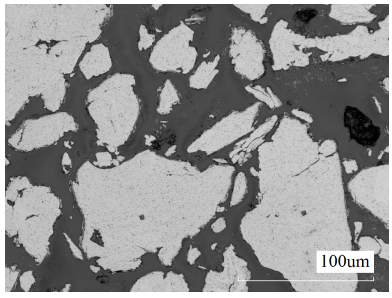
(e) 4 h



(f) 5 h

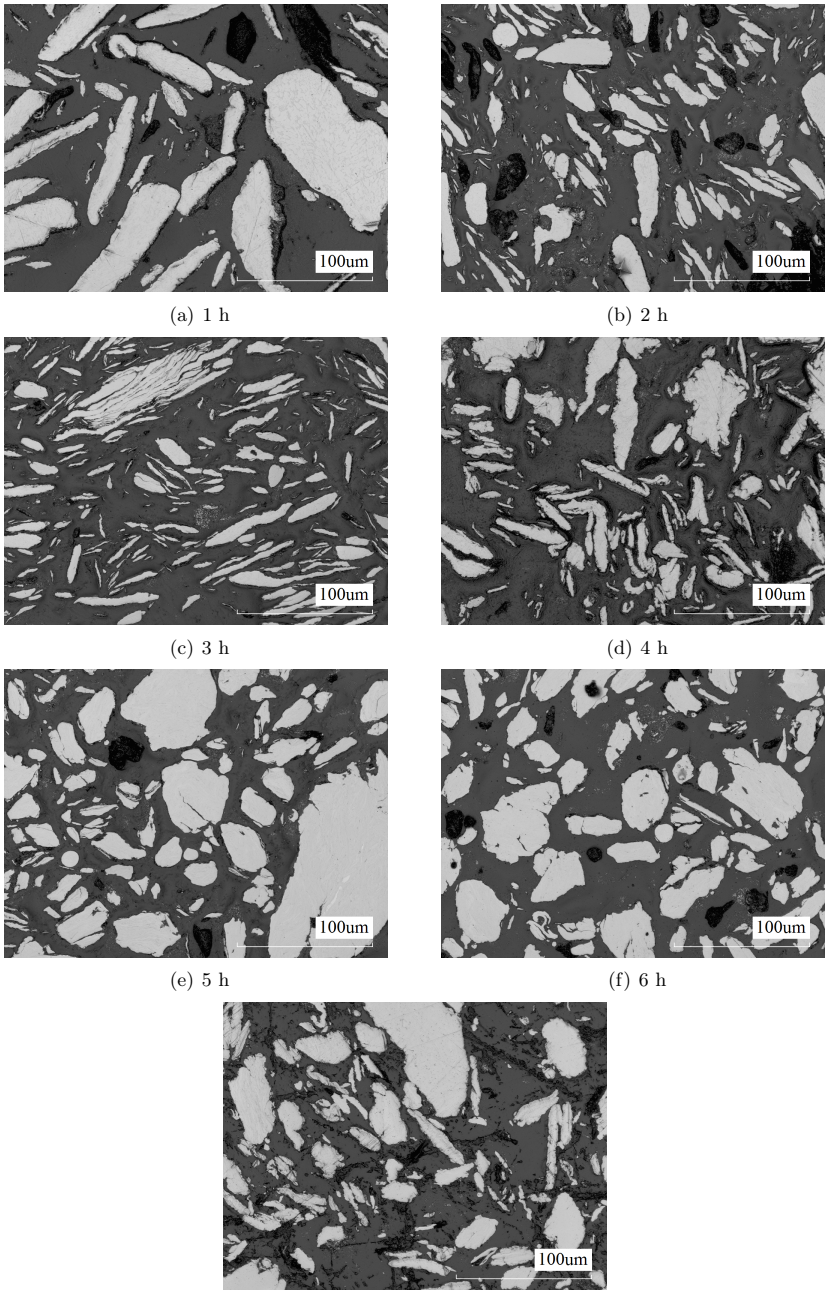


(g) 6 h



(h) 7 h

Abb. 2.9 – Lasermikroskopische Aufnahme der Querschliffe der eingebetteten Pulver t-Al2O3 von 1-7h mit Al_2O_3-Dispersionen.



(a) 1 h (b) 2 h

(c) 3 h (d) 4 h

(e) 5 h (f) 6 h

(g) 7 h

Abb. 2.10 – Lasermikroskopische Aufnahme der Querschliffe der eingebetteten Pulver t-Y2O3 von 1-7h mit Y_2O_3-Dispersionen.

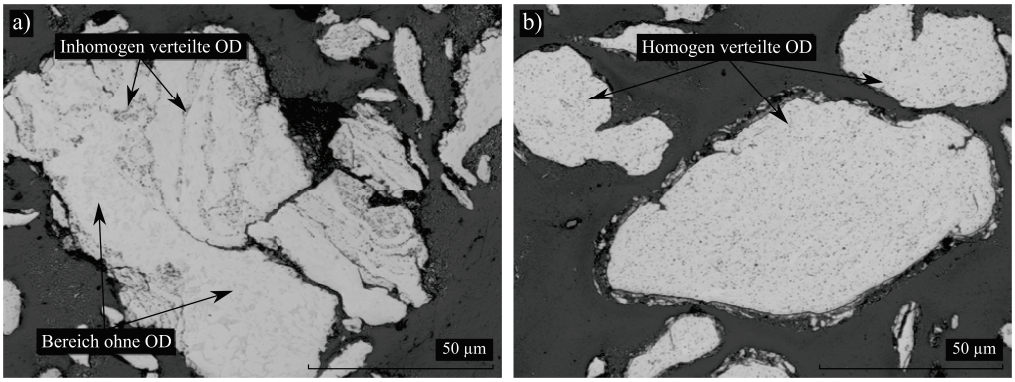
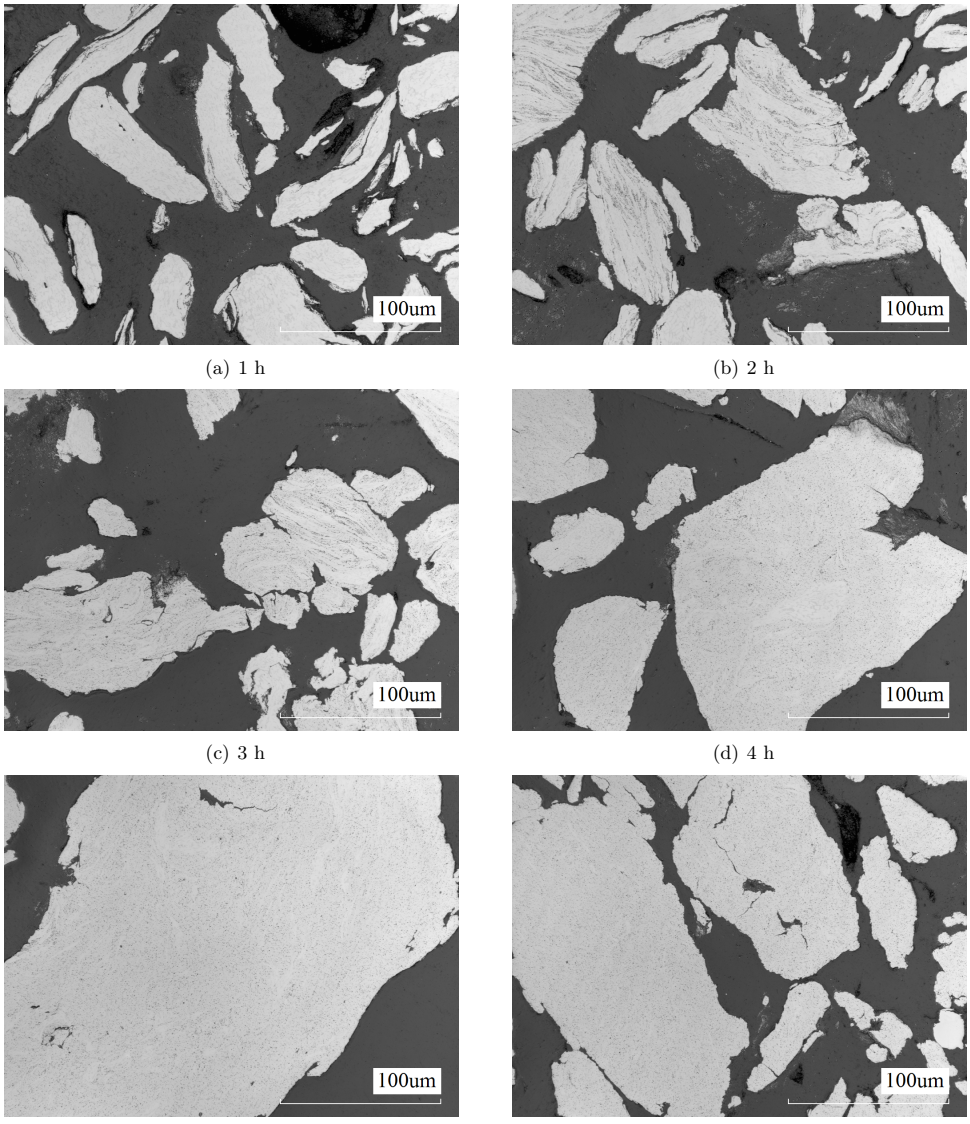


Abb. 2.11 – Lasermikroskopische Aufnahmen der Querschliffe von t-Al2O3 nach a) 2,5 h und b) 6 h Mahldauer mit eingebetteten Oxiddispersionen.

und lässt darauf schließen, dass auch in diesem Fall die Oxiddispersionen in der metallischen Matrix verteilt werden. Die Entwicklung der Morphologie und Verteilung der Oxiddispersionen setzt sich über die folgenden Stunden fort. Abb. 2.12 zeigt die lasermikroskopischen Aufnahmen der Pulverquerschliffe mit Al_2O_3-Dispersionen (t-Al2O3-0), welche ohne PCA von 1 bis 7 h gemahlen wurden. Die Entwicklung der Partikel zeigt hier ein anderes Bild, als bei Verwendung des PCA. Auch in diesem Fall wurden die Partikel zunächst verformt, bevor Kaltverschweißungen aufgetreten sind. Kaltverschweißungen und Einbettung der Dispersionen traten jedoch bereits bei 2 h in größerem Ausmaß in einer laminaren Struktur auf (Abb. 2.12 2 h). Dies ging mit der Entwicklung einer irregulären Partikelmorphologie einher, die sich in den folgenden Mahlstunden fortgesetzte. Das Partikelwachstum fand weiterhin statt. Parallele Aufbrüche in Verbindung mit Kaltverschweißungen verfeinerten die Verteilung zunehmend bis nach 6 h eine nahezu homogene Verteilung auftrat (Abb. 2.12 6 h). Die Pulver ohne PCA-Zusatz neigten zu starker Kaltverschweißung. Diese war so stark ausgeprägt, dass sich eine vergleichsweise dicke Schicht des Mahlgutes um Mahlkugeln und Mahlkammerwände ablegten. Abb. 2.13 zeigt die Entwicklung der Schicht nach mehreren Mahlläufen ohne (Abb. 2.13 (a) und (b)) und mit PCA (Abb. 2.13 (c) und (d)). Die Verschweißungen waren so massiv, dass die Rotorschläger durch das Wachstum der aufgeschweißten Schichten blockierten und Mahlgänge abgebrochen wurden. Aus diesem Grund konnte der Lauf mit 5 h Mahldauer nicht durchgeführt werden. Abb. 2.14 zeigen die Entwicklung der per Bildanalyse bestimmten durchschnittlichen Partikelgrößen (a) und Rundheit (b) der Pulver t-Al2O3, t-Y2O3 und t-Al2O3-0. Auch hier zeigen sich die Auswirkung des PCA ab 2 h, wo die Proben t-Al2O3-0 ohne PCA zunehmendes Partikelwachstum zeigten. Im Gegensatz dazu verhalten sich die Proben mit 0,5 wt.% PCA verhältnismäßig ähnlich. In den ersten 3 bis 4 Stunden kommt es zu einer $\approx$ 48 %igen Abnahme der Partikelgröße bis zu einem Grenzwert. Dieser kann nicht auf den Effekt des PCA oder die Materialeigenschaften zurückgeführt werden. Der aufgrund der bregrenzten Auflösung und Verunreinigungen eingesetzte Grenzwert bei der Partikelerfassung verhindert, dass zu kleiner Partikel mitberücksichtigt werden. Nach 3 h Mahldauer tritt auch in diesen Proben Partikelwachstum auf, allerdings in geringerem



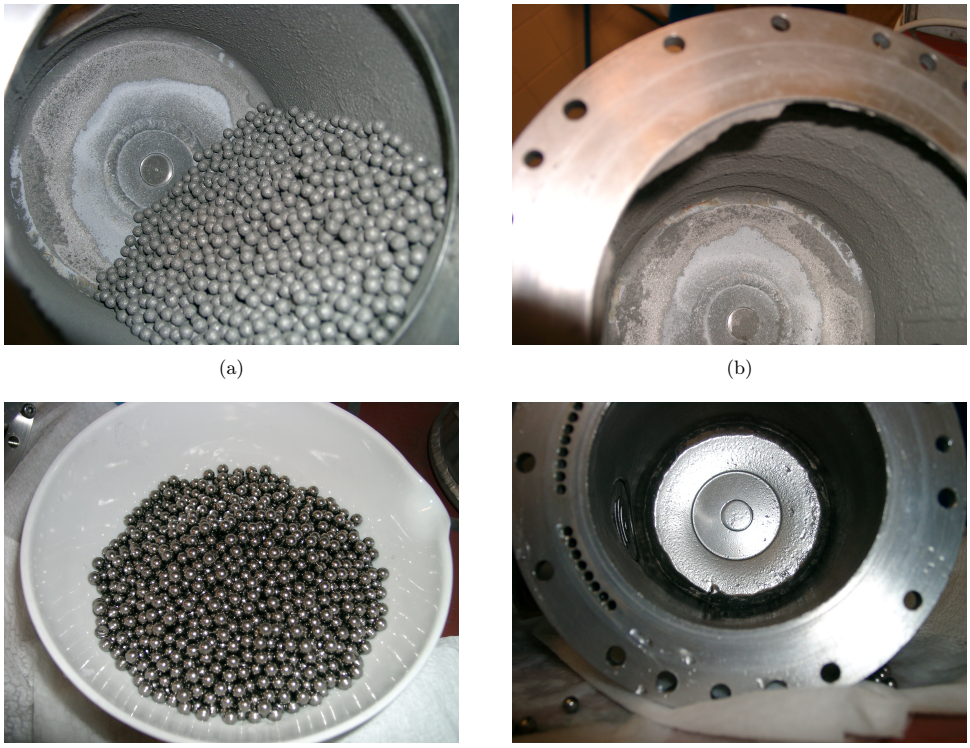
(a) 1 h (b) 2 h

(c) 3 h (d) 4 h

(e) 6 h (f) 7 h

Abb. 2.12 – Lasermikroskopische Aufnahme der Querschliffe der eingebetteten Pulver t-Al2O3-0 von 1-7h mit Al_2O_3-Dispersionen, welche ohne PCA gemahlen wurden.

Ausmaß als ohne PCA. Ohne PCA erfahren die Partikel ein über 2,5 faches Wachstum nach 7 h Mahldauer, während die Partikel mit PCA mit $\approx$ 35 μm unter der Größe der Urpsungspulver bleiben. Darüber hinaus besitzen die Pulver mit Al_2O_3- und Y_2O_3-Dispersionen nur geringe Unterschiede von ≈20% sowohl bei der Größe als auch der Rundheit. Letztere nimmt in allen Fällen zunächst ab (≈60% mit PCA, (≈50 % ohne PCA) und steigt nach 2 bis 4 Stunden in Abhängigkeit



(a) (b)

(c) (d)

Abb. 2.13 – Fotografien der Mahlkammer und -Kugeln unter Verwendung (a) und (b) ohne PCA und (c) und (d) mit PCA.

des Pulvers wieder an. Eine ideale Kugelform wird allerdings von keinem Pulver erreicht.

Mahlhilfsmittel-Entwicklung

Die chemische Analyse der Proben (Abb. 2.15) zeigt, dass der PCA im Fall von t-Al2O3 und t-Y2O3 bereits in den ersten 3 Stunden des MA-Prozesses bei den verwendeten Parametern abgebaut wird. Zugleich entstehen in der Probe mit Al_2O_3-Dispersionen Karbide. 95 wt.% des organischen C-Gehalts wurden in Karbide umgewandelt. Es ist wahrscheinlich, dass dies auch bei den Proben mit Y_2O_3-Dispersionen auftritt.

Härteentwicklung

Abb. 2.16 zeigt die zunehmende Härte der Proben über den Verlauf des MA-Prozesses. Sowohl im Fall von t-Al2O3-0 als auch von t-Al2O3 kommt es zu einer Verdoppelung der Härte. Ohne PCA ist die Härte nach 7h 18 % größer als mit.

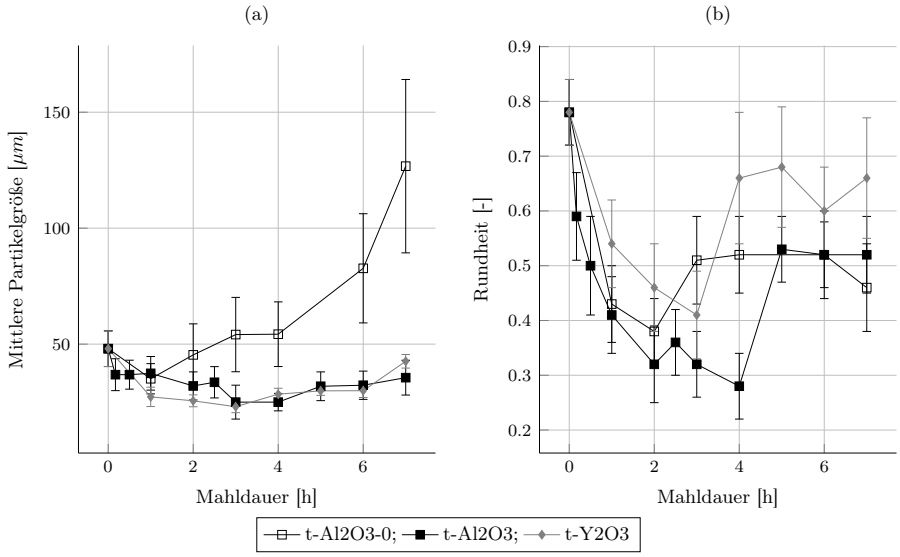


Abb. 2.14 – Per Bildanalyse bestimmte durchschnittliche Partikelgröße (a) und Rundheit (b) der Proben t-Al2O3, t-Y2O3 und t-Al2O3-0 von 1 bis 7 h Mahldauer mit dem Ausgangspulver Amdry 995 4 bei 0 h.

Pulvereffizienz - Verwertbarkeit der Pulver

Abb. 2.17 zeigt die über Bildanalyse bestimmte Pulvereffizienz über den Verlauf des MA-Prozesses für die Proben t-Al2O3, t-Y2O3 und t-Al2O3-0. Für alle Pulver verringert sich die Effizienz in den ersten Stunden des Mahlens um ≈80 % des Ausgangswertes der Amdry Pulver ($\eta_p, Amdry = 1$). Für t-Al2O3 und t-Y2O3 kommt es nach 4 h, durch Kaltverschweißungen und Herausbildung irregulärerer Morphologie, zu einem Anstieg auf über 20 %. Dieser geht durch das weitere Partikelwachstum über den Grenzwert in ein Plateau über, das sich bis 7 h Mahldauer hält. Bei t-Al2O3-0 kommt es durch die frühere Herausbildung irregulärer Morphologie zu einer vergleichsweise hohen Pulvereffizienz von über 20 % bei 4 h Mahldauer. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass bei allen Pulvern erst nach 5 Stunden homogene Verteilung der Oxiddispersionen beobachtet wurde. Durch das weitere Partikelwachstum sinkt die Verwertbarkeit darauf bis 7 h ab.

2.3.2 Mahlhilfsmittel-Variation

Auswirkungen geringerer Konzentrationen des Mahlhilfsmittels

Abb. 2.18 (PCA-Al2O3), 2.19 (PCA-Y2O3) und 2.20 (PCA-HfO2+Y2O3) zeigen die Entwicklung der über 6 h gemahlenen Partikel mit den jeweiligen Oxiden bei den zugegebenen PCA-Mengen von 0,0-0,75 wt.%. Abb. 2.21 (a) zeigt die über Bildanalyse bestimmte quantitative Entwicklung der durchschnittlichen Partikelgröße und (b) die Rundheit der gemahlenen Pulver. Ohne PCA kommt zu einem Anstieg der Partikelgrößen. Insbesondere bei PCA-Y2O3 ist er mit 177 % am höchsten (PCA-Al2O3-6h: 72 %; PCA-HfO2+Y2O3: 32 %). Unabhängig von den zugegebenen Oxiden nimmt

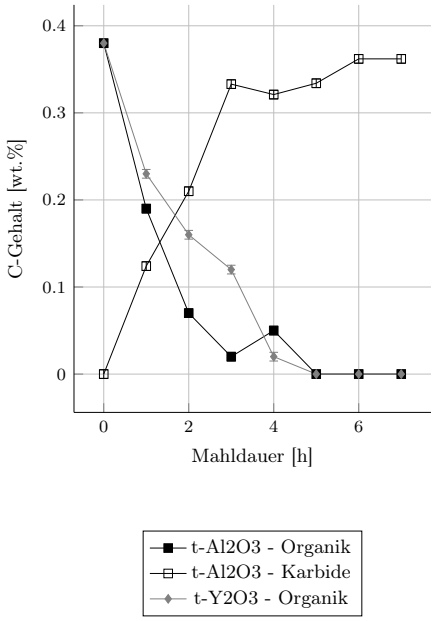


Abb. 2.15 – Über chemische Analyse bestimmte Entwicklung des C-Gehalts in organischer und Karbid-Form von 1 bis 7 h Mahldauer der Proben t-Al2O3 und t-Y2O3 mit dem berechneten Gehalt bei 0,5 wt.% PCA-Gehalt bei 0 h als Ausgangswert.

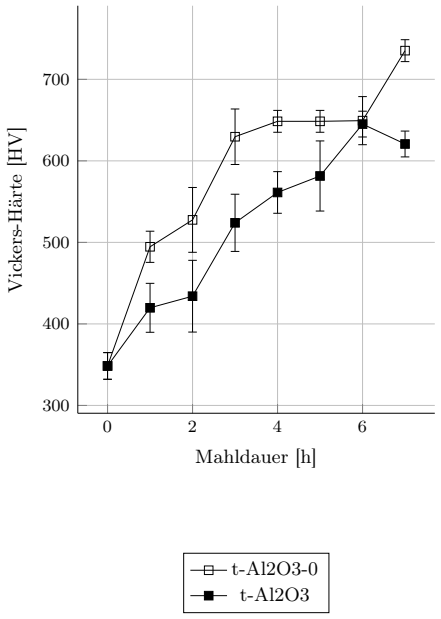


Abb. 2.16 – Über Mikroindentationsversuche bestimmte Härte der eingebetteten Partikel der Proben t-Al2O3 und t-Al2O3-0 von 1-7 h mit der gemessenen Härte von Amdry 995 C als Ausgangswert bei 0 h.

die Größe der Partikel mit zunehmender PCA-Menge ab (Bei 0.75 wt.% - PCA-Al2O3: 35 %; PCA-Y2O3: 64 %; PCA-HfO2+Y2O3: 54 %). Darüber hinaus nimmt die Elongation der Partikel zu. Bei Konzentrationen bis 0,5 wt.% hält sich bei den ODS Pulvern ein Plateau um 0,5. Bei 0,75 wt% des PCA nimmt die Rundheit dagegen vergleichsweise stark um *approx* 40 % des Urpsrungswertes ab. In PCA-Al2O3 lässt sich darüber hinaus erkennen, dass Oxiddispersionen nur in den irregulären Partikeln vorhanden sind, nicht jedoch in elongierten der höheren PCA-Konzentrationen (siehe Abbildung 2.18 (a) vs (d)).

Auswirkungen höherer Konzentrationen des Mahlhilfsmittels

Abb. 2.22 zeigt die Entwicklung der Pulver-Morphologie von PCA-Al2O3-4h bei PCA-Anteilen von 0,25 bis 2,0 wt.%. Auch in diesem Fall besitzen die Partikel bei den niedrigen Konzentrationen irreguläre Morphologie die mit höheren Anteilen zunehmend elongiert. Von 1 bis 2 wt% scheint die Dicke der Partikel gleich zu bleiben, dafür aber die Länge abzunehmen. Damit verringert sich auch die Elongation. Eingebettete Dispersionen treten lediglich bei Konzentrationen von 0,25 und 0,5 wt.% auf, nicht jedoch in höheren, wie Abb. 2.22 (a) und (b) zeigen. In beiden Fällen sind die in den Bildern als schwarze Punkte sichtbaren Al_2O_3-Dispersionen homogen im Matrixmaterial verteilt. Die quantitativen Ergebnisse der Bildanalyse in Abb. 2.23 spiegeln die Beobachtungen der

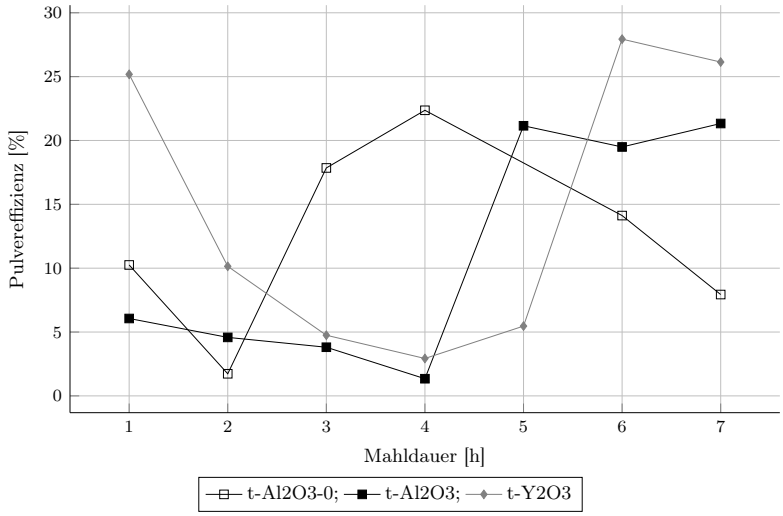
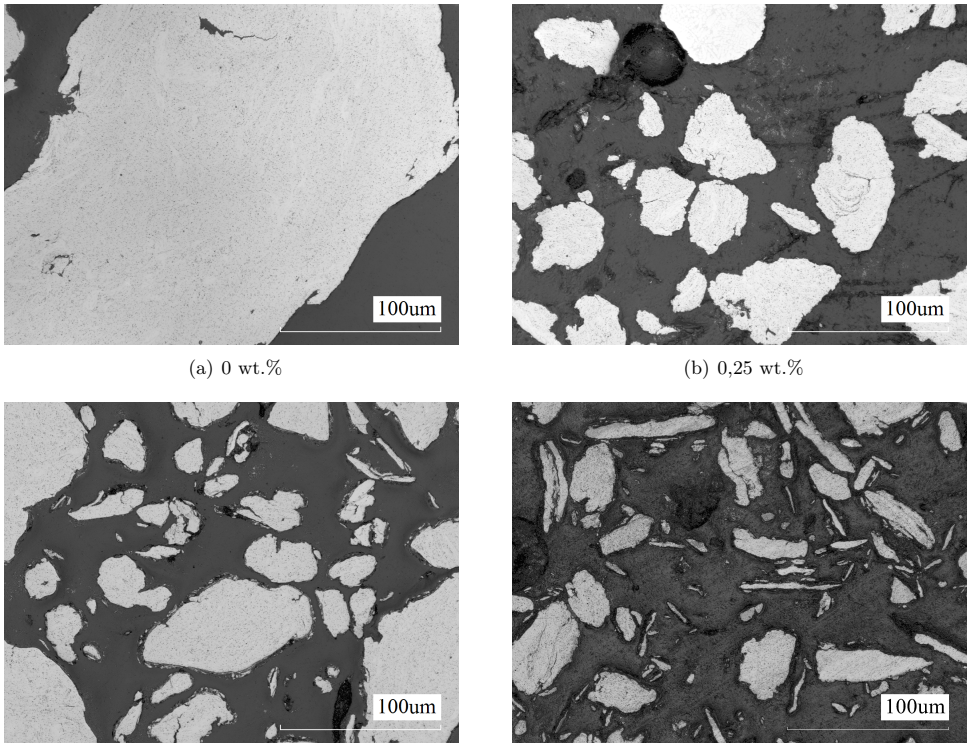


Abb. 2.17 – Aus Morphologie und Partikelgröße bestimmte Verwertbarkeit η_p der Pulver t-Al2O3, t-Y2O3 und t-Al2O3-0 von 1-7 h.

Aufnahmen wider. Im Vergleich zum Ursprungspulver, nimmt die Partikelgröße mit 0,25 wt.% PCA um 3 % ab. Größere Partikel existieren allerdings. Mit höheren Konzentrationen nimmt die Größe bis zu 60 % ab. Von 1 bis 2 wt.% kommt es nur zu einer geringen Abnahme der Partikelgröße von 7 %, die darüber hinaus innerhalb des experimentellen Fehlers liegt. Die Rundheit der Partikel nimmt ebenfalls mit höherer PCA-Menge bis zu 63 % bei 1 wt.% PCA-Gehalt ab. Von 0,25 auf 0,5 wt.% ändert sich die Rundheit lediglich um weniger als 1 %. Dagegen nimmt die Rundheit von 1 auf 2 wt.% wieder um 15 % zu.

Pulvereffizienz - Verwertbarkeit der Pulver

Abb. 2.24 zeigt die über die Bildanalyse bestimmte Pulvereffizienz unter Berücksichtigung der festgelegten Bedingungen. Im Fall aller Pulver kommt es von 0 wt.% PCA-Zugabe zu einer Zunahme bis zu einem Maximum von 20 bis 35 % zwischen 0,25 und 0,5 wt.%. Weitere Erhöhung führt durch Elongation zu einer massiven Abnahme in Bereiche knapp über 0% Nutzbarkeit.



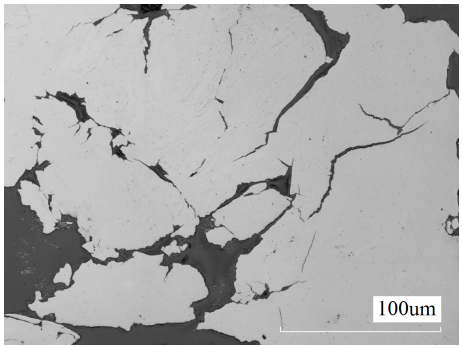
(a) 0 wt.%

(b) 0,25 wt.%

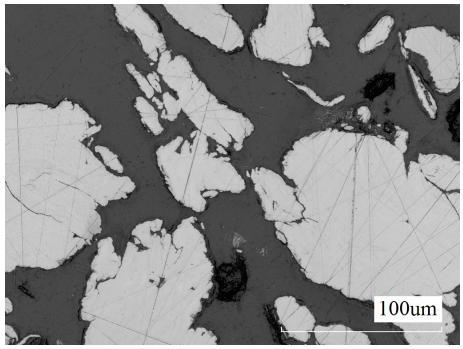
(c) 0,5 wt.%

(d) 0,75 wt.%

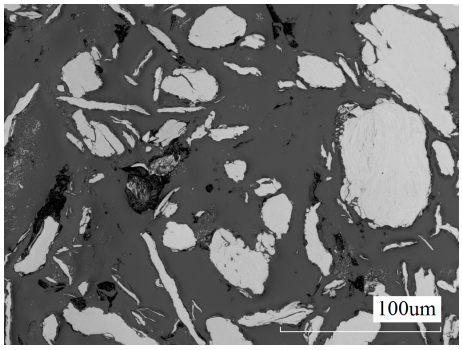
Abb. 2.18 – Lasermikroskopische Aufnahmen von PCA-Al2O3 bei 0, 0,25, 0,5 und 0,75 wt.% des PCA Stearinsäure nach 6 h Mahldauer.



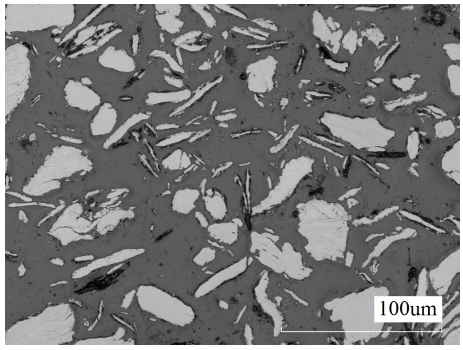
(a) 0 wt.%



(b) 0,25 wt.%

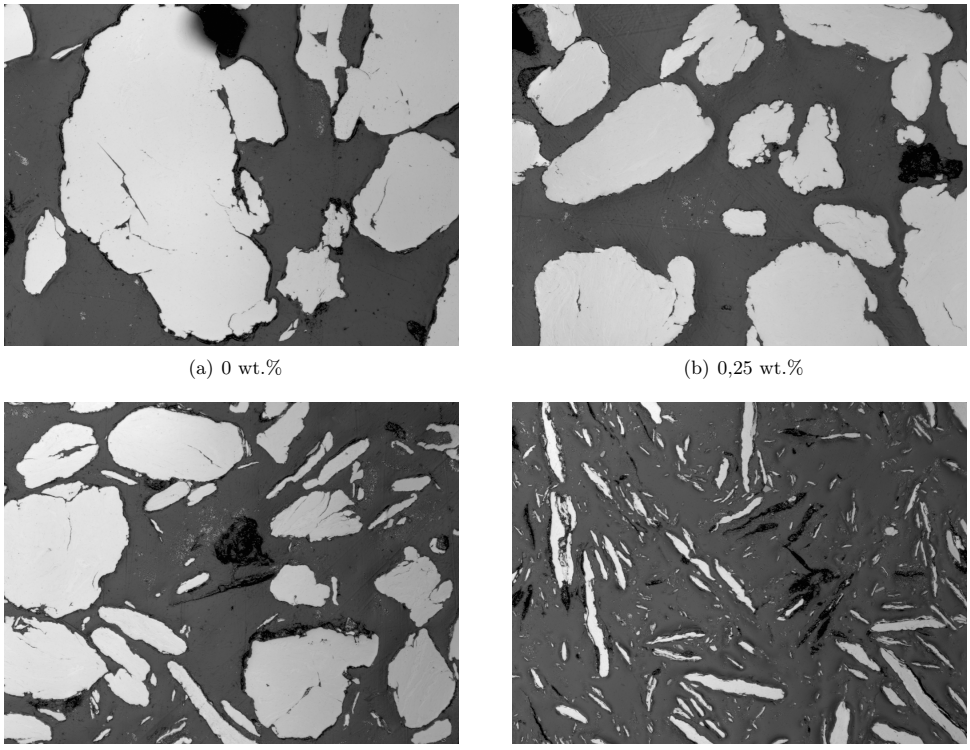


(c) 0,5 wt.%



(d) 0,75 wt.%

Abb. 2.19 – Lasermikroskopische Aufnahmen von PCA-Y2O3 bei 0, 0,25, 0,5 und 0,75 wt.% des PCA Stearinsäure nach 6 h Mahldauer.



(a) 0 wt.%

(b) 0,25 wt.%

(c) 0,5 wt.%

(d) 0,75 wt.%

Abb. 2.20 – Lasermikroskopische Aufnahmen von PCA-HfO2+Y2O3 bei 0, 0,25, 0,5 und 0,75 wt.% des PCA Stearinsäure nach 6 h Mahldauer.

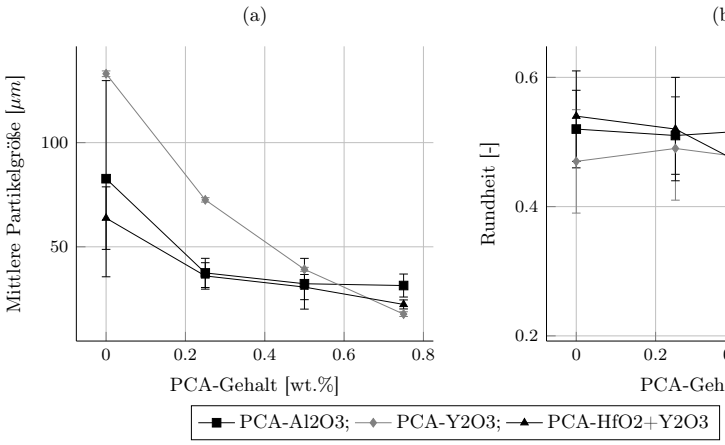
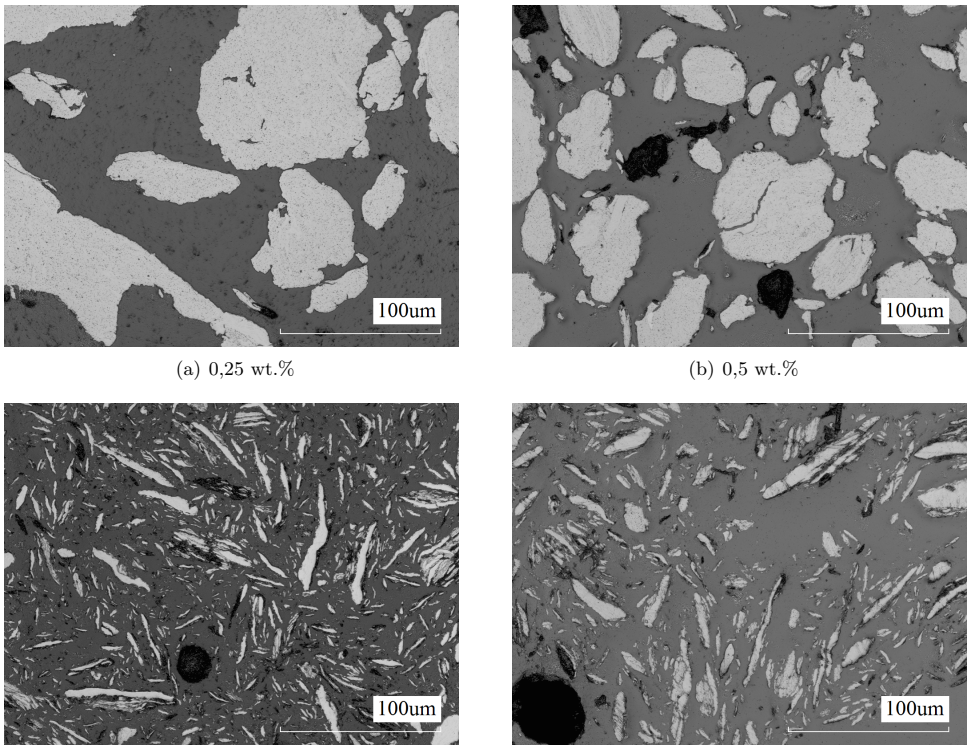


Abb. 2.21 – Per Bildanalyse bestimmte durchschnittliche Partikelgröße (a) und Rundheit (b) der Proben PCA-Al2O3, PCA-Y2O3 und PCA-HfO2+Y2O3- von 0 bis 0,75 wt.% PCA-Gehalt.



