

Entwicklung von Reparaturmethoden für Nickel-Superlegierungen mittels thermischer Spritzverfahren

Tobias Kalfhaus

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 470

ISBN 978-3-95806-418-8

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

Entwicklung von Reparaturmethoden für Nickel-Superlegierungen mittels thermischer Spritzverfahren

Tobias Kalfhaus

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

Band / Volume 470

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-418-8

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

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
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 470

D 294 (Diss. Bochum, Univ., 2019)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-418-8

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



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

Kurzfassung

Für den Hochtemperatureinsatz werden Ni-Superlegierungen in modernen Gasturbinen verwendet. Der Wirkungsgrad der Turbinen konnte in den vergangenen Jahrzehnten durch den Einsatz von einkristallinen Turbinenschaufeln deutlich gesteigert werden. Die Herstellung dieser komplexen Bauteile ist mit hohen Kosten verbunden, weshalb eine Reparatur von der Industrie angestrebt wird. Die hohen Qualitätsansprüche und die schlechte Schweißbarkeit von Ni-Superlegierungen schränken die Bereiche, in der eine Reparatur der Bauteile bisher möglich ist, ein. Thermische Spritz-Verfahren haben aufgrund der Möglichkeit, gute Schichtqualitäten zu erreichen, ein hohes Potential für mögliche Reparaturanwendungen.

Diese Doktorarbeit beschäftigt sich mit der Eignung des Vakuum-Plasma-Spritzens (VPS) und des Kalt-Gas-Spritzens (KGS) zur Reparatur von Ni-Basis Superlegierungen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der einkristallinen Reparatur der Legierung CMSX-4. Dabei spielt die Substrattemperatur während des Spritzprozesses für beide Verfahren eine wesentliche Rolle. Aus diesem Grund wurde ein beheizbarer Probenhalter mit einer maximalen Temperatur von 1000 °C angefertigt.

Der erste Teil dieser Arbeit zeigt den Einfluss der Substrattemperatur auf die VPS-Schichten. In der polykristallinen Schicht entstehen nahe dem einkristallinen Substrat epitaktisch gewachsene Bereiche. Durch eine Parameterstudie konnte der Sauerstoffgehalt der Schichten verringert werden. Die gezielte Bewegung einer polykristallinen CMSX-4 Reparaturschicht in eine heiße Zone führte zu einem gerichteten Kornwachstum (kolumnare Kornstruktur). Eine einkristalline Reparatur ist nur möglich, wenn gerichtetes Kornwachstum ausgehend vom einkristallinen Substrat durch die polykristalline Reparaturschicht stattfindet. Die Entwicklung des thermischen Feldes beim speziellen Aufheizen einer VPS-Probe im Bridgman-Ofen wurde mittels FEM simuliert. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass eine einkristalline Reparatur im Bridgman-Ofen möglich sein sollte.

Im zweiten Teil der Arbeit wird gezeigt, dass die maximale Gastemperatur der zur Verfügung stehenden KGS-Anlage nicht ausreicht, um CMSX-4-Reparaturschichten herzustellen. Aus diesem Grund wird der Fokus auf die polykristalline KGS-Reparatur von IN-738 mit den Legierungen IN-625, IN-713, IN-738 und Rene'80 verschoben. Zur Steigerung der maximalen Beschichtungsdicke werden zwei Ansätze verfolgt. Zum einen wird die elastisch gespeicherte Energie mithilfe des beheizbaren Probenhalters reduziert und zum anderen die Adhäsion durch eine Laserstrukturierung als Substratvorbereitung verbessert. Mit Hilfe von druckunterstützten Wärmebehandlungen bei erhöhten Lösungsglühtemperaturen kann nicht nur die Porosität der IN-738 Reparaturschichten im Vergleich zum Spritzzustand verringert werden, sondern auch die angestrebte Mikrostruktur eingestellt werden. Simulierte Spannungs-Dehnungs-Kurven aus Identationen zeigen vergleichbare Festigkeitseigenschaften der Reparaturschicht mit dem Substrat.

Abstract

The outstanding high temperature properties of Ni-based superalloys are the reason for their application in modern gas turbines. The development towards a single-crystalline microstructure lead to a significant increase in efficiency over the past decades. Repair procedures with the potential to reduce the overall cost of these expensive components are of special interest for the gas-turbine industry. The high-quality standards and the poor weldability of Ni-based superalloys limit conventional repair procedures. Thermal spray techniques are a promising method for repair applications due to their outstanding coating properties.

This thesis is engaged with the potential for a possible repair application of Ni-base superalloys using vacuum plasma spray (VPS) and cold gas spray (CGS). A focus of this thesis is on the single crystalline repair of the alloy CMSX-4. A precise measurement and control of the substrate temperature during both spray techniques is important to influence the microstructural properties of the coating. Therefore, a heated substrate holder with a maximum substrate temperature of 1000 °C was constructed and build.

The first part of the thesis considers the influence of an increased substrate temperature on the VPS-coatings. An epitaxial crystal growth of the polycrystalline repair coating is observed in sections on the polished single-crystalline substrate. A parameter study was used to decrease the oxide content within the coatings. The specific movement of the polycrystalline repair coatings into a hot-zone leads to directional annealing, resulting in a columnar microstructure. With the aim of stimulating grain growth from the SX substrate, a FEM-thermal-field evolution of a Bridgman furnace was simulated. The results indicate conditions within the sample to be adequate to allow hot-zone movement through a thick polycrystalline VPS-repair coating originating in the SX-substrate.

In the second part of the thesis it is shown that the maximum gas temperature of the CGS-system is not sufficient to deposit CMSX-4. Therefore, the focus for CGS-repair was changed to the polycrystalline repair of IN-738 using the four alloys IN-625, IN-713, IN-738 and Rene'80. The residual stress of the coatings is characterised using a hole-drill and a curvature approach. To improve the coating thickness the elastic stored energy of the coatings is reduced using the heated sample holder and laser structuring results in a better adhesion between the substrate and the coating. It was found that subsequent HIP-heat-treatments decrease the porosity with an increasing annealing temperature. The strongly deformed microstructure of the CGS-coatings attached to aged substrate can be rejuvenated with HIP-heat-treatments at optimized annealing temperatures. Simulated Stress-Strain-Curves using Indentation data revealed similar strength properties of the IN-738-repair coating in comparison to the IN-738-substrate.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
Symbolverzeichnis	V
1 Motivation und Zielsetzung der Arbeit	1
2 Grundlage und Stand der Technik	5
2.1 Gasturbinen	5
2.2 Superlegierungen	6
2.3 Hochtemperaturverformung (Kriechen)	10
2.4 Etablierte Reparaturverfahren für Ni-Superlegierungen	12
2.5 Vakuum-Plasma-Spritzen	14
2.5.1 Aufbau der Spritzanlage	14
2.5.2 Schichtenstehung	15
2.6 Kaltgasspritzen	17
2.6.1 Aufbau der Spritzanlage	17
2.6.2 Bindemechanismen und Schichtenstehung	18
2.7 Rekristallisation und Korngrenzenbewegung	22
3 Experimente und Methoden	25
3.1 Ausgangsmaterial	25
3.1.1 Substrate	25
3.1.2 Pulver	26
3.2 Methoden zur Probencharakterisierung	27
3.2.1 Metallographische Präparation	27
3.2.2 Konfokales Laser-Mikroskop	28
3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie	29
3.3 Oberflächenbehandlung der Substrate	32
3.4 Temperaturregelung des Substrates	35
3.5 Vakuum-Plasma-Spritzen: Probenherstellung	36
3.6 Kalt-Gas-Spritzen: Probenherstellung	38
3.6.1 Spritzparameter: CMSX-4 Reparatur	38
3.6.2 Spritzparameter: IN-738 Reparatur	38
3.7 Wärmebehandlungen	42
3.7.1 Lösungsglühen	42
3.7.2 Ausscheidungshärtung	43
3.7.3 Heiß-Isostatisches-Pressen	45
3.7.4 Carburierung	46
3.7.5 Durchgeführte Wärmebehandlungen	46
3.8 Charakterisierung der Schichteigenschaften	51
3.8.1 Eigenspannungsmessungen	51

Inhaltsverzeichnis

3.8.2	Mikrozugkriechproben	53
3.8.3	Haftabzugsversuche	54
3.8.4	Indentation zur Simulation von Spannungs-Dehnungs-Kurven	55
4	Ergebnisse und Diskussion Teil 1: Vakuum-Plasma-Spritzen von CMSX-4	59
4.1	Mikrostruktur im Bereich der Grenzfläche	59
4.2	Fremdphasen in der Reparaturschicht	61
4.3	Einfluss der Spritzparameter auf die Reparaturschicht	63
4.3.1	Porosität in Abhängigkeit der Spritzparameter	65
4.3.2	Einfluss der Spritzparameter auf die Korngröße und den Sauerstoffgehalt	66
4.4	Mikrokriechproben	69
4.4.1	Charakterisierung des Probenmaterials	69
4.4.2	Ergebnisse der Mikrokriechversuche	72
4.4.3	Mikrostrukturelle Diskussion der Mikrokriechergebnisse	74
4.5	Ergebnisse der simulierten Spannungs-Dehnungs-Kurven	77
4.6	Unstetiges Kornwachstum	80
4.7	Gerichtetes Kornwachstum	84
4.8	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick: Teil I	89
5	Ergebnisse und Diskussion Teil 2: Kaltgasspritzen	95
5.1	Aufprallbedingung der Pulver (Spritzfenster)	95
5.2	Reparatur von einkristallinem CMSX-4	98
5.2.1	Einfluss der Oberflächenvorbehandlung	98
5.2.2	Kaltverfestigung durch Strahlen im oberflächennahen Randbereich	101
5.3	Polykristalline Reparatur von IN-738	103
5.3.1	Einfluss der Substrattemperatur	104
5.3.2	Depositionseffizienzen unterschiedlicher Ni-Superlegierungen	108
5.3.3	Ergebnisse der Eigenspannungsuntersuchungen	110
5.3.4	Einfluss der Wärmebehandlung auf die Mikrostruktur	118
5.3.5	Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die Adhäsion	120
5.3.6	Ergebnisse der simulierten Spannungs-Dehnungs-Kurven	123
5.4	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick: Teil II	125
	Abbildungsverzeichnis	VI
	Tabellenverzeichnis	XIV
	Literaturverzeichnis	XXVII
	Danksagung	XXIX

Abkürzungsverzeichnis

ASI	adiabatische-Scher-Instabilität
C	Karbid
DE	Depositionseffizienz
EBSD	Elektronenrückstreubeugung
EDS	energie-dispersive Röntgenspektroskopie
Exp.	Experiment
FEM	Finite-Elemente-Methode
FSD	Forescater-Dioden
Gk.	Glas gekapselt
HIP	Heiß-Isostatisches-Pressen
IPF	inverse Polfigur
kfz	kubisch-flächenzentriert
KGS	Kalt-Gas-Spritzen
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen
SEBM	Selective Electron Beam Melting
SS	Super-Solution
SZ	Spritz-Zustand
TCP	topologisch dicht gepackt
TMA	thermomechanischer Analysator
VPS	Vakuum-Plasma-Spritzen
WDS	Wärmedämmschicht
WZ	wärmebehandelter Zustand
NLPM	Standard-Liter pro Minute

Symbolverzeichnis

c_p	spezifische Wärme
d_{hkl}	Netzebenenabstand
E	E-Modul
$\dot{\epsilon}$	Kriechgeschwindigkeit
ϵ	Dehnung
ϵ_P	plastische Von-Mises-Dehnung
η	Wirkungsgrad
η_s	Schichtqualitätsparameter
G	Freisetzungsrates der Formänderungsarbeit
G_{ic}	kritische Freisetzungsrates der Formänderungsarbeit
θ	Winkel
h	Schichtdicke
H	Substrathöhe
h_b	Höhe der Spritzspur
K	Kaltverformungskoeffizient
κ	Krümmung
λ	Wellenlänge
m_a	aufgebrachte Schichtmasse
m_s	Pulvermasse
n	Kaltverformungsexponent
ν	Poissonszahl
R_a	mittlere Rauigkeit
R_H	Haftfestigkeit
R_m	Zugfestigkeit
R_{max}	größte Einzelrautiefe
s	zurückgelegte Strecke
S_{red}	Anpassungsgüte
σ	Fließspannung
σ_g	gleichartige Spannungen
σ_r	Eigenspannung
σ_Y	Streckgrenze
t	Zeit
T_{Abgas}	Abgastemperatur
$T_{Heißgas}$	Heißgastemperatur
$T_{Verdichter}$	Gastemperatur am Verdichterausgang
T_p	Partikeltemperatur
T_S	Schmelztemperatur
T_{Sub}	gemessene Durchschnittstemperatur
$T_{Umgebung}$	Umgebungstemperatur
T_{Ziel}	angestrebte Temperatur

Symbolverzeichnis

v_{ero}	erosive Geschwindigkeit
v_{imp}	Partikelaufrallgeschwindigkeit
v_{krit}	kritische Geschwindigkeit
v_{rob}	Verfahrgeschwindigkeit
w	Breite der Spritzspur
x	Bewegungsrichtung

1 Motivation und Zielsetzung der Arbeit

Die vorliegende Doktorarbeit befasst sich mit der möglichen Reparatur von Nickel-Superlegierungsbauteilen aus Gasturbinen durch thermisches Spritzen. Die Gasturbine zählt zu den Verbrennungskraftmaschinen, bei denen durch die Verbrennung eines Treibstoffes eine mechanische Arbeit geleistet wird. Je nach Anwendung kann diese Energie in stationären Gasturbinen zur Stromerzeugung oder in Strahltriebwerken zur Erzeugung der Schubkraft in Flugzeugen genutzt werden. Dabei wird die mechanische Energie in stationären Gasturbinen durch einen Generator in elektrische Energie umgewandelt. In modernen Kraftwerken können Gasturbinen in Kombination mit einer Dampfturbine einen Gesamtwirkungsgrad von über 60 % erreichen. Bei den Strahltriebwerken hingegen ist die weitverbreitetste und modernste Form das Mantelstromtriebwerk. Das Besondere an diesem Triebwerk ist der durch die Welle betriebene vordere Fan, der durch einen Mantelstrom einen Großteil des Vorschubs erzeugt [18].

Bei beiden Arten der Gasturbine hängt der Wirkungsgrad von den Heißgastemperaturen am Einlass des Turbinenbereichs ab. Dieser wird zudem durch die Hochttemperatureigenschaften von komplexen Nickel-Superlegierungen limitiert. Schon seit den 1940er Jahren werden diese Legierungen für den Einsatz von höchst beanspruchten Bauteilen in Turbinen verwendet. Sie zeichnen sich durch hohe Kriech- und Ermüdungsfestigkeiten aus und weisen darüber hinaus eine hohe Korrosionsbeständigkeit auf [18]. Der Wirkungsgrad der Turbinen konnte durch die stetige Entwicklung auf dem Gebiet der Vakuumgießverfahren und der Beschichtungstechnik deutlich gesteigert werden. So ist es möglich Turbinenschaufeln mit einer einkristallinen Kristallstruktur herzustellen [86]. Die Produktionskosten dieser sehr komplexen Bauteile sind jedoch enorm hoch. Nur vereinzelte Bereiche der Schaufeln können im Rahmen einer Inspektion nach dem heutigen Stand der Technik mithilfe modernster Verfahren repariert werden [30]. Diese schwer schweißbaren Werkstoffe können durch das Laser-Cladding-Verfahren, welches im Bereich der Spitze (eng.: Tip) der Schaufeln eingesetzt wird, verarbeitet werden. Dabei ist es möglich die einkristalline Struktur des Bauteils beizubehalten, welches dadurch maximalen Belastungen standhalten kann [91] [51]. Eine Stelle, die häufig geschädigt wird, ist der Bereich der zur Brennkammer gewandten Vorderflanke der Turbinenschaufel. Dieser typische Schaden wird in Abbildung 1.1 gezeigt. Wenn die Turbinenschaufel in diesem Bereich nicht repariert werden kann, muss sie ersetzt werden [50]. Jedoch könnten sich die thermischen Spritzverfahren Kalt-Gas-Spritzen (KGS) und Vakuum-Plasma-Spritzen (VPS) aufgrund der erzielbaren Schichtqualitäten als Reparaturverfahren für diesen Schaden eignen [30].

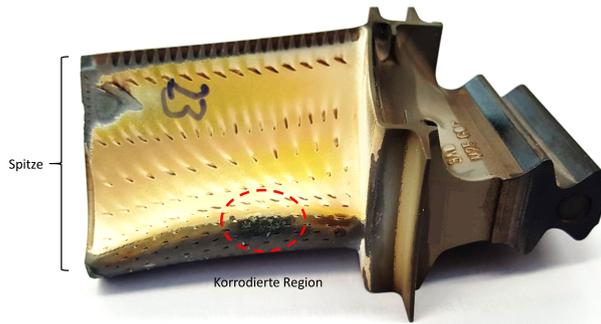


Abb. 1.1 Verschlossene Turbinenschaufel eines Mantelstromtriebwerks mit eingezeichneter Spitze und korrodiertem Bereich an der dem Heißgasstrom zugewandten Seite.

Grundsätzlich werden bei dem VPS Pulverpartikel in einer Plasmaflamme aufgeschmolzen und in Richtung des Substrates beschleunigt, wo diese sodann erstarren. Durch die sauerstoffarme Prozessatmosphäre können oxidfreie und dichte Metallschichten hergestellt werden. Das thermische Spritzverfahren VPS wird seit vielen Jahren in der Luftfahrt für die Herstellung von Bondcoats, die einen Teil der Wärmedämmschicht auf der Turbinenschaufel bilden, verwendet. Eine Reparaturnutzung mittels VPS wäre aufgrund der in den Reparaturstätten vorhandenen Anlagen sinnvoll. Im Gegensatz zu konventionellen thermischen Spritzverfahren wie dem VPS wird das Beschichtungspulver beim KGS nicht aufgeschmolzen. Die Schichtbildung erfolgt beim KGS durch einen rein kinetischen Prozess, durch den sich dichte Schichten mit niedrigen Oxidgehalten herstellen lassen. Nur bei sehr modernen Anlagen besteht die Möglichkeit, Gastemperaturen von über 1000 °C zu erreichen. Erst diese Entwicklung ermöglicht die günstige Verarbeitung von Nickel-Superlegierungen für das KGS [30]. Im militärischen Bereich und in der Luftfahrt wird dieses Verfahren neuerdings für die Reparatur höchstbeanspruchter großer metallischer Bauteile mit hohen Fertigungskosten angewandt [14]. Das KGS zählt zu den additiven Fertigungsverfahren, bei denen komplette Bauteile in einem Arbeitsschritt aus einem Metallpulver hergestellt werden. Diese Art der Bauteilfertigung ist mit Nickel-Superlegierungen noch nicht möglich. Grund dafür ist, dass die hohe gespeicherte elastische Energie zur Delamination einzelner Schichten führen kann [84] [123].

Die Ziele der Doktorarbeit werden durch den zweiten Finanzierungsantrag (2016-2019) des SFB/Transregio 103 "Vom Atom zur Turbinenschaufel" definiert. Die unter Projekt B6 aufgeführten Forschungsziele sind daher die Grundlage der durchgeführten Untersuchungen. Insbesondere soll mit dieser Arbeit die Möglichkeit der einkristallinen Reparatur durch thermisches Spritzen untersucht werden. In gezielten Spritzexperimenten wurden daher gemäß dem des Finanzierungsantrag die Schlüsselparameter für eine Reparatur mit Aufbauschichten im Millimeterbereich erprobt. Um diese Ziele zu erreichen, wurde ein beheizbarer Probenhalter konstruiert und angefertigt. Der Probenhalter wurde so ausgelegt, dass er sowohl beim VPS als auch beim KGS verwendet werden kann.

Beim VPS soll der Probenhalter mit einer Substrattemperatur von bis zu 1000 °C die Erstarrungsgeschwindigkeit der auftreffenden Partikel verringern. Beim KGS soll mithilfe des Probenhalters eine gesteigerte Substrattemperatur erreicht werden, welche die elastisch gespeicherte Energie der Schichten während des Spritzprozesses verringert. Kann diese nicht verringert werden, so limitiert sie die maximale Beschichtungsdicke. Weiterhin soll in dieser Arbeit in Kooperation mit Projektpartnern (Ruhr-Universität Bochum) der Einfluss einer druckunterstützten Wärmebehandlung auf die Superlegierungsmikrostruktur thermisch gespritzter Reparaturschichten ermittelt werden. Dadurch soll die Porosität verringert werden und Kornwachstum durch Rekristallisationsprozesse hervorgerufen werden. Darüber hinaus sind die mechanischen Eigenschaften der Schichten zu charakterisieren und diese mit dem Grundwerkstoff zu vergleichen. Die Charakterisierung der Schichten soll in detaillierten Eigenspannungsmessungen erfolgen. Dies dient der Ermittlung des genauen Einflusses der Substrattemperatur und der Probenvorbereitung für maximale Beschichtungsdicken. Des Weiteren werden durch Projektpartner an der Friedrich-Alexander Universität in Erlangen-Nürnberg Mikrozugkriechversuche an unterschiedlichen VPS Reparaturschichten durchgeführt, um die Kriechbeständigkeit der Reparaturschichten mit dem Substratwerkstoff zu vergleichen.

In Haftabzugsversuchen soll der Einfluss der Probenvorbereitung auf die Adhäsionskraft der Reparaturschicht untersucht werden, da ein Einfluss der Rauigkeit des Substrates vor dem Beschichten vermutet wird. In einer engen Kooperation mit dem Gordon Laboratory insbesondere Prof. Clyne der Universität Cambridge (UK) werden zudem die mechanischen Eigenschaften der Reparaturschichten getestet. Aus Indentationsdaten werden mit der Finite-Elemente-Methode (FEM) Spannungs-Dehnungs-Diagramme simuliert. Durch diese ist ein direkter Vergleich der einzelnen Reparaturschichten untereinander und mit dem Substrat möglich.

2 Grundlage und Stand der Technik

2.1 Gasturbinen

Die in dieser Arbeit verwendeten Werkstoffe werden primär in Gasturbinen eingesetzt. Gasturbinen sind Verbrennungskraftmaschinen, welche im Einzelbetrieb Leistungen von 400 MW erreichen können. In Kombination mit einer Dampfturbine können Wirkungsgrade von über 60 % erzielt werden (Siemens SGT5-8000H [106]). Die Abbildung 2.1 zeigt den Aufbau einer Gasturbine (SGT5-8000H) der Firma Siemens, welche dem aktuellen Stand der Technik entspricht [106]. Diese Turbine der neusten Generation besteht aus den typischen drei Hauptkomponenten. Wie in Abbildung 2.1 gezeigt, wird auf der Einlassseite Luft eingesogen und im Kompressor verdichtet. Brennstoff wird in die Brennkammer eingeleitet und mit der verdichteten Luft entzündet. Durch den Verbrennungsprozess entsteht heißes Gas, welches im dritten Bereich der Turbine mit Temperaturen von mehr als 1400 °C expandiert. Die entstehende Energie wird dazu genutzt über Lauf- und Leitschaufel eine Welle in Bewegung zu bringen. Die rotierende Welle stellt die Verbindung zum Kompressor her. Die elektrische Energie wird zum einen von einem Generator erzeugt, der über die Welle der Turbine angetrieben wird. Zum anderen kann mit dem heißen Abgas über einen Wärmetauscher eine Dampfturbine betrieben werden. Im Gegensatz zu stationären Gasturbinen wird die Expansion des Gases bei der Flugzeugturbine dazu genutzt durch zusätzlichen Antrieb des sogenannten Fans einen maximalen Vorschub zu erzielen [86] [107].

