



Entwicklung von thermischen Spritzprozessen für fortschrittliche Schutz- und Funktionsschichten

Georg Mauer

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 455

ISBN 978-3-95806-388-4

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

Entwicklung von thermischen Spritzprozessen für fortschrittliche Schutz- und Funktionsschichten

Georg Mauer

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

Band / Volume 455

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-388-4

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
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 2019

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 455

DE 290 (Habil., Dortmund, Univ., 2018)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-388-4

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](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Alle Dinge kommen zu dem, der zu warten weiß.

All things come round to him who will but wait.

Henry W. Longfellow

Kurzfassung

Die vorliegende Habilitationsschrift stützt sich auf Veröffentlichungen als Erst- bzw. Mitautor in Publikationen mit wissenschaftlicher Qualitätssicherung und stellt ihren inneren Zusammenhang dar. So wird anhand von Beispielen für fortschrittliche Schutz- und Funktionsschichten die gezielte, systematische Entwicklung thermischer Spritzprozesse beschrieben. Dies beinhaltet sowohl die Auslegung von Prozessen als auch die Entwicklung neuer Prozesse. Ein besonderer Fokus liegt auf dem Einsatz diagnostischer Verfahren.

Die Arbeiten wurden am Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung, IEK-1: Materialsynthese und Herstellungsverfahren durchgeführt. Zunächst werden die hier verfügbaren thermischen Spritzverfahren kurz dargestellt, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden. Um ein verbessertes Verständnis thermischer Spritzprozesse zu erreichen, ist der Einsatz von Methoden zur Prozessdiagnostik unerlässlich. Sie dienen der Charakterisierung des Heißgasstrahls, der Bestimmung der Partikeleigenschaften sowie der Charakterisierung des Schicht-Substratverbunds und werden im Weiteren kurz beschrieben.

Die in dieser Arbeit zunächst beschriebenen Anwendungsbeispiele sind Wärmedämmschichten für moderne, hoch beanspruchte stationäre und Flug-Gasturbinen zur Verbesserung der Lebensdauer oder des Wirkungsgrades. Weitere Beispiele sind keramische Gastrennmembranen für Anwendungen sowohl in fortschrittlichen, fossil befeuerten Kraftwerken als auch in anderen energieintensiven Prozessen wie z.B. in der Stahl-, Glas- oder Zementindustrie sowie in chemischen und petrochemischen Prozessen. Es folgen verschiedene Funktionsschichten für Festoxid-Brennstoffzellen, photokatalytisch wirksame Schichten sowie Verschleißschutzschichten.

Durch die angeführten Entwicklungsbeispiele ziehen sich einige Grundlinien, die es nahelegen, die systematische Entwicklung thermischer Spritzprozesse als Dreischritt *Methode* → *Modell* → *Konzept* aufzufassen. So können die mit den beschriebenen *Methoden* gefundenen Relationen zwischen Prozessvariablen und Schichteigenschaften zur Entwicklung von physikalischen *Modellen* führen, welche die funktionalen Zusammenhänge von Parametern der Prozesse einerseits sowie der Beschichtungsergebnisse andererseits beschreiben. Daraus wiederum lassen sich *Konzepte* ableiten, wie sich bestimmte Schichteigenschaften gezielt erreichen lassen.

Die Notwendigkeit systematischer Prozessentwicklung zeigte sich bei den durchgeführten Arbeiten in besonderem Maße bei der Verarbeitung von Werkstoffen mit materialspezifischen Schwierigkeiten wie die Neigung zur Zersetzung und inhomogener Verdampfung. In den Fällen, in denen Lösungen entwickelt werden konnten, spielte der Einsatz der Prozessdiagnostik stets eine wichtige Rolle.

Abstract

This postdoctoral thesis draws on manuscripts published as first or co-author in peer-reviewed scientific journals and demonstrates their common theme. Based on examples of advanced protective and functional coatings, the specific, systematic development of thermal spray processes is described. This refers to the design of processes as well as to the development of new processes. Special importance is attached to the application of process diagnostics.

The work was performed at Forschungszentrum Jülich, Institute of Energy and Climate Research, IEK-1: Materials Synthesis and Processing. First of all, the thermal spray processes available at the institute which were applied in this work are briefly described. To achieve a better understanding of thermal spraying, the use of process diagnostics is indispensable. The purpose of the diagnostics described in the thesis is the characterization of the hot gas jet, the determination of particle properties, and the characterization of the compounds of coatings and substrates.

The first examples of applications given in this thesis are thermal barrier coatings for modern, highly loaded gas turbines to improve their lifetime or efficiency. Further examples are ceramic gas separation membranes for advanced fossil power plants as well as for other energy-intensive processes in the steel, glass, and cement industries. Moreover, different functional coatings for solid oxide fuel cells, photo-catalytically active coatings, and coatings for wear protection then follow.

The given examples feature some baselines which suggest that the systematic development of thermal spray processes should be regarded as a three-step approach comprising *method* → *model* → *concept*. Hence, the relations between process variables and coating properties which are found by the *methods* described can lead to the development of physical *models* describing the functional interdependencies between process parameters, on the one hand, and coating results, on the other hand. From this, *concepts* can be derived to realize particular coating properties.

In performing this research work, the need for systematic development approaches became clear, especially in the context of materials exhibiting particular processing difficulties such as decomposition and inhomogeneous evaporation. In cases where solutions were found, the application of process diagnostics always played an important role.

Abkürzungen

APS	Atmospheric Plasma Spraying
BMT	Barium-Magnesium-Tantalat
BSCF	Barium-Strontium-Cobalt-Eisenoxid
CCD	Charge-coupled device
CGS	Cold Gas Spraying
EB-PVD	Electron Beam physical vapor deposition
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FZJ	Forschungszentrum Jülich
GZ	Gadoliniumzirkonat
HV-APS	High Velocity Atmospheric Plasma Spraying
HVOF	High Velocity Oxy-Fuel Spraying
ICP	In-Situ Coating Property Sensor
IEK	Institut für Energie- und Klimaforschung
ITM	Intermediate temperature metal
LAMT	Lanthan-Aluminium-Magnesium-Tantalat
LDA	Laser-Doppler-Anemometrie
LPPS	Low Pressure Plasma Spraying
LSCF	Lanthan-Strontium-Cobalt-Eisenoxid
LZ	Lanthanzirkonat
MCF	Eisendotiertes Mangan-Cobaltoxid
NLPM	Normliter pro Minute bei Standardbedingungen ¹ 273,15 K und 101,325 kPa; abweichend davon werden im Englischen oft der Begriff „standard liter“ und die Abkürzung slpm verwendet, die auch auf die o. g. Standardtemperatur, jedoch auf einen Druck von 100 kPa bezogen sind. ²
OES	Optische Emissions-Spektroskopie
PFI	Particle Flux Imaging

¹ DIN 1343:1990-01: Referenzzustand, Normzustand, Normvolumen; Begriffe und Werte

² Compendium of Chemical Terminology - Gold Book, Ver. 2.3.3, International Union of Pure and Applied Chemistry, 2014

PIV	Particle Image Velocimetry
PS-CVD	Plasma Spray Chemical Vapor Deposition
PSI	Particle Shape Imaging
PS-PVD	Plasma Spray-Physical Vapor Deposition
PS-TF	Plasma Spray-Thin Film
RE	Reaktives Element
REM	Raster-Elektronenmikroskop
slpm	Standard liters per minute, s. o. auch Erläuterungen zu NLPM
SOFC	Solid oxide fuel cell
SPS	Suspension Plasma Spraying
TGO	Thermally grown oxide
VLPPS	Very Low Pressure Plasma Spraying
WDS	Wärmedämmschicht
XRD	Röntgendiffraktometrie
YSZ	Yttriumoxid-(teil)stabilisiertes Zirconiumdioxid

Inhalt

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Untersuchte thermische Spritzprozesse	3
2.1	Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen	3
2.2	Atmosphärisches Plasmaspritzen	4
2.3	Suspensions-Plasmaspritzen	4
2.4	Niedrigdruck-Plasmaspritzen unter kontrollierter Atmosphäre	5
2.5	Kaltgasspritzen.....	7
3	Verwendete Methoden zur Prozessdiagnostik.....	8
3.1	Charakterisierung des Heißgasstrahls	8
3.1.1	Enthalpiesonde.....	8
3.1.2	Optische Emissionsspektroskopie	9
3.1.3	Tomografie	10
3.1.4	Bildanalyse.....	11
3.2	Messung der Partikeleigenschaften	11
3.2.1	Geschwindigkeit	12
3.2.2	Temperatur.....	13
3.2.3	Größe.....	14
3.2.4	Partikelfluss	14
3.3	In situ-Charakterisierung von Spannungen im Schicht-Substratverbund	15
3.4	Spritztests	16
4	Wärmedämmschichtsysteme	18
4.1	Haftvermittlerschichten	18
4.1.1	LPPS	19
4.1.2	HVOF.....	20
4.1.3	HV-APS.....	20
4.1.4	CGS	21
4.2	Yttriumoxid-teilstabilisiertes Zirconiumdioxid	22
4.2.1	APS.....	23
4.2.2	SPS	25

4.2.3	PS-PVD	25
4.3	Perowskite	26
4.3.1	APS	27
4.3.2	SPS	27
4.4	Pyrochlore	28
4.4.1	APS	28
4.4.2	SPS	29
4.4.3	PS-PVD	30
4.5	Magnesium-Aluminium-Spinell	31
4.5.1	APS	31
4.5.2	SPS	32
5	Gastrennmembranen	33
5.1	BSCF	33
5.2	LSCF	34
6	Funktionsschichten für Festoxid-Brennstoffzellen	36
6.1	Elektrolytschichten	36
6.2	Elektrisch isolierende Schichten	37
6.3	Chromverdampfungs-Schutzschichten	37
7	Photokatalytisch wirksame Schichten	39
8	Verschleißschutzschichten	40
8.1	Schichten für abrasive Beanspruchung	40
8.2	Schichten für kavitative Beanspruchung	41
9	Zusammenfassung und Ausblick	42
10	Literatur	44
10.1	Eigene Veröffentlichungen	44
10.2	Fremde Publikationen	50

1 Einleitung und Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit hat die Entwicklung von thermischen Spritzprozessen für fortschrittliche Schutz- und Funktionsschichten zum Inhalt. Unter *Entwicklung* wird dabei die anwendungsorientierte Umsetzung neuer Erkenntnisse und Ideen verstanden, die auf die Schaffung neuer oder verbesserter Lösungen ausgerichtet ist [F 1]. Konkret geht es um thermisch gespritzte Schichten, wobei der Schwerpunkt im technischen Sinne weniger auf neuen Schichten (*Produktentwicklung*), sondern mehr auf der Optimierung der Beschichtungsprozesse (*Verfahrensentwicklung*) liegt. Das kann einerseits die Auslegung von Spritzprozessen beinhalten, die im Prinzip bekannt sind, für die jedoch geeignete Prozessparameter zu spezifizieren sind. Andererseits werden auch neue Prozesse subsumiert, die sich grundlegend von bereits bekannten unterscheiden. Dabei ist der Übergang fließend. In jedem Fall gehen die Aktivitäten von den Anforderungen an die Schichten aus.

Neben den technischen Anforderungen an das Produkt existieren weitere aus dem produktionstechnischen Umfeld. Die *Effizienz* eines Prozesses ist definiert als das Verhältnis zwischen dem erzielten Ergebnis und den eingesetzten Mitteln [F 2]. Bezogen auf das thermische Spritzen sind die maßgeblichen Kenngrößen die Abscheiderate und der Auftragswirkungsgrad. Eine weitere Anforderung ist die *Reproduzierbarkeit* des Prozesses, d. h. das Maß der Übereinstimmung von zwei Arbeitsergebnissen, die mit gleicher Methode und Material, jedoch verschiedenen Operateuren und Geräten, zu verschiedenen Zeiten und an anderen Orten erhalten werden [F 3]. Reproduzierbarkeit ist entscheidend für die *Übertragbarkeit* von Prozessentwicklungen in andere Anwendungsumgebungen und geht somit über den Begriff der *Wiederholbarkeit* hinaus. Die *Zuverlässigkeit* eines Prozesses beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein erwartetes Arbeitsergebnis in Bezug auf bestimmte Produktmerkmale tatsächlich erreicht wird [F 4], während *Robustheit* seine Stabilität gegen Störungen oder Abweichungen von Parametern beinhaltet [F 5]. Beide Begriffe sind von zentraler Bedeutung für die Entwicklung thermischer Spritzprozesse [E 63].

Die Neuheits- und Komplexitätsgrade der Prozessentwicklung implizieren eine gewisse Unsicherheit in der Erreichung der Ziele und im Aufwand hierfür [F 6]. Eine systematische und zielgerichtete Vorgehensweise ist daher gefordert. Der Schlüssel dazu liegt in einem vertieften *Prozessverständnis*. Um dies zu erhalten, müssen die *Prozessstrukturen* analysiert und die qualitätsrelevanten extrinsischen und intrinsischen Variablen identifiziert werden.

In [E 63] wird eine Strukturanalyse des atmosphärischen Plasmaspritzprozesses gezeigt. Die Möglichkeiten und Grenzen der Prozessüberwachung und der gezielten Prozessauslegung werden anhand von Beispielen, u.a. Kleinserien von Turbinenkomponenten für die Luftfahrt, diskutiert.

Besondere Bedeutung kommt den Relationen zwischen den *Prozessvariablen* und den anforderungsrelevanten *Produkteigenschaften* zu. Wenn diese Relationen im Sinne einer logischen Im-

plikation eindeutig sind, d. h. $\{\mathbf{A}\} \rightarrow \{\mathbf{B}\}$, können sie die Grundlage bilden für eine auf die Sicherstellung von Qualitätsmerkmalen ausgerichtete *Prozessüberwachung*, sofern die Variablen repräsentativ, d.h. signifikant und vollständig, sowie hinreichend sensitiv sind. Sind die Relationen auch im Sinne einer logischen Äquivalenz umkehrbar eineindeutig, d. h. $\{\mathbf{A}\} \leftrightarrow \{\mathbf{B}\}$, ermöglichen sie darüber hinaus die *gezielte Auslegung von Prozessparametern* ausgehend von geforderten Produkteigenschaften.

Extrinsische Prozessvariablen lassen sich meist gut überwachen und dokumentieren, sind aber vielfältig und ermöglichen nur mittelbare Implikationen auf die Produkteigenschaften. Sie sind außerdem abhängig vom verwendeten Equipment. *Intrinsische* Variablen dagegen beeinflussen die Produktqualität unmittelbar und sind unabhängig von der Hardware. Jedoch können Unsicherheiten dadurch entstehen, dass in ihnen mehrere Einflüsse gebündelt sein können. Intrinsische Variablen sind teils nicht direkt zugänglich sondern erfordern den Einsatz *prozessdiagnostischer Verfahren*. Beim thermischen Spritzen sind dies neben der Charakterisierung des Heißgasstrahls und des Schicht-Substratverbundes insbesondere die Partikelgeschwindigkeiten und -temperaturen sowie der Partikelfluss. Es stehen verschiedene kommerziell erhältliche Systeme zur Verfügung, vergl. Kap. 3.2.

Die Zielsetzung dieser Arbeit besteht darin, anhand von Beispielen für fortschrittlichen Schutz- und Funktionsschichten die gezielte, systematische Entwicklung thermischer Spritzprozesse zu beschreiben und dabei das Potential diagnostischer Verfahren aufzuzeigen.

2 Untersuchte thermische Spritzprozesse

Das *thermische Spritzen* geht auf den Schweizer Erfinder Max Ulrich Schoop zurück. Die Basispatente stammen aus dem Jahr 1909 [F 7]. Der Begriff umfasst Verfahren, bei denen Spritzzusätze inner- oder außerhalb von Spritzgeräten, je nach Art des Zusatzes, an-, auf- oder abgeschmolzen und auf vorbereitete Oberflächen von Werkstücken aufgeschleudert werden. Die Oberflächen der Substrate werden dabei nicht aufgeschmolzen [F 8]. Die einzelnen Varianten werden meist nach der Art der verwendeten Energieträger eingeteilt, z.B. gasförmige/flüssige Brennstoffe, verdichtetes Gas, Lichtbogen oder Gasentladung.

Die Arbeiten, die dieser Schrift zugrunde liegen, wurden am Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung, IEK-1: Materialsynthese und Herstellungsverfahren durchgeführt. Seit Jahren wird hier bei der Werkstoffentwicklung der Ansatz verfolgt, sowohl die Synthese neuer Materialien einerseits als auch die Prozessentwicklung andererseits gemeinsam in den Blick zu nehmen [E 35]. Die thermischen Spritzverfahren stellen einen Schwerpunkt der am IEK-1 untersuchten Herstellungsverfahren dar [E 31], da sie ein großes Potential speziell für Anwendungen der Energietechnik bieten [E 37]. Es steht ein modernes, kommerziell verfügbares Equipment zur Verfügung, das den aktuellen Stand der Technik repräsentiert und die Transferierbarkeit der Ergebnisse in industrielle Umgebungen gewährleistet. Soweit neue Systeme noch nicht kommerzialisiert sind, wird auch eigenes Gerät entwickelt. Im Folgenden werden die Verfahren kurz dargestellt, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden.

2.1 Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen

Beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (High Velocity Oxy-Fuel Spraying, HVOF) erfolgt nach [F 8] eine kontinuierliche Verbrennung innerhalb einer Brennkammer, die in Verbindung mit einer nachgeordneten Expansionsdüse eine besonders hohe Strömungsgeschwindigkeit im Gasstrahl erzeugt. Der Spritzzusatz wird axial in die Brennkammer oder radial in den Hochgeschwindigkeitsgasstrahl injiziert. Durch die hohe kinetische Energie ergeben sich Schichten hoher Dichte und Haftfestigkeit, jedoch sind die maximalen Flammentemperaturen begrenzt.

Es werden Brenngase wie Acetylen, Propan, Propen, Ethen, Methan oder Wasserstoff jeweils in Kombination mit Sauerstoff verwendet. Mit flüssigen Brennstoffen, wie z. B. Kerosin, werden höhere Brennkammerdrücke erreicht. Das Spritzpulver wird dann radial an einer Stelle injiziert, an der die Verbrennungsgase bereits vollständig expandiert und schon etwas abgekühlt sind.

Am IEK-1 wird bislang nicht mit flüssigen Brennstoffen gearbeitet. Der verwendete Gasbrenner ist der Diamond Jet™ (Oerlikon Metco) mit den Kühloptionen Wasser oder Luft und den Brenngasen Wasserstoff (DJ 2600, bis 700 NLPM, max. Flammentemperatur ca. 2850°C) oder Methan (DJ 2700, bis 300 NLPM, max. Flammentemperatur ca. 2780°C). Stickstoff oder Druckluft können als zusätzliche Mantelgase verwendet werden.

2.2 Atmosphärisches Plasmaspritzen

Nach [F 8] wird beim Plasmaspritzen der Spritzzusatz durch einen Plasmastrahl bis zum plastischen oder teilweise oder vollständig geschmolzen Zustand aufgeheizt und auf die vorbereitete Werkstückoberfläche geschleudert. Das Pulver wird dem Plasmastrahl innerhalb (interne Zufuhr) oder außerhalb (externe Zufuhr) der Düse mithilfe eines Trägergases zugeführt. Das Plasma wird durch einen zwischen Elektrode (Kathode) und Düse (Anode) brennenden Lichtbogen bei teilweiser oder vollständiger Ionisierung des Plasmagases erzeugt. Die hohe Geschwindigkeit des aus der Düse austretenden Plasmastrahls entsteht durch dessen thermische Expansion. Als Plasmagase werden Argon, Wasserstoff, Helium und Stickstoff sowie deren Gemische verwendet. Meist findet das Plasmaspritzen unter atmosphärischen Bedingungen (Atmosphärisches Plasmaspritzen, APS) statt. Eine Kabine in Verbindung mit einem Absaug- und Filtersystem schützt vor den Emissionen des Prozesses (Lärm, Staub, Strahlung).

Die am IEK-1 eingesetzten Plasmageneratoren mit jeweils nur einer Kathode und Anode (alle Oerlikon Metco) sind der F4 (bis ca. 55 kW), der industriell immer noch weit verbreitet ist, seltener der 9MB (bis ca. 80 kW) sowie für Innenkonturen der SM-F100 Connex (bis ca. 20 kW). Neben Argon werden molekulare Sekundärgase wie Wasserstoff oder Stickstoff verwendet, um den Leistungseintrag und die Transporteigenschaften des Plasmas einzustellen. In den vergangenen Jahren kamen der erste Generator mit Drei-Kathodentechnik Triplex I (bis ca. 30 kW) sowie die Nachfolgemodelle mit höherer Leistung Triplex II (bis ca. 60 kW) und TriplexPro™-200 [E 5] bzw. -210 (bis ca. 65 kW, im Hochgeschwindigkeitsbetrieb (HV-APS) bis ca. 90 kW) hinzu (alle Oerlikon Metco). Hier wird vielfach Helium in geringen Anteilen als Sekundärgas zugegeben. Zuletzt wurde der Axial III™ (Northwest Mettech Corp.) beschafft, der als bisher einziger Plasmagenerator eine axiale Injektion des Spritzzusatzwerkstoffes erlaubt. Hier sind drei Plasmageneratoren mit je einer Kathode und Anode um eine Zentralachse herum angeordnet, die mit Argon, Stickstoff, Wasserstoff und/oder Helium betrieben werden können und mit drei unabhängigen Stromquellen verbunden sind. Die maximale Gesamtleistung beträgt ca. 150 kW.

2.3 Suspensions-Plasmaspritzen

Das Suspensions-Plasmaspritzen (SPS) ist eine Variante des atmosphärischen Plasmaspritzens. Um auch Spritzpulver mit sehr geringen Korngrößen, die nicht mehr fließfähig und somit nicht förderbar sind, verarbeiten zu können, werden diese als wässrige oder alkoholische Suspensionen in den Plasmastrahl injiziert. Dort brechen die Suspensionstropfen auf, und es findet eine spontane Verdampfung bzw. Verbrennung der Trägerflüssigkeit statt. Die Feststoffpartikel bilden Agglomerate im Größenbereich weniger μm , die aufgeschmolzen und auf die Werkstückoberfläche aufgeschleudert werden. Das Verfahren wird seit Beginn des Jahrhunderts erforscht. Die Zahl der industriellen Anwendungen, die bislang bekannt geworden ist, liegt noch hinter den Erwartungen. Es gibt aber mittlerweile kommerziell angebotene Fördersysteme für Suspensio-

nen (Northwest Mettech Corp., Fraunhofer IWS, GTV). Eine Übersicht aktueller Arbeiten findet sich in [E 19].