(a) 0,25 wt.%

(b) 0,5 wt.%

(c) 1 wt.%

(d) 2 wt.%

Abb. 2.22 – Lasermikroskopische Aufnahmen der Querschliffe von PCA-Al2O3-4h von 0,25 bis 2 wt% PCA-Gehalt.

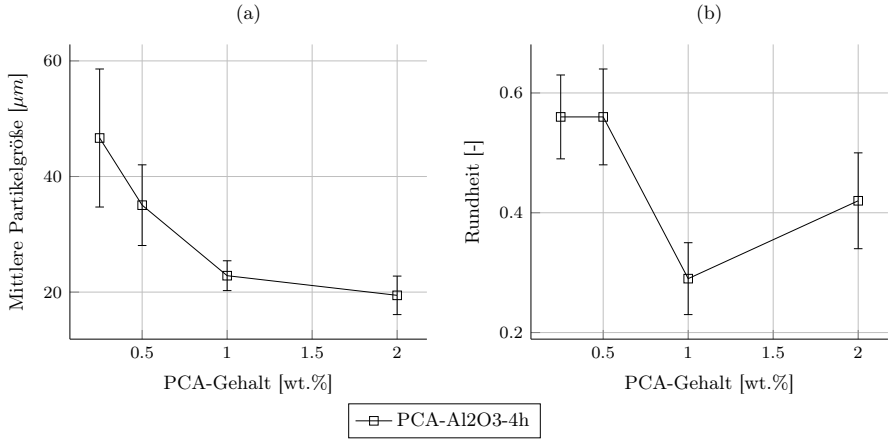


Abb. 2.23 – Per Bildanalyse bestimmte durchschnittliche Partikelgröße (a) und Rundheit (b) der Proben PCA-Al2O3-4h von 0,25 bis 2 wt.% PCA-Gehalt.

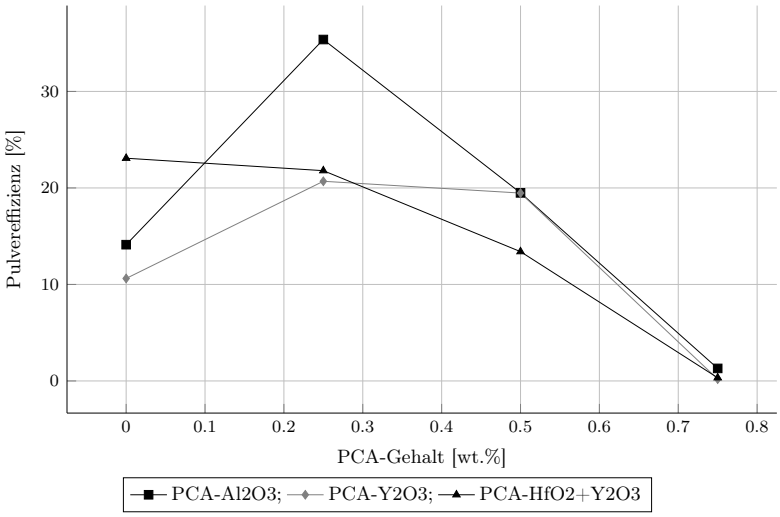


Abb. 2.24 – Aus Morphologie und Partikelgröße bestimmte Verwertbarkeit η_p der Pulver PCA-Al2O3, PCA-Y2O3 und PCA-HfO2+Y2O3 von 0-0,25 wt.% PCA-Gehalt nach 6 h Mahldauer.

2.4 Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe des PCA zu einer Änderung des MA-Prozesses führt, die sich in mehreren Aspekten niederschlägt.

Die Entwicklung der PCA-Schicht um die Partikel führte zu einer Verschiebung des Verhältnisses von Kaltverschweißungen zu Aufbrüchen in Richtung des Letzteren, was sich in der in Abb. 2.14 (a), 2.21 (a) und in den Abb. 2.9 und 2.10 der Mahlläufe t-Al2O3 und t-Y2O3 im Vergleich zu t-Al2O3-0 in Abb. 2.12 beobachteten Verringerung der durchschnittlichen Partikelgrößen zeigt. Wie bereits in Kapitel 2.1.5 (Seite 34) angeschrieben wurde, verhindert der PCA sauberen Oberflächenkontakt zwischen Partikeln und damit Kaltverschweißungen. Die weitere Abnahme der Partikelgrößen bei höheren PCA-Konzentrationen in Abb. 2.21 (a) und in den Querschliffen der Proben PCA-Al2O3 (Abb. 2.18) und PCA-Y2O3 (Abb. 2.19) zeigen, dass der partikelgrößenverringernde Effekt noch zunehmen kann. Es ist möglich, dass die höheren Konzentrationen zu einer dichteren Abdeckung selbst bei kleineren Partikeln führten. Daneben könnten das Mahlhilfsmittel mehrere Lagen auf den Partikeln bilden, indem sich der hydrophile Kopf der organischen Verbindung an die hydrophobe Kohlenwasserstoff-Kette eines mit der Partikeloberfläche verbundenen PCA-Moleküls bindet. Die geringere Abnahme der Partikelgröße beim Übergang von 1 bis 2 wt.% in Abb. 2.23 (a) liegt vermutlich an der Methode, mit der die Partikelgrößen bestimmt wurden und spiegelt nicht eine abnehmende Wirksamkeit bei höheren Konzentration wider.

Stattdessen scheint es , als könnte der PCA eine dichtere Schicht oder mehrere Lagen auf selbst schrumpfenden Partikeln bilden und so Kaltverschweißungen entgegenwirken. Sobald der PCA abgebaut war, zu sehen in Abb. 2.15, kam es zu einer Änderung dieses Verhaltens, wonach in den durchgeführten Versuchen die Partikel wieder kaltverschweißten und Oxiddispersionen eingebettet wurden wie Abb. 2.9 ab 2,5 h zeigt. Nach 2,5 h kam es nach Abbau des PCA zu einem Anstieg der Partikelgröße (Abb. 2.14 (a)). Dieser war allerdings geringer, als bei der Probe ohne PCA. Der geringere Anstieg veränderten Materialeigenschaften liegen, die zu einer Zunahme der Sprödheit führen, wodurch das Verhältnis von Kaltverschweißungen zu Aufbrüchen verändert wird. In diesem Zusammenhang wurde festgestellt, dass die Partikelhärte über den MA-Prozess zunimmt (Abb. 2.16). Andere Arbeiten zeigten, beim Mahlen dass 1) Kaltverformung der Partikel, 2) Kornverfeinerung, 3) Karbidbildung durch Abbau des PCA und 4) Einbettung der Dispersionen auftritt[100, 110, 128]. Kornverfeinerung tritt beim Mahlen auf und wurde auch in anderen Arbeiten beobachtet. Diese Verfeinerung führt auch zu verringerter Oxidationskinentik, trotz der Entstehung von mehr Diffusionswegen in der Legierung vermutlich aufgrund der beschleunigten Bildung einer stabilen Oxidschicht [24, 128]. In Kapitel 4 dieser Arbeit wird noch einmal gesondert hierauf eingegangen. Die größere erreichte Härte und schnellerer Anstieg von t-Al2O3-0 ohne PCA gegenüber t-Al2O3 widerspricht der Annahme, dass die über den Mahlprozess eingebetteten Karbide die Partikelhärte erhöhen. Auf der anderen Seite sorgt der PCA als Fließhilfsmittel zum Herabsetzen der Anzahl der pro Kollisionsereignis erfassten Partikel. Nach den Ergebnissen von Nazari et al., der einen langsameren Abbau des von ihm verwendeten PCA bei kontinuierlicher Zugabe beobachtete, könnte das Mahlhilfsmittel darüber hinaus die mittlere Energie der Kollisionsereignisse verringern [116]. In der Folge scheint der Grad der Kaltverformung und Kornverferinerung im Pulversystem mit PCA ge-

ringer zu sein. Längeres Mahlen von t-Al2O3 hätte demnach vermutlich zu ähnlichen Anstiegen der Härte geführt wie t-Al2O3-0 Die Zunahme der Härte bis zu 7 h Mahldauer deutet darüber hinaus darauf hin, dass die Härte bei längerer Mahldauer weiter angestiegen wäre und zu einer Verringerung des Kaltverschweißung-Aufbruch-Verhältnisses hätte führen können. Wegen der hohen Anfälligkeit der Mahlkammer zum Blockieren beim Mahlen der verwendeten Materialmischung konnten solche Langzeitversuche allerdings nicht durchgeführt werden.

In allen Versuchen kam es bei Verwendung des PCA zu einer Elongation der Partikel (Abb. 2.14 (b), 2.21 (b) und 2.23 (b)) , die umso ausgeprägter war, je mehr des PCA hinzugegeben wurde. Grund hierfür ist auch in diesem Fall die Bildung der Kaltverschweißungshemmenden Schicht um die Partikel. Es scheint, als würde durch die Verformung der Partikel eine präferierte Aufprallrichtung vertikal zur Oberfläche geschaffen werden, was zu zunehmender Elongation führt. Ein weiterer Teilaspekt hiervon ist wahrscheinlich die Wirkung des PCA als Fließhilfsmittel. Geraten Partikel in anderer als der präferierten Ausrichtung zwischen Mahlkugeln, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass sie abgleiten anstatt verformt zu werden.

Eine zunehmende Dicke der PCA-Schicht scheint diesen Effekt zu verstärken, da mit steigender PCA-Menge die Elongation der Partikel zunahm (Diagr 2.21 (b) und 2.23 (b)). Diese Wirkung als Fließhilsmittel scheint die statistisch in die Partikel übertragene Energie zu verringern, da Reibkoeffizienten und Zahl der Kollisionen pro Zeiteinheit hierdurch verringert werden. In diesem Zusammenhang wurde gezeigt, dass höhere PCA-Mengen die effektive Wirkdauer des PCA verlängern, da die Abbaurate herabgesetzt wird [114]. Dagegen scheint es, als würde bei höheren PCA-Mengen die Elongation abnehmen wie beim Wechsel von 1 auf 2 wt.% in Abb. 2.23 (b). Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Materialeigenschaften die minimale Partikeldicke vorgeben, bevor Aufbrüche stattfinden. Die Abnahme der Elongation ist daher vermutlich nicht auf einen Effekt des PCA sondern die Eigenschaften der verwendeten Materialien zurückzuführen. Während sich die Pulvermischungen ohne PCA t-Al2O3-0 wie duktil-spröde Systeme verhielten, kam es mit PCA-Zugabe zu Beginn ausschließlich zu Verformung und Aufbrüchen (Abb. 2.9 und 2.10 vs 2.12). Letzteres weist auf ein spröd-sprödes System hin, in dem nur geringe Kaltverschweißungen erfolgen. Dennoch haben auch in den Pulvern mit PCA Kaltverschweißungen stattgefunden. Diese zeigen sich auf zwei Arten. 1) Die Einbettung von Oxiddispersionen und 2) die Entstehung irregulärer Partikelmorphologie [111]. Es scheint, dass es erst zur Einbettung von Oxidpartikel kam, nachdem der PCA-Gehalt in der Pulvermischung weit genug gesunken war (vergleiche Abb. 2.9, 3.22 und Abb. 2.15). Es ist nicht sicher, ob der PCA vollständig abgebaut sein muss, da in t-Al2O3 2,5 h, wo der PCA noch nicht vollständig abgebaut war, eingebettete Dispersionen vorhanden waren (Abb. 2.9 2,5 h und 3.22 a)). Solche irregulären Partikel und eingebetteten Oxiddispersionen traten allerdings nur lokal auf und können mit der Zunahme der summierten Partikeloberfläche bei gleichzeitigem Abbau des PCA erklärt werden. Der PCA ist in Abhängigkeit der zugefügten Menge nur in der Lage eine begrenzte Fläche effektiv zu bedecken. Steigt die summierte Partikelfläche darüber, kommt es zu unvollständiger Bedeckung und damit wieder zu Kaltverschweißungen. Darüber hinaus könnte die Schichtdicke des PCA unter einen Grenzwert sinken, unter dem Kaltverschweißungen möglich sind. Es ist unklar, wie die entstehenden Karbide, die im gemahlenen Pulver gefunden wurden, die Eigenschaften der Beschichtung beeinflussen (Abb. 2.15). Daneben zeigten die TEM und EDX

Analyse Eisen-Ausscheidungen in den Partikeln (Abb. 2.7 Fe). Während des MA-Prozesses bildet die Pulvermischung eine Beschichtung um die Mahlkugeln und -Kammer, welche dafür bekannt ist Verunreinigungen von diesen zu verringern [100]. Zum Einen wirkt diese Schutzschicht allerdings nur bis zu einem gewissen Grad und zum Anderen wirkt der PCA der Entstehung dieser Schicht entgegen wie die eigenen Versuche demonstrierten (Abb. 2.13). Zu starker Einsatz von PCA könnte sich daher durch Verunreinigungen aus der Mahlkammer und den -Kugeln negativ auf das Verhalten der späteren BCs auswirken. Das gleiche gilt für die Bildung von Y-reichen Phasen. Es ist möglich, dass sie durch Oxidation mit Sauerstoffrückständen in der Mahlkammer entstanden sind oder durch Interaktion mit dem PCA bei dessen Abbau. Während des Spülens der Mahlkammer mit Argon und der Erzeugung des Vakuums bleiben geringe Mengen der Laborluft in der Mahlkammer zurück. Dazu kommt, dass über den Verlauf des Mahlprozesses vermutlich ein geringer Austausch der Schutzgasatmosphäre in der Mahlkammer mit der Umgebungsluft stattfindet. Zuletzt muss der Einfluss des Schutzgases betrachtet werden. Argon 5.0 hat 0,001 % Gehalt von Fremdelementen wovon 0,0003 % Sauerstoff sind. Bezogen auf das Volumen der 1 L-Mahlkammer ergibt sich damit ein Sauerstoffgehalt von ca. $3,75 \times 10^{-7}\, mol$. Es ist möglich, dass diese Gasverunreinigungen zur Oxidation der reaktiven Elemente führten, die in der TEM-Untersuchung entdeckt wurden. Die Versuche zeigten, dass die Oxiddispersionen selbst nur geringe Auswirkungen auf den MA-Prozess haben. Die Unterschiede zwischen den Verwendbarkeiten von t-Al2O3 und t-Y2O3 in Abb. 2.17 bei Variation der Mahldauer oder PCA-Al2O3, PCA-Y2O3 und PCA-HfO2+Y2O3 bei Variation des PCA-Gehalts in Abb. 2.24 sind vermutlich eher Eigenheiten des Prozesses. Dies liegt vermutlich an den ähnlichen Primärpartikelgrößen der Oxidpartikel und deutet darauf hin, dass sich die Agglomerate der Ausgangspulver (Abb. 1.28, 1.30 und 1.32) über den Mahlprozess hinweg auflösen. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse aus t-Al2O3 und PCA-Al2O3-4h zeigt darüber hinaus den Effekt einer weiteren häufig übersehenen Einflussgröße beim mechanischen Legieren. Es handelt sich um das Füllvolumen zu Mahlkammervolumen-Verhältnis. Bei Pulver wurden mit gleichen Parametern gemahlen und die Umdrehungsgeschwindigkeit angepasst, um die verschiedenen Radien der Rotorschläger zu berücksichtigen. Lediglich das Verhältnis vom Füllvolumen zum Mahlkammervolumen unterschied sich. Dies führte zu Unterschieden in der Morphologie und Partikelgröße. Das in der größeren Mahlkammer gemahlene Pulver besitzt eine kleinere Partikelgröße und mehr Partikel mit elongierter Morphologie (Abb. 2.9 4 h vs Abb. 2.22 0,5 wt.%) und Abb. 2.14 und 2.23) Für Kollisionen ist es notwendig, dass ausreichend Raum in den Mahlkammern zur Verfügung steht, damit sich die Kugeln frei in den Kammern bewegen können. Ist das nicht der Fall, nimmt die Aufschlagsenergie ab aber die Anzahl der Kollisionen pro Zeiteinheit zu [103]. Hierin liegt aller Wahrscheinlichkeit nach die Ursache für die höhere Rundheit und Größe der Partikel welche in der kleineren Mahlkammer gemahlen wurden. Sie erfuhren während der selben Mahldauer mehr Kollisionsereignisse. In der Folge beschleunigte sich der Abbau des Mahlhilfsmittels, was zu einem Pulver höherer Verwertbarkeit führte. Die Betrachtung der Pulvereffizienz zeigt, dass bei den gegebenen Parametern bei 6 h Mahldauer und PCA-Mengen zwischen 0,25 und 0,5 wt.% ein Gewinn von über 20 % möglich ist (Abb. 2.17 und 2.24). Weitere Variation der Mahlparameter wie Geschwindigkeit und das angesprochene Mahlkammervolumen könnten zu weiteren Verbesserungen führen. Für die folgende Applikation über thermisches Spritzen wurden große Pulvermengen der ODS Pulver mit Parametern

hergestellt, welche maximale Effizienz hatten. Die Parameter sind in Tab. 2.4 aufgeführt:

Tab. 2.4 – Optimierte Mahlparameter der ODS Pulver mit 2 wt.% Al_2O_3, Y_2O_3 oder 1 wt.% HfO_2 mit 1 wt.% Y_2O_3.

Mahlkammer	0,5 L	1,0 L
Mahlgeschwindigkeit [rpm]	1400	870
Mahldauer [h]	6	6
Kugelmasse [g]	1200	1200
Kugeldurchmesser [mm]	5,5	5,5
Kugeldurchmesser [mm]	6	6
Kugel zu Pulver-Verhältnis [-]	10:1	10:1
PCA-Anteil [wt.%]	0,25 bis 0,5	0,25 bis 0,5

2.5 Schlussfolgerung

Auf Basis der Ergebnisse wird der folgende in Abb. 2.25 zusammengefasste Ablauf für den MA Prozess von CoNiCrAlY Pulver mit niedrigem Anteil der Oxiddispersionen vorgestellt. Der ist in die folgenden drei Phasen aufgeteilt. 1) Eine Verteilungs-Phase, in der der PCA im Mahlgut verteilt wird und eine Schicht um Kugeln und Partikel bildet. 2) Eine PCA-Phase, in der die Partikel durch den PCA überwiegend verformt werden und aufbrechen. Der PCA verringert die Oberflächenenergie und verhindert so Kaltverschweißungen, solange die Partikel ausreichend mit PCA bedeckt sind. 3) In der Wachstums-Phase wurde der PCA abgebaut und es kommt erneut zu Kaltverschweißungen. Hierdurch findet Partikelwachstum statt und die Oxiddispersionen werden eingebettet. Die Zugabemenge des PCA beeinflusst die Länge der Aufbrech-Phase und die erreichten minimalen Partikelgrößen. Darüber hinaus führt Hinzugabe von PCA zur Entwicklung elongierter Partikelmorphologie. Solche Partikel besitzen häufig keine eingebetteten Oxidpartikel und müssen daher vermieden werden. Über den Verlauf des Mahlprozesses wird der PCA abgebaut. Stearinsäure reagiert mit den Legierungsbestandteilen und entwickelt zu großen Teilen Karbide, die sich auf das Schichtverhalten auswirken könnten. Abschließend kann festgehalten werden, dass die Herstellung qualitativ hochwertiger ODS Pulver mit den verwendeten Ausgangsmaterialien gelungen ist.

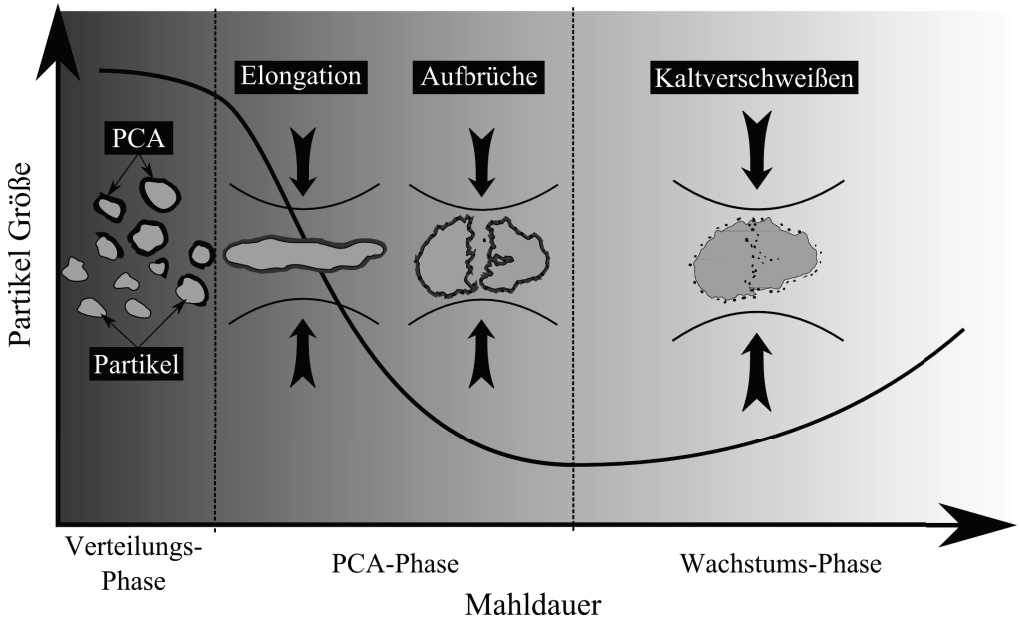


Abb. 2.25 – Entwicklung der Partikelgrößenverteilung über den Verlauf des MA-Prozesses unter Einwirkung von PCA.

3 Applikation oxiddispersionsverstärkter Haftvermittlerschichten über thermisches Spritzen

3.1 Thermisches Spritzen

In diesem Kapitel folgt eine Beschreibung des thermischen Spritzprozesses zur Herstellung von TBC-Systemen mit einem Fokus auf das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF) und Vakuumplasmaspritzen (VPS) . Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) wird wegen seines Einsatzes zur Applikation der TBC ebenfalls beschrieben. Darüber hinaus werden Versuche zur effektiven Applikation hergestellter ODS-Pulver über HVOF und VPS vorgestellt und diskutiert.

3.1.1 Grundlagen des thermischen Spritzens

Thermisches Spritzen ist nach Definition eine Gruppe von Beschichtungsprozessen, in denen fein aufgeteilte metallische oder nichtmetallische Materialien in einem geschmolzenen oder semi-geschmolzenen Zustand deponiert werden, um eine Beschichtung zu formen. Dies geschieht mit der Motivation 1) die Effizienz der Substrate zu verbessern, 2) die Lebensdauer der Substrate durch verbesserte Korrosions- oder Abrasionsbeständigkeit zu verlängern, 3) Reparaturen durchzuführen oder 4) die Kosten zu verringern [88]. Zentrum des Beschichtungsprozesses ist die Spritzkanone, welche die zugeführte Energie auf unterschiedliche Arten, in einen Heißgasstrom umwandelt. In diesen wird das Beschichtungsmaterial in Pulver- oder Draht-Form injiziert, erhitzt und beschleunigt. Bei hoher Geschwindigkeit (bis zu 2000 m/s [88, 129]) treffen die darauf beschleunigten Partikel auf das Substrat. Beim Aufprall kommt es zu einer Umwandlung der kinetischen Energie über Verformung in Wärme, was zu einem mechanischen Ineinandergreifen der Partikel in die Oberfläche und später abgekühlte Partikel, welche zuvor aufgetroffen sind, führt (Abb. 3.1). Die hierdurch entstehenden Schichten unterscheiden sich durch die eingesetzten Spritzmethoden, applizierten Materialien und verwendeten Beschichtungs-Parameter. Seit der ersten Erfindungsmeldung zu Beginn des 20ten Jahrhunderts wurden immer ausgefeiltere Methoden entwickelt (Abb. 3.2). Diese Verfahren unterscheiden sich in der Art, wie die Energie in das Beschichtungsgut übertragen wird, ob in Form eines Plasmas oder der Verbrennung oder Detonation einer Gasmischung, und damit in der erhaltenden Größenordnung und Art der Energie in Form von Wärme und Geschwindigkeit. Abb 3.3 zeigt die Temperatur- und Geschwindigkeitsbereiche einiger thermischer Spritzverfahren. Die unterschiedlichen thermischen Spritzverfahren sind in der Lage, eine Reihe unterschiedlicher Materialien zu applizieren. Die resultierenden Schichten zeichnen sich durch auf ihre Funktion optimierte Charakteristiken aus, wie

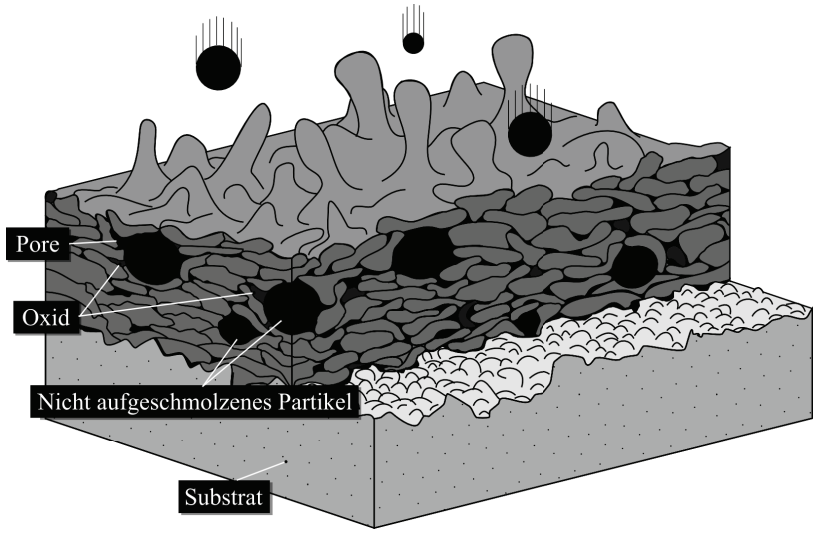


Abb. 3.1 – Schematische Darstellung der Schichtentstehung während des thermischen Spritzprozesses nach [130].

Porosität, Oberflächenbeschaffenheit, Dicke oder Oxidgehalt.

Zielsetzung dieser Arbeit war die Herstellung qualitativ hochwertiger oxiddispersionsverstärkter Haftvermittlerschichten mit geringer Porosität, geringerem Oxidanteil, abgesehen von den eingebetteten Oxidispersionen, hoher Oberflächenrauheit und einer homogenen Verteilung der Dispersionen [131]. Hierzu wurden HVOF und VPS eingesetzt. HVOF führt zur Oxidation des Mahlgutes im Flug und nach der Applikation durch den Einsatz in Sauerstoffreicher Atmosphäre, ist allerdings günsti-

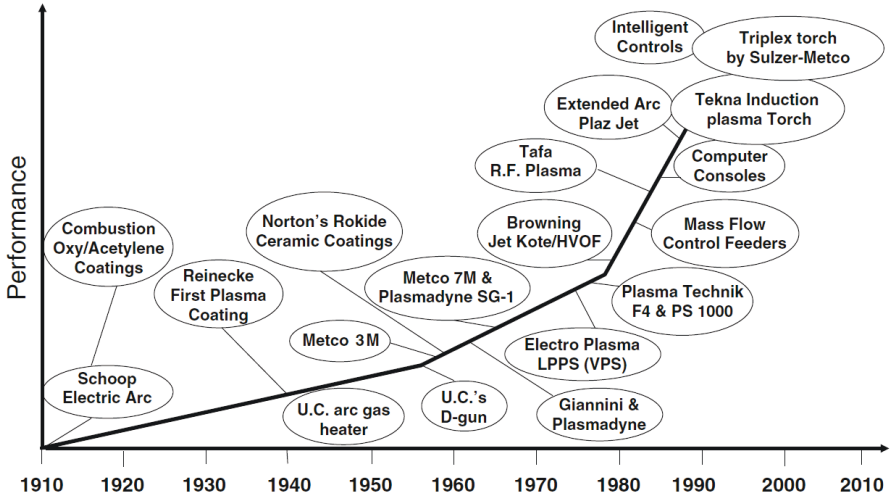


Abb. 3.2 – Entwicklungen der thermischen Spritztechnologie seit 1910 [88].

ger als VPS und daher ein in der Industrie zunehmend eingesetzter Prozess [132]. Darüber hinaus wurde APS zur Applikation der keramischen TBC verwendet. Im Folgenden werden die einzelnen Verfahren genauer beschreiben.

3.1.2 Hochgeschwindigkeits Flammspritzen - HVOF

Beim HVOF wird die Energie zur Erhitzung und Beschleunigung des Spritzgutes durch das Verbrennen einer Gasmischung aus Sauerstoff und einem Brennstoff, wie Methan, Wasserstoff oder Kerosin aufgebracht. Im Vergleich zu anderen thermischen Spritzverfahren zeichnet es sich durch eine hohe Geschwindigkeit der aufgetragenen Partikel, geringe Porosität, hohe Schichtdicken und gute Haftung aus [133]. Als Spritzgut können sowohl Drähte (geringere Partikelgeschwindigkeiten, hohe Auftragsrate) als auch Pulver (höhere Partikelgeschwindigkeiten, geringere Auftragsrate) dienen [88]. Im Folgenden werden allein die in dieser Arbeit verwendeten Pulverspritzanlagen betrachtet. In diesen werden die Pulver axial oder radial in den Heißstrahl der Flammen injiziert. Es kommt zum Aufschmelzen und der Beschleunigung der Partikel, wobei zunehmend geringe Temperaturen und höhere Geschwindigkeiten der Partikel angestrebt werden. Der Grund hierfür ist die Oxidation der Partikel im Flug, sogenannte In-Flight oder im Flug Oxidation, und nach der Applikation auf dem Substrat. Letzteres wird als Interpass oder Zwischenlagen Oxidation bezeichnet und erzeugt wie in Abb. 3.4 zu sehen ist Oxidschichten im BC, welche die Lebensdauer des Schichtsystems verkürzen. Darüber hinaus verringern diese Arten der Oxidation das freie verfügbare Al-Reservoir zur Bildung der TGO und den Gehalt von reaktiven Elemente [23, 24]. Aus diesem Grund wurden Spritzanlagen, welche in Atmosphäre arbeiten verbessert und neue Verfahren wie Kaltgasspritzen entwickelt

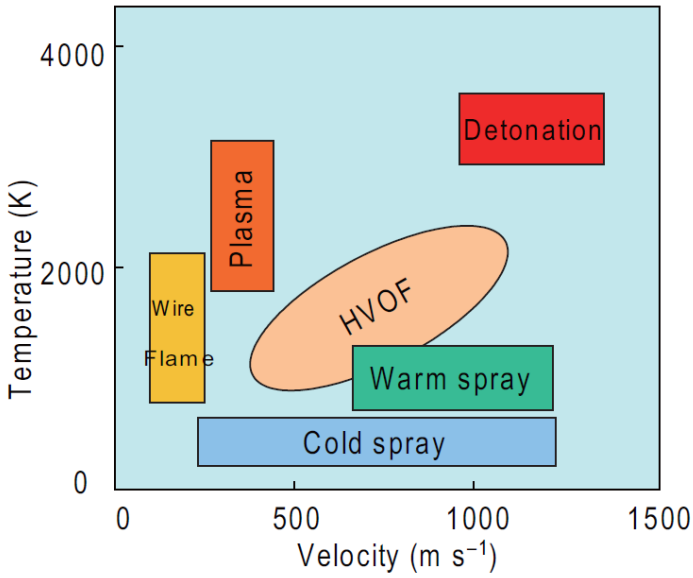


Abb. 3.3 – Vergleich unterschiedlicher thermischer Spritzverfahren [129].

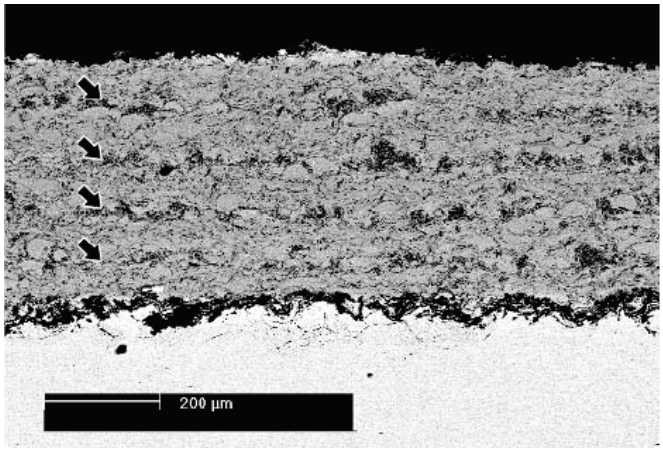


Abb. 3.4 – REM-Aufnahme des Querschliffs eines BC mit ausgeprägter Interpass Oxidation [24].

[134]. Trotz dieser Nachteile werden metallische BCs zu einem großen Teil über HVOF appliziert. Das liegt vor allen Dingen an der günstigeren Anwendung [133, 135]. Zusätzlich wird Oxidation der Partikel im Flug in einigen Fällen sogar aktiv genutzt, um Al, Y oder andere reaktive Elemente in den Ausgangspartikeln zu oxidieren und auf diese Weise Oxiddispersionen zu formen [106]. Abb. 3.5 zeigt den schematischen Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Diamond Jet Hybrid DJ2600-Kanone (Œrlikon Metco, Wohlen, Switzerland). In diesem Fall wird das Pulver mit einem Trägergas axial in den Heißgasstrom injiziert, dargestellt in Form der Kammer, in der Brenngas und Sauerstoff aufeinandertreffen und reagieren. Das Pulver wird in der entstehenden Flamme weiter beschleunigt und zugleich erhitzt. Der Gas- und Partikelstrom durchläuft darauf eine Laval-Düse, welche die Temperatur und Geschwindigkeit weiter erhöht, bevor sie hinausgeschossen werden. In Abhängigkeit der Partikelgröße und Materialeigenschaften kommt es durch die Wärmeeinwirkung zum teilweisen oder vollen Aufschmelzen der Partikel [23, 88].

Durch die Gasgeschwindigkeit im Überschallbereich und lokale Druckanstiege bilden sich die charakteristischen Schockdiamanten durch Interaktion des Austrittsgases mit der Umgebung heraus [88].In der Flamme werden die Partikel bis zu über 2000°C erhitzt und auf Geschwindigkeit von bis zu $1000 m/s$ beschleunigt. Im Folgenden werden die wichtigsten Prozessparameter und ihre Auswir-

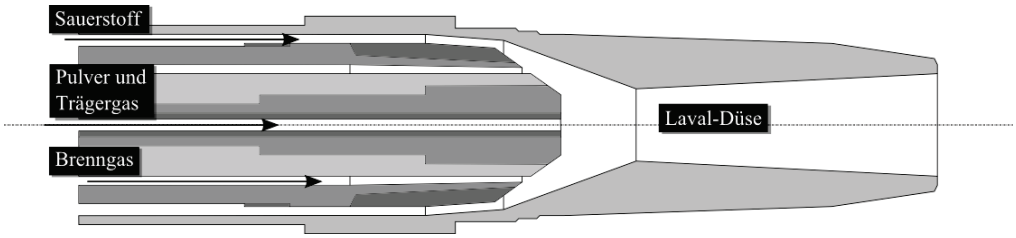


Abb. 3.5 – Skizze einer HVOF-Kanone mit axialer Pulverinjektion im Querschnitt in Anlehnung an [136].

kungen auf die Partikel im Flug und die entstehenden Schichten beschrieben.

Parameter - HVOF

Stöchiometrie des Brenngases Die Stöchiometrie des Brenngases bestimmt die Temperatur und Geschwindigkeit des Gases oder die in den Pulverstrom injizierte Energie in Form von Wärme und Geschwindigkeit. Ein höheres Verhältnis von Sauerstoff zu Brennstoff erhöht hierbei beide Parameter bis zur Sättigung des Brenngases. Aufgrund der Oxidation der metallischen Partikel wird ein niedriger Sauerstoffgehalt angestrebt, da es bereits beim Einspritzen der Pulver zu Oxidation kommt, zugleich muss er allerdings hoch genug sein, um ausreichende Temperaturen zum Aufschmelzen der Partikel zu erreichen [88, 137–139]. In dieser Arbeit wurde Wasserstoff als Brenngas verwendet.

Pulverförderrate Die Förderrate des Pulvers bestimmt den Massenstrom in den Heißgasstrahl. Bei einer Erhöhung wird die Leistung der Flamme auf eine größere Masse verteilt. Experimentell ergab sich dadurch eine Verringerung der Partikelgeschwindigkeit und -Temperatur [140].

Partikelgröße Die Partikelgröße hat direkte Auswirkungen auf den Grad der Aufschmelzung. Abb. 3.6 zeigt ein kugelförmiges Partikel im Flug mit der Geschwindigkeit v und Größe r. Über eine Gasflamme fließt der Wärmestrom $\dot{Q}$ in das Partikel hinein. Dieser ist Abhängig von der Partikelfäche $A_p = \pi \cdot r_p^2$, der materialeigenen Wärmeleitfähigkeit λ und der Umgebungstemperatur oder in diesem Temperatur der Gasflamme T_U sowie der des Partikels T_P. In diesem Fall wird angenommen, dass das Partikel zu Beginn über das gesamte Partikelvolumen die selbe Temperatur besitzt. Die Wärmeleitung von der Partikeloberfläche in den Partikelmittelpunkt kann durch folgende Formel beschrieben werden:

$$\dot{Q} = \frac{A \cdot \lambda}{r_p} (T_U - T_P) \tag{3.1}$$

Die Länge der Gasflamme l und Partikelgeschwindigkeit v bestimmen die Dauer der Wärmerübertragung in das Partikel. Reicht die Dauer des Wärmeübergangs nicht aus oder ist der Wärmestrom in die Partikel zu gering, werden sie nur teilweise aufgeschmolzen. Der Kern bleibt in dem Fall erstarrt und führt zu erhöhter Porosität durch Lufteinschlüsse wie in Abb. 3.1. Darüber hinaus verringern solche halb erstarrten Partikel die Depositionsrate, da sie dazu neigen, nicht zu haften.