Der Wirkungsgrad (η) der Turbine kann in erster Näherung mit dem idealen Brayton-Prozess beschrieben werden und ist von folgenden thermodynamischen Größen abhängig: Der Umgebungstemperatur (T_{Umgebung}), der Gastemperatur am Verdichterausgang ($T_{\text{Verdichter}}$) und dem Druckverhältnis der Expansion $\pi = p_3/p_4$ [18]:

$$\eta = 1 - \frac{T_{\text{Umgebung}}}{T_{\text{Verdichter}}} = 1 - \frac{1}{\pi^{\frac{k-1}{k}}} \quad (2.1)$$

Mit dem Ziel höchstmögliche Heißgastemperaturen im Bereich der Brennkammer sowie für Lauf- und Leitschaufeln zu erzielen, wurden schon seit den 1940er Jahren Ni-, Co- und Ti-haltige Legierungen in der Luftfahrt und in stationären Gasturbinen eingesetzt. Die verwendeten Bauteile müssen aufgrund der Fliehkräfte in der rotierenden Turbine höchste Ermüdungs- und Kriechfestigkeiten, ein geringes Gewicht, niedrige Herstellungskosten und höchste Oxidations- bzw. Korrosionsbeständigkeiten aufweisen. Ni-Superlegierungen eignen sich aufgrund der herausragenden Hochtemperatureigenschaften besonders gut. Der Einsatz neuester Technologien wie Wärmedämmschichten und die Filmkühlung der Turbinenschaufeln konnte in den vergangenen Jahren dazu beitragen, dass sich der Wirkungsgrad stetig verbessern konnte [86].

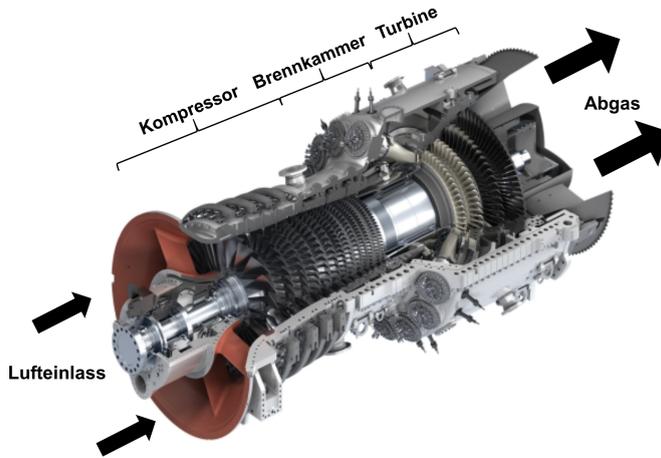


Abb. 2.1 Aufbau einer Gasturbine. Schnittbild der Siemens Gasturbine SGT5-8000H mit einem Wirkungsgrad von mehr als 60%. Entnommen aus [106].

2.2 Superlegierungen

Superlegierungen sind hochtemperaturstabile Legierungen, die eine Einsatztemperatur von mindestens dem 0,6-fachen der Schmelztemperatur haben. Diese Legierungen halten hohen mechanischen Beanspruchungen und korrosiven Atmosphären stand [86]. Durch diese Eigenschaften finden Superlegierungen Anwendung im Gas- und Dampfturbinenbau, der Raumfahrt, dem Motorenbau sowie der medizinischen und chemischen Industrie [10] [25]. Superlegierungen auf einer Ni-Basis werden als Werkstoff für die Herstellung von Turbinenschaufeln am häufigsten genutzt. Grund dafür ist der hohe Anteil der härtenden γ' -Phase, die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit im Hochtemperaturbereich und die Streckgrenzenanomalie (Kear-Wilsdorf-Lock), wodurch die Festigkeit mit steigender Temperatur zunimmt [86].

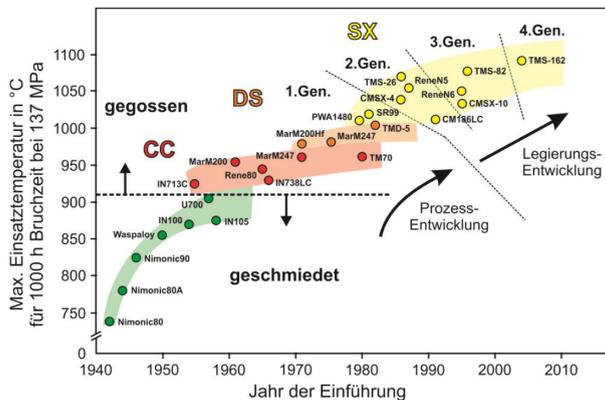


Abb. 2.2 Entwicklung der verschiedenen Ni-Superlegierungen im Hinblick auf die Kriechfestigkeit. Einteilung in Prozessentwicklung und Legierungsentwicklung der Legierungen nach [83].

Die Abbildung 2.2 zeigt die Entwicklung der Ni-Basislegierungen seit den 1940er Jahren. Dabei ist die maximale Einsatztemperatur [°C] hinsichtlich der Kriechbeständigkeit über dem Jahr der Legierungseinführung aufgetragen. Der grüne Bereich markiert die zwischen 1940 bis 1965 verwendeten geschmiedeten polykristallinen Knetlegierungen, die auf eine Einsatztemperatur von ca. 900 °C beschränkt sind. Durch die Prozessentwicklung hin zum Feingussverfahren konnte die Einsatztemperatur in den folgenden Jahren durch spezielle Legierungen erhöht werden. Die Gusslegierungen sind in der Abbildung 2.2 rot markiert. Die Abbildung 2.3 a) zeigt die typische äquialbiale Kristallstruktur für polykristalline Gusslegierungen. Die Schwachstelle dieser Struktur sind die in der Vergrößerung gezeigten Korngrenzen, welche einen mehrdimensionalen Kristallbaufehler darstellen [37]. Nicht parallel zur Belastungsrichtung angeordnete Korngrenzen verringern die Kriechfestigkeit der Turbinenschaufel [96]. Die weitere Entwicklung des Gießprozesses führte zu einer gerichteten Kristallstruktur (Abbildung 2.3 b)), welche in der Abbildung 2.2 orange markiert ist. In der Vergrößerung der Abbildung 2.3 b) lässt sich eine Reduzierung der Korngrenzen parallel zur Belastungsrichtung feststellen. Dieser Entwicklungsschritt führt zu einem leichten Anstieg der Einsatztemperatur. Der letzte Schritt der Prozessentwicklung ist die großtechnische Umsetzung der einkristallinen Erstarrung bei der Herstellung von Turbinenschaufeln, die den Einsatz bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C ermöglichen. Dieser Herstellungsprozess ermöglicht eine gezielte Ausrichtung des gesamten Kristallgitters einer Schaufel in die Orientierung mit den höchsten Kriechfestigkeiten. Da das gesamte Bauteil im Idealfall aus nur einem Korn besteht, sind wie in Abbildung 2.3 c) keine Korngrenzen ersichtlich. Die Kriechbeständigkeiten der einkristallinen Werkstoffe sind unter anderem durch das Unterbinden des Materialflusses über die Korngrenzen möglich. Der Bereich der einkristallinen Legierungen ist in Abbildung 2.2 gelb markiert und in die verschiedenen Generationen (1-4) der einkristallinen Legierungen eingeteilt. Weitere Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften wurden in der Legierungsentwicklung in den letzten 30 Jahren durch den steigenden Einsatz von Re und Ru in den unterschiedlichen Generationen der einkristallinen Superlegierungen erzielt. Die Legie-

rungen der jüngsten Generation weisen Einsatztemperaturen von nahezu 1100 °C auf.

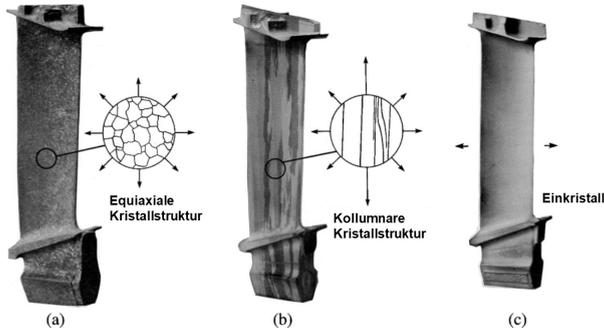


Abb. 2.3 Prozessentwicklungsschritte der Turbinenschaufeln: a) äquiaxiale Kristallstruktur (Korngrenzen vorhanden), b) kollumnaire Kristallstruktur (keine Korngrenzen in Belastungsrichtung) und c) Einkristall (keine Korngrenzen). Entnommen aus [86].

In der einkristallinen Struktur mit gleicher Kristallorientierung weisen Ni-Superlegierungen unterschiedliche Phasen auf. Durch die unterschiedlichen Gitterstrukturen kommt es zur Bildung von Ausscheidungen im Gefüge, wodurch die herausragenden Hochtemperatureigenschaften erreicht werden. In der kubischen Kristallstruktur scheiden sich kohärenten Phase (kubischer Kristallstruktur) mit einer geringfügig unterschiedlichen Gitterkonstante ($\pm 0,5\%$) aus. Die Höhe der sogenannten Gitterfehlpassung bestimmt die Ausbildung kubischer oder sphärischer Ausscheidungen, welche von der Zusammensetzung der Ni-Superlegierung abhängt [25]. Durch das Legieren von Nickel mit verschiedenen Elementen (Co, Cr, Al, W, Re, Mo, Ti, Ta, Hf, Y) kann das entstehende Gefüge beeinflusst werden. Die Mikrostruktur wird dabei so eingestellt, dass sich eine geordnete intermetallische Ausscheidung in einer ungeordneten γ -Mischkristall-Matrix bildet. Die geordnete γ' -Phase weist in einer $L1_2$ -Kristallstruktur eine Stöchiometrie von $Ni_3(Al,Ti)$ auf [25]. Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme in Abbildung 2.4 zeigt die würfelförmig ausgeschiedenen γ' -Würfel in der γ -Matrix. Diese Ausscheidungen sind für die guten Kriecheigenschaften dieser Legierungen im Hochtemperaturbereich verantwortlich. Die Erhöhung des Anteils der Legierungselemente Al, Ti, Ta und Nb führt zu größeren γ' -Ausscheidungen. Hingegen stabilisieren die Elemente Ni, Co, Cr, W, Re und Mo die Bildung der γ -Phase [81]. Die beiden Elemente Cr und Al tragen maßgeblich zur Resistenz vor Oxidation und Hochtemperaturkorrosion bei. Die korngrenzenstabilisierenden Elemente Bor und Kohlenstoff werden seit der Entwicklung von einkristallinen Gussverfahren nur bei Superlegierungen mit polykristallinem Einsatzzweck verwendet [86]. Der Einsatz der Elemente Cr, Mo, W und Re führt zu der Bildung von spröden topologisch dicht gepackten (TCP) Phasen, welche durch die Alterung des Werkstoffes entstehen. Diese Phasen können zu einer negativen Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften wie das Ermüdungsverhalten, Zähigkeit und Verformbarkeit des Werkstoffes führen

[22] [80] [107].

Die optimalen Kriech Eigenschaften werden erreicht, wenn die γ' -Ausscheidungen einen hohen Volumenanteil aufweisen und die Größe der Ausscheidungen durch Wärmebehandlungen legierungsabhängig an die γ -Matrix angepasst wird. Zu hohe γ' -Phasenanteile können zu einem Verlust der Duktilität und zu einer Versprödung führen. Das γ/γ' -Verhältnis und die γ' -Ausscheidungsgröße kann für jede Superlegierung durch angepasste Wärmebehandlungen ideal eingestellt werden [81].

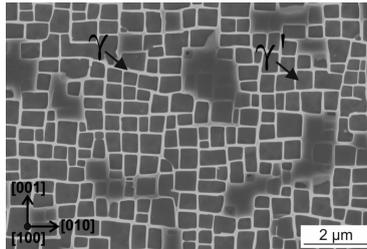


Abb. 2.4 REM-Aufnahme der typischen γ/γ' -Mikrostruktur einer einkristallinen Ni-Superlegierung nach [120].

Die Herstellung der einkristallinen Turbinenschaufeln erfolgt mittels Vakuumfeinguss. Während eines gerichteten Wärmestroms erstarrt die Schmelze zunächst in einem Kornselektor, wodurch die angestrebte einkristalline Orientierung im Gussteil hervorgerufen wird. Aufgrund der langsamen Erstarrungsgeschwindigkeit entsteht eine Erstarrungsfront mit einer dendritischen Struktur. Diese wird durch die bevorzugte Anreicherung bestimmter Elemente an der Fest-Flüssigphasengrenze im Festkörper hervorgerufen [36]. Die Abbildung 2.5 c) zeigt diese dendritische Struktur, bei der die γ -bildenden Elemente zunächst im Dendritenkern erstarren. Der interdendritische Bereich weist einen erhöhten Anteil an γ' -bildenden Elementen [67] auf. Diese Morphologie der Erstarrungsfront kann zu niedrig schmelzenden Eutektika führen und durch die Volumenschrumpfung bei der Erstarrung entstehen Mikroporen. Der sogenannte Dendritenarmabstand beschreibt den Abstand der Dendriten parallel zur Erstarrungsfront und ist abhängig von der Höhe des Temperaturgradienten während der Erstarrung. Die Abbildung 2.5 a) zeigt den Querschliff einer dendritischen Mikrostruktur parallel zur Erstarrungsrichtung und in b) senkrecht zur Erstarrungsrichtung [29].

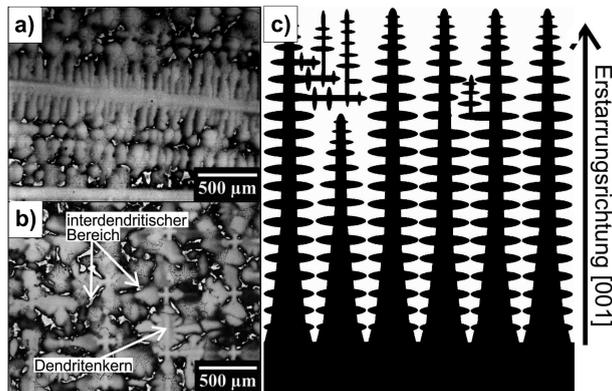


Abb. 2.5 Dendritische Erstarrung: a) Dendritische Mikrostruktur parallel zur Erstarrungsrichtung (Querschliff), b) Dendritische Mikrostruktur senkrecht zur Erstarrungsrichtung (Querschliff). Entnommen aus [29], c) Schwarze Bereiche der Skizze symbolisieren die Dendritenkerne [67].

Der Dendritenarmabstand liegt bei technischen Einkristallen im Bereich von $500\ \mu\text{m}$, wodurch zum einen starke Segregationen (Inhomogenitäten) im Bauteil vorliegen und zum anderen der γ' -Phasenanteil nicht homogen verteilt ist. Mit einer anschließenden Wärmebehandlung der Lösungsglühung werden bei Temperaturen knapp unterhalb der Schmelztemperatur mögliche Eutektika aufgelöst und die Seigerungen verringert. Siliziumeinkristalle für die Halbleiterindustrie zählen auch zu den technisch genutzten Einkristallen [36]. Diese sind im Vergleich zu technischen Ni-Einkristallen aus Superlegierungen deutlich reiner bezüglich der chemischen Zusammensetzung. Aufgrund eines Kristallgitters aus nur einem Element weisen diese Einkristalle nahezu keine Fehler im Kristallaufbau auf. Die in dieser Arbeit aufgeführten Materialien zeigen im technischen Einsatz die gleichen Mikrostrukturcharakteristika, wie polykristalline Bauteile innerhalb eines Kornes. Dazu zählen kohärenten Härtingsphasen, dendritische Seigerungen, Kleinwinkelkornsgrenzen, Porosität, Eutektika und Neukörner (Freckles)[86] [10].

2.3 Hochtemperaturverformung (Kriechen)

Für die Auslegung von Werkstoffen für die Hochtemperaturanwendung ist die Verwendung der Streckgrenze keine zuverlässige Materialeigenschaft. Ab Temperaturen von $T > 0,4 T_S$ findet bei einer mechanischen Belastung eine zeitabhängige und plastische Verformung statt. Diese Verformungen, welche nach langen Zeiten bei Belastungen unterhalb der Streckgrenze entstehen, werden Kriechen genannt und haben einen signifikanten Einfluss auf die technische Lebensdauer von Bauteilen im Hochtemperaturbereich. Für die Ermittlung des Kriechverhaltens werden Kriechversuche durchgeführt, bei denen die Proben bei erhöhter Temperatur mit konstanter Last beansprucht werden. Bei diesem Versuch wird die Dehnung (ϵ) des Werkstoffes

über die Zeit (t) aufgetragen. Auch hat die Auftragung der Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ über die Dehnung ϵ eine große Aussagekraft für Rückschlüsse auf mikrostrukturelle Prozesse [72]. Die beiden Darstellungsarten der Kriechkurven sind in idealisierter Weise in Abbildung 2.6 aufgeführt. Dabei bildet a) die Dehnung (ϵ) über der Zeit (t) und in b) die Dehnrate ($\dot{\epsilon}$) über der Dehnung (ϵ).

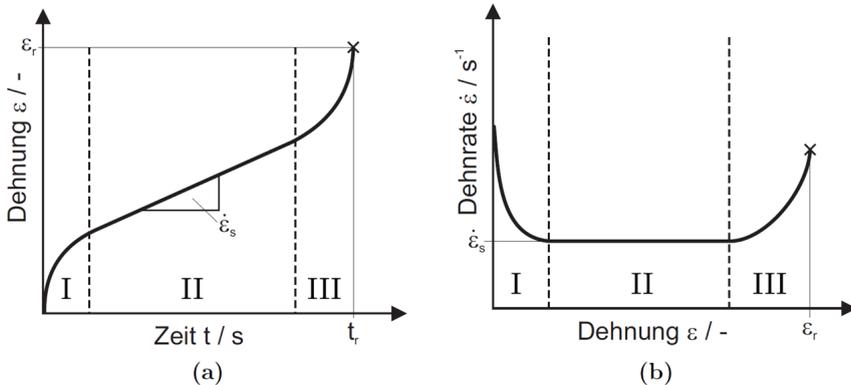


Abb. 2.6 Typische Darstellungsart der Kriechkurven: a) Dehnung (ϵ) über der Zeit (t), b) Dehnrate ($\dot{\epsilon}$) über der Dehnung (ϵ). Entnommen aus [89].

Bei beiden Kriechkurven treten drei unterschiedliche Bereiche auf: I) Primäres Kriechen: Die Kriechgeschwindigkeit nimmt im primären Bereich der Kurve ab. Der Grund sind Verfestigungen durch eine ansteigende Versetzungsdichte, II) Stationäres Kriechen: Dieser sekundäre Bereich zeigt in der idealisierten Darstellung einen stationären Zustand. Das dynamische Gleichgewicht zwischen Verfestigung und Erholung führt zu einer minimalen und konstanten Kriechrate, III) Tertiäres Kriechen: Der tertiäre Bereich ist durch einen deutlichen Anstieg der Kriechrate durch Schädigungsmechanismen wie Kriechporenbildung oder Teilchenvergrößerung geprägt. Eine technische Nutzung ist in diesem Bereich ausgeschlossen.

Der Mechanismus des Kriechens ist temperaturabhängig. Mit steigenden Temperaturen erhöht sich die Leerstellenkonzentration im Gitter und der diffusionsgesteuerte Kletterprozess verläuft beschleunigt. Die unterschiedlichen Kriechbeständigkeiten von einkristallinen und polykristallinen Werkstoffen beruhen auf unterschiedlichen Kriechmechanismen. Der Mechanismus der einkristallinen Werkstoffe beruht auf Versetzungswanderungen im Kristall (Nabarro-Herring-Kriechen). Bei polykristallinen Werkstoffen, insbesondere bei feinkörnigem Material, überwiegt der Materialfluss über die Korngrenzen (Coble-Kriechen) [37]. Bei Ni-Superlegierungen mit einer γ/γ' -Mikrostruktur kommt es bei Temperaturen oberhalb von 900 °C zu einer gerichteten Vergrößerung der Mikrostruktur, welche durch die Überlagerung der Misfitspannungen mit einer externen Spannung hervorgerufen werden. Es wird eine Morphologieänderung hervorgerufen, bei der die γ' -Ausscheidungen zu Flößen zusammenwachsen. Die Abbildung 2.7 zeigt eine vollständig ausgeprägte Floßbildung bei

CMSX-4 nach 2% Kriechverformung bei einer Temperatur von 1050 °C und einer Spannung von 160 MPa [120].

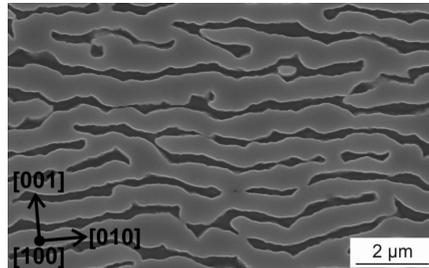


Abb. 2.7 Vollständig ausgebildete Floßstruktur bei CMSX-4 nach einer γ -Ätzung nach 2% Kriechverformung, welche durch eine Temperatur von 1050 °C und eine Spannung von 160 MPa hervorgerufen wurde [120].

2.4 Etablierte Reparaturverfahren für Ni-Superlegierungen

Wegen der hohen Herstellungs- und Bearbeitungskosten der einkristallinen Turbinenschaufeln und der polykristallinen Ni-Superlegierungsbauteile ist eine Reparatur anzustreben. Der übliche Reparaturprozess für diese metallische Bauteile involviert Generative Fertigungsverfahren wie das Auftragsschweißen, welche zu den Urformverfahren gezählt werden (DIN 8580). Durch die unterschiedlichen Phasen von Ni-Superlegierungen kann die Schweißneigung negativ beeinflusst werden. Mit ansteigendem γ' -Volumengehalt nimmt die Schweißbarkeit aufgrund der Streckgrenzenanomalie (γ/γ') deutlich ab. Die beiden Elemente Al und Ti sind die Hauptbildner der γ' -Phase und für den entstehenden Volumenanteil verantwortlich [83]. Cam et al. [11] und Henderson et al. [65] haben diese als Indikator für die Schweißbarkeit herangezogen. In Abbildung 2.8 wird ein Schweißbarkeitsdiagramm der relevantesten Ni-Superlegierungen in Abhängigkeit des Al- und Ti- Gehaltes gezeigt. Darin sind die fünf Legierungen markiert, die in dieser Arbeit verwendet werden. Nur die Legierung IN-625 mit niedrigen Ti- und Al- Gehalten wird nach dem Diagramm zu den schweißbaren Legierungen gezählt. Bei diesem zählen die Superlegierungen als schweißbar, wenn die Summe aus Al und Ti unterhalb von 4 Gew.-% liegt. Außerdem wird die Schweißbarkeit von der Kornstruktur und der Korngrößenverteilung des Grundmaterials beeinflusst.

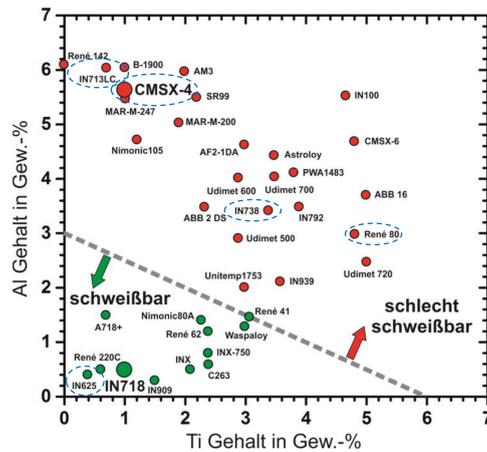


Abb. 2.8 Schweißbarkeitsdiagramm von Ni-Superlegierungen in Abhängigkeit des Al- und Ti- Gehaltes. In dieser Arbeit verwendete Legierungen sind blau umkreist. Abbildung nach [83] [65] [11].