Die Arbeiten zum Suspensions-Plasmaspritzen am IEK-1 wurden von Beginn an mit Generatoren in Drei-Kathodentechnik (zunächst Triplex I, dann Triplex II, zuletzt TriplexPro™-210) durchgeführt. Grund dafür ist die deutlich geringere Fluktuation der Bogenentladung gegenüber Generatoren mit nur einer Kathode. Da zunächst keine Suspensions-Fördersysteme kommerziell zur Verfügung standen, wurden am IEK-1 eigene Systeme entwickelt, die auf der Injektion mittels einer Zweistoff-Düse basieren. Damit wird eine besonders feine Zerstäubung der Suspension erzielt. Üblicherweise werden sonst Vollstrahl-Injektoren verwendet. Durch Messungen der Plasmaeigenschaften mittels Enthalpiesonde (vergl. Kap. 3.1.1) konnte gezeigt werden, dass sich bei Verwendung alkoholischer Suspensionen die Zerstäubungsluft aus der Zweistoffdüse positiv auswirkt, da bereits unmittelbar mit der Injektion Sauerstoff in den Plasmastrahl mit eingebracht wird, der für die Verbrennung der Trägerflüssigkeit zur Verfügung steht. Durch die frei werdende Verbrennungsenthalpie wird der Enthalpieverlust für das Aufheizen und Verdampfen mehr als kompensiert [E 11, E 17].

Während die Injektion in den Plasmastrahl bei den Triplex-Generatoren radial erfolgt, geschieht dies beim Axial III™-Generator mittels Vollstrahl-Injektor zentral in axialer Richtung. Hierdurch wird eine breite Auffächerung der Trajektorien des Spritzzusatzwerkstoffs vermieden.

2.4 Niedrigdruck-Plasmaspritzen unter kontrollierter Atmosphäre

Zur Verarbeitung von oxidationsempfindlichen Werkstoffen wird der Plasmaspritzprozess auch unter kontrollierter, inerter Atmosphäre in großen Kammern durchgeführt [E 3]. Dies ist seit mindestens 30 Jahren Stand der Technik und wurde zunächst Vakuum-Plasmaspritzen (VPS) genannt, obwohl die Kammerdrücke mit 5 bis 20 kPa weit von dem entfernt sind, was sonst üblicherweise mit Vakuum bezeichnet wird. In letzter Zeit setzt sich daher die Bezeichnung Niedrigdruck-Plasmaspritzen (Low Pressure Plasma Spraying, LPPS) durch.

Im IEK-1 wird eine solche Anlage seit 1991 mit einer vakuumfesten Version des F4-Plasmagenerators betrieben. Der Kammerdruck liegt typischerweise bei 5 bis 7 kPa und die maximale elektrische Leistung zwischen 50 und 55 kW. Vor einigen Jahren wurde die Anlage um neue Pumpen, Stromquellen, Steuerungen, einen neuen Plasmagenerator mit Handhabungssystem zu einer Hybridanlage erweitert, so dass auch neu entwickelte Prozesse bei sehr niedrigem Druck und hoher Leistung betrieben werden können.

Eric Muehlberger erhielt 1998 ein Patent über einen solchen Plasmaspritzprozess bei sehr niedrigem Druck, der durch eine deutlich höhere elektrische Eingangsleistung sowie einen wesentlich niedrigeren Kammerdruck als bei konventionellen LPPS-Prozessen gekennzeichnet ist [F 9]. Ziel war die Erzeugung gleichförmiger, dünner Schichten auf großen Substratflächen in der Grö-

ßenordnung von einem Quadratmeter und mehr. Hieraus hat sich eine Familie von neuen Prozessen entwickelt, bei der die Schichten entweder aus sehr feinen Tröpfchen, aus der Gasphase oder aus beidem abgeschieden werden. Mittels Gasphasenabscheidung sind Beschichtungen auch von solchen Flächen möglich, die keine direkte Sichtlinie zur Plasmaquelle aufweisen, z. B. Hinterschneidungen, Innenkonturen, Seitenflächen und Rückseiten.

In Anlehnung an Muehlberger werden folgende Bezeichnungen für die neuen Plasmaspritzprozesse bei sehr niedrigem Druck verwendet [E 56]:

- *Plasma Spray-Thin Film (PS-TF)*: Es werden dünne, dichte Schichten bei erhöhter Plasmaleistungen (bis ca. 80 kW) überwiegend aus feinen Tröpfchen abgeschieden. Als Spritzzusatzwerkstoffe kommen relativ feine Pulver ($\leq 25 \mu\text{m}$) zum Einsatz.
- *Plasma Spray-Physical Vapor Deposition (PS-PVD)*: Speziell agglomerierte Pulver, die nach der Injektion ins Plasma schnell in ihre Primärpartikel zerfallen, werden mittels sehr hohen Plasmaleistungen (bis 180 kW) zu großen Teilen verdampft. Die vielfach kolumnaren Mikrostrukturen der Schichten sind denen aus PVD-Prozessen ähnlich, jedoch sind die Abscheideraten um ein bis zwei Größenordnungen höher.
- *Plasma Spray-Chemical Vapor Deposition (PS-CVD)*: Es werden flüssige oder gasförmige Prekursoren verwendet. Die Abscheidung, die reaktiv sein kann, geschieht aus der Dampfphase.
- *Very Low Pressure Plasma Spray (VLPPS)* bezeichnet als Oberbegriff die gesamte Gruppe dieser Prozesse, die bei sehr niedrigen Kammerdrücken von 100 bis 500 Pa ablaufen, im Gegensatz zu den konventionellen Niederdruck-Prozessen bei 5 bis 20 kPa. Es sind deutlich größere Spritzabstände ($> 1000 \text{ mm}$) erforderlich. Der Plasmastrahl bleibt bis zum Substrat laminar und erreicht Durchmesser von ca. 200 bis 400 mm.

Im IEK-1 werden neben den konventionellen LPPS-Prozessen PS-TF- und PS-PVD-Prozesse untersucht. Hierzu kommt in der o. g. Hybridanlage der O3CP (Oerlikon Metco), ein leistungsstarker Plasmagenerator in Einkathoden-Technik, zum Einsatz. Er kann in dieser Anlage bei einer elektrischen Eingangsleistung von bis zu 150 kW über längere Zeit stabil betrieben werden. Die Pumpensysteme der Kammer sind so ausgelegt, dass ein Kammerdruck von 150 Pa gehalten werden kann, auch wenn große Plasmagas- und Trägergasflüsse in die Kammer vorherrschen. Der maximal realisierbare Spritzabstand beträgt 1500 mm.

Berechnungen zur Expansion des Plasmastrahls unter PS-PVD-Bedingungen werden in [E 40] gezeigt. Gegenüber atmosphärischen Bedingungen wird hier das Plasmagas stark verdünnt. Legt man die geringen Partikeldurchmesser zugrunde, wie sie nach Injektion und Zerlegung in Primärpartikel von schwach agglomerierten Pulvern vorliegen, die eigens für diesen Prozess entwickelt wurden, erhält man sehr hohe Knudsen-Zahlen, die charakteristisch für freie Molekularströmungen sind. Für Berechnungen der Partikelbeschleunigung und des Wärmeübergangs sind

daher Kontinuumsansätze nicht geeignet. Vielmehr muss auf statistische Ansätze basierend auf der kinetischen Gastheorie zurückgegriffen werden. Entsprechende Berechnungen in [E 40, E 45] zeigen, dass die Beschleunigung und das Aufheizen der Pulverpartikel im Wesentlichen während der kurzen Flugzeit erfolgen, bis der Plasmastrahl expandiert ist. Dies konnte mit Finite-Element-Berechnungen bestätigt werden, die für einen typischen YSZ-Parameter eine Verdampfung des Materials von mehr als 50% in diesem ersten kurzen Abschnitt der Trajektorien ergaben [E 50, E 60]. Daraus ergeben sich grundlegende Konsequenzen für das Verständnis des PS-PVD-Prozesses.

In [E 29] wird mittels Emissions-Spektroskopie (vergl. Kap. 3.1.2) für typische PS-PVD-Bedingungen gezeigt, dass es sich um rekombinierende Plasmen mit relativ geringem Ionisationsgrad handelt. Die Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht halten sich in Grenzen. Wenn der Kammerdruck erhöht wird, kommt es zunehmend zur Bildung von Kompressions- und Expansionsknoten im Strahl. Der Zusatz von Wasserstoff bewirkt eine Temperatursenkung, da dem Plasma die Dissoziationsenthalpie entzogen wird. In Verbindung mit einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, die zu einer Verbreiterung des Plasmastrahls führt, bewirkt dies die Abscheidung dichter Mikrostrukturen. Weiterhin werden in [E 33] Versuche gezeigt, die reduzierenden Bedingungen im PS-PVD-Prozess gezielt auszunutzen, um metallische Schichten bzw. auf reaktivem Wege auch Nitride oder Karbide zu erhalten.

2.5 Kaltgasspritzen

Das Kaltgasspritzen (Cold Gas Spraying, CGS) geht auf die Erfindung von Anatolii Papyrin et al. in den 1980er Jahren am ITAM, Novosibirsk zurück [F 10]. Nach [F 8] wird ein Prozessgas (vornehmlich Stickstoff, seltener Helium) in einer De-Laval-Düse auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt. Der Spritzzusatz wird in Pulverform vor der Düse in den Gasstrahl injiziert und mit hoher kinetischer und niedriger thermischer Energie auf die Werkstückoberfläche hin beschleunigt. Oberhalb einer für den jeweiligen Spritzzusatz charakteristischen Geschwindigkeit bilden die Partikel beim Aufprall eine dichte und festhaftende Schicht. Ein externes Aufheizen erhöht die Strömungsgeschwindigkeit des Gases und auch die Partikelgeschwindigkeit. Die damit ebenfalls verbundene Partikelerwärmung begünstigt das Verformen beim Aufprall. Die Gastemperatur liegt aber deutlich unter der Schmelztemperatur des Spritzzusatzes. Dadurch lassen sich Nachteile wie Oxidation und Phasenumwandlungen begrenzen bzw. vermeiden.

Am IEK-1 wird das System Kinetics 8000 (Oerlikon Metco, ursprünglich CGT) eingesetzt, das einen maximalen Gasdruck von 4 MPa bei Gastemperaturen bis zu 950°C erlaubt. Der Verbrauch an Stickstoff kann dabei ca. 2000 NLPM erreichen. Auch der Bedarf an elektrischer Energie ist nicht gering (Gasvorheizer bis 30 kW, Heizelement in der Pistole bis 22 kW).

3 Verwendete Methoden zur Prozessdiagnostik

Um ein verbessertes Verständnis thermischer Spritzprozesse zu erreichen, ist der Einsatz von Methoden zur Prozessdiagnostik unerlässlich (vergl. Kap. 1). Sie dienen insbesondere der Charakterisierung des Heißgasstrahls, der Bestimmung der Partikeleigenschaften sowie der Charakterisierung des Schicht-Substratverbunds und liefern so wichtige Informationen für die *Entwicklung neuer Prozesse*.

Weiterhin kommen Methoden der Prozessdiagnostik im Rahmen der *Prozessüberwachung* zur Anwendung, da sie intrinsische Prozessvariablen zugänglich machen. Beim thermischen Spritzen sind dies insbesondere die Partikelgeschwindigkeiten und –temperaturen sowie der Partikelfluss. Damit ermöglicht die Prozessdiagnostik implizite Aussagen über die zu erwartenden Schichteigenschaften, soweit gesicherte Relationen diesbezüglich bekannt sind.

Für die *Auslegung von Prozessen* werden Relationen in umgekehrter Richtung benötigt: Ausgehend von gewünschten Schichteigenschaften sind geeignete extrinsische Variablen (Prozessparameter) zu finden. Hier kann die Kenntnis intrinsischer Größen Zwischenschritte ermöglichen, die geeignet sind, um die entsprechenden Relationen abzuschließen.

In [E 63] ist diese Systematik ausführlich dargestellt, und es werden Möglichkeiten und Grenzen diskutiert. So muss beachtet werden, dass nicht alle Einflussgrößen auf das Beschichtungsergebnis durch die messbaren intrinsischen Variablen abgedeckt werden und dass sie nur begrenzt sensitiv sind, um Abweichungen und Instabilitäten sicher zu identifizieren und die Reproduzierbarkeit des Prozesses vollständig zu gewährleisten. Weiterhin müssen die Messergebnisse mit Referenzwerten verglichen werden können, um Abweichungen, z. B. in Folge von Verschleiß an den Elektroden des Plasmagenerators, identifizieren und bewerten zu können. Die Entwicklung von Verschleiß hängt aber von den verwendeten Prozessparametern bzw. deren Kollektiv ab. Daher kann es schwierig sein, absolute Grenzwerte anzugeben. In solchen Fällen muss man sich auf die Beobachtungen von Trends beschränken [E 1]. Um die genannten Probleme zu umgehen, wird in [E 63] ein Spritztest zur Qualitätssicherung vorgeschlagen.

3.1 Charakterisierung des Heißgasstrahls

3.1.1 Enthalpiesonde

Temperatur, Geschwindigkeit und Gaszusammensetzung können in einem Heißgasstrahl (Verbrennungsgase oder Plasma) mithilfe einer Enthalpiesonde bestimmt werden. Sie besteht aus einem doppelwandigen Pitot-Rohr, das mit einer Kühlwasserversorgung und einem Massenspektrometer verbunden ist und in den Heißgasstrahl eintaucht. Zunächst wird eine Leermessung des Temperaturanstiegs im Kühlwasserstrom durchgeführt, wobei kein Gas durch das Pitot-Rohr entnommen wird. Im Anschluss wird eine zweite Messung mit Gasbeprobung vorgenommen. Dabei werden der Gasdurchfluss und die Gastemperatur bestimmt. Aus beiden Mes-

sungen kann dann die Enthalpieaufnahme berechnet werden. Zusammen mit der massenspektrometrisch bestimmten Gaszusammensetzung ergibt sich die Temperatur im Heißgasstrahl. Schließlich wird noch die Gasgeschwindigkeit aus dem Staudruck während der Leermessung berechnet, sofern keine Überschallströmung vorliegt.

Die Kalibrierung eines solchen Systems, Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung sind in [E 21] ausführlich beschrieben und diskutiert. Das IEK-1 verfügt über eine Enthalpiesonde ENP-04-CS (Tekna Plasma Systems Inc.) in Verbindung mit einem Quadrupol-Massenspektrometer Prisma QMS 200 (Balzers AG). Anwendungsbeispiele beim Suspensions-Plasmaspritzen finden sich in [E 11] und [E 17]. Hier wurde nachgewiesen, dass bei der Verwendung alkoholischer Suspensionen infolge der Verbrennungsenthalpie, die deutlich größer ist als die Verdampfungsenthalpie, die Temperatur im Plasmastrahl gesteigert wird. Die Verbrennungsprodukte konnten massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Der notwendige Sauerstoff stammt aus der in den Zweistoffinjektor eingebrachten Zerstäubungsluft und weiter stromab auch aus eingewirbelter Umgebungsluft. Bei Injektion von Wasser anstelle von Alkohol wird die Plasmatemperatur gesenkt und das Temperaturprofil in Spritzrichtung deformiert.

3.1.2 Optische Emissionsspektroskopie

Plasmatemperaturen können auch mittels *optischer Emissionsspektroskopie* analysiert werden. Daneben lässt sich aus den Spektren die Plasmagaszusammensetzung, inkl. verdampfter und ggfs. zersetzter Spritzzusätze, sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmen. Die Elektronentemperatur kann aus sog. Boltzmann-Plots abgeleitet werden. Mittels Verbreiterungsanalyse von Emissionslinien kann man weiterhin die Elektronendichte (und damit den Ionisationsgrad) sowie die Temperatur der schweren Spezies (Atome, Ionen) ermitteln. Besonders gut lässt sich die optische Emissionsspektroskopie bei Niederdruck-Prozessen einsetzen, da hier die Emissionslinien nur wenig verbreitert sind und die kontinuierliche Hintergrundemission gering ist. So lassen sich auch schwache Emissionslinien gut identifizieren und analysieren. Dies ist vorteilhaft, da intensitätsstarke Linien oft eine hohe Selbstabsorption aufweisen und somit nicht sinnvoll ausgewertet werden können.

Am IEK-1 wird ein Aryelle 200 Spektrometer (Laser Technik Berlin) eingesetzt, das den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich mit einer durchschnittliche Auflösung von 0,03 nm abdeckt. Die Strahlung wird über eine fokussierende Optik und einen Lichtleiter zum Eingangsspalt des Spektrometers geführt. Die gemessenen Intensitäten entsprechen dem Integral entlang einer radialen Sichtlinie. Daher muss grundsätzlich eine Entfaltung z.B. mittels Abel-Inversion unter Annahme von axialer Symmetrie durchgeführt werden. Nur wenn die Plasmen von Niederdruck-Prozessen optisch hinreichend dünn sind, können die Messwerte auch ohne Entfaltung als repräsentativ für die Maximalwerte im Zentrum des Strahls angesehen werden.

Einsatzmöglichkeiten und Grenzen der optischen Emissionsspektroskopie für Temperaturmessungen beim Plasmaspritzen werden in [E 21] ausführlich dargestellt und diskutiert. Die o.g. Auswertemethoden und Beispiele für die Charakterisierung von Plasmen in Niederdruck-Prozessen (she. Kap. 2.4) sind in [E 29] beschrieben. Zwei weitere Beispiele für die Anwendung der optischen Emissionsspektroskopie in [E 47] zeigen die quantitative Analyse von verdampften/zersetzten Spritzzusätzen beim Suspensions-Plasmaspritzen eines gemischt leitenden Perowskiten (she. Kap. 5.2) sowie eines Pyrochlors (she. Kap. 4.4.2).

3.1.3 Tomografie

Mithilfe der Tomographie ist es möglich, die räumliche Temperaturverteilung in einem Plasmastrahl spektroskopisch zu ermitteln. Dies ist insbesondere auch dann möglich, wenn es sich um einen nicht-rotationssymmetrischen Strahl handelt, wie es z. B. bei Plasmageneratoren mit Drei-Kathodentechnik der Fall ist. Eine Entfaltung z. B. mittels Abel-Inversion ist insofern nicht erforderlich. Die Tomographie basiert auf lichteoptischen Aufnahmen mittels mehrerer (z. B. drei) Digitalkameras, die auf einem Halbkreis um die Strahlachse angebracht sind. Diese Anordnung rotiert schrittweise, an jeder Position werden von den Kameras Aufnahmen gemacht. Da dies einige Sekunden dauert, sollte die Strömung im Plasmastrahl stationär sein und keine Fluktuationen aufweisen.

Um die Temperaturen spektroskopisch zu ermitteln, ist jede Kamera mit einem schmalbandigen Interferenzfilter ausgestattet, der auf die Wellenlänge jeweils einer Emissionslinie einer Plasma-gas-Spezies abgestimmt ist. Mithilfe der Tomographie werden die Intensitätsverteilungen zunächst in einem Querschnitt des Strahls rekonstruiert. Dies wird an verschiedenen Positionen entlang der Strahlachse für mehrere Querschnitte wiederholt, woraus sich die räumlichen Intensitätsverteilungen ergeben. Die Temperaturen werden dann aus den Intensitätsverhältnissen der drei Emissionslinien berechnet. Dieser Ansatz setzt lokales thermodynamisches Gleichgewicht voraus.

In [E 22] wird die tomographische Rekonstruktion der Temperaturverteilung im Strahl eines TriplexPro™-Plasmagenerators beschrieben, die das Ergebnis einer Kooperation mit der Universität der Bundeswehr München ist. Sie zeigt eine für die Drei-Kathodentechnik typische trianguläre Querschnittsform. Diese rotiert entlang der Zentralachse infolge des Dralls, der dem Plasma-gasstrom innerhalb des Generators aufgeprägt wird, um die Wechselwirkung der Strömung und der Bogenentladungen im Bereich der Kathoden zu optimieren. Gleichzeitig durchgeführte Messungen der Partikeltemperaturen (vergl. Kap. 3.2.2) für verschiedene Plasmaparameter ergaben stets eine optimale Aufheizung, wenn die Partikel jeweils genau zwischen zwei heißen (d. h. auch viskosen) Teilströmungen injiziert wurden. Offenbar dringen die Partikel dann tiefer in den Plasmastrom ein, werden jedoch durch den dem Injektor gegenüberliegenden Teilstrom wirk-

sam im Kern der Strömung gehalten (sog. cage effect). Die Partikelgeschwindigkeiten zeigten bei Variation der Injektorpositionen jedoch nur geringere Unterschiede.

3.1.4 Bildanalyse

Speziell bei Niederdruck-Prozessen spielt die Auslegung der Düsengeometrie eine wichtige Rolle. Wird die lokale Schallgeschwindigkeit durch die Strömungsgeschwindigkeit übertroffen, können keine Druckwellen stromaufwärts wandern. Somit wird der Druck in der Strömung am Düsenaustritt unabhängig vom Druck in der Kammer, in die der Strahl strömt. Ist der Druck in der Strömung größer als in der Kammer, expandiert die Strömung zunächst (unterexpandierter Strahl), was zur Bildung einer ersten Expansionszelle führt. Im umgekehrten Fall wird der Strahl zunächst komprimiert (überexpandierter Strahl), und es bildet sich eine erste Kompressionszelle. Danach werden Expansions- und Kompressionswellen an den Rändern der Strömung mehrfach unter Abschwächung zur Strahlachse hin reflektiert. Expansion und Kompression alternieren, bis ein Druckausgleich mit der Umgebungsatmosphäre erreicht ist. Ist der Druck in der Strömung am Düsenaustritt gleich dem Kammerdruck (sog. Auslegungsdruck der Düse), bilden sich keine Expansions- bzw. Kompressionswellen, und die Strömung hat ein gleichmäßiges Profil, solange sie laminar ist.

Die Expansions- und Kompressionszellen sind infolge der dichteabhängig unterschiedlichen Strahlungsintensitäten als Folge rautenförmiger sog. Schock-Diamanten deutlich sichtbar und können mit einer Digitalkamera fotografiert werden. Am IEK-1 wird hierfür eine Nikon D 300 (Objektiv 105 mm, F 2.9) eingesetzt. Es wird die kürzeste Belichtungszeit von 125 μs ($1/8000 \text{ s}$) verwendet und die Blende je nach Helligkeit gewählt. Um auch kleinste Intensitätsunterschiede zu visualisieren, wird das Bild anschließend zunächst in 256 Graustufen umgewandelt und dann in eine Falschfarbenskala (z.B. Regenbogenfarben) übersetzt.