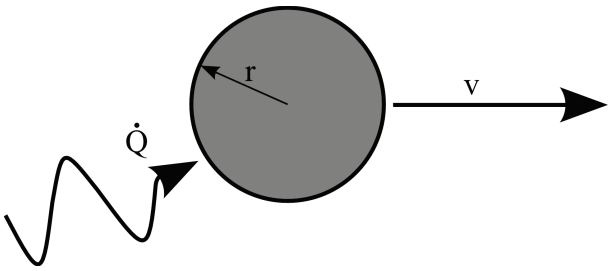


Abb. 3.6 – Skizze eines kugelförmigen Partikels mit dem Radius r im Wärmestrom $\dot{Q}$ mit der Geschwindigkeit v.

Kleine Partikel folgen daher eher der Gastemperatur. Darüber hinaus passen sie sich aufgrund der geringeren Trägheit auch eher der Gasgeschwindigkeit an, bieten auf der anderen Seite allerdings ein größeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, was den Grad der Oxidation erhöht [24, 141, 142].

Mantelgas Als Mantelgas wird in der Regel Stickstoff eingesetzt. Dieses erfüllt gleich mehrere Funktionen, indem es den Anteil der Oxidation im Flug verringert, den Partikelstrahl fokussiert und zugleich die Partikelgeschwindigkeit erhöht. Hierfür sind allerdings große Gasmengen erforderlich [143, 144].

Spritzabstand Neben der Brenngasstöchiometrie wird die Partikelgeschwindigkeit und -Temperatur auch durch den Spritzabstand bestimmt. Die Gasflamme ist verhältnismäßig lang, weshalb ein ausreichend großer Spritzabstand gewählt werden muss, damit ausreichende Energie in den Partikelstrom übertragen wird. Der größere Abstand führt allerdings zu einem zunehmenden Aufweiten der Flamme und des Partikelstromes und einer damit abnehmenden Depositionsrate oder Spritzeffizienz, da zunehmend größere Pulvermengen das Substrat nicht treffen. Darüber hinaus sinkt bei zu großem Abstand durch Verlassen der Flamme der Wärmestrom in die Partikel unter die Wärmerübertragung aus den Partikenl. Die resultieren Abkühlung führt zu Erstarrung, was die Porosität erhöht. Zugleich muss berücksichtigt werden, dass auch das Substrat thermisch belastet wird, wenn es zu nah an der Flamme ist. Die Bildung einer Oxidschicht zwischen dem Substrat und der Haftvermittlerschicht verringert die Haftung und damit Langlebigkeit des Systems [137, 141, 145].

Anzahl der Übergänge Neben den anderen Parametern, wie Pulverförderrate und Stöchiometrie des Brenngases, bestimmt die Anzahl der Übergänge die Dicke der aufgetragenen Schicht. Hierin liegt ein weiterer Vorteil des HVOF, da mit diesem Verfahren verhältnismäßig hohe Schichtdicken erreicht werden können [133].

Wie in Kapitel 2 festgehalten wurde, besitzen ODS Pulver im Vergleich zu den Pulvern ohne Oxiddispersionen (non-ODS) Gegenstücken eine erhöhte Härte. Dies verändert das Verhalten der Partikel beim Aufschlag und macht vermutlich größere Energiemengen notwendig, um ähnliche Schichtstrukturen zu erhalten. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit das Gasgemisch aus Sauerstoff und Wasserstoff, der Abstand und Mantelgasfluss in Hinblick auf die Energiezufuhr variiert. Bei den Pulvern wurde sowohl die Partikelmorphologie als auch -größe verändert. Aufgrund der begrenzten verfügbaren Pulvermengen wurde kein mehrdimensionaler Versuchsplan (DoE) durchgeführt, sondern die Parameter stattdessen eindimensional verändert. Die genaue Beschreibung erfolgt im Experimentellen Teil zum HVOF Spritzen (Seite 67).

3.1.3 Plasmaspritzen

Beim Plasma-Spritzen wird über einen elektrischen Lichtbogen zwischen einer Welle (Kathode und einer zylindrischen Düse (Anode) über eine einströmende Gasmischung ein Plasma erzeugt. Die

im Plasma gespeicherte Energie wird nach dem Austritt aus der Kanone durch Rekombination an die injizierten Partikel abgegeben. Die so erhitzten und beschleunigten Partikel werden auf das Substrat gerichtet, auf dem die Schicht entsteht. Abb. 3.7 skizziert den Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Plasmabrenners F4 (Œrlikon Metco, Wohlen, Switzerland).

Herausragend beim Plasma-Spritzen sind die hohen erreichten Temperaturen von 8000 bis $20.000K$, was eine hohe Bandbreite an Materialien für den Spritzprozess zulässt. Sowohl metallische als auch keramische Materialien können appliziert werden [130]. Wie auch in vorherigen Abschnitten zu den einzelnen Prozessen werden nun einige der Parameter beschrieben, welche das Plasma-Spritzen beeinflussen.

Parameter - Plasmaspritzen

Plasmagas Als Plasmagas wird in der Regel ein Gasgemisch aus Argon, Helium, Wasserstoff oder Stickstoff verwendet. Sie alle haben Auswirkungen auf die erreichte Temperatur des Plasmas. Wasserstoff erhöht den Wärmegehalt des Plasmas aufgrund seiner hohen Enthalpie [147]. Auf der anderen Seite führen große Mengen von Wasserstoff zu verstärkter Erosion der Elektroden, was sich negativ auf die Haltbarkeit der Kanone auswirkt [148, 149].

Elektrische Leistung Die elektrische Leistung setzt sich aus dem angelegten Strom I und der Spannung U zusammen:

$$P = U \cdot I \tag{3.2}$$

Sie legt fest, wie viel Energie pro Zeiteinheit über den Lichtbogen in das Plasmagas und damit bei der Rekombination des Gases in die Partikel übertragen wird. Variation der Leistung hat damit direkte Auswirkungen auf die Gasgeschwindigkeit und -temperatur (beide werden durch erhöhte Leistung Vergrößert), sowie infolgedessen jene der gespritzten Partikel [150]. Ein Nebeneffekt der höheren Leistung ist eine Zunahme des Oxidgehalts in der Schicht, sowohl bei APS als auch VPS, da erhöhte Partikeltemperaturen die Oxidation der Partikel im Flug erhöht. Bei VPS geschieht dies

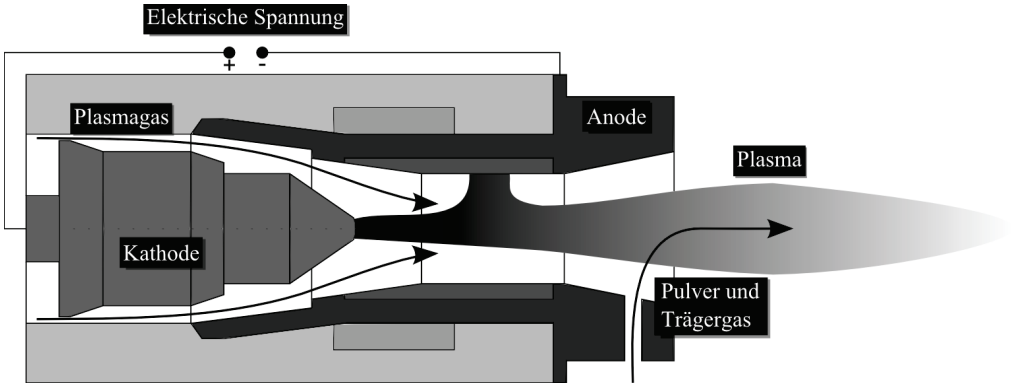


Abb. 3.7 – Skizze einer Plasmakanone im Querschnitt in Anlehnung an [146].

aufgrund des Restsauerstoffes in der Spritzkammer.

Atmosphäre Es wird zwischen Spritzen in Atmosphäre, kontrollierter Atmosphäre und Niederdruck oder Vakuum unterschieden. Kontrolliertes Plasma Spritzen (engl. Controlled Plasma Spraying, CPS) und Niederdruck Plasma Spritzen (engl. Low Pressure Plasma Spraying, LPPS) werden im Folgenden nicht weiter betrachtet. Beim APS ist die hohe erreichte Temperatur der Partikel zugleich ein Nachteil, da sie zu starker Oxidation der Partikel im Flug führt. Dies wiederum führt wie auch beim HVOF zu Zwischenlagen-Oxidation und Oxidation während des Partikelfluges. Anpassen der Atmosphäre, wie beim VPS, wirkt dem entgegen [88]. Darüber hinaus hat die Atmosphäre auch noch Auswirkungen auf die Form des Plasmas und damit die Energieübertragung in die Partikel. In Atmosphäre kommt es zu Turbulenzen durch Vermischung des Plasmagases mit der Atmosphäre. Eine Verringerung des Umgebungsdrucks führt daher zu einem längeren Plasma, verringert auf der anderen Seite aber die Energieübertragung pro Volumeneinheit in die Partikel. Darüber hinaus ist die Erschaffung und Aufrechterhaltung des Vakuums mit zusätzlichen Kosten verbunden. Nichtsdestrotz wird VPS häufig zur Applikation von BC eingesetzt, da hiermit Schichten mit geringer Porosität und niedrigem Sauerstoffgehalt hergestellt werden können [151].

Spritzabstand Aus der Form des Plasmas ergibt sich eine ideale Spritzdistanz zwischen der Kanone und dem Substrat, in der die Partikel maximale Energie aus dem rekombinierten Plasma erhalten und noch nicht abgekühlt sind. Neben der Atmosphäre wird dieser Abstand durch die elektrische Leistung, die Flussrate des Plasmagases und das Spritzgut bestimmt. Über dem idealen Abstand verringert sich die Depositionsrate, da der Partikelstrom aufgeweitet wird. Darunter kommt es zu verstärkter thermischer Belastung des Substrates [152, 153].

Wie auch bei den Versuchen zum HVOF Spritzen wurde aufgrund der veränderten Partikeleigenschaften der ODS Pulver der Energieeintrag, in Form der elektrischen Leistung variiert. Darüber hinaus wurden unterschiedliche Partikelgrößenbereiche gespritzt. Die genaue Beschreibung der Versuche erfolgt in Kapitel 3.2.2 (Seite 72).

3.2 Experimentelles - Thermisches Spritzen

3.2.1 Hochgeschwindigkeits Flammspritzen - HVOF

Die HVOF-Versuche waren darauf ausgerichtet, die idealen Spritzparameter durch Variation des Spritzabstandes und des Mantelgases für ODS-Pulver zu ermitteln. Darüber hinaus wurden die Auswirkungen unterschiedlicher Partikelgrößen und verschiedener Morphologie hergestellter ODS-Pulver untersucht. Der letzte Punkt betraf die Auswirkungen elongierter Partikel auf die gespritzten Schichten. Daneben wurde der Energieeintrag in Form des Gasgemisches verändert. Alle Pulver wurden über mechanisches Legieren nach der in Teil 2 vorgestellten Methodik hergestellt. Die Verhältnisse des Matrixmaterials zum Oxidmaterial wurden beibehalten. Zum Erreichen unterschiedlicher Größen wurden die hergestellten Pulver gesiebt, für elongierte Partikelmorphologie der Gehalt des PCA Stearinsäure erhöht. In Kapitel 2 ab Seite 2 findet sich eine detaillierte Beschreibung des

MA-Prozesses und der unterschiedlichen Parameter. Als Substrate wurden $25 \times 25 mm^2$ Stahlplättchen verwendet, welche vor dem Spritzvorgang durch Sandstrahlen mit Korundpartikeln bearbeitet wurden, um eine rauhe Oberfläche zu erhalten, welche verbesserte Haftung für die applizierten BCs bietet. Anschließend wurden die Substrate über 10 min in Ultraschallbädern vor dem Spritzen gereinigt. Während des Spritzens wurde Wasserstoff als Brenngas verwendet. Die Spritzvorgänge wurden, wenn nicht anders angegeben, mit den in Tabelle 3.1 angegebenen Parametern durchgeführt:

Tab. 3.1 – Spritzparameter der HVOF-Versuche.

Substrat	Stahlplättchen 1.0330; 25 x 25 mm^2
Stickstoff [NLPM]	250
Sauerstoff [NLPM]	230
Wasserstoff [NLPM]	690
Spritzdistanz [mm]	200
Robotergeschwindigkeit [$\frac{mm}{s}$]	500
Übergänge [-]	6
Rotationsrate der Pulverzuführer [%]	15

Variation des Gasgemisches

Bei der Variation des Gasgemisches wurden der Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt verändert. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoff wurde von 0,25 auf 0,33 % erhöht. Zugleich wurde der Gasstrom vergrößert, um die in die Partikel übertragene Energie zu erhöhen. Der Mantelgasstrom wurde angepasst, um die Gasflamme und den Partikelstrom entsprechend der höheren Beschleunigung zu fokussieren. Tab. 3.2 zeigt die Parameter der Spritzläufe. Für diesen Versuch wurden ein ODS Pulver und das non-ODS Pulver Amdry 995 4 zum Vergleich verwendet. Das ODS Pulver wurde über MA mit 2 wt.% Al_2O_3 hergestellt. 0,5 wt.% PCA wurden hinzugegeben und das Pulver über 4 h bei 1400 rpm gemahlen. Abb. 3.8 zeigt die Partikelgrößenverteilung und die Morphologie des Pulvers. Die mittlere Partikelgröße des ODS Pulvers betrug 31,69 μm.

Abstands- und Mantelgasvariation

Bei der Abstands- und Mantelgasvariation wurde auf Basis der in Tab. 3.1 angegebenen Parameter der Mantelgasfluss und Spritzabstand nach den in Tab. 3.3 aufgeführten Werten variiert. Bei der

Tab. 3.2 – Spritzparameter der Variation des Gasgemisches der HVOF-Versuche.

Probenbezeichnung / Gasverhältnis	0,25 non-ODS	0,25 ODS	0,33 ODS
Stickstoff [NLPM]	400	400	460
Sauerstoff [NLPM]	155	155	230
Wasserstoff [NLPM]	630	630	690

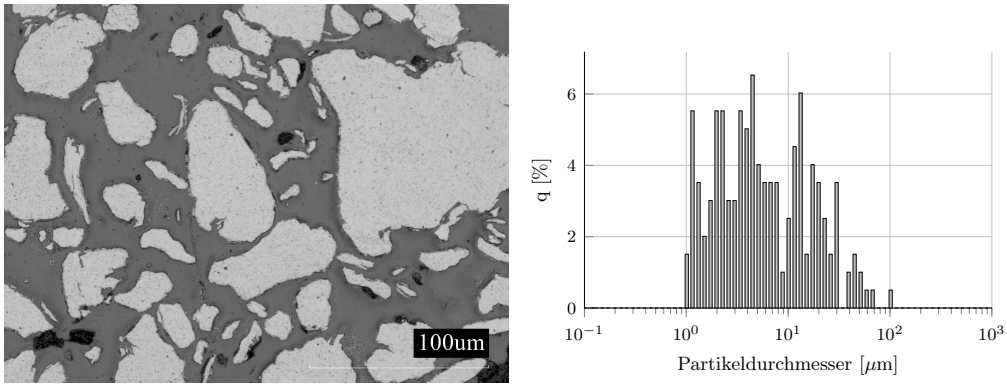


Abb. 3.8 – Mikrostruktur und Partikelgrößenverteilung des ODS Pulvers, das für die für die Gasvariation verwendet wurde.

Tab. 3.3 – Spritzparameter der Abstands- und Mantelgasvariation der HVOF-Versuche.

Spritzabstand [mm]	200	300	350
Mantelgas [NLPM]	250	300	460

Mantelgasvariation wurde der Abstand auf 350 mm gesetzt. Als ODS-Pulver für die Abstands- und Mantelgasvariation wurde ebenfalls das bei der Gasvariation verwendete Pulver verwendet (Abb. 3.8).

Variation der Partikelgrößenbereichs

Die Applikation per HVOF fand mit den in Tab. 3.1 angegebenen Parametern statt. Für das Spritzgut wurde ein ODS-Pulver mit Al_2O_3-Dispersionen hergestellt. Auch hier wurde Amdry 995 C als Matrixmaterial verwendet. 0,5 wt.% des PCA wurden hinzugefügt, um überwiegend irreguläre Morphologie zu erhalten. Das hergestellte ODS Pulver wurde auf die Größenbereiche <36, 36 bis 56, 56 bis 80 und 80 bis 125 μm gesiebt. Abb. 3.9 zeigt die Partikelgrößenverteilungen der erhaltenen Pulver und Abb. 3.10 die Morphologie der jeweiligen Größenbereiche.

Variation der Partikelmorphologie

Die Partikelmorphologie wurde bei der Parameterbeschreibung der thermischen Spritzprozesse bisher unerwähnt gelassen. In der Literatur wird nur selten ausführlicher die Auswirkung dieses Parameters beschreiben, da die meisten industriell verwendeten Pulver über Prozesse hergestellt werden, welche sphärische Morphologie ergeben. Wie in Kapitel 2 vorgestellt wurde, ist das beim Mahlen nicht der Fall und daher von Bedeutung für die Herstellung von ODS Haftvermittlerschichten. Nicht nur hinsichtlich der Auswirkungen auf die Mikrostruktur wie Porenbildung, Schichtdicke oder Rauheit, sondern auch der eingebetteten Oxiddispersionen. Elongierte Partikel zeigten zumeist keine Dispersionen, was sie theoretisch zu einer potentiellen Versagensquelle macht. In dieser Versuchsreihe wurde daher das Applikationsverhalten elongierter Partikel im Vergleich zu sphärischen untersucht.

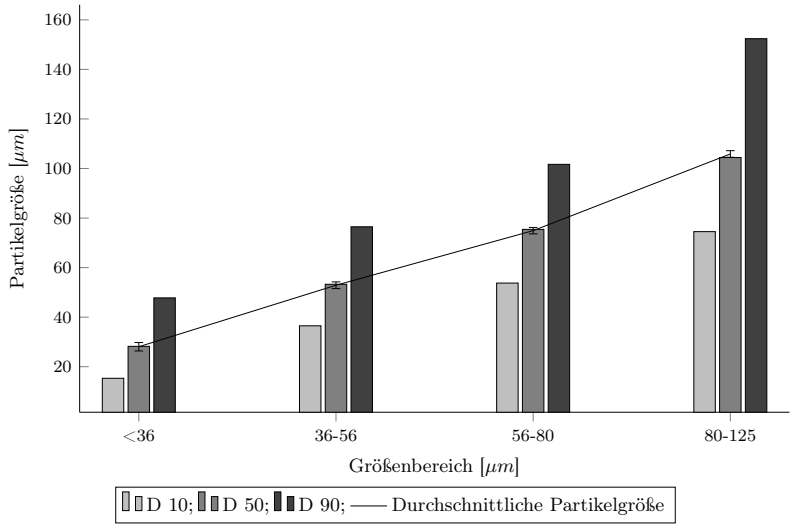
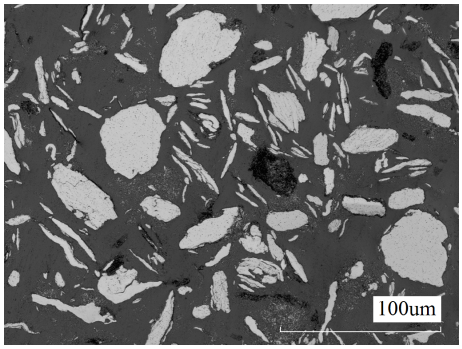


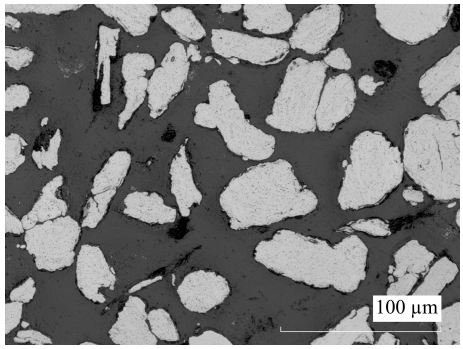
Abb. 3.9 – Charakteristische Partikelgrößen von Siebfraktionen der gesiebten ODS Pulver mit Al_2O_3-Dispersionen

Neben den oben genannten Schichtparametern, sollte festgestellt werden, ob während des Spritzprozesses die Oxiddispersionen neu in der Schicht verteilt werden, was eine Verbreiterung der für den Spritzprozess nutzbaren Partikel bedeuten würde. Darüber hinaus wurde die Auswirkung der Partikelform auf das Flugverhalten in Form der Partikelgeschwindigkeit und die Temperaturentwicklung der Partikel bei unterschiedlichen Abständen untersucht. Aufgrund begrenzter Pulvermengen wurden unterschiedliche Pulver für die Untersuchung der Auswirkungen elongierter Morphologie verwendet. Für die Geschwindigkeits- und Temperaturmessung wurde Amdry 995 4 als sphärisches Vergleichspulver verwendet. Als Pulver mit Partikeln mit überwiegend elongierter Morphologie kam ein hergestelltes ODS Pulver mit Y_2O_3-Dispersionen zum Einsatz. Es wurde über 6 h bei 1400 rpm gemahlen und 0,5 wt.% PCA hinzugegeben. Im Anschluss wurde es auf einen Bereich <36 μm gesiebt, um den Anteil elongierter Partikel zu maximieren. Die Größenverteilung und Mikrostruktur des ODS Pulvers ist in Abb. 3.11 dargestellt. Es besitzt eine mittlere Größe von 20,95 μm. Amdry 995 4 hat eine mittlere Größe von 29,91 μm.

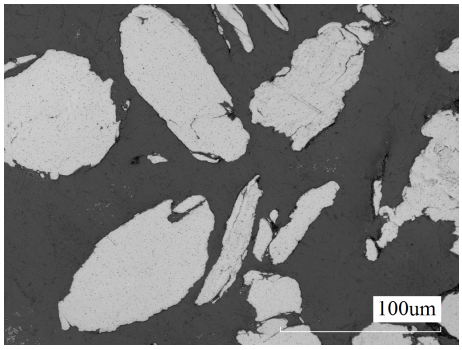
Schichtherstellung - Partikelmorphologie-Variation Für die Herstellung der ODS Schicht wurden Pulver mit Al_2O_3-Dispersionen genutzt, um die Einbettung der Oxiddispersionen per Lasermikroskopie validieren zu können. Beide Pulver wurden mit den in Tab. 2.4 angegebenen Parameter bei 1400 rpm über 6 h in einer Mahlkammer mit 0,5 L Volumen gemahlen. Das Pulver mit überwiegend elongierter Morphologie (Pulver EL) wurde mit 0,8 wt.% PCA und das Pulver mit überwiegend irregulärer Morphologie (Pulver IR) mit 0,5 wt.% PCA-Gehalt gemahlen. Abb. 3.12 und 3.13 zeigen die Mikrostruktur und Partikelgrößenverteilung beider Pulver. Die Pulver wurden mit den in Tab. 3.1 angegebenen Parametern gespritzt. Pulver EL wurde allerdings über 10 Übergänge statt 6 appliziert.



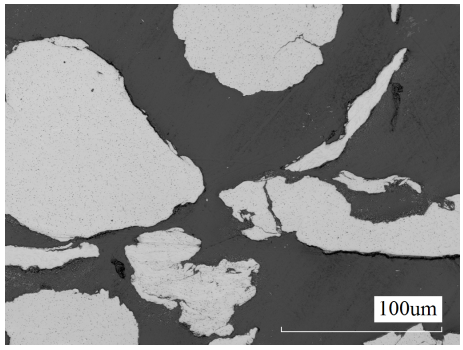
(a) <36 μm



(b) 36-56 μm

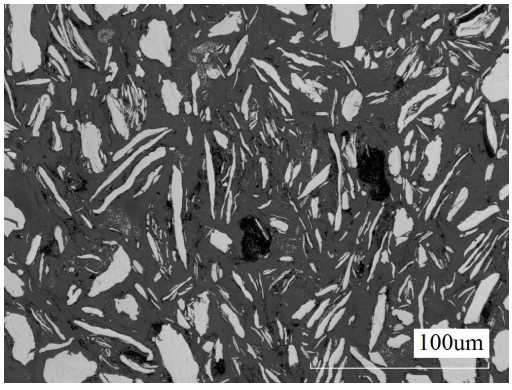


(c) 56-80 μm



(d) 80-125 μm

Abb. 3.10 – Lasermikroskopische Aufnahme der Querschliffe der Größenbereiche des für die Größenbereichsvariation hergestellten ODS Pulvers.



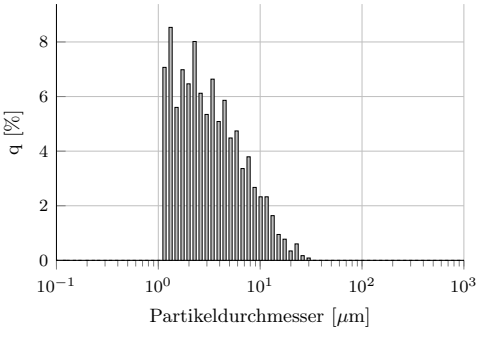


Abb. 3.11 – Mikrostruktur und Partikelgrößenverteilung des ODS Pulvers mit elongierter Morphologie für die DPV Messung der Partikelmorphologie-Variation.

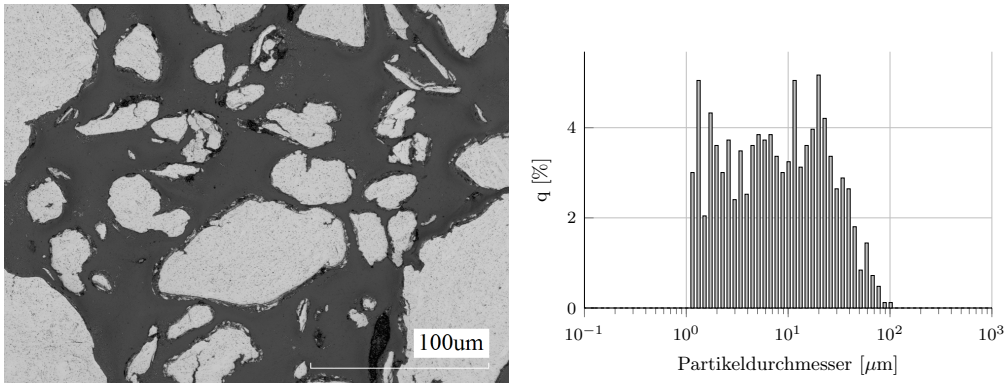


Abb. 3.12 – Mikrostruktur und Partikelgrößenverteilung des irregulären ODS Pulvers IR für die Schichtherstellung der Partikelmorphologie-Variation.

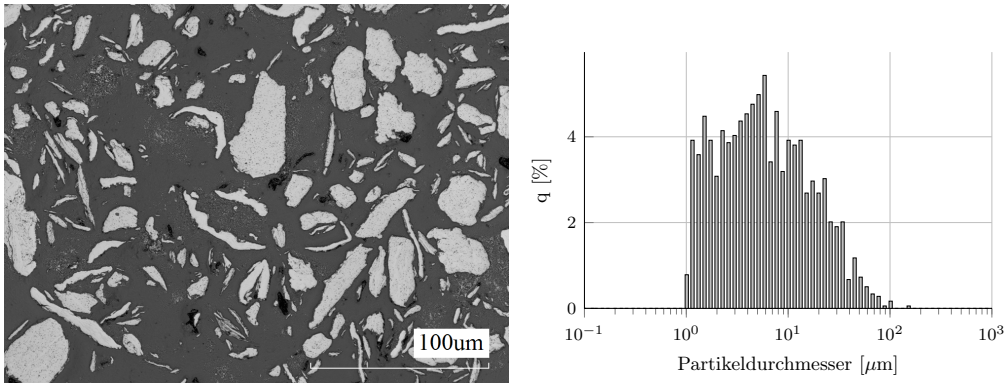


Abb. 3.13 – Mikrostruktur und Partikelgrößenverteilung des elongierten ODS Pulvers EL für die Schichtherstellung der Partikelmorphologie-Variation.

3.2.2 Vakuumplasmaspritzen

Die Versuche mit VPS beschäftigten sich ebenfalls mit der Bestimmung idealer Spritzparameter der hergestellten ODS Pulver zur Herstellung qualitativ hochwertiger ODS Haftvermittlerschichten. In diesem Fall wurde eine Variation der Partikelgrößenverteilung und eine Variation der Stromstärke und damit Leistung des Lichtbogens durchgeführt. Die Spritzläufe wurden in einer Vakuum-Spritzkammer bei 60 mbar durchgeführt. Die Parameterbasis für alle Versuche (wenn nicht anders angegeben) ist in der folgenden Tabelle 3.4 aufgeführt. Die Anzahl der Übergänge wurde erneut verringert, um den Verbrauch der ODS Pulver zu reduzieren.

Variation der Partikelgrößenverteilung In den folgenden Versuchen wurde ein Pulver mit Al_2O_3-Dispersionen verwendet, um die Dispersionen in REM, Licht- und Lasermikroskopen erkennen zu können. Es wurde das gleiche Pulver verwendet wie bei der Partikelgrößenverteilungsvariation bei den HVOF-Versuchen (siehe Seite 69 und Abb. 3.9 und 3.10)

Tab. 3.4 – Spritzparameter der VPS-Versuche.

Substrat	Stahlplättchen 1.0330; 25 x 25 mm^2
Stromstärke [A]	640
Wasserstoff [NLPM]	9
Argon [NLPM]	50
Spritzdistanz [mm]	275
Robotergeschwindigkeit [$\frac{mm}{s}$]	440
Übergänge [-]	4
Rotationsrate der Pulverzuführscheiber [%]	15

Stromvariation

In der zweiten Versuchsreihe wurden die Auswirkungen der Leistung auf die Bildung der Schicht beim Spritzen der ODS Pulver untersucht. Hierzu wurde die Stromstärke in 20 A Schritten von 640 bis 700 A variiert, während die übrigen Versuchsparameter aus Tab. 3.4 gleich blieben. Als Pulver kam der Größenbereich 36-56 μm des bei der Variation der Partikelgrößenverteilung verwendeten Pulvers zum Einsatz (Abb. 3.9 und 3.10).

Die Rauheit der Proben wurde gemessen und die Querschliffe bildanalytisch auf die Porosität, die Depositionsrate und den Oxidgehalt untersucht.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Hochgeschwindigkeits Flammspritzen - HVOF

Einfluss der Variation des Gasgemisches

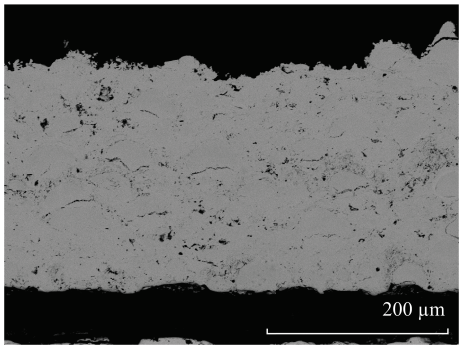
Abb. 3.14 zeigt die Mikrostrukturen der gespritzten Schichten bei 0,25 % und 0,33 % des Sauerstoff zu Wasserstoff-Verhältnisses sowie mit Oxiddispersionen und mit dem Ausgangspulver Amdry 995 4. Abb. 3.5 zeigt die Depositionsrate, Rauheit und Porosität der jeweiligen Schichten. Zu 0,25 non-ODS wurde der Grundoxidgehalt von 6,36 area%, welcher sich aufgrund der Al_2O_3-Dispersionen ergibt, hinzuaddiert.Wie sich herausstellte, führte die Verwendung des ODS Pulvers zu einer 36 %igen Steigerung der Rauheit gegenüber des Ursprungspulver Amdry 995 4. Der Oxidgehalt verringerte sich um 24 %, während die Porosität von 2,63 area% um das mehr als 6 fache zunahm. Die Depositionsrate verringerte sich um etwa 10 %. Anpassung der Spritzparameter führte zu einer weiteren Erhöhung des Sauerstoffgehalts um das doppelte von 5,97 area% und der Rauheit um 211 %. Dagegen nahm die Porosität gegenüber 0.25 ODS um mehr als 70 % ab und die Depositionsrate erhöhte sich um 20 %.

Es ist wahrscheinlich, dass die größere Härte der gemahlenen ODS Partikel die zur Erzeugung dichter Schichten benötigte Energie zur Verformung der Partikel für die Bildung einer dichten Schicht vergrößert. In dem Fall würden sowohl die vom MA ausgelösten Materialveränderungen, wie Kalt-

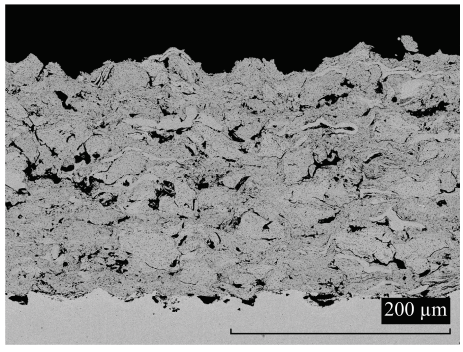
Tab. 3.5 – Quantitative Ergebnisse der bildanalytischen Untersuchung der Querschliffe der Proben der Gasvariation.

Probe	Depositionsrate [μm]	Rauheit R_a [μm]	Porosität [area.%]	Oxidgehalt [area.%]
0,25 non-ODS	$127,82 \pm 2,95$	5,42	$2.63 \pm 0,18$	$12,40 \pm 0,48$
0,25 ODS	$22,48 \pm 0,594$	8,42	$16,41 \pm 0,29$	$10,03 \pm 0,41$
0,33 ODS	$16.28 \pm 0,319$	11,48	$4,51 \pm 0,26$	$13,12 \pm 0,29$

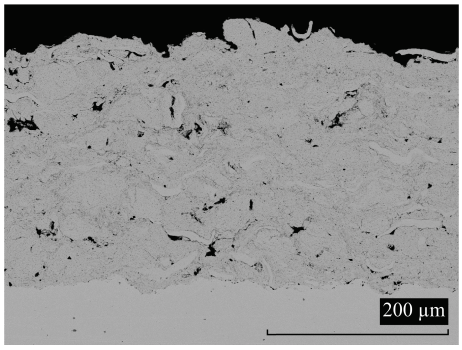
verformung und Kornverfeinerung, als auch die Einbettung der Oxiddispersionen die Verformbarkeit der Partikel vermindern. Es ist unwahrscheinlich, dass die Partikelgröße des ODS-Pulvers von 31,69 μm gegenüber von Amdry 995 4 (29,91 μm) ausreichend zur Resistenz gegen Verformung zur Bildung einer dichten Schicht beiträgt. Die Erhöhung des Sauerstoff zu Brennstoff-Verhältnisses konnte diese Eigenschaft der ODS Partikel zu einem gewissen Teil ausgleichen. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass Porositäten von 4,5 area.% immer noch verhältnismäßig hoch sind und weitere Verringerung durch Anpassung anderer Parameter notwendig ist. Dies gilt auch für den stark erhöhten Oxidgehalt der ODS Schichten. Die Oxidation verringert den freien Al-Gehalt und das



(a) 0,25 non-ODS

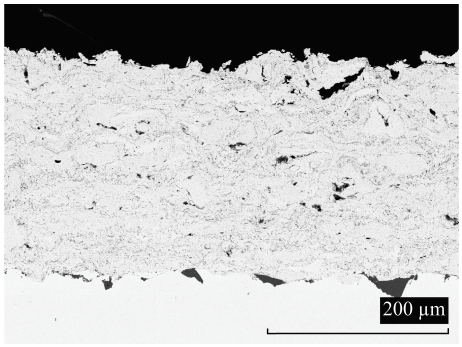


(b) 0,25 ODS

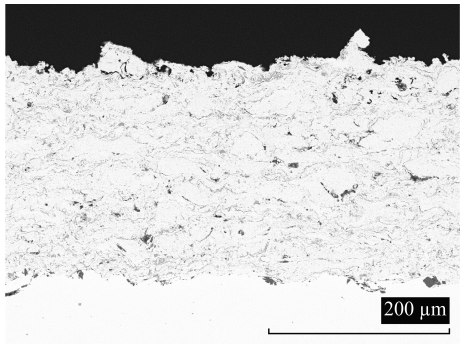


(c) 0,33 ODS

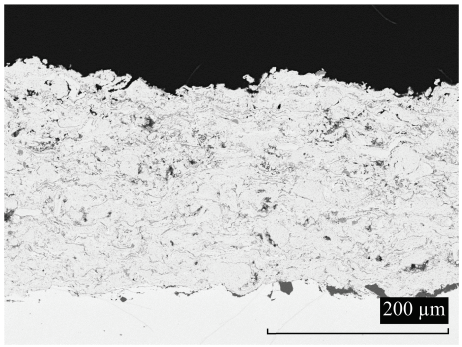
Abb. 3.14 – REM-Aufnahmen der Querschliffe der bei unterschiedlichen Gaskonzentrationen gespritzten Proben mit und ohne Oxiddispersionen.



(a) 250 NLPM



(b) 300 NLPM



(c) 460 NLPM

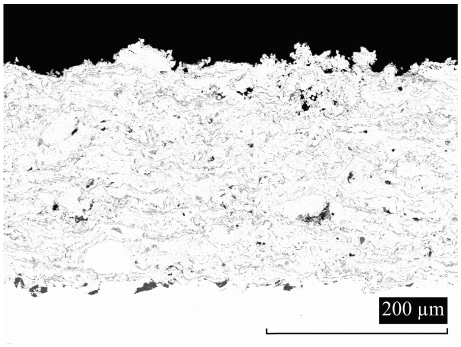
Abb. 3.15 – REM Aufnahmen der Querschliffe der Proben, welche mit den angegebenen Mantelgasströmen gespritzt wurden.