Bei allen Schweißprozessen von Ni-Superlegierungen ist die Vorheiztemperatur des Substrates ein wichtiger Parameter. Aufgrund der relativ geringen Temperaturleitfähigkeit kann die entstehende Wärme beim Schweißen nur langsam abgeführt werden. Aufgrund des großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten treten hohe lokale thermische Spannungen auf. Diese werden mit steigender Prozesstemperatur abgebaut und die Triebkraft für die Rissbildung wird minimiert. Die Prozesstemperatur zum Schweißen liegt für die meisten Superlegierungen oberhalb von 950 °C [27]. Die Reparatur polykristalliner Bauteile ist nur unter Beachtung wichtiger Prozessparameter unter hohem Kosteneinsatz möglich. Daneben ist die einkristalline Reparatur selbst mit modernsten Laserverfahren (z.B. Laser Cladding) nur sehr eingeschränkt möglich. Sie kann nur im Bereich der Spitze (Tip) der einkristallinen Turbinenschaufeln genutzt werden. Wie bei allen Schweißprozessen ist es schwierig, die Entstehung von thermischen Gradienten, Eigenspannungen und Rissen während des Reparaturprozesses zu vermeiden [91] [90] [51] [34] [116] [61]. Die zur Zeit verfügbaren Reparaturverfahren können nur einen kleinen Teil der möglichen Schäden an Turbinenschaufeln abdecken. Dimensionale Abweichungen durch Kriechschädigung, Erosion durch feine Staubpartikel und Oxidationsabtrag bei hohen Metalltemperaturen [18] [2] können bisher nicht repariert werden. Eine derartige Schädigung tritt meist an der Vorderkante der Schaufel, dem heißesten Bereich auf [41] (Abbildung 1.1).

2.5 Vakuum-Plasma-Spritzen

Das thermische Spritzverfahren Vakuum-Plasma-Spritzen (VPS) wird z.B. in der Luftfahrt für die Herstellung von Bondcoats, die ein Teil der Wärmedämmschicht (WDS) sind. Diese schützt Turbinenschaufeln zum einen durch den Bondcoat (MCrAlY) vor Oxidation und erhöht zum anderen die maximale Betriebstemperatur durch einen keramischen Topcoat (YSZ). Durch den niedrigen Prozessdruck, eine Ar-Atmosphäre und die hohen Temperaturen des Plasmaspritzens eignet sich dieses Verfahren für die Herstellung nahezu oxidfreier und dichter Metallschichten. Vor jedem Reparaturprozess wird das WDS-System durch chemisches Ätzen (eng. strippen) entfernt und im Anschluss an eine erfolgreiche Reparatur der Schaufeln neu aufgetragen. Da in den Reparaturstätten entsprechende Anlagen bereits vorhanden sind, könnte VPS auch für Reparaturen genutzt werden [18] [30] [2].

2.5.1 Aufbau der Spritzanlage

Die Abbildung 2.9 zeigt den schematischen Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten F4-Plasmabrenners (Oerlikon Metco). Die Besonderheit des VPS ist die kontrollierte Atmosphäre und der niedrige Druck während des Spritzprozesses, welcher mit Vakuumpumpen erzeugt wird. Dieser unterdrückt eine Oxidation des verwendeten Spritzpulvers, wodurch eine hohe Schichtqualität erzielt werden kann. Im Plasmabrenner entsteht durch eine elektrische Spannung (Gleichstrom) zwischen einer konzentrisch aufgebauten Anode und Kathode ein Lichtbogen. Durch das Einleiten des Plasma Gases (H_2 , Ar, N_2 , He) wird eine Plasmaflamme erzeugt. Das Spritzpulver wird mit einem Trägergas (Ar) in die Plasmaflamme eingeblasen, schmilzt auf und wird in Richtung des Substrates beschleunigt. In Abhängigkeit des Plasmagases und der angelegten elektrischen Spannung können Temperaturen über 10000 K und Partikelgeschwindigkeiten bis etwa 1000 m/s erreicht werden [30]. Durch die hohe Temperatur, welche über dem Schmelzpunkt aller Werkstoffe liegt, ist es möglich selbst Schichten aus hochschmelzenden Karbiden für die Anwendung von Verschleißschutzschichten herzustellen [115]. Zum Schutz des Brenners ist dieser durch Wasser gekühlt. Die Funktionsweise ist bei allen VPS-Brennern gleich. Ein Unterschied besteht in der Anzahl und der Anordnung der Kathode(n) bzw. Anode(n) [30].

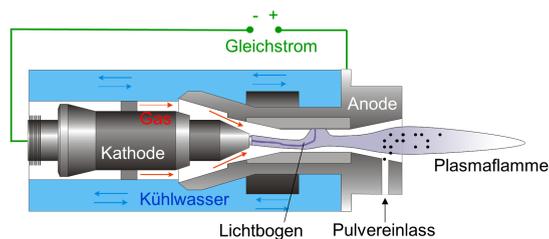


Abb. 2.9 Schematischer Aufbau des F4-Plasmabrenners (Oerlikon Metco). Abbildung nach [114].

2.5.2 Schichtenentstehung

Die im Plasma aufgeschmolzenen und beschleunigten Pulverpartikel erstarren sehr rasch beim Auftreffen auf das Substrat in sogenannten Splats. Die entstehende abgeflachte Geometrie des rasch erstarrten Splats ist in Abbildung 2.10 a) schematisch dargestellt. Die Spritzrichtung ist durch einen Pfeil markiert und der geschmolzene Partikel ist vor dem Auftreffen durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet [93]. Das Maß der Abflachung des Splats hängt von dem verwendeten Werkstoff sowie den Spritzparametern ab. So beeinflusst die Partikeltemperatur [93], die Substrattemperatur [94] und die Partikelgeschwindigkeit [71] die Gestalt des entstehenden Splats. Das Verhältnis aus dem entstehenden Durchmesser/Höhe des Splat resultiert aus der Partikelgeschwindigkeit und der Erstarrungsgeschwindigkeit des sich auf dem Substrat ausbreitenden Splats. Durch den zum Substrat gerichteten Wärmefluss und der bevorzugten Kristallwachstumsrichtung kubischer Materialien in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung bildet sich vor allem im Kernbereich eine kolumnare Kornstruktur [93] [94]. Mehrere Untersuchungen haben nachgewiesen [93] [122] [121] [105], dass vor allem bei hohen Substrattemperaturen eine heterogene Nukleation an einkristallinen Substraten möglich ist. Mit verschiedenen Charakterisierungsverfahren wurde epitaktisches Wachstum auf einer polierten Substratoberfläche nachgewiesen.

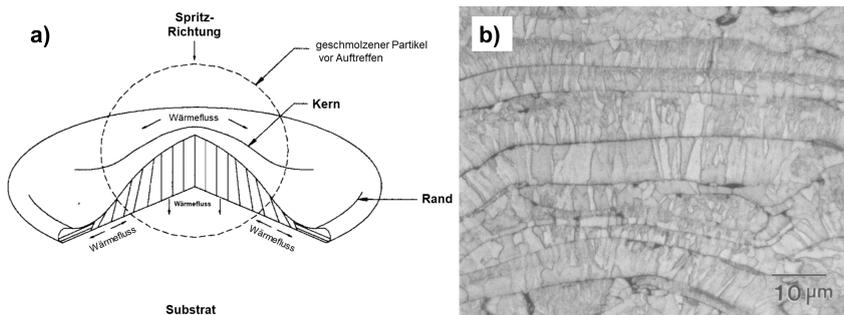


Abb. 2.10 a) schematische Darstellung eines Splats: Der Wärmefluss in das Substrat führt zur kolumnaren Kornstruktur. b) Querschliff einer gespritzten Mo Schicht mit kolumnarer Kristallstruktur [93].

Die Abbildung 2.11 zeigt in a) Splats auf einem polierten Substrat, in b) Splats auf einem gestrahlten Substrat und in c) die Schichtenentstehung durch die Überlappung mehrerer Splats. Selbst beim polierten Substrat führt die zunehmende Ansammlung der Splats zu einer Steigerung der Oberflächenrauigkeit. Treffen nun weitere Splats auf diese Oberfläche zeigt sich eine ähnliche Textur wie beim gestrahlten Substrat. Dies verdeutlicht, dass die Splats selbst eine bestimmte Textur haben, diese jedoch mit zunehmender Schichtdicke verschwindet [93].

Die Lichtmikroskopaufnahme 2.10 b) zeigt eine plasmagespritzte Mo-Schicht. Bei dieser lässt sich in der gesamten Schicht die kolumnare Struktur erkennen. Während des Spritzprozesses entsteht eine undefinierte Oberfläche und innere Grenzflächen

zwischen den einzelnen Splats. In Abhängigkeit der Spritzparameter, vor allem der Erstarrungsgeschwindigkeit bildet sich eine unterschiedlich ausgeprägte Porosität. Auch werden entstehende Oberflächen der Atmosphäre ausgesetzt und können oxidieren. Eine erhöhte Substrattemperatur führt durch die geringere Erstarrungsgeschwindigkeit zu einer niedrigeren Porosität und einer verbesserten Adhäsion zwischen den einzelnen Splats bzw. Substrat/Splats [93] [94].

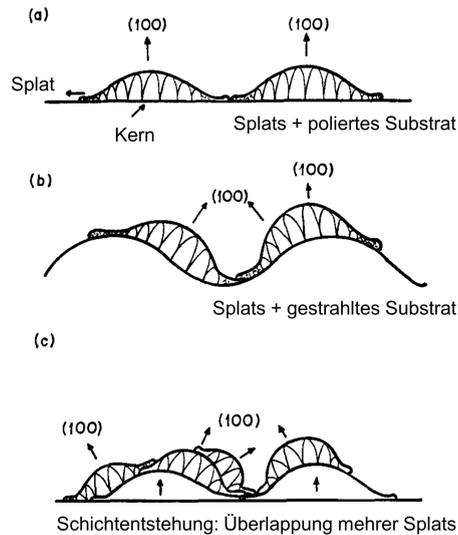


Abb. 2.11 Kornmorphologie und entstehende Textur von plasmagespritzten Splats: a) poliertes Substrat, b) gestrahltes Substrat und c) Schichtenstehung durch Überlappung mehrerer Splats [93].

Die räumliche Verteilung der auf dem Substrat auftreffenden Partikel zeigt in etwa ein Gaussprofil und wird Spritzfleck genannt. Eine Spritzspur entsteht auf dem Substrat durch Bewegung des Plasmabrenners. Diese erfolgt entweder mit einem Roboter oder einem beweglichen Probenstisch, welcher in der Vakuumkammer installiert ist. Die Abbildung 2.12 zeigt die schematische Darstellung der Spritzspur mit der Bewegungsrichtung (x), der Höhe der Spritzspur (h_b) und der Breite der Spritzspur (w). Die Spritzparameter wie Spritzabstand, Bewegungsgeschwindigkeit und Pulverfördertrate haben einen starken Einfluss auf die entstehende Höhe und Breite der Spritzspur. Der Schichtaufbau findet durch das gezielte Überlappen mehrerer Spritzspuren statt [30].

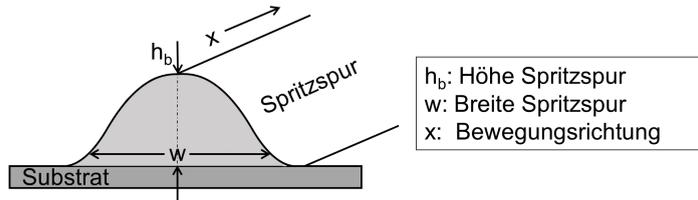


Abb. 2.12 Schematische Darstellung mit Höhe der Spritzspur und Breite der Spritzspur sowie der Bewegungsrichtung nach [30].

2.6 Kaltgasspritzen

Im Gegensatz zu konventionellen Spritzverfahren wird das Beschichtungspulver beim Kaltgasspritzen (KGS) nicht aufgeschmolzen. Die Schichtbildung erfolgt durch einen rein kinetischen Prozess, bei dem sich dichte Schichten mit niedrigen Oxidgehalten herstellen lassen. Nur modernste Anlagen können Gastemperaturen von mehr als $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreichen. Durch diese Entwicklung können Prozessfenster erreicht werden, um dieses Verfahren auch für Superlegierungen mit günstigen Prozessgasen wie Stickstoff nutzbar zu machen. Vor allem im militärischen Bereich und der Luftfahrt hat das KGS ein hohes Potential. Durch die Reparatur von Bauteilen, welche aufgrund der geringen Stückzahlen und einem hohen Fertigungsaufwand sehr kostspielig sind, können Kosten eingespart werden [8] [14]. Durch das Aufbringen einer dicken Schicht auf eine Negativkontur kann diese Technik auch genutzt werden, um ganze Bauteile herzustellen. Dadurch zeigt KGS ein großes Potential für die additive Fertigung (eng.: additive manufacturing), bei der das komplette Bauteil in einem Arbeitsschritt aus dem Ausgangspulver hergestellt wird. Mit modernsten Anlagen lassen sich Materialien verarbeiten, die sich ansonsten nur mit großem Herstellungsaufwand und hohen Kosten fertigen lassen [110] [84] [123].

2.6.1 Aufbau der Spritzanlage

Der schematische Aufbau einer KGS-Anlage ist in Darstellung 2.13 aufgeführt. Das unter hohem Druck (max. 50 bar) stehende Prozessgas (He , N_2) wird zunächst in einem Gasheizer auf Temperaturen bis maximal $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (z.B. bei Impact Spray System 5/11; Impact Innovations; Heldenstein, Deutschland) aufgeheizt. Anschließend wird das heiße Gas zur De-Laval Düse geleitet. Dort expandiert das Gas in der optimierten Geometrie der Düse, sodass Gasgeschwindigkeiten von mehr als 1000 m/s erreicht werden können. Die Partikelgeschwindigkeit steht in direktem Zusammenhang mit der Temperatur des vorgeheizten Gases. Der Pulverförderer transportiert das metallische Pulver über einen separaten Gasstrom zur Düse, wo es durch den Hochgeschwindigkeits-Gasstrom auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt wird. Die Pulvergröße sollte für diesen Spritzprozess zwischen 5 und $50\text{ }\mu\text{m}$ liegen. Durch die Expansion des Gases kühlt dieses mit steigender Entfernung zur Düse ab. Durch die kurze Verweildauer im Gasstrom heizt sich der Spritzwerkstoff nur auf einige

hundert Grad auf, wodurch die Herstellung von Schichten mit niedrigen Oxidgehalten möglich ist [8] [76] [28] [15].

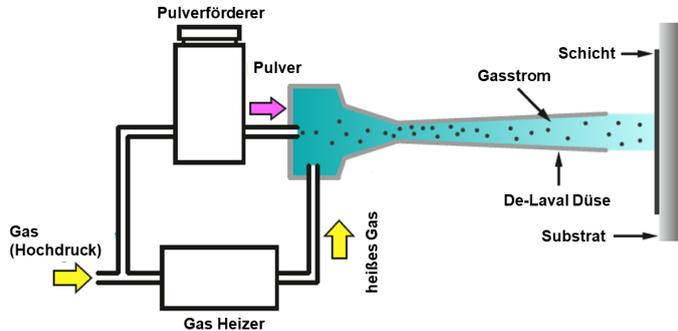


Abb. 2.13 Schematischer Aufbau des KGS nach [76].

2.6.2 Bindemechanismen und Schichtenentstehung

Die Anbindung der Partikel an das Substrat bzw. an abgeschiedene Partikel entsteht beim KGS durch rein kinetische Prozesse. Eine Anhaftung findet nur statt, wenn eine materialspezifische kritische Aufprallgeschwindigkeit (v_{krit}) für eine bestimmte Partikelgröße überschritten wird. Da industrielle Metallpulver eine gewisse Pulverfraktion aufweisen, gibt es auch Übergangsbereiche in denen nur eine Schicht mit unzureichender Qualität entsteht. Für industriell nutzbare KGS-Schichten haben Schmidt et al. [99] die kritische Geschwindigkeit als die Geschwindigkeit definiert, bei der 50 % der Partikel auf einem Substrat anhaften. Dies entspricht einer Depositionseffizienz (eng. deposition efficiency: DE) von 50 %.

Die Abbildung 2.14 zeigt die DE als eine Funktion der Aufprallgeschwindigkeit bei einer bestimmten Temperatur. Im Falle eines duktilen Materiales findet ab einer bestimmten Geschwindigkeit eine Anhaftung erster Partikel statt. Mit steigender Partikelgeschwindigkeit nimmt die DE sehr schnell zu und erreicht bei nahezu 100 % den Sättigungszustand. Dieser erstreckt sich über einen bestimmten Bereich. Bei 50 % DE wird die v_{krit} erreicht, was durch die grüne Linie markiert ist. Oberhalb von ca. 75 % DE kann eine Schicht mit optimalen Eigenschaften erwartet werden, da ein hohes Maß an Materialdurchmischung stattfindet. Mit weiter ansteigenden Partikelgeschwindigkeiten nimmt die DE langsam ab. Durch die hydrodynamische Penetration des Substrates durch die Partikel wird bei 0% DE die erosive Geschwindigkeit v_{ero} erreicht. Diese ist durch die rote Linie gekennzeichnet. Bei den meisten Materialien liegt diese Geschwindigkeit bei dem zwei- bis dreifachen der v_{krit} . Diese Phänomene sind auch aus Einschlagsexperimenten in großem Maßstab bekannt und können auf das KGS übertragen werden [100]. So zeigen die Querschliffe auf den Bildern a), b), d), e) den Einschlag eines 20 mm großen Cu-Balls auf ein Stahl-Substrat. Der Cu-Partikel ist in a) ausreichend an das Substrat angebonden. Es kann jedoch aufgrund der unzureichenden Verformung des Partikels mit einer gewissen

Porosität gerechnet werden. In b) ist der Bereich im Plateau gezeigt und ist sehr gut mit dem in Bild c) gezeigtem kaltgasgespritzten Partikel zu vergleichen. Mit Bild d) und e) werden die erosiven Eigenschaften bei sehr hohen Partikelgeschwindigkeiten verdeutlicht. Eine Schichtabscheidung mit spröden Materialien wie Keramiken ist bei diesen Bedingungen nicht möglich, da bei jeder Geschwindigkeit eine Erosion des Substrates hervorgerufen wird.

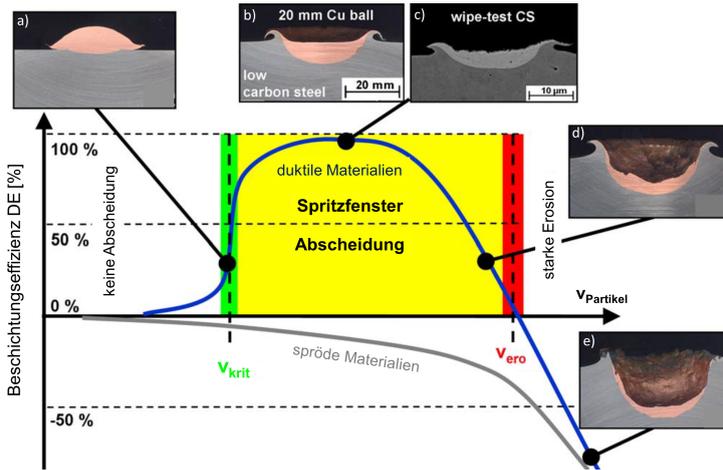


Abb. 2.14 Schematische Darstellung der Korrelation zwischen Partikelgeschwindigkeit und Depositionseffizienz (DE) für eine konstante Temperatur während des Aufpralls. Die Bilder von Querschnitten zeigen den Einschlag von 20 mm Cu-Kugeln auf einem Stahlsubstrat: a) Einschlag mit kritischer Aufprallgeschwindigkeit, b) Einschlag bei höchster Beschichtungseffizienz, c) Einschlag beim KGS eines deutlich kleineren Partikels, d) Einschlag kurz vor der erosiven Geschwindigkeit, e) Einschlag über der erosiven Geschwindigkeit [99].

Die kritische Geschwindigkeit hängt von mehreren Faktoren ab, in erster Linie von den Eigenschaften des gespritzten Materials. Dabei korreliert die kritische Geschwindigkeit nicht mit der Schmelztemperatur alleine, sondern ist das Resultat einer Wechselwirkung zwischen der kinetischen Energie, der Materialfestigkeit und der Wärmeentwicklung durch die plastische Verformung. Die kritische Geschwindigkeit kann somit als eine Funktion der Materialeigenschaften und vorherrschenden Temperaturen kurz vor dem Einschlag ausgedrückt werden [100]:

$$v_{krit} = \sqrt{A\sigma/\rho + Bc_p(T_s - T)} \quad (2.2)$$

Hierbei steht σ für die temperaturabhängige Fließspannung, ρ für die Dichte, c_p für die spezifische Wärme, T_s für die Schmelztemperatur und T für die mittlere Temperatur der Partikel beim Auftreffen.

In Abbildung 2.15 sind Ergebnisse einer Simulation des Aufpralls eines 25 μm großen Cu-Partikels auf ein Cu-Substrat mit einer Geschwindigkeit von 500 m/s bei einer Anfangstemperatur von 20 °C dargestellt. Diese sollen die Anhaftung von Partikeln ab einer kritischen Geschwindigkeit durch die adiabatische-Scherinstabilität (ASI) erklären. Durch die hohen Geschwindigkeiten kommt es bei Dehnraten in Größenordnungen von bis zu 10^9 /s zur Ausbildung von Scherinstabilitäten innerhalb des Partikels [4]. Die schnelle plastische Verformung führt zum thermischen Erweichen, sodass der Einfluss der Dehnratenverfestigung gering ist. Aufgrund der kurzen Dauer des gesamten Aufprallereignisses, welches im Bereich von 100 Nanosekunden liegt, kann die Verformungswärme nicht abgeleitet werden. Durch diese adiabaten Bedingungen steigt die Temperatur im Randbereich des Partikels mit höchsten Scherinstabilitäten nahezu auf die Schmelztemperatur.

Die Abbildung 2.15 a) zeigt den Aufprall des Partikels nach 0,01 μs . Die Verformung des Partikels wird durch thermische Erweichung begünstigt. Viskos fließendes Material wird an der Grenzfläche als sogenannter Jet herausgedrückt. Bei einem ausgeprägtem Jet können leichte Oberflächenverschmutzungen und Oxide aus dem Grenzflächenbereich entfernt werden. Die Abbildung 2.15 b) zeigt die prozentuale Dehnung nach 0,05 μs . Während das Substrat und der Partikel selbst nur eine relativ geringe Dehnung aufweisen, ist diese im Bereich der Grenzfläche und im stark ausgeprägten Jet sehr hoch. Durch die entstehende Verformungswärme zeigt die Grenzfläche, wie in Abbildung 2.15 c) dargestellt, einen deutlichen Temperaturanstieg. Durch die hohe Verformung im Bereich des Jets ist der Temperaturanstieg in diesem Bereich besonders ausgeprägt. Die Abbildung 2.15 d) soll die kurze Dauer des Aufprallereignisses verdeutlichen. Nach nur 0,5 μs weist der angebundene Partikel durch Wärmeleitung eine homogene Temperatur auf [99]. Zu einer lokalen Verschweißung des Partikels mit dem Substrat kommt es nur, wenn ca. 15 - 25 % der Grenzfläche über Scherinstabilitäten angebunden sind [4].