In [E 57] wird eine solche Bildanalyse für das Hochgeschwindigkeits-APS gezeigt. Die Berechnung der Strömung ergab die fast zweifache Schallgeschwindigkeit nach Expansion auf Umgebungsdruck. Selbst unter atmosphärischen Bedingungen, bei denen der Strahl sehr kurz und dicht ist, konnte mit dieser Methode die Struktur der Strömung gut analysiert werden.

3.2 Messung der Partikeleigenschaften

Es existiert eine übersichtliche Anzahl von kommerziellen Systemen zur Messung von Partikeleigenschaften im Fluge (Geschwindigkeit, Temperatur, Größe, Fluss). Zwei grundsätzliche Kategorien lassen sich unterscheiden: Lichtleiterbasierte Systeme, die die thermische Partikelstrahlung aus einem kleinen Messvolumen auf zwei Photodetektoren übertragen, sowie Systeme mit ein- oder zweidimensionalen CCD-Feldern, auf denen die Partikelstrahlung entlang einer Linie oder Fläche abgebildet wird. Für alle Systeme gilt, dass ihre Empfindlichkeit für den Einsatz beim

thermischen Spritzen eine ausreichende Bandbreite aufweisen muss, da die Strahlungsleistung proportional zum Quadrat des Partikeldurchmessers und zur vierten Potenz der Temperatur ist.

Ein anderes Unterscheidungsmerkmal ist, ob die Partikel einzeln oder kollektiv gemessen werden. Im Fall der Einzelpartikelmessung kommen besonders schnelle Detektoren mit Antwortzeiten von ca. 100 ns zum Einsatz, so dass Messzeiten von 10 bis 20 s genügen, um eine für die statistische Absicherung ausreichende Anzahl von Partikeln zu erfassen. Weiterhin erfordern diese Systeme, dass das Heißgas optisch dünn ist, damit die Partikelstrahlung identifizierbar ist. Dies ist beim thermischen Spritzen meist erfüllt, wenn der Messort nicht zu dicht am Plasmagenerator liegt. Jedoch kommen Einzelmesssysteme bei Prozessen mit relativ kleinen und/oder kalten Partikeln an ihre Grenzen, wie am Beispiel des Suspensions-Plasmaspritzens in [E 11] gezeigt wird. Werden dagegen Partikelkollektive gemessen, wird die gesamte Strahlungsleistung vieler Partikel erfasst, man erhält jedoch lediglich Mittelwerte, die außerdem durch Partikeltemperatur und -größe gewichtet sein können.

Während Einzelmesssysteme hauptsächlich in Forschung und Entwicklung anzutreffen sind, da empfindlicher und schwieriger einzurichten, werden kollektive Verfahren auch industriell eingesetzt. Hier können bei Überschreitung voreingestellter Toleranzwerte Alarmer für den Operateur ausgelöst werden, von einer automatisierten Regelung des Spritzprozesses ist man jedoch noch weit entfernt.

Einen Überblick über die meisten kommerziell erhältlichen Systeme zur Messung der Partikeltemperaturen beim thermischen Spritzen mit Beschreibung der zugrunde liegenden Verfahren sowie einigen Anwendungsbeispielen findet sich in [E 21]. In [E 2] werden zwei der am meisten verbreiteten Systeme zur Messung von Partikeleigenschaften (DPV 2000 und Accuraspray-g3, beide TECNAR Automation Ltd.) ausführlich beschrieben und Messergebnisse verglichen. Diese beiden Geräte werden auch am IEK-1 regelmäßig eingesetzt.

3.2.1 Geschwindigkeit

Eine Möglichkeit zur Messung der Partikelgeschwindigkeit ist die Integration einer Maske mit zwei vertikalen Schlitzern in einem definierten Abstand in der Messoptik. Die Strahlung eines das Messvolumen passierenden Partikels erzeugt dann ein Signal mit zwei Maxima, deren Zeitversatz gemessen wird. Daraus ergibt sich zusammen mit dem Schlitzabstand und dem Vergrößerungsfaktor der Optik die Geschwindigkeit. In [E 2] sind weitere Einzelheiten beschrieben. Diese Technik wird für relativ kalte Partikel mit geringer thermischer Emission, z. B. beim Kaltgasspritzen oder beim Hochgeschwindigkeits-APS, in Verbindung mit einer kontinuierlichen Laserbeleuchtung verwendet.

Ein alternativer Ansatz besteht darin, die thermische Partikelstrahlung an zwei dicht beieinanderliegenden Positionen in definiertem horizontalem Abstand zu detektieren. Zwischen diesen beiden Zeitsignalen wird die Kreuzkorrelation gebildet und in Abhängigkeit vom Zeitversatz ma-

ximiert. Weitere Details finden sich ebenfalls in [E 2]. Eine zweidimensionale Möglichkeit ist die sog. Particle Image Velocimetry (PIV), bei der sich das instantane Geschwindigkeitsfeld aus der Autokorrelation zweier CCD-Aufnahmen in kurzem, definiertem zeitlichen Abstand ergibt. Dafür wird gepulstes Laserlicht verwendet. Alternativ werden längere Belichtungszeiten ohne zusätzliche Beleuchtung verwendet. Die thermische Emission der Partikel erzeugt dann vektorartige Linien, die mittels digitaler Bildanalyse ausgewertet werden.

In [E 36] wird der Vergleich des o. g. Doppelschlitz-Verfahrens mit der sog. Laser Doppler Anemometrie (LDA) beschrieben, der in Kooperation mit der Universität der Bundeswehr durchgeführt wurde. Zwei kreuzende, interferierende Laserstrahlen erzeugen ein Messvolumen mit örtlich variierender Intensität. Partikel, die diesen Bereich passieren, streuen die Strahlung und erzeugen so ein oszillierendes Signal, aus dessen Frequenz sich die Partikelgeschwindigkeit ermitteln lässt. Der Vergleich mit der Doppelschlitz-Methode ergab eine gute Übereinstimmung für Partikel oberhalb einer bestimmten Größe. Darunter wird beim LDA die Detektierbarkeit durch die Mie-Charakteristik der gestreuten Strahlung beeinträchtigt.

3.2.2 Temperatur

Zur Bestimmung von Partikeltemperaturen wird die thermische Strahlung bei zwei oder mehr Wellenlängen im sichtbaren oder nahen Infrarotbereich erfasst. Das Prinzip dieser sog. Zwei- bzw. Mehrfarbenpyrometrie besteht in der Analyse der Intensitäten bei diesen Wellenlängen und ihrer Verhältnisse. Dabei wird die Planck'sche Theorie für schwarze Strahler zugrunde gelegt, was auch bedeutet, dass die Empfindlichkeit des Verfahrens mit steigender Temperatur abnimmt.

Eine wesentliche Unsicherheit bei der Ermittlung absoluter Temperaturen entsteht durch die Unkenntnis der Emissivität der Partikel. Diese wird daher bei den jeweiligen Wellenlängen und Temperaturen als gleich angenommen (Annahme eines sog. grauen Strahlers). Die resultierenden systematischen Abweichungen wurde in [E 4] ausführlich untersucht. Dazu wurden Messungen an Molybdän- und Wolframpartikeln vorgenommen, für deren schmelzflüssigen Zustand Emissivitäten in der Literatur verfügbar sind (im Gegensatz zu den meisten Keramiken). Gleichzeitig wurden die Schmelz-/Erstarrungstemperaturen in den gemessenen Verteilungen der Partikeltemperaturen identifiziert (s. u.) und mit Werten aus der Literatur verglichen. Die Differenzen ließen sich als Folge der Annahme eines grauen Strahlers quantitativ gut nachvollziehen. Weitere Quellen für systematische Abweichungen sind in [E 21] dargestellt und diskutiert.

Besonders aussagekräftig sind die im Einzelmessverfahren ermittelten Häufigkeits-Dichteverteilungen der Partikeltemperaturen. Im Bereich der Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur muss die Schmelzenthalpie auf die Partikel übertragen bzw. wieder abgegeben werden. Dies erfordert Zeit, so dass bei diesen Temperaturen eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit besteht, was zu einem Maximum in der Dichteverteilung führt. Somit können die Tempera-

turverteilungen mit drei Teilverteilungen (z. B. Gauß-Verteilungen) angepasst werden. Ihre Integrale entsprechen dann der Anzahl an noch nicht aufgeschmolzenen bzw. wieder erstarrten, gerade schmelzenden bzw. erstarrenden sowie aufgeschmolzenen Partikeln. Eine solche Analyse des Aufschmelzgrades ist sehr nützlich bei der Entwicklung von Prozessen, z. B. zur gezielten Einstellung der Porosität [E 7] oder bei der Dimensionierung der Plasmaleistung für die Verarbeitung von Materialien, die eine starke Tendenz zur Zersetzung und Bildung von unerwünschten Sekundärphasen aufweisen [E 10, E 27, E 28, E 35, E 55]. Die o. g. Unsicherheiten bzgl. der absoluten Temperaturen spielen hier keine Rolle, da nur die Verteilung der Partikeltemperaturen relativ zueinander betrachtet wird.

3.2.3 Größe

Einige Systeme zur Partikeldiagnostik bieten auch eine Option zur Bestimmung der Partikelgröße an. Das Particle Shape Imaging (PSI) ist eine Variante der Schadographie [F 11], andere Systeme basieren auf der Abbildung der Partikel mittels ihrer thermischen Strahlung. In beiden Fällen erfolgt die Auswertung photometrisch.

Bei dem im IEK-1 verwendeten System DPV-2000 (Einzelmessverfahren) werden die Durchmesser der Partikel unter Annahme einer sphärischen Morphologie aus der gemessenen Strahlungsleistung berechnet, die von der Temperatur und der Größe der Oberfläche abhängig ist. Hierzu wird jedoch die Emissivität der Partikel benötigt, die in der Regel nicht bekannt ist. Daher ist zuvor eine Kalibrierung mithilfe eines artgleichen Pulvers mit bekannten Partikeldurchmessern erforderlich. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ermöglichte die Messung der Partikelgröße nach diesem Ansatz die Bestimmung von Partikeleigenschaften entlang einzelner Trajektorien, indem der Messkopf in verschiedenen Spritzabständen jeweils so in vertikaler Richtung ausgerichtet wurde, dass stets Partikel mit gleichem mittlerem Durchmesser beobachtet wurden [E 62, E 59]. Weiterhin können Partikeldurchmesser auch verwendet werden, um bei der Bildung von Mittelwerten der Temperaturen und Geschwindigkeiten an verschiedenen Messpositionen oder bei unterschiedlichen Prozessparametern die Einzelmesswerte mit dem Partikelvolumen zu gewichten [E 22]. Man erhält auf diese Weise Werte, die aussagekräftiger z. B. für die Bildung von Mikrostrukturen sind, als wenn nur die Partikelanzahlen ausgewertet werden.

3.2.4 Partikelfluss

Einige Diagnostiksysteme erlauben auch die Bestimmung von Kenngrößen zur Beschreibung des Partikelflusses im Heißgasstrahl. Beim Particle Flux Imaging (PFI) werden mit einer CCD-Kamera Digitalaufnahmen des Partikelstrahls und des Fußpunkts auf dem Substrat gemacht und die Helligkeitsverteilungen durch Konturlinien (z.B. Ellipsen) angepasst [F 11]. Aus diesen werden einfache

che Kennwerte gebildet, deren Veränderung Aussagen über Abweichungen des Prozesses liefern können.

Bei dem im IEK-1 verwendeten System Accuraspray-g3 geschieht die Analyse des Partikelflusses in ähnlicher Weise. Hier wird aus digitalen CCD-Aufnahmen ein Helligkeitsprofil in Spritzabstand entlang einer Linie senkrecht zur Strahlachse ermittelt. Daraus werden Kennwerte wie die maximale Intensität und die Profilbreite berechnet. Hierfür können Referenzwerte mit Toleranzfeldern hinterlegt werden, deren Überschreitung einen Alarm auslöst. Bei dem im IEK-1 ebenfalls verwendeten DPV-2000 kann an jeder Messposition die Anzahl der getriggerten Partikel pro Zeiteinheit ermittelt werden. Aus den Daten an verschiedenen Positionen konnten Profile bestimmt werden, die in einem experimentellen Vergleich eine gute qualitative Übereinstimmung mit den Profilen aus dem Accuraspray-g3 aufwiesen [E 2]. Die Partikelanzahl pro Zeit kann auch verwendet werden, um bei der Bildung von Mittelwerten der Temperaturen und Geschwindigkeiten an verschiedenen Messpositionen oder bei unterschiedlichen Prozessparametern die Einzelmesswerte zu gewichten [E 2, E 22], um den Partikelstrahl insgesamt charakterisieren zu können.

Für ein wirksames Aufheizen und Beschleunigen der Partikel im Heißgasstrahl ist insbesondere bei radialer Injektion die Optimierung des Trägergasstroms in der Pulverlinie erforderlich. Sonst kann es vorkommen, dass maßgebliche Anteile des Pulvers entweder durch den Heißgasstrahl hindurchschießen oder nur den äußeren Rand des Strahls erreichen bzw. abprallen und gar nicht zum Substrat gelangen. Eine gute, auch am IEK-1 eingesetzte Möglichkeit dies zu untersuchen ist die Schadographie des Bereichs unmittelbar unterhalb des Injektors. Mit dem System SprayCam™ (Control Vision, Inc.) werden sowohl die Partikel als auch der heiße Kern des Strahls mittels CCD-Kamera visualisiert, so dass die Injektionstiefe durch den Fördergasfluss optimal eingestellt werden kann.

Der Pulverfluss in der Zuleitung zum Injektor kann mit dem System Flow Watch (Medicoat AG) überwacht werden. Dieser Sensor funktioniert nach dem Prinzip der Trübungsmessung in einer Lichtstrecke, in der die fließenden Partikel eine Abdunkelung verursachen. Dieses Signal wird differenzierend weiterverarbeitet, d. h. das Messsignal entspricht den kurzen zeitlichen Schwankungen der Trübung. Damit wird auch erreicht, dass der Verschleiß oder die Bestäubung des Glasrohres in gewissen Grenzen keine Rolle spielen. Ein Anwendungsbeispiel ist in [E 63] beschrieben. Die Fluktuation des Pulverflusses wurde als Ursache für Schwankungen der Schichtdicke identifiziert und konnte der mäanderförmigen Roboterbewegung zugeordnet werden.

3.3 In situ-Charakterisierung von Spannungen im Schicht-Substratverbund

Eigenspannungen im Schicht-Substratverbund können ein wichtiges Kriterium für die Schichthaftung und die Beanspruchbarkeit sein. Sie entstehen grundsätzlich aus der Überlagerung von

Spannungen infolge der Kontraktion der heißen abgeschiedenen Partikel, die durch das kältere Substrat behindert wird, sowie aus dem unterschiedlichen thermischen Ausdehnungsverhalten von Schicht- und Substratmaterial beim Abkühlen von Beschichtungs- auf Umgebungstemperatur. Während erstere stets Zugspannungen sind, können letztere je nach Materialkombination Zug- oder Druckspannungen sein. Bei Prozessen mit hoher kinetischer Energie (z. B. HVOF, CGS) können noch Spannungen infolge von lokalen Deformationen und Verfestigungen hinzukommen.

Vor einigen Jahren wurde der "In-situ Coating Property Sensor" (ICP, ReliaCoat Technologies, LLC) entwickelt, der es erlaubt, den Aufbau von Spannungen im Schicht-Substratverbund zu analysieren. Dazu wird die Krümmung eines Federbalkens, der z.B. aus Aluminium, Stahl oder einer Nickelbasislegierung bestehen kann, berührungslos mittels Laser-Triangulation während der Beschichtung und des nachfolgenden Abkühlens bestimmt. Gleichzeitig wird die Substrattemperatur mit Thermoelementen gemessen. Aus den Zeitverläufen können dann die Spannung unmittelbar bei Beschichtungsende sowie die thermische Spannung nach Abkühlung des Verbundes bestimmt werden. Aus der Überlagerung ergibt sich die Eigenspannung. Ein weiterführender Ansatz erlaubt auch die Bestimmung des E-Moduls der Schicht.

Der ICP-Sensor wird auch im IEK-1 eingesetzt. Damit wurden Phänomene unmittelbar zu Beginn der Beschichtung [E 53] untersucht, wobei keramische Wärmedämmschichten im Fokus standen. Die Ergebnisse zeigten, dass es während der Abscheidung der ersten Lage infolge des Wärmeeintrags zu einer Relaxation von Eigenspannungen kommen kann, die z. B. durch die Substratvorbehandlung eingebracht wurden. Weitere Untersuchungen mit dem ICP betrafen die Entstehung von Mikrostrukturen mit verschiedenen Porositäten und E-Moduln sowie von Eigenspannungen jeweils bei unterschiedlichen Beschichtungsparametern [E 59]. Einen wichtigen Beitrag lieferte hierzu auch die Analyse des Aufschmelzgrades der Partikel auf der Grundlage von Temperatur-Einzelmessungen im Fluge (vergl. Kap. 3.2.2).

3.4 Spritzttests

Standardisierte Spritzttests werden vielfach in der Industrie, z. B. nach einem Elektrodenwechsel, bei Einrichtung des Injektors oder vor Beginn einer Serienfertigung, durchgeführt. Solche Tests haben den Vorteil, die meisten Einflussgrößen auf das Beschichtungsergebnis zu erfassen. Außerdem werden die Schichteigenschaften nicht implizit sondern explizit und unmittelbar bestimmt. Nachteilig sind der Aufwand und die Zeitdauer für die Auswertung, weil meist eine metallographische Präparation erfolgen muss.

Am IEK-1 werden ebenfalls regelmäßig Standard-Proben gespritzt, um die thermischen Spritzanlagen zu überwachen. Dabei haben sich insbesondere die mittels Quecksilber-Intrusion bestimmte Porosität sowie die flächenbezogene Auftragsrate und der Auftragswirkungsgrad (beide gravimetrisch bestimmt) als geeignete Kenngrößen erwiesen. Diese werden jeweils mit Refe-

renzwerten verglichen. Da auch die Quecksilber-Pososimetrie einen gewissen Aufwand verursacht, weil freistehende Schichten präpariert werden müssen, und die Ergebnisse gewissen Schwankungen unterliegen, die bei typischen Wärmedämmschichten ca. $\pm 1,5\%$ absolut betragen können, wurde in [E 63] ein alternativer Spritztest vorgeschlagen. Die Besonderheit liegt in der Bestimmung der Porosität, die mittels optischer Profilometrie sowohl des Substrats als auch der beschichteten Probe erfolgt. Hierdurch konnte die Variabilität bei ersten Tests auf ca. $\pm 0,3\%$ absolut reduziert werden. Derzeit werden weitere Erfahrungen mit diesem Test gesammelt.

4 Wärmedämmschichtsysteme

Ziel bei der Entwicklung von modernen stationären und Flug-Gasturbinen ist es einerseits, die Lebensdauer von hoch beanspruchten Komponenten zu verbessern; andererseits werden höhere Gas-Eintrittstemperaturen verlangt, um damit verbesserte Wirkungsgrade zu erreichen. Da die für solche Turbinenkomponenten verwendeten Nickelbasislegierungen in ihren maximalen Einsatztemperaturen begrenzt sind, werden neben verbesserten Kühltechniken vielfach Wärmedämmschichtsysteme (WDS) eingesetzt. Bei innengekühlten Komponenten entsteht so ein Temperaturabfall von der Oberfläche zum Substrat, so dass eine geringere thermische Beanspruchung des Grundwerkstoffs erreicht wird.

Beginnend in den 1960er Jahren wurden Wärmedämmschichtsysteme entwickelt, die aus zwei Komponenten bestehen, einer metallischen Haftvermittlerschicht, die gleichzeitig das Substrat vor Oxidation schützt (vergl. Kap. 4.1) sowie der keramischen, eigentlichen WDS. Deren wesentliche Eigenschaft ist eine vergleichsweise niedrige Wärmeleitfähigkeit, die durch die Materialeigenschaft selbst, aber auch durch die poröse Mikrostruktur gewährleistet wird. Weiterhin werden ein dem Substrat angepasstes Wärmeausdehnungsverhalten sowie eine hohe thermomechanische Beanspruchbarkeit benötigt.

Als Material für WDS hat sich seit Beginn der 1980er Jahre Yttriumoxid-teilstabilisiertes Zirconiumdioxid (YSZ) als Standard etabliert (vergl. Kap. 4.2). Jedoch werden zwischenzeitlich aufgrund spezifischer Unzulänglichkeiten Alternativen entwickelt [F 12], insbesondere Perowskite (vergl. Kap. 4.3), Pyrochlore (vergl. Kap. 4.4), Yttrium-Aluminium-Granate und Seltenerd-Hexaaluminate [E 20, E 35]. Eine spezielle Entwicklung stellen sog. Einlaufschichten dar, die in den Hochdruck-Turbinenstufen von Fluggas- und mittlerweile auch stationären Turbinen Verluste durch Leckagen zwischen rotierenden und stillstehenden Komponenten minimieren sollen, wobei gleichzeitig die Funktion einer Wärmedämmschicht erfüllt werden muss. Auch hier werden seit mehr als zehn Jahren Alternativen zu YSZ gesucht, wobei sich Magnesium-Aluminium-Spinell als vorteilhaft erwiesen hat (vergl. Kap. 4.5).

4.1 Haftvermittlerschichten

Als Haftvermittlerschichten in thermisch gespritzten WDS-Systemen werden heute meist sog. MCrAlY-Legierungen (M = Co, Ni) verwendet, die außerdem den Schutz des Substrats vor Oxidation und Korrosion übernehmen. Bei erhöhten Temperaturen während des Betriebs bildet sich am Interface zur keramischen Deckschicht eine dünne, dichte Oxidschicht, die im Wesentlichen aus Al_2O_3 besteht (sog. thermally grown oxide, TGO). Diese bildet eine Barriere gegen die Diffusion von Sauerstoff in Richtung des metallischen Substrats [F 13, F 14]. Neben den Hauptlegierungselementen Co, Ni, Cr und Al werden in geringeren Mengen weitere reaktive Elemente (RE) wie Y, Hf, Si oder Re zugesetzt, um die Sauerstoffdiffusion und das Oxidwachstum zu kon-

trollieren sowie die Oxidationsbeständigkeit zu verbessern. Die Zusammensetzung der Atmosphäre [F 15], die Umgebungsbedingungen [F 16] und die Oberflächeneigenschaften [F 17] sind weitere wichtige Einflussgrößen auf das Lebensdauerverhalten dieser Haftvermittlerschichten. Bei den Herstellungsbedingungen [F 18] ist insbesondere der verwendete thermische Spritzprozess von Bedeutung [F 19, F 20].