Reservoir reaktiver Elemente und sollte verhindert werden. Es ist allerdings unwahrscheinlich, dass eine weitere Erhöhung des Mantelgasflusses ausreichende Verbesserungen mit sich bringt. Darüber hinaus scheinen die erhöhten Sauerstoff- und Brenngasmengen notwendig zu sein, um die Partikel ausreichend aufzuschmelzen und zu beschleunigen, um dichte Schichten zu erzeugen. Auf der anderen Seite wirkten sich die höheren Gasströme positiv auf die Rauheit aus. Vermutlich wurde die Oberflächenstruktur der Haftvermittlerschicht stärker durch die höhere Aufprallgeschwindigkeit der Partikel verformt, was die Rauheit erhöhte.

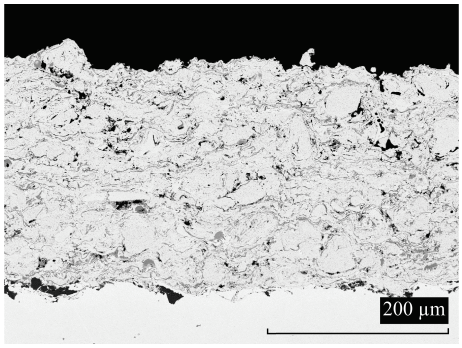
Einfluss der Mantelgas und Abstandsvariation

Abb. 3.15 und 3.16 zeigen die Mikrostruktur der Schichten, welche bei variertem Spritzabstand und Mantelgasfluss gespritzt wurden. Abb. 3.17 zeigt die bildanalytisch bestimmten Ergebnisse der Mantelgas- und Abstandsvariation für Porosität, Schichtdicke und Oxidgehalt, sowie die Ergebnisse der Rauheitsmessung.

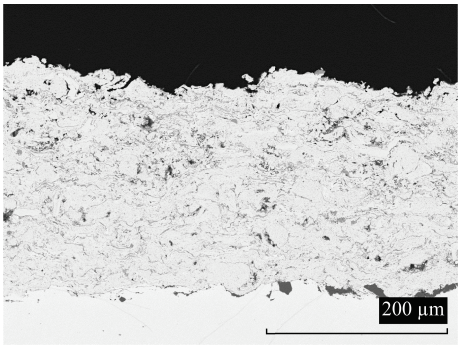
Eine Vergrößerung des Spritzabstandes sowie Mantelgasflusses führte nur zu einer geringen Veränderung der Rauheit von ca. 10 %. Die Vergrößerung des Mantelgasflusses führt zu einer Beschleu-



(a) 200 mm



(b) 300 mm



(c) 350 mm

Abb. 3.16 – REM Aufnahme der Querschliffe der Proben, welche bei den angegebenen Spritzabständen gespritzt wurden.

nigung des Partikelstromes, kühlt diesen allerdings auch ab, was sich beim getesteten Abstand ausgleichen könnte. Ein höherer Abstand würde je nach Flammenlänge entweder zu einem Anstieg der Partikelenergie oder Abfall führen, falls die Partikel bereits den Grenzwert von Energiezu- zu Abgabe überschritten haben. In diesem Fall wurde bei der Rauheit jedoch keine derartige Entwicklung in irgendeiner Richtung beobachtet. Daher ist es möglich, dass die geringe Veränderung der Rauheit bei der Variation beider Parameter auf die prozesseigenen Schwankungen des Prozesses zurückzuführen ist und nicht auf einen Einfluss der veränderten Größen. Beim thermischen Spritzen sind unter anderem Veränderungen des Gasflusses, der Partikelgröße des Pulvers und der Kanone möglich, was zu Abweichungen der produzierten Schichten führen kann. In dem Fall könnten beide Parameter innerhalb der getesteten Werte bezüglich der Rauheit vernachlässigt werden. Die Depostitionsrate in Abb. 3.17 sank mit größerem Spritzabstand um bis zu 3 %. Zugleich nahm die mittlere Abweichung zu. Im Gegensatz zur Rauheit zeigt sich hier eine leichte Abhängigkeit, die vermutlich auf eine wachsende Ausweitung des Pulverstromkegels zurückzuführen ist. Je weiter die Kanonen vom Substrat entfernt ist, desto geringer ist der Massenstrom, der auf das Substrat trifft. Der Mantelgasfluss wirkt diesem Effekt durch Fokussierung des Pulverstromes entgegen. Dement-

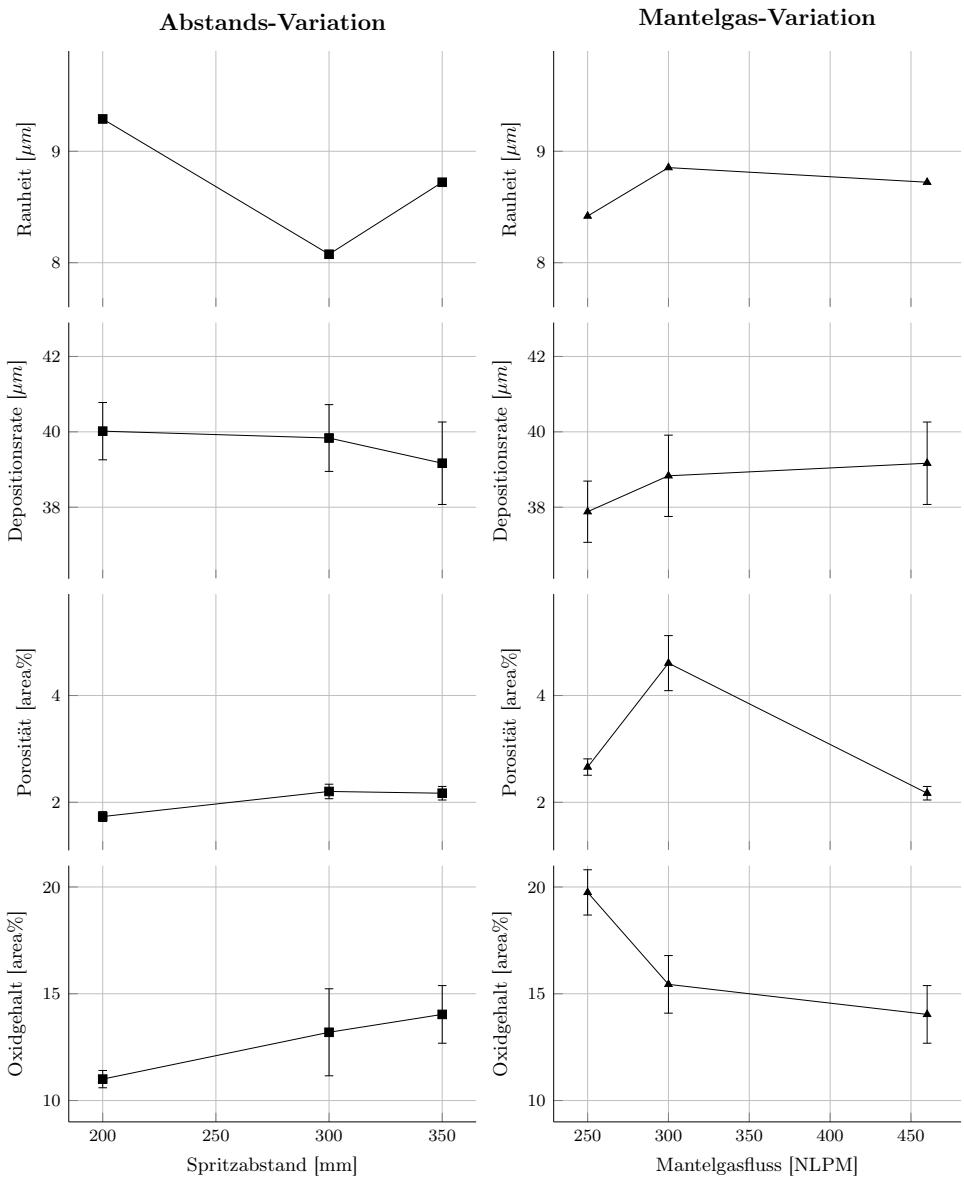


Abb. 3.17 – Per Bildanalyse der Querschliffe bestimmte Porosität, Oxidgehalte und Depositionsrate und per Weißlichtopograph bestimmte Rauheit der Proben der Abstands- und Mantelgasvariation.

sprechend stieg die Depositionsrate mit wachsendem Stickstoffffluss um ebenfalls bis zu 3 % an. Den Werten nach zu urteilen nimmt der fokussierende Effekt allerdings mit wachsendem Mantelgasfluss ab. Die Porosität der Schichten in Abb. 3.17 nahm durch steigenden Abstand vergleichsweise leicht von 1,7 auf 2,2 area% zu. Die geringen Unterschiede lassen keine Rückschlüsse auf einen Einfluss des

Parameters zu, allerdings ist es möglich, dass Partikelkühlung im Flug bei größeren Abständen zu einer Zunahme führt, da nach Verlassen der Flamme die Wärmeabgabe der Partikel größer als die -zuführung in die Partikel werden könnte. Beim Mantelgas zeigte sich von 250 auf 300 NLPM ein starker Anstieg von 2,6 auf 4,6 area.%, worauf die Porosität erneut auf nahezu 2 area.% abfiel. Der Anstieg resultiert vermutlich von Partikelkühlung und Deposition nicht vollständig aufgeschmolzener Partikel. Bei der weiteren Erhöhung könnten die Partikel dagegen soweit beschleunigt werden, dass sie beim Aufprall zur Bildung einer dichten Schicht ausreichend verformt werden. Der Oxidgehalt der Schichten (Abb. 3.17) steigt mit größer werdendem Abstand um bis zu 28 % bei 350 mm aufgrund der zunehmenden Interaktion des Partikelstromes mit der Umgebungsatmosphäre. Oxidation der Partikel im Flug verringert den Gehalt der in der Schicht verfügbaren β-Phase. Daher sollte ein möglichst geringer Abstand gewählt werden. Auf der anderen Seite fiel der Gehalt durch steigenden Mantelgasfluss um nahezu 30 % bei 460 NLPM, da durch ihn der Partikelstrom von der Umgebungsatmosphäre zunehmend getrennt wird. In der Folge sind hohe Mantelgasflüsse und geringe Abstände zu bevorzugen.

Einfluss der Variation des Partikelgrößenbereichs

Abb. 3.18 zeigt die Mikrostrukturen der mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungsbereichen gespritzten Schichten <36, 36-56, 56-80 und 80-125 μm. Die Ergebnisse der bildanalytisch bestimmten Ergebnisse der Schichtdicke, Porosität, des Oxidgehalts, sowie die gemessene Rauheit sind in der folgenden Abb. 3.19 dargestellt. Die Depositionsrate nimmt mit steigender Partikelgröße ab. Im Größenbereich 80-125 μm sinkt sie um 86 % gegenüber dem Größenbereich unter 36 μm. Der Oxidgehalt sinkt ebenfalls von nahezu 20 area% auf nahezu 6 area%, was der durch die Dispersionen eingebrachten Oxid,enge entsprechen würde. Die Porosität nimmt mit steigender Partikelgröße um bis zu 25 % beim Größenbereich 80-125 μm zu, mit einem geringen Anstieg von <36 auf 36-56 μm und steigenden Anstieg in den darauf folgenden Größenbereichen. Der Anstieg mit größer werdenden Partikelgrößenbereich gilt ebenfalls für die Rauheit, welche um mehr als doppelte zunimmt. Die Partikelgröße hat direkte Auswirkungen auf die Geschwindigkeit und den Grad der Aufschmelzung der einzelnen Partikel. Die Auswirkungen auf den Wärmefluss der Partikel wurden bereits in Formel 3.1 gezeigt (Seite 64). Die Beschleunigung der Partikel geschieht nach folgendem vereinfachtem Kräftegleichgewicht aus Trägheitskraft und Strömungswiderstand:

$$m_p \cdot \ddot{x} = c_w \cdot A_p \cdot \frac{1}{2} \rho_G \cdot v_G^2 \tag{3.3}$$

Hierbei ist m_p die Partikelmasse, $\ddot{x}$ die Beschleunigung in axialer Richtung der HVOF-Kanone, c_w der formabhängige Strömungswiderstandskoeffizient des Partikels, A_p die Bezugsfläche des Partikels (vereinfacht angenommen als Stirnfläche), ρ_G die Dichte des umströmenden Gases und v_G seine Strömungsgeschwindigkeit. Unter der Annahme, dass c_w für alle gespritzten Partikel gleich ist und ein konstanter Ausschnitt in der Gasflamme mit konstantem Gasfluss und -Verhalten betrachtet wird, hängt $\ddot{x}$ von m_p und A_p ab. Ersetzt man m_p durch $\rho_p \cdot V_p$ (ρ_p - Dichte des Partikels, angenommen als konstant für alle Partikel; V_p - Volumen des Partikels), dann ergibt sich für die Annahme, dass es sich bei allen Partikeln um perfekte Kugeln ($V_p = \frac{1}{6} d_p \cdot A_p$) handelt, folgender

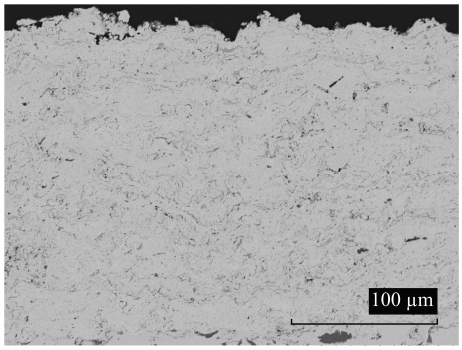
formeller Zusammenhang:

$$\rho_p \cdot \frac{1}{6} d_p \cdot A_p \cdot \ddot{x} = c_w \cdot A_p \cdot \frac{1}{2} \rho_G \cdot v_G^2 \tag{3.4}$$

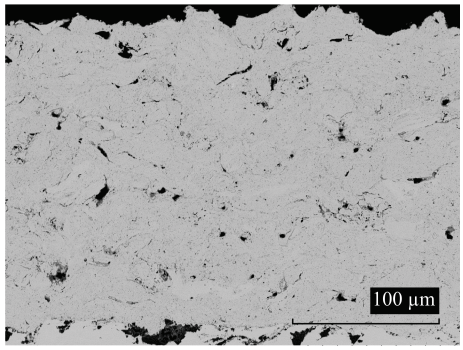
$$\ddot{x} = c_w \frac{3\rho_G \cdot v_G^2}{\rho_p \cdot d_p} \tag{3.5}$$

$$\ddot{x} = \frac{konst.}{d_p} \tag{3.6}$$

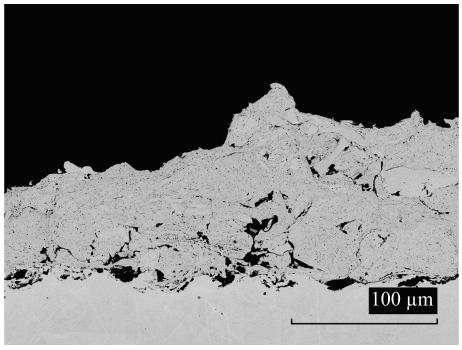
Demzufolge folgen kleine Partikel eher der Geschwindigkeit des umfließenden Gases, während große Partikel aufgrund ihrer Trägheit längere Zeit benötigen, um dieselben Geschwindigkeiten zu erreichen. Unter Berücksichtigung der begrenzten Beschleunigung und der abbremsenden Kräfte, wie Widerstand durch Interkation mit der Umgebungsatmosphäre, sind ihre Geschwindigkeiten bei den durchgeführten Versuchen immer geringer. Aus diesem Grund treffen die größeren Partikel oberhalb mit geringerer Geschwindigkeit und einem festeren Zustand mit geringerer mittlerer Temperatur auf die Substrate. In der Folge entstanden bei Verwendung größerer Partikel Schichten mit ausgeprägter Porosität. Der stärkere Anstieg der Porosität von 36-56 μm an deutet darauf hin,



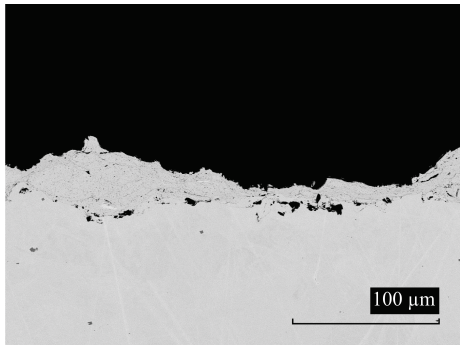
(a) <36



(b) 36-56



(c) 56-80



(d) 80-125

Abb. 3.18 – REM Aufnahmen der Querschliffe der Proben <36, 36-56, 56-80 und 80-125 μm.

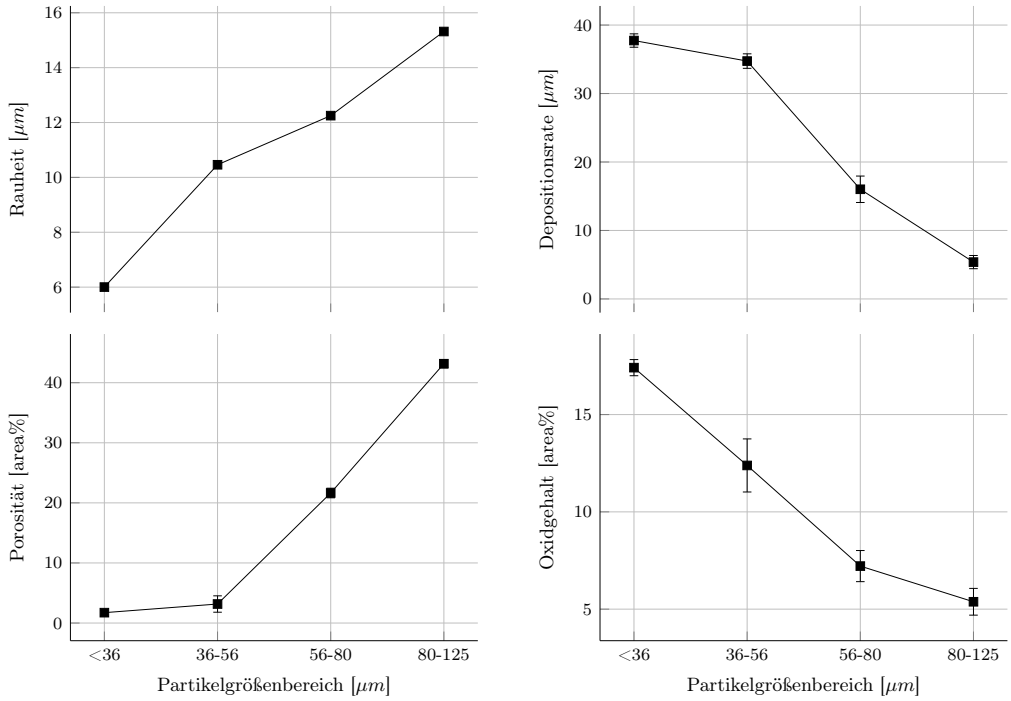


Abb. 3.19 – Per Bildanalyse der Querschnitte bestimmte Porosität, Oxidgehalte und Depositionsrate und per Weißlichtopograph bestimmte Rauheit der Proben der Partikelgrößenvariation.

dass im Partikelgrößenbereich 56-80 μm und darüber Partikel nicht mehr vollständig aufgeschmolzen werden konnten. Das war auch für die zunehmend sinkende Depositionsrate bei den größeren Partikelgrößen verantwortlich, da größere Partikel aufgrund ihrer geringeren Energie beim Aufprall nicht mehr hafteten. Auf der anderen Seite sank aufgrund des geringeren Oberflächen zu Volumen-Verhältnisses der Oxidanteil in den Schichten. Die Zunahme der Oberflächenrauheit ist ebenfalls auf die Energie beim Aufprall zurückzuführen. Größere Partikel werden beim Aufschlag nicht so stark verformt, sodass eine unregelmäßigere Oberfläche entsteht. Mit Hinblick auf die Porosität und Depositionsrate können daher größere Partikelgrößen nicht effektiv für die Applikation von ODS Haftvermittlerschichten genutzt werden. Der hohe Oxidanteil bei den kleineren Partikelgrößen verringert darüber hinaus potentiell die Langlebigkeit der späteren Schichten. Insgesamt scheint daher der Bereich von 36-56 μm für die Applikation am geeignetsten zu sein.

Einfluss der Variation der Partikelmorphologie

Abb. 3.20 zeigt die Entwicklung der Temperatur und Geschwindigkeit der elongierten und sphärischen Partikel, welche über die DPV gemessen wurden. Die Temperatur der elongierten Partikel bleibt über die gesamte Messbreite um 4 bis 8 % unter jener der sphärischen. Demgegenüber ist die Geschwindigkeit von 100 bis 150 mm um bis zu 13 % erhöht, fällt darauf ab, während die sphärischen

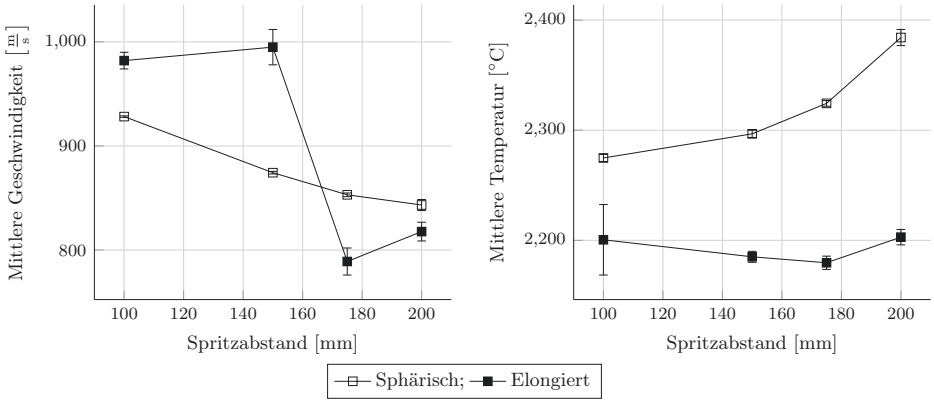


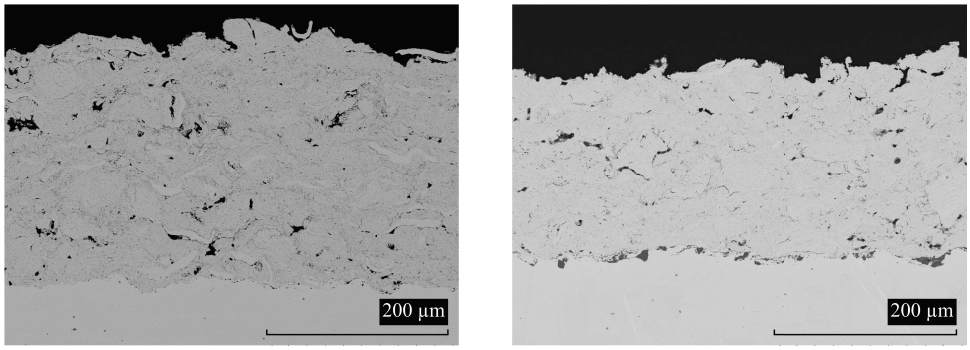
Abb. 3.20 – Per DPV-Messung bestimmte mittlere Temperatur und Geschwindigkeit für elongierte und sphärische Partikelmorphologie bei unterschiedlichen Spritzabständen.

Partikel eine eher kontinuierliche Geschwindigkeitsabnahme von 10 % erfahren. Abb. 3.21 zeigt die Querschliffe der gespritzten Schichten auf Basis von Pulver EL und IR und Tab. 3.6 die zugehörigen Depositionsraten, Rauheiten, Porositäten und Oxidgehalte. Die Schichtdicke und damit Depositi-

Tab. 3.6 – Quantitative Ergebnisse der bildanalytischen Untersuchung der Querschliffe der Proben EL und IR.

Probe	Depositionsrate [μm]	Rauheit [μm]	Porosität [area.%]	Oxidgehalt [area.%]
Pulver EL	16,28	11,48	4,51	13,11
Pulver ER	34,81	10,46	2,69	12,39

onsrate der elongierten Partikel ist um 50 % geringer, als jene der sphärischen. Demgegenüber ist die Porosität nahezu doppelt so groß. Der Oxidgehalt wurde durch Einsatz von Pulver EL um 6 area% und die Rauheit um 9 % erhöht. Die Oxiddispersionen sind in den Schichten wie auch bei den



(a) Elongiert (b) Irregulär

Abb. 3.21 – REM Aufnahmen der Querschliffe der Schichten auf Basis der Pulver EL und IR

Pulvern sichtbar in REM-Bildern und größtenteils homogen verteilt. Allerdings existieren in beiden Schichten Bereiche, in denen keine Dispersionen vorhanden sind. Abb. 3.22 zeigt einen Vergrößerten Bereich der mit dem überwiegend elongierten Pulver gespritzten Schicht.

In der Schicht auf Basis des Pulvers EL sind diese häufiger als in Schicht IR. Ihre Form und die Abwesenheit von Oxidpartikeln deutet darauf hin, dass es sich bei diesen Bereichen vormals um elongierte Partikel handelte, in die keine Dispersionen eingebettet wurden. Die Beschreibung des vereinfachten Beschleunigungsvorgangs der Partikel in Formel 3.6 trifft auch in diesem Fall zu. Im Gegensatz zu ideal sphärischen Partikeln ist c_w von elongierten Partikeln von der Fluglage abhängig, da die Partikel im Flug rotieren. In der Folge wird c_w Lage- und damit Zeitabhängig (Abb. 3.23). Minimaler c_w-Wert wird bei paralleler Lage zum Gasstrom erreicht, während das Maximum und damit größte Beschleunigung bei senkrechter Stellung auftritt [154, 155]. Darüber hinaus verändert sich die Stirnfläche A_p der Partikel mit der Fluglage (Abb. 3.24). Bei irregulär geformten Partikeln treten nur geringe Unterschiede auf, während bei elongierten Partikeln die Differenzen maximaler und minimaler Stirnflächegrößer sind. In der Folge werden elongierte Partikel in Abhängigkeit der Lage von mehr (senkrecht zur Flugrichtung) oder weniger (horizontal zur Flugrichtung) Heißgasmolekülen erfasst (Abb. 3.23). Dies könnte die größere Streuung der Messwerte der elongierten Partikel

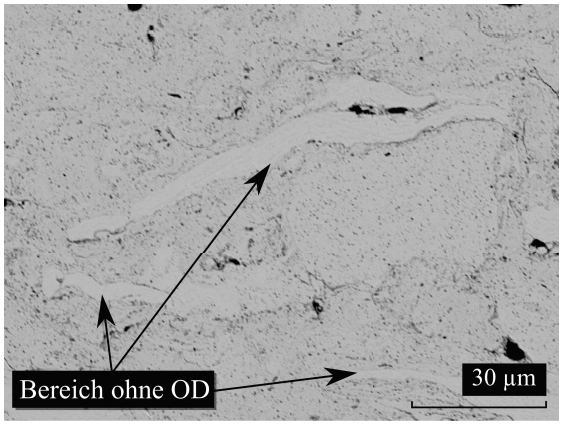


Abb. 3.22 – REM Aufnahme des Querschliffs der Schicht auf Basis von Pulver EL mit Bereichen ohne Oxiddispersionen.

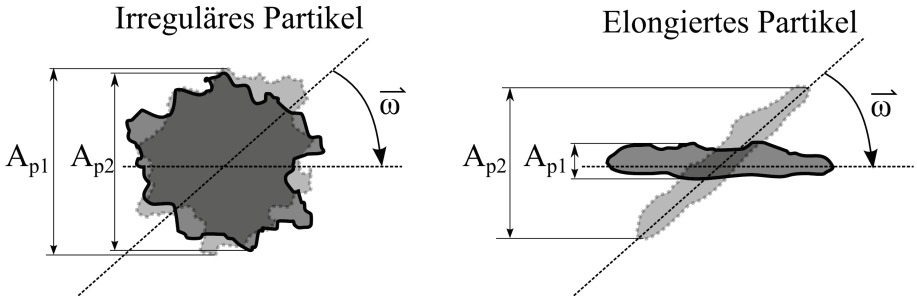


Abb. 3.23 – Mit Winkelgeschwindigkeit ω rotierende Partikel.

bei der DPV Messung in Abb. 3.21 erklären, da während der Messungen Partikel in unterschiedlichen Fluglagen erfasst wurden. Darüber hinaus würde es die geringere Temperatur der elongierten Partikel erklären, da die über der Zeit mittlere Interaktionsfläche der Partikel mit den Heißgasmolekülen geringer wäre, als bei irregulären Partikeln. Der Anstieg und darauf folgende Abfall der Geschwindigkeit ist vermutlich auf das geringe Massen zu Oberflächen-Verhältnis der elongierten Partikel zurückzuführen. Die elongierten Partikel besitzen aufgrund ihres Volumens eine geringere Trägheit als irreguläre Partikel. Dazu kommt, dass Amdry 995 4 mit 29,91 μm eine durchschnittliche größere Partikelgröße besitzt als das Pulver mit elongierten Partikeln mit 20,95 μm. Dazu muss berücksichtigt werden, dass kleinere Partikel unterhalb des eingestellten Grenzwertes von 200 μm^2 bei der Messung der Partikelgrößen nicht erfasst wurden und aufgrund des höheren Anteils des Mahlhilfsmittels des elongierten Pulvers ist es wahrscheinlich, dass der Anteil kleinerer Partikel größer ist als gemessen wurde. Neben der Oberfläche wirkt folglich auch die unterschiedliche Trägheit der Partikel auf ihr Beschleunigungsverhalten und könnte den rapiden Abfall zwischen 150 und 175 mm Spritzabstand erklären.

Diese Ergebnisse der Schichten bestätigen die zuvor vorgestellte Hypothese sowie die geringere beobachtete Geschwindigkeit des Pulver mit überwiegend elongierten Partikeln (3.21). Die Schicht auf Basis dieses Pulvers neigte zu höherer Porosität und Rauheit. Beides Eigenschaften, welche auf geringere Kollisionsgeschwindigkeit und -temperatur hindeuten. Die geringere Depositionsrate spricht ebenfalls für die Hypothese der höheren Beschleunigung und Abbremsung durch Interaktion mit der Umgebungsatmosphäre, da hierdurch zum Einen ein größerer Anteil der Partikel unterhalb der kritischen Geschwindigkeit für Haftung liegen und zum Anderen durch das Strömungsverhalten vom Substrat abgelenkt werden könnte. Der höhere Oxidgehalt ist dagegen auf das größere Flächen zu Volumen-Verhältnis elongierter Partikel zurückzuführen.

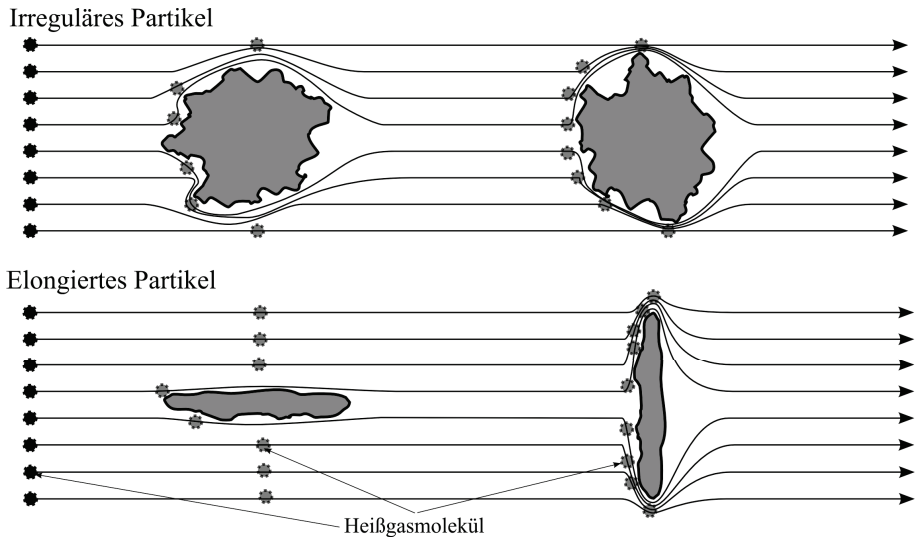


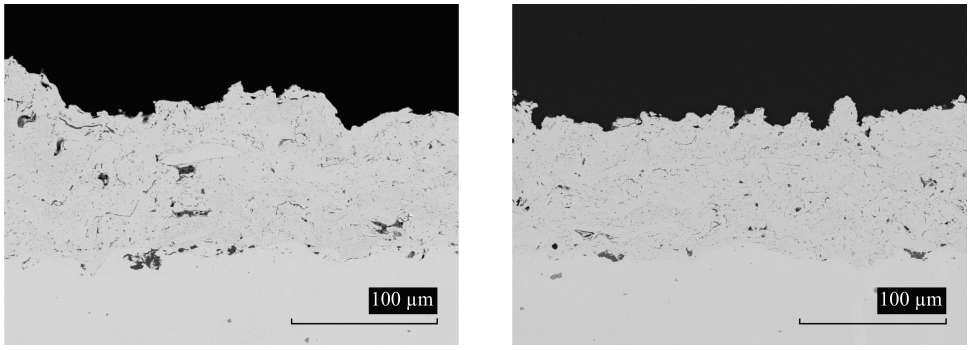
Abb. 3.24 – Skizzierte Interaktion der Partikel mit dem umströmenden Heißgas bei a) sphärischen / irregulären und b) elongierten Partikeln.

3.3.2 Vakuumplasmaspritzen

Einfluss der Variation des Partikelgrößenbereiches

Abb. 3.25 zeigt die Mikrostrukturen der hergestellten Schichten auf für die Größenbereiche < 36 und 36-56 μm. Die weiteren Spritzparameter sind in Tab. 3.4 aufgeführt. Tab. 3.7 zeigt die zugehörigen Ergebnisse der bildanalytischen Untersuchung und der Rauheitsmessung der beiden Schichten. Sowohl die Depositionsrate (11 %) als auch die Rauheit (40 %) nimmt mit der größeren Partikelgrößenverteilung zu. Dagegen sind die Porosität und der Oxidgehalt bei den kleineren Partikeln um 60 % (Porosität) und 40 % (Oxidgehalt) größer.

Die Variation der Partikelgrößenverteilung zeigt bezüglich der Porosität und Depositionsrate eine umgekehrte Abhängigkeit als beim HVOF-Spritzen (Abb. 3.19). Es scheint, dass eine höhere Partikelgröße sowohl bei diesen Parametern als auch bei dem Oxidanteil und der Rauheit vorteilhaft für die angestrebten Schichten sind. Zur Erklärung dieses Phänomens ist eine Betrachtung des Prozesses notwendig. Im Gegensatz zum HVOF trägt beim Plasmaspritzen die thermische Energie einen größeren Anteil an der Gesamtenergie der Partikel. Dies liegt an den höheren Temperaturen des Plasmas und der daraus resultierenden größeren Wärmemenge, welche in die Partikel fließt. Aus diesem Grund werden auch größere Partikel vollständig aufgeschmolzen. Nach Verlassen des Plasmas geben die Partikel wieder Wärme an ihre Umgebung ab. Dieser Wärmeübergang ist bezogen auf das Volumen für größere Partikel geringer als für kleinere. In der Folge halten die größeren Partikel größere Mengen der Wärmeenergie beim Aufschlag, während kleinere Partikel eher dazu neigen, wieder zu erstarren, was zu Porosität und geringerer Depositionsrate beiträgt. Zugleich scheint es,



(a) <36 (b) 36-56

Abb. 3.25 – REM Aufnahme der Querschliffe der Proben der Partikelgrößenbereichsvariation.

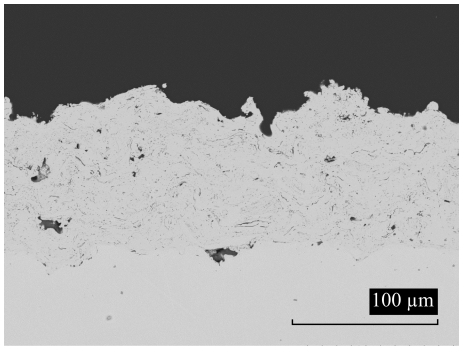
Tab. 3.7 – Quantitative Ergebnisse der bildanalytischen Untersuchung der Querschliffe der Proben < 36 und 36-56.

Probe	Depositionsrate [μm]	Rauheit [μm]	Porosität [area.%]	Oxidgehalt [area.%]
< 36	15.62	7.42	1.95	8.79
36-56	17.47	12.31	0.83	5.62

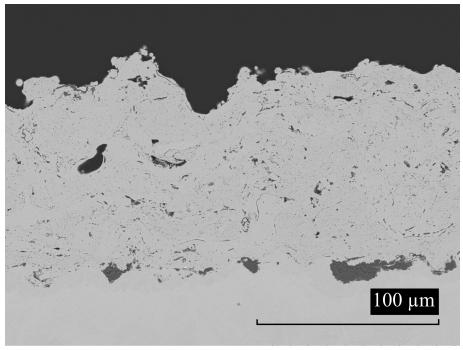
dass die größeren Partikel zu einer raueren Oberfläche führen, da die Rauheit mit der Partikelgröße skaliert. Bezüglich des Oxidgehalts in der Vakuum-Umgebung ist der Grad der Aufschmelzung von sehr viel geringerer Bedeutung als beim HVOF, da die Interaktion mit der Umgebungsatmoshäre weniger ausgeprägt ist. Dennoch kommt es zu Oxidation mit dem Restsauerstoff, der nach wie vor unerwünscht ist. Bei 36-56 μm ist der gemessene Oxidgehalt mit 5,62 area% unterhalb des Grundwertes von 6,36 area% aufgrund der Al_2O_3-Dispersionen. Der geringere Wert ist vermutlich auf Messunsicherheiten zurückzuführen. Die kleineren Partikel führen demnach zu leichter Oxidation. Aus diesem Grund eignen sich die Partikel im Größenbereich zwischen 36-56 μm besser für die Herstellung qualitativ hochwertiger ODS BC.