Bisher wurde nur die Partikelgeschwindigkeit als mögliche Variable betrachtet. Untersuchungen von Sun et al. [113] haben gezeigt, dass auch die Substrattemperatur einen großen Einfluss auf die Partikelanbindung hat. Bei Versuchen mit IN-718 haben sie bei einer erhöhten Substrattemperatur (450 °C) eine defektfreie Anbindung zwischen Partikel und Substrat festgestellt. Bei gleicher Partikelgeschwindigkeit zeigte das unbeheizte Substrat eine deutlich schlechtere Anbindung. Simulationen haben gezeigt, dass durch die erhöhte Temperatur des Substrates die Temperatur an der Grenzfläche deutlich ansteigt. Die Anhaftung zwischen Partikel und Substrat wird aus diesem Grund nicht nur von der Partikelgeschwindigkeit, sondern auch von der Substrattemperatur beeinflusst.

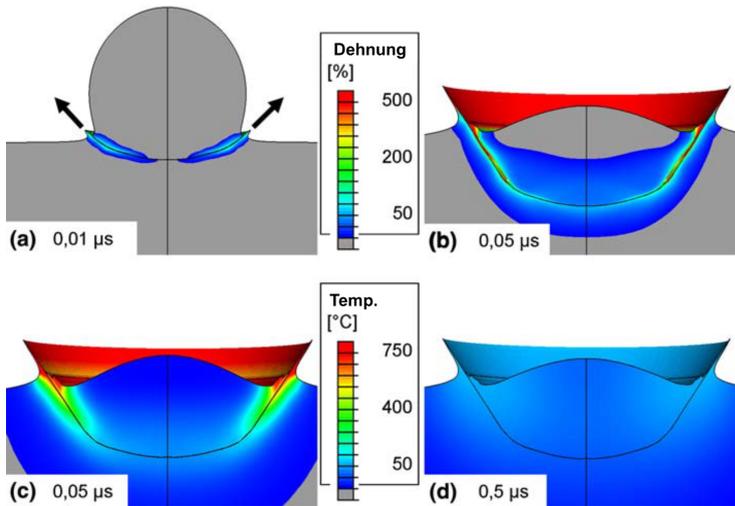


Abb. 2.15 Einschlag eines 25 μm großen Cu-Partikels auf ein Cu-Substrat mit einer Geschwindigkeit von 500 m/s und einer Anfangstemperatur von 20 $^{\circ}\text{C}$. In a) und b) ist die prozentuale Dehnung bei 0,01 μs und 0,05 μs nach dem Auftreffen gezeigt. In c) und d) wird die entstehende Temperatur nach 0,05 μs und 0,5 μs dargestellt. Entnommen aus [99].

Strukturuntersuchungen von Ogawa et al. [76] mittels Transmissionselektronenmikroskopie haben gezeigt, dass eine nanokristalline Struktur während des Schichtaufbaus entsteht. Die entstehende Kornstruktur ist in der schematischen Zeichnung in der Abbildung 2.16 dargestellt. Durch das Einschlagen der Partikel entsteht besonders im Bereich der Grenzfläche eine Struktur mit Körnern in der Größenordnung von 10- 500 nm. Durch die fortlaufenden Einschläge von Partikeln auf die Oberfläche bildet sich eine Mikrostruktur mit stark verformten Partikeln, die vorallem im Bereich größter Verformung Körner im Nanometerbereich aufweisen. Durch die hohe plastische Verformung und starke lokale Temperaturspitzen entstehen bei KGS-Schichten immer Druckeigenspannungen [64].



Abb. 2.16 Schematische Zeichnung der Entstehung der nanokristallinen Kornstruktur beim Schichtaufbau [76].

Clyne et al. [19] führten den Zusammenhang der Adhäsion zwischen Schicht/Substrat und der maximalen Höhe einer gespritzten Schicht ein. Mit zunehmender Dicke (h) der KGS-Reparaturschicht steigt die gespeicherte elastische Energie. Durch die starke Verformung während des Aufpralls entstehende Druckeigenstressungen. Diese kann für gleichartige Spannungen σ_g und ähnlichen E-Moduli (E) von Schicht und Substrat vereinfacht durch die Freisetzungsrates der Formänderungsarbeit (G) beschrieben werden:

$$G \sim \frac{\sigma_g^2 h}{2E} \quad (2.3)$$

Diese kann als treibende Kraft für spontanes Delaminieren der Schicht betrachtet werden. Sobald G die kritische Freisetzungsrates der Formänderungsarbeit (G_{ic}) erreicht, die auch als Grenzflächenfestigkeit bezeichnet wird, delaminiert die Schicht vom Substrat. Durch die lineare Abhängigkeit der gespeicherten Energie mit der Schichtdicke (h) kommt es ab einer kritischen Schichtdicke unwiderruflich zur Delamination. Um die maximale Beschichtungsdicke zu steigern, könnten zum einen die resultierende Spannung (σ_g) durch eine Erhöhung der Substrattemperatur verringert und zum anderen die Adhäsionskraft zwischen dem Substrat und der Schicht zur Steigerung von G_{ic} erhöht werden.

2.7 Rekristallisation und Korngrenzenbewegung

Die Korngröße hat in kristallinen Werkstoffen einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Aus diesem Grund ist es für die technische Anwendung von großem Interesse, diese optimal an den Einsatzzweck anzupassen. Im Folgenden wird zunächst die Korngrenze als Gitterfehler definiert. Anschließend wird auf die energetische Ursache der Korngrenzenbewegung mit und ohne vorangegangene Verformung eingegangen. Im Anschluss werden die in dieser Arbeit relevanten Arten der Rekristallisation vorgestellt.

Als Gitterfehler trennt die Korngrenze Bereiche gleicher Kristallstruktur, jedoch unterschiedlicher Orientierung. Zur makroskopischen Festlegung der komplexen Korngrenzenstruktur sind aufwendige mathematische Beschreibungen notwendig. Für die mathematische Definition im zweidimensionalen Fall bedarf es vier Parameter und im dreidimensionalen sogar acht. Dadurch ist die Energie einer Korngrenze von acht Variablen abhängig [37]. Der sogenannte „Wulff-Plot“ veranschaulicht bei fester Orientierungsbeziehung die Abhängigkeit zwischen der Korngrenzenenergie zur Korngrenzenlage. Vom Ursprung ausgehend wird längs der Richtung der Korngrenzennormalen die Größe der Korngrenzenenergie aufgetragen. Die Punkte mit dem geringsten Abstand zum Ursprung kennzeichnen den niederenergetischsten Zustand der Korngrenze. An diesen ist die Korngrenze bestrebt zumindest stückweise entlang dieser Richtung zu verlaufen. Eine sogenannte Facettierung tritt bei diesen niedrigen Energien der Korngrenzenlagen auf und ist bei Zwillingsgrenzen ($\Sigma=3$) gut erkennbar[37].

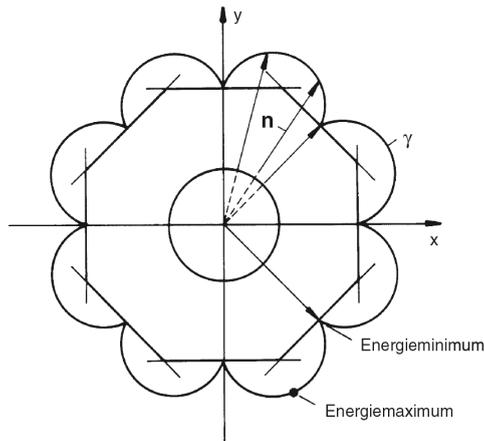


Abb. 2.17 „Wulff-Plot“ in zwei Dimensionen. Innerer Kreis: Orientierungskreis der Korngrenznormalen. Äußere Kurve: betreffende Korngrenzenenergie (γ). Das innere Achteck stellt wie bei der Facettierung die energetisch günstigste Kornform dar, nach [37].

Erst durch eine Wärmebehandlung entstehen aus metallischen Materialien in den meisten Fällen brauchbare Konstruktionswerkstoffe. Eine Wärmebehandlung wird gezielt dazu genutzt die Korngröße in den Werkstoffen zu beeinflussen. Eine Verformung der Werkstoffe führt zur Steigerung der Festigkeit, während die verbleibende mögliche Verformbarkeit abnimmt. Dies wird durch Einbringen von Versetzungen in die Kristallstruktur der Werkstoffe hervorgerufen. Durch eine Wärmebehandlung kann diese Verformungsstruktur umgeordnet werden, bei der die Versetzungen ausgelöscht werden. Je nach Temperatur findet eine Gefügebildung statt, wobei immer eine geringere Festigkeit und höhere Verformbarkeit erzielt wird. Dabei wird zwischen Rekristallisation und Erholung unterschieden [37].

Bei der primären Rekristallisation kommt es bei einer Wärmebehandlung eines stark kaltverformten Metalls zur Bildung von Keimen und einem Keimwachstum. Die treibende Kraft ist dabei die in den Versetzungen gespeicherte Verformungsenergie. Es entstehen kleinere Körner, die auf Kosten des verformten Gefüges wachsen. Dabei wachsen die Körner kontinuierlich bis sie zusammenstoßen, wenn das gesamte verformte Gefüge aufgezehrt ist. Die Rekristallisationszeit hängt dabei exponentiell von der Temperatur ab. Die Erholung findet auf einem niedrigeren Temperaturniveau statt, wodurch es nur zur teilweisen Auslöschung und Umordnung der Versetzungsstruktur kommt [37].

Bei fortsetzender Glühung des versetzungsfreien Gefüges oder der Wärmebehandlung von Gussgefügen kommt es zu zwei unterschiedlichen Kornvergrößerungserscheinungen. Die gleichmäßige Kornvergrößerung wird als stetige Kornvergrößerung bezeichnet. Die unstetige Kornvergrößerung zeichnet sich hingegen durch ein sehr starkes Wachstum einiger weniger Körner aus, während andere nicht wachsen. Durch die Ähnlichkeit zur primären Rekristallisation wird nur die unstetige Kornvergrößerung als sekundäre Rekristallisation bezeichnet [37].

Die Art der Kornvergrößerung hat neben der Auswirkung auf die Korngröße auch einen charakteristischen Einfluss auf die Korngrößenverteilung. Dies wird in Abbildung 2.18 durch die Häufigkeit der Körner eines speziellen Durchmessers über der mittleren logarithmischen Korngröße ($\ln DM$) verdeutlicht. Bei stetigem Kornwachstum verschiebt sich nur die mittlere Korngröße zu größeren Werten (2.18 a), die Häufigkeitsverteilung in Form einer Gaussglocke (monomodal) ändert sich nicht. Die unstetige Kornvergrößerung führt zunächst zu einer zweipipfeligen Verteilung (bimodal). Diese besteht zum einen aus einem verringerten Anteil aufgezehrter Körner, zum anderen aus einigen wenigen sehr großen Körnern. Mit zunehmender Glühzeit verschwindet der Anteil der kleineren Körner, wobei sich die Lage des Mittelwertes nicht ändert. Der Mittelwert und die Häufigkeit der großen unstetig gewachsenen Körner steigt bis zum vollständigen Abschluss. Die Geschwindigkeit der Korngrenzenbewegung ist neben thermisch aktivierten Diffusionsvorgängen auch von der Oberflächenenergie der Korngrenze abhängig, welche mit der Zunahme des Korndurchmessers abnimmt [37].

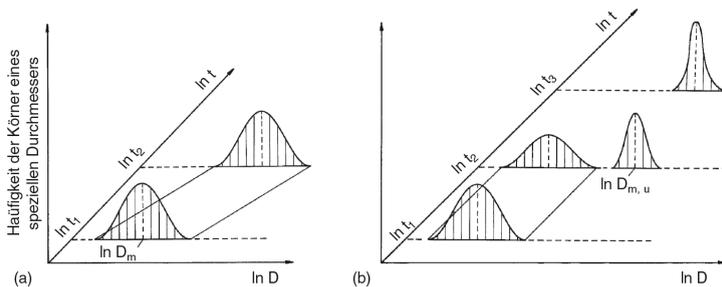


Abb. 2.18 Schematische Änderung der Korngrößenverteilung mit der Zeit: a) stetige Kornvergrößerung, b) unstetiger Kornvergrößerung nach [37].

3 Experimente und Methoden

3.1 Ausgangsmaterial

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substrate und Pulver werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. Dabei wird auf die Herstellungsweise, chemische Zusammensetzung, Probengeometrie der Substrate und die Pulvergrößen der Pulver näher eingegangen.

3.1.1 Substrate

Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Legierungen ERBO1 und IN-738 sind für Turbinenschaufeln übliche Nickel basierte Superlegierungen mit einer γ/γ' -Mikrostruktur und herausragenden Kriecheigenschaften. Die nominellen chemischen Zusammensetzungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die ERBO1 Legierung basiert in der chemischen Zusammensetzung auf CMSX-4, die von der amerikanischen Firma Canon-Muskegon entwickelt wurde [25]. Die Bezeichnung ERBO1 wird im Rahmen des SFB/Transregio 103 verwendet. Von der Firma Doncasters (Bochum, Deutschland) wurden einkristalline ERBO1 Platten, IN-738 Platten und IN-738 Zylinder gegossen. Dabei haben die Platten eine Abmessung von 110 x 100 x 20 mm³, die Zylinder einen Durchmesser von 34 mm und eine Länge von ca. 400 mm.

Tab. 3.1 Chemische Zusammensetzung von ERBO1 und IN-738 in Gew.-%.

Elemente	Ni	Co	Cr	Al	W	Re	Ta	Ti	Mo	Nb	Zr	Hf	C	B
ERBO1	bas.	9	6,5	5,6	6	3	6,5	1	0,6	-	-	0,1	-	-
IN-738	bas	8,5	16	3,4	2,6	-	1,75	3,4	1,75	0,9	0,1	-	0,17	0,01

Der wesentliche Unterschied der beiden Legierungen liegt im einkristallinen Zustand von ERBO1 und polykristallinen Zustand von IN-738. Die ERBO1 Legierung hat höhere Anteile der schweren Elemente wie W und Re, welche die Kriecheigenschaften deutlich verbessern. Diese Elemente begünstigen die Bildung von TCP Phasen, bevorzugt auf Korngrenzen. Falls diese für den einkristallinen Einsatz vorgesehene Legierung durch den Herstellungsprozess bedingt polykristallin vorliegt, sind TCP Phasen auf den Korngrenzen zu erwarten. Ein weiterer Nachteil einer polykristallinen Mikrostruktur von CMSX-4 sind die fehlenden korngrenzenstabilisierenden Elemente wie C und B im Gegensatz zu IN-738. Diese Elemente bilden Karbide und Boride, die das Korngrenzgleiten verhindern können und somit die Kriecheigenschaften positiv beeinflussen.

Die ERBO1 Platten wurden im lösungsgeglühten Zustand verwendet. Die IN-738 Platten bzw. Zylinder im Gusszustand. Es gibt vier verschiedene Probengeometrien, die aus den Platten bzw. Zylinder mittels Funkenerodieren herausgeschnitten

wurden. Aus den ERBO1 Platten wurden rechteckige Proben mit den Abmessungen $25 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$ und $32 \times 20 \times 2,5 \text{ mm}^3$ mit einem Loch (Durchmesser: 1,1 mm) für ein Thermolement hergestellt. Aus den IN-738 Platten wurden auch rechteckige Proben mit den Abmessungen $32 \times 20 \times 2,5 \text{ mm}^3$ mit einem Loch (Durchmesser : 1,1 mm) gefertigt. Aus den Zylindern wurden runde Proben mit einer Dicke von 2,5 mm und einem Durchmesser von 34 mm und 25 mm hergestellt.

3.1.2 Pulver

Die Tabelle 3.2 zeigt eine Elementverteilung (Herstellerangabe) der fünf verwendeten Pulver: CMSX-4, IN-625, IN-713, IN-738 und Rene' 80. Wie schon im letzten Abschnitt beschrieben ist CMSX-4 für den einkristallinen Einsatz bestimmt. Die weiteren Legierungen IN-625, IN-713, IN-738 und Rene' 80 sind für den polykristallinen Einsatz vorgesehen.

Tab. 3.2 Chemische Zusammensetzung der verwendeten Superlegierungspulver: CMSX-4, IN-625, IN-713, IN-738 und Rene' 80 in Gew.-%.

Elemente	Ni	Co	Cr	Al	W	Re	Ta	Ti	Mo	Nb	Zr	Hf	C	B
CMSX-4	bas.	9	6,5	5,6	6	3	6,5	1	0,6	-	-	0,1	-	-
IN-625	bas	-	23	-	-	-	0,15	-	9	4	-	-	-	-
IN-713	bas	-	13	6	-	-	-	1	4,5	2,4	0,1	-	0,15	0,015
IN-738	bas	8,5	16	3,4	2,6	-	1,75	3,4	1,75	0,9	0,1	-	0,17	0,01
Rene' 80	bas	9,6	14,2	3	4,1	-	-	5	4,1	0	0,1	-	0,16	0,014

Die Größenverteilung der Pulver wurde mittels Laserdiffraktometrie mit dem Gerät LA-950 von der Firma HORIBA (Kyoto, Japan) bestimmt. Die Tabelle 3.3 listet die Größenverteilung der Partikelgrößen auf. Dabei kennzeichnet D_x die Partikelgröße für die x% unterhalb dieses Wertes vorliegt. Neben der Partikelgröße wird in Tabelle 3.3 auch der Sauerstoffgehalt der verwendeten Superlegierungspulver aufgelistet. Die Messungen erfolgten, wie alle weiteren Sauerstoffmessungen, mit dem Messgerät TCH600 des Herstellers Leco (St. Joseph, USA) mit einer Genauigkeit von 0,025 ppm.

Tab. 3.3 Größenverteilung der Partikelgrößen für die verwendeten Superlegierungspulver (D_x kennzeichnet die Partikelgröße für die x% unterhalb dieses Wertes vorliegen) und der Sauerstoffgehalt.

Legierung	D_{10} [μm]	D_{50} [μm]	D_{90} [μm]	Sauerstoffgehalt [gew.-%]
CMSX-4	27,7	39,7	55,5	0,032
IN-625	19,2	30,3	45,8	0,014
IN-713	4,9	8,2	13,1	0,062
IN-738	4,9	8,0	12,5	0,065
Rene-80	20,5	27,9	37,7	0,018

Alle Superlegierungspulver wurden durch Gasverdüsen unter Argon Atmosphäre hergestellt. Das CMSX-4 Pulver wurde von TLS Technik GmbH Spezialpulver KG (Bitterfeld-Wolfen, Deutschland) hergestellt. Im Anschluss an den Verdüsenprozess wurde durch Vibrationssieben ein Korngrößenbereich von 25-50 μm angestrebt. Die Abbildung 3.1 zeigt ein SE-Bild des sphärischen Pulvers.

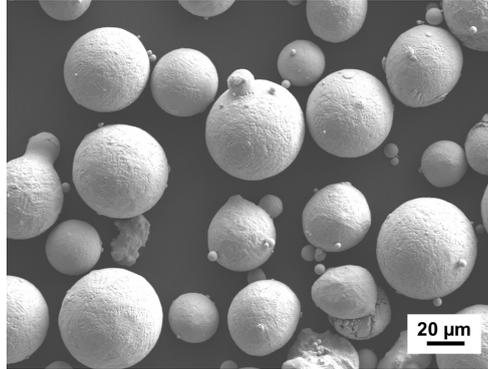


Abb. 3.1 REM-Aufnahme im SE-Modus des sphärischen CMSX-4 Pulvers.

Das IN-713 und IN-738 Pulver wurde von Sandvik Osprey CE (Stockholm, Schweden) erworben. Das IN-713 Pulver liegt nach Herstellerangaben in einer Größe kleiner 32 μm und das IN-738 Pulver in einer Größe kleiner 22 μm vor. Der Vergleich mit Tabelle 3.3 zeigt, dass 90 % der beiden Pulver, kleiner als 13 μm sind und somit deutlich kleiner vorliegen als die Herstellerangaben es vermuten lassen. Das IN-625 wurde unter dem Vertriebsnamen AMPERIT®380.074 von H.C. Starck (Goslar, Deutschland) erworben. Die Korngröße des sphärischen Pulvers liegt nach Herstellerangaben zwischen 15-45 μm . Das Rene' 80 Pulver wurde unter dem Vertriebsnamen Diamalloy™ 4004NS von Oerlikon Metco (Kelsterbach, Deutschland) erworben. Laut Hersteller hat das sphärische Pulver eine Größenverteilung zwischen 11-45 μm .

3.2 Methoden zur Probencharakterisierung

3.2.1 Metallographische Präparation

Zur Durchführung mikroskopischer Untersuchungen der hergestellten Reparaturschichten wurden Querschliffe angefertigt. Dazu wurden die Proben zunächst mit der Trennmaschine Accutom-5 von Struers (Willich, Deutschland) zugeschnitten. Es wurde eine Trennblatt-Drehzahl von 3000 1/min und ein Vorschub von 0,010 mm/sec gewählt, um das Risiko einer mechanischen Schädigung während des Trennprozesses möglichst gering zu halten. Der Schnitt erfolgte immer parallel zur Beschichtungsrichtung.

Nach einer gründlichen Reinigung mit Ethanol wurden die Probenstücke in das leitende 2-Komponenten-Einbettmittel CEM3070 der Firma CLOEREN TECHNOLOGIE (Wegberg, Deutschland) eingebettet. Nach einer einstündigen Aushärtezeit wurden die Proben auf der Präparationsmaschine Saphir 550 der Firma ATM GmbH (Mammelzen, Deutschland) mit schrittweise feinerem SiC Schleifpapier der Firma Hermes (Hamburg, Deutschland) bis zu einer 4000er Körnung geschliffen. Abschließend wurden die Proben auf einem weichem Poliertuch Typ INITIA-X der Firma SCAN-DIA (Hagen, Deutschland) und einer Diamant-Suspension mit einer Partikelgröße von 1 μm der Firma Cloeren Technology (Wegberg, Deutschland) für 5 min und einer SiO₂-Suspension mit einer Partikelgröße von 0,05 μm der Firma Cloeren Technology (Wegberg, Deutschland) auf dem Tuch OP-Chem von Struers (Willich, Deutschland) für 15 min poliert. Nach jedem Schleif bzw. Polierschritt wurde darauf geachtet, die Proben gründlich mit Spülmittel zu reinigen, um mögliche Kontaminationen der vorangegangenen Körnung bzw. Poliermittels auszuschließen.

3.2.2 Konfokales Laser-Mikroskop

Das konfokale Lasermikroskop (Keyence VK-9710 K, Keyence Deutschland GmbH, Neu-Isenburg) wurde für Übersichtsbilder von Querschliffen der hergestellten Reparaturschichten zur Porenanalyse und dem Erstellen von dreidimensionalen Aufnahmen der Oberflächenstruktur verwendet. Die Wellenlänge des verwendeten Laser liegt bei 408 nm. Im Gegensatz zu konventionellen Mikroskopen wird nur das von der Probenoberfläche reflektierte Signal in der Fokusebene aufgenommen. Zur Erfassung der gesamten Probenoberfläche muss die Fokusebene senkrecht zur Probenoberfläche variiert werden, wodurch ein dreidimensionales Bild der Oberfläche entsteht. Auch für zweidimensionale Querschliffe an Proben ist das Mikroskop von Vorteil, da die gesamte Oberfläche auch unabhängig von einer leichten Verkippung der Probe scharf dargestellt wird. Durch die einfache Handhabung lassen sich somit Aufnahmen der Oberfläche schnell und in guter Bildqualität aufnehmen.