So kann je nach Prozess die Aufnahme von Sauerstoff sehr unterschiedlich sein. Es besteht die Gefahr, dass maßgebliche Anteile des Aluminiums bereits während des Spritzens oxidieren und später nicht mehr für die Bildung der schützenden Oxidschicht zur Verfügung stehen. Im gegenteiligen Fall werden zu wenige reaktive Elemente durch Oxidation verbraucht, so dass sog. RE-overdoping entsteht. Dies führt zu innerer Oxidation der Haftvermittlerschicht und einem schnelleren Wachstum der TGO, was die Lebensdauer des Schichtsystems beeinträchtigt [F 21].

Um übermäßige Oxidation zu vermeiden, werden Haftvermittlerschichten oft mittels LPPS (vergl. Kap. 2.4) gespritzt. Aus Kostengründen wird als Alternative jedoch auch das HVOF-Verfahren (vergl. Kap. 2.1) eingesetzt [F 22]. APS scheidet aufgrund der sehr stark oxidierenden Bedingungen meist aus. Neuere Verfahrensentwicklungen sind das HV-APS (vergl. Kap. 2.2) sowie das CGS (vergl. Kap. 2.5). Neben dem Sauerstoffgehalt sind die Homogenität der Oxidverteilung, eine möglichst geringe Porosität sowie eine Rauigkeit, die für eine gute Haftung der gespritzten keramischen Deckschicht ausreichend ist ($R_a > 5 \mu\text{m}$), weitere Kriterien für die Auswahl und Auslegung von Spritzprozessen für Haftvermittlerschichten.

4.1.1 LPPS

Da ein niedriger Sauerstoffgehalt der Haftvermittlerschichten die wesentliche Motivation für die Wahl des LPPS-Verfahrens ist, stellt sich die Frage, ob sich die Atmosphäre in der Bearbeitungskammer entsprechend überwachen lässt und sich in Abhängigkeit vom dort ermittelten Sauerstoffgehalt der Sauerstoffgehalt in den Schichten abschätzen lässt. In [E 3] sind systematische Untersuchungen dazu beschrieben. Hier wurden definierte Volumenströme an Luft zusätzlich in die Kammer gegeben und der Sauerstoffgehalt mittels Beprobung durch eine elektrochemische Messzelle bestimmt. Es ergab sich eine direkte Korrelation. Jedoch waren die Messwerte nur solange stabil, bis der Plasmagenerator in Betrieb gesetzt wurde. Der Einsatz von Wasserstoff als sekundäres Plasmagas erschwerte die Messungen ebenfalls. Die Sauerstoffgehalte in Proben, die bei den verschiedenen Luftzugaben hergestellt wurden, ergaben eine signifikante Korrelation mit den Sauerstoffgehalten, die unmittelbar vor Start des Plasmagenerators in der Argon-Atmosphäre der Kammer gemessen wurden. Eine Überprüfung der Anlage vor Beschichtungsbeginn und die Festlegung entsprechender zulässiger Grenzwerte erscheint somit grundsätzlich möglich, eine Überwachung im laufenden Spritzbetrieb jedoch nicht.

4.1.2 HVOF

Das HVOF-Verfahren kann eine kostengünstigere Alternative zum LPPS-Verfahren bieten, weil nicht unter kontrollierter Atmosphäre gearbeitet wird. Da die maximalen Flammentemperaturen jedoch begrenzt sind, stellt sich die Frage, ob die Pulverpartikel für die Bildung einer dichten Schicht in ausreichendem Maße aufgeschmolzen werden. Dies wäre bei Verwendung feinerer Pulver einfacher, jedoch wären dann auch eine stark erhöhte Sauerstoffaufnahme und eine evtl. zu niedrige Rauigkeit zu erwarten. In [E 23] wird über diesbezügliche Untersuchungen bei Verwendung von drei verschiedenen Größenfraktionen artgleich zusammengesetzter Pulver berichtet und gezeigt, dass auch mit groben Pulvern relativ dichte Schichten gespritzt werden können. Die Oberflächenrauigkeiten sind deutlich größer als beim LPPS-Verfahren. Die niedrigsten erreichten Sauerstoffgehalte betragen etwa das Zweifache der in LPPS-Schichten, was für viele Anwendungen ausreichend sein kann.

[E 57] enthält weitergehende Untersuchungen mittels Partikeldiagnostik (vergl. Kap. 3.2). Es wird deutlich, dass die Möglichkeiten des HVOF-Verfahrens durch die atmosphärischen Umgebungsbedingungen sowie die Verwendung von Sauerstoff als Prozessgas begrenzt sind. Bei der Wahl der Prozessparameter müssen Kompromisse eingegangen werden, um einerseits zu gewährleisten, dass die Partikel in ausreichendem Maße aufgeheizt werden und sich andererseits die Sauerstoffaufnahme im Fluge in Grenzen hält. Dies betrifft insbesondere

- das Sauerstoff/Brenngasverhältnis: Der Sauerstoffanteil sollte deutlich unterstöchiometrisch gewählt werden, wodurch jedoch die Flammentemperatur unter dem Maximum liegt.
- den Spritzabstand: Kurze Abstände bewirken, dass weniger Zeit für die Sauerstoffaufnahme zur Verfügung steht, die maximalen Partikeltemperaturen werden dann jedoch noch nicht erreicht.
- die Größe der Pulverpartikel: Aufgrund des höheren Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen werden kleinere Partikel besser aufgeheizt, nehmen über die größere Oberfläche jedoch auch mehr Sauerstoff auf.

Die gemessenen Verläufe der Partikeleigenschaften bieten für den untersuchten Beschichtungsfall quantitative Anhaltspunkte für die Wahl der Prozessparameter.

4.1.3 HV-APS

Der erhöhte Aufwand beim LPPS-Verfahren einerseits sowie die begrenzten Möglichkeiten beim HVOF-Verfahren andererseits gaben den Anstoß zur Entwicklung des Hochgeschwindigkeits-APS-Verfahrens (HV-APS), wie in [E 41] beschrieben. Die Entwicklung neuer, leistungsfähiger Plasmageneratoren in Drei-Kathodentechnik, die mit verschiedenen Düsendurchmessern be-

trieben werden können, bieten hierfür interessante Voraussetzungen, die es ermöglichen, auch unter atmosphärischen Bedingungen zu arbeiten:

- Es können große Plasmagasflüsse realisiert werden, wodurch zwar die Plasmaleistung steigt, im Verhältnis zum Massenstrom die spezifische Plasmaenthalpie jedoch sinkt. Hierdurch werden vergleichsweise kalte Bedingungen erreicht, so dass das Material nur soweit aufgeheizt wird wie erforderlich. Gleichzeitig werden in Verbindung mit kleinen Düsendurchmessern sehr hohe Plasmagas-Geschwindigkeiten bis in den Überschallbereich erzielt. Die Partikelgeschwindigkeiten erreichen nahezu die für das HVOF-Verfahren typischen Werte und erfordern deutlich geringere Gasmengen als beim CGS (vergl. Kap. 4.1.4).
- Es wird kein Sauerstoff als Prozessgas verwendet, wodurch die Sauerstoffaufnahme reduziert wird.
- Aufgrund der relativ kalten Bedingungen können Spritzabstände verwendet werden, die kürzer als beim konventionellen APS- und erheblich kürzer als beim HVOF-Verfahren sind.

In [E 57] wird die systematische Entwicklung von Prozessparametern für das HV-APS beschrieben. Weiterhin wurde das Oxidationsverhalten von Proben untersucht, die mit optimierten Parametern hergestellt wurden, und mit dem von LPPS-Referenzproben verglichen [E 61]. Die Oxidationsraten der HV-APS-Proben waren sowohl im isothermen Versuch als auch in Zyklertests signifikant besser. Die Schichten zeigten im as-spayed-Zustand deutliche Unterschiede in der Art der Yttrium-Verteilung: Während in den LPPS-Referenzproben das Yttrium hauptsächlich als intermetallische Ni-Y-Phase vorlag, wurden in den HV-APS-Schichten überwiegend besonders feine, homogen verteilte Yttrium-Aluminate gefunden. Diese sind offenbar eine Folge der moderaten Sauerstoffaufnahme unter HV-APS-Bedingungen in Verbindung mit den sehr feinen verwendeten Pulvern sowie der starken Deformationen der Partikel beim Auftreffen auf das Substrat. Sie werden während des Wachstums der Oxidschicht fein dispers in diese eingebaut. Über das oxidationsbedingt verbrauchte Yttrium hinaus stand vermutlich jedoch auch noch freies Yttrium zur Verfügung, das oxidieren und die beobachtete gute Anbindung der Oxidschicht gewährleisten konnte. In den LPPS-Referenzschichten lag dagegen infolge der geringeren Sauerstoffaufnahme mehr freies Yttrium vor, so dass es zur Bildung grober Yttrium-Aluminate (sog. pegs) in den Oxidschichten kam. Diese werden für ein schnelleres Wachstum der TGO verantwortlich gemacht, so dass kritische Dicken früher erreicht werden und es zum Abplatzen kommen kann.

4.1.4 CGS

Das Verfahren des Kaltgasspritzens kommt den Anforderungen einer geringen Sauerstoffaufnahme sowie einer dichten Mikrostruktur an Haftvermittlerschichten sehr entgegen. Seit etwa

zehn Jahren wird in der Literatur über die Herstellung von MCrAlY-Schichten mittels CGS berichtet. Aufgrund seiner vergleichsweise hohen Festigkeit sind die kritischen Partikel-Geschwindigkeiten, die für eine Abscheidung mindestens erforderlich sind, hoch und waren zunächst aufgrund der begrenzten Leistungsfähigkeit der verfügbaren Anlagen nur mit Helium als Prozessgas erreichbar. Typische Parameter waren 2,0 bis 2,6 MPa und 400 bis 580°C [F 23, F 24, F 25]. Helium als Prozessgas wird aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit jedoch seitens der Industrie nicht akzeptiert. Mit Entwicklung des Systems Kinetiks 3000 (max. 3,0 MPa und 600°C) konnte erstmals auch Stickstoff für die Verarbeitung von MCrAlY-Legierungen eingesetzt werden [F 26]. Der Einsatz von Gasvorheizern zusätzlich zu den Heizelementen in der Pistole im System Kinetiks 4000 (30 kW Vorheizern, 17 kW Pistole) erweiterte die Möglichkeiten [F 27, F 28], jedoch bei erhöhtem Gasverbrauch von mehr als 1300 slpm [F 29].

Das Oxidationsverhalten mittels CGS hergestellter MCrAlY-Schichten wurde ebenfalls untersucht und mit dem von LPPS-, HVOF- und APS-Schichten verglichen. Dabei zeigten die CGS-Schichten durchweg die geringsten Porositäten und Oxidgehalte sowie verminderte Oxidationsraten [F 24, F 25, F 27]. Die Oxidschichten bestanden überwiegend aus α -Al₂O₃ und zeigten kaum unerwünschte, schnell wachsende Oxide wie NiO, Cr₂O₃ und Spinelle vom Typ (Ni,Co)(Al,Cr)₂O₄ [F 23]. Das Auftreten von γ -Al₂O₃ wurde als nicht nachteilig bewertet [F 30].

Mit dem am IEK-1 eingesetzten System Kinetiks 8000 (max. 4,0 MPa, 30 kW Vorheizern + 22 kW Heizer in Pistole, Stickstoffverbrauch bis 2000 slpm, vergl. Kap. 2.5) war die Verarbeitung von Inconel 718 mit Stickstoff für Reparaturen an Komponenten von Flug-Gasturbinen erfolgreich [E 64]. Die Partikelgeschwindigkeiten konnten mit der in Kap. 3.2.1 beschriebenen Messung des Zeitversatzes zwischen zwei Signalpeaks, die beim Vorbeiflug eines mittels Laser beleuchteten Partikels vor einer Zweischlitz-Blende entstehen, ermittelt werden. Die Schichten waren oxidarm und wiesen Porositäten von weniger als 2% auf. Neben dem Spritzabstand wurden die Einflüsse der Substratraugigkeit und des Spritzwinkels auf die Schichteigenschaften und die Depositionseffizienz systematisch untersucht.

Die kritischen Partikel-Geschwindigkeiten für solche Nickelbasislegierungen sind denen der MCrAlY-Legierungen für Haftvermittlerschichten sehr ähnlich. Daher waren entsprechende Versuche mit CGS naheliegend, die ebenfalls erfolgreich verliefen. Das Oxidationsverhalten solcher Schichten wird derzeit untersucht. Die Ergebnisse müssen auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten bewertet werden. Die o.g. Daten über Heizleistungen und Gasverbräuche moderner CGS-Systeme erscheinen im Vergleich z. B. zum HV-APS (elektr. Eingangsleistung 71 bis 74 kW, 20 bis 40 slpm He, 190 slpm Ar, vergl. Kap. 4.1.3) kritisch.

4.2 Yttriumoxid-teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid

Reines Zirkoniumdioxid ist nicht als keramische Komponente von Wärmedämmschichten geeignet, da beim Überschreiten von ca. 1150°C und beim Unterschreiten von ca. 950°C martensiti-

sche Phasenumwandlungen von monoklin nach tetragonal bzw. umgekehrt ablaufen, die mit einer signifikanten Änderung des spezifischen Volumens von ca. 4% verbunden sind [F 31]. Durch Zusatz von Dotierungen wie CaO, MgO oder Y_2O_3 kann die tetragonale oder auch die kubische Phase stabilisiert werden. Für den Einsatz als Wärmedämmschicht hat sich ein mit 6-8 Gew.-% Y_2O_3 teilstabilisiertes Zirconiumdioxid (YSZ) bewährt, das seit den 1980er Jahren als Standardmaterial eingesetzt wird [F 32]. Speziell beim Plasmaspritzen bildet sich infolge der hohen Abkühlgeschwindigkeiten die metastabile, sogenannte t' -Phase. YSZ besitzt einen vergleichsweise hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca. $10,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (600°C) [F 33], der dem vieler metallischer Substratwerkstoffe nahe kommt, sowie eine brauchbare Bruchzähigkeit je nach Spritzbedingungen von ca. 1 bis 3 MPa·m^½ [F 34].

Bis zu einer Temperatur von ca. 1200°C bleibt die Teilstabilisierung von YSZ hinreichend lange erhalten, jedoch werden in modernen Gasturbinen mittlerweile deutlich höhere Gaseintrittstemperaturen von 1400°C und mehr gefahren, um bessere Wirkungsgrade zu erzielen. Durch die dann stärkere Diffusion kommt es im YSZ zur Bildung von Yttrium-reichen bzw. -armen Gleichgewichtsphasen [F 35], wobei letztere wieder die nachteilige Umwandlung von monoklin zu tetragonal und umgekehrt zeigt. Außerdem besitzt die monokline Phase gegenüber der tetragonalen (und kubischen) eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit [F 36].

Der gezielten Einstellung der Mikrostrukturen kommt für Wärmedämmschichten eine große Bedeutung zu. Dies betrifft insbesondere Mikrorisse und Poren, welche die Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem Vollmaterial reduzieren, für teilstabilisiertes YSZ von ca. $2,8 Wm^{-1}K^{-1}$ (200 / 800°C) auf beispielsweise 1,0 bis 1,3 $Wm^{-1}K^{-1}$ (700 / 1200°C) für plasmagespritzte Schichten in [F 36]. Die Transmission von Wärmestrahlung durch das semitransparente YSZ kann durch das gezielte Einbringen von Streuzentren in die Mikrostruktur ebenfalls reduziert werden [E 8]. Weiterhin wird das Elastizitätsverhalten in einem weiten Bereich von der Mikrostruktur bestimmt, so kann der E-Modul von YSZ Werte von ca. 15 bis 100 GPa annehmen [F 12], wobei auch nicht-lineares Spannungs-Dehnungsverhalten beobachtet wird [F 37]. Im Betrieb können Mikrorisse und feine Poren relativ schnell versintern, wodurch sich die Spannungs-Dehnungscharakteristik maßgeblich verändert.

4.2.1 APS

Für keramische Wärmedämmschichten wird eine Porosität angestrebt, die typischerweise über ca. 17% liegt. Dies steht in einem gewissen Widerspruch zu einem hohen Auftragswirkungsgrad, der aus wirtschaftlichen Gründen gefordert wird. In [E 7] wird ein vollfaktorieller Versuchsplan mit den drei Parametern Argon-Plasmagasfluss, Strom und Spritzdistanz vorgestellt, die als signifikante Parameter identifiziert und deren Effekte auf Porosität und Auftragswirkungsgrad untersucht wurden. Gleichzeitig wurden Partikelgeschwindigkeiten und -temperaturen gemessen (vergl. Kap. 3.2). Jeder der genannten Prozessparameter zeigte einen spezifischen Effekt auf

diese Partikeleigenschaften. Während sich auf die Porosität fast ausschließlich die Partikeltemperatur auswirkte, war es beim Auftragswirkungsgrad überwiegend die Partikelgeschwindigkeit. Für den in dieser Studie verwendeten Plasmagenerator Triplex II wurden auf dieser Grundlage Prozessparameter identifiziert, die bei einer Porosität von 17,7% einen Auftragswirkungsgrad von 32,5% erwarten ließen. Bei größeren Spritzabständen oder geringeren Plasma-Leistungsdichten (geringerer Strom, höherer Argonfluss) kam es zu einem deutlichen Abfall des Auftragswirkungsgrades, was mittels Analyse des Aufschmelzgrades auf Grundlage der Daten aus der Partikeldiagnostik (vergl. Kap. 3.2.2) gut nachvollzogen werden konnte.

Das Konzept für eine selbstheilende Wärmedämmschicht sieht die Einbettung von MoSi_2 -Partikeln in der YSZ-Schicht vor, die zuvor mit Aluminium ummantelt wurden. Risse, die in der Nähe der TGO entstehen, werden, wenn sie auf ein MoSi_2 -Partikel treffen, durch die Oxidation zu SiO_2 wieder geschlossen. Zusätzlich kommt es durch die Reaktion zwischen SiO_2 und ZrO_2 zur Bildung von ZrSiO_4 , was zu einem besseren Verbund beiträgt [E 62]. Da das MoSi_2 gegenüber YSZ einen viel niedrigeren Schmelzpunkt hat und das Si zum Abdampfen neigt, wurde es weiter stromab in den kälteren Teil des Plasmastrahls injiziert. Die Fördergasströme und somit die Injektionstiefen für das MoSi_2 - und das YSZ-Pulver konnten mithilfe der Partikeldiagnostik gut aufeinander abgestimmt werden. Dies erwies sich als wichtige Voraussetzung für die Entwicklung von Spritzparametern, mit denen die gewünschten Porositäten und MoSi_2 -Gehalte erreicht werden konnten.

YSZ-Pulver für das Plasmaspritzen können je nach Herstellungsverfahren erhebliche Anteile an monokliner Phase (bis ca. 15% und mehr) enthalten. Wie oben erwähnt, werden beim Plasmaspritzen von Wärmedämmschichten oft nur geringe Aufschmelzgrade eingestellt, da poröse Mikrostrukturen erzielt werden sollen. Dies führt dazu, dass auch nicht oder nur teilweise aufgeschmolzenes Pulver in die Schichten eingebaut wird. In [E 6] wird für APS-Schichten gezeigt, dass in Abhängigkeit von den Spritzbedingungen und der erzielten Porosität monokline Anteile des Pulvers präsent sind. Neben der Röntgen-Diffraktometrie wurde hier zum Nachweis die Kathodolumineszenz eingesetzt, da ZrO_2 eine spezifische Emission im Wellenlängenbereich um 490 nm zeigt, die für die monokline Phase deutlich ausgeprägter ist als für die teilweise stabilisierte, tetragonale und die vollständig stabilisierte, kubische Modifikation. Dieser Effekt wird mit einer Selbstaktivierung infolge der asymmetrischen Koordination der Sauerstoff-Anionen um die Zirkon-Kationen in der monoklinen Struktur erklärt. Da die Kathodolumineszenz Auflösungen bis in den Skalenbereich von REM-Bildern erlaubt, konnten die lumineszierenden Bereiche den nicht oder nur teilweise aufgeschmolzenen Bereichen der Mikrostrukturen eindeutig zugeordnet werden. Die Methode ist interessant nicht nur für as-sprayed Material, sondern auch zur Untersuchung der Degradation von YSZ infolge der temperaturbedingten Destabilisierung der tetragonalen Phase im Langzeitbetrieb.

4.2.2 SPS

Mittels Suspensionsplasmaspritzen konnten hochporöse Schichten hergestellt werden, die gleichzeitig eine hohe Segmentierungsrissdichte zeigten [E 17, E 24]. Segmentierungsriss lassen sich mittels APS sonst nur in relativ dichten Strukturen erzeugen. Während die Segmentierungsriss bei 1400°C auch über längere Zeit hinweg offen blieben, versinterten die Mikrostrukturen schon während der ersten Stunden, was zu einer Vergrößerung der Porosität und einer deutlichen Erhöhung des E-Moduls führte. Somit werden die Vorteile suspensions-plasmagespritzter Schichten durch die vergleichsweise begrenzte Sinterbeständigkeit des YSZ bei erhöhten Temperaturen teilweise wieder aufgehoben.

4.2.3 PS-PVD

Wärmedämmschichten für thermisch und mechanisch besonders hoch beanspruchte Komponenten von Gasturbinen werden vielfach mittels physikalischer Gasphasenabscheidung hergestellt, wobei das Schichtmaterial mittels Elektronenstrahl verdampft wird (EB-PVD) [F 38]. Dabei entstehen kolumnare Mikrostrukturen, die den Schichten eine besondere Dehnungstoleranz verleihen. Die Wärmeleitfähigkeiten sind mit ca. $1,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ jedoch höher als für plasmagespritzte Strukturen, da die federartig strukturierten, meist texturierten Kolumnen vergleichsweise dicht sind. Auch ist der Prozess sehr aufwändig, da er im Hochvakuum abläuft. Daher wurde das PS-PVD-Verfahren (vergl. Kap. 2.4) entwickelt, um eine kostengünstigere Alternative zur EB-PVD zu bieten. Es schließt die Lücke zwischen den bekannten PVD-Prozessen einerseits und dem Plasmaspritzen andererseits.