Einfluss der Stromvariation

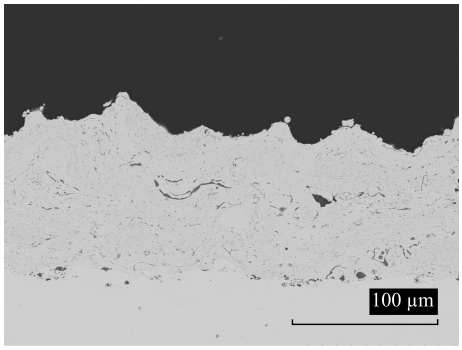
Abb. 3.26 zeigt die Mikrostrukturen der bei unterschiedlichen Stromstärken gespritzten Schichten. Die Ergebnisse der Rauheitsmessung und bildanalytischen Untersuchung sind in Abb. 3.27 abgebildet. Zunahme der Rauheit um bis zu 3 % ist auf die zunehmende Geschwindigkeit der Partikel, wie sie bereits in Abschnitt 3.1.3 (Seite 66) diskutiert wurde, beim Aufschlag zurückzuführen. Die Partikel werden bei der Kollision mit dem Substrat stärker verformt, was zu einer unregelmäßi-



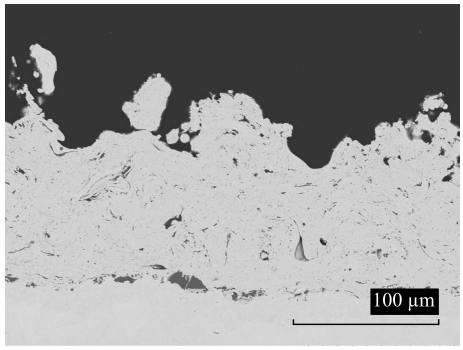
(a) 640 A



(b) 660 A



(c) 680 A



(d) 700 A

Abb. 3.26 – REM-Aufnahmen der Querschliffe der bei unterschiedlichen Stromstärken gespritzten Proben.

geren Oberfläche führt. Zugleich ist die Änderung so gering, dass Schwankungen des Prozesses nicht ausgeschlossen werden können. Hier sind insbesondere bei niedrigen Stromstärken Spannungsschwankungen möglich, welche zu Parameterschwankungen führen [88]. In dem Fall wäre bei den getesteten Stromstärken und übrigen verwendeten Versuchsparametern bereits die benötigte Partikelenergie beim Aufschlag erreicht, um eine dichte Schicht zu formen, da alle Messwerte unter 2 area% liegen. Der zunehmende Oxidgehalt von bis zu 1,6 % entspricht einer zunehmenden Interaktion mit dem Restsauerstoff in der Vakuumkammer. Die zunehmende Stromstärke hat positive Auswirkung auf die Depositionsrate, die von ca. 17,5 über 19 μm steigt. Dies geschieht aufgrund der größeren Energiemenge, die zur Aufheizung des Partikelstroms zur Verfügung steht. Ein großer Teil des Partikelstromes wird so weit erhitzt, dass sie beim Aufprall ausreichende Energie zur Haftung auf dem Substrat besitzen. Das Plateau bei weiterer Erhöhung auf 680 und 700 A mag durch die damit einhergehende Defokussierung des Partikelstromes ausgelöst werden. Es ist wahrscheinlich, dass die Defokussierung bei weiterer Erhöhung der Leistung zugenommen und zu einem Abfall der Depositionsrate geführt hätte.

Bezüglich der Stromstärke muss ein Kompromiss der Schichtparameter getroffen werden. Hier wurden für die folgende Schichtherstellung 680 A gewählt.

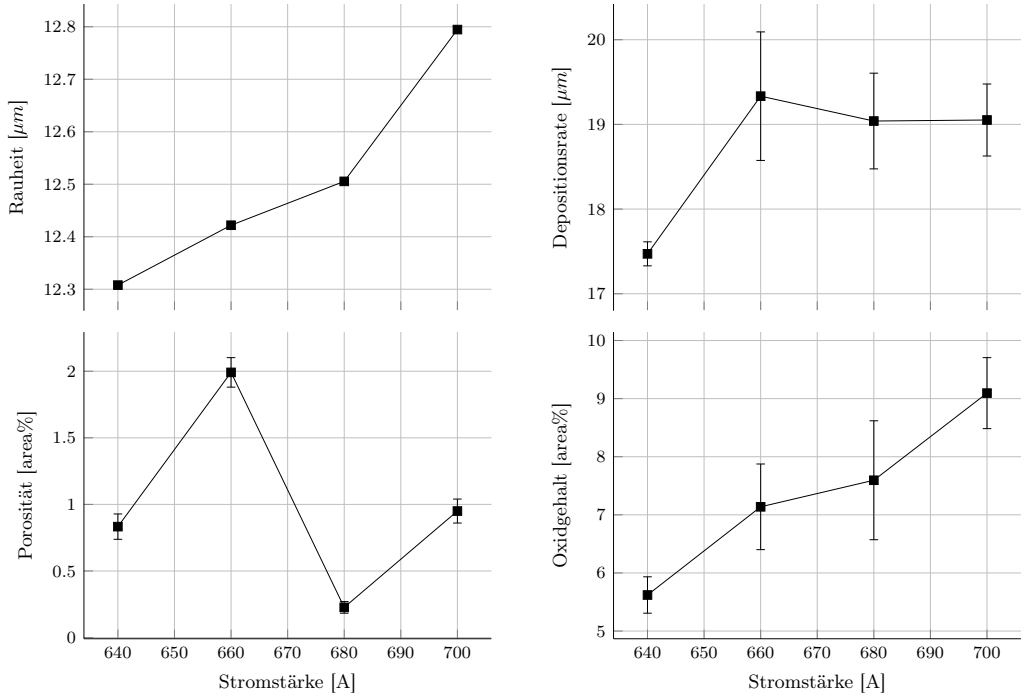


Abb. 3.27 – Per Bildanalyse der Querschnitte bestimmte Porosität, Oxidgehalte, Depositionsrate und per Weißlichtopograph bestimmte Rauheit der Proben der Stromvariation.

Tab. 3.8 – Optimierte Spritzparameter für HVOF.

Stickstoff [NLPM]	460
Sauerstoff [NLPM]	230
Wasserstoff [NLPM]	690
Spritzdistanz [mm]	200
Robotergeschwindigkeit [$\frac{mm}{s}$]	500
Partikelgrößenbereich [μm]	36-56
Partikelmorphologie [−]	irregulär
Rotationsrate der Pulverzuführscheiber [%]	15

3.4 Schlussfolgerung

Die Ergebnisse zeigten, dass sowohl über HVOF als auch VPS die zuvor hergestellten ODS Pulver appliziert werden können. VPS zeichnete sich hierbei durch geringere Oxidgehalte (VPS: 7,3 area%; HVOF: 12,3 area%), Porosität (VPS: 1,1 area%; HVOF: 7,7 area%) und höhere Rauheit (VPS: 11,6 μm; HVOF: 9,6 μm) aus, während HVOF eine höhere Depositionsraten (VPS: 18,0 μm; HVOF: 29,9 μm) besaß[1]. Elongierte Partikel führen aufgrund des Flugverhaltens zu einer Erhöhung der Porosität und des Oxidgehalts und sollten daher neben den meist fehlenden eingebetten Oxiddispersionen auch aus diesen Gründen vermieden werden. Zunehmende Spritzabstände beim HVOF vergrößern ebenfalls den Oxidgehalt und verringern die Depositionsrate. Aus diesem Grund sollte ein möglichst geringer Abstand gewählt werden. Die maximale Partikelgröße sollte sowohl bei HVOF als auch VPS so gewählt werden, dass durch den Wärmefluss und die Partikelgeschwindigkeit eine dichte Schicht erzeugt werden kann. Größere Partikel führen allerdings zu einer gravierenden Zunahme der Rauheit, welche sich positiv auf die Haftung an die TBC auswirken könnte. Darüber hinaus verringert sich die Oxidation der Partikel im Flug durch ein geringeres Oberflächen zu Volumen-Verhältnis. Die Oxidation der Oberflächen beim Spritzen könnte neben der Verringerung des Al-Reservoirs und Gehalts reaktiver Elemente in den späteren Schichten zu Diffusionswegen für Sauerstoff in die Schicht dienen und die Diffusion von reaktiven Elementen zur TGO beschleunigen. Obwohl zunächst positiv könnte das zu Überdotieren führen. Aus diesem Grund wäre die Applikation einer Schicht auf Basis eines Pulvers mit größeren Partikeln über einer Haftvermittlerschicht, ein sogenannter Flashcoat, eine Möglichkeit die Schichteigenschaften zu verbessern. Flashcoatings werden im folgenden Kapitel 4 detaillierter beschrieben. Die bestimmten idealen Parameter zur Applikation der ODS Pulver sind in die Schichtherstellung vollständiger TBC-Systeme mit ODS BC und freistehende ODS BC eingeflossen, welche im nächsten Kapitel genauer betrachtet werden und in Tab. 3.8 und 3.9 aufgeführt:

[1] Alle Angaben sind die Durchschnittswerte der gesammelten Ergebnisse der ODS Proben welche über HVOF und VPS bei den in Tab. 3.8 und 3.9 aufgelisteten optimierten Parametern appliziert wurden.

Tab. 3.9 – Optimierte Spritzparameter für VPS.

Stromstärke [A]	680
Wasserstoff [NLPM]	9
Argon [NLPM]	50
Spritzdistanz [mm]	275
Robotergeschwindigkeit [$\frac{mm}{s}$]	440
Partikelgrößenbereich [μm]	36-56
Partikelmorphologie [−]	irregulär
Rotationsrate der Pulverzuführscheiber [%]	15

4 Performance von oxiddispersionsverstärkten Haftvermittlerschichten

Die Verbesserung von Wärmedämmschichtbeschichtungen durch Einsatz von ODS Haftvermittlerschichten wurde als eine Möglichkeit zur Erhöhung der Effizinz konventioneller Kraftwerksprozesse dargestellt. In Kapitel 2 wurde die Herstellung mehrerer ODS Pulver beschrieben. Die darauf durchgeführten Spritzversuche in Kapitel 3 zeigten, dass die Applikation von ODS Schichten über HVOF und VPS möglich ist. Hierzu musste allerdings der Energieeintrag im Vergleich zu Pulvern ohne Oxiddispersionen (non-ODS) erhöht werden. Nichtsdestotrotz war es möglich, hochwertige Schichten mit geringer Porosität, niedrigem Oxidgehalt und hoher Rauheit bei annehmbarer Depositionsrate herzustellen. Die Leistung der so hergestellten ODS Schichten und ihre Auswirkungen auf die Hochtemperaturbeständigkeit und Langlebigkeit von TBC-Systemen wurden bisher nicht bewertet. Dies soll nun im folgenden Kapitel geschehen, in dem die Herstellung vollständiger Wärmedämmschicht-Systeme, mit ein- und doppellagigen BCs, ebenso wie freistehenden BCs mit Al_3O_3, Y_3O_3 und HfO_2-Dispersionen beschrieben werden. Diese Proben wurden anschließend zyklisch und isotherm oxidiert und untersucht, um den Einfluss der Oxiddispersionen zu bestimmen.

Freistehende Haftvermittlerschichten TBC-Systeme wurden bereits in Kapitel 1.2.2 beschrieben (Seite 6). Freistehende Haftvermittlerschichten sind dagegen BCs ohne angeschlossenes Substrat oder TBC mit verhältnismäßig hoher Dicke von >1 mm. In dieser Größe können die freistehenden Schichten leichter bearbeitet und in Versuchen untersucht werden. Darüber hinaus vergrößert sich das Al- und RE-Reservoir und damit das Oxidationsverhalten. Überdotierung reaktiver Elemente und das damit verbundene Wachstum der Oxidschicht wird stark gefördert. In dieser Arbeit besaßen die freistehenden BCs eine Dicke von bis zu 3 mm.

Flashbeschichtungen Flashbeschichtungen oder sogenannte Flashcoatings (FC) auf Haftvermittlerschichten sind eine verhältnismäßig neue Entwicklung eines doppellagigen BCs. In diesen wird ein zweite Lage eines anderen Materials, anderer Partikelgrößenverteilungen oder über ein anderes Spritzverfahren appliziert. Hierdurch ergeben sich andere Schichteigenschaften auf der Oberfläche wie höhere Rauheit, um die Haftung zur TBC zu verbessen, oder andere Korngrößen, um das Oxidationsverhalten zu verändern. So diente ein per HVOF applizierter Standard BC als primäres Al-Reservoir für die Bildung der stabilen TGO. Darüber wurde eine Flashbeschichtung über APS aufgetragen, bei der aufgrund des Spritzverfahrens die Partikel im Flug verhältnismäßig stark orxidieren. Aus diesem Grund wird dieses Verfahren nicht so häufig für die Herstellung von BCs verwendet wie HVOF und VPS. Aufgrund der höheren Rauheit erhöhte diese Flashbeschichtung allerdings die Anbindung an die TBC und damit die Langlebigkeit des gesamten Systems [156]. Ein weitere

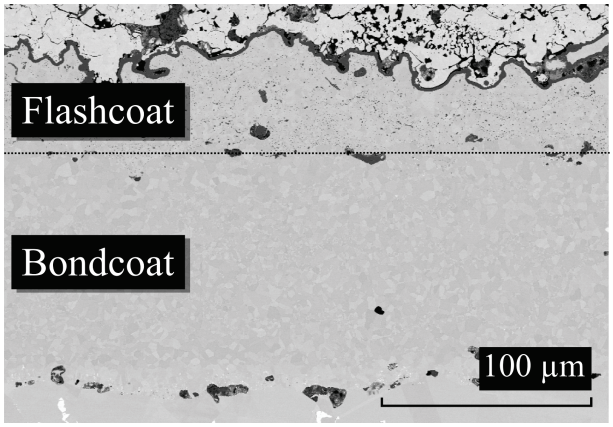


Abb. 4.1 – REM-Aufnahme des Querschliffs eines TBC-Systems mit doppellagigem BC, bestehend aus einer Flashbeschichtung mit Al_2O_3-Dispersionen und einem unterliegenden CoNiCrAlY BC.

Motivation von Flashbeschichtungen ist Kostenreduktion. Unterschiedliche Spritzverfahren besitzen unterschiedliche Auswirkungen auf die Schichteigenschaften, was Einsparungen durch Kombination der Verfahren ermöglicht. Etwa in Form eines VPS BC und einer APS Flashbeschichtung, womit die geringe Porosität und der höhere β-Phasen-Gehalt des BC mit der besseren Anbindung der APS Flashbeschichtung kombiniert wird, um die Langlebigkeit der Schicht zu verbessern. Das Gleiche gilt bei Verwendung verschiedener Materialien, wie ODS und non-ODS MCrAlYs wie in dieser Arbeit. In dieser Arbeit war die Idee, die positiven Eigenschaften der ODS Schicht auszunutzen und mit einem günstigeren non-ODS BC zu kombinieren. Da Flashbeschichtungen sehr viel dünner sind, können auf diese Weise die Materialkosten verringert werden. Abb. 4.1 zeigt ein solches System, bestehend aus einer ODS Flashbeschichtung mit Al_3O_3-Dispersionen und einem non-ODS BC auf Basis von Amdry 995 4 zwischen einem Inconel IN 738 Substrat und einer YSZ Decklage.

Wie bereits in Kapitel 1.2.4 beschrieben wurde, wird während des Betriebes auf der Haftvermittlerschicht die TGO gebildet. Dies führt zum Abbau der β-Phase und, nach Erreichen eines Grenzwertes, zum Umschlagen von stabilem Wachstum von α-Al_2O_3 zu Mischoxidwachstum. Durch das Wachstum der TGO kommt es zu wachsenden Spannungen und damit Verformungen, welche zu Rissbildung und Spallation führen. Bisher wurden beim Betrieb und damit Wachstum der TGO isotherme Bedingungen angenommen. Beim realen Betrieb sind allerdings zyklische Belastungen durch An- und Abstellen der Maschinen üblich, was die thermischen Ausdehnungskoeffizienten wichtiger macht. In Kapitel 1.2.2 wurde der unterschiedliche Wärmeausdehnungkoeffizient von YSZ und der Superlegierung Inconel IN 738 (Diagr. 1.7, Seite 8) beschrieben. Die poröse Struktur der keramischen TBC erlaubt der Schicht einen Ausgleich bei höheren Spannungen, als es bei einer dichten Struktur der Fall wäre, allerdings machen sich die Unterschiede dennoch stark bemerkbar. Aus diesem Grund wurden die hergestellten TBC-Systeme sowohl isotherm, als auch zyklisch höheren Temperaturen ausgesetzt. Die genaue Beschreibung der hierzu eingesetzten Öfen und darauf folgenden Analyse erfolgt in der experimentellen Beschreibung in Kapitel 4.1.

4.1 Experimentelle Beschreibung

Als Ausgangspulver dienten erneut die in Kapitel 1.5 (Seite 26) vorgestellten Ausgangsmaterialien. Die weiteren Mahlparameter, wenn nicht anders angegeben, sind inTab. 2.4 aufgelistet.

4.1.1 Probenherstellung

Ausgangspulver

non-ODS Für die Vergleichsproben ohne Oxiddispersionen oder non-ODS wurde Amdry 995 4 verwendet. Wie sich später herausstellte, wurde bei den freistehenden BCs fälschlicherweise Amdry 386 verwendet. Hierbei handelt es sich um eine Nickel-Basis-Legierung mit folgender Zusammensetzung nach den Spritzläufen:

Tab. 4.1 – Legierungsbestandteile von Amdry 386 nach chemischer Analyse in wt.%.

Hauptbestandteile				Reaktive Elemente			Verunreinigungen	
Co	Ni	Cr	Al	Y	Hf	Si	O	Fe
22,04	47,1	16,31	12,49	0,683	0,274	0,315	0,1308	0,0518

Al_2O_3-Dispersionen Die Pulver mit 2 wt% Al_2O_3-Dispersionen wurden mit 0,5 wt.% des PCA Stearinsäure über 6 h bei 870 rpm in einer 1 L-Mahlkammer gemahlen. Die Pulver wurden anschließend auf die Größenbereiche <36 und 36-56 μm gesiebt. Querschliffe der Pulver sind in Abb. 3.18 und die Partikelgrößenverteilungen in Abb. 3.9 zu sehen (Seite 79). Für die Applikation über VPS wurden die beiden Pulver vermischt, um die verfügbare Menge zu vergrößern, da mit beiden Partikelgrößenbereichen in den in Kapitel 3 vorgestellten Versuchen akzeptable Ergebnisse erzielt wurden.

Y_2O_3- und HfO_2+Y_2O_3-Dispersionen Für 2 wt% Y_2O_3-Dispersionen wurde die PCA Menge auf 0,35 wt.% gesetzt, während im Fall der Mischung aus 1 wt% HfO_2 und 1 wt% Y_2O_3 0,39 wt.% hinzugegeben wurden. Diese Mengen wurden auf Basis der erhöhten Pulververwertbarkeit in Abb. 2.24 gewählt (Seite 54). Die Pulver wurden bei 1400 rpm in einer 0,5 L-Mahlkammer gemahlen und anschließend auf die Größenbereiche <36 und 36-56 μm gesiebt. Die Morphologie der verwendeten Größenbereiche beider Pulver sind in Abb. 4.2 und 4.3 zu sehen.

Applikation über Thermisches Spritzen

Sowohl HVOF als auch VPS wurden für die Applikation der BC Pulver eingesetzt. Die Parameter der Spritzprozesse sind in Tab. 4.2 und 4.3 aufgelistet.

Substrate Die TBC Systeme wurden auf Inconel IN 738 Coupons (30 mm Durchmesser und 3mm Dicke) aufgetragen, wobei die Haftvermittlerschichten sowohl über HVOF als auch VPS appliziert

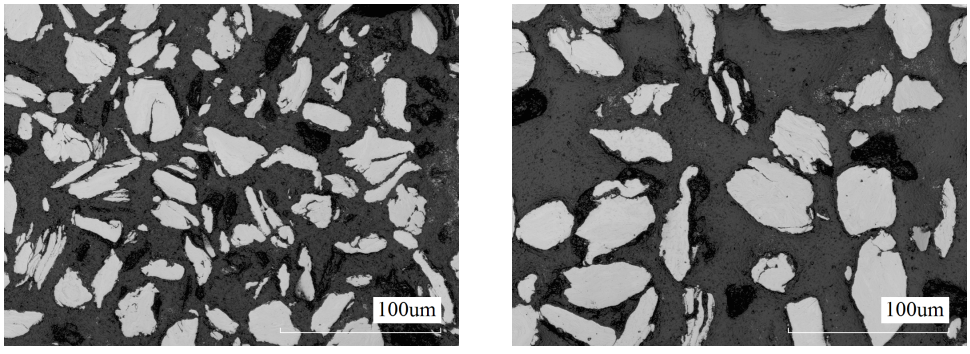
Tab. 4.2 – Spritzparameter der HVOF-Läufe.

Pulverart	non-ODS	ODS
Stickstoff [NLPM]	460	460
Sauerstoff [NLPM]	165	230
Wasserstoff [NLPM]	630	690
Spritzdistanz [mm]	200	200
Robotergeschwindigkeit [$\frac{mm}{s}$]	500	500
Übergänge [-]	2	10
Rotationsrate der Pulverzuführer [%]	15	15

Tab. 4.3 – Spritzparameter der VPS-Läufe.

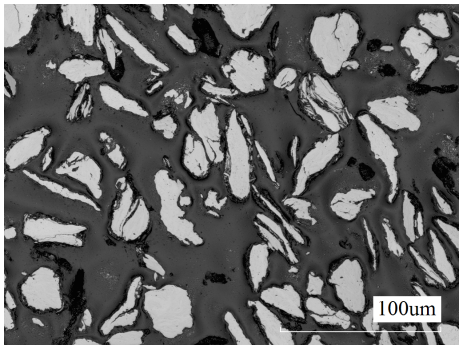
Pulverart	non-ODS	ODS
Stromstärke [A]	640	680
Wasserstoff [NLPM]	9	9
Argon [NLPM]	50	50
Spritzdistanz [mm]	275	275
Robotergeschwindigkeit [$\frac{mm}{s}$]	440	440
Rotationsrate der Pulverzuführer [%]	15	15

wurden. Für freistehenden BCs wurden dagegen Stahlsubstrate mit 10 mm Dicke und einer Fläche von $100 \times 100 mm^2$ eingesetzt. Freistehende BCs wurden lediglich per VPS hergestellt. Abb. 4.4 zeigt die Substrate. Vor dem thermischen Spritzen wurden die Substrate über Sandstrahlen und im Ultraschallbad gereinigt. Sandstrahlen erhöht die Oberflächenrauheit und reinigt die Schichten von



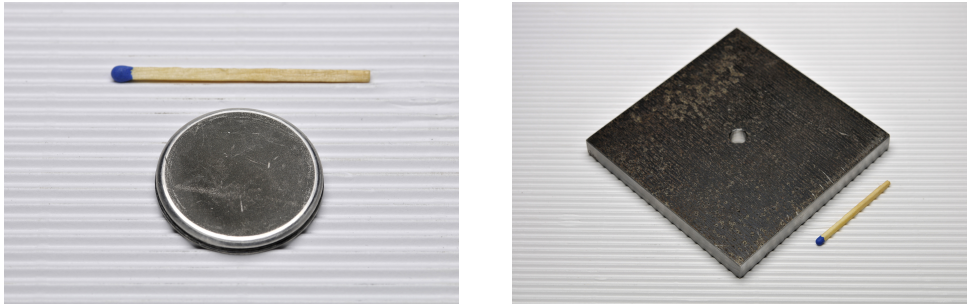
(a) 36 μm (b) 36-56 μm

Abb. 4.2 – Lasermikroskopische Aufnahme der Querschliffe der Pulver mit Y_2O_3-Dispersionen für die BC-Herstellung über thermisches Spritzen.



(a) 36 μm (b) 36-56 μm

Abb. 4.3 – Lasermikroskopische Aufnahme der Querschliffe der Pulver mit HfO_2 und Y_2O_3-Dispersionen für die BC-Herstellung über thermisches Spritzen.



(a) (b)

Abb. 4.4 – Verwendete Substrate für die Applikation der BCs und TBCs: (a) Inconel IN738 Coupon für TBC-Systeme; (b) Stahlsubstrat für freistehende BCs.

groben Verunreinigungen. Im Ultraschallbad werden die Proben von unerwünschten Verunreinigungen, wie z.B. durch Berühren oder durch Ablagerungen befreit [157]. Die Anzahl der Übergänge der einzelnen Systeme sind in Abb. 4.4 aufgeführt.

Tab. 4.4 – Anzahl der Übergänge und durchschnittliche Schichtdicken der jeweiligen Schichtsysteme.

	HVOF		**VPS**					
	BC		BC		Flashbeschichtung		Freistehende BCs	
	non-ODS	ODS	non-ODS	ODS	non-ODS	ODS	non-ODS	ODS
Übergänge	2	10	2	6	4	2	70	90
Dicke [μm]	340	340	270	240	120	40	2800	2500

Nachbehandlung

Im Anschluss an den Spritzprozess wurde die Probendicke gemessen (Tab. 4.4), die Proben auf den Stahlsubstraten über Funkenerodieren von den Substraten getrennt und in $20 \times 10 \times 2,5 mm^3$ Proben geschnitten. Die freistehenden BCs wurden darauf in einem Wasserbad gelagert, um Eisenrückstände des Substrates zu oxidieren und leichter zu entfernen. Anschließend wurden sie bis auf ein 4000er Finish geschliffen. Abb. 4.5 zeigt freistehende BCs nach dem Funkenerodieren und der anschließenden Oberflächenbearbeitung. Im Anschluss an die BC-Applikation und das Schleifen im Fall der freistehenden BC wurden die Proben über 2 h bei 1120 °C und darauf 24 h bei 845 °C im Vakuum wärmebehandelt. Hierzu wurden ein Vakuum Kammerofen von Carbolite Gero (ehemals Gero Nabertherm) (Hope, UK) verwendet. Darauf wurde auf den Zyklierproben über APS mit den in Abb. 4.5 angegebenen Parametern eine YSZ Schicht appliziert.

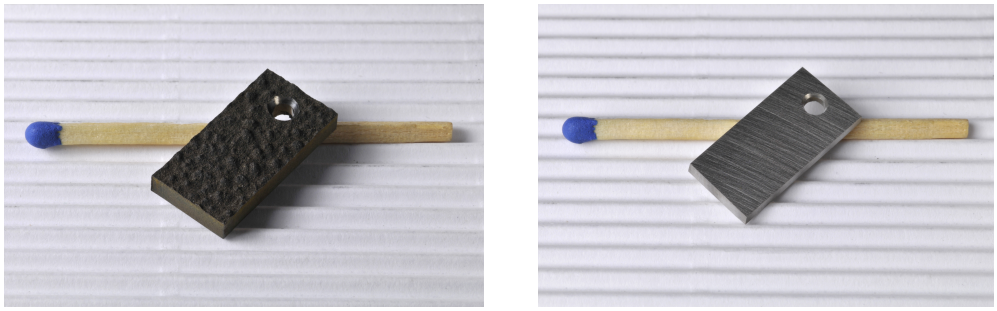
Tab. 4.5 – Spritzparameter der APS-Läufe.

Stromstärke [A]	420
Helium [NLPM]	4
Argon [NLPM]	46
Spritzdistanz [mm]	200
Robotergeschwindigkeit [$\frac{mm}{s}$]	500
Übergänge [-]	10
Rotationsrate der Pulverzuführer [%]	20

Abb. 4.6 listet die hergestellten Schichtsysteme mit den jeweiligen Oxiddispersionen und Spritzverfahren sowie ihre Probenbezeichnungen auf.

4.1.2 Versuche und Analyse

Die TBC-Systeme wurden in Ofenzyklierversuchen und Gradientenversuchen untersucht. Die freistehenden BCs liefen ebenfalls in Ofenzyklierversuchen und zusätzlich in Öfen bei konstanter Tem-



(a) (b)

Abb. 4.5 – Zugeschnittene BCs (a) nach dem Trennen vom Substrat und (b) nach der Oberflächenbearbeitung.

peratur.

Ofenzyklierversuche

Die TBC-Proben wurden am IEK-1 des Forschungszentrums Jülich zyklisch auf 1100 °C in Laborluft aufgeheizt. Hierzu wurden sie wie in Abb. 4.6 in einen speziell angefertigten Zyklierofen (Carbolite Gero, Hope, UK) gefahren. Ein Zyklus bestand aus 120 min heizen im Ofen und 15 min Kühlung auf Raumtemperatur, wobei sie aus dem Ofen gefahren wurden. Alle Proben liefen über 10 und 100 Zyklen. Im Fall von BC-Y-VPS und BC-H-VPS wurden statt 10, 20 Zyklen gefahren. Nach Abschluss der Oxidationsversuche und nach der Wärmebehandlung wurden Querschliffe der Proben Bildanalytisch untersucht. Von den Proben mit Flashbeschichtung FC-A wurde keine Untersuchung nach der Wärmebehandlung durchgeführt.

Die freistehenden Haftvermittlerschichten wurden am Oak Ridge National Laboratory getestet. Auch sie wurden zyklisch auf 1100 °C erhitzt und Raumtemperatur abgekühlt. Ein Zyklus bestand hier aus 60 min Erhitzen im Ofen und 10 min Kühlung durch Herausfahren der Proben aus dem Ofen. In diesem Fall wurde der Laboratmosphäre 10 % Wasserdampf hinzugegeben. Die freistehenden BCs wurden darüber hinaus alle 20 Zyklen gewogen. Zusätzlich erfolgten bei 1, 5, 20, 100, 200, 300 und 500 Zyklen weitere Messungen der Oberfläche: Spannungsmessung über Photolumineszenz-Spektroskopie (PSLS) und Betrachtung der Oberflächenstruktur und Analyse der TGO über REM und EDX. Die Spektra wurden bei jeder Probe an 10 Punkten (Größe 1 mm^2) entlang der Probenmitten bestimmt. Abb. 4.7 zeigt die Messpunkte auf einer Probe. Die Messseite der Proben und Messpunkte wurden über den Verlauf der Oxidation beibehalten. Die Erfassungszeit für jeden Messpunkt betrug 0,1 sec. Da die BC-Oberfläche nicht glatt war und Risse vermutet wurden, wurde

Tab. 4.6 – Probenbezeichnungen der hergestellten Schichten.

Probentyp	Oxiddispersionen	Applikationsmethode	Probenname
TBC-System	non-ODS	HVOF	BC-N-HVOF
	2 wt.% Al_2O_3	HVOF	BC-A-HVOF
	non-ODS	VPS	BC-N-VPS
	2 wt.% Al_2O_3	VPS	BC-A-VPS
	2 wt.% Y_2O_3	VPS	BC-Y-VPS
	1 wt.% HfO_2 + 1 wt.% Y_2O_3	VPS	BC-H-VPS
TBC-System mit FC	2 wt.% Al_2O_3	VPS	FC-A
	2 wt.% Y_2O_3	VPS	FC-Y
	1 wt.% HfO_2 + 1 wt.% Y_2O_3	VPS	FC-H
Freistehende BCs	non-ODS	VPS	FS-N
	2 wt.% Al_2O_3	VPS	FS-A
	2 wt.% Y_2O_3	VPS	FS-Y
	1 wt.% HfO_2 + 1 wt.% Y_2O_3	VPS	FS-H

(a) (b)

Abb. 4.6 – Zyklierofen mit Halter zum Ein- und Ausfahren der Proben in und aus dem Ofen.

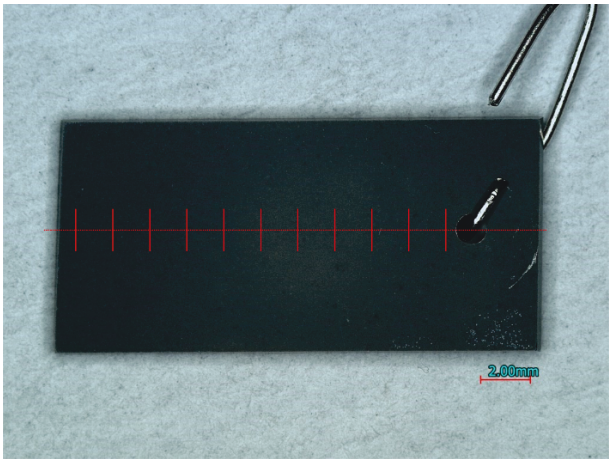


Abb. 4.7 – PSLS-Messpunkte auf einer freistehenden BC-Probe

die hydrostatische Spannung bestimmt, indem die Frequenzverschiebung der R2 Linie von einer Spannungsreferenz (NIST standard reference material 676A) nach Gleichung 1.14 (Seite 20) durch $7,61 \frac{cm^{-1}}{GPa}$ geteilt wurde.

Gradientenversuche - Burner Rig Tests

In den Gradiententests wurde eine eine Gas-Flamme vor die TBC-Systeme gefahren, sodass die Oberflächentemperatur auf der TBC $1400 \pm 50°C$ betrug. Die Temperatur wurde über ein Infrarot-Pyrometer (Wellenlängenbereich: 9,6-11,5 μm; Messpunktgröße: 8 mm^2) gemessen. Über ein Thermoelement im Substrat wurde die Temperatur innerhalb der Probe gemessen. Die angestellte Temperatur lug bei etwa 1050 °C. Über die thermische Leitfähigkeit der verwendeten Materialien und die Probendicke wurde die Temperatur an der TGO bestimmt. Die Proben wurden jeden Zyklus 5

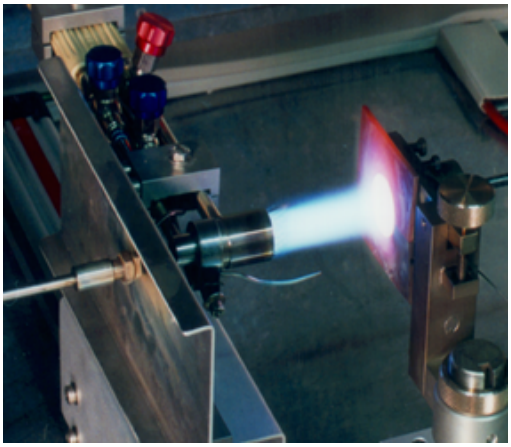


Abb. 4.8 – Gradiententest-Prüfstand.

min aufgeheizt und dabei rückseitig durch Druckluft gekühlt. Im Anschluss an die Heißphasen wurde die Flamme zur Seite gefahren und die Probe 2 min mit Pressluft auf Raumtemperatur gekühlt. Abb. 4.8 zeigt einen der verwendeten Gradiententest-Prüfstände.

Isotherme Oxidation

Die freistehenden BCs wurden zusätzlich zu Ofenzyklierversuchen in isothermen Oxidationsversuchen thermogravimetrischen Prüfständen untersucht.

Die thermogravimetrische Analyse wurde am Oak Ridge National Laboratory bei 1100 °C über 100 h durchgeführt. Der Laborluft wurden 10 % Wasserdampf hinzugegeben.Abb. 4.9 zeigt den verwendeten Prüfstand für die TGA.

Im Anschluss an die Versuche wurden die Mikrostrukturen der Proben untersucht. Der Gehalt der β-Phase, die Größe der β-Phasen-Körner und die Dicke der TGO wurden bestimmt. Darüber hinaus wurde in den TBC-Proben mit Al_2O_3-Dispersionen die Größe der Dispersionen über den Verlauf der Oxidationsversuche gemessen.

Abb. 4.9 – Ofen für isotherme Oxidation mit 10 % H_2O mit angeschlossenem TGA-Messaufbau im Oak Ridge National Laboratory.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

Abb. 4.10 zeigt die Mikrostruktur der über HVOF und Abb. 4.11 jene, der über VPS applizierten TBC-Systeme. Wie Abb. 4.12 zeigt, besitzen die Schichten erhebliche Dickenunterschiede. Die über HVOF-applizierten Schichten sind mit $\approx 260\ \mu m$ nahezu doppelt so dick wie die VPS-Schichten mit $\approx 140\ \mu m$. Über den Verlauf der Oxidationsversuche zeigt sich nur eine geringe Entwicklung der Schichtdicke. Diese kann vermutlich zum größten Teil auf die prozesseigenen Schwankungen der Schichten zurückgeführt werden. Dennoch muss berücksichtigt werden, dass das Wachstum der TGO die Schichtdicke etwas verringert. Daher ist es möglich, dass die Abnahme bei 100 Zyklen auch hierdurch beeinflusst wird. Ein Vergleich der Mikrostrukturen in Abb. 4.10 und 4.11 zeigt, dass dies insbesondere bei BC-Y-VPS und BC-H-VPS zutreffen könnte. Die Entwicklung der TGO-Dicke ist in Abb. 4.13 dargestellt. Folgendes sticht heraus: Sowohl bei den HVOF- (3,5 μm) als auch den VPS-Schichten (3,7 μm) haben die Proben BC-A mit Al_2O_3-Dispersionen das langsamste TGO-Wachstum nach 100 Zyklen. Die Unterschiede der TGO-Dicken zwischen beiden Applikationsmethoden liegen darüber hinaus bei diesen Proben innerhalb des Messfehlers. Die TGO Entwicklung der non-ODS Proben ist dagegen von der Applikationsmethode abhängig (HVOF: 8,3 μm vs 5,7 μm nach 100 Zyklen). Es ist möglich, dass während des HVOF Spritzens der Probe BC-N-HVOF Y-reiche Verbindungen wie YAG oder YAP in der BC-Gas-Grenzschicht entstehen. Diese könnten bei ausreichender Größe als Keimbildungszentren dienen und das Wachstum der TGO beschleunigen. Eine weiter Möglichkeit könnte die Bildung von Oxidpartikeln im Flug oder nach der Applikation während des HVOF-Spritzens sein, welche das Kornwachstum über den Verlauf der Oxidation durch Zener Pinning verlangsamen. Die resultierende Größere Anzahl von Korngrenzen könnten die

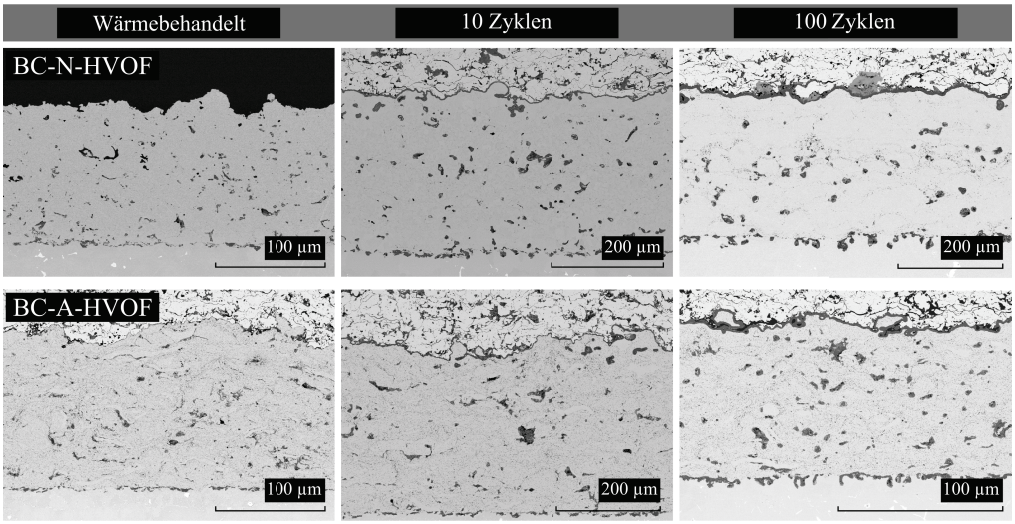


Abb. 4.10 – REM Aufnahmen der Querschliffe der über HVOF applizierten TBC-Systeme im Wärmebehandelten Zustand und nach 10 und 100 Zyklen.