Durch diese Eigenschaften eignet sich das Mikroskop besonders gut für die Messung der Porosität der entstandenen Reparaturschichten. Dazu wurden pro Schicht sieben Bilder aufgenommen und mit Hilfe der Software Analysis Pro in ein Binärbild umgewandelt. Im Anschluss wurde der Flächenanteil der beiden Phasen bestimmt. Die Abbildung 3.2 zeigt auf der linken Seite die Laser-Mikroskop Aufnahme und auf der rechten Seite das transformierte Binärbild. Diese Art der Porositätsmessung ist schnell und einfach durchführbar, birgt jedoch auch Schwierigkeiten. So hängt die Messung von vielen Faktoren ab, die die ermittelten Werte sehr stark beeinflussen. Es können nur verschiedene Porositätswerte miteinander verglichen werden, wenn bei der Auswertung der gleiche Schwellwert verwendet wurde, die Probenpräparation immer gleich war und das selbe Mikroskop mit der gleichen Belichtung verwendet wurde.

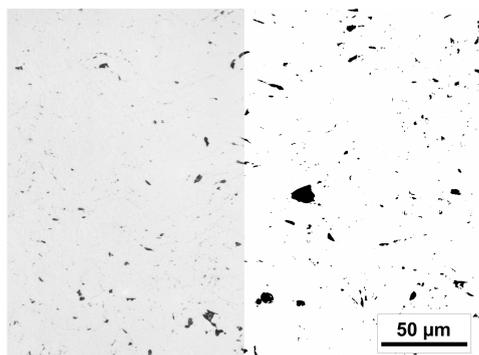


Abb. 3.2 Vorgehensweise zur Bestimmung der Porosität mittels konfokaler Laser-Mikroskopie und Bildanalyse der Probe VPS A7. Linke Bildhälfte: Aufnahme der Mikrostruktur mit 50x Vergrößerung. Rechte Bildhälfte: Umgewandeltes binäres Bild für die digitale Bildanalyse.

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Charakterisierung der Mikrostruktur von den Reparaturschichten erfolgte hauptsächlich mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM). Bei diesem Verfahren werden Elektronen zwischen einer Kathode und einer Anode beschleunigt. Wegen der geringeren Wellenlänge der Elektronen lassen sich deutlich höhere Vergrößerungen als bei der Verwendung von Lichtmikroskopen erreichen. Durch das Abrastern der Probe mit dem Elektronenstrahl entsteht eine Abbildung der Probenoberfläche. Aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Material entstehen verschiedene Signalarten, welche mit einem geeigneten Detektor identifiziert werden können. Die in dieser Arbeit verwendeten und im Folgenden kurz aufgeführten Methoden sind die Rückstreuerelektronen (RE), Sekundärelektronen (SE), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) und Elektronenrückstreubeugung (EBSD). Eine kurze Beschreibung von Theorie und Anwendung dieser Verfahren wird im Folgenden mittels der Referenzen [97], [101], [24] zusammengefasst.

Beim Auftreffen der aus der Kathode emittierten Elektronen auf das Probenvolumen kommt es zu Wechselwirkungen. Ein Teil der Elektronen werden einfach oder mehrfach elastisch an den Atomkernen gestreut und von der Probe emittiert. Diese werden als Rückstreuerelektronen bezeichnet. Die Anzahl der rückgestreuten Elektronen bestimmt sich durch die Ordnungszahl des streuenden Atoms. Dabei streuen schwerere Atome mehr Elektronen zurück als leichtere Atome. Dies steht in direktem Zusammenhang mit dem Kontrast bzw. dem im RE-Bild entstehenden Grauton [97]. Diese Abhängigkeit der mittleren Ordnungszahl des Materials wird als Materialkontrast bezeichnet. Phasen mit hoher mittlerer Ordnungszahl erscheinen hell und niedriger mittlerer Ordnungszahl dunkel.

Auch die Lage der Kristall-Netzebenen hat einen Einfluss auf den einfallenden Elektronenstrahl. In Abhängigkeit der Orientierung des Kristalls variiert durch

unterschiedliche Streueffekte (Bragg-Gleichung: 3.1) der Kontrast. Dieser wird als Kristallorientierungskontrast bezeichnet und darf nicht mit dem Materialkontrast verwechselt werden. Durch das Verkippen der Probe um wenige Grad, kann überprüft werden, ob es sich um Materialkontrast oder Orientierungskontrast handelt.

Durch die Detektion niederenergetischer SE ist die Abhängigkeit der Proben-topographie besser darstellbar, als es bei der Abbildung mittels RE möglich ist. Bei den SE handelt es sich um unelastisch an der Elektronenhülle der Atome gestreute Elektronen. Dieses Signal entsteht in einer deutlich geringeren Probentiefe (nm), was die Darstellung der Topographie erlaubt. Bei Querschliffen mit glatter Probenoberfläche wurden in dieser Arbeit vor allem Bilder im RE Modus aufgenommen. Die SE-Bilder wurden zur Darstellung der Topographie von Pulvern verwendet.

Bei der Wechselwirkung zwischen Primärelektronen und der inneren Elektronenschale können Elektronen aus der Schale herausgeschlagen werden. Beim Übergang von Elektronen höherer Schalen auf die freigewordenen Plätze in den niedrigen Schalen, wird eine für jedes Element eine charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Die Identifizierung der Röntgenstrahlung mit einem Spektrometer wird als energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) bezeichnet. Das entstehende EDS-Spektrum aus dem analysierten Probenbereich enthält charakteristische Linien, deren relative Intensität von der Konzentration des jeweiligen Elements zusammenhängt und somit dessen qualitative und quantitative Bestimmung erlaubt.

Die Elektronenrückstreubeugung (eng. electron backscatter diffraction: EBSD) ist eine spezielle REM-Methode, mit der sich Informationen über die Kristallorientierung, Phasenunterschiede und Korngrößenverteilung in kristallinen Materialien ermitteln lassen. Bei Wechselwirkungen der verkippten (70°) Probe mit dem stationären Elektronenstrahl entstehen sogenannte Kikuchi-Pattern, die mit einem Phosphorschirm detektiert werden können. Hinter dem Phosphorschirm befindet sich eine CCD Kamera, welche das Lumineszieren der Elektronen auf dem Phosphorschirm und die dadurch entstehenden Pattern aufzeichnet. Die charakteristischen Kikuchi-Pattern werden durch unterschiedliche Kristallstrukturen und Kristallorientierungen erzeugt. Durch das Abrastern eines Probenbereiches mit dem Elektronenstrahl werden die Kristallorientierungen an jedem Punkt gemessen, wodurch eine Karte mit der Kornstruktur und Orientierung entsteht.

Die Kikuchi-Pattern resultieren aus der ungerichteten Streuung der Elektronen des Primärstrahls mit dem erfassten Probenvolumen. Es sind genügend Elektronen vorhanden, die unter dem Winkel θ auftreffen und somit die Braggsche Gleichung erfüllen:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (3.1)$$

Die von den Netzebenen rückgestreuten Elektronen bilden Beugungskegel (Kossel-Kegel) von beiden Seiten jeder Ebene. Die Kegelebene steht dabei parallel zur Ebenennormalen. Die Kossel-Kegel haben einen Winkelabstand von 2θ und liegen

symmetrisch um die Netzebene. Wie in Abbildung 3.3 dargestellt, sind die resultierenden Kikuchi-Linien Hyperbelschnitte der Beugungskegel und erscheinen auf dem Phosphorschirm als zwei parallele Linien. Dabei hat jedes Kikuchi-Band eine definierte Breite und kann mittels Abgleich in einer Software einer bestimmten Phase und der kristallographischen Orientierung zugeordnet werden. Die Elektronen, die zur Kikuchi-Beugung beitragen, legen im Kristall nur einen kurzen Weg zurück und geben eine geringe Energiemenge ab, bevor sie zurückgestreut werden.

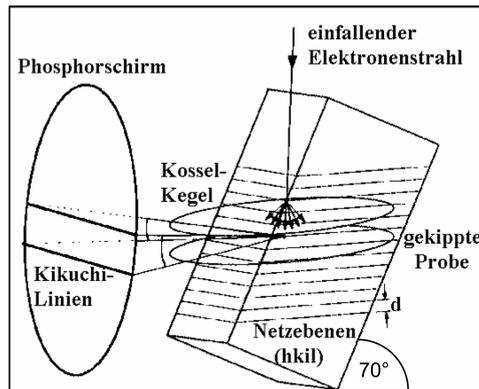


Abb. 3.3 Geometrische Anordnung bei der Elektronenrückstreubeugung und Entstehung der Kikuchi-Linien durch die einfallenden Elektronen nach [101] [24].

Die Forescatter-Dioden (FSD) sind um den EBSD Detektor angeordnet. Durch das Detektieren von Elektronen, die auf unterschiedliche Arten mit der Probe wechselwirken, kann ein Bild erstellt werden. Der resultierte Kontrastmechanismus entsteht durch die Anordnung der Dioden. Dabei detektieren die oberen Dioden hauptsächlich RE, wodurch bei den entstehenden Bildern der Kontrast in Abhängigkeit der Ordnungszahl dominiert. Die unteren Dioden detektieren hingegen Elektronen, die mit dem Kristallgitter wechselwirken. Der Kontrast wird durch die unterschiedlichen Kristallorientierungen hervorgerufen.

Die hier aufgeführten Analysemethoden wurden zum einen am REM vom Typ Ultra55 (Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen) mit energiedispersivem INCA Energy355 Röntgenspektrometer der Firma Oxford Instruments Ltd. (Abingdon, UK) und zum anderen mit dem Tisch-REM Typ Phenom der Firma FEI (Hillsboro, USA) durchgeführt. Das letztere wurde nur für RE- Aufnahmen bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV genutzt. Die EBSD Untersuchungen zur Bestimmung der Korngröße in Kapitel 4.3 wurden an der Ruhr-Universität Bochum am Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft des Instituts für Werkstoffe durchgeführt. Dazu wurde ein REM vom Typ Quanta 650 ESEM der Firma FEI (Hillsboro, USA) verwendet. Zur Ermittlung der mittleren Korngröße wird der äquivalente Durchmesser der durchschnittlichen Kornflächen berechnet.

Die in Kapitel 4.4 vorgestellten Ergebnisse der mikrostrukturellen Charakterisierung bzw. Analyse der verschiedenen Mikrokriechproben wurde ein Rasterelektronenmikroskop Crossbeam 540 der Firma Zeiss verwendet. Für die topographischen und oberflächennahen Aufnahmen wurde der SE-Detektor verwendet.

3.3 Oberflächenbehandlung der Substrate

Zur Steigerung der Haftung zwischen Substrat und Beschichtung wird üblicherweise vor dem Spritzprozess die Rauigkeit der Oberfläche erhöht. Ein einfaches und kostengünstiges Verfahren ist das Strahlen. Bei diesem werden Al_2O_3 -Partikel durch Druckluft beschleunigt und auf die Probenoberfläche geschossen. Durch diesen Prozess wird neben der Entfernung von möglichen Oxiden die Oberfläche aufgeraut [108]. Durch den Stahlprozess kommt es durch plastische Verformung der Oberfläche zu einer höheren Versetzungsdichte im oberflächennahen Randbereich [9].

Zur Untersuchung des Einfluss der Rauigkeit auf die Haftfestigkeit der Reparaturschicht wurden zunächst unterschiedliche Vorbehandlungstechniken an einkristallinen CMSX-4 Proben getestet. Zu den vier Verfahren zählen Schleifen, Strahlen, Ätzen und Polieren. Jedes Verfahren hat dabei einen Einfluss auf die Rauigkeit und die Versetzungsdichte im Randbereich. Die geschliffenen Proben wurden mit einer 80er Körnung bearbeitet. Das Strahlen erfolgte mit einer F36-Körnung. Chemisches Ätzen wurde zur Erhöhung der Rauigkeit ohne die Entstehung einer beeinflussten Randzone getestet. Dazu wurde das Substrat mit einer 1200er Körnung angeschliffen und anschließend in einer kochenden Lösung aus Eisen(III)chlorid, Salzsäure und Salpersäure von Merck (Darmstadt, Deutschland) für 20 Minuten geätzt. Verbleibende Ätzrückstände wurden für 10 Minuten in einem Gemenge aus Wasserstoffperoxid und Salzsäure gesäubert. Das Polieren der Substrate erfolgte mit einer 1 μm Diamantsuspension. Vor dem Beschichten wurden alle Substrate für 10 Minuten in einem Ultraschallbad gereinigt. Die resultierende Rauigkeit der Substrate (R_a und R_{max}) wurde mit dem Cyberscan CT350 von cyber TECHNOLOGIE (Eching, Deutschland) nach DIN EN ISO 4287 gemessen. Die Tabelle 3.4 zeigt die entstandenen Rauigkeiten nach der spezifischen Vorbehandlung. Für diesen Versuch wurden die einkristallinen ERBO1 Proben mit den Abmaßen 25 x 20 x 3 mm³ verwendet.

Tab. 3.4 Probenvorbereitung der einkristallinen Proben: Rauigkeitswerte R_a und R_{max} vor der Cold Spray Beschichtung.

Probe	SX 1	SX 2	SX 3	SX 4
Probenvorbereitung	Polieren	Schleifen	Ätzen	Strahlen
R_a [μm]	0,02	2,07	0,74	2,2
R_{max} [μm]	0,37	20,12	7,37	26,26

Zur Untersuchung des Einflusses der Rauigkeit und einer beeinflussten Randzone erfolgten Oberflächenbehandlungen vor der Beschichtung auch an der polykristallinen

Superlegierung IN-738. Neben dem Strahlen und Polieren erfolgte eine Laserstrukturierung. Diese hatte zum Ziel, die Rauigkeit der Oberfläche definiert einzustellen ohne eine beeinflusste Randzone zu bilden. Der Vorteil bei diesem Verfahren liegt dabei, im Gegensatz zum Ätzen, in einem definierten Prozessverlauf der sehr gut reproduzierbar ist. Die Struktur wurde mit dem Gerät Laser Marking Trumpf 5020 (Ditzingen, Deutschland) mit einem Nd-YAG Laser einer Wellenlänge von 1065 nm in die Oberfläche eingebracht. Der Fokus wurde auf 100 μm unterhalb der Substratoberfläche eingestellt, damit die Oberfläche bei Materialabtrag in Richtung Fokusslage wandert. Für die Atmosphäre während des Markierungsprozesses wurde Argon verwendet, damit es an der Oberfläche nicht zur Oxidation kommt. Im gepulsten Modus wurde bei voller Leistung, was einer Spitzenleistung von 15 kW entspricht, die Oberfläche der Legierung bei einer Frequenz von 35 kHz und einer Pulslänge von 120 ns abgetragen. Da die Belichtungsfläche einen Durchmesser von 40 μm hat, wurde dieser Wert auch als Abstand der einzelnen Punkte in x- und y-Richtung festgelegt. Jeder einzelne Punkt wurde insgesamt 12 mal belichtet. Dies erfolgte nicht direkt hintereinander, sondern erst nach dem Abrastern der gesamten Probe. Dadurch kommt es zur Entstehung einzelner Krater, die abkühlen und erstarren bevor sie erneut belichtet werden. Eine mögliche Oxidation der Oberflächen kann mit der einzelnen Belichtung der Punkte reduziert werden.

Abbildung 3.4 a) zeigt die entstandene Laserstrukturierung der Oberfläche, welche mit dem Konfokal-Lasermikroskop aufgenommen wurde. Die Mittelpunkte der runden Krater sind regelmäßig auf der polierten Probe mit einem Abstand von 40 μm in beide Richtungen angeordnet. Die Ränder der Krater weisen ein Erstarrungsmuster aufgrund der Einzelbelichtung auf. Zwischen den runden Kratern liegen unbelichtete polierte Bereiche. Die Abbildung 3.4 b) zeigt ein Farbhöhenprofil der einzelnen Krater mit zwei gestrichelten Linien, deren Schnitt in 3.4 c) aufgeführt sind. Durch den Energieeintrag kam es zu einer Aufwerfung des Substratmaterials am Rand der Belichtungsfläche, welches bis zu 15 μm oberhalb der polierten Grundfläche endet. Das Fläche des Kraters liegt 20 μm unterhalb der polierten Grundfläche.

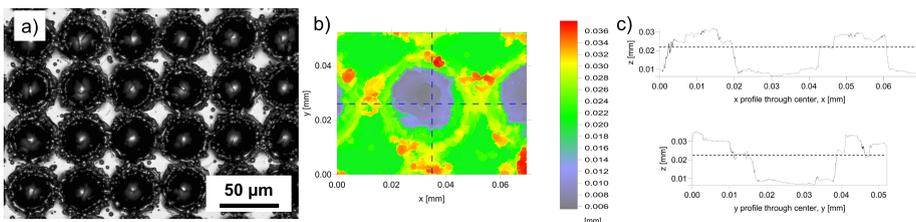


Abb. 3.4 Charakterisierung der laserstrukturierten Oberfläche: a) regelmäßige Verteilung der Krater auf der Oberfläche, b) Farbhöhenprofil eines Kraters mit gestrichelten Schnittlinien in x- und y-Richtung, c) Höhenprofil in x- und y-Richtung. Die gestrichelten Linien markieren die Höhe der polierten Oberfläche.

Die Tabelle 3.5 zeigt die resultierenden Rauigkeiten (R_a und R_{max}) der bearbeiteten Oberflächen. Zur Veranschaulichung der Unterschiede der entstehenden Oberflächen ist in Abbildung 3.5 a) die dreidimensionale Oberflächenstruktur einer sandgestrahlten Probe und im Vergleich in 3.5 b) die laserstrukturierte Oberfläche gezeigt.

Tab. 3.5 Probenvorbereitung der IN-738 Substrate: Rauigkeitswerte R_a und R_{max} vor der KGS-Beschichtung.

Probenvorbereitung	Polieren	Strahlen	Laserstrukturieren
R_a [μm]	0,02	2,31	7,15
R_{max} [μm]	0,44	19,12	48,85

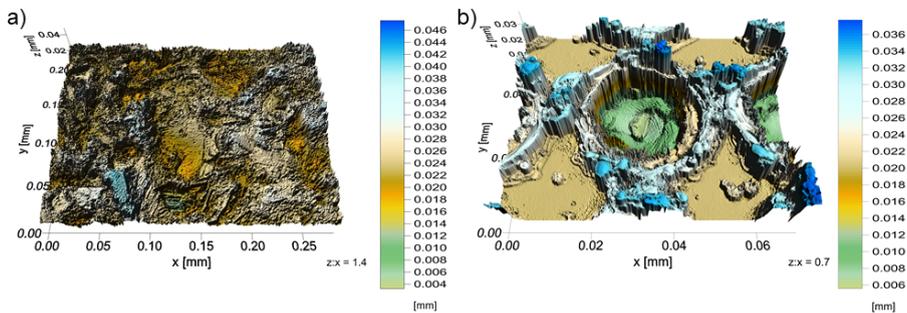


Abb. 3.5 Dreidimensionale Darstellung der Oberflächenstruktur: a) sandgestrahlt, b) laserstrukturiert.

Zur Charakterisierung der diversen Reparatschichten wurden Schichten auf unterschiedlichen Probengeometrien hergestellt. Dabei wurden vier verschiedene Geometrien verwendet. Die Tabelle 3.6 zeigt die Form, die Abmaße, das Geometrie Kürzel und den Einsatz der jeweiligen Geometrie.

Tab. 3.6 Tabelle mit unterschiedlichen Geometrien der verwendeten IN-738 Substrate. Angabe von Form, Abmaße, Geometrie Kürzel und Einsatzzweck.

Form	Abmaße [mm]	Geometrie Kürzel	Einsatz
Rechteckig	32x20x2,5	G-B	Beheizbar
Rechteckig	32x20x2,5	G-BH	Beheizbar; poliert/gestrahlt
Rund	\emptyset 25x2,5	G-A	Haftabzugtest
Rund	\emptyset 34x2,5	G-E	Eigenspannungsmessung

Die beiden rechteckigen Probenformen G-B und G-BH sind für die Verwendung im beheizbaren Probenhalter vorgesehen. Beide weisen eine Bohrung für die Regelung der Substrattemperatur auf. Der Unterschied besteht bei der Geometrie G-BH in einer zweigeteilten Probenvorbereitung. Die Abbildung 3.6 zeigt die Oberfläche mit einer polierten und einer gestrahlten Seite. Zur Herstellung wurde eine Hälfte nach

dem Polieren mit Gewebeklebeband abgeklebt, wodurch die Oberfläche vor den Al_2O_3 Partikeln geschützt wurde. Durch dieses Vorgehen konnte die Anzahl der Beschichtungsvorgänge halbiert werden, da in einer Probe beide Oberflächenbehandlungen verwendet werden konnten. Die Abmaße der Geometrie G-A wird durch den Haftabzugstest vorgegeben. Die Probengeometrie von G-E wurde zur Messung der resultierenden Eigenspannung der Schichten verwendet.



Abb. 3.6 Probenvorbereitung der Geometrie G-BH mit einer polierten und einer gestrahlten Seite.

3.4 Temperaturregelung des Substrates

Zur Temperaturregelung der Proben während der Beschichtungsprozesse wurde ein beheizbarer Probenhalter entwickelt. Dabei lag der Anspruch in einer Konstruktion, die den hohen Temperaturen des Plasmas beim VPS Verfahren und den extremen Strömungsgeschwindigkeiten beim KGS Verfahren standhalten kann. Der Aufbau des beheizbaren Probenhalters ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Zum Erreichen der angestrebten Substrattemperatur wird ein Widerstandsheizer aus dotiertem Siliziumnitrid in einer Siliziumnitrid Matrix mit einer Leistung von 1000 W bei Zimmertemperatur verwendet. Dieser spezielle Flachheizer der Firma BACH Resistor Ceramics GmbH (Werneuchen, Deutschland) ist in der Lage die Proben auf eine Temperatur von 1000 °C aufzuheizen. Zum Ausgleich geringer Temperaturschwankungen des Heizers wurde eine Siliziumkarbid Platte zwischen Probe und Heizer verwendet. Der innere Aufbau wird durch ein speziell angefertigtes Bauteil aus Calcium-Silikat der Firma DOTHERM GmbH & Co. KG (Dortmund, Deutschland) isoliert. Zur Temperaturregelung wurde ein Zweipunktregler im Tischgehäuse der Firma Jumo (Fulda, Deutschland) des Typs LR 316 in Verbindung mit einem Typ-S Thermoelement verwendet. Zusätzlich wurde die Temperatur während des Spritzprozesses mit einem Datalogger der Firma Ahlborn (Holzkirchen, Germany) des Typs ALMEMO 2690 aufgezeichnet. Die vordere Maskierung schützt die elektrischen Anschlüsse im Inneren des Heizers sowie das Thermoelement. Beim KGS Verfahren wird eine spezielle Maskierung verwendet, bei der ein Schutzblech ringsum am Beschichtungsausschnitt angebracht wird, um eine Zerstörung der Isolation durch die feinen Metallpartikel zu verhindern.

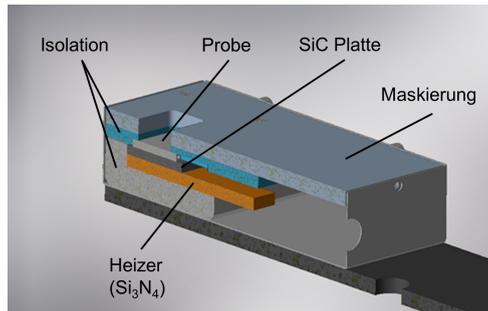


Abb. 3.7 Aufbau des beheizbaren Probenhalters mit Flachheizer (Si_3N_4), SiC Platte zum Ausgleich von Temperaturschwankungen, Isolation, Probe und Gehäuse mit Maskierung.