Die Herstellung der ersten kolumnar strukturierten Wärmedämmschichten aus YSZ zeigte, dass gegenüber der APS-Route einige Veränderungen erforderlich waren [E 9], [E 18]. So mussten die Haftvermittlerschichten zunächst geglättet werden. Außerdem musste die Umströmung der Substrate durch das Plasma optimiert werden, um den Einbau nicht oder nur teilweise verdampfter Partikel in die Schicht zu minimieren. Auch die metallographische Präparation der Schichten musste angepasst werden [E 25]. Die Abscheideraten erreichten auf Stahlsubstraten $60 \mu\text{m}$ pro Minute, bei heißeren Bedingungen auf Wolframsubstraten $240 \mu\text{m}$ pro Minute. Beschichtungen außerhalb der Sichtlinie zum Plasmagenerator waren möglich, jedoch mit reduzierter Abscheiderate. Die Wärmeleitfähigkeit der PS-PVD-Schichten lag mit $0,8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ zwischen typischen Werten für EB-PVD- und APS-Schichten. In [E 42] wird die Beschichtung einer realen Turbinenschaufel mit einer homogen strukturierten Wärmedämmschicht gezeigt.

In [E 33] wird darüber hinaus über den Einfluss verschiedener Plasmagaszusammensetzungen und -leistungen auf die abgeschiedenen YSZ-Mikrostrukturen berichtet. Es wird deutlich, dass je nach Verdampfungsgrad des Pulvers sehr unterschiedliche Strukturen von dünn und dicht bis zu hochporös und kolumnar erzeugt werden können. Dabei wurde OES (vergl. Kap. 3.1.2) erstmalig eingesetzt, um Plasmen unter PS-PVD-Bedingungen zu charakterisieren. Eine systematische Un-

tersuchung und Einteilung der erzielbaren Mikrostrukturen erfolgte dann in [E 34]. In Anlehnung an die PVD-Modelle von J. A. Thornton [F 39] wurden Strukturzonen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der Abscheiderate definiert und Mechanismen wie Abschattung, Oberflächen- und Volumendiffusion als maßgeblich für die Ausbildung der verschiedenen Mikrostruktur-Typen identifiziert.

In der heißen Kernzone des Plasmastrahls herrschen reduzierende Bedingungen vor, so dass der Sauerstoffgehalt im abgeschiedenen YSZ understöchiometrisch ist, was sich im Fall von YSZ in einer ausgeprägten Dunkelfärbung zeigt. Die Zugabe von Sauerstoff in die Prozesskammer kann dies kompensieren [E 26].

Über ausführliche Untersuchungen zum Lebensdauerverhalten von YSZ-Wärmedämmschichten wird in [E 42] berichtet. Eine unmittelbar vor Beschichtungsbeginn durchgeführte Voroxidation der Haftvermittlerschicht mithilfe des Plasmastrahls bei Sauerstoffzugabe hatte zur Folge, dass die nachteilige Interdiffusion zwischen MCrAlY und YSZ unterbunden werden konnte. Die höchsten Lebensdauern der kolumnar strukturierten Schichten erreichten mehr als das Doppelte der APS-Referenzen. Dabei traten kaum Abplatzungen der Keramikschichten auf, sondern lediglich stellenweise, blasenartige Ablösungen. Der Grund liegt offenbar in der hohen Dehnungstoleranz dieser Schichten. Unter diesen Stellen fanden sich größere Mengen schnell wachsender transients Oxide der Haftvermittlerschicht als Folge des nahezu vollständigen Verbrauchs der Aluminium-reichen β -Phase.

4.3 Perowskite

Perowskite mit der chemischen Summenformel ABO_3 mit A^{2+} und B^{4+} - bzw. A^{3+} und B^{3+} -Kationen wurden seit den 1920er Jahren insbesondere am Beispiel des $CaTiO_3$ durch Goldschmidt et al. untersucht. In den 1950er Jahren wurde die hohe Permittivität des $BaTiO_3$ bekannt und für Kondensatoren genutzt. Gleichzeitig begannen die Arbeiten von Roy et al. zum Einsatz verschiedener Kationen mit veränderten Ionenradien auf den A- und/oder B-Plätzen, um so gezielte Eigenschaftsänderungen zu erhalten [F 40]. Solche auf dem $BaTiO_3$ basierenden komplexe Perowskite mit der Summenformel $Ba(B'\frac{1}{2}B''\frac{1}{2})O_3$ ($B' = Mg, Co$ oder Zn und $B'' = Nb$ oder Ta) sind beispielsweise aufgrund ihrer Eigenschaften im THz-Bereich als Dielektrika für Mikrowellen-Resonatoren bekannt [F 41].

Speziell das Barium-Magnesium-Tantalat $Ba(Mg\frac{1}{2}Ta\frac{1}{2})O_3$ (BMT) fand aufgrund seiner hohen Schmelztemperatur ($3100^\circ C$) und seinem im Vergleich zum YSZ noch etwas höherem thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($10,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ bei $30-1000^\circ C$) besondere Aufmerksamkeit auch für die Anwendung in Wärmedämmschichtsystemen [F 42, F 43]. Aufgrund ähnlicher Eigenschaften wurde das $La(Al\frac{1}{2}Mg\frac{1}{2}Ta\frac{1}{2})O_3$ (LAMT) ebenfalls als WDS-Werkstoff untersucht. Es basiert auf Lanthan-Aluminat $LaAlO_3$, welches ebenfalls für seine Eignung als Dielektrikum bekannt ist [F 44]. Die Wärmeleitfähigkeit des LAMT liegt mit $1,82 Wm^{-1}K^{-1}$ unter der des YSZ.

Problematisch für beide Materialien ist die niedrigere Bruchzähigkeit von ca. $0,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (BMT) bzw. ca. $0,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (LAMT) [F 43]. Daher werden sie meist als Doppellagenschichten in Verbindung mit Unterschichten aus YSZ verwendet. Außerdem stellen sie besondere Anforderungen an die Verarbeitung mittels Plasmaspritzen, da MgO und Al_2O_3 vergleichsweise große Dampfdrücke aufweisen, so dass es bei erhöhten Temperaturen zu inhomogener Verdampfung und Zersetzung der Perowskite kommen kann.

4.3.1 APS

In mittels APS hergestellten BMT- und LAMT-Schichten waren zersetzungsbedingte Nebenphasen wie $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ und $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ bzw. La_3TaO_7 deutlich nachweisbar [F 45]. Während der Thermozyklisierung bildeten sich im LAMT weitere Nebenphasen wie LaAlO_3 , die sich jedoch nicht so ungünstig auf die Lebensdauer auswirkten wie die Nebenphasen im BMT. Auch die Verwendung eines nicht-stöchiometrischen BMT-Pulvers mit erhöhten Mg-Gehalten brachte keine wirksame Abhilfe, sondern führte zu verstärkter Mg-Diffusion und –Abdampfung an den Partikeloberflächen. Entsprechend fanden sich Mg-reiche Verbindungen auf den Oberflächen von Partikeln, die in Wasser gespritzt worden waren [E 27]. Eine gewisse Verbesserung der Lebensdauern konnte durch die Verwendung eines gesintert-gebrochenen Pulvers erreicht werden, das gegenüber sprühgetrockneten Agglomeraten aufgrund seiner kleineren spezifischen Oberfläche offenbar eine geringere Tendenz zum Verdampfen der flüchtigeren Anteile besitzt [E 10]. Die systematische Analyse des Aufschmelzgrades mittels Partikeldiagnostik (vergl. Kap. 3.2) sowie der Splatomorphologien schließlich zeigte die Notwendigkeit, die Plasmaleistung maßgeblich zu reduzieren, was für beide Materialien zu deutlich erhöhten Lebensdauern führte [E 35].

4.3.2 SPS

Neben dem APS wurde auch das SPS eingesetzt, um LAMT-Wärmedämmschichten herzustellen [E 49]. Sie zeigten sehr gute Lebensdauern, obwohl sich während der Zyklertests Nebenphasen gebildet hatten, insbesondere La_3TaO_7 , das eine stabile Phase im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ mit einem Schmelzpunkt von $2020\pm 20^\circ\text{C}$ darstellt. Offenbar kam es nach dem Spritzen auch im Thermozyklertest zum weiteren Verlust von Mg. Trotzdem zeigten bereits die LAMT-Einzellagen ein gutes Lebensdauerverhalten, was auf die SPS-typische kolumnare, hochporöse, dehnungstolerante Mikrostruktur zurückgeführt wurde. Doppellagensysteme in Kombination mit YSZ zeigten demgegenüber noch einmal verbesserte Ergebnisse. Die besten Lebensdauern reichten bis zum völligen Aufbrauchen der Al-reichen β -Phase in der gesamten Haftvermittlerschicht und wurden für die mit abgesenkter Plasmaleistung ($50 \text{ kW} \rightarrow 35 \text{ kW}$) hergestellten Schichten erzielt.

4.4 Pyrochlore

Pyrochlore besitzen überwiegend die chemische Summenformel $A_2B_2O_7$ mit A^{3+} - und B^{4+} -Kationen. In der Pyrochlor-Elementarzelle existieren neben je 16 A- und B-Kationenplätzen zwei strukturell unterschiedliche Anionen-Plätze, üblicherweise mit O und O' bezeichnet. Davon existieren 48 O- und acht O'-Plätze, weiterhin acht Sauerstoff-Leerstellen zur Herstellung der Ladungsneutralität, was zu einer Verzerrung des Gitters führt [F 46].

Die Pyrochlorstruktur kann als eine auf einem Defekt-Fluoritgitter basierende Überstruktur beschrieben werden, die durch Ordnung der Sauerstoffleerstellen entsteht. Eine Kristallisation als Pyrochlor ist nur für bestimmte Ionenradien-Verhältnisse der beiden Kationen möglich, die z. B. für $La_2Zr_2O_7$ (LZ) und $Gd_2Zr_2O_7$ (GZ) gegeben sind. Bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten, wie sie typischerweise beim Plasmaspritzen auftreten, liegt zumindest teilweise eine Fehlordnung der Sauerstoff-Leerstellen vor, so dass die Pyrochlorstruktur zunächst nicht ausgebildet wird, sondern lediglich die Defekt-Fluoritstruktur. Die Überstruktur stellt sich dann erst bei höheren Temperaturen ein, für LZ oberhalb von ca. 1000°C [F 12]. Bei weiterer Temperaturerhöhung wandeln die meisten Pyrochlore in die Fluoritstruktur um, bevor der Schmelzpunkt erreicht wird, GZ z.B. bei ca. 1550°C [F 47]. Eine Ausnahme bildet diesbezüglich das LZ, das eine solche Umwandlung nicht zeigt. Die Pyrochlor-Fluoritumwandlung ist für Hochtemperatur-Anwendungen grundsätzlich unkritisch, da sie nicht mit einer Änderung des spezifischen Volumens einhergeht.

In Pyrochloren ist ein A-Kation mit sechs O- und zwei O'-Anionen koordiniert, ein B-Kation mit sechs O-Kationen. Vernachlässigt man die relativ geringe A-O-Wechselwirkung, kann das gesamte Gitter als zwei sich durchdringende B_2O_6 - und A_2O' -Gitter aufgefasst werden. Auf ersteres entfällt ca. 72% der gesamten Bindungsenergie der Zelle, auf das zweite Gitter nur ca. 25% [F 48]. Dies deutet auf eine unterschiedliche Volatilität der Bestandteile hin, was sich auf die Stöchiometrie von plasmagespritzten Schichten auswirken kann, wie in den folgenden Unterkapiteln gezeigt wird.

LZ und GZ besitzen einige vorteilhafte Eigenschaften für die Anwendung in Wärmedämmschichtsystemen. Sie sind chemisch stabil und zeigen niedrige Wärmeleitfähigkeiten sowie vergleichsweise hohe thermische Ausdehnungskoeffizienten ($1,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (1000°C) und $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($30\text{-}1000^\circ\text{C}$) für LZ [F 49] bzw. $1,16 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (1200°C) und $10,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (1000°C) für GZ [F 50]). Da die Bruchzähigkeiten von LZ und GZ mit $1,1 \pm 0,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{3/2}$ [F 49] bzw. $1,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{3/2}$ [F 51] relativ gering sind, werden sie in Wärmedämmschichtsystemen in Kombination mit einer YSZ-Unterschicht eingesetzt.

4.4.1 APS

Die Verarbeitung von LZ mittels Plasmaspritzten stellt eine Herausforderung dar, da La_2O_3 einen um mehr als eine Größenordnung höheren Dampfdruck besitzt als ZrO_2 , was zu inhomogener

Verdampfung und Zersetzung des LZ führen kann. In [F 52] wurde dieses Problem bereits früher untersucht und stand nach der Einführung neuer, leistungsstarker Plasmageneratoren vor einigen Jahren erneut auf der Agenda. Die Untersuchungen in [E 28, E 46] zeigen, dass in Abhängigkeit von der Plasmaleistung signifikante Anteile des Lanthans während des Plasmaspritzens durch Verdampfung verloren gehen und sich als Folge Bereiche mit Zirconiumdioxid bilden können. Dieses ist nicht stabilisiert und folglich der unerwünschten Umwandlung monoklin \leftrightarrow tetragonal mit dem damit verbundenen Sprung des spezifischen Volumens unterworfen (vergl. Kap. 4.2). Als guter Indikator für die Stöchiometrie der gespritzten Schichten erwies sich bei diesen Arbeiten der mittels XRD und Rietveld-Analyse bestimmte Gitterparameter. Mit zunehmendem Lanthanverlust nimmt er aufgrund des gegenüber La^{3+} etwa 20% kleineren Ionenradius von Zr^{4+} stetig ab und strebt dem Wert eines metastabilen, kubischen Zirconiumdioxids zu.

Der Aufschmelzgrad der Pulverpartikel wurde mittels Partikeldiagnostik (vergl. Kap. 3.2) untersucht. Auf dieser Grundlage konnten für LZ Plasmaparameter gefunden werden, bei denen sich die inhomogene Verdampfung in Grenzen hielt. Dennoch waren die Schichten je nach verwendetem Pulver noch zu dicht. Während der weiteren Arbeit stellte sich heraus, dass diesbezüglich ein erhebliches Optimierungspotential im Pulver liegt [E 55]. Befriedigende Lebensdauerergebnisse wurden für das LZ schließlich mit sprühgetrockneten Pulvern erreicht, die aus relativ großen Partikeln mit einer sehr feinen Primärpartikelstruktur bestanden. Die daraus resultierenden Mikrostrukturen zeigten neben Mikrorissen in bzw. zwischen den Lamellen einen maßgeblichen Anteil an feiner, globularer Porosität und besaßen somit offenbar eine für Wärmedämmschichten hinreichende Dehnungstoleranz.

In [E 28] wird ebenfalls gezeigt, dass GZ von solch inhomogener Verdampfung weniger stark betroffen ist, da der Dampfdruck des Gd_2O_3 näher an dem des ZrO_2 liegt. Der geringe Verlust an Gadolinium wirkte sich offenbar nicht negativ auf die Ergebnisse der Thermozyklertests aus [E 38]. Jedoch ist auch für GZ die Einstellung einer ausreichend dehnungstoleranten Schicht mit Mikrorissen und ausreichender globularer Porosität entscheidend für hohe Lebensdauern [E 43]. Bei der Entwicklung entsprechender Prozessparameter erwies sich die Partikeldiagnostik erneut als hilfreich.

4.4.2 SPS

Mittels SPS konnten ebenfalls nahezu stöchiometrische LZ-Schichten erreicht werden, indem die Plasmaleistung deutlich reduziert wurde [E 46]. Sie zeigten die SPS-typischen, dehnungstoleranten kolumnaren Mikrostrukturen mit zahlreichen nicht- oder nur teilweise aufgeschmolzenen Partikeln in den Zwischenräumen. Die XRD-Analysen ergaben, dass mit zunehmender Plasmaleistung der Anteil an Fehlordnung im Anionengitter deutlich zunimmt [E 54], während das Kationengitter bei allen untersuchten Plasmaleistungen kaum Anzeichen von Fehlordnung zeigte.

Ersteres ist offensichtlich durch den zunehmenden Aufschmelzgrad des Pulvers sowie die infolge der hohen Abkühlgeschwindigkeiten vermehrt gebildete Defekt-Fluoritphase zu erklären.

Eine quantitative Analyse der Konzentrationen von verdampften Gd und Zr im Plasma beim SPS von GZ mittels OES (vergl. Kap. 3.1.2) ergab keine signifikanten Anzeichen für eine inhomogene Verdampfung [E 47]. Dies bestätigt den schon beim APS erhaltenen Befund, dass GZ diesbezüglich keine so ausgeprägte Tendenz wie LZ besitzt. Die Gd-Verluste waren insgesamt geringer als beim APS. Ein Grund dafür dürfte der kurze Spritzabstand beim SPS sein, so dass weniger Zeit für die Verdampfung zur Verfügung steht. Die Gd-Gehalte zeigten praktisch keine Abhängigkeit von der Plasmaleistung. Unerwünschte Sekundärphasen wie nicht stabilisiertes ZrO_2 wurden in den Schichten nicht nachgewiesen. Die geringen Gd-Verluste können offenbar durch die Besetzung von Gd^{3+} -Plätzen durch Zr^{4+} -Ionen kompensiert werden, ohne die Stabilität des Gitters zu beeinträchtigen.

4.4.3 PS-PVD

Beim PS-PVD werden maßgebliche Anteile des Materials verdampft (vergl. Kap. 2.4). Dies führt im Vergleich zu den atmosphärischen Plasmaspritzprozessen zu veränderten Abscheidemechanismen. Offenbar werden hier solche Spezies, die in höherem Maße verdampfen, auch bevorzugt abgeschieden. Jedenfalls weisen LZ- und GZ-Schichten einen jeweils höheren Anteil der Seltenerd-Komponenten auf [E 46].

Die chemische Analyse der as-sprayed LZ-Schichten ergab ein atomares La/Zr-Verhältnis >2 , was durch den stark vergrößerten Gitterparameter bestätigt wurde. Ferner fand sich freies La_2O_3 , dessen Anteil nach einer Wärmebehandlung noch stark anstieg. Der deutliche La-Überschuss wurde durch EDS-Analysen innerhalb der federartigen, kolumnaren Strukturen bestätigt. Daneben lagen auch kleinere, aus flüssigen Partikeln abgeschiedene Bereiche vor, die nahezu stöchiometrische La/Zr-Verhältnisse aufwiesen. Der Phasenbestand war im Wesentlichen Defekt-Fluorit. Neben der schnellen Abkühlung könnte dies auch durch die veränderte Zusammensetzung verursacht worden sein, wenn Zr^{4+} -Ionen im Gitter durch größere Gd^{3+} -Ionen ersetzt werden und hierdurch die mittlere Differenz der Ionenradien auf A- und B-Gitterplätzen kleiner wird.

Die mit PS-PVD hergestellten GZ-Schichten zeigten ebenfalls fast ausschließlich Defekt-Fluoritphase. Die chemische Analyse ergab einen Gd-Überschuss, der jedoch geringer war als der La-Überschuss beim LZ. Der Gitterparameter war ebenfalls vergrößert. Da der Unterschied in den Ionenradien zwischen Gd^{3+} und Zr^{4+} kleiner ist als zwischen La^{3+} und Zr^{4+} , wirkt sich der Gd-Überschuss offenbar weniger stark aus. Gd_2O_3 wurde nicht gefunden.

Insgesamt bestätigte sich der für LZ und GZ bei den atmosphärischen Verfahren APS und SPS gefundene Trend zu inhomogener Verdampfung, wobei jedoch die Auswirkungen auf die Zusammensetzung der Schichten beim PS-PVD gerade umgekehrt sind.

4.5 Magnesium-Aluminium-Spinell

Magnesium-Aluminium-Spinell MgAl_2O_4 eignet sich aufgrund seiner Stabilität bei hohen Temperaturen grundsätzlich ebenfalls als Werkstoff für Wärmedämmschichtsysteme, wenn auch der Schmelzpunkt mit 2135°C [F 53] unter dem von YSZ liegt. Da der thermische Ausdehnungskoeffizient von ca. $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (200-1000°C) [F 54] vergleichsweise niedrig ist, empfiehlt sich die Anwendung in Kombination mit YSZ als Unterschicht, wenn das Substrat metallisch ist.

Solche MgAl_2O_4 -YSZ Doppellagen wurden als sog. Einlaufschichten für Gasturbinen entwickelt. Es handelt sich dabei um Beschichtungen für die Auskleidungssegmente von Gasturbinen, in die sich die rotierenden Schaufelspitzen im Betrieb eingraben und so einen minimalen Dichtspalt erzeugen. Damit sind niedrige Verluste garantiert. Während sie zunächst nur in den kälteren Hochdruckbereichen von Gasturbinen eingesetzt wurden, kommen sie nun auch in Bereichen mit höheren Temperaturen zum Einsatz, wobei dort auch die Funktion einer Wärmedämmschicht übernommen werden muss. Die im Vergleich zu YSZ höhere Wärmeleitfähigkeit von ca. $2,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [F 55] (teils werden noch höhere Werte genannt, z. B. $5,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei 1000 K [F 56]) macht MgAl_2O_4 vorteilhaft für die Verwendung als Einlaufschichten. Diese sind deutlich dicker als es Wärmedämmschichten üblicherweise sind, so dass sehr hohe oberflächennahe Temperaturen entstehen könnten, dem durch die höhere Wärmeleitfähigkeit entgegen gewirkt wird.

4.5.1 APS

Die Ausfallmechanismen von MgAl_2O_4 als Wärmedämmschicht in APS-Doppellagensystemen mit YSZ wurde in [F 55] untersucht. Dabei wurde eine spannungsbedingte, oberflächennahe Verdichtung der Mikrostruktur infolge des unterschiedlichen Wärmeausdehnungsverhaltens der am Schichtsystem beteiligten Werkstoffe beobachtet.

In [E 16] wurden mithilfe der statistischen Versuchsplanung sowie der Partikeldiagnostik (vergl. Kap. 3.2) APS-Parameter entwickelt, um die Härte und Porosität von MgAl_2O_4 -Einlaufschichten gezielt einstellen zu können. Beide Schichteigenschaften korrelieren miteinander und hängen von den Partikelgeschwindigkeiten und -temperaturen ab, die wiederum hauptsächlich vom Plasmagasfluss und der Plasmaleistung beeinflusst werden. In Erosionstests sowie in Einlauf-tests auf einem speziell dafür konzipierten Prüfstand wurden die besten Ergebnisse für Schichten mit der geringsten untersuchten Härte erreicht.