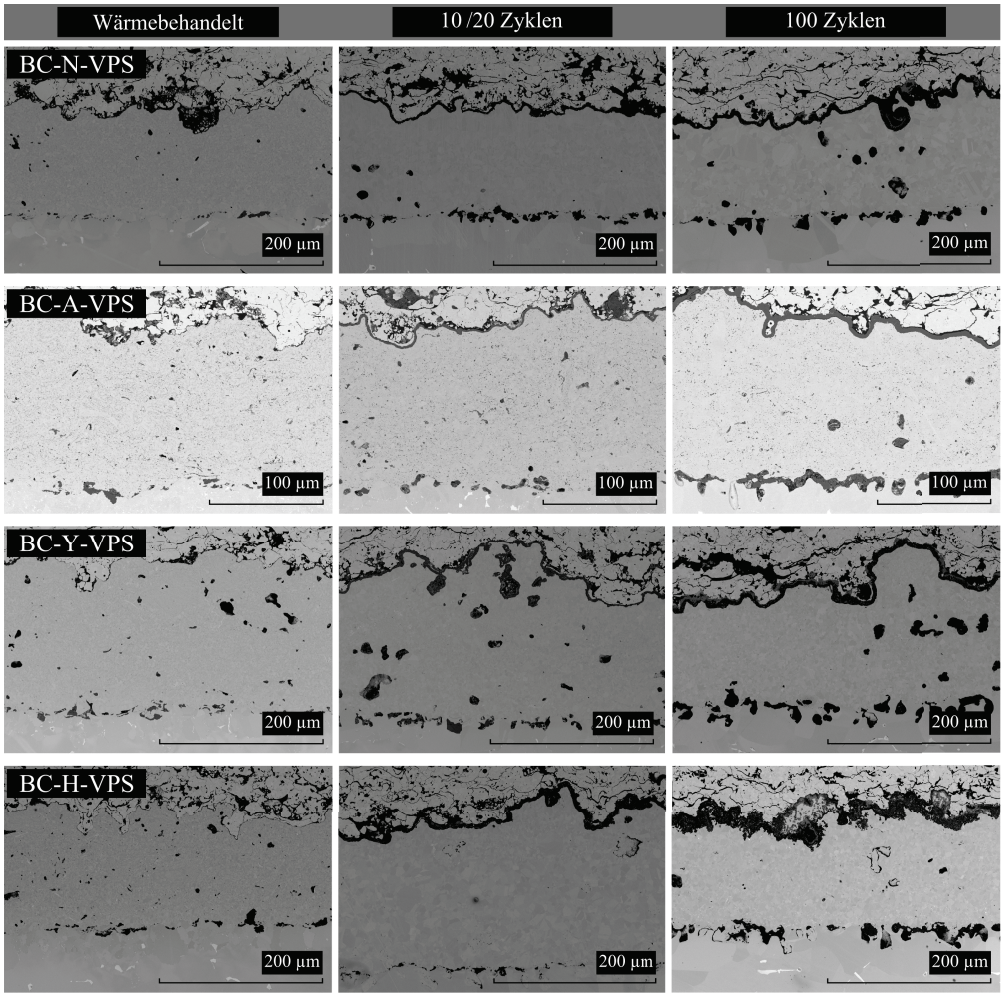


Abb. 4.11 – REM Aufnahmen der Querschliffe der über VPS applizierten TBC-Systeme im Wärmebehandelten Zustand und nach 10 und 100 Zyklen. Im Fall von BC-Y-VPS und BC-H-VPS nach 20 anstatt 10 Zyklen.

Oxidation im späteren Verlauf der Versuche im Vergleich zu den über Vakuumplasmaspritzen applizierten Proben beschleunigen. Bei den anderen eingesetzten Oxiden, Y_2O_3 und HfO_2, zeigt sich ein vollkommen anderes Bild als bei Al_2O_3. Insbesondere BC-H-VPS hat mit 6,5 μm den stärksten Anstieg in den ersten Zyklen. Bei Y_2O_3 zeigt sich dagegen zunächst ein im Vergleich zu den Proben ohne Dispersionen verlangsamtes Wachstum der TGO von 3,9 μm nach 20 Zyklen, das darauf langsamer wird mit 5 μm nach 100 Zyklen. Eine genauere Betrachtung der TGO bei 10 / 20 oder 100 Zyklen, dargestellt in Abb. 4.14 und 4.15, zeigt darüber hinaus einen vergleichsweise hohen Anteil von Phasen mit reaktiven Elementen (RE-reiche Phasen) in den TGOs dieser Proben, insbesondere in BC-H-VPS. Im Gegensatz dazu sind in den Proben ohne Oxidpartikel (BC-N-HVOF, BC-N-VPS)

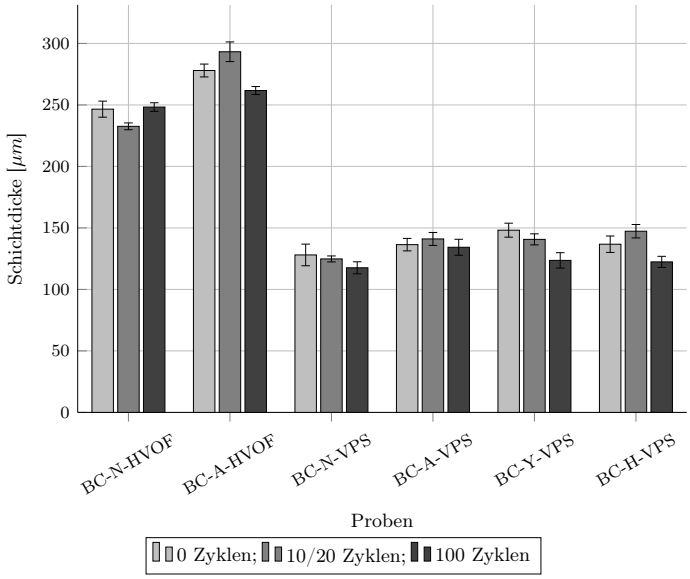


Abb. 4.12 – Über Bildanalyse bestimmte Schichtdicken der zyklierten TBC-Systeme über den Verlauf der Ofenzyklierversuche.

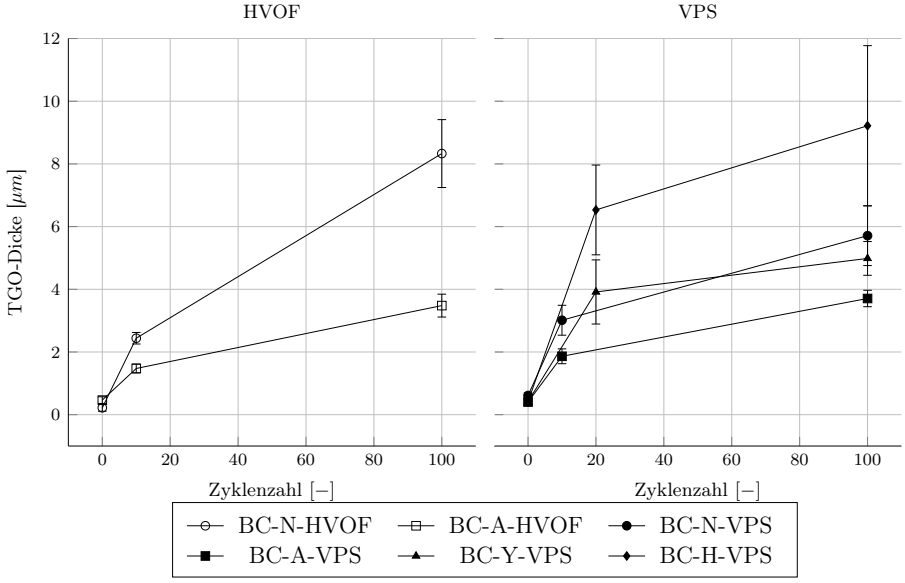


Abb. 4.13 – Per Bildanalyse der Querschnitte bestimmte TGO Dicke der TBC-Systeme über den Verlauf der Ofenzyklierversuche.

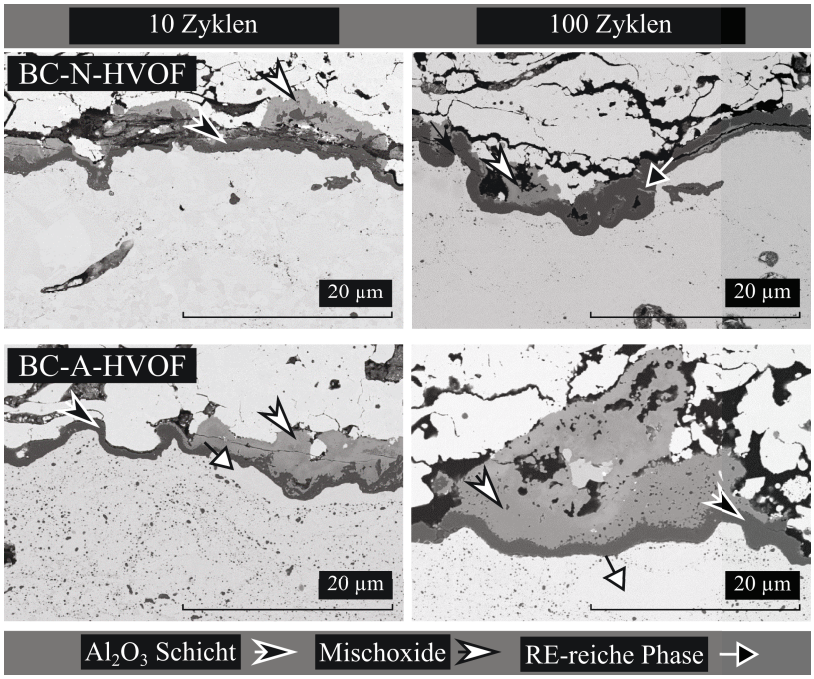


Abb. 4.14 – REM-Bilder der Querschliffe der zyklierten Proben nach 10 und 100 Zyklen der über HVOF applizierten TBC-Systeme mit Mischoxidwachstum und RE-reichen Phasen in den Oxidschichten.

und insbesondere mit Al_3O_3-Dispersionen (BC-A-VPS, BC-A-HVOF) weitaus weniger RE-reiche Phasen in den Oxidschichten vorhanden. In Abb. 4.16 ist die Entwicklung der Massenänderung pro Oberfläche über den Verlauf der Ofenzyklierversuche bei 1100 °C in H_2O-reicher Atmosphäre aufgetragen. Alle Proben mit Dispersionen zeigten einen Gewichtsverlust, der mit Spallation assoziiert werden kann. Bei dieser Versuchreihe besaß FS-N die größte Massenzunahme. Es muss berücksichtigt werden, dass bei dieser Probe mit Amdry 386 ein anderes Ausgangsmaterial verwendet wurde. Insbesondere der Höhere Hf-Anteil führte vermutlich zur verstärkten Bildung von RE-Reichen Phasen, welche die Oxidation beschleunigten. Die Masse pro Fläche von FS-H wuchs ebenfalls stark auf 3,38 $\frac{mg}{cm^2}$ und fiel bei ≈ 160 h vergleichsweise steil ab bis zum Minimum mit -4,05 $\frac{mg}{cm^2}$. Der Massenverlust von FS-Y trat bereits nach 100 h auf (Maximum: 0,97 $\frac{mg}{cm^2}$), allerdings mit geringerer Geschwindigkeit als bei FS-H (Minimum: -3,23 $\frac{mg}{cm^2}$ nach 500 h). Wie auch beim TGO-Wachstum der TBC-Systeme, zeigte FS-A die geringste Massenzunahme von 0,20 $\frac{mg}{cm^2}$ bei 100 h. Dafür wies auch diese Probe leichten Massenverlust nach einem nahezu konstanten Verlauf zwischen ≈20 h und ≈160 h auf. Dieser war geringer als bei den anderen ODS Proben bis zum Minimum von -1,80 $\frac{mg}{cm^2}$. Die Messung der Spannung über PSLS angegeben in Abb. 4.17 zeigte darüber hinaus, dass die Spannung der TGO in der Probe FS-A über den gesamten Verlauf der Ofenzyklierversuche von -2,78 bis -3,42 GPa anstieg. Die Beträge der Spannungen in den TGO der übrigen ODS Proben FS-Y und FS-H stiegen an und fielen nach Erreichen eines Maximums (FS-Y: -3,47 GPa; FS-H: -3,12 GPa) bis zum Ende der Versuche ab. Der Abbau der Spannungen kann mit Rissbildung und

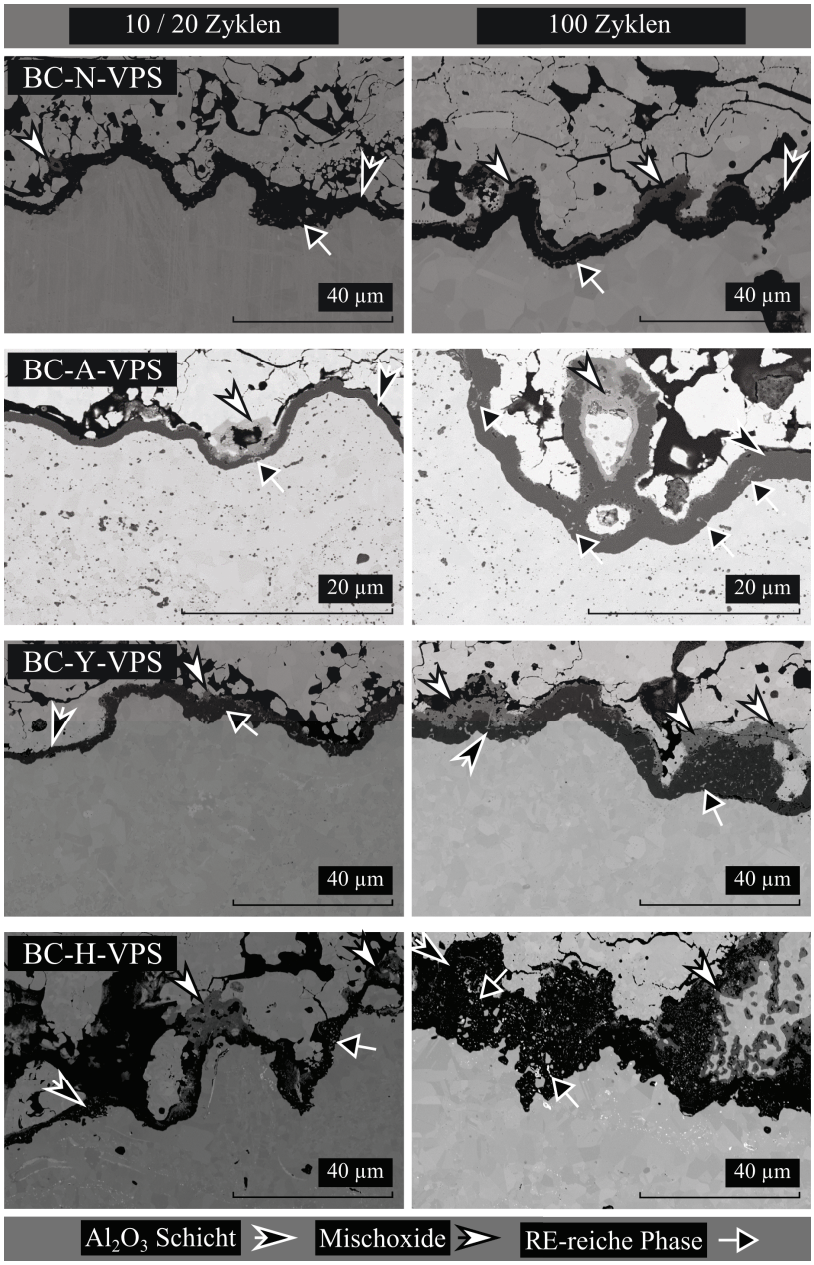


Abb. 4.15 – REM-Bilder der Querschliffe der zyklierten Proben nach 10 und 100 Zyklen der über VPS applizierten TBC-Systeme mit Mischoxidwachstum und RE-reichen Phasen in den Oxidschichten. Im Fall von BC-Y-VPS und BC-H-VPS nach 20 anstatt 10 Zyklen.

Spallation assoziiert werden, was mit den Ergebnissen in Abb. 4.16 korreliert [158, 159]. Der stärkere Spannungsanstieg ersten 100 Zyklen von FS-Y und FS-H im Vergleich zu FS-A ist auf das schnellere

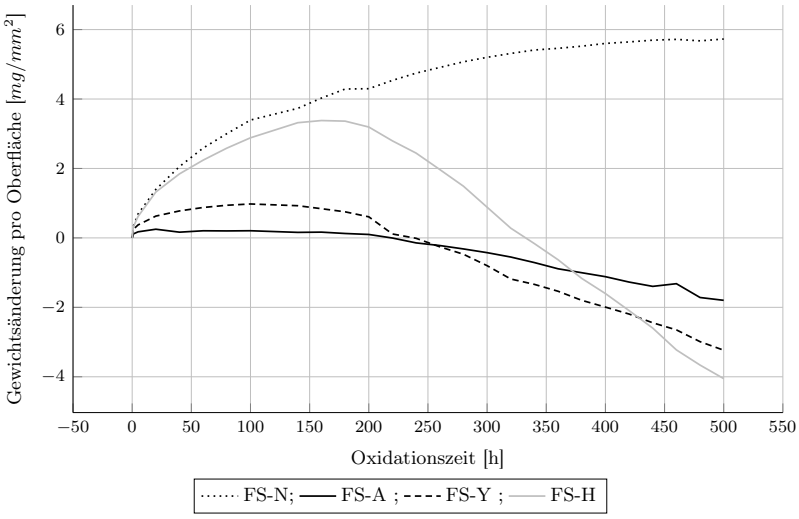


Abb. 4.16 – Gewichtsänderung der freistehenden BC-Proben über den Verlauf der Ofenzyklierversuche.

Wachstum der Oxidschichten auf diesen Proben zurückzuführen. Es ist wahrscheinlich, dass die dickeren Oxidschichten eine geringere Resistenz gegen Spallation besitzen und daher abplatzten. Der konstante Spannungsverlauf von FS-N um -2,5 GPa ohne verzeichneten Massenverlust könnte ein Zeichen von Rissbildung oder einer anderen TGO-Struktur sein. Der Spannungsanstieg von FS-A deutet allerdings im Widerspruch zum Massenverlust in 4.16 darauf hin, dass die TGO auf dieser Probe nicht abgeplatzt ist. Der Massenverlust könnte daher allein von Cr- und Co-basierten Oxiden stammen, welche auf einer Seite der Probe beobachtet wurden. Abb. 4.18 zeigt diese Probe mit den Ergebnissen der auf dieser Probenseite durchgeführten EDX Analyse. Es ist wahrscheinlich, dass diese Oxide nicht vom ODS Material der Haftvermittlerschicht sondern von Rückständen des Stahlsubstrates stammen. Eine Untersuchung der Mikrostruktur wird hierüber Klarheit schaffen.

Abb. 4.19 zeigt die Ergebnisse der TGA-Messung während der Oxidation bei 1100 °C in wasserdampfreicher Atmosphäre. FS-A zeigt über den gesamten Verlauf der Oxidtion hinweg eine Massenzunahme. Dies bestätigt die Vermutung, dass in der freistehenden Zyklierprobe FS-A in Abb. 4.16 die Oxidation durch Rückstände des Stahlsubstrates ausgelöst wurde. Darüber hinaus ist bei dieser Versuchsreihe die Gewichtszunahme pro Fläche der Probe FS-A mehr als vier mal geringer gewesen als von FS-N, was trotz der Verwendung von Amdry 386 bei dieser Probe beachtlich ist. Zu Beginn der Oxidation nimmt die Probe mit Al_2O_3-Dispersionen schneller an Gewicht zu, was auf eine schnelle Bildung einer Oxidschicht hindeutet. Das darauf folgende langsamere Wachstum legt nahe, das in diesem Zeitraum der Übergangsphase eine dichte Oxidschicht entstanden ist, die im Vergleich zur Probe FS-N ohne Oxiddispersionen den Sauerstofftransport in den ODS BC verringert. Dies würde bedeuten, dass die Al_2O_3-Dispersionen das Wachstum der stabilen Al_2O_3-TGO beschleunigen, indem sie die Übergangsphase verkürzen. Dafür müssten zwei Voraussetzungen erfüllt werden.

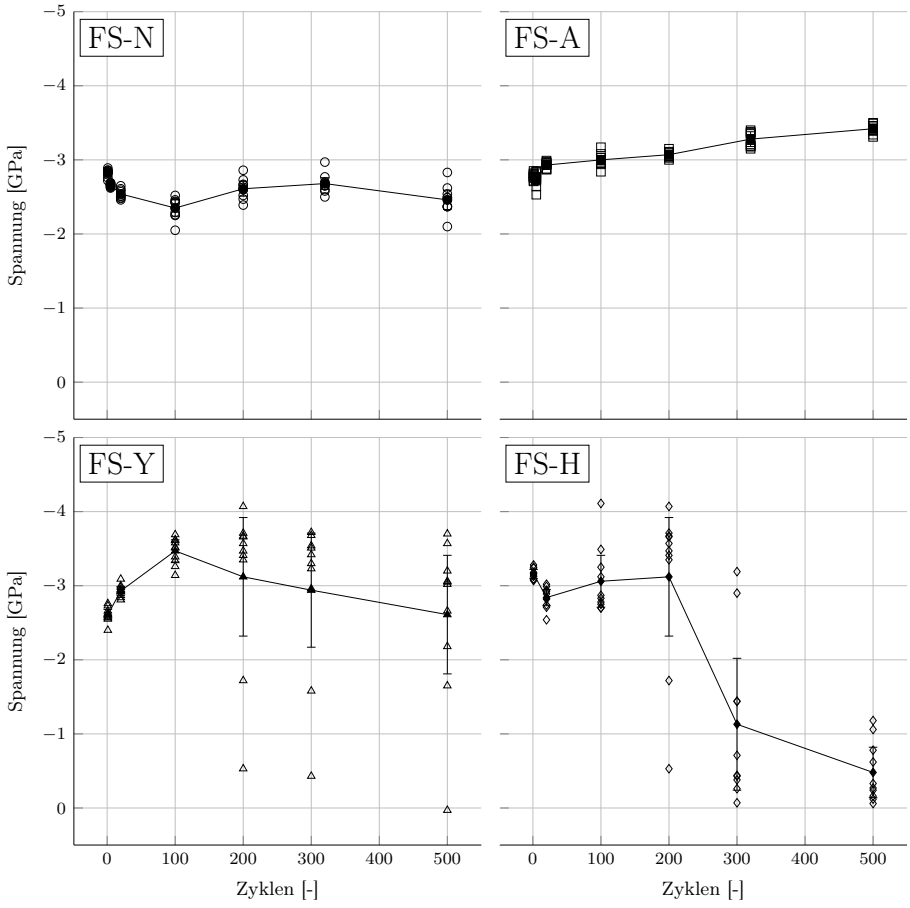
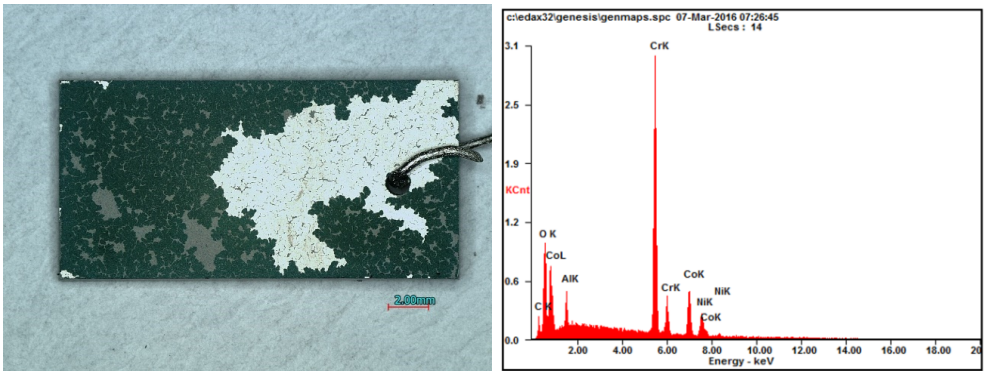


Abb. 4.17 – Über PSLS bestimmte Spannungsentwicklung in den TGOs der freistehenden BCs über den Verlauf der zyklischen Oxidation. Leere Symbole: Werte der einzelnen Messpunkte; Gefüllte Symbole: Mittelwerte.

- Die Diffusion von Al zur BC-Gas-Grenzschicht müsste beschleunigt werden.
- Der Transport anderer Legierungselemente müsste verlangsamt werden.

Es wird vorausgesetzt, dass sich die benötigte BildungsEnergie von Al_2O_3 auf der Oberfläche nicht verändert oder Al_2O_3 durch anderweitige Einflüsse präferiert entsteht. Der Transport von Al zur Grenzschicht selbst ließ sich mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden nicht verfolgen. Allerdings konnte die Entwicklung des Reservoirs in Form der β-Phase betrachtet werden. Abb. 4.20 zeigt die bildanalytisch bestimmte Entwicklung des β-Phasen-Gehalts in den TBC-Proben. BC-N-HVOF besitzt über den gesamten Verlauf der Ofenzyklierversuche hinweg mit 34 area% zu Beginn der Versuche und 13,41 area% nach 100 Zyklen den größten Anteil von β-Phase. Der geringere Anteil von BC-N-VPS von 29,2 area% nach der Wärmebehandlung liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit an der geringeren Dicke der VPS-Schichten. Da beide Proben BC-N-VPS und BC-N-HVOF ähnlich



(a) (b)

Abb. 4.18 – (a) Fotografie der Probe FS-A auf der oxidierten Seite mit Mischoxiden im Anschluss an die Ofenzyklierversuche mit (b) EDX der oxidierten Oberfläche.

große Verarumgszonen zu Beginn der Oxidationsversuche besitzen (Abb. 4.21), wirkt sich die geringere Dicke negativ auf den Gesamtgehalt der β-Phase auch nach der Wärmebehandlung und den ersten Zyklen der Oxidationsversuche aus. Die Probe BC-A-VPS mit Al_2O_3-Dispersionen sticht erneut mit dem vergleichsweise hohen β-Phasen-Anteil von 22,45 area% nach 10 Zyklen heraus. Unter Mitberücksichtigung der oben aufgeführten Ergebnisse ist der vergleichsweise geringe Abfall vermutlich auf die schnelle Entstehung der stabilen TGO zurückzuführen, welche darauf langsamer weiter wuchs. Auffällig ist darüber hinaus, dass die β-Phase in allen ODS Proben nach 100 Zyklen

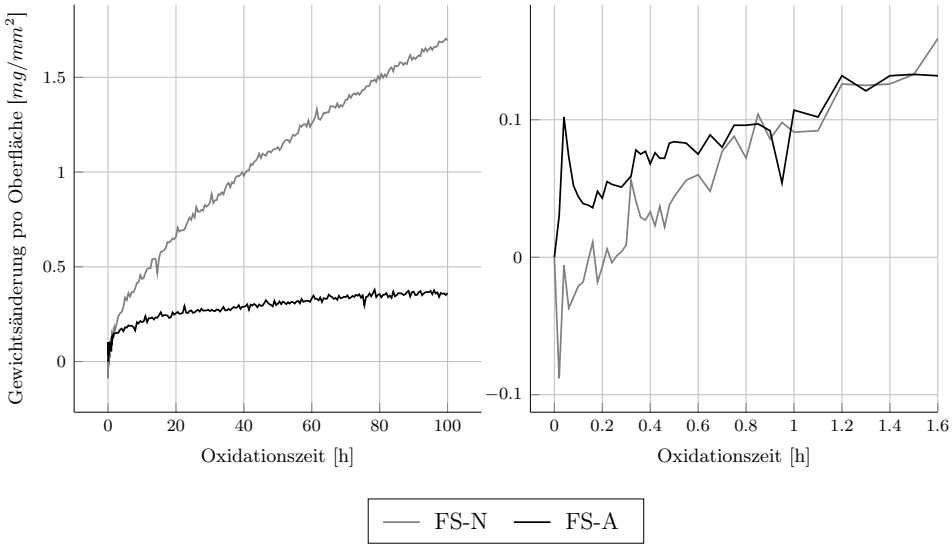


Abb. 4.19 – Ergebnisse der TGA Messung bei 1100 °C in wasserdampfreicher Atmosphäre für FS-N und FS-A über den gesamten Verlauf und in den ersten Stunden der Oxidationsversuche.

vollständig abgebaut war. Die VPS Proben besitzen aufgrund ihrer geringeren Dicke ein kleineres Reservoir, BC-A-HVOF verliert aber ebenso schnell freies Al wie die über VPS applizierten Proben, trotz der höheren Dicke. Abb. 4.21 trägt die Entwicklung der Entfernung der β-Verarmungszonen durch Abbau der β-Phase durch Oxidation und Interdiffusion ins Substrat über den Verlauf der Ofenzyklierversuche für die TBC-Proben auf. Hier zeigt sich, dass die β-Körner in den Proben mit Al_2O_3-Dispersionen im wärmebehandelten Zustand einen ≈70 % geringeren Abstand zur TGO besaßen als die Proben ohne Dispersionen. Dieser vergrößerte sich darauf bis zu 10 Zyklen langsamer (≈14,5 μm vs ≈40,0 μm). Auf der anderen Seite breitete sich die Verarmungszone über dem Substrat mit einer vier fachen Vergrößerung der Verarmungszone (vs 50 % bei BC-N) schneller aus. Dies spricht für erhöhte Diffusivität von Al in diesen ODS Proben und ist ein Indikator dafür, dass das freie Al in das Substrat diffundierte anstatt zur TGO. Bei den Proben BC-Y-VPS und BC-Hf-VPS breitete sich die Verarmungszonen auf beiden Seiten der Haftvermittlerschichten gleichförmig und mit ebenfalls höherer Geschwindigkeit aus. In Abb. 4.22 ist die Größe der über Bildanalyse bestimmten β-Phasen-Körner für die untersuchten Zyklen angegeben. Sie ergab für die Proben mit Al_2O_3-Dispersionen sowohl bei HVOF als auch VPS eine drastisch kleinere Korngröße als die BC-N Proben. Es ist wahrscheinlich, dass das mechanische Legieren und die Oxidispersionen durch Zener Pinning zu feineren Körnern in den gespritzten Haftvermittlerschichten führte [41, 43, 128]. Die in Formel 1.7 (Seite 11) beschriebene parabolische Ratenkonstante k_p ist eine Funktion der Diffusivität D. Der Formelle Zusammenhang für k_p für Ionen lautet nach Wagner:

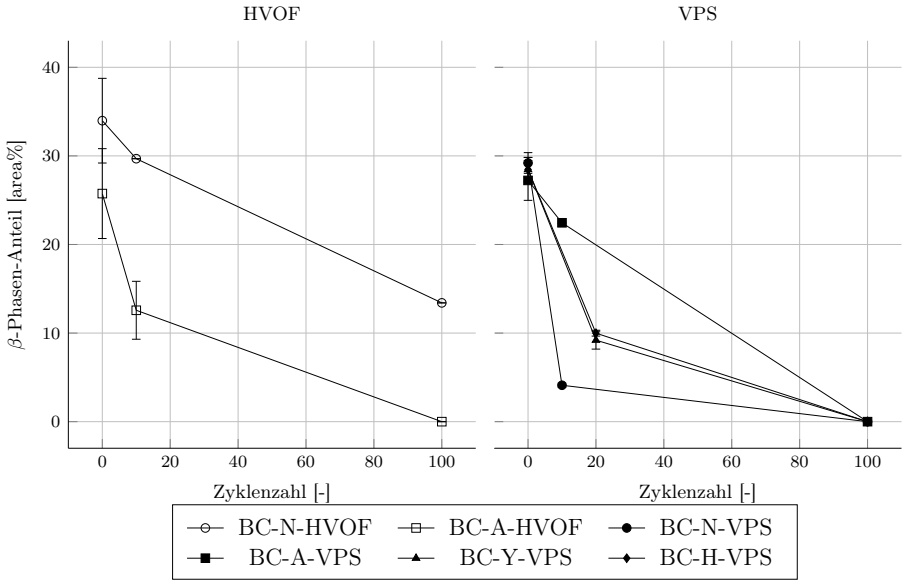


Abb. 4.20 – Per Bildanalyse der Querschnitte bestimmter β-Phasen-Gehalt der Proben BC-N-HVOF, BC-N-HVOF, BC-N-VPS, BC-A-VPS, BC-Y-VPS und BC-H-VPS.

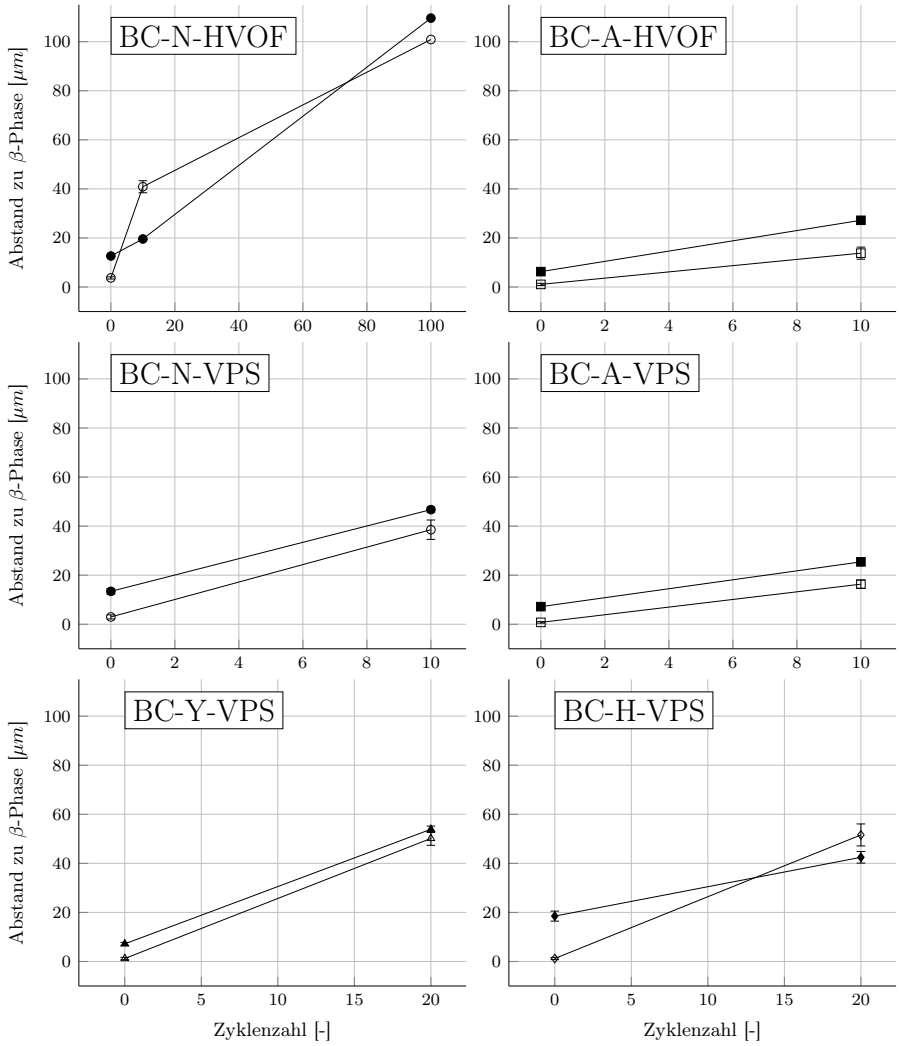


Abb. 4.21 – Per Bildanalyse der Querschnitte bestimmte Entwicklung der β-Verarmungszone in den TBC-Systemen über den Verlauf der zyklischen Oxidationsversuche; volle Symbole - Abstand zum Substrat, Leere Symbole - Abstand zur TGO. Bei den über VPS applizierten Proben und BC-A-HVOF konnte nach 100 Zyklen keine β-Phase mehr detektiert werden.

$$k_p = \int_{p_{O_2,int}}^{p_{O_2,gas}} \left(-\frac{z_k}{z_a} D_k + D_a \right) d \ln p_{O_2} \tag{4.1}$$

Hierbei sind z_k und z_a die Valenz der Kationen und Anionen in der Legierung, D_k und D_a, die Diffusivitäten der Kationen und Anionen und $p_{O_2,int}$ und $p_{O_2,gas}$ der Sauerstoffpartialdruck innerhalb der Legierung und in der Umgebungsatmosphäre. Die Diffusivität D in polykristallinen

Werkstoffen setzt sich aus der Diffusion über das Kristallgitter D_L und über die Korngrenzen D_{KG} zusammen. Bei den untersuchten Temperaturbereichen und verwendeten Materialien gilt $D_{KG} >> D_L$, sodass D_L vernachlässigt werden kann. Demnach ergibt sich D zu:

$$D = \frac{2\delta}{G} D_{KG} \tag{4.2}$$

Hierbei ist δ der Durchmesser der Korngrenzen und G die Größe der Körner. Demnach nimmt die Diffusivität mit sinkender Korngröße zu [160]. Der damit einhergehende schnellere Element-Transport über diese Diffusionswege und die schnelle Entstehung einer TGO mit darauffolgender verlangsamter Oxidation wurde bereits von Goedjen et al. und anderen beobachtet [24, 41, 161]. Der Unterschied zwischen den ODS Proben legt allerdings nahe, dass noch ein weiterer Effekt wirkt. Ni, Co und Cr besitzen eine geringe Diffusivität für in Al_2O_3 und entlang der Korngrenzen in polykristallinem Al_2O_3 und auch jene für Sauerstoff ist verhältnismäßig gering (Diffusionskoeffizienten entlang der Korngrenzen von Al_2O_3 - Al: $2,8 \times 10^{-4}$; Cr: $6,9 \times 10^{-11}$; Ni: $2,53 \times 10^{-10}$) [43, 77, 162]. Die Dispersionen könnten daher den Transport der anderen Legierungselemente außer Al hemmen. Die feine Verteilung der Oxiddispersionen auf den Korngrenzen würde infolgedessen dafür sorgen, dass mischoxidformende Elementgruppen verlangsamt zur Oberfläche diffundieren und stattdessen schneller die präferierte Al_2O_3-Schicht entsteht. Darüber hinaus könnte dieser Mechanismus in Verbindung mit der geringen Korngröße der ODS Schichten dafür sorgen, dass der Al-Grenzwert vom Umschlagen von Al_2O_3- zu Mischoxidbildung verringert wird, allerdings lässt sich dies nicht mit den durchgeführten Versuchen bestätigen [163, 164]. Es bleibt unerklärt, wieso in BC-H-VPS so viel mehr und in den Proben mit Al_2O_3-Dispersionen so viel weniger RE-reiche Phasen entstanden, als in den anderen Proben. Bei der Betrachtung der Größe der Al_2O_3-Dispersionen in Abb. 4.23 ergab sich über die gesamten Oxidationsversuche hinweg eine Zunahme der mittleren Durchmesser von 0,12 bis 0,15 μm für HVOF und 0,23 auf 0,24 μm für VPS. Allerdings gab es bei BC-A-VPS zwischen dem wärmebehandelten Zustand und 10 Zyklen eine Abnahme der OD-Größe von nahezu 10 %. Bei allen Proben muss berücksichtigt werden, dass die Zu- und Abnahme im Bereich der mittleren Abweichung liegt. Es lässt sich daher nicht hierüber nicht eindeutig feststellen, ob die Al_2O_3-Dispersionen durch Reaktion mit anderen Elementen veränderten. Auf der anderen Seite sind sowohl Y als auch Hf bei den getesteten Temperaturen in der Lage Al_2O_3 zu reduzieren [42, 165, 166]. Daneben wurden bei der Untersuchungen der Mikrostruktur der Proben mit Al_2O_3-Dispersionen Y-reiche Phasen in der Nähe und direkt an Al_2O_3-Partikeln gefunden. Ein Beispiel solcher Phasen ist in Abb. 4.24 zu sehen. In der Folge könnten die Al_2O_3-Dispersionen die Diffusion von reaktiven Elementen zur TGO hemmen und Überdotierung verhindern. Es ist unklar, was mit dem durch solche Reaktionen frei werdendem Al geschieht. Der Gehalt der reaktiven Elementen in den Schichten war zu gering, um eine Auswirkung auf den β-Phasen-Gehalt zu registrieren. Darüber hinaus ist fraglich, wieso bei BC-A-HVOF keine Abnahme der OD-Größe aufgetreten ist. Eine Möglichkeit hierfür ist die Oxidation von reaktiven Elementen während des HVOF-Spritzes, welches bei VPS aufgrund der Vakuum-Umgebung verringert wird. In der Folge wären bei BC-A-HVOF der Gehalt reaktiver Elemente zur Reduktion der Oxidpartikel zu gering, um mit den verwendeten Methoden eine Änderung der Dispersions-Größe zu erfassen. Auf der anderen Seite könnten die Y_2O_3- und

HfO_2-Dispersionen die Diffusion von Y und Hf aus den tieferen Bereichen der Schichten erleichtern und so zur Überdotierung der reaktiven Elemente in den Oxidschichten beitragen. Dies würde das schnellere Wachstum der TGOs auf den Proben BC-Y-VPS und BC-H-VPS erklären (Abb. 4.13). Der höhere Anteil RE-reichter Phasen in den TGOs dieser Proben würde als Diffusionswege für Sauerstoff in die Schicht hinein dienen und das Wachstum der Oxidschicht beschleunigen.