3.5 Vakuum-Plasma-Spritzen: Probenherstellung

Die Herstellung der Proben erfolgt mit einem Oerlikon Metco AG (Pfäffikon, Switzerland) Multi Coat VPS-System. Für den Spritzprozess wurde der F4VB Brenner mit einem Düsendurchmesser von 7 mm verwendet. Zur Untersuchung des Einfluss der Substrattemperatur wurde der in Kapitel 3.4 vorgestellte beheizbare Probenhalter in der Vakuumkammer installiert. Die Abbildung 3.8 zeigt eine schematische Anordnung des Brenners und des Probenhalters, sowie ein Foto während des Spritzprozesses. Im Rahmen der Arbeit wurde neben dem Einfluss der Substrattemperatur auch die Plasmaleistung, die Pulverfördertrate, die Spritzdistanz und die Geschwindigkeit des Brenners verändert, um den Einfluss auf die Porosität, Korngröße und Sauerstoffgehalt der entstehenden Schicht zu untersuchen. Alle Proben wurden vor der Beschichtung poliert, um Oxide zu entfernen und die einkristalline Struktur des Substrates nicht zu beeinflussen.

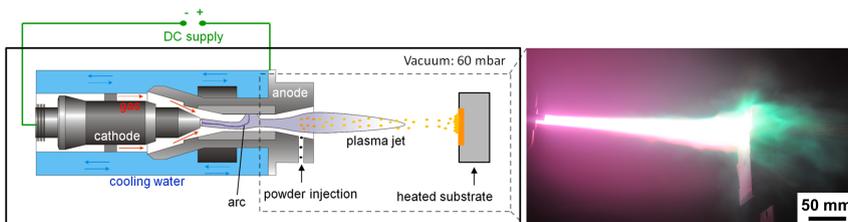


Abb. 3.8 Schematische Darstellung und Foto des F4VB Plasma Brenners in der Vakuumkammer im Betrieb mit beheizbaren Probenhalter. Schema nach [114].

Die verschiedenen Spritzparameter aller verwendeten Proben sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Während des Spritzprozesses wurde ein Kammerdruck von 60 mbar mit einer Argon Atmosphäre eingestellt. Für die Zusammensetzung des Plasma Gases wurde für die zu Beginn der Arbeit hergestellten Proben VPS B eine Mischung aus 50 NLPM Argon und 9 NLPM Wasserstoff gewählt. Zur Steigerung der Leistung des Brenners wurde bei allen weiteren Proben ein Anteil von 10 NLPM Wasserstoff verwendet.

Tab. 3.7 Parameter der hergestellten VPS-Reparaturschichten

Probenname	Leistung [kW]	Pulverförderate [%]	Spritzabstand [mm]	Verfahrgeschw. [mm/s]	$T_{Substrat}$ [°C]	Versuch-Nr.
VPS A1	47	4	300	100	1022 ± 8	v-17-131-f4
VPS A2	46,9	4	300	250	1016 ± 8	v-17-129-f4
VPS A3	46,8	4	300	500	1020 ± 7	v-17-130-f4
VPS A4	51,1	4	300	500	1022 ± 8	v-17-132-f4
VPS A5	47	4	275	500	1018 ± 6	v-17-133-f4
VPS A6	46,9	4	250	500	1018 ± 7	v-17-134-f4
VPS A7	47,2	8	300	500	1001 ± 10	v-17-136-f4
VPS A8	47	12	300	500	1015 ± 8	v-17-137-f4
VPS B1	46,1	15	275	440	869 ± 13	v-17-064-f4
VPS B2	46,2	15	275	440	899 ± 12	v-17-065-f4
VPS B3	46,4	15	275	440	965 ± 15	v-17-076-f4
VPS C1	46,8	8	275	500	851 ± 10	v-18-034-f4
VPS C2	46,8	8	275	500	879 ± 9	v-18-035-f4
VPS C3	46,8	8	275	500	900 ± 7	v-18-036-f4
VPS D1	47	10	275	500	1015 ± 5	v-18-037-f4
VPS D2	47	10	275	500	1018 ± 7	v-18-038-f4
VPS E	47,4	12	275	250	1012 ± 5	v-18-122-f4

3.6 Kalt-Gas-Spritzen: Probenherstellung

Für die Herstellung der Kalt-Gas gespritzten Proben wurde die Anlage CGT-Oerlikon Metco Kinetics® 8000 (Pfäffikon, Schweiz) mit einer wassergekühlten D-24 de-Laval Düse verwendet. Das Trägergas (Stickstoff) wird zunächst in einem Rohrwendelheizer auf ca. 650 °C vorgeheizt und über einen flexiblen Heißgaswellschlauch zum Filamentheizer geführt, der das Gas auf die Zieltemperatur von maximal 950 °C aufheizt. Die Tabelle 3.8 führt die generellen Herstellungsparameter auf. Diese sind zum einen durch die verwendete Anlage limitiert und wurden zum anderen von vorangegangenen Versuchen, zur Optimierung einzelner Parameter, übernommen.

Tab. 3.8 Generelle Parameter der hergestellten Proben.

Spritzdistanz	60 mm
Gastemperatur	950 °C
Pulverförderrate	28,9 g/min
Verfahrgeschwindigkeit	500 mm/s

3.6.1 Spritzparameter: CMSX-4 Reparatur

Für die Herstellung der Proben KGS SX 1-4 wurden die in Kapitel 3.3 beschriebenen Substrate mit den Abmessungen 25 x 20 x 3 mm³ mit unterschiedlicher Vorbehandlung (Kapitel 3,3) und der daraus resultierenden Rauigkeit verwendet. Nachdem die Proben mit drei Übergängen auf ca. 300 °C aufgeheizt wurden, erfolgte die Beschichtung mit 15 Übergängen mit den generellen KGS Parametern (Tabelle 3.8).

3.6.2 Spritzparameter: IN-738 Reparatur

Die hergestellten Proben zur Ermittlung des Einflusses der Substrattemperatur sowie der Probenvorbereitung sind in Tabelle 3.9 aufgelistet. Neben der verwendeten Substrattemperatur und der Art der Probenvorbereitung ist sowohl die Anzahl an Spritzübergängen und die eingeführte Geometrie der Substrate als auch die Schichtdicke angegeben. Auch die angestrebte Temperatur T_{Ziel} wird neben der durchschnittlich gemessenen Temperatur (T_{Sub}) aufgelistet. In Abbildung 3.9 sind die Temperatur-Zeit Verläufe der Proben mit unterschiedlicher Substrattemperatur bis 850 °C zu erkennen. Zunächst wird verdeutlicht, wie die durchschnittliche Temperatur der Substrate berechnet wurde. Dafür wurde zunächst der Temperaturverlauf der ungeheizten Proben KGS A1 betrachtet. Der Temperaturverlauf steigt zunächst an, da das Substrat durch drei Übergänge (Beschichtungszyklen) mit dem heißen Gas der Kalt-Gas Spritzpistole vorgewärmt wird. Da die Pulverförderung und die Protokollführung zunächst gestartet werden muss, dauert es einige Sekunden bis die Beschichtung ab Sekunde 50 beginnt. Während des Spritzprozesses steigt die Temperatur langsam bis ca. 450 °C an, wobei dies in einem schwingend ansteigenden Verlauf geschieht. In diesem Verlauf lassen sich deutliche Maxima erkennen, welche durch den lokalen Wärmeeintrag der heißen Prozessgase nahe des Thermoelementes entstehen.

Tab. 3.9 Verwendete Oberflächenbehandlung, verwendetes Pulver, Probenentemperatur, Anzahl der Übergänge und verwendete Geometrie der Proben KGS A bis KGS D.

Probenname	Probenvorbereitung	Legierung	T _{Ziel} [°C]	T _{Sub} [°C]	Übergänge	Geometrie	Schichtdicke [mm]	Versuch-Nr.
KGS A1	Strahlen	IN 738	unbeheizt	451 ± 46	15	G-B	0,49	K-17-176-K8
KGS A2	Strahlen	IN 738	450	502 ± 20	15	G-B	0,53	K-17-177-K8
KGS A3	Strahlen	IN 738	550	570 ± 13	15	G-B	0,47	K-17-178-K8
KGS A4	Strahlen	IN 738	650	656 ± 34	15	G-B	0,45	K-17-179-K8
KGS A5	Strahlen	IN 738	750	752 ± 15	15	G-B	0,39	K-17-180-K8
KGS A6	Strahlen	IN 738	850	851 ± 13	15	G-B	0,41	K-17-181-K8
KGS B1	Strahlen/Polieren	IN 625	unbeheizt	398 ± 35	8	G-BH	0,5	K-18-067-K8
KGS B2	Strahlen/Polieren	IN 713	unbeheizt	383 ± 30	8	G-BH	0,62	K-18-063-K8
KGS B3	Strahlen/Polieren	IN 738	unbeheizt	367 ± 25	8	G-BH	0,6	K-18-049-K8
KGS B4	Strahlen/Polieren	Rene 80	unbeheizt	357 ± 32	8	G-BH	0,54	K-18-074-K8
KGS B5	Strahlen/Polieren	IN 625	550	575 ± 13	8	G-BH	0,51	K-18-068-K8
KGS B6	Strahlen/Polieren	IN 713	550	589 ± 12	8	G-BH	0,44	K-18-064-K8
KGS B7	Strahlen/Polieren	IN 738	550	562 ± 10	8	G-BH	0,47	K-18-079-K8
KGS B8	Strahlen/Polieren	Rene 80	550	570 ± 11	8	G-BH	0,23	K-18-075-K8
KGS C1	Strahlen	IN 738	unbeheizt	-	8	G-A	0,47	K-18-055-K8
KGS C2	Polieren	IN 738	unbeheizt	-	8	G-A	0,37	K-18-054-K8
KGS C3	Laserstrukturieren	IN 738	unbeheizt	-	8	G-A	0,5	K-18-056-K8
KGS C4	Polieren	IN625	unbeheizt	-	8	G-A	0,52	K-18-069-K8
KGS C5	Polieren	IN713	unbeheizt	-	8	G-A	0,36	K-18-065-K8
KGS C6	Polieren	Rene 80	unbeheizt	-	8	G-A	0,25	K-18-076-K8
KGS D1	Strahlen	IN 625	unbeheizt	-	10	G-E	0,56	K-18-070-K8
KGS D2	Polieren	IN 625	unbeheizt	-	10	G-E	0,53	K-18-070-K8
KGS D3	Laserstrukturieren	IN 625	unbeheizt	-	10	G-E	0,34	K-18-070-K8
KGS D4	Strahlen	IN713	unbeheizt	-	15	G-E	0,60	K-18-066-K8
KGS D5	Polieren	IN713	unbeheizt	-	15	G-E	0,47	K-18-066-K8
KGS D6	Laserstrukturieren	IN713	unbeheizt	-	15	G-E	0,57	K-18-066-K8
KGS D7	Strahlen	IN 738	unbeheizt	-	8	G-E	0,42	K-18-057-K8
KGS D8	Polieren	IN 738	unbeheizt	-	8	G-E	0,39	K-18-057-K8
KGS D9	Laserstrukturieren	IN 738	unbeheizt	-	8	G-E	0,39	K-18-057-K8
KGS D10	Strahlen	Rene 80	unbeheizt	-	15	G-E	0,36	K-18-077-K8
KGS D11	Polieren	Rene 80	unbeheizt	-	15	G-E	0,35	K-18-077-K8
KGS D12	Laserstrukturieren	Rene 80	unbeheizt	-	15	G-E	0,36	K-18-077-K8
KGS E	Laserstrukturieren	IN 738	unbeheizt	-	30	G-E	1,8	K-18-104-K8

Die Anzahl von 15 Maxima deckt sich mit der Anzahl der Spritzübergänge. Nach dem letzten Maximum, kurz vor Sekunde 200, ist der Spritzprozess beendet. Die Durchschnittstemperatur wird für die Dauer des Spritzprozesses, welche durch die roten Balken gekennzeichnet sind, berechnet. Die bekannte Dauer wird auf für die weiteren Temperatur-Zeit Messungen der verbleibenden Proben übertragen, wobei der Start der Beschichtung mit dem Erreichen der angestrebten Temperatur eingeleitet wird.

Bei den geregelten Temperaturen der Proben A1-A6 deckt sich der schwingende Verlauf nicht so deutlich mit der Anzahl der Übergänge. Grund dafür ist, dass durch die Temperaturregelung ein schwingender Verlauf entsteht, der sich mit dem Einfluss der Prozessgase überlagert. Nach dem Beschichtungsvorgang der Probe A3 wurde der Heizer nicht sofort abgeschaltet, wodurch die Temperatur nicht abfällt. Auch ist anzumerken, dass die Temperaturregelung besonders für die hohen Temperaturen (650 °C, 750 °C, 850 °C) deutlich näher an der angestrebten Temperatur liegt.

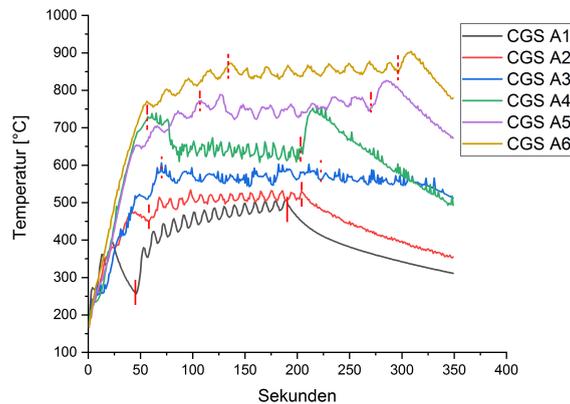


Abb. 3.9 Temperatur-Zeit-Verläufe der Proben KGS A1-A6. Rote Balken markieren die Dauer des Spritzvorgangs.

Abbildung 3.10 zeigt die Temperatur-Zeit-Verläufe der Proben KGS B1-B4. Im vorderen Bereich lässt sich deutlich die Aufheiz-Phase durch die Prozessgase erkennen, wodurch die Substrate auf ca. 300 °C aufgeheizt werden. Im Anschluss fällt die Temperatur auf 200-250 °C ab. Sobald der Spritzvorgang beginnt steigt die Temperatur schwingend bis auf maximale Werte von 400-450 °C an. Auch bei diesen Messungen deckt sich die Anzahl der Maxima mit der Anzahl der Spritzübergänge. Die geringen Temperaturunterschiede der Messungen resultieren aus den unterschiedlichen Starttemperaturen bei Beginn des Beschichtungsprozesses und vermutlich dem Abnutzungsgrad der Isolierung innerhalb des beheizten Probenhalters.

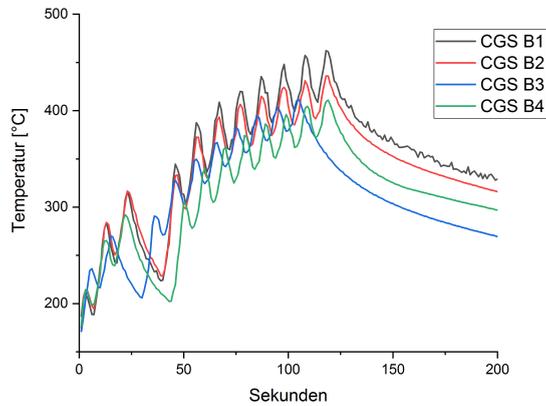


Abb. 3.10 Temperatur-Zeit-Verläufe der unbeheizten Proben KGS B1 - B4.

Die Abbildung 3.11 zeigt die Temperatur-Zeit-Verläufe der beheizten Proben B5 - B8 mit einer angestrebten Temperatur von 550 °C. Durch die Überlagerung der Temperaturschwankung des Heizers und der der Prozessgase lassen sich die Anzahl der Übergänge nicht deutlich erkennen. Die gemessene Durchschnittstemperatur liegt bei allen vier Proben oberhalb der angestrebten Temperatur.

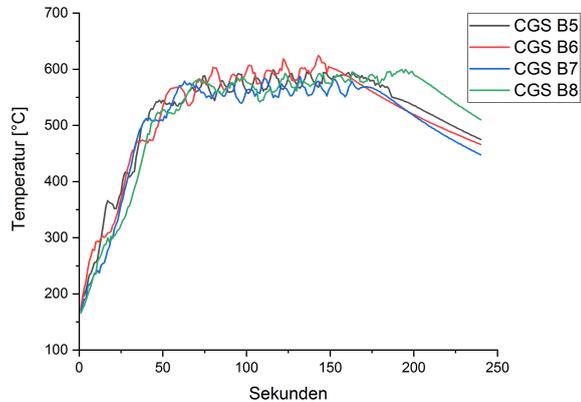


Abb. 3.11 Temperatur-Zeit-Verläufe der auf 550 °C geheizten Proben KGS B1 - B4.

3.7 Wärmebehandlungen

Durch Wärmebehandlungen von Nickel-Superlegierungen lassen sich die Mikrostruktur und somit die mechanischen Eigenschaften optimal einstellen. Die dabei entstehenden Kosten werden durch eine immense Steigerung kritischer mechanischer Eigenschaften gerechtfertigt. Neben der γ' -Struktur lassen sich Karbide gezielt auf den Korngrenzen ausscheiden, Seigerungen der Legierungselemente reduzieren, die Korngröße einstellen, die Haftung zwischen Schichten und Grundwerkstoffen erhöhen, innere Hohlräume entfernen, unerwünschte Phasen beseitigen und die γ/γ' -Mikrostruktur nach Kriech-Schädigung wiederherstellen [10] [92].

3.7.1 Lösungsglühen

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben entsteht bei der gerichteten Erstarrung von einkristallinen Bauteilen eine dendritische Struktur. Die dadurch bedingte Inhomogenität der chemischen Zusammensetzung (Seigerungen) führt zu unterschiedlichen Mikrostrukturen im interdendritischen bzw. dendritischen Bereich [86] [10]. Diese haben im Fall von Eutektika mit niedrigeren Schmelzpunkten und unterschiedlichen γ/γ' -Phasenanteilen einen ungünstigen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Bauteile [117]. Zur Homogenisierung der Verteilung der Legierungselemente nach dem Gießen erfolgt im Anschluss die Lösungsglühung.

Das Ziel dieser Wärmebehandlung ist die entstandenen Seigerungen durch Diffusionsprozesse zu verringern. Durch den exponentiellen Zusammenhang des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur sollte diese möglichst hoch sein [37]. Dabei müssen die niedrigeren Schmelztemperaturen von interdendritischen Bereichen mit möglichen Eutektika im Vergleich zu dendritischen Bereichen beachtet werden. Zum Angleichen der chemischen Zusammensetzung wird das Material knapp unterhalb der Schmelztemperatur des interdendritischen Bereiches für eine bestimmte Zeit gehalten. Dabei verringert sich der Konzentrationsgradient durch Diffusion, und die Schmelztemperatur des interdendritischen Bereiches steigt, sodass die Glühtemperatur stufenweise jeweils nach einigen Stunden angehoben werden kann.

Je nach Zusammensetzung der Superlegierung unterscheiden sich die Parameter der Lösungsglühung. Eine vollständige Homogenisierung des Materials wird erst nach sehr langen Glühzeiten erreicht. Dies ist mit hohen Kosten verbunden, welche ab einer bestimmten Dauer keine Änderung der mechanischen Eigenschaften rechtfertigen. Aus diesem Grund werden die Bauteile nur bis zu einem bestimmten Grad homogenisiert. Auch im Falle von ERBO1 lassen sich die Konzentrationsunterschiede von Rhenium und Aluminium im dendritischen/interdendritischen Bereich nach einer mehrstündigen und mehrstufigen Lösungsglühung erkennen. Dies wirkt sich auf die γ' -Volumenanteile der beiden Bereiche aus [78].

Aufgrund der schnellen Erstarrung der CMSX-4 Reparaturschichten und der damit verringerten Bildung von Seigerungen wurde die Dauer der Lösungsglühung im Ver-

gleich zu den ERBO1 Gussplatten abgekürzt. Die hergestellten Proben wurden bei einer Temperatur von 1280 °C für 1 Stunde gehalten und im Anschluss bei 1315 °C für weitere 2 Stunden geglüht. Ruttert et al. [92] haben für ERBO1 gezeigt, dass diese Wärmebehandlung in der Lage ist, die ursprünglichen Kriecheigenschaften des Ausgangsmaterials nach einer Kriech-Schädigung wiederherzustellen.

Die Temperatur der Lösungsglühung für IN-738 nach dem Gießen der Bauteile liegt bei 1120 °C für 2 Stunden [48]. Monti et al. [68] haben gezeigt, dass diese Temperatur nicht ausreicht, um die Kriecheigenschaften nach einer Kriech-Schädigung der Mikrostruktur wiederherzustellen. Dafür ist eine Temperatur von 1210 °C für eine Haltedauer von 5 Stunden notwendig, die sogenannte Super-Solution (SS) Lösungsglühung. Da bei der Reparatur von Oberflächenbeschädigungen von Bauteilen auch die Wiederherstellung der Mikrostruktur für optimale Kriecheigenschaften von Interesse ist, werden beide Wärmebehandlungen für die IN-738 Reparaturschichten im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

3.7.2 Ausscheidungshärtung

Nach der Lösungsglühung der Superlegierung weisen diese noch nicht das angestrebte γ/γ' -Gefüge auf, welches optimale Kriecheigenschaften bietet. Dazu sind weitere Wärmebehandlungsschritte nötig, die als Ausscheidungshärtung bezeichnet werden. Mit Hilfe der Ausscheidungshärtung ist eine gezielte Anpassung der Geometrie, Größe und des Volumenanteils der γ' -Würfel möglich. Nach der Wärmebehandlung sollte die Mikrostruktur kubische γ' -Ausscheidungen mit einem möglichst hohen Gesamtvolumen aufweisen.

Die Ausscheidungsglühung der einkristallinen ERBO1 Legierung ist zweistufig und wird unter Ar-Schutzgas durchgeführt. Im ersten Schritt wird das Bauteil bei einer Temperatur von 1140 °C für 4 Stunden geglüht und im zweiten Schritt nach Abkühlung auf 870 °C für 16 Stunden gehalten. Nach dieser Wärmebehandlung sollten die γ' -Würfel eine Kantenlänge von 0,3-0,8 μm und γ' -Phasenanteile von 60-80 % aufweisen. Der Abstand der γ' -Würfel (γ -Kanäle) sollte zwischen 40-100 nm liegen [77]. Die Abbildung 3.12 zeigt den Einfluss der dreistufigen Wärmebehandlung auf die Mikrostruktur des Gusszustandes. Durch die Ausscheidungshärtung sind die γ' -Würfel regelmäßig angeordnet und haben eine regelmäßige kubische Form mit schmaleren γ' -Kanälen.

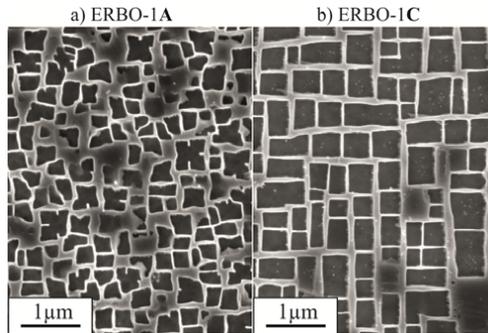


Abb. 3.12 Mikrostruktur der ERBO1 Legierung mit dunkleren γ' -Ausscheidungen in γ -Matrix: a) Gusszustand; b) Nach kompletter Wärmebehandlung bestehend aus Lösungsglühung und zweistufiger Ausscheidungsglühung. Entnommen aus [62].