4.5.2 SPS

In [E 48] wurde erstmals das SPS-Verfahren für Wärmedämmschichten aus MgAl_2O_4 angewendet. Die Mikrostrukturen waren typischerweise kolumnar. Phasenanalysen an den as-sprayed Schichten deuteten auf einen Verlust von Mg während des Spritzens hin. Während der Thermozyklisierung bildeten sich Al_2O_3 -Ausscheidungen. Die besten Lebensdauern von SPS-Doppellagen mit YSZ übertrafen die von APS-Referenzproben deutlich.

5 Gastrennmembranen

Die Entwicklung keramischer Gastrennmembranen wurde mit Blick auf Anwendungen in fortschrittlichen, fossil befeuerten Kraftwerken initiiert. Zwischenzeitlich liegt der Fokus auch auf anderen energieintensiven Prozessen wie z.B. in der Stahl-, Glas- oder Zementindustrie sowie auf chemischen und petrochemischen Prozessen. Bei den keramischen Membrantypen wird grundsätzlich unterschieden zwischen dichten Ionen- oder Mischleitenden sowie mikroporösen, kristallinen oder amorphen Membranen.

Die Eignung Mischleitender, d. h. Ionen- und elektronisch leitender Perowskite zur Sauerstoffabtrennung wurde zuerst durch Teraoka et al. [F 57] anhand von $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ beschrieben. Dabei wurde gezeigt, dass die Sauerstoffleitfähigkeit mit zunehmenden Sr- und Co-Gehalten steigt, die Stabilität nimmt jedoch ab. Durch die teilweise Substituierung von Co durch Fe kann die perowskitische Struktur stabilisiert werden, weiterhin durch die Substitution von Sr durch Ba [F 58].

Unter den Herstellungsverfahren stellt das Plasmaspritzen ebenso wie für die Funktionsschichten für Brennstoffzellen (vergl. Kap. 6) eine interessante Alternative zu Nasschemischen Verfahren dar, da es einerseits vergleichsweise produktiv ist und andererseits eine nachfolgende Sinterbehandlung entfällt, was vorteilhaft für metallgestützte Membrankonzepte ist. Im Folgenden werden Arbeiten zum Plasmaspritzen perowskitischer, Mischleitender Membranen für die Separation von Sauerstoff vorgestellt.

5.1 BSCF

Barium-Strontium-Cobalt-Eisenoxid $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) ist ein Mischleitender Perowskit mit sehr hoher Sauerstoff-Permeabilität [F 59]. Wie schon im Zusammenhang mit Perowskiten für Wärmedämmschichten (vergl. Kap. 4.3) erwähnt, besteht das Problem der Zersetzung beim Plasmaspritzen infolge der stark unterschiedlichen Volatilität der einzelnen Bestandteile. Die Folge sind stöchiometrische Abweichungen und die Bildung unerwünschter Sekundärphasen in den abgeschiedenen Schichten, was Beeinträchtigungen der Leitfähigkeiten und elektrochemischen Eigenschaften zur Folge hat.

In [E 12] wird über die Herstellung von dünnen, dichten BSCF-Schichten mittels LPPS-TF (vergl. Kap. 2.4) berichtet. Um reduzierende Bedingungen zu vermeiden, wurde kein Wasserstoff als sekundäres Plasmagas verwendet, vielmehr wurden verschiedene Stickstoff- und Heliumanteile untersucht. Um einerseits möglichst dichte Schichten zu erhalten, musste der verwendete F4-Plasmagenerator fast an seiner oberen Leistungsgrenze betrieben werden. Andererseits zeigten sich hier erste Anzeichen der Bildung von Sekundärphasen, vermutlich BaO oder BaFe_2O_4 . Offenbar ist das Fenster mit geeigneten Parametern sehr schmal. Eine Optimierungsmöglichkeit wird in der Pulverkonditionierung gesehen.

5.2 LSCF

Lanthan-Strontium-Cobalt-Eisenoxid $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) ist ein mischleitender Perowskit, der für Sauerstofftrennmembranen [F 60], aber auch als Kathodenmaterial in Festoxid-Brennstoffzellen, eingesetzt wird [F 61]. Ebenso wie für die in Kap. 4.3 genannten Perowskite als auch für das BSCF (vergl. vorhergehendes Kap. 5.1) besteht das Problem der inhomogenen Verdampfung und Zersetzung bei der Verarbeitung mittels Plasmaspritzen.

Nahezu einphasige LSCF-Schichten konnten mittels APS (vergl. Kap. 2.2) nur mit moderaten Plasmaleistungen, kurzen Verweilzeiten der Partikel im Plasma und stark agglomerierten Pulvern erzielt werden [F 62]. Die in [E 46] beschriebenen Versuche mit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ bestätigten zwar, dass nahezu einphasige Schichten mit APS herstellbar sind, jedoch waren die Mikrostrukturen aufgrund der zahlreichen Risse und Poren für gasdichte Membranen nicht geeignet. Daher wurden alternative Prozesse wie das SPS (vergl. Kap. 2.3) und das LPPS-TF (vergl. Kap. 2.4) untersucht.

Das SPS erwies sich als nicht geeignet. Es fand eine starke Zersetzung des LSCF statt. Mittels O-ES-basierter quantitativer Analyse (vergl. Kap. 3.1.2) der einzelnen Komponenten des LSCF konnte die inhomogene Verdampfung im Plasmastrahl nachgewiesen werden [E 47]. Eisen und Cobalt sind sich deutlich volatil als Strontium und Lanthan. Die Schichten zeigten je nach Plasmaleistung bis zu einem Drittel unerwünschte Sekundärphasen wie SrLaFeO_4 und La_2O_3 , außerdem wurde $\text{La}(\text{OH})_3$ identifiziert, welches aus der Reaktion mit Verbrennungsprodukten der alkoholischen Suspension entstanden sein kann.

Dagegen waren die Versuche mit LPPS-TF erfolgreich. Die ersten Arbeiten [E 30] zeigten, dass die Mikrostrukturen stark von der Plasmaleistung und der Substrattemperatur abhängig sind und dass die Zugabe von Sauerstoff in die Prozesskammer dazu führt, dass deutlich weniger Sekundärphasen gebildet werden. Lediglich geringe Anteile von $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ und CoO konnten in den gespritzten Schichten gefunden werden. Dabei handelt es sich um Oxide der LSCF-Bestandteile mit den höchsten Dampfdrücken. Diese verdampften Spezies werden beim LPPS-TF-Prozess offenbar verstärkt in die Schichten eingebaut [E 46]. Spätere Arbeiten [E 52] ergaben weiterhin, dass die Sauerstoffzugabe auch dazu führt, dass nach dem Spritzen höhere Anteile an rombohedralem anstatt des metastabilen kubischen Perowskiten vorliegen. Zudem wurde bei nachfolgenden Wärmebehandlungen die vermehrte Bildung unerwünschter, nicht-perowskitischer Sekundärphasen wie LaSrFeO_4 und $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ beobachtet, wenn der Sauerstoffverlust infolge der reduzierenden Bedingungen beim LPPS-TF nicht durch die Sauerstoffzugabe kompensiert wurde.

Ein weiterer Entwicklungsschritt bestand in der Abscheidung dünner, gasdichter LSCF-Membranen direkt auf NiCoCrAlY -Substrate mit einer großen Porosität von ca. 40% [E 39]. Die hohen Partikel- und Substrattemperaturen beim LPPS-TF führen dazu, dass sich die Spritzer

nach der Abscheidung stark ausbreiten, so dass ein dichtes Gefüge aus sehr dünnen Lamellen entsteht und die Kavitäten des porösen Substrats schnell gefüllt werden [E 45]. Vereinzelt Risse in den Schichten konnten auf Spannungen infolge der Umwandlung einer Co- und Y-reichen σ -Phase im Substrat zurückgeführt werden, die mit einer Volumenänderung verbunden ist [E 51]. Diese konnte durch eine Wärmebehandlung der Substrate vorweggenommen werden, was schließlich die Herstellung gasdichter Membranen mit Dicken von nur ca. 30 μm ermöglichte. Die daran gemessenen Sauerstoff-Permeationsraten erreichten bzw. übertrafen die besten Werte, die für nasschemisch hergestellte LSCF-Membranen mit ähnlichen Dicken in der Literatur berichtet werden.

6 Funktionsschichten für Festoxid-Brennstoffzellen

Brennstoffzellen sind elektrochemische Wandler, in denen die chemische Reaktionsenergie eines Brennstoffes und eines Oxidationsmittels in elektrische Energie umgesetzt wird. Infolge der direkten Umwandlung können hohe elektrische Systemwirkungsgrade bis zu 60% erzielt werden. Speziell die Entwicklung von Festoxid-Brennstoffzellen (solid oxide fuel cell, SOFC) stellt einen langjährigen Arbeitsschwerpunkt am IEK-1 dar. Der in Jülich entwickelte Designtyp der planaren, anodengestützten SOFC hat den Vorteil geringer Widerstände und vergleichsweise einfacher Fertigungstechnologie. Für die Herstellung der meisten Funktions- sowie Kontakt- und Schutzschichten in einer SOFC haben sich nasschemische, pulverbasierte Verfahren (z. B. Pressen, Foliengießen, Siebdrucken, Pulverspritzen) bewährt [F 63]. Zur Realisierung spezieller Eigenschaften kommen außerdem PVD-Dünnschichtverfahren oder Sol-Gel-Techniken zur Anwendung (z. B. Schleuder-, Tauchbeschichten, Tintenstrahldrucken).

Für einige SOFC-Schichten können jedoch auch thermische Spritzprozesse erfolgreich eingesetzt werden [F 64, F 65, F 66]. Die damit hergestellten Schichten benötigen keine nachfolgende Sinterbehandlung, was für metallgestützte Zellkonzepte von Vorteil ist [F 67]. Im Folgenden werden Arbeiten zur Herstellung von Elektrolytschichten aus YSZ, von elektrisch isolierenden Schichten aus Magnesium-Aluminium-Spinell sowie von Chromverdampfungs-Schutzschichten aus Mangan-Cobalt-Eisenoxid vorgestellt.

6.1 Elektrolytschichten

Die Herausforderung bei der Herstellung von Elektrolytschichten durch Plasmaspritzen besteht darin, möglichst dünne Schichten zu realisieren, die gleichzeitig gasdicht sind. In [E 58] wird beschrieben, wie hierfür das LPPS-TF-Verfahren (vergl. Kap. 2.4) erfolgreich eingesetzt wurde. Als Basis diente ein 1,2-1,5 mm dickes, foliengegossenes ITM-Substrat (Plansee SE, Reutte) mit 40% Porosität. ITM (intermediate temperature metal) ist eine eisenbasierte Legierung mit 26% Chromanteil und kleinsten Mengen an Mo, Ti und Y_2O_3 , die typischerweise als dicht gesinterter Interkonnektor und als poröser Träger der elektrochemisch aktiven Zelle in mobilen SOFCs zum Einsatz kommt. Hierauf wurde eine poröse YSZ/NiO-Anodenfunktionsschicht mittels APS abgeschieden, die bei 900°C in einer Ar/H₂-Atmosphäre reduziert wurde. Das Resultat der folgenden systematischen LPPS-TF-Prozessoptimierung (zunächst Robotergeschwindigkeit und Spritzdistanz, dann Plasmagas-Zusammensetzung, Pulverförderrate und Trägergasfluss) war eine 26 µm dicke, gasdichte Elektrolytschicht aus vollstabilisiertem YSZ bei minimaler Deformation des metallischen Substrats. Dieser Schichtverbund wurde mit einer siebgedruckten $La_{0,58}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ}$ -Kathodenschicht versehen, die nicht gesintert wurde.

Zelltests bei 817°C ergaben eine akzeptable Leerlaufspannung von 1,03 V sowie sehr gute Strom- und Leistungsdichten von 1,19 A·cm⁻² bzw. 0,89 W·cm⁻² bei einer Zellspannung von

0,75 V. Diese Leistungsdaten übertreffen die bislang bekannten Literaturodaten für SOFCs mit plasmagespritzten Funktionsschichten, was auf die Dichtigkeit der Elektrolytschicht und den guten Verbund zwischen Substrat, Anodenfunktions- und Elektrolytschicht zurückgeführt wurde. Dabei besteht noch weiteres Optimierungspotenzial in der Verbesserung des Kontakts zur Kathode sowie im Einbringen einer Chromverdampfungs-Schutzschicht (vergl. Kap. 6.3).

6.2 Elektrisch isolierende Schichten

Elektrisch isolierende Schichten werden auf den Interkonnektoren metallgestützter SOFCs benötigt, um ein Kurzschließen der gestapelten Einzelzellen zu vermeiden. Daher wird ein ausreichend hoher elektrischer Widerstand bei typischen SOFC-Betriebstemperaturen von ca. 800°C benötigt. Gleichzeitig müssen die Schichten gasdicht sein und eine gute Benetzbarkeit und Haftung für Lote gewährleisten, da die Zellen mittels Lötungen gefügt werden.

Über die Herstellung solcher elektrisch isolierenden Schichten mittels LPPS-TF (vergl. Kap. 2.4) wird in [E 12] berichtet. Die 160 x 135 mm² großen Interkonnektoren waren aus 0,5 mm dünnen Blechen aus dem korrosionsbeständigen, ferritischen Stahl Crofer 22 APU (X1CrTiLa22, WSt.-Nr. 1.4760, ThyssenKrupp VDM unter Lizenz FZJ) gefertigt und sollten im beschichteten Zustand möglichst geringe Deformationen und Verwerfungen aufweisen. Da das verwendete Ag4CuO-Lot elektrisch leitend ist, war ein Eindringen in die Isolationschicht zu begrenzen. Die Optimierung der Prozessparameter ergab, dass der verwendete F4-Plasmagenerator mit 53,5 kW mit einem Ar/H₂/He-Plasmagasmischung an der oberen Leistungsgrenze gefahren werden musste. Die Mikrostruktur zeigte ein dichtes, lamellares Gefüge mit geringer geschlossener Porosität. Die Ebenheit der beschichteten Interkonnektoren war < 0,55 mm. An den ca. 40 µm dicken, phasenreinen Schichten wurde ein ausreichend hoher elektrischer Widerstand von 2±0,4 MΩ bei 5 V und Raumtemperatur gemessen. Die Leckrate einer gefügten Zelle war mit < 5·10⁻³ slpm (Luft) anforderungsgerecht, andere Zellen wiesen zu hohe Werte auf. Als Grund wurde die stellenweise nicht ausreichende Benetzung durch das Lot identifiziert. Daher sollte der Lotwerkstoff angepasst werden.

6.3 Chromverdampfungs-Schutzschichten

Die für SOFCs verwendeten Chromoxid-bildenden, ferritischen Stähle haben den Nachteil, dass sich bei den typischen Betriebstemperaturen von 600-900°C in feuchter Atmosphäre flüchtige Chromverbindungen bilden, die in die porösen Kathodenschichten eindringen und dort die Bildung von Phasen verursachen können, welche die elektrochemischen Eigenschaften stark beeinträchtigen und die Porosität reduzieren [F 68]. Dies soll durch Chromverdampfungs-Schutzschichten verhindert werden. Als Material dafür hat sich eisendotiertes Mangan-Cobaltoxid MnCo_{1,9}Fe_{0,1}O₄ (MCF) bewährt, das mittels APS (vergl. Kap. 2.2) aufgebracht wird.

Bei der systematischen Parameterentwicklung mit dem Ziel möglichst hoher Depositionsraten und Auftragswirkungsgrade ergab sich ein starker Einfluss der Partikelgrößenverteilung und -morphologie der verwendeten Pulver. Die Optimierung des Fördergasflusses wurde mithilfe der Partikeldiagnostik (vergl. Kap. 3.2) durchgeführt. Dazu wurden in Spritzabstand vertikale Scans durch den Partikelstrahl ausgeführt und punktweise der Partikelfluss, die Partikeldurchmesser und -temperaturen ausgewertet. Hieraus wurden mittlere Partikeltemperaturen bestimmt, die mit dem Partikelvolumen gewichtet sind. Weiterhin wurde das System SprayCam™ (vergl. Kap. 3.2.4) zur Untersuchung der Pulverinjektion in das Plasma erstmalig am IEK-1 eingesetzt. Auf dieser Grundlage konnten zunächst die Pulverinjektion und im zweiten Schritt Förderraten und Robotergeschwindigkeiten optimiert werden. Bei den angestrebten hohen Förderraten ergab sich ein deutlicher Beladungseffekt auf die Partikeltemperaturen.

Die mittels XRD identifizierbaren kristallinen Hauptphasen in den as-sprayed Schichten waren CoO und $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$. Nach einer Wärmebehandlung (1 Std. bei 800°C an Luft) lagen überwiegend Spinelle ($\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, MnCo_2O_4) vor. Mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlung stellten sich Druckspannungen in der Schicht ein, die zu einer anwachsenden Krümmung des Schicht-Substratverbundes und Verdichtung der Mikrostruktur führten. Dies war so nicht erwartet worden, da das Substratmaterial Crofer 22 APU (X1CrTiLa22, WSt.-Nr. 1.4760, ThyssenKrupp VDM unter Lizenz FZJ) bei erhöhter Temperatur schnell relaxiert und die Kristallisation des Schichtmaterials eher zu Zugspannungen führen sollte. Als wesentlicher Grund wurde eine Zunahme des Volumens durch die Sauerstoffaufnahme infolge der Spinell-Bildung gefunden [F 69]. Dies kann zur Rissbildung und Degradation der MCF-Schicht im Langzeitbetrieb führen.

7 Photokatalytisch wirksame Schichten

In photokatalytisch wirksamen Materialien wird Licht absorbiert. Durch diese Energieaufnahme gehen Elektronen in höhere Niveaus über, bei einem Halbleiter wie Titandioxid TiO_2 von Valenzband in das Leitungsband. Die hieraus resultierenden Elektron-Loch-Paare lösen an der Oberfläche eine Reduktion bzw. eine Oxidation aus. So kann aus einem Hydroxid-Ion OH^- und einem Loch ein sehr reaktives Radikal $\bullet\text{OH}$ gebildet werden, das für Folgereaktionen, z.B. zur Zersetzung organischer Schadstoffe in Luft oder Abwasser oder zur Sterilisation, genutzt werden kann [F 70]. Von den beiden wichtigsten Phasen des TiO_2 wird trotz der etwas größeren Bandlücke das Anatas (~ 3.2 eV) gegenüber dem Rutil (~ 3.0 eV) vielfach als die photokatalytisch aktivere angesehen [F 71]. Die Abscheidung von Anatas mittels Plasmaspritzen ist jedoch schwierig, da Rutil die thermodynamisch stabilere Phase ist. Nur bei sehr kleinen Partikeln wird die Bildung von Anatas infolge der geringeren flächenspezifischen Oberflächenenergie bevorzugt [F 72]. Weiterhin erfolgt beim Erstarren aus unterkühlten Schmelzen aufgrund der geringeren Grenzflächenenergie in einem bestimmten Temperaturfenster ebenfalls die Bildung von Anatas statt Rutil [F 73]. Daher erschien das SPS (vergl. Kap. 2.3) als Herstellungsverfahren für Schichten mit hohem Anatas-Gehalt grundsätzlich interessant.

In der Literatur wird über verschiedene Möglichkeiten berichtet, die photokatalytische Aktivität von TiO_2 zu verbessern. So kann durch das Einbringen von Zwischenzuständen in der Bandlücke ein größerer spektraler Bereich des Sonnenlichts für die Photokatalyse genutzt werden. Eine Möglichkeit dazu besteht in der Dotierung des TiO_2 mit Stickstoff. In [E 32] wurden verschiedene Versuche unternommen, eine solche Dotierung während des Plasmaspritzens zu realisieren. Am wirksamsten erwies sich das SPS mit feinen TiN-Zusätzen in der Suspension. Eine gute Verteilung des Stickstoffs wurde bei relativ heißen Spritzparametern erreicht, was sich jedoch nachteilig auf den Anatas-Bestand auswirkte. Erste Messungen der Absorptionsspektren an diesen Schichten mittels photothermischer Ablenspektroskopie zeigten dennoch einen positiven Effekt der Dotierung.

TiO_2 wird auch für die Photovoltaik als nano-kristalline, poröse Trägerschicht für den Farbstoff in sog. Grätzel-Zellen eingesetzt. Für dessen Herstellung erschien das SPS gegenüber den weit verbreiteten nasschemischen Verfahren als günstige Alternative, weil eine nachfolgende Wärmebehandlung nicht erforderlich ist. Tatsächlich gelang die Abscheidung von feinstrukturierten TiO_2 -Schichten mit Korngrößen um 40 nm und einem hohen Anatas-Anteil ($\sim 90\%$) [F 74]. Zelltests zeigten jedoch noch Optimierungsbedarf hinsichtlich des Zellaufbaus.

8 Verschleißschutzschichten

Das weite Feld der verschiedenen Verschleißsysteme und –mechanismen und entsprechender Schutzschichten wird am IEK-1 nur exemplarisch bearbeitet. Im Folgenden werden Arbeiten an thermisch gespritzten Schichten vorgestellt, die verbesserte Resistenzen gegen abrasiven sowie kavitativen Verschleiß aufweisen.

8.1 Schichten für abrasive Beanspruchung

Kaltarbeitsstähle erhalten eine besondere Resistenz gegen abrasiven Verschleiß durch darin enthaltene gröbere eutektische Primärkarbide sowie feinere, nicht aufgelöste Sekundärkarbide. Als Legierungselement wird insbesondere Chrom eingesetzt, das Cr_7C_3 bildet und außerdem die Härtebarkeit des Stahls verbessert. Bei hochlegierten, ledeburitischen Kaltarbeitsstählen erreicht der Chromgehalt bis zu 12%, in pulvermetallurgisch hergestellten Stählen sind noch höhere Werte möglich [F 75].

Das thermische Spritzen kann auch als Herstellungsverfahren verstanden werden, das auf Pulvermetallurgie basiert. In [E 13] wird über die Verarbeitung von gasverdünsten Pulvern aus dem hypoeutektischen, ledeburitischen Kaltarbeitsstahl X220CrVMo13-4 (W.st.-Nr. 1.2380) mittels HVOF (vergl. Kap. 2.1) berichtet. Die Aufgabenstellung bestand in der Herstellung von dichten Beschichtungen mit geringem Oxidgehalt. Unterstützt durch Partikeldiagnostik (vergl. Kap. 3.2) wurde das Sauerstoff/Brenngasverhältnis als wichtigster Parameter zur Herstellung dichter und oxidarmer Schichten identifiziert. Eine schmale Partikelgrößenverteilung im mittleren Bereich erwies sich außerdem als vorteilhaft. Je nach Substratwerkstoff traten jedoch infolge der schnellen Abkühlung Abplatzungen aufgrund der Bildung spröden Martensits auf. Abhilfe konnte die Verwendung einer MCrAlY-Haftvermittlerschicht (vergl. Kap. 4.1) schaffen.