Abb. 4.25 zeigt die Mikrostrukturen der TBC-Systeme mit Flashbeschichtungen, FC-A. Tab. 4.7 listet die aus der Bildanalyse bestimmten Eigenschaften der Schichten bei 10 und 100 Zyklen in den Ofenzyklierversuchen auf. Die Flashbeschichtung mit Al_2O_3-Dispersionen konnte mit guter Anbindung an die Haftvermittlerschicht appliziert werden. Die höhere Rauheit der ODS Schichten tritt auch hier auf und sollte die Anbindung zur TBC verbessern. Wie auch bei den reinen ODS Systemen mit Al_2O_3-Dispersionen zeichnet sich dieses BC-System durch langsames Wachstum der TGO aus. Im Gegensatz zu den einlagigen ODS Haftvermittlerschichten war in FC-A nach 100 Zyklen immer noch β-Phase in der Haftvermittlerschicht vorhanden. In der Flashbeschichtung wurde wie auch in den einlagigen ODS Systemen das Al-Reservoir vollständig abgebaut. Der Abbau der β-Phase im BC in der Grenzschicht zum FC nach 100 Zyklen deutet darauf hin, dass Al aus der Haftvermittlerschicht in die Flashbeschichtung diffundieren konnte. Das Würde bedeuten, dass für die TGO auch das Al-Reservoir in der Haftvermittlerschicht zur Verfügung stehen würde.

Es ist wahrscheinlich, dass mit einem solchen doppellagigen System mit einer Flashbeschichtung mit Al_2O_3-Dispersionen noch weitere Verbesserungen durch andere Spritzprozesse möglich wären. Es hat sich die Applikation der unterschiedlichen Materialien über VPS bereits als Verbesserung

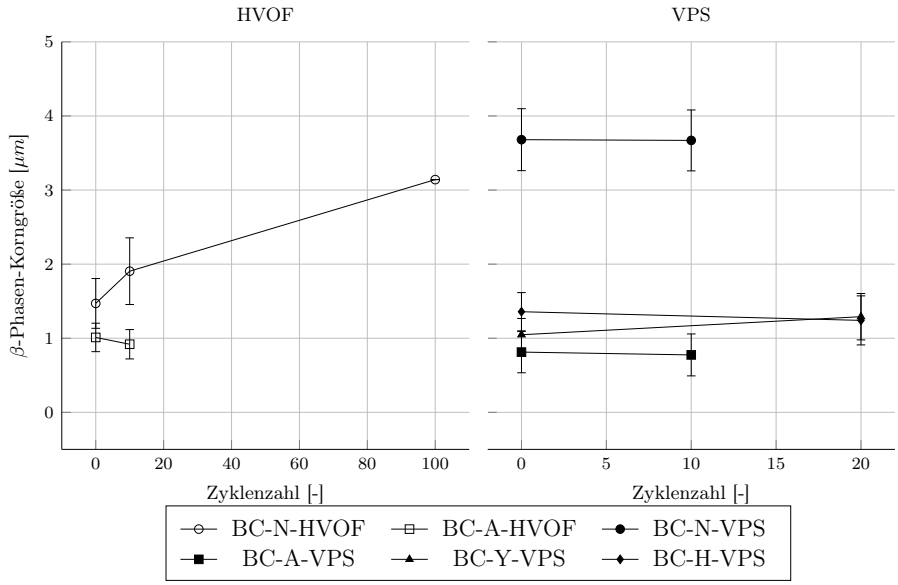


Abb. 4.22 – Per Bildanalyse bestimmte durchschnittliche Korngröße der β-Phasen-Körner der TBC Proben über den Verlauf der Ofenzyklierversuche. Bei den über VPS applizierten Proben und BC-A-HVOF konnte nach 100 Zyklen keine β-Phase mehr detektiert werden.

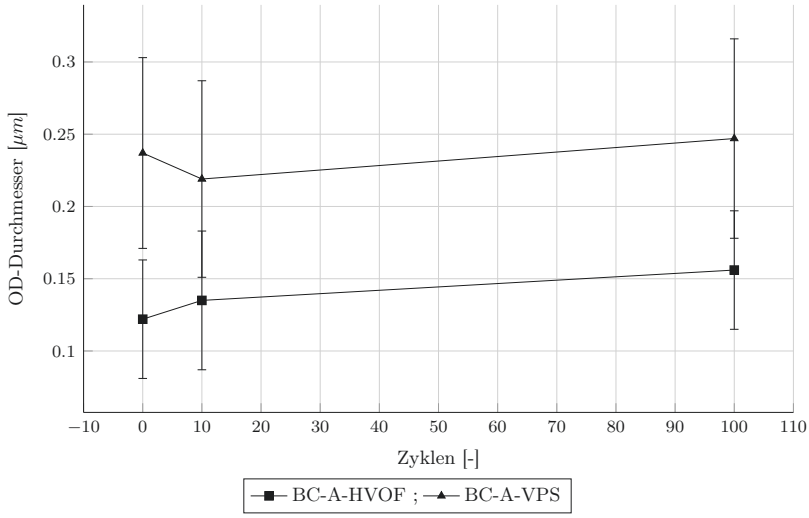


Abb. 4.23 – Per Bildanalyse bestimmte durchschnittliche Größe der Oxiddispersionen der Proben BC-A-HVOF und BC-A-VPS über den Verlauf der Ofenzyklierversuche.

herausgestellt, da geringere Mengen des ODS Pulvers benötigt werden. Das exzellente Hochtemperaturverhalten zeigt sich auch in den Ergebnissen der Gradiententests (Abb. 4.26). In den Tests besaßen die Proben mit Al_2O_3-Dispersionen längere Lebensdauer bei höheren Temperaturen als Vergleichsproben ohne eingebettete Oxidpartikel. Die geringen Abweichungen zwischen den einlagigen und den unterschiedlichen ODS-Probe bedeutet zum Einen, dass die Applikation über VPS oder HVOF keine gravierenden Auswirkungen auf die Lebensdauer hat. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die über VPS und HVOF applizierten Proben große Dickenunterschiede besaßen nahe-

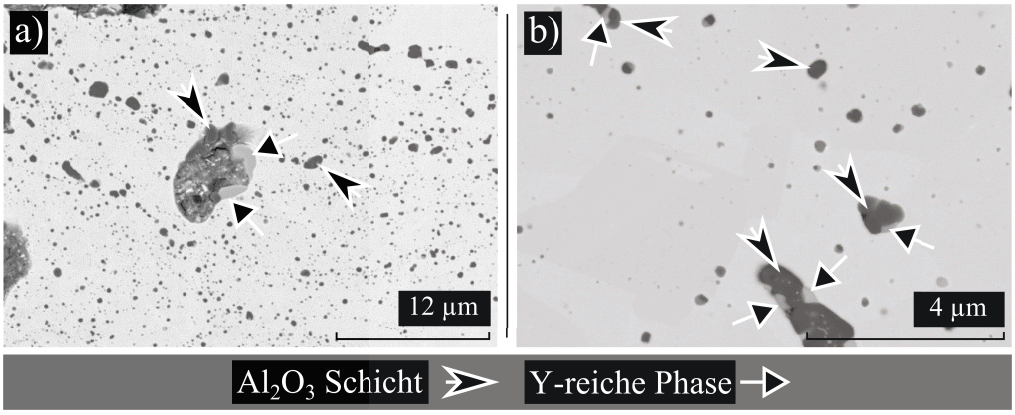


Abb. 4.24 – REM-Bilder der Querschliffe der zyklierten Proben a) BC-A-HVOF und b) BC-A-VPS mit Y-reichen Phasen an Al_2O_3 – *Dispersionen.*

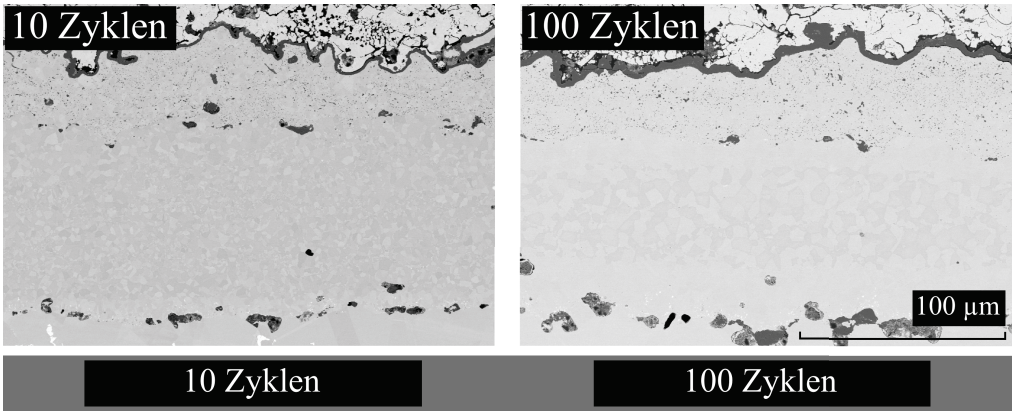


Abb. 4.25 – REM-Bilder der Querschliffe der zyklierten Proben FC-A mit Flashbeschichtungen nach 10 und 100 Zyklen.

zu von einem Faktor 2 (Abb. 4.12). Zum Anderen zeigen die geringeren Unterschiede der Ergebnisse der Gradientenversuche, dass die eingesetzten ODS Flashcoatings die gleichen positiven Effekte mit sich bringen wie die einlagigen ODS Haftvermittlerschichten. So ist es plausibel, dass die Al_2O_3-Dispersionen in der Flashbeschichtung die Diffusion anderer Legierungselemente zur TGO hemmen und das mechanisch legierte Material mit den eingebetten Oxidpartikeln durch die kleineren Korngrenzen die Bildung der stabilen TGO beschleunigt. Da die oben aufgeführten Zyklierproben langsamer die β-Phase abbauten und TGO bildeten, bleibt zu untersuchen, ob der Versagensmechanismus in den doppellagigen Systemen von dem der einlagigen ODS Systeme abweicht.

Abb. 4.27 zeigt Fotografien der TBC-Proben, nachdem sie in den Gradientenversuchen getestet wurden. Alle Proben weisen Bereiche auf, in denen die TBC abgeplatzt ist. Die Proben ohne Oxiddispersionen zeigten auf der Oberfläche der Oxidschicht darunter grüne und braune Verfärbung welche auf Co- und Cr-reiche Oxide hindeutet (Abb. 4.27 (a)). Bei den Proben mit Al_2O_3-Dispersionen ist der Grad der Spallation dagegen nicht nur geringer, die unter der Deckschicht wachsenden Oxide besitzen darüber hinaus keine Verfärbung, was auf eine reine Al_2O_3-Oxidschicht hindeutet.

Abb. 4.28 zeigt die Mikrostrukturen der in Abb. 4.27 gezeigten Proben. In allen Proben trat

Tab. 4.7 – Quantitative Eigenschaften der hergestellten TBC-Systeme mit Flashbeschichtungen.

Zyklen	FC-Dicke [μm]	BC-Dicke [μm]	Dicke - Total [μm]	Rauheit - FC [μm]	Rauheit - BC [μm]
10	109,51	38,02	145,79	9,15	5,8
100	102,28	40,32	144,17	8,56	5,36

Zyklen	TGO-Dicke [μm]	β-Gehalt - FC [area.%]	β-Gehalt - BC [area.%]
10	1,72	31,79	55,13
100	3,78	0	41,24

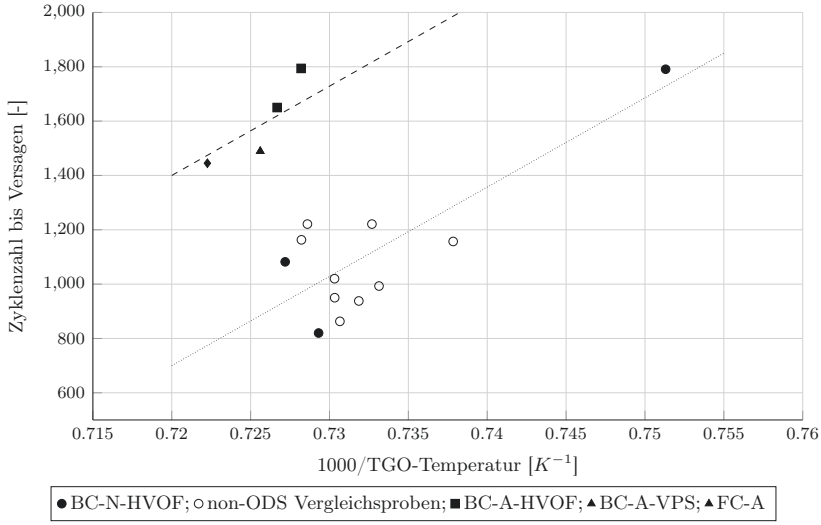


Abb. 4.26 – Lebensdauern und mittlere Temperaturen der Proben BC-N-HVOF, BC-A-HVOF, BC-A-VPS, FC-A und vergleichbarer TBC-Systeme aus [167], die in den Gradientenversuchen getestet wurden. Die gepunktete Linie kennzeichnet den Verlauf von Proben ohne Oxiddispersionen und die gestrichelte Linie die Lebensdauerverbesserung, welche durch den Einsatz der Al_2O_3-Dispersionen erreicht werden konnte.

über den Verlauf der Gradientenversuche starke Porenbildung auf. Darüber hinaus zeigte sich innere Oxidation an den Poren entlang der Grenzschichten zwischen der Haftvermittlerschicht und dem Substrat in allen Proben und der Flashbeschichtung und der Haftvermittlerschicht in FC-A. Es ist wahrscheinlich, dass die Porenbildung ein Nebenaspekt der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von Al im Material der Haftvermittlerschicht und des Substrates ist. Darüber hinaus könnte nach der Porenentstehung Sauerstoff über die Probenränder in die Grenzschichten zwischen den Substraten und Haftvermittlerschichten diffundiert sein und dort zur Oxidation geführt haben. Hierfür spricht ebenfalls, dass an den Poren in der Flashbeschichtung und zum Großteil auch in den Haftvermittlerschichten keine Oxidation auftrat (Abb. 4.29). Was bleibt, ist die Frage der Porenentstehung. Hierbei könnte es sich um Kirkendall-Porosität handeln. Diese tritt auf, wenn durch Oxidation oder unterschiedliche Diffusionkoeffizienten einer Matrix mehr Atome entzogen als nach-

(a) BC-N-HVOF (b) BC-A-VPS (c) FC-A

Abb. 4.27 – Fotografien der TBC-Proben, nachdem sie in den Gradientenversuchen getestet wurden.

geliefert werden [15]. In der Folge würde sich die unterschiedliche Diffusivität in den Materialien negativ auf die langfristige Bindung der Schichten mit Flashbeschichtung auswirken. Die Porenentstehung trat allerdings bei allen Proben gleichermaßen auf, sodass hierin nicht der Grund für das Versagen zu liegen scheint.

Die auf der Oberfläche der Proben entstandenen Oxide deuten allerdings darauf hin, dass die Proben ohne Oxiddispersionen wegen starkem Mischoxidwachstum versagten, das zu starker Verformung, Spannungsbildung und schließlich Abplatzen führte. Dies würde mit den Ergebnissen der Ofenzyklierversuche korrelieren. Die Spallation auf den Proben mit den Al_2O_3-Dispersionen scheint dagegen einen anderen Grund zu haben. Hierbei könnte es sich um Versagen der TBC, ein sogenannter White-Failure oder weißer Fehler handeln. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Versagensquelle im Wachstum der Oxidschichten lag. Weitere Versuche und die Auswertung anderer Proben wird hierüber Klarheit verschaffen.

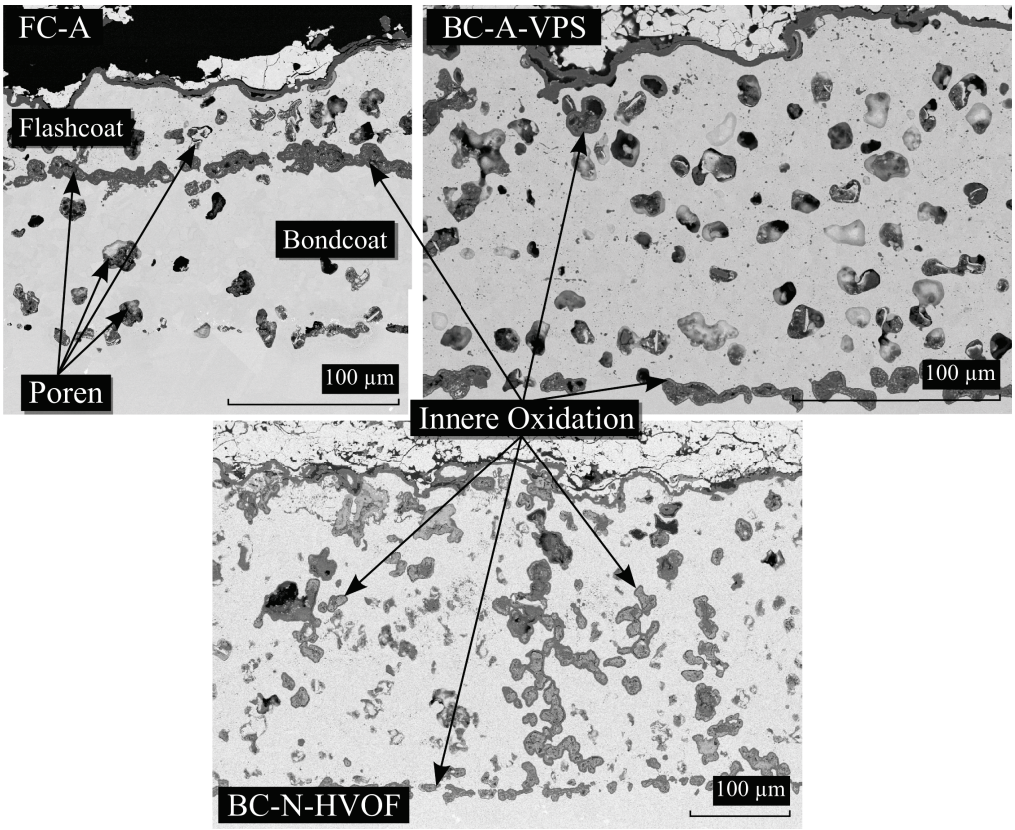


Abb. 4.28 – REM Aufnahmen der Querschliffe der TBC-Proben, nachdem sie in den Gradientenversuchen getestet wurden.

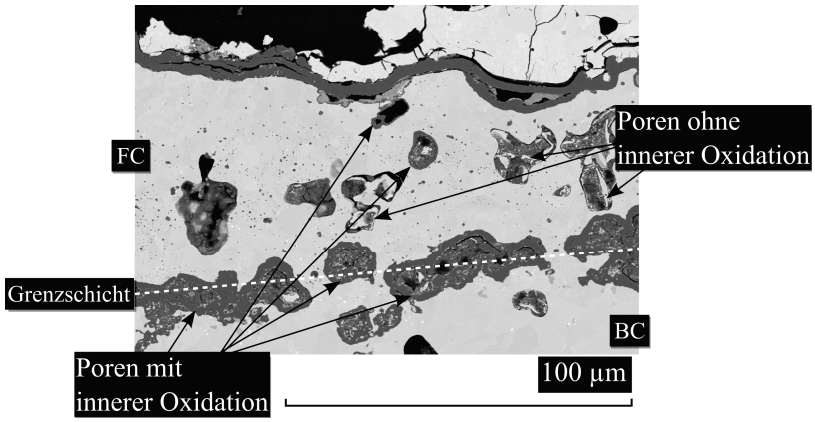


Abb. 4.29 – REM Aufnahmen des Querschliffe der Probe FC-A mit Porenentwicklung, nachdem sie in den Gradientenversuchen getestet wurden.

4.3 Schlussfolgerung

Die Ergebnisse belegen einen direkten Einfluss der eingesetzten Oxiddispersionen auf das Oxidationsverhalten der CoNiCrAlY-BCs. 2 wt.% Al_2O_3 verringern das Wachstum der TGO und verbessern hierdurch die Haltbarkeit der TBC-Systeme. Es ist wahrscheinlich, dass dies durch erhöhte Diffusivität von Al in den ODS Haftvermittlerschichten ausgelöst wird, was zur beschleunigten Entstehung der TGO führt. Darüber hinaus wird möglicherweise die Diffusion anderer Legierungsbestandteile wie Mischoxidformendes Ni, Co und Cr, sowie reaktiver Elemente wie Y und Hf durch die Al_2O_3-Dispersionen blockiert. Zum Einen durch geringere Diffusivität entlang der Al_2O_3-Dispersionen in den Korngrenzen und zum Anderen durch Reaktion mit den reaktiven Elementen bei den Einsatztemperaturen. Das Auftreten von Y-reichen Oxiden in der Nähe der Al_2O_3-Dispersionen legt nahe, dass hierdurch Überdotierung in zu dicken Schichten verhindert wird. Die anderen Dispersionen Y_2O_3 und HfO_2 führen dagegen zu beschleunigter Oxidation. Grund hierfür ist vermutlich die beschleunigte Diffusion von reaktiven Elementen wie Y und Hf aus der Haftvermittlerschicht zur TGO. Die dortige Entstehung von RE-reichen Oxiden führt zu Bildung von Diffusionswegen für Sauerstoff durch die TGOs und damit beschleunigter Reaktion mit Al und schließlich den anderen Legierungselementen. Das starke Wachstum der Oxidschichten führt zu starker Spannungsbildung und Spallation, weshalb diese Dispersionen in den getesteten Konzentrationen in TBC-Systemen eher ungünstig sind. Demgegenüber wurde durch Al_2O_3-Dispersionen die Lebensdauer von TBC-Systemen in Gradientenversuchen gegenüber konventionellen Proben ohne Dispersionen stark verbessert.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden oxiddispersionsverstärkte (ODS) Pulver über mechanisches Legieren in einem horizontalen Attritor Simoloyer CM01 hergestellt. Als Matrixmaterial wurden die CoNiCrAlY-Pulver Amdry 995 4 und 995 C verwendet. Hierzu wurden die Oxide Al_2O_3, Y_2O_3 und HfO_2 mit folgenden Gehalten hinzugegeben:

- 2 wt.% Al_2O_3
- 2 wt.% Y_2O_3
- 1 wt.% Y_2O_3 + 1 wt.% HfO_2

Die Pulverherstellung erfolgte unter Zuhilfenahme des Mahlhilfsmittels (PCA) Stearinsäure bei 1400 rpm in Argonatmosphäre. In Versuchen wurde sowohl der PCA-Gehalt von 0 bis 0,75 wt.% und 0,25 bis 2 wt.% als auch die Mahldauer von 1 bis 7 h bei der Pulverherstellung variiert. Durch Hinzufügen des PCA wurde der mechanische Legierungsprozess verändert. Anstatt direkter Verformung, Aufbrechen und Einbettung der Oxiddispersionen durch Kaltverschweißen, wurden die Partikel zunächst verformt und aufgebrochen sowie Kaltverschweißungen unterdrückt. Der PCA wurde währenddessen überwiegend durch Reaktion mit dem Mahlgut abgebaut. Es kam zur Entstehung von Karbiden. Nachdem der PCA abgebaut war, traten Kaltverschweißungen auf und es wurden Oxiddispersionen eingebettet. Damit ging eine Änderung der Morphologie von elongierter zu irregulärer Struktur ebenso wie Partikelwachstum einher. Elongierte Partikel zeigten häufig keine eingebetteten Oxiddispersionen und sollten daher vermieden werden. Einbettung der Oxiddispersionen in homogener Verteilung trat nach etwa 5 Stunden Mahldauer auf. Über den mechanische Legierungsprozess hinweg änderten sich darüber hinaus die mechanischen Eigenschaften der Partikel. Die Partikelhärte nahm aufgrund von Kornverfeinerung, Kaltverformung und Einbettung der Oxiddispersionen zu. Die Härtezunahme könnte zu einer zunehmenden Versprödung der Partikel führen, was die Partikelgröße, in der das Gleichgewicht aus Aufbrüchen und Kaltverschweißungen herrscht, verringern könnte. In der Folge würde die Menge des für den Spritzprozess verwertbaren Pulvers erhöht werden. Durch Einsatz des PCA wurde die Effizienz der Mahlgänge bei 6 h Mahldauer auf über 20 % erhöht. Die unterschiedlichen Oxiddispersionen zeigten nur geringe Auwirkungen auf die Pulverherstellung. Die hergestellten ODS Pulver wurden in Spritzversuchen über Hochgeschwindigkeits Flammspritzen (HVOF) und Vakuum Plasmaspritzen (VPS) eingesetzt. Es konnten qualitativ hochwertige Schichten mit geringer Porosität, hoher Rauheit, geringem Oxidgehalt und hoher Depositionsrate hergestellt werden. Hierzu wurden bei HVOF das Gasgemisch aus Brenngas, Sauerstoff und Mantelgas variiert. Das Sauerstoff zu Brenngas-Verhältnis wurde von 0,25 auf 0,33 erhöht. Der Spritzabstand wurde von 200 auf 300 und 350 mm erhöht und der Mantelgasfluss von 250

auf 300 und 460 NLPM. Es wurden unterschiedliche Partikelgrößenbereiche gespritzt: <36, 36-56, 56-80 und 80-125 μm. Darüber hinaus wurden in Versuchen die Auswirkungen elongierter Partikel auf die entstehenden Schichten betrachtet. Aufgrund der durch das mechanische Legieren veränderten mechanischen Eigenschaften war ein höheres Sauerstoff zu Brenngas-Verhältnis notwendig, um dichte Schichten herzustellen. Die Verringerung des Spritzabstandes führte zu höherer Depositionsrate und geringerem Oxidgehalt. Die Erhöhung des Mantelgasflusses schützte das Spritzgut vor Oxidation der Partikel während der Applikation. Elongierte Partikel führten zu höherer Porosität und Rauheit und verringerter Depositionsrate. Vermutlich wurden die elongierten Partikel nach verlassen der Gasflamme stärker durch Interaktion mit der Umgebungsatmosphäre abgekühlt und abgebremst, was ihre Energie beim Aufschlag verringerte. Die Folge war die Einbettung erstarrter oder halberstarrter Partikel, was zu Lufteinschlüssen in den Haftvermittlerschichten führt und die Rauheit vergrößert. Darüber hinaus prallte ein größerer Anteil solcher Partikeln vom Substrat ab, anstatt eingebettet zu werden. Die Applikation kleinerer Partikel führte zu höheren Oxidgehalten in den Haftvermittlerschichten aufgrund des größeren Oberflächen zu Volumen-Verhältnisses. Dagegen besaßen diese Schichten geringere Porosität und höhere Depositionsraten. Größere Partikel erzeugten Schichten mit höherer Rauheit. Beim VPS wurde die Stromstärke in 20 A-Schritten von 640 bis 700 A erhöht und die Partikelgrößenbereiche <36 und 36-56 μm appliziert. Höhere Leistung führte bei den ODS Pulvern zu zunehmendem Oxidgehalt, höherer Rauheit und von 640 auf 660A zu höheren Depositionsraten. Im Gegensatz zum HVOF führten beim VPS die größeren Partikel zu einer dichteren Schicht mit höherer Depositionsrate und größerer Rauheit. Vermutlich war hierfür die größere thermische Energie der Partikel verantwortlich. Diese wird von größeren Partikeln aufgrund des niedrigeren Oberflächen zu Volumen-Verhältnisses langsamer an die Umgebung abgegeben, weshalb diese Partikel mit auf das Volumen bezogen größerer Energie auf das Substrat trafen.

Die Ergebnisse der Spritzversuche wurden zur Herstellung vollständiger Wärmedämmschicht (TBC)-Systeme genutzt. Über HVOF und VPS wurden Proben mit Al_2O_3-Dispersionen und Vergleichsproben ohne Dispersionen auf Inconel IN738 Substraten appliziert. Über VPS wurden darüber hinaus Systeme mit doppellagigen Haftvermittlerschichten, einer standard Schicht und einem sogenannten Flashcoat, und freistehende Haftvermittlerschichten mit 2 wt.% Y_2O_3 und 1 wt.% Y_2O_3 + 1 wt.% HfO_2 appliziert. Auf den Proben wurde Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkonoxid als TBC über Atmosphärisches Plasmaspritzen aufgespritzt. Die Proben wurden in Ofenzyklierversuchen und Gradiententests in Laborluft oxidiert. Die Temperatur wurde so eingestellt, dass die Haftvermittlerschichten pro Zyklus auf 1100 °C aufgeheizt werden. Darüber hinaus wurden freistehende Haftvermittlerschichten mit den unterschiedlichen Oxiddispersionen und zum Vergleich ohne Oxiddispersionen über VPS hergestellt. Die freistehenden Proben wurden isotherm bei 1100 °C in Laborluft mit 10 % Wasserdampf oxidiert und dabei die Massenänderung über thermogravimetrische Analyse die Massenänderung verfolgt. Die freistehenden Proben wurden darüber hinaus in Ofenzyklierversuchen mit 10 % Wasserdampf oxidiert. Die Temperatur der Heißphase betrug hier ebenfalls 1100 °C.

Die Oxiddispersionen beeinflussten deutlich das Oxidationsverhalten der Haftvermittlerschichten. Die Proben mit Al_2O_3-Dispersionen zeigten zu Beginn ein beschleunigtes und darauf verlangsamtes

Wachstum der Oxidschicht (TGO). Die Y_2O_3- und insbesondere HfO_2-Dispersionen beschleunigten dagegen die Oxidation. Die Al_2O_3-Dispersionen reagierten mit reaktiven Elementen, wie Y und Hf. So entwickeln sich Y-reiche Oxide in der Nähe der Oxiddispersionen, welche vermutlich durch Redoxreaktionen mit den Oxiden entstanden. In der Folge wurde die Diffusion von reaktiven Elementen zur TGO gehemmt. Dementsprechend zeigten sich geringere Anteile von Phasen mit reaktiven Elementen in den TGOs der Proben mit Al_2O_3-Dispersionen. Das gleiche galt für die anderen Legierungselemente, wie Ni, Cr und Co. Vermutlich wirkte hier die geringere Diffusivität dieser Elemente in Al_2O_3. Wenn die Oxiddispersionen auf den Korngrenzen liegen, wirken sie so als Blockaden für den Elementtransport zur Haftvermittlerschicht-Gas-Grenzschicht.

Im Gegensatz dazu beschleunigten die anderen Dispersionen Y_2O_3 und HfO_2 die Oxidation. Grund hierfür war möglicherweise die beschleunigte Diffusion der Legierungsbestandteile Y und Hf in den Haftvermittlerschichten zur TGO. Dort bildeten sie reaktive Elemente-reiche Oxide, welche als Diffusionswege für Sauerstoff durch die TGO dienten. In der Folge kam es zu beschleunigtem Al-Abbau und Bildung von Oxiden auf Basis der anderen Legierungselemente. Das starke Wachstum der Oxidschichten führte zu starker Spannungsbildung und Spallation.

Derzeit ist unklar, in wie weit der Herstellungsprozess der ODS Pulver oder die Dispersionen für die veränderten Eigenschaften der späteren Schichten verantwortlich sind. Daher ist für die Zukunft die Herstellung von Pulvern ohne Oxiddispersionen über mechanisches Legieren von Interesse. Daneben ist geplant, die Konzentration der Oxiddispersionen zu verändern. Höhere Konzentrationen mit Fokus auf die Änderung der mechanischen Eigenschaften sind geplant. Insbesondere mit Hinblick auf die thermische Leitfähigkeit und Ausdehnungskoeffizienten, sowie das Kriechverhalten bei erhöhten Temperaturen. Andere Partikelgrößen der Oxiddispersionen sind ebenfalls ein Gebiet von Interesse und welche Auswirkungen sie auf das Oxidationsverhalten und die mechanischen Eigenschaften haben. Diesbezüglich sind auch Untersuchungen der Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften im Gang. Das Kriechverhalten bei erhöhten Temperaturen wird untersucht. Darüber hinaus laufen derzeit Zyklierversuche von Proben mit Y_2O_3- und der Mischung aus Y_2O_3- und HfO_2-Dispersionen. Die Analyse dieser sowie weitere Mikrostruktur-Untersuchungen der bisherigen Proben sind für die Zukunft geplant. Für ein tiefergehendes Verständnis des Oxidationsverhaltens unter dem Einfluss der Oxiddispersionen ist auch die Betrachtung des Sauerstoffpartialdruckes unterhalb der TGO und in der Haftvermittlerschicht hilfreich. Dieser hat ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Mischoxidbildung.

6 Danksagung

Diese Arbeit wurde über den Verlauf von drei Jahren von 2013 bis 2016, am Institut IEK-1 - Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren des Forschungszentrums Jülich angefertigt. Über diesen Zeitraum hat sie neben Konzentration und Kraft, eine prägende Menge schlafloser Nächte abverlangt. An dieser Stelle möchte ich all den Institutionen und Menschen denken, die zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben. Zunächst gilt mein Danke dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), das im Zuge des Projekts „Hochtemperatur- und Energiematerialien“die Arbeit über das Teilprojekt „xiddispersionsverstärkte Oxidationsschutzschichten “finanzierte. Prof. Dr.-Ing. Marcus Petermann danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission und Prof. Dr.-Ing. Werner Theisen für jene des Zweitreferates. Daneben möchte ich allen Kollegen und Kolleginnen am IEK-1 sowie der Gruppe Corrosion Science and Technology am Oak Ridge National Laboratory für die gemeinschaftliche und produktive Arbeitsatmosphäre danken. Darüber hinaus haben zahlreiche Personen so weitreichend zum erfolgreichen Abschluss beigetragen, dass ohne sie dieses Werk weder so schnell noch problemlos hätte bewältigt werden können. Im Folgenden möchte ich diesen Menschen daher einzeln meinen Dank aussprechen. Allen voran meinem Doktorvater, Prof. Dr. Robert Vaßen, der mir in allen Fragen mit Erfahrung und Gedanken und bei jedem Problem weiterhalf, Denkanstöße gab und dafür sorgte, dass ich den Anforderungen des Doktor-Ingenieurs gerecht wurde. Herr Dr. Bruce Pint, dem Leiter der Arbeitsgruppe Corrosion Science and Technology am Oak Ridge National Laboratory, sowie Dr. Michael Lance und Dr. Kinga Unocic, für die Unterstützung sowie Betreuung während meines drei monatigen Aufenthalts am Oak Ridge National Laboratory und die freundliche Aufnahme ins dortige Team. Herr Dr. Georg Mauer und Dr. Daniel Emil Mack, die mir mit Wissen, Intuition und ruhiger Hand weiterhalfen und auf Befunde aufmerksam machten Frau Dr. Doris Sebold, die mit mit Rat und Engagement zur Seite stand und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchführte. Herr Mark Kappertz für die tat- und sachkräftige Unterstützung in allen Belangen rund um die Metallographie. Herr Karl-Heinz Rauwald, Ralf Kauert und Frank Kurze für die zielgerichteten und fröhlichen Experimente mit Plasma- und Verbrennungskanonen. Herr Volker Bader für die stets pünktlichen Wärmebehandlungen. Frau Andrea Hilgers und Sigrid Schwarz-Lückge für genaue und grundlegend wichtige Partikelgrößenverteilungsanalysen. Herr Gerd Mattonet und Tobias Offermann sowie dem restlichen Werkstattteam für die Unterstützung durch und bei mechanischen Arbeiten aller Art. Herr Rainer Kriescher zur schnellen Lösung aller Computerrelevanten Probleme. Frau Hiltrud Moitroux für unkomplizierte und professionelle Proben-Fotos. Frau Vicky Rostin, Herr Stefan Weitz, Frau Marlene Pionke und Marianne Meyer für die Organisation und Beantwortung aller administrativer Fragen. Herr Prof. Guillon für sein Mitwirken als Institutsleiter Frau Dr. Maria Balaguer-Ramirez für anregende Gespräche in leichten und schwierigen Zeiten. Herr Dr. Phillip Terberger für interessanten Austausch

rund um Bond Coats und darüber hinaus. Meinen Kollegen Dr. Markus Mutter, Unoaku Unije, Dr. Denise Koch, Dr. Nadin Schlegel, Dr. Emine Bakan, Dr. Diana Marcano, Dr. Reeti Singh, Marie-Therese Gerhards, Dr. Aiko Bünting, Dr. Daniel Röhrens, Dr. Yanli Zhang, Anna Windmüller, Nikolas Gründwald, Tobias Kalfhaus, Caren Gatzen, Yang Liu, Wentin He, Panpan Wang und Dr. Joao Gustavo Pereira da Silva , die mir bei Fragen, in Diskussionen und mit regem Austausch zur Seite standen. Danke Ihnen und Euch allen. Es war mir mehr als eine Freude.