Die Ausscheidungsglühung der polykristallinen Legierung IN-738 liegt bei 845 °C für 24 Stunden. Monti et al.[68] zeigten, dass eine zweistufigen Ausscheidungsglühung nach einer Kriechschädigung der Mikrostruktur die besten Ergebnisse für die Wiederherstellung der Mikrostruktur erzielt. Nach der SS-Lösungsglühung folgt zunächst die eigentliche Lösungsglühung im Rahmen der Ausscheidungshärtung für 2 Stunden bei 1120 °C, gefolgt von einer 24 stündigen Haltezeit bei 845 °C.

Nach der Ausscheidungshärtung liegt bei In-738 eine Mikrostruktur mit bidispersen γ' -Ausscheidungen vor. Dabei sollte die Größe der primären γ' -Würfel einen durchschnittlichen äquivalenten Durchmesser von 0,4-0,55 μm und die sphärischen sekundären γ' -Ausscheidungen einen durchschnittlichen äquivalenten Durchmesser von 0,1-0,15 μm aufweisen. Der Phasenanteil der γ' -Ausscheidungen sollte für optimale Kriecheigenschaften zwischen 40-45 % liegen. Die Abbildung 3.13 veranschaulicht die wiederhergestellte Mikrostruktur nach der dreistufigen Wärmebehandlung [68].

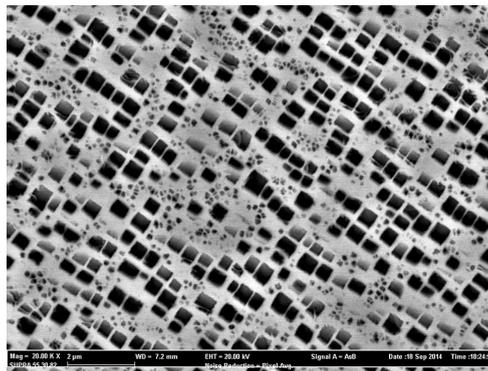


Abb. 3.13 Wiederhergestellte Mikrostruktur von IN-738 nach der Kriechschädigung. Die dreistufige Wärmebehandlung führt zu größeren primären γ' und feineren sekundären γ' -Ausscheidungen. Entnommen aus [68].

3.7.3 Heiß-Isostatisches-Pressen

Das heiß-isostatische Pressen stammt aus der Pulvermetallurgie und findet Anwendung zum Schließen von Hohlräumen in Bauteilen. Im Fall von gespritzten Schichten bestehen diese aus Poren zwischen den einzelnen Splats, die sich negativ auf Kriecheigenschaften auswirken. Bei dem allseitigen Pressvorgang entsteht ein großer Druckunterschied zwischen der Gasatmosphäre außen (ca. 100-200 MPa) und den Poren im Bauteil. Dieser Vorgang muss bei Temperaturen oberhalb der γ' -Lösungstemperatur stattfinden, da die Werkstoffe zum vollständigen Schließen der Poren kriechen müssen [10] [69].

Mujica et al. [69] [70] haben den Einfluss der HIP-Wärmebehandlung mit schnellen Abkühlraten im Vergleich zur konventionellen Wärmebehandlung auf die Mikrostruktur und die Kriecheigenschaften untersucht. Dabei wurde eine nahezu vollständige Entfernung der Poren oberhalb der γ' -Lösungstemperatur (1285 °C) von ERBO1 ab einem Druck von 75 MPa festgestellt. Des Weiteren führen schnelle Abkühlraten zu kleineren γ' -Ausscheidungen (Kantenlänge: 354 nm) und schmalere γ -Kanäle (32 nm) im Gegensatz zu langsamen Abkühlraten mit gröberen γ' -Ausscheidungen (Kantenlänge: 486 nm) und breiteren γ -Kanälen (49 nm). Durch die HIP-Wärmebehandlung mit schnellen Abkühlraten konnten im Kriechversuch geringere minimale Kriechraten und jeweils eine längere Kriech-Lebensdauer beobachtet werden.

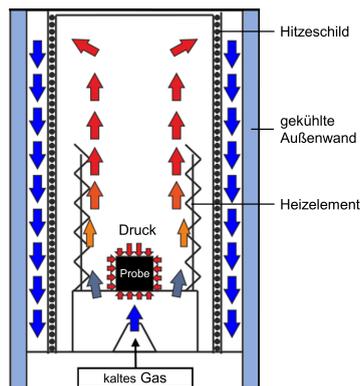


Abb. 3.14 Schematische Darstellung des Druckkessels der verwendeten HIP bei Einleitung des kalten Gases zu Beginn des Abkühlvorgangs nach [52]

Die Wärmebehandlungen der Reparaturschichten wurden mit einer HIP-Anlage vom Typ QIH-9 von Quintus Technologies AB (Västeras, Schweden) durchgeführt. Neben einem maximalen Druck von 200 MPa ist die HIP in der Lage, sehr hohe Abkühlraten zu erreichen. In Abbildung 3.14 ist der schematische Aufbau des Druckkessels der Anlage dargestellt. Dieser besteht aus Mo-Heizelementen, einem Hitzeschild und einer gekühlten Außenwand. Die hohen Abkühlraten lassen sich durch schnelles Fluten der Druckkammer mit Gas und einem Wärmeaustausch mit der gekühlten Außenwand erreichen.

3.7.4 Carburierung

Das Carburieren oder auch Einsatzhärten bzw. Aufkohlen wird häufig in der Stahlindustrie angewandt. Bei diesem thermochemischen Verfahren wird die Randschicht der Werkstücke mit Kohlenstoff angereichert. Dieser kann in Form von kohlenstoffhaltigen Gasen in die Legierung diffundieren. Die einfachste Methode für die Bildung der Kohlungsgase ist der Gebrauch eines festen Kohlungsmittels aus Kohle und einem Aktivator (BaCO_3). Die Werkstücke werden dazu in einen Kasten gelegt und vom Pulver umgeben. Bei Temperaturen von ca. 900°C besteht das Kohlungsgas aus einem Gemisch von CO/CO_2 .

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, werden Karbide zur Steigerung der Kriechbeständigkeit in polykristallinen Superlegierungen verwendet. Die Legierung CMSX-4 wurde für den einkristallinen Zustand entwickelt, weshalb diese keinen erhöhten Kohlenstoffgehalt aufweist [10]. Zur Bildung von Karbiden auf den Korngrenzen wurden bei einigen Proben der in Abbildung 3.15 dargestellte Metallkasten der Firma Schäfer & Lehmann (Flörsheim am Main, Deutschland) verwendet. Dazu wurde der Kasten zunächst zur Hälfte mit dem Aufkohlungsmittel Durferit der Salawa (Paderborn, Deutschland) gefüllt (Abbildung 3.15 a)). Nach dem Einsetzen der Probe in den Behälter wird dieser aufgefüllt. Mit dem Abdichtmittel Lenit der Firma Schäfer & Lehmann (Flörsheim am Main, Deutschland) wird der Innenraum gasdicht verschlossen (3.15 b). Die Reparaturschicht wurde vom Substrat gelöst, um einem möglichen Gradienten entgegenzuwirken. So konnten die kohlenstoffhaltigen Gase von allen Seiten in die Reparaturschicht diffundieren. Der letzte Wärmebehandlungsschritt erfolgte dazu anstatt im Vakuumofen im Metallkasten mit Aufkohlungspulver bei 860°C für 16 Stunden.

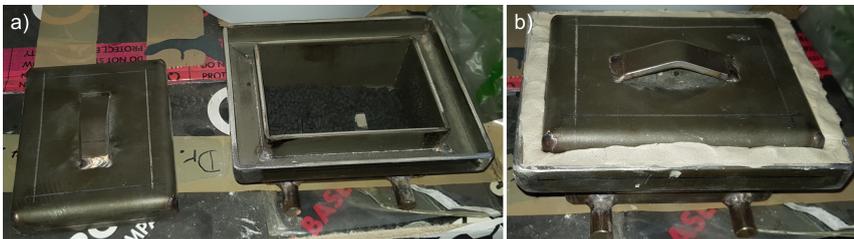


Abb. 3.15 Verwendeter Aufkohlungskasten: a) Einsetzen der Probe in halbbefüllten Behälter, b) Abdichten des Deckels mit Lenit.

3.7.5 Durchgeführte Wärmebehandlungen

Der folgende Abschnitt führt alle Proben auf, die nach der Herstellung zusätzlich wärmebehandelt wurden und erläutert die Vorgehensweise der durchgeführten Experimente. Die Tabelle 3.10 zeigt das Ziel der jeweiligen Wärmebehandlung, die verwendeten Ofenanlagen der unterschiedlichen Proben sowie die Temperaturen und die Haltezeiten.

Tab. 3.10 Zusammenfassende Tabelle der durchgeführten Wärmebehandlungen mit den Probenamen, Ziel der Wärmebehandlung und der verwendeten Ofenanlage.

Probenname	Ziel der Wärmebehandlung	Ofenanlage	Temperaturen [°C]	Haltezeiten [h]
VPS A1 - A7 (HIP)	Lösungsglühen + Ausscheidungshärten	HIP	1280 + 1315 + 1140 + 870	1 + 2 + 4 + 16
VPS C1 (WZ)	Lösungsglühen + Ausscheidungshärten	Vakuum Ofen	1315 + 1140 + 870	2 + 4 + 16
VPS C2 (HIP)	Lösungsglühen + Ausscheidungshärten	HIP	1315 + 1140 + 870	2 + 4 + 16
VPS C3 (HIP+C)	Lösungsglühen + Ausscheidungshärten + Carburieren	HIP + Aufkühlungskasten im Laborofen	1315 + 1140 + 870	2 + 4 + 16
VPS D2 (WZ)	Lösungsglühen	Glas gekapselt im Laborofen	1315	2
VPS E1	Porenverschluss	HIP	1275	2
VPS E2	Exp.: un stetiges Kornwachstum	HIP + Glas gekapselt im Laborofen	1275 + 1292	2 + 0,5
VPS E3	Exp.: un stetiges Kornwachstum	HIP + Glas gekapselt im Laborofen	1275 + 1295	2 + 0,5
VPS E4	Exp.: un stetiges Kornwachstum	HIP + Glas gekapselt im Laborofen	1275 + 1298	2 + 0,5
VPS E5	Exp.: un stetiges Kornwachstum	HIP + Glas gekapselt im Laborofen	1275 + 1301	2 + 0,5
VPS E6	Exp.: un stetiges Kornwachstum	HIP + Glas gekapselt im Laborofen	1275 + 1298	2 + 1
VPS E7	Exp.: un stetiges Kornwachstum	HIP + Glas gekapselt im Laborofen	1275 + 1298	2 + 2
VPS E8	Exp.: un stetiges Kornwachstum	HIP + Röhrenofen	1300 + 1310 + 1320 + 1330	2 + 2 + 2 + 2
KGS B3 (SS+HIP)	Lösungsglühen (SS) + Ausscheidungshärten	HIP	1210 + 1120 + 845	5 + 2 + 24
KGS B7 (SS+HIP)	Lösungsglühen (SS) + Ausscheidungshärten	HIP	1210 + 1120 + 845	5 + 2 + 24
KGS E (SS+HIP)	Lösungsglühen (SS) + Ausscheidungshärten	HIP	1210 + 1120 + 845	5 + 2 + 24
KGS E (HIP)	Lösungsglühen + Ausscheidungshärten	HIP	1120 + 845	2 + 24

Alle HIP-Wärmebehandlungen wurden in der in Kapitel 3.7.3 vorgestellten Anlage durchgeführt. Die für die Anlage typischen extrem hohen Abkühlungsraten wurden bei allen Proben verwendet. Die Abbildung 3.16 zeigt den Temperatur-Druck-Verlauf der Lösungsglühung und der ersten Ausscheidungshärtung über die Zeit für die Proben VPS A1-A7. Die Atmosphäre des Vakuum-Ofens lag bei der Wärmebehandlung von VPS C1 (WZ) bei unter 10^{-2} Pa. Die Proben VPS D2 (WZ) und VPS E2-E8 wurden in Glas gekapselt und mit Ar befüllt, um eine starke Oxidation der Probe auszuschließen. Mit Hilfe dieser Maßnahme konnten die Proben in einem normalen Laborofen geglüht werden. Durch das Abschrecken in Wasser konnten hohe Abkühlraten von 200 °C/sek erreicht werden.

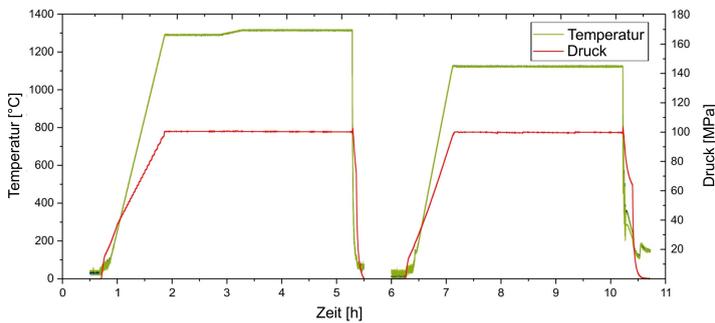


Abb. 3.16 Zeit-Temperatur-Verlauf der Proben VPS A (HIP) für die Lösungsglühung und den ersten Ausscheidungshärtungsschritt.

Lee et al. [57] haben un stetiges Kornwachstum für Ni-Superlegierungen untersucht und gezeigt, dass die Korngrenzenbewegung nicht proportional mit der Temperatur zunimmt. Vielmehr liegt das Maximum knapp oberhalb der γ' -Solvustemperatur. Durch das weitere Erhöhen der Temperatur findet ein Übergang von einer facettierten Korngrenzenoberfläche mit flachen Teilabschnitten zu einer rauen Korngrenzenoberfläche statt. Dadurch ändert sich der Diffusionsmechanismus von einer zweidimensionalen Nuklierung von Stufen zu dem kontinuierlichen Herz-Knudsen-Mechanismus, bei dem die Korngrenzenbewegung deutlich langsamer stattfindet [47] [124]. Die unterschiedlichen Oberflächenstrukturen einer Ni-Superlegierung bei unterschiedlichen Glüh-temperaturen sind in 3.17 gezeigt. Die facettierte Bruchfläche einer für zwei Stunden geglühten Probe bei 1200 °C ist in b) dargestellt und die Bruchfläche einer für zwei Stunden bei 1300 °C geglühten Probe mit rauer Bruchfläche in a).

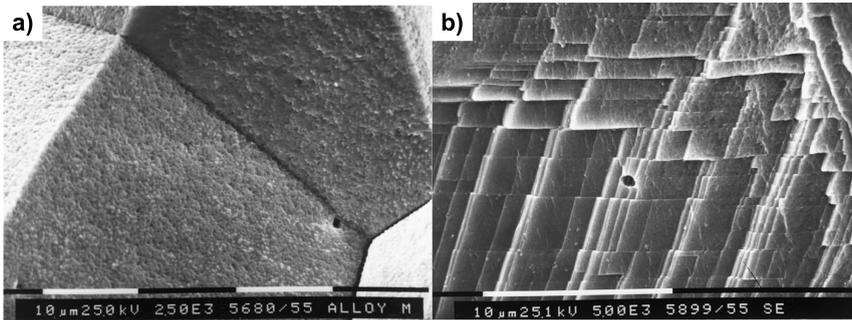


Abb. 3.17 Bruchfläche der Korngrenzenstruktur: a) Raue Struktur (2h bei 1300 °C), b) Facettierte Struktur (2h bei 1200 °C) nach [57].

Cox et al. [20] beobachteten bei der Rekristallisation von CMSX-4 eine deutliche Zunahme der rekristallisierten Fläche durch eine Steigerung der Temperatur von 1290 °C auf 1300 °C. Dieser Temperaturbereich, in dem un stetiges Kornwachstum von dem CMSX-4 stattfindet, soll im Rahmen dieser Arbeit genauer untersucht werden. Dazu wurde zunächst aus den Erkenntnissen aus Kapitel 4.3 eine VPS-Schicht (Probe E) mit einer möglichst geringen Al_2O_3 -Konzentration hergestellt. Im Anschluss wurde die Probe für 2 Stunden knapp unterhalb der γ' -Lösungstemperatur bei 1275 °C bei einem Druck von 150 MPa in der HIP gegläht. Das Ziel dieser Wärmebehandlung war es, die Poren zu schließen ohne die Kornstruktur zu vergrößern. Die Korngrenzenbewegung wird bei dieser Temperatur durch die vorliegenden γ' -Ausscheidungen deutlich eingeschränkt [57] [20] [16]. Anschließend wurde die Probe in acht Stücke zerteilt, um die Kornvergrößerungsexperimente durchzuführen.

Zur höheren Auflösung des Bereiches oberhalb von 1290 °C wurden vier Proben bei einer Glühzeit von 0,5 Stunden mit einer Glüh Temperatur knapp oberhalb der γ' -Solvustemperatur bei 1292 °C (VPS E2), 1295 °C (VPS E3), 1298 °C (VPS E4) und 1301 °C (VPS E5) gewählt. Bei einer Temperatur von 1298 °C wurden die Proben E6 für eine Stunde und die Probe E7 für zwei Stunden gegläht.

Baloch et al. [7] und Baker et al. [6] konnten die Kriecheigenschaften der Oxiddispersionsverfestigte Superlegierungen MA 6000 und MA 754 durch die Erzeugung einer kolumnareren Kristallstruktur verbessern. Gerichtetes Kristallwachstum wurde erreicht, indem gewalzte Rundstäbe durch eine induktiv geheizte Zone bewegt wurden. Durch die heiße Zone entstand ein Bereich in der Probe in dem die Temperaturen stark anstiegen, sodass dort un stetiges Kornwachstum ablief. Lag die Geschwindigkeit des Einbringens in die heiße Zone unterhalb der maximalen Beweglichkeit der Korngrenzen, konnte eine kolumnare Kornstruktur in Bewegungsrichtung beobachtet werden. Für dieses Verfahren ist eine sehr feine Kristallstruktur notwendig, die meist durch plastische Verformung hervorgerufen wird. Die treibende Kraft für gerichtetes Kristallwachstum ist die Verringerung der Korngrenzenenergie durch die Reduzierung der Korngrenzenoberfläche.

Auf Grund der sehr feinen Kristallstruktur der VPS-Reparaturschichten soll im Hinblick auf diese Arbeit untersucht werden, ob die gerichtete Kornvergrößerung auch bei Reparaturschichten möglich ist. Unter definierten Randbedingungen könnte das gerichtete Kristallwachstum im SX-Substrat beginnen und durch die polykristallinen Schicht wachsen. Nach diesem gerichteten Kornwachstum würde die Reparaturschicht einkristallin und in der gleichen Orientierung wie das Substrat vorliegen.

Sollen die Randbedingungen für gerichtetes Kornwachstum geschaffen werden, ist eine Bewegung in eine heiße Zone, sowie das Erreichen eines Temperaturgradienten innerhalb der Probe, wesentlich. Die Umsetzung wurde mit einem experimentellen Aufbau in einem Röhrenofen mit Argon/Wasserstoff Atmosphäre angestrebt. Dazu wurde der Röhrenofen auf die maximale Temperatur von 1500 °C aufgeheizt und die Temperatur wurde stückweise vom kälteren Außenbereich in Richtung Ofenmitte gemessen. Abbildung 3.18 a) zeigt den Temperaturunterschied im Randbereich des Ofens von über 500 °C auf einer Länge von 280 mm. Die Dicke des Substrates und der Reparaturschicht beträgt nur ca. 3,5 mm. Mit dem Ziel den Temperaturgradienten innerhalb der Probe zu erhöhen und einen höheren Wärmefluss zur kalten Seite zu ermöglichen, wurden die Probenlänge erhöht. Dazu wurde die polierte Stirnflächen der Reparaturschicht in Kontakt mit einem polierten CMSX-4 Stab gebracht. Anschließend wurde die verlängerte Probe, wie der Querschnitt in 3.18 b) zeigt, mit isolierender Schamotte (Al_2O_3) für die Hochtemperaturanwendungen umhüllt. Diese fixiert den gesamten Aufbau. So kann ein gerichteter Wärmefluss in Richtung der kalten Seite stattfinden.

Für die Bewegung der Probe in die heiße Zone wurde der Röhrenofen zunächst auf 1500 °C aufgeheizt. Die isolierte Probe wurde im kalten Bereich des Ofens bereitgehalten und nach Erreichen der angestrebten Temperatur auf die erste Position (Abbildung 3.18 c)) geschoben. An dieser wurde vorher eine Temperatur von 1300 °C gemessen, was oberhalb der γ' -Solvustemperatur ist, sodass ungehindertes Kornwachstum erfolgen kann. Für das gerichtete Kornwachstum, ausgehend vom SX-Substrat, muss sich die Isotherme der γ' -Solvustemperatur parallel zur Grenzfläche des SX-Substrat und der PX-Reparaturschicht bewegen. Die Temperatur an der Position der Stirnfläche der Probe wurde durch Verschieben in den heißeren Bereich des Ofens, auf 1310 °C, 1320 °C und 1330 °C erhöht und an jeder Position für jeweils zwei Stunden gehalten. Dies ist in Abbildung 3.18 c) zu erkennen. Durch das Verschieben sollte die Isotherme der γ' -Solvustemperatur innerhalb der Probe in Richtung der Grenzfläche der PX-Reparaturschicht und des SX-Wärmeleiters wandern.

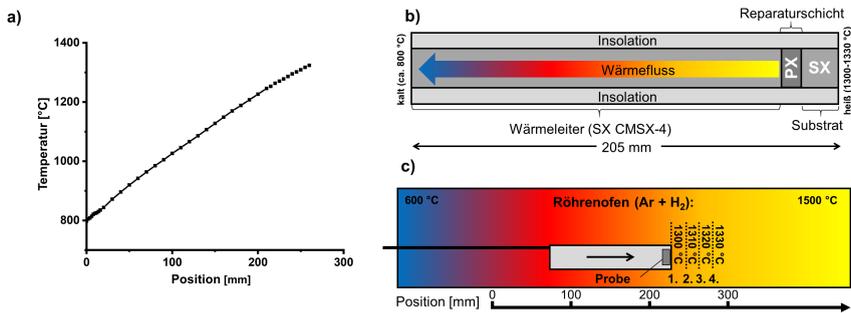


Abb. 3.18 Schematischer experimenteller Aufbau zum gerichteten Kornwachstum: a) Temperaturverlauf des verwendeten Ofens im Randbereich, b) Querschnitt der Anordnung der Probe und dem CMSX-4 Wärmeleiter umhüllt von Isolierung, c) Darstellung des Temperaturgradienten im Röhrenofen mit den vier angefahrenen Haltepositionen.

3.8 Charakterisierung der Schichteigenschaften

3.8.1 Eigenspannungsmessungen

Zur Eigenspannungsmessung wurden die hergestellten KGS-Reparaturschichten mit der teilzerstörenden inkrementellen Bohrlochmethode [75] [87] und der nicht zerstörenden Krümmungsmessmethode [109] [112] untersucht.