In [E 14] liegt der Fokus auf besonders dicken HVOF-Schichten im mm-Bereich aus einem korrosionsbeständigen Formenstahl X190CrVMo20-4 (Böhler M390, ohne W.st.-Nr.) ebenfalls aus der Familie der ledeburitischen Kaltarbeitsstähle. Die statistische Auswertung eines vollfaktoriellen Versuchsplans ergab wiederum, dass das Sauerstoff-Brenngasverhältnis vor dem Spritzabstand der wichtigste Prozessparameter zur Realisierung dichter und oxidarmer Schichten ist.

Eine weitere Steigerung der Verschleißbeständigkeit kann durch das Einbringen zusätzlicher Hartphasen erreicht werden. So wurde ein Metall-Matrix-Komposit aus dem zuvor schon verwendeten ledeburitischen Kaltarbeitsstahl X220CrVMo13-4 (W.st.-Nr. 1.2380) und NbC-Partikeln mit einer mittleren Größe von ca. 2 μm mittels HVOF hergestellt [E 15]. Bis zu 30 Vol.-% dieser Hartphase konnten in die Schichten eingebaut werden, wobei die Behandlungszeit der Pulver im Taumelmischer einen maßgeblichen Einfluss auf die Morphologie des Pulvers sowie auf die resultierenden Mikrostrukturen hatte. Durch ein nachfolgendes heißisostatisches Pres-

sen konnte die Mikrostruktur verdichtet werden, es wurden jedoch auch unerwünschte Phasen gebildet.

8.2 Schichten für kavitative Beanspruchung

Kavitation in Fluiden tritt auf, wenn aufgrund örtlich hoher Strömungsgeschwindigkeiten der Dampfdruck unterschritten wird und sich Dampfblasen bilden. Wenn diese mit der Strömung in Gebiete mit höherem statischem Druck transportiert werden, kollabieren sie und bilden Mikrojets, die mit starken Druck- und Temperaturspitzen verbunden sind. Hieraus können für die Bauteile in der Umgebung hohe zyklische, oberflächennahe Beanspruchungen resultieren, die zur Ermüdung und zu Materialverlust führen.

Nickel-Titan-Legierungen (NiTi), die als Formgedächtnislegierungen bekannt sind, haben das Potenzial einer hohen Beständigkeit gegen Kavitation. Außerdem ist NiTi korrosionsbeständig. Die NiTi-Phase ist im Bereich zwischen 48-51 At.-% Ni stabil und besitzt ein sehr gutes Dämpfungsverhalten, das auf der spannungsinduzierten, martensitischen Phasenumwandlung basiert (Pseudoelastizität), die mit einer hohen Dissipation verbunden ist. Die Umwandlungstemperaturen variieren von ca. -50°C bis etwa 100°C und hängen oberhalb von 50 At.-% Ni stark vom Ni/Ti-Verhältnis ab [F 76].

Die Verarbeitung von NiTi mittels Plasmaspritzen erfordert eine kontrollierte Atmosphäre, da bereits die Bildung kleiner Mengen von Oxiden (z.B. $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$) das lokale Ni/Ti-Verhältnis verändert. Hierdurch kann sich die Umwandlungstemperatur schnell zu unerwünschten Werten verschieben. In [E 3] wurde die Herstellung von NiTi-Schichten mittels LPPS (vergl. Kap. 2.4) untersucht. Auf den gespritzten Lagen konnten sehr dünne Bereiche mit einem Ni/Ti-Verhältnis von ca. 1:2 nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich vermutlich um metastabiles NiTi_2 welches durch Oxidation zu $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ stabilisiert wird. Die Sauerstoffaufnahme in den Schichten konnte jedoch insgesamt wirksam in Grenzen gehalten werden. Das Umwandlungsverhalten LPPS-gespritzter NiTi-Schichten wurde in [E 44] untersucht. Die Umwandlungstemperaturen waren infolge leichter Variationen des Ni/Ti-Verhältnisses in den as-sprayed Schichten weniger scharf ausgeprägt. Nach einer Wärmebehandlung zur Homogenisierung waren sie jedoch wieder ähnlich charakteristisch wie für das Pulver. Kavitationstests an NiTi-beschichteten Stahlproben zeigten eine deutlich gesteigerte Resistenz gegen Kavitation, obwohl diese nicht wärmebehandelt waren, weil dies an realen Bauteilen meist kaum machbar ist. Die geringsten Massenverluste ergaben sich für die dichtesten und dicksten Schichten.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wird anhand von Beispielen für fortschrittliche Schutz- und Funktionsschichten die gezielte, systematische Entwicklung thermischer Spritzprozesse beschrieben. Dies beinhaltet sowohl die Auslegung von Prozessen als auch die Entwicklung neuer Prozesse. Ein besonderer Fokus liegt auf dem Einsatz diagnostischer Verfahren. Durch die angeführten Entwicklungsbeispiele ziehen sich einige Grundlinien, die im Folgenden kurz resümiert werden.

Aufgrund der Komplexität der thermischen Spritzprozesse sind systematische Ansätze erforderlich. Diese beinhalten zunächst die Untersuchung von Relationen zwischen Prozessvariablen und Schichteigenschaften. Idealerweise geschieht dies in sog. process maps, die dafür gut geeignet sind. Process maps erster Ordnung verbinden Prozessvariablen mit Partikelzuständen, während process maps zweiter Ordnung diese Partikelzustände mit relevanten Schichteigenschaften verbinden [F 77, F 78, F 79, E 63].

Eine solche *Methodik* liefert Einblicke in die inneren Wirkungsmechanismen der Spritzprozesse, da sie auf der Erfassung intrinsischer Parameter mittels Prozess- und Partikeldiagnostik basieren. Die gefundenen Relationen können dann zur Entwicklung von physikalischen *Modellen* führen, welche die funktionalen Zusammenhänge von Parametern der Prozesse einerseits sowie der Beschichtungsergebnisse andererseits beschreiben. Daraus wiederum lassen sich *Konzepte* ableiten, wie sich bestimmte Schichteigenschaften gezielt erreichen lassen. Die systematische Entwicklung thermischer Spritzprozesse lässt sich somit als Dreischritt *Methode* → *Modell* → *Konzept* verstehen.

Die Notwendigkeit systematischer Prozessentwicklung zeigte sich bei den durchgeführten Arbeiten in besonderem Maße bei der Verarbeitung von Werkstoffen mit materialspezifischen Schwierigkeiten wie die Neigung zur Zersetzung und inhomogener Verdampfung einzelner Komponenten. Die Auswirkungen auf die Schichteigenschaften wie Stöchiometrie und Phasenbestand waren für die untersuchten Materialien unterschiedlich signifikant und für einige untersuchte Prozesse sogar entgegengesetzt wie z. B. für das PS-PVD einerseits und die atmosphärischen Plasmaspritzprozesse andererseits. In den Fällen, in denen Lösungen entwickelt werden konnten, spielte der Einsatz der Prozessdiagnostik stets eine wichtige Rolle.

Die beschriebenen Ansätze unterstützen auch die Bemühungen um die Steigerung der Effizienz und der Reproduzierbarkeit von thermischen Spritzprozessen, da das gesamte Prozessverständnis verbessert wird. Die Analyse relevanter Prozessvariablen sowie ihrer strukturellen Zusammenhänge ermöglicht darüber hinaus die Entwicklung von Strategien zur Prozessüberwachung und kann dazu beitragen, Prozesse zuverlässig und robust auszulegen. Es hat sich jedoch auch gezeigt, dass Eindeutigkeit, Vollständigkeit und Sensitivität der gefundenen Relationen vielfach unzureichend sind [F 80, E 63], um weiterführende Ziele, z. B. einen geschlossenen Qualitätsregelkreis für thermische Spritzprozesse, realisieren zu können. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf, insbesondere angesichts der Tatsache, dass es sich beim thermischen Spritzen um ein

expandierendes Technologiefeld handelt, wie die vielversprechende Neuentwicklung von Prozessen und die wachsende Zahl innovativer Anwendungen beweist.

10 Literatur

10.1 Eigene Veröffentlichungen

Veröffentlichungen als Erst- bzw. Mitautor in Publikationen mit wissenschaftlicher Qualitätssicherung, deren innerer Zusammenhang durch die vorliegende Habilitationsschrift besonders dargestellt wird

2007

- E 1 G. Mauer, J.-L. Marqués-López, R. Vaßen, D. Stöver, Detection of Wear in One-Cathode Plasma Torch Electrodes and its Impact on Velocity and Temperature of Injected Particles, *J. Therm. Spray Technol.*, 16 (2007) 933-939.
- E 2 G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Comparison and Applications of DPV-2000 and Accuraspray-g3 Diagnostic Systems, *J. Therm. Spray Technol.*, 16 (2007) 414-424.
- E 3 G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Controlling the oxygen contents in vacuum plasma sprayed metal alloy coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007) 4796-4799.

2008

- E 4 G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Detection of Melting Temperatures and Sources of Errors Using Two-Color Pyrometry During In-flight Measurements of Atmospheric Plasma-Sprayed Particles, *Int. J. Thermophys.*, 29 (2008) 764-786.
- E 5 G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Preliminary study on the TriplexPro™-200 gun for atmospheric plasma spraying of yttria-stabilized zirconia, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 4374-4381.

2009

- E 6 G. Mauer, D. Sebold, R. Vaßen, D. Stöver, Characterization of Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Coatings by Cathodoluminescence, *J. Therm. Spray Technol.*, 18 (2009) 572-577.
- E 7 G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Atmospheric plasma spraying of yttria-stabilized zirconia coatings with specific porosity, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2009) 172-179.
- E 8 A. Stuke, R. Carius, J.-L. Marqués-Lopéz, G. Mauer, M. Schulte, D. Sebold, R. Vaßen, D. Stöver, Optimizing of the Reflectivity of Air Plasma Sprayed Ceramic Thermal Barrier Coatings, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 28 (2009) 99-113.

2010

- E 9 A. Hospach, G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Columnarly structured thermal barrier coats applied by means of thin-film low-pressure plasma spraying, *Therm. Spray Bull.*, 3 (2010) 123-127.
- E 10 M.O. Jarligo, D.E. Mack, G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Atmospheric Plasma Spraying of High Melting Temperature Complex Perovskites for TBC Application, *J. Therm. Spray Technol.*, 19 (2010) 303-310.
- E 11 G. Mauer, A. Guignard, R. Vaßen, D. Stöver, Process diagnostics in suspension plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2010) 961-966.
- E 12 G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Thin and Dense Ceramic Coatings by Plasma Spraying at Very Low Pressure, *J. Therm. Spray Technol.*, 19 (2010) 495-501.
- E 13 B. Rajasekaran, G. Mauer, R. Vaßen, A. Röttger, S. Weber, W. Theisen, Coating of High-Alloyed, Ledeburitic Cold Work Tool Steel Applied by HVOF Spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 19 (2010) 642-649.
- E 14 B. Rajasekaran, G. Mauer, R. Vaßen, A. Röttger, S. Weber, W. Theisen, Thick tool steel coatings using HVOF spraying for wear resistance applications, *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2010) 2449-2454.
- E 15 B. Rajasekaran, G. Mauer, R. Vaßen, A. Röttger, S. Weber, W. Theisen, Development of cold work tool steel based-MMC coating using HVOF spraying and its HIP densification behaviour, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010) 3858-3863.
- E 16 T. Steinke, G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, D. Roth-Fagaraseanu, M. Hancock, Process Design and Monitoring for Plasma Sprayed Abradable Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 19 (2010) 756-764.
- E 17 R. Vaßen, H. Kaßner, G. Mauer, D. Stöver, Suspension Plasma Spraying: Process Characteristics and Applications, *J. Therm. Spray Technol.*, 19 (2010) 219-225.

2011

- E 18 A. Hospach, G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Columnar-Structured Thermal Barrier Coatings (TBCs) by Thin Film Low-Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF), *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (2010) 116-120.
- E 19 A. Killinger, R. Gadow, G. Mauer, A. Guignard, R. Vaßen, D. Stöver, Review of New Developments in Suspension and Solution Precursor Thermal Spray Processes, *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (2011) 677-695.

- E 20 G. Mauer, R. Vaßen, Technology Vision: Current Developments and Challenges in Thermal Barrier Coatings, *Surf. Eng.*, 27 (2011) 477-479.
- E 21 G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Plasma and Particle Temperature Measurements in Thermal Spray: Approaches and Applications, *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (2011) 391-406.
- E 22 G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, S. Kirner, J.-L. Marqués, S. Zimmermann, G. Forster, J. Schein, Improving Powder Injection in Plasma Spraying by Optical Diagnostics of the Plasma and Particle Characterization, *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (2011) 3-11.
- E 23 B. Rajasekaran, G. Mauer, R. Vaßen, Enhanced Characteristics of HVOF-sprayed MCrAlY Bond Coats for TBC Applications, *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (2011) 1209-1216.

2012

- E 24 A. Guignard, G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Deposition and Characteristics of Submicrometer-Structured Thermal Barrier Coatings by Suspension Plasma Spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 21 (2012) 416-424.
- E 25 A. Hospach, M. Kappertz, G. Mauer, R. Vaßen, Investigation of Vapor Phase Deposited Columnar Plasma Spray Coatings, *Prakt. Metallogr.*, 49 (2012) 756-766.
- E 26 A. Hospach, G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Characteristics of Ceramic Coatings Made by Thin Film Low Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF), *J. Therm. Spray Technol.*, 21 (2012) 435-440.
- E 27 M.O. Jarligo, G. Mauer, D. Sebold, D.E. Mack, R. Vaßen, D. Stöver, Decomposition of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite during atmospheric plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2012) 2515-2520.
- E 28 G. Mauer, D. Sebold, R. Vaßen, D. Stöver, Improving Atmospheric Plasma Spraying of Zirconate Thermal Barrier Coatings Based on Particle Diagnostics, *J. Therm. Spray Technol.*, 21 (2011) 363-371.
- E 29 G. Mauer, R. Vaßen, Plasma Spray-PVD: Plasma Characteristics and Impact on Coating Properties, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 406 (2012) 012005.
- E 30 N. Zotov, A. Hospach, G. Mauer, D. Sebold, R. Vaßen, Deposition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ Coatings with Different Phase Compositions and Microstructures by Low-Pressure Plasma Spraying-Thin Film (LPPS-TF) Processes, *J. Therm. Spray Technol.*, 21 (2012) 441-447.

2013

- E 31 G. Mauer, Thermal spraying technology at Forschungszentrum Jülich, Institute of Energy and Climate Research - IEK-1: Materials Synthesis and Processing, *Therm. Spray Bull.*, 6 (2013) 86-90.
- E 32 G. Mauer, A. Guignard, R. Vaßen, Plasma spraying of efficient photoactive TiO₂ coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 220 (2013) 40-43.
- E 33 G. Mauer, A. Hospach, R. Vaßen, Process development and coating characteristics of plasma spray-PVD, *Surf. Coat. Technol.*, 220 (2013) 219-224.
- E 34 G. Mauer, A. Hospach, N. Zotov, R. Vaßen, Process Conditions and Microstructures of Ceramic Coatings by Gas Phase Deposition Based on Plasma Spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 22 (2013) 83-89.
- E 35 G. Mauer, M.O. Jarligo, D.E. Mack, R. Vaßen, Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: New Materials, Processing Issues, and Solutions, *J. Therm. Spray Technol.*, 22 (2013) 646-658.
- E 36 G. Mauer, R. Vaßen, S. Zimmermann, T. Biermordt, M. Heinrich, J.L. Marques, K. Landes, J. Schein, Investigation and Comparison of In-Flight Particle Velocity During the Plasma-Spray Process as Measured by Laser Doppler Anemometry and DPV-2000, *J. Therm. Spray Technol.*, 22 (2013) 892-900.
- E 37 R. Vaßen, G. Mauer, Renewable Energy Applications, in: R.C. Tucker Jr. (Ed.) *Thermal Spray Technology*, ASM International, Materials Park, OH, 2013, pp. 318-321.

2014

- E 38 E. Bakan, D.E. Mack, G. Mauer, R. Vaßen, Gadolinium Zirconate/YSZ Thermal Barrier Coatings: Plasma Spraying, Microstructure, and Thermal Cycling Behavior, *J. Am. Ceram. Soc.*, 97 (2014) 4045-4051.
- E 39 M.O. Jarligo, G. Mauer, M. Bram, S. Baumann, R. Vaßen, Plasma Spray Physical Vapor Deposition of La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-δ} Thin-Film Oxygen Transport Membrane on Porous Metallic Supports, *J. Therm. Spray Technol.*, 23 (2014) 213-219.
- E 40 G. Mauer, Plasma Characteristics and Plasma-Feedstock Interaction Under PS-PVD Process Conditions, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 34 (2014) 1171-1186.
- E 41 G. Mauer, D. Sebold, R. Vaßen, MCrAlY Bondcoats by High-Velocity Atmospheric Plasma Spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 23 (2014) 140-146.
- E 42 S. Rezanka, G. Mauer, R. Vaßen, Improved Thermal Cycling Durability of Thermal Barrier Coatings Manufactured by PS-PVD, *J. Therm. Spray Technol.*, 23 (2014) 182-189.

2015

- E 43 E. Bakan, D.E. Mack, G. Mauer, R. Mücke, R. Vaßen, T. Troczynski, Porosity-Property Relationships of Plasma-Sprayed $Gd_2Zr_2O_7/YSZ$ Thermal Barrier Coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 98 (2015) 2647-2654.
- E 44 M. Bitzer, N. Rauhut, G. Mauer, M. Bram, R. Vaßen, H.-P. Buchkremer, D. Stöver, M. Pohl, Cavitation-resistant NiTi coatings produced by low-pressure plasma spraying (LPPS), *Wear*, 328-329 (2015) 369-377.
- E 45 G. Mauer, M.O. Jarligo, S. Rezanka, A. Hospach, R. Vaßen, Novel opportunities for thermal spray by PS-PVD, *Surf. Coat. Technol.*, 268 (2015) 52-57.
- E 46 G. Mauer, N. Schlegel, A. Guignard, M.O. Jarligo, S. Rezanka, A. Hospach, R. Vaßen, Plasma Spraying of Ceramics with Particular Difficulties in Processing, *J. Therm. Spray Technol.*, 24 (2015) 30-37.
- E 47 G. Mauer, N. Schlegel, A. Guignard, R. Vaßen, O. Guillon, Effects of Feedstock Decomposition and Evaporation on the Composition of Suspension Plasma-Sprayed Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 24 (2015) 1187-1194.
- E 48 N. Schlegel, S.M. Ebert, G. Mauer, R. Vaßen, Columnar-Structured Mg-Al-Spinel Thermal Barrier Coatings (TBCs) by Suspension Plasma Spraying (SPS), *J. Therm. Spray Technol.*, 24 (2015) 144-151.
- E 49 N. Schlegel, D. Sebold, Y.J. Sohn, G. Mauer, R. Vaßen, Cycling Performance of a Columnar-Structured Complex Perovskite in a Temperature Gradient Test, *J. Therm. Spray Technol.*, 24 (2015) 1205-1212.

2016

- E 50 M. Gindrat, R. Wäger, G. Mauer, W. He, Numerical modelling of a Vacuum Plasma Spraying Torch used for Plasma Spray Physical Vapor Deposition, *Therm. Spray Bull.*, 9 (2016) No. 2, 148-156.
- E 51 D. Marcano, G. Mauer, Y.J. Sohn, R. Vaßen, J. Garcia-Fayos, J.M. Serra, Controlling the stress state of $La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-δ}$ oxygen transport membranes on porous metallic supports deposited by plasma spray-physical vapor process, *J. Membr. Sci.*, 503 (2016) 1-7.
- E 52 D. Marcano, G. Mauer, Y.J. Sohn, R. Vaßen, J. Garcia-Fayos, J.M. Serra, The Role of Oxygen Partial Pressure in Controlling the Phase Composition of $La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-δ}$ Oxygen Transport Membranes Manufactured by Means of Plasma Spray-Physical Vapor Deposition, *J. Therm. Spray Technol.*, 25 (2016) 631-638.

- E 53 M. Mutter, G. Mauer, R. Mücke, R. Vaßen, H.C. Back, J. Gibmeier, Investigations on the Initial Stress Evolution During Atmospheric Plasma Spraying of YSZ by In Situ Curvature Measurement, *J. Therm. Spray Technol.*, 25 (2016) 672-683.
- E 54 N. Zotov, A. Guignard, G. Mauer, R. Vaßen, Effect of Plasma Enthalpy on the Structure of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Coatings Prepared by Suspension Plasma Spraying, *J. Am. Ceram. Soc.*, 99 (2016) 1086-1091.
- E 55 G. Mauer, L. Du, R. Vaßen, Atmospheric Plasma Spraying of Single Phase Lanthanum Zirconate Thermal Barrier Coatings with Optimized Porosity, *Coatings*, 6 (2016) 49.
- E 56 G. Mauer, M. Gindrat, Mark F. Smith, Very Low Pressure Plasma Spraying (VLPPS), including PS-TF, PS-PVD, and PS-CVD. In: A. Vardelle et al., *The 2016 Thermal Spray Roadmap*, *J. Therm. Spray Technol.*, 25 (2016) 1383-1388.

2017

- E 57 G. Mauer, D. Sebold, R. Vaßen, E. Hejrani, D. Naumenko, W.J. Quadackers, Impact of processing conditions and feedstock characteristics on thermally sprayed MCrAlY bondcoat properties, *Surf. Coat. Technol.*, 318 (2017) 114-121.
- E 58 D. Marcano, G. Mauer, R. Vaßen, A. Weber, Manufacturing of high performance solid oxide fuel cells (SOFCs) with atmospheric plasma spraying (APS) and plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD), *Surf. Coat. Technol.*, 318 (2017) 170-177.
- E 59 M. Mutter, G. Mauer, R. Mücke, O. Guillon, R. Vaßen, Correlation of Splat Morphologies with Porosity and Residual Stress in Plasma-Sprayed YSZ Coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 318 (2017) 157-169.
- E 60 W. He, G. Mauer, M. Gindrat, R. Wäger, R. Vaßen, Investigations on the Nature of Ceramic Deposits in Plasma Spray-Physical Vapor Deposition, *J. Therm. Spray Technol.*, 26 (2017) 83-92.
- E 61 E. Hejrani, D. Sebold, W.J. Nowak, G. Mauer, D. Naumenko, R. Vaßen, W.J. Quadackers, Isothermal and Cyclic Oxidation Behavior of Free Standing MCrAlY Coatings Manufactured by High-Velocity Atmospheric Plasma Spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 313 (2017) 191-201.
- E 62 D. Koch, G. Mauer, R. Vaßen, Manufacturing of composite coatings by atmospheric plasma spraying using different feed stock materials as YSZ and MoSi_2 , *J. Therm. Spray Technol.*, 26 (2017) 708-716.
- E 63 G. Mauer, K.-H. Rauwald, R. Mücke, R. Vaßen, Monitoring and Improving the Reliability of Plasma Spray Processes, *J. Therm. Spray Technol.*, 26 (2017) 799-810.