Bibliography

[1] Hans-Josef. Allelein et al. *Energietechnik: Systeme zur Energieumwandlung; Kompaktwissen für Studium und Beruf*. 5., überarb. und erweiterte Auflage. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2010, online resource. URL: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-9704-6.

[2] Mikael Höök, Robert Hirsch, and Kjell Aleklett. "Giant oil field decline rates and their influence on world oil production". In: *Energy Policy* 37.6 (2009), pp. 2262–2272. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421509001281.

[3] Robert Rapier. *MLPs Minting Gains Amid Shale Revival*. Web Page. 2014. URL: http://www.investingdaily.com/21163/mlps-minting-gains-amid-shale-revival/.

[4] BP. *BP Statistical Review of World Energy 2015*. Report. BP, 2015.

[5] BP. *BP Energy Outlook 2035*. Report. BP, 2015.

[6] S. Bose and J. DeMasi-Marcin. "Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney". In: *Journal of Thermal Spray Technology* 6.1 (1997), pp. 99–104.

[7] Karl Strauß. In: *Kraftwerkstechnik: zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, p. 530. URL: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-01431-4_14.

[8] C Kail and B Rukes. "Fortschrittliche Gas-und Dampfturbinenprozesse zur Wirkungsgrad- und Leistungssteigerung bei GUD-Kraftwerken". In: *VDI-Berichte* 1182 (1995), pp. 71–87.

[9] Viktor Scherer. *Kombinierte Gas-und Dampfturbinenkraftwerke: Bausteine einer effizienten Stromversorgung*. Generic. 2013.

[10] Christof Lechner and Jörg Seume. *Stationäre Gasturbinen*. Springer-Verlag, 2010.

[11] I. G. Wright, B. A. Wilcox, and R. I. Jaffee. "Oxidation and Hot Corrosion of Ni-Cr- and Co-Cr- Base Alloys Containing Rare Earth Oxide Dispersions". In: *Naval Air Systems Command* Contract No. N00019-72-0190 (1973), pp. 1–148.

[12] Matthew J. Donachie and Stephen James. Donachie. *Superalloys a technical guide*. 2nd ed. ASM International, 2002, p. 439. URL: http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=395852.

[13] T. M. Pollock and S. Tin. "Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: Chemistry, microstructure, and properties". In: *Journal of Propulsion and Power* 22.2 (2006), pp. 361–374.

[14] B. L. Koff. “Gas turbine technology evolution: A designer’s perspective”. In: *Journal of Propulsion and Power* 20.4 (2004), pp. 577–595.

[15] Ralf Bürgel, H Jürgen Maier, and Thomas Niendorf. *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und-beschichtungen*. 4., Überarbeitete Auflage. Wiesbaden: Springer-Verlag, 2011, online resource. URL: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-9907-1.

[16] Ulrich Grigull and Heinrich Sandner. *Wärmeleitung*. Springer-Verlag, 2013.

[17] Robert Vaßen. *Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energietechnik / energy technology. Jülich: Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, 2004, 137 S.

[18] Robert A. Miller. “Current status of thermal barrier coatings — An overview”. In: *Surface and Coatings Technology* 30.1 (1987), pp. 1–11. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/025789728790003X.

[19] N. P. Padture, M. Gell, and E. H. Jordan. “Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications”. In: *Science* 296.5566 (2002), pp. 280–4. URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11951028.

[20] Dong Liu et al. “The role of beam dispersion in Raman and photo-stimulated luminescence piezo-spectroscopy of yttria-stabilized zirconia in multi-layered coatings”. In: *Acta Materialia* 61.1 (2013), pp. 12–21. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645412006015.

[21] Leonardo Ajdelsztajn et al. “Oxidation behavior of HVOF sprayed nanocrystalline NiCrAlY Powder”. In: *Materials Science and Engineering* A 338 (2002), pp. 33–43.

[22] Jürgen Johannes Klabbers-Heimann and Florian Schubert. *Anwendungsgrenzen von modernen Nickelbasis-Superlegierungen in effusionsgekühlten Bauteilen zukünftiger Gasturbinen*. Tech. rep. Fakultät für Maschinenwesen, 2002.

[23] K.T. Voisey S. Saeidi and D.G. McCartney. “Mechanical Properties and Microstructure of VPS and HVOF CoNiCrAlY Coatings”. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 20(6) (2011), p. 12.

[24] L. Ajdelsztajn et al. “Synthesis and oxidation behavior of nanocrystalline MCrAlY bond coatings”. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 14.1 (2005), pp. 23–30.

[25] V Arnault et al. “Thermal barrier coatings for aircraft turbine airfoils: thermal challenge and materials”. In: *Tiré à part- Office national d’études et de recherches aerospatiales* (1999), pp. 585–597.

[26] J.R. Nicholls. “Designing oxidation-resistant coatings”. In: *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society* 52.1 (2000), pp. 28–35. URL: http://dx.doi.org/10.1007/s11837-000-0112-2.

[27] H. E. Evans and M. P. Taylor. "Diffusion Cells and Chemical Failure of MCrAlY Bond Coats in Thermal-Barrier Coating Systems". In: *Oxidation of Metals* 55.1/2 (2001), pp. 17–34.

[28] A. Gil et al. "Y-rich oxide distribution in plasma sprayed MCrAlY-coatings studied by SEM with a cathodoluminescence detector and Raman spectroscopy". In: *Surface & Coatings Technology* 204.4 (2009), pp. 531–538.

[29] Bradley T. Richards and Haydn N. G. Wadley. "Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings". In: *Journal of the European Ceramic Society* 34.12 (2014), pp. 3069–3083. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221914002301.

[30] W. J. Quadakkers et al. *The significance of bond coat oxidation for the life of TBC coatings.* Elevated Temperature Coatings: Science and Technology Iii. 1999, pp. 119–130.

[31] H Echsler, D Renusch, and M Schütze. "Bond coat oxidation and its significance for life expectancy of thermal barrier coating systems". In: *Materials Science & Technology* 20.3 (2004), pp. 307–318.

[32] WJ Quadakkers. "Growth mechanisms of oxide scales on ODS alloys in the temperature range 1000–1100 C". In: *Materials and Corrosion* 41.12 (1990), pp. 659–668.

[33] EAG Shillington and DR Clarke. "Spalling failure of a thermal barrier coating associated with aluminum depletion in the bond-coat". In: *Acta Materialia* 47.4 (1999), pp. 1297–1305.

[34] David John Young. *High temperature oxidation and corrosion of metals.* Vol. 1. Elsevier, 2008.

[35] P. Richer et al. "Oxidation behaviour of CoNiCrAlY bond coats produced by plasma, HVOF and cold gas dynamic spraying". In: *Surface and Coatings Technology* 204.24 (2010), pp. 3962–3974.

[36] D Toma, W Brandl, and U Köster. "The Characteristics of Alumina Scales Formed on HVOF-Sprayed MCrAlY Coatings". In: *Oxidation of Metals* 53.1-2 (2000), pp. 125–137. URL: http://dx.doi.org/10.1023/A%3A1004586814837.

[37] W. J. Quadakkers et al. "Composition and growth mechanisms of alumina scales on FeCrAl-based alloys determined by SNMS". In: *Applied Surface Science* 52.4 (1991), pp. 271–287. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016943329190069V.

[38] A. Khatibi. "Growth and Heat Treatment Studies of Al-Cr-O and Al-Cr-O-N Thin Films". PhD Thesis. 2013.

[39] J Doychak, JL Smialek, and TE Mitchell. "Transient oxidation of single-crystal β-NiAl". In: *Metallurgical transactions a* 20.3 (1989), pp. 499–518.

[40] BA Pint. "On the formation of interfacial and internal voids in α-Al2O3 scales". In: *Oxidation of Metals* 48.3-4 (1997), pp. 303–328.

[41] John G. Goedjen and David A. Shores. "The effect of alloy grain size on the transient oxidation behavior of an alumina-forming alloy". In: *Oxidation of Metals* 37.3 (1992), pp. 125–142. URL: http://dx.doi.org/10.1007/BF00665186.

[42] Kang Yuan. "Oxidation and corrosion of new MCrAlX coatings: modelling and experiments". In: (2014).

[43] Y. N. Wu et al. "Improved oxidation resistance of NiCrAlY coatings". In: *Materials Letters* 57.16-17 (2003), pp. 2404–2408.

[44] Akihiro Sato, Hiroshi Harada, and Kyoko Kawagishi. "Development of a new bond coat EQ coating system". In: *Metallurgical and Materials transactions A* 37.3 (2006), pp. 789–790.

[45] Jürgen Müller and Dieter Neuschütz. "Efficiency of α-alumina as diffusion barrier between bond coat and bulk material of gas turbine blades". In: *Vacuum* 71.1 (2003), pp. 247–251.

[46] P. Y. Hou and J. Stringer. "The effect of reactive element additions on the selective oxidation, growth and adhesion of chromia scales". In: *Materials Science and Engineering* 202.1 (1995), pp. 1–10. URL: `http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921509395097988`.

[47] John Stringer. "The reactive element effect in high-temperature corrosion". In: *Materials Science and Engineering* 0 (1989), pp. 129–137. URL: `http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921509389907302`.

[48] DP Whittle and J Stringer. "Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions". In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 295.1413 (1980), pp. 309–329.

[49] H. B. Guo et al. "Effect of co-doping of two reactive elements on alumina scale growth of β-NiAl at 1200 °C". In: *Corrosion Science* 88 (2014), pp. 197–208.

[50] CM Cotell et al. "The influence of grain-boundary segregation of Y in Cr2O3 on the oxidation of Cr metal. II. Effects of temperature and dopant concentration". In: *Oxidation of metals* 34.3-4 (1990), pp. 201–216.

[51] WJ Quadakkers et al. "Differences in growth mechanisms of oxide scales formed on ODS and conventional wrought alloys". In: *Oxidation of Metals* 32.1-2 (1989), pp. 67–88.

[52] JA Nychka and DR Clarke. "Quantification of aluminum outward diffusion during oxidation of FeCrAl alloys". In: *Oxidation of Metals* 63.5-6 (2005), pp. 325–352.

[53] BA Pint et al. "18O \ SIMS characterization of the growth mechanism of doped and undoped $\alpha - Al_2O_3$". In: *Oxidation of metals* 39.3-4 (1993), pp. 167–195.

[54] BA Pint. "Progress in understanding the reactive element effect since the Whittle and Stringer literature review". In: *Proc. John Stringer Symposium on High Temperature Corrosion*. Citeseer. 2003, pp. 9–19.

[55] BA Pint et al. "Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion". In: *Materials Science and Engineering: A* 245.2 (1998), pp. 201–211.

[56] JA Haynes et al. "Influence of sulfur, platinum, and hafnium on the oxidation behavior of CVD NiAl bond coatings". In: *Oxidation of Metals* 58.5-6 (2002), pp. 513–544.

[57] Bruce A Pint. "The role of chemical composition on the oxidation performance of aluminide coatings". In: *Surface and Coatings Technology* 188 (2004), pp. 71–78.

[58] Takeshi Izumi and Brian Gleeson. "Oxidation Behavior of Pt+ Hf-Modified γ-Ni+ γ". In: *Materials science forum*. Vol. 522. Trans Tech Publ. 2006, pp. 221–228.

[59] E Wessel et al. "Effect of Zr addition on the microstructure of the alumina scales on FeCrAlY-alloys". In: *Scripta materialia* 51.10 (2004), pp. 987–992.

[60] DJ Prior et al. "Microstructural development of α alumina scales developed on FeCrAl alloys". In: *Materials Science and Technology* 22.11 (2006), pp. 1316–1324.

[61] B.A. Pint. "Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect". In: *Oxidation of Metals* 45.1-2 (1996), p. 37.

[62] J. Toscano et al. "Parameters affecting TGO growth and adherence on MCrAly-bond coats for TBCs". In: *Surface & Coatings Technology* 201.7 (2006), pp. 3906–3910.

[63] IM Allam, DP Whittle, and J Stringer. "The oxidation behavior of CoCrAI systems containing active element additions". In: *Oxidation of Metals* 12.1 (1978), pp. 35–66.

[64] Bruce A Pint. "Optimization of Reactive-Element Additions to Improve Oxidation Performance of Alumina-Forming Alloys". In: *Journal of the American Ceramic Society* 86.4 (2003), pp. 686–95.

[65] J Klöwer. "Factors affecting the oxidation behaviour of thin Fe-Cr-Al foils. Part II: The effect of alloying elements: Overdoping". In: *Materials and Corrosion* 51.5 (2000), pp. 373–385.

[66] BA Pint and KB Alexander. "Grain Boundary Segregation of Cation Dopants in α-Al2 O 3 Scales". In: *Journal of the Electrochemical Society* 145.6 (1998), pp. 1819–1829.

[67] M Subanovic et al. "Effect of manufacturing related parameters on oxidation properties of MCrAlY-bondcoats". In: *Materials and corrosion* 59.6 (2008), pp. 463–470.

[68] B Rajasekaran, G Mauer, and R Vaßen. "Enhanced characteristics of HVOF-sprayed MCrAlY bond coats for TBC applications". In: *Journal of thermal spray technology* 20.6 (2011), pp. 1209–1216.

[69] I.G. Wright, B.A. Wilcox, and R.L. Jaffee. "Oxidation and hot corrosion of Ni-Cr- and Co-Cr-base alloys containing rare earth oxide dispersions." In: *Naval Air Systems Command* Final report (1974), pp. 1–96. URL: `http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?query_id=0&page=0&osti_id=4265283`.

[70] I. G. Wright, B. A. Wilcox, and R. I. Jaffee. "The High-Temperature Oxidation of Ni-20 Containing Various Oxide Dispersions". In: *Oxidation of Metals* 9.3 (1975).

[71] W.J. Quadakkers et al. "Batch to batch variations in the oxidation behaviour of alumina forming Fe-based alloys". In: *Materials and Corrosion* 51.5 (2000), pp. 350–357.

[72] K. K. Ma, X. C. Tang, and J. M. Schoenung. "Mechanistic Investigation into the Role of Aluminum Diffusion in the Oxidation Behavior of Cryomilled NiCrAlY Bond Coat". In: *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition* 31.1 (2016), pp. 35–43.

[73] R.A. Versaci et al. “Distribution and transport of yttrium in alumina scales on iron-base ODS alloys”. In: *Solid State Ionics* 59.3-4 (1993), pp. 235–242.

[74] J. Stringer, B.A. Wilcox, and R.I. Jaffee. “The High-Temperature Oxidation of Nickel-20 wt.% Chromium Alloys Containing Dispersed Oxide Phases”. In: *Oxidation of Metals* 5.1 (1972), pp. 11–47.

[75] C.S. Giggins and F.S. Pettit. “The oxidation of TD NiC (Ni-20Cr-2 vol pct ThO2) between 900 ° and 1200 °C”. In: *Metallurgical Transactions* 2 (1971), pp. 1071–1078.

[76] K.L. Luthra and E.L. Hall. “High temperature oxidation of Ni-20Cr-12.5Al coatings containing 1% dispersed oxides”. In: *Oxidation of Metals* 26.5-6 (1986), pp. 385–396.

[77] L. Badrour et al. “Bulk diffusion of 110Ag tracer in Al2O3”. In: *Scripta Metallurgica* 20.9 (1986), pp. 1217–1222. URL: https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0022785743&partnerID=40&md5=84da2e3ec59977b5791e8a48706ffd5f.

[78] A. Czyrska-Filemonowicz, D. Clemens, and W. J. Quadakkers. “The effect of high temperature exposure on the structure and oxidation behaviour of mechanically alloyed ferritic ODS alloys”. In: *Journal of Materials Processing Technology* 53.1 (1995), pp. 93–100. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092401369501965H.

[79] U vd Crone et al. “Oxidation behavior of mechanically alloyed chromium based alloys”. In: *Fresenius’ Journal of Analytical Chemistry* 358.1-2 (1997), pp. 230–232. URL: http://dx.doi.org/10.1007/s002160050391.

[80] Joseph Goldstein et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3rd ed. Springer US, 2003, p. 690.

[81] Peter Fritz Schmidt, Wilfried J Bartz, and Elmar Wippler. *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Vol. 444. expert Verlag Renningen-Malsheim, 1994.

[82] Gerhart. Jander, Hans. Spandau, and Jürgen. Fenner. *Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie*. Berlin: Springer, 1982, XVII, 337 S., 1 Falttaf.

[83] David B Williams and C Barry Carter. “The transmission electron microscope”. In: *Transmission electron microscopy*. Springer, 1996, pp. 3–17.

[84] Retsch-Technology. Online. Nov. 2016. URL: http://www.retsch-technology.com/rt/products/laser-light-scattering/la-350/.

[85] Gabriele Steinborn, Marion Gemeinert, and Wolfram Schmidt. “Vergleich verschiedener Messverfahren zur Partikelgrößenanalyse am Beispiel von nanodispersem ZrO2-Pulver”. In: *Chemie Ingenieur Technik* (2016).

[86] Helmut Günzler and Hans-Ulrich Gremlich. “IR spectroscopy. An introduction”. In: (2002).

[87] JAC Broekaert. “ICP-Massenspektrometrie”. In: *Analytiker-Taschenbuch*. Springer, 1988, pp. 127–163.

[88] Joachim Viktor Heberlein, Pierre Fauchais, and Maher I Boulos. *Thermal spray fundamentals: from powder to part*. Boston, MA: Springer, 2014, p. 1566. URL: http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-68991-3.

[89] C.C. Pilgrim et al. "Photoluminescence for quantitative non-destructive evaluation of thermal barrier coating erosion". In: *Surface & Coatings Technology 25 Sept. 2012, vol.209, pp. 44-51. ISSN: 0257-8972 (print), CODEN: SCTEEJ Publisher: Elsevier Science S.A. Country of Publication: Switzerland* 209 (2012), Start Page: 44.

[90] S. Hashmi. *Comprehensive Materials Processing*. Elsevier Science, 2014. URL: https://books.google.de/books?id=OV9-AgAAQBAJ.

[91] Jun He and David R. Clarke. "Determination of the Piezospectroscopic Coefficients for Chromium-Doped Sapphire". In: *Journal of the American Ceramic Society* 78.5 (1995), pp. 1347–1353.

[92] Heiko Karl Cammenga and Matthias Epple. "Grundlagen der Thermischen Analysetechniken und ihre Anwendungen in der präparativen Chemie". In: *Angewandte Chemie* 107.11 (1995), pp. 1284–1301.

[93] *Thermal analysis (TA) - Thermogravimetry (TG) - Principles*. Norm. 2005.

[94] E. Hryha et al. "An application of universal hardness test to metal powder particles". In: *Journal of Materials Processing Technology* 209.5 (2009), pp. 2377–2385.

[95] G Eshel et al. "Critical evaluation of the use of laser diffraction for particle-size distribution analysis". In: *Soil Science Society of America Journal* 68.3 (2004), pp. 736–743.

[96] JS Benjamin. "Mechanical alloying". In: *Scientific American* 234.5 (1976), pp. 40–48.

[97] CC Koch et al. "New Materials by Mechanical Alloying Techniques". In: *DGM Oberursel, Germany* (1989), p. 101.

[98] JS Benjamin. "Metal Powder Rep". In: (1990).

[99] Oleg Domianovich. Neikov. *Handbook of non-ferrous metal powders technologies and applications*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2009, 1 online resource (xvii, 621 p.) : ill., maps, plans. URL: http://www.sciencedirect.com/science/book/9781856174220.

[100] P.R. Soni. *Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications*. Cambridge International Science Publishing, Limited, 1998. URL: http://books.google.de/books?id=25M6AcDumycC.

[101] J. A. Picas et al. "Nanocrystalline NiCrAlY powder synthesis by mechanical cryomilling". In: *Powder Technology* 148.1 (2004), pp. 20–23.

[102] PS Gilman and JS Benjamin. "Mechanical alloying". In: *Annual review of materials science* 13.1 (1983), pp. 279–300.

[103] C. Suryanarayana. "Mechanical alloying and milling". In: *Progress in Materials Science* 46.1 (2001), pp. 1–184. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642599000109.

[104] Li Lü and Man On Lai. *Mechanical alloying*. Springer Science & Business Media, 2013.

[105] VS Arunachalam and OV Roman. *Powder metallurgy: recent advances*. Primlani, 1989.

[106] Kaka Ma and Julie M. Schoenung. "Influence of cryomilling on the microstructural features in HVOF-sprayed NiCrAlY bond coats for thermal barrier coatings: Creation of a homogeneous distribution of nanoscale dispersoids". In: *Philosophical Magazine Letters* 90.10 (2010), pp. 739–751. URL: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09500839.2010.506424.

[107] F Tang, Leonardo Ajdelsztajn, and Julie M Schoenung. "Influence of cryomilling on the morphology and composition of the oxide scales formed on HVOF CoNiCrAlY coatings". In: *Oxidation of Metals* 61.3-4 (2004), pp. 219–238.

[108] A. Nouri et al. "Surfactants in Mechanical Alloying/Milling: a Catch-22 Situation". In: *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences 2014, vol.39, no.2, pp. 81-108. ISSN: 1040-8436 (print), Publisher: Taylor & Francis Country of Publication: USA* 39.2 (2014), Start Page: 81.

[109] S. Sohoni et al. "The effect of grinding aids on the fine grinding of limestone, quartz and Portland cement clinker". In: *Powder technology* 67.3 (1991), pp. 277–286.

[110] K. A. Nazari, A. Nouri, and T. Hilditch. "Effects of milling time on powder packing characteristics and compressive mechanical properties of sintered Ti-10Nb-3Mo alloy". In: *Materials Letters* 140 (2015), pp. 55–58.

[111] Alireza Nouri, PD Hodgson, and CE Wen. "Effect of process control agent on the porous structure and mechanical properties of a biomedical Ti–Sn–Nb alloy produced by powder metallurgy". In: *Acta biomaterialia* 6.4 (2010), pp. 1630–1639.

[112] Blažková Anna et al. "Grinding aids: a study on their mechanism of action". In: *Mapei* 22 (2001), pp. 1–10.

[113] E. T. Kubaski, O. M. Cintho, and J. D. T. Capocchi. "Effect of milling variables on the synthesis of NiAl intermetallic compound by mechanical alloying". In: *Powder Technology* 214.1 (2011), pp. 77–82.

[114] S. Sheibani, A. Ataie, and S. Heshmati-Manesh. "Role of process control agent on synthesis and consolidation behavior of nano-crystalline copper produced by mechano-chemical route". In: *Journal of Alloys and Compounds* 465.1-2 (2008), pp. 78–82.

[115] J. S. Benjamin and M. J. Bomford. "Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying". In: *Metallurgical Transactions A* 8.8 (1977), pp. 1301–1305. URL: http://dx.doi.org/10.1007/BF02643845.

[116] K. A. Nazari, A. Nouri, and T. Hilditch. "The addition of a surfactant at regular time intervals in the mechanical alloying process". In: *Journal of Alloys and Compounds* 615 (2014), pp. 47–55.

[117] Pardeep Sharma, Satpal Sharma, and Dinesh Khanduja. "On the Use of Ball Milling for the Production of Ceramic Powders". In: *Materials and Manufacturing Processes* 30.11 (2015), pp. 1370–1376.

[118] A Calka, JI Nikolov, et al. “In: deBarbadillo JJ, et al., editors”. In: *Mechanical alloying for structural applications. Materials Park, OH: ASM International* (1993), pp. 189–95.

[119] A Calka and AP Radlinski. “Universal high performance ball-milling device and its application for mechanical alloying”. In: *Materials Science and Engineering: A* 134 (1991), pp. 1350–1353.

[120] Robert Mark Davis and CC Koch. “Mechanical alloying of brittle components: silicon and germanium”. In: *Scripta metallurgica* 21.3 (1987), pp. 305–310.

[121] RM Davis, B McDermott, and CC Koch. “Mechanical alloying of brittle materials”. In: *Metallurgical Transactions A* 19.12 (1988), pp. 2867–2874.

[122] Z-H Chin and TP Perng. “Instant formation of TiN by reactive milling of Ti in nitrogen”. In: *Materials Science Forum*. Vol. 235. Trans Tech Publ. 1997, pp. 73–78.

[123] Miklos Kis-Varga and Dezső L Beke. “Phase transitions in Cu-Sb systems induced by ball milling”. In: *Materials Science Forum*. Vol. 225. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Publications, 1984-. 1996, pp. 465–470.

[124] C Suryanarayana, Guo-Hao Chen, and FH Sam Froes. “Milling maps for phase identification during mechanical alloying”. In: *Scripta Metallurgica et Materialia* 26.11 (1992), pp. 1727–1732.

[125] E Salahinejad, R Amini, and MJ Hadianfard. “Structural evolution during mechanical alloying of stainless steels under nitrogen”. In: *Powder technology* 215 (2012), pp. 247–253.

[126] Masamichi Miki, Tohru Yamasaki, and Yoshikiyo Ogino. “Mechanical alloying of Ti–Al powder mixtures under nitrogen atmosphere”. In: *Materials Transactions, JIM* 34.10 (1993), pp. 952–959.

[127] Zhao-Hua Cheng et al. “Phase development in titanium by mechanical alloying under hydrogen atmosphere”. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 32.15 (1999), p. 1934.

[128] J. C. Ye et al. “Cryomilling for the fabrication of a particulate B4C reinforced Al nanocomposite: Part II. Mechanisms for microstructural evolution”. In: *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* 37A.10 (2006), pp. 3111–3117. URL: <GotoISI>://WOS:000241000400020.

[129] Seiji Kuroda et al. “Warm spraying–a novel coating process based on high-velocity impact of solid particles”. In: *Science & Technology of Advanced Materials* 9.3 (2008), pp. 1–17.

[130] Friedrich-Wilhelm Bach et al. *Moderne Beschichtungsverfahren*. Wiley Online Library, 2005.

[131] B Rajasekaran, G Mauer, and R Vaßen. “Enhanced Characteristics of HVOF-sprayed MCrAlY Bond Coats for TBC Applications”. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 20(6) (2011), pp. 1209–1216.

[132] Erich Lugscheider, Christian Herbst, and Lidong Zhao. “Parameter studies on high-velocity oxy-fuel spraying of MCrAlY coatings”. In: *Surface and Coatings Technology* 108 (1998), pp. 16–23.

[133] T. S. Sidhu, S. Prakash, and R. D. Agrawal. "State of the art of HVOF coating investigations - A review". In: *Marine Technology Society Journal* 39.2 (2005), pp. 53–64.

[134] Frank Gärtner et al. "The cold spray process and its potential for industrial applications". In: *Journal of Thermal Spray Technology* 15.2 (2006), pp. 223–232.

[135] Mingheng Li and Panagiotis D. Christofides. "Modeling and Control of High-Velocity Oxygen-Fuel (HVOF) Thermal Spray: A Tutorial Review". In: *Journal of Thermal Spray Technology* 18.5 (2009), pp. 753–768. URL: http://dx.doi.org/10.1007/s11666-009-9309-2.

[136] *Advanced Coating*. Webseite. Sept. 2016. URL: http://www.advanced-coating.com/english/spraying-hvof.htm.

[137] Robert Vassen, Georg Mauer, and Hans-Michael Hhle. "Hochdichte thermische Spritzschichten fur die Energietechnik Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis". In: vol. 23. Heimdall Verlag, Witten, 2007, Start Page: 173.

[138] M Yandouzi et al. "Nanostructured Al-based metal matrix composite coating production by pulsed gas dynamic spraying process". In: *Journal of thermal spray technology* 21.3-4 (2012), pp. 609–619.

[139] S Alam, S Sasaki, and H Shimura. "Friction and wear characteristics of aluminum bronze coatings on steel substrates sprayed by a low pressure plasma technique". In: *Wear* 248.1 (2001), pp. 75–81.

[140] Lidong Zhao et al. "Influence of spray parameters on the particle in-flight properties and the properties of HVOF coating of WC-CoCr". In: *Wear* 257.1–2 (2004), pp. 41–46. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164803005775.

[141] Ashok Kumar et al. "Thermal spray and weld repair alloys for the repair of cavitation damage in turbines and pumps: a technical note". In: *Journal of thermal spray technology* 14.2 (2005), pp. 177–182.

[142] Mingheng Li and Panagiotis D Christofides. "Computational study of particle in-flight behavior in the HVOF thermal spray process". In: *Chemical Engineering Science* 61.19 (2006), pp. 6540–6552.

[143] Zhang-Xiong Ding, CHEN Wei, and WANG Qun. "Resistance of cavitation erosion of multimodal WC-12Co coatings sprayed by HVOF". In: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 21.10 (2011), pp. 2231–2236.

[144] S Stewart and R Ahmed. "Rolling contact fatigue of surface coatings – A Review". In: *Wear* 253.11 (2002), pp. 1132–1144.

[145] JH Ouyang, S Sasaki, and K Umeda. "Microstructure and tribological properties of low-pressure plasma-sprayed ZrO 2–CaF 2–Ag 2 O composite coating at elevated temperature". In: *Wear* 249.5 (2001), pp. 440–451.

[146] Philipp Terberger. *Alterung von Vakuum-plasmagespritzten MCrAlY-Schutzschichten und ihre Wechselwirkung mit Nickel-und Cobalt-basierten γ/γ'-Superlegierungen*. Tech. rep. Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren, 2015.

[147] Ramnarayan Chattopadhyay. *Surface wear: analysis, treatment, and prevention*. ASM international, 2001.

[148] Kyungmok Kim and Alexander M Korsunsky. "Effects of imposed displacement and initial coating thickness on fretting behaviour of a thermally sprayed coating". In: *Wear* 271.7 (2011), pp. 1080–1085.

[149] C Mary et al. "Pressure and temperature effects on Fretting Wear damage of a Cu–Ni–In plasma coating versus Ti17 titanium alloy contact". In: *Wear* 272.1 (2011), pp. 18–37.

[150] JR Fincke et al. *Feedback control of the subsonic plasma spray process: System model*. Tech. rep. ASM International, Materials Park, OH (United States), 1995.

[151] DT Gawne et al. "Abrasive wear resistance of plasma-sprayed glass-composite coatings". In: *Journal of thermal spray technology* 10.4 (2001), pp. 599–603.

[152] JR Fincke and WD Swank. "Air Plasma Spraying of Zirconia: Spray Characteristics and Standoff Distance Effect on Deposition Efficiency and Porosity". In: *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology* (1992), pp. 513–18.

[153] M Prystay, P Gougeon, and C Moreau. "Correlation between particle temperature and velocity and the structure of plasma sprayed zirconia coatings". In: *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems* (1996), pp. 517–523.

[154] W. Wong et al. "Effect of Particle Morphology and Size Distribution on Cold–Sprayed Pure Titanium Coatings". In: *Journal of Thermal Spray Technology* 22.7 (2013), pp. 1140–1153.

[155] Sighard F. Hoerner. *Fluid–dynamic drag; practical information on aerodynamic drag and hydrodynamic resistance*. Midland Park, N.J., 1965.

[156] Wojciech Nowak et al. "Effect of processing parameters on MCrAlY bondcoat roughness and lifetime of APS–TBC systems". In: *Surface and coatings technology* 260 (2014), pp. 82–89.

[157] B. Gudmundsson and B. E. Jacobson. "Structure formation and interdiffusion in vacuum plasma sprayed CoNiCrAlY coatings on IN738LC". In: *Materials Science and Engineering* 100.C (1988), pp. 207–217. URL: `http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0023995624&partnerID=40&md5=06b0ebbbf0672320b802442da6b44351`.

[158] J. A. Haynes et al. "Impact of superalloy composition, bond coat roughness and water vapor on TBC lifetime with HVOF NiCoCrAlYHfSi bond coatings". In: *Surface & Coatings Technology* 237 (2013), pp. 65–70.

[159] M. J. Lance et al. "The effect of cycle frequency, H2O and CO2 on TBC lifetime with NiCoCrAlYHfSi bond coatings". In: *Surface & Coatings Technology* 260 (2014), pp. 107–112.

[160] James L Smialek et al. "Oxygen permeability and grain-boundary diffusion applied to alumina scales". In: (2013).

[161] P Perez. "Influence of the alloy grain size on the oxidation behaviour of PM2000 alloy". In: *Corrosion Science* 44.8 (2002), pp. 1793–1808. URL: `http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X01001822`.

[162] L. Badrour et al. “Fast Diffusion of Silver in Single and Polycristaly of Alpha-Alumina”. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 50.6 (1989), pp. 551–561.

[163] Zhenyu Liu et al. “Oxidation behaviour of sputter-deposited Ni–Cr–Al micro-crystalline coatings”. In: *Acta Materialia* 46.5 (1998), pp. 1691–1700. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645497003467.

[164] Zhenyu Liu et al. “The effect of coating grain size on the selective oxidation behaviour of Ni-Cr-Al alloy”. In: *Scripta Materialia* 37.10 (1997), pp. 1551–1558. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646297002911.

[165] I. Barin, O. Knacke, and O. Kubaschewski. *Thermochemical properties of inorganic substances Vol. 1*. 2. ed. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin: Springer, 1991, I 129, 1113 S.

[166] I. Barin, O. Knacke, and O. Kubaschewski. *Thermochemical properties of inorganic substances Vol. 2*. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin: Springer, 1991, I 20 S., S. 1114 –2412.

[167] Christian Nordhorn et al. “Probabilistic lifetime model for atmospherically plasma sprayed thermal barrier coating systems”. In: *Mechanics of Materials* 93 (2016), pp. 199–208. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167663615002306.

Band / Volume 357
Korrosion metallischer Bipolarplatten in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen
V. Weißbecker (2017), viii, 194 pp
ISBN: 978-3-95806-205-4

Band / Volume 358
Realistic Bandwidth Estimation in the Theoretically Predicted Radionuclide Inventory of PWR-UO2 Spent Fuel Derived from Reactor Design and Operating Data
I. Fast (2017), XI, 129 pp
ISBN: 978-3-95806-206-1

Band / Volume 359
Light Trapping by Light Treatment
Direct Laser Interference Patterning
For the Texturing of Front Contacts in Thin-Film Silicon Solar Cells
T. Dyck (2017), vi, 172, XI pp
ISBN: 978-3-95806-208-5

Band / Volume 360
Interface and Topography Optimization for Thin-Film Silicon Solar Cells with Doped Microcrystalline Silicon Oxide Layers
C. Zhang (2017), VII, 156 pp
ISBN: 978-3-95806-209-2

Band / Volume 361
Calibration and large-scale inversion of multi-configuration electromagnetic induction data for vadose zone characterization
C. von Hebel (2017), ix, 123 pp
ISBN: 978-3-95806-210-8

Band / Volume 362
Process-based modelling of regional water and energy fluxes taking into account measured neutron intensities by cosmic-ray probes
R. Baatz (2017), xvi, 135 pp
ISBN: 978-3-95806-211-5

Band / Volume 363
Quantitative Analyse der Lithiumverteilung in Kathoden- und Elektrolyt-Dünnschichten für Festkörperbatterien
C. Dellen (2017), vi, 161 pp
ISBN: 978-3-95806-214-6

Band / Volume 364
Intragruppentrennung Seltener Erden mittels neuer phosphororganischer Liganden
S. Hadić (2017), VIII, 164 pp
ISBN: 978-3-95806-215-3

Band / Volume 365
Automated Magnetic Divertor Design for Optimal Power Exhaust
M. Blommaert (2017), xxiv, 220 pp
ISBN: 978-3-95806-216-0

Band / Volume 366
PEM-Elektrolyse-Systeme zur Anwendung in Power-to-Gas Anlagen
G. Tjarks (2017), IV, 135 pp
ISBN: 978-3-95806-217-7

Band / Volume 367
Fundamental Insights into the Radium Uptake into Barite by Atom Probe Tomography and Electron Microscopy
J. Weber (2017), IX, 160 pp
ISBN: 978-3-95806-220-7

Band / Volume 368
Entwicklung von elektronenleitenden Schutzschichten gegen die anodische Auflösung von Stromsammlern in neuartigen „Dual-Ionen"-Energiespeichern
G. Teucher (2017), VIII, 120 pp
ISBN: 978-3-95806-222-1

Band / Volume 369
Herstellung und Charakterisierung oxiddispersionsverstärkter Haftvermittlerschichten
J. Bergholz (2017), V, 133 pp
ISBN: 978-3-95806-223-8

Weitere ***Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich*** unter
http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp

Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 369
ISBN 978-3-95806-223-8