- E 64 R. Singh, K.-H. Rauwald, E. Wessel, G. Mauer, S. Schrüfer, A. Barth, S. Wilson, R. Vaßen, Effects of Substrate Roughness and Spray Angle on Deposition Behavior of Cold-Sprayed Inconel 718, Surf. Coat. Technol., 319 (2017) 249-259.

10.2 Fremde Publikationen

- F 1 BMFT (Hrsg.), Die Messung wissenschaftlicher und technischer Tätigkeiten – Frascati-Handbuch. 4. Aufl., Bonn 1982.
- F 2 DIN EN ISO 9000:2005-12: Qualitätsmanagementsysteme - Grundlagen und Begriffe.
- F 3 Compendium of Chemical Terminology - Gold Book, Ver. 2.3.3, International Union of Pure and Applied Chemistry, 2014
- F 4 IEC 50: International Vocabulary, Chapter 191: Dependability and Quality of Service, International Electrotechnical Commission, 1991.
- F 5 IEEE Standard Glossary of Software Engineering Terminology, IEEE Std 610.12-1990, (1990) 1-84.
- F 6 A. Picot, R. Reichwald, M. Nippa, Zur Bedeutung der Entwicklungsaufgabe für die Entwicklungszeit — Ansätze für die Entwicklungszeitgestaltung, in: K. Brockhoff, A. Picot, C. Urban (Hrsg.), Zeitmanagement in Forschung und Entwicklung. Zeitschrift betriebswirtschaftliche Forschung, Sonderheft Nr. 23 (1988) 112–137.
- F 7 S. Siegmann, C. Abert, 100 years of thermal spray: About the inventor Max Ulrich Schoop, Surf. Coat. Technol., 220 (2013) 3-13.
- F 8 DIN EN 657:2005-06, Thermisches Spritzen - Begriffe, Einteilung. Deutsche Fassung EN 657:2005
- F 9 E. Muehlberger, Method of forming uniform thin coatings on large substrates, US Patent US 5853815 A, 1998.
- F 10 A. Alkimov, V. Kosarev, N. Nesterovich, A. Papyrin, Method of applying coatings, Russian Patent 1618778, 1990.
- F 11 K. Landes, Diagnostics in plasma spraying techniques, Surf. Coat. Technol., 201 (2006) 1948-1954.
- F 12 R. Vaßen, Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen, in: Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik / Energy Technology, Vol. 33, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 2004.

- F 13 J. Toscano, R. Vaßen, A. Gil, M. Subanovic, D. Naumenko, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Parameters affecting TGO growth and adherence on MCrAlY-bond coats for TBC's, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 3906-3910.
- F 14 D. Naumenko, V. Shemet, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Failure mechanisms of thermal barrier coatings on MCrAlY-type bondcoats associated with the formation of the thermally grown oxide, *Journal of Materials Science*, 44 (2009) 1687-1703.
- F 15 P. Song, M. Subanovic, J. Toscano, D. Naumenko, W.J. Quadackers, Effect of atmosphere composition on the oxidation behavior of MCrAlY coatings, *Materials and Corrosion*, 62 (2011) 699-705.
- F 16 M. Subanovic, P. Song, E. Wessel, R. Vaßen, D. Naumenko, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Effect of exposure conditions on the oxidation of MCrAlY-bondcoats and lifetime of thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2009) 820-823.
- F 17 A. Gil, V. Shemet, R. Vaßen, M. Subanovic, J. Toscano, D. Naumenko, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Effect of surface condition on the oxidation behaviour of MCrAlY coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 3824-3828.
- F 18 M. Subanovic, D. Sebold, R. Vaßen, E. Wessel, D. Naumenko, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Effect of manufacturing related parameters on oxidation properties of MCrAlY-bondcoats, *Materials and Corrosion*, 59 (2008) 463-470.
- F 19 W.R. Chen, X. Wu, B.R. Marple, D.R. Nagy, P.C. Patnaik, TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 2677-2683.
- F 20 M. Di Ferdinando, A. Fossati, A. Lavacchi, U. Bardi, F. Borgioli, C. Borri, C. Giolli, A. Scrivani, Isothermal oxidation resistance comparison between air plasma sprayed, vacuum plasma sprayed and high velocity oxygen fuel sprayed CoNiCrAlY bond coats, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010) 2499-2503.
- F 21 P. Song, D. Naumenko, R. Vaßen, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Effect of oxygen content in NiCoCrAlY bondcoat on the lifetimes of EB-PVD and APS thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 221 (2013) 207-213.
- F 22 A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage, N. Hitchman, Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EB-PVD: A Review, *J. Therm. Spray Technol.*, 17 (2008) 199-213.
- F 23 P. Richer, M. Yandouzi, L. Beauvais, B. Jodoin, Oxidation behaviour of CoNiCrAlY bond coats produced by plasma, HVOF and cold gas dynamic spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010) 3962-3974.

- F 24 C.J. Li, Y. Li, L.K. Xing, G.J. Yang, C.X. Li, Microstructure Features of Cold-Sprayed NiCoCrAl-TaY Coating and its High Temperature Oxidation Behavior, *Mater. Sci. Forum*, 686 (2011) 595-602.
- F 25 W.S. Rathod, A.S. Khanna, J. Karthikeyan, R.C. Rathod, Oxidation and corrosion behaviour of CoNiCrAlY bond coats, *Surf. Eng.*, 30 (2014) 432-442.
- F 26 Y. Ichikawa, K. Sakaguchi, K. Ogawa, T. Shoji, Deposition Mechanisms of Cold Gas Dynamic Sprayed MCrAlY Coatings, in: B.R. Marple, M.M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R.S. Lima, Montavon (Eds.) *Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*, ASM International, Materials Park OH, USA, Beijing, PR China, 2007.
- F 27 A. Bonadei, T. Marrocco, Cold sprayed MCrAlY+X coating for gas turbine blades and vanes, *Surf. Coat. Technol.*, 242 (2014) 200-206.
- F 28 V. Crespo, I.G. Cano, S. Dosta, J.M. Guilemany, The influence of feedstock powders on the CGS deposition efficiency of bond coats for TBCs, *J. Alloys Compd.*, 622 (2015) 394-401.
- F 29 W.R. Chen, E. Irissou, X. Wu, J.G. Legoux, B.R. Marple, The Oxidation Behavior of TBC with Cold Spray CoNiCrAlY Bond Coat, *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (2010) 132-138.
- F 30 A. Manap, A. Nakano, K. Ogawa, The Protectiveness of Thermally Grown Oxides on Cold Sprayed CoNiCrAlY Bond Coat in Thermal Barrier Coating, *J. Therm. Spray Technol.*, 21 (2012) 586-596.
- F 31 S. Deville, G. Guénin, J. Chevalier, Martensitic transformation in zirconia, *Acta Materialia*, 52 (2004) 5697-5707.
- F 32 S. Stecura, Effects of Compositional Changes on the Performance of a Thermal Barrier Coating System, NASA TM-78976, National Aeronautics and Space Administration, 1978.
- F 33 H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 613-619.
- F 34 J. Li, H. Liao, X. Wang, C. Coddet, Fractal Perimeters of Polishing-Induced Pull-Outs Present on Polished Cross Sections of Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (2003) 1906-1910.
- F 35 R.A. Miller, R.G. Garlick, J.L. Smialek, Phase Distributions in Plasma-Sprayed Zirconia-Yttria, *Ceram. Bull.*, 62 (1983) 1355-1358.
- F 36 R.W. Trice, Y.J. Su, J.R. Mawdsley, K.T. Faber, A.R.d. Arellano-López, H. Wang, W.D. Porter, Effect of heat treatment on phase stability, microstructure, and thermal conductivity of plasma-sprayed YSZ, *J. Mater. Sci.*, 37 (2002) 2359-2365.

- F 37 T. Nakamura, Y. Liu, Determination of nonlinear properties of thermal sprayed ceramic coatings via inverse analysis, *Int. J. Solids Struct.*, 44 (2007) 1990-2009.
- F 38 U. Schulz, B. Saruhan, K. Fritscher, C. Leyens, Review on Advanced EB-PVD Ceramic Top-coats for TBC Applications, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1 (2006) 302-315.
- F 39 J.A. Thornton, Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12 (1975) 830-835.
- F 40 A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology, *Mater. Res. Innovations*, 4 (2000) 3-26.
- F 41 D. Grebennikov, P. Mascher, Structural properties of near-stoichiometric composition of $Ba(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ ($B' = Mg, Co, \text{ or } Zn$ and $B'' = Nb \text{ or } Ta$) perovskites, *Journal of Materials Research*, 26 (2011) 1116-1125.
- F 42 W. Ma, M.O. Jarligo, D.E. Mack, D. Pitzer, J. Malzbender, R. Vaßen, D. Stöver, New Generation Perovskite Thermal Barrier Coating Materials, *J. Therm. Spray Technol.*, 17 (2008) 831-837.
- F 43 R. Vaßen, M.O. Jarligo, T. Steinke, D.E. Mack, D. Stöver, Overview on advanced thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2010) 938-942.
- F 44 Francis S. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds: International Series of Monographs in Solid State Physics, Vol. 5*, Elsevier, 2013.
- F 45 M.O. Jarligo, D.E. Mack, R. Vaßen, D. Stöver, Application of Plasma-Sprayed Complex Perovskites as Thermal Barrier Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 18 (2009) 187-193.
- F 46 M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V.S. Rao, Oxide Pyrochlores - A Review, *Prog. Solid State Chem.*, 15 (1983) 55-143.
- F 47 R.M. Leckie, S. Krämer, M. Rühle, C.G. Levi, Thermochemical compatibility between alumina and $ZrO_2-GdO_{3/2}$ thermal barrier coatings, *Acta Materialia*, 53 (2005) 3281-3292.
- F 48 J. Pannetier, Energie Electrostatique des Reseaux Pyrochlore, *J. Phys. Chem. Solids*, 34 (1973) 583-589.
- F 49 R. Vaßen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 2023-2028.
- F 50 L. Guo, H. Guo, H. Peng, S. Gong, Thermophysical properties of Yb_2O_3 doped $Gd_2Zr_2O_7$ and thermal cycling durability of $(Gd_{0.9}Yb_{0.1})_2Zr_2O_7/YSZ$ thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34 (2014) 1255-1263.

- F 51 C.S. Ramachandran, V. Balasubramanian, P.V. Ananthapadmanabhan, Erosion of atmospheric plasma sprayed rare earth oxide coatings under air suspended corundum particles, *Ceram. Int.*, 39 (2013) 649-672.
- F 52 X.Q. Cao, R. Vaßen, W. Jungen, S. Schwartz, F. Tietz, D. Stöver, Thermal Stability of Lanthanum Zirconate Plasma-Sprayed Coating, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 2086–2090.
- F 53 B. Hallstedt, Thermodynamic Assessment of the System MgO-Al₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992) 1497-1507.
- F 54 K.R. Wilkerson, J.D. Smith, T.P. Sander, J.G. Hemrick, D. Smith, Solid Solution Effects on the Thermal Properties in the MgAl₂O₄-MgGa₂O₄ System, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 (2013) 859-866.
- F 55 S. Ebert, R. Mücke, D. Mack, R. Vaßen, D. Stöver, T. Wobst, S. Gebhard, Failure mechanisms of magnesia alumina spinel abrasable coatings under thermal cyclic loading, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33 (2013) 3335-3343.
- F 56 M. Burghartz, H. Matzke, C. Léger, G. Vambenepe, M. Rome, Inert matrices for the transmutation of actinides: fabrication, thermal properties and radiation stability of ceramic materials, *J. Alloys Compd.*, 271–273 (1998) 544–548.
- F 57 Y. Teraoka, H.-M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, Oxygen permeation through perovskite-type oxides, *Chem. Lett.*, 14 (1985) 1743-1746.
- F 58 Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, G. Xiong, Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} oxygen membrane, *J. Membr. Sci.*, 172 (2000) 177-188.
- F 59 S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers, W.A. Meulenber, Ultrahigh oxygen permeation flux through supported Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membranes, *J. Membr. Sci.*, 377 (2011) 198-205.
- F 60 F. Schulze-Küppers, S. Baumann, F. Tietz, H.J.M. Bouwmeester, W.A. Meulenber, Towards the fabrication of La_{0.98-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} perovskite-type oxygen transport membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34 (2014) 3741-3748.
- F 61 F. Tietz, V.A.C. Haanappel, A. Mai, J. Mertens, D. Stöver, Performance of LSCF cathodes in cell tests, *J. Power Sources*, 156 (2006) 20-22.
- F 62 J. Harris, O. Kesler, Atmospheric Plasma Spraying Low-Temperature Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *J. Therm. Spray Technol.*, 19 (2009) 328-335.

- F 63 W. Schafbauer, N.H. Menzler, H.P. Buchkremer, Tape Casting of Anode Supports for Solid Oxide Fuel Cells at Forschungszentrum Jülich, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 11 (2014) 125-135.
- F 64 D. Stöver, D. Hathiramani, R. Vaßen, R.J. Damani, Plasma sprayed components for SOFC applications, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 2002-2005.
- F 65 R. Vaßen, D. Hathiramani, J. Mertens, V.A.C. Haanappel, I.C. Vinke, Manufacturing of high performance solid oxide fuel cells (SOFCs) with atmospheric plasma spraying (APS), *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2007) 499-508.
- F 66 R. Henne, Solid Oxide Fuel Cells: A Challenge for Plasma Deposition Processes, *J. Therm. Spray Technol.*, 16 (2007) 381-403.
- F 67 M.C. Tucker, Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review, *J. Power Sources*, 195 (2010) 4570-4582.
- F 68 K.F. Chen, W. Bo, J. Hyodo, T. Ishihara, S.P. Jiang, Chromium Deposition and Poisoning of LSCF and LSM Oxygen Electrodes of Solid Oxide Electrolysis Cells, *ECS Trans.*, 68 (2015) 793-799.
- F 69 R. Vaßen, N. Grünwald, D. Marcano, N.H. Menzler, R. Mücke, D. Sebold, Y.J. Sohn, O. Guillon, Aging of atmospherically plasma sprayed chromium evaporation barriers, *Surf. Coat. Technol.*, 291 (2016) 115-122.
- F 70 A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 735-758.
- F 71 D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater. Sci.*, 46 (2010) 855-874.
- F 72 A.A. Gribb, J.F. Banfield, Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂, *Am. Mineral.*, 82 (1997) 717-728.
- F 73 R. McPherson, Formation of metastable phases in flame and plasma-prepared alumina, *J. Mater. Sci.*, 8 (1973) 851-858.
- F 74 R. Vaßen, Z. Yi, H. Kaßner, D. Stöver, Suspension plasma spraying of TiO₂ for the manufacture of photovoltaic cells, *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2009) 2146-2149.
- F 75 H. Berns, W. Theisen, *Eisenwerkstoffe-Stahl und Gusseisen*, 3. Aufl., Springer, Berlin Heidelberg New York, 2006.
- F 76 J. Frenzel, E.P. George, A. Dlouhy, C. Somsen, M.F.X. Wagner, G. Eggeler, Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys, *Acta Materialia*, 58 (2010) 3444-3458.

- F 77 A. Valarezo, W.B. Choi, W. Chi, A. Gouldstone, S. Sampath, Process Control and Characterization of NiCr Coatings by HVOF-DJ2700 System: A Process Map Approach, *J. Therm. Spray Technol.*, 19 (2010) 852-865.
- F 78 A. Vaidya, V. Srinivasan, T. Streibl, M. Friis, W. Chi, S. Sampath, Process maps for plasma spraying of yttria-stabilized zirconia: An integrated approach to design, optimization and reliability, *Materials Science and Engineering: A*, 497 (2008) 239-253.
- F 79 G. Dwivedi, T. Wentz, S. Sampath, T. Nakamura, Assessing Process and Coating Reliability Through Monitoring of Process and Design Relevant Coating Properties, *J. Therm. Spray Technol.*, 19 (2010) 695-712.
- F 80 J. Colmenares-Angulo, K. Shinoda, T. Wentz, W. Zhang, Y. Tan, S. Sampath, On the Response of Different Particle State Sensors to Deliberate Process Variations, *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (2011) 1035-1048.

Danksagung

Im Grunde sind es immer die Verbindungen mit Menschen, die dem Leben seinen Wert geben.

In the end, it is always our relationships with other people that make life worth living.

Wilhelm von Humboldt

In der vorliegenden Arbeit wird der innere Zusammenhang von Publikationen dargestellt, die im Rahmen meiner Arbeiten zum thermischen Spritzen in den vergangenen dreizehn Jahren am heutigen Institut für Energie- und Klimaforschung, IEK-1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren, entstanden sind. Wie an der Publikationsliste zu sehen ist, haben viele Kolleginnen und Kollegen dazu beigetragen, auch weit über das Institut hinaus. Diese gute Zusammenarbeit war eine wissenschaftlich, aber auch menschlich bereichernde Erfahrung.

Mein Dank gilt zunächst dem früheren Institutsleiter des IEK-1, Herrn Prof. Dr. rer. nat. Detlev Stöver, dem kommissarischen Leiter Herrn Dr.-Ing. Hans Peter Buchkremer, dem heutigen Leiter, Herrn Prof. Dr.-Ing. Olivier Guillon sowie dem Leiter der Abteilung Werkstoffe für die Kraftwerkstechnik, Herrn Prof. Dr. rer. nat. Robert Vaßen. Sie haben diese Arbeit in vielfacher Hinsicht ermöglicht und mir Vertrauen entgegengebracht. Besonders bedanken möchte ich mich bei den Angehörigen des Teams Thermische Beschichtungstechnik, bei den vielen Kolleginnen und Kollegen, die mich wissenschaftlich und technisch unterstützt haben, bei den Mitautorinnen und –autoren meiner Veröffentlichungen und Vorträge sowie bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern in der Verwaltung und in den Sekretariaten des Instituts.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.Ing. Wolfgang Tillmann, dem Inhaber des Lehrstuhls für Werkstofftechnologie an der Technischen Universität Dortmund, der den Vorsitz der Habilitationskommission an der Fakultät Maschinenbau geführt und Sorge für den Fortgang des Verfahrens getragen hat, sowie bei seinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, die mich bei der Ausübung meines Lehrauftrages dort engagiert unterstützen. Ein weiterer Dank geht an Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Markus Stommel in seiner Funktion als Dekan der Fakultät Maschinenbau sowie an die Herrn Dr.-Ing. Ingor Baumann, Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Dirk Biermann, Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Brümmer und BSc. Bastian Krekler für die Mitarbeit in der Habilitationskommission.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Klassen, Helmut-Schmidt-Universität – Universität der Bundeswehr Hamburg und Helmholtz-Zentrum Geesthacht, sowie Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Lampeke, Technische Universität Chemnitz, für die Erstellung der Gutachten zu dieser Arbeit.

Band / Volume 441

Degradation Study of SOC Stacks with Impedance Spectroscopy

Y. Yan (2018), 135 pp

ISBN: 978-3-95806-367-9

Band / Volume 442

Future Grid Load of the Residential Building Sector

L. Kotzur (2018), xxi, 213 pp

ISBN: 978-3-95806-370-9

Band / Volume 443

Yttriumoxid-Dünnschichten als Tritium-Permeationsbarriere

J. Engels (2018), 252 pp

ISBN: 978-3-95806-371-6

Band / Volume 444

Inverse conditioning of a high resolution integrated terrestrial model at the hillslope scale: the role of input data quality and model structural errors

S. Gebler (2018), xxii, 160 pp

ISBN: 978-3-95806-372-3

Band / Volume 445

Cathode Stability and Processing in Inert Substrate-Supported Solid Oxide Fuel Cells

E. Matte (2018), viii, 178 pp

ISBN: 978-3-95806-373-0

Band / Volume 446

Aging and Degradation Behavior of Electrode Materials in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)

X. Yin (2018), x, 103 pp

ISBN: 978-3-95806-374-7

Band / Volume 447

TRENDS 2017

Transition to Renewable Energy Devices and Systems

D. Stolten, R. Peters (Eds.) (2018), 206 pp

ISBN: 978-3-95806-376-1

Band / Volume 448

3D simulation of impurity transport in a fusion edge plasma using a massively parallel Monte-Carlo code

J. Romazanov (2018), xvi, 149 pp

ISBN: 978-3-95806-377-8

Band / Volume 449

Projektbericht Adelheid – aus dem Labor heraus in die Lüfte

D. Stolten, R. Peters (Eds.) (2018), xxi, 321 pp

ISBN: 978-3-95806-378-5

Band / Volume 450

**Microstructure and Thermomechanical Properties of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$
Oxygen Transport Membranes and Supports**

R. Oliveira Silva (2019), vi, 148 pp

ISBN: 978-3-95806-381-5

Band / Volume 451

Sodium Ion Conducting Ceramics for Sodium Ion Batteries

S. Naqash (2019), vii, 134 pp

ISBN: 978-3-95806-382-2

Band / Volume 452

**Quantitative Analyse der Trocknungsverläufe von
Katalysatordispersionen**

F. Scheepers (2019), VIII, 191 pp

ISBN: 978-3-95806-384-6

Band / Volume 453

**Neue Optionen für einen wirtschaftlichen Betrieb von Wasserstoffzügen
durch Nutzung der LOHC-Technologie?**

P. Wasserscheid, T. Grube, D. Sternfeld, M. Essl, M. Robinius, D. Stolten,
(2019), II, 88 pp

ISBN: 978-3-95806-386-0

Band / Volume 454

**Reformierung von BtL-Kraftstoffen für die HT-PEFC
in luftfahrttechnischen Systemen**

C. Wilbrand (2019), IV, 312 pp

ISBN: 978-3-95806-387-7

Band / Volume 455

**Entwicklung von thermischen Spritzprozessen für
fortschrittliche Schutz- und Funktionsschichten**

G. Mauer (2019), vi, 57 pp

ISBN: 978-3-95806-388-4

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 455
ISBN 978-3-95806-388-4