Zur Bestimmung des Eigenspannungsverlaufes wurden die Proben mittels inkrementeller Bohrlochmethode am Karlsruher Institut für Technologie im Institut für angewandte Materialen-Werkstoffkunde (IAM-WK) untersucht. Die Bohrlochmessungen wurden von Simone Schuster und Jens Gibmeier ausgeführt und ausgewertet. Dies erfolgte mit dem Bohrlochgerät RS200 Milling Uide der Firma Vishay Micro-Measurements Group (Raleigh, USA). Die Bohrungen wurden mit einer TiN-beschichteten Stirnfräse mit einem Durchmesser von 0,8 mm durchgeführt. Die Aufzeichnung der Dehnungsauslösungen an der Oberfläche erfolgte mit einer Dehnungsmessrosette des Typs EA-06-031RE-120 der Vishay Micro-Measurements Group (Raleigh, USA). Über eine Wheatstone-Brücke mit Temperaturkompensation ist jeder Dehnungsmessstreifen mit einem Frequenzverstärker des Typs Picas von Peckel Instruments GmbH (Bochum, Deutschland) verbunden. Zur Kompensation der Oberflächenrauheit der gespritzten Schichten wurden die Dehnungsmessrosetten mit dem Zweikomponenten-Epoxidharzkleber X60 der Firma Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH (Darmstadt, Deutschland) verklebt. Mit zunehmenden Schrittweiten von 20 bis 60 μm wurden die Bohrinkremente mit zunehmender Bohrlochtiefe sukzessive in die Oberfläche eingebracht. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte nach der Differentialmethode [42]. Für die Bestimmung der Schichtdicke wurden im Anschluss an die Messungen Querschliffe der jeweiligen Proben angefertigt.

Eine zerstörungsfreie Methode die gesamte Eigenspannung der Beschichtung zu bestimmen ist die Krümmungsmethode. Über die Krümmung des Substrates kann unter Verwendung der Atkinson-Gleichung [5] [54] (3.2) die Eigenspannung näherungsweise berechnet werden.

$$\sigma_r = \frac{EH^2\kappa}{6h(1-\nu)(1+h/H)} \quad (3.2)$$

Dabei ist σ_r die Eigenspannung in einer Schicht mit einer Dicke h , welche in einer Änderung der Krümmung κ resultiert. E ist der E-Modus, ν ist die Poissonzahl und H die Höhe des Substrates. Die Tabelle 3.11 zeigt die verwendeten Materialkonstanten der unterschiedlichen Legierungen für beide Eigenspannungsberechnungen.

Tab. 3.11 Materialkonstanten ν und E der verwendeten Legierungen [31] [38].

	ν []	E [N/m ²]
IN-625	0,28	207
IN-713	0,3	206
IN-738	0,29	201
Rene' 80	0,32	199

Zur Bestimmung der Krümmung wird die Topographie der Rückseite der Substrate vor und nach der Beschichtung mit dem optischen Profilmesser Model CT350T der cyberTECHNOLOGIES GmbH (Eching, Deutschland) gemessen. Zur Anpassung der Krümmung an einen Kreis wurde die Oberflächentopographie der Probe vor der Beschichtung von der Oberflächentopographie nach der Beschichtung abgezogen. Die Abbildung 3.19 zeigt ein farblich gekennzeichnetes Höhenprofil. Die rote Linie markiert die Abtastspur, deren Höhenprofil gezeigt ist. Durch eine Anpassung des Profils wird die Krümmung sichtbar, durch welche der Radius bestimmt werden kann. Für die Bestimmung von κ wird der Kehrwert des durchschnittlichen Radius zweier senkrecht zueinander liegenden Profile verwendet. Auch die durchschnittliche Schichtdicke kann durch eine Abtastung der Schicht mit bekannter Substratdicke mit dem optischen Profilmesser bestimmt werden.

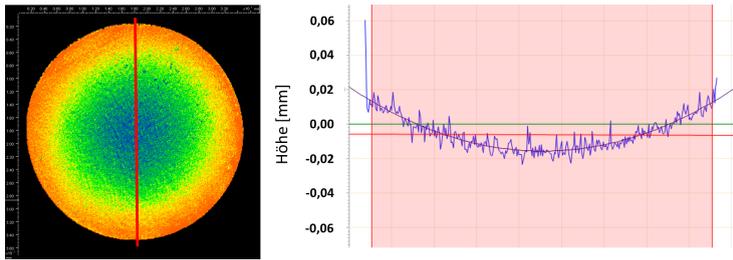


Abb. 3.19 Farblich gekennzeichnetes Höhenprofil einer Substratrückseite nach dem Beschichten. Die rote Linie markiert die Abtastspur des gezeigten Linienprofils.

3.8.2 Mikrozugkriechproben

Die Ermittlung der Kriechbeständigkeit der Reparaturschichten erfolgte in enger Zusammenarbeit mit der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg mit dem Lehrstuhl für Werkstoffwissenschaften. Die vorgestellte Vorgehensweise wurde von Sven Giese, Steffen Neumeier und Mathias Göken entwickelt. Die meisten der ermittelten Ergebnisse dienen als Grundlage für die Bachelorarbeit von Stefan Witsch [119], aus der einige Abbildungen und Ergebnisse für diese Arbeit übernommen wurden.

Für die Durchführung der Zugkriechversuche wurde der thermomechanische Analytator 402 F3 Hyperion (Abbildung 3.20 a) der Firma Netzsch (Selb, Deutschland) verwendet. Unter gleichbleibenden Bedingungen ermöglicht dieser eine kraftgeregelte Belastung der Proben. Eine permanente Wasserkühlung sorgt für eine thermische Stabilisierung des gesamten Messsystems und verhindert eine mögliche Beeinflussung durch einen Wärmeeintrag des Ofens oder der Umgebungstemperatur. Die maximale Belastungskraft von 3 N wird elektromagnetisch erzeugt. Unter Verwendung eines inertes Gases kann eine mögliche Oxidation der Proben verringert werden. Die Abbildung 3.20 b) zeigt den keramischen Probenhalter für die Zugvorrichtung der TMA.

Alle durchgeführten Zugkriechversuche wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt, es wurde jeweils nur die Belastung der Proben verändert. Nach einer Aufheizrate von 15 K/min betrug die Versuchstemperatur 1050 °C. Zum Einstellen des thermischen Gleichgewichts und einer homogenen Temperaturverteilung in der Probe wurde die Probe für eine Stunde nach Erreichen der angestrebten Versuchstemperatur nicht belastet. Als Inertgas diente Argon mit einer Durchflussmenge von 0,42 l/min.

Die Firma Microsample (Scharnstein, Österreich) fertigte die Mikrozugkriechproben aus den gespritzten Reparaturschichten an. Aufgrund der erwarteten Kriechbeständigkeiten wurde ein Probendurchmesser von $150\ \mu\text{m}$ und eine effektive Messlänge von $830\ \mu\text{m}$ gewählt. Die maschinelle Fertigung mit anschließender Politur garantiert eine verformungsfreie Probengeometrie mit guter Reproduzierbarkeit und hoher Genauigkeit [85]. Die Abbildung 3.20 c) zeigt eine bearbeitete Probe vor dem Einspannen in die TMA.

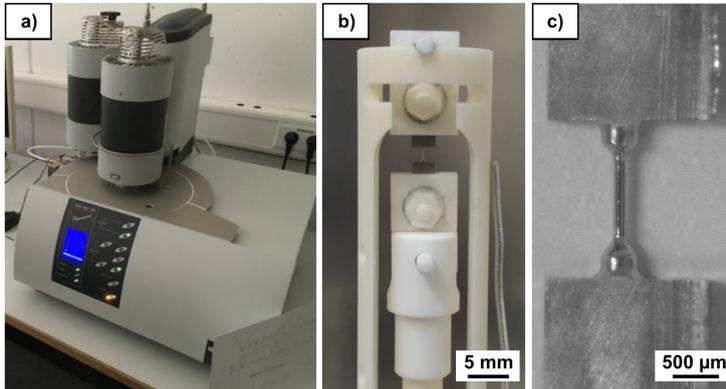


Abb. 3.20 a) Verwendete TMA 402 F3 Hyperion der Firma Netzsch, b) Mikrozugprobe in keramischer Einspannung, c) nach [85] hergestellte Mikrozugkriechprobe mit Durchmesser von $150\ \mu\text{m}$. Abbildungen entnommen aus [119].

3.8.3 Haftabzugsversuche

Die Adhäsionskraft zwischen den Reparaturschichten und dem Substrat wurde mit einer konventionellen Zugprüfvorrichtung an der Universität Bochum, am Institut für Werkstoffe, durchgeführt. Die Prüfmethode wurde nach EN ISO 6892-1 [49] durchgeführt.

Die Abbildung 3.21 zeigt den schematischen Aufbau des Haftabzugsversuches, bei dem die beschichteten Substrate mittels Epoxid-Polyamid Klebefolie FM-1000 der Firma HTK (Hamburg, Deutschland) zwischen zwei Metallzylindern mit Innengewinden und einem Durchmesser von $25\ \text{mm}$ geklebt wurden. Nach Verschraubung der beiden Zylinder mit der Aufnahme der Prüfmaschine wurden diese mit einer zunehmenden Kraft von $1\ \text{mm/s}$ bis zum Erreichen der maximalen Haftfestigkeit (R_H) des Schichtverbundes bzw. des Klebers belastet. Während der Zugbelastung wurde die Kraft auf der definierten Fläche aufgezeichnet. Es konnte die maximale Spannung, welche zum Trennen des Verbundes benötigt wird, ermittelt werden.

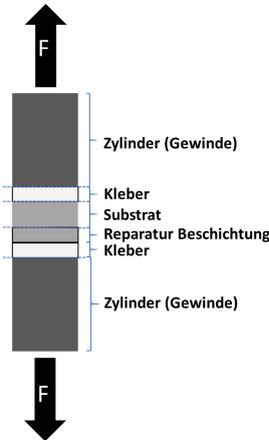


Abb. 3.21 Schematische Darstellung des Haftabzugversuches nach EN ISO 6891-1 [49].

3.8.4 Indentation zur Simulation von Spannungs-Dehnungs-Kurven

Die im folgenden Abschnitt aufgeführte Vorgehensweise zur Simulation von Spannungs-Dehnungs-Diagrammen aus Indentationsmessungen wurde von Jimmy Campbell, James Dean und Professor Bill Clyne an der Universität in Cambridge entwickelt. Im Rahmen einer Kooperation wurden im Forschungszentrum hergestellte Proben getestet. Die ermittelten Ergebnisse resultierten in einer gemeinsamen Veröffentlichung [12]. Die in der Veröffentlichung aufgeführten Abbildungen werden zur Veranschaulichung der Vorgehensweise und Darstellung einiger Ergebnisse auch in dieser Arbeit verwendet.

Zur Optimierung von Reparaturschichten ist es wichtig die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die plastischen Kennwerte, schnell und ohne großen Aufwand festzustellen. Diese werden üblicherweise mit einem Zug- bzw. Kompressionsversuch ermittelt, wofür bestimmte Probengeometrien erforderlich sind. Da dies insbesondere im Hinblick auf dünne Schichten nur schwer zu realisieren ist, stellt sich die Ermittlung dieser Kennwerte mittels Indentation als eine gute Alternative dar. Normalerweise wird die Indentation von Werkstoffen zur Härtemessung genutzt, wobei die Härte als mechanischer Widerstand eines Materials gegen einen Eindringkörper definiert ist. Der gemessene Härtewert setzt sich aus der Streckgrenze des Werkstoffes sowie der Verfestigung durch Kaltverformung zusammen. Ein Vergleich von Härten mit unterschiedlichen Prüfkraften ist nicht möglich, wodurch die Angabe der Härte eine nur schwer vergleichbare Größe darstellt.

Das Ziel des hier angewandten Verfahrens ist es, mit den Indentationsdaten (Kraft-Verformungsvolumen-Diagramme) und einer iterativen FEM-Modellierung der Indentationsprozesse die Spannungs-Dehnungs-Diagramme zu simulieren. Dabei muss berücksichtigt werden, dass unterschiedliche Spannungs-Dehnungs-Kurven in Beziehung mit einem Kraft-Verformungsvolumen stehen. Aus diesem Grund wird bei der FEM-Modellierung des Indentationsprozesses ein iteratives Verfahren angewandt. Verschiedene mögliche Spannungs-Dehnungs-Diagramme werden berücksichtigt, mit dem Ziel eine optimale Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen Kraft-Verdrängungsvolumen-Diagrammen durch Konvergenz zu finden. Zur Messung eines repräsentativen Schichtvolumens bei Werkstoffen mit großen Körnern hat der Prüfkörper die Form einer Kugel mit einem Durchmesser von 2 mm. Zur Validierung der Ergebnisse wurden aus den Schichten Testkörper hergestellt, an denen ein üblicher Kompressionsversuch durchgeführt wurde.

Der uniaxiale Kompressionsversuch wurde bei Raumtemperatur mit einer Prüfmaschine des Typs Instron 3367 und einer Druckmessdose mit einer Kapazität von 30 kN durchgeführt. Während des Versuches wurde das Verformungsvolumen, bei einer Rate von $10\ \mu\text{m s}^{-1}$, gemessen. Die getesteten Proben hatten eine quaderförmige Geometrie mit einer Höhe von 2,5 mm (Schichtdicke) und ein Rechteckquerschnitt von 3,5 mm. Der Versuch dauerte ca. 30 Sekunden, wobei die Verformungsgeschwindigkeit in der Größenordnung von $10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ lag. Nach der Messung wurden die gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurven von nominalen Werten in wahre Werte konvertiert. Dies soll einem besseren Vergleich mit den simulierten Kurven dienen. Die Proben wurden zur Verringerung eines Ausbaueffektes zwischen unelastischen gehärteten Stahlplatten unter Verwendung eines MoS_2 -Schmiermittels zusammengedrückt. Die Dehnung wurde mit einem Wirbelstrommessgerät mit einer Auflösung von $\pm 0,25\ \mu\text{m}$ aufgezeichnet. Das Messgerät war an der oberen Platte angebracht und wurde durch die untere Platte ausgelöst.

Der Indentationsversuch wurde auf der gleichen Anlage mit ähnlichen Bedingungen wie der Kompressionsversuch durchgeführt. Vor der Indentation der Proben wurde die Oberfläche mit einer $1\ \mu\text{m}$ Diamant-Suspension poliert. Der kugelförmige Eindringkörper mit einem Radius von 1 mm besteht aus Wolframkarbit in einer Cobalt Matrix. Die Kugel wurde in eine Vertiefung in der Druckdose eingesetzt und hartverlötet. Die Abbildung 3.22 zeigt den schematischen Aufbau des Indenters an der Oberfläche der Beschichtung. Der Aufbau wurde mit einer Aluminiumoxid-Platte kalibriert, um die elastischen Eigenschaften der Hartlötverbindung und der Stahlaufnahme der Kugel festzustellen. Die geringe gemessene Abweichung von ca. $5\ \mu\text{m kN}^{-1}$ wurde bei der Auswertung der Messdaten mit in die Berechnungen einbezogen. Es erfolgte eine Belastung von 8 kN, die zu einer Eindringtiefe von ca. $250\ \mu\text{m}$ in die Schicht und einem Eindruckdurchmesser von ca. 1 mm führte.

Zur Messung des Abdrucks nach der Indentation wurde ein Taylor Hobson (Talysur) Profilometer mit einer sphärischen $2\ \mu\text{m}$ Messspitze verwendet. Die Abtastspur wurde in zwei rechwinkeligen Richtungen durch den Mittelpunkt des Eindruckes

mit einer Höhenauflösung von 2 μm durchgeführt. Nach der Messung wurde eine Neigungskorrektur durchgeführt. Die durchschnittlichen Profile der beiden Messungen wurden für einen Vergleich der simulierten Profile verwendet.

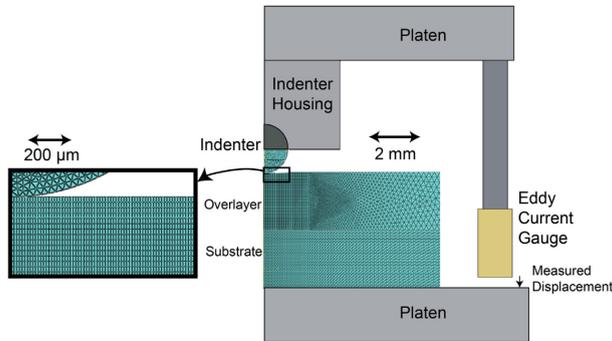


Abb. 3.22 Schematische Darstellung des Indentationsaufbaus und dem verwendeten Netz für die Finite-Elemente-Modellierung. Entnommen aus [12].

Für die iterative Simulation des Deformationsprozesses wurde die Ludwik-Hollomon-Gleichung für die Spannungs-Dehnungs-Beziehung verwendet [45]:

$$\sigma = \sigma_Y + K \epsilon_P^n \quad (3.3)$$

Dabei ist σ die angelegte (von Mises) Spannung, σ_Y die Streckgrenze, ϵ_P die plastische (von Mises) Dehnung, K der Kaltverformungskoeffizient und n der Kaltverformungsexponent.

Für das axialsymmetrische FEM-Modell wurde ein Netz mit ca. 5000 Volumenelementen, wie in Abbildung 3.22 dargestellt, verwendet. Dabei wurde das Netz im relevanten Bereich der Probe nahe des Indenters verfeinert. Die gesamte Probe wurde mit in die Simulation integriert, wobei die Beiträge der elastischen und plastischen Verformung komplett erfasst wurden. Die Materialeigenschaften wurden als isotropisch angenommen, da beide Schichten polykristallin sind und über eine ausreichend große Anzahl an Körnern verfügen. Auch eine Textur der Schicht ist nicht vorhanden. Das E-Modul variiert für CMSX-4 zwischen 135 GPa für die $\langle 100 \rangle$ und 310 GPa für die $\langle 111 \rangle$ Richtung [103] [23]. Für die Schichten wurde ein durchschnittlicher Wert von 220 GPa angenommen und ein Poissons-Verhältnis von 0,25. Die Eindringtiefe wurde aufgrund der anisotropischen Eigenschaften des einkristallinen Substrates auf 250 μm (10 % der Schichtdicke) limitiert. Diese Eindringtiefe genügt, um ausreichende Daten über die Kaltverfestigungseigenschaften zu sammeln.

Die Abbildung 3.23 zeigt einen Testlauf der FEM-Modellierung. Diese bestätigt, dass die getroffenen Annahmen ausreichen. Für die verwendete Eindringtiefe des Indenters sind die (Von-Mises-) Spannungen im Substrat nicht ausreichend, um eine plastische Verformung zu induzieren. Diese erreichen einen maximalen Wert von ca.

40 %, wodurch eine ausreichende Empfindlichkeit der Kaltverfestigung während der Indentierung gegeben ist. Die Spannungen in der Indenter-Kugel erreicht Werte von ca. 5 GPa, was unterhalb der erwarteten Streckgrenze des Materials liegt. Somit ist keine plastische Verformung während der Indentation zu erwarten.

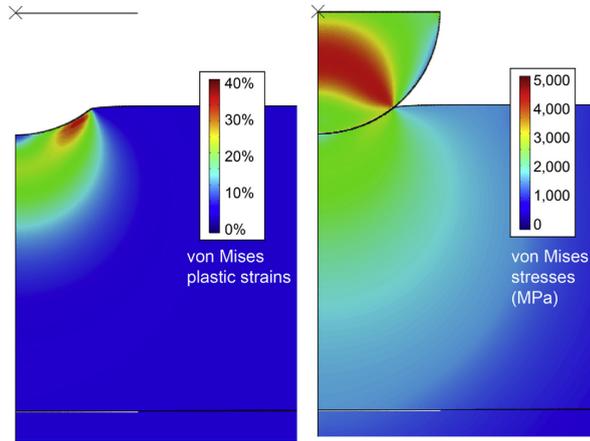


Abb. 3.23 Simulierte Bereiche der plastischen Von-Mises-Verformung: a) Von-Mises-Spannungen, b) für folgende verwendete Parameter: $\sigma_Y = 1150$ MPa, $K = 2400$ MPa und $n = 0,8$ für eine Eindringtiefe von 250 μm . Entnommen aus [12].

Die Schwierigkeit dieser Herangehensweise besteht darin, durch Annäherung optimale Werte für die in Gleichung 3.3 aufgeführten Parameter zu erhalten. Bei dieser Methode muss eine quantitative Bestimmung für die simulierten und experimentell ermittelten Ergebnisse erfolgen. Beide Werte sollten bei optimaler Parameterwahl konvergieren. Es wird eine quadratische Regressionsannäherung nach [88] genutzt, um den Unterschied der erwarteten und modellierten Werte zu minimieren. Für die Anpassungsgüte wird der dimensionslose positive Parameter S_{red} [33] eingeführt, der bei einer optimalen Annäherung Null wird. Das nächste bestmögliche Set der Werte für die erneute Simulation wird durch einen iterativen Suchalgorithmus (Nelder-Mead [73]) bereitgestellt und wird abgebrochen, sobald ein bestimmtes Konvergenzkriterium erreicht wird.

4 Ergebnisse und Diskussion Teil 1: Vakuum-Plasma-Spritzen von CMSX-4

Im folgenden Kapitel wird neben dem Einfluss der Spritzparameter wie die Substrat-Temperatur, Spritzdistanz, Spritzabstand, Brenner-Geschwindigkeit und Brenner-Leistung, die Mikrostruktur sowie die mechanischen Eigenschaften der Reparaturschicht untersucht.

4.1 Mikrostruktur im Bereich der Grenzfläche

Die Grenzflächen der Typ A Proben, die in Tabelle 1.7 aufgeführt sind, ähneln sich im gespritzten Zustand sehr. Als Beispiel wird die Probe A6 in Abbildung 4.1 a) gezeigt. Das polierte einkristalline Substrat weist aufgrund seines Gusszustandes unregelmäßige γ' -Ausscheidungen auf. In der Schicht sind einzelne Splats durch Poren und feine Oxidsäume erkennbar. Die Abbildung 4.1 b) zeigt den in a) markierten Bereich der Grenzfläche bei einer höheren Vergrößerung. Dabei lassen sich fein verteilte und komplex geformte γ' -Ausscheidungen erkennen, welche durch die schnelle Abkühlung der Probe im isolierten Probenhalter nach der Beschichtung in der VPS Kammer entstehen. Die gestrichelten Linien im unteren Teil des Bildes kennzeichnen die Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht. In einem Abstand von ca. $1\ \mu\text{m}$ über dieser Grenzfläche lässt sich eine gerade Pore zwischen zwei Splats erkennen (Entstehung s. Kapitel 2.5.2). Dies bedeutet, dass der erste Splat, der auf das Substrat aufgetroffen ist, eine Dicke von ca. $1\ \mu\text{m}$ aufweist und eine gute Bindung zum Substrat sowie nahezu keine Sauerstoffverunreinigung aufweist. Die obere gestrichelte Linie zeigt die Grenzfläche zwischen zwei Splats und zeichnet einen feinen Porensaum nach.

Das gestrichelte Fenster in Abbildung 4.1 a) zeigt den Bereich in dem die EBSD-Aufnahme in Abbildung 4.1 c) angefertigt wurde. Die länglichen Körner auf der linken Seite der Abbildung weisen auf kolumnares Kornwachstum hin. Die gepunktete Linie in b) auf der linken Seite des Bildes hebt ein fehlorientiertes Korn hervor, welches auch gut erkennbar auf der linken Seite des Rahmen in c) ist. Dieses fehlorientierte Korn ist durch eine Pore und eine weitere Grenzfläche zwischen zwei Splats gewachsen. Die rote Farbe im Substrat bestätigt nicht nur die $\langle 001 \rangle$ -Orientierung des einkristallinen Substrates, sondern auch das epitaktische Wachstum der Reparaturschicht auf dem polierten Substrat. Dieser Bereich hat eine Dicke von ca. $5\ \mu\text{m}$, deshalb müssen mehrere Splats in der $[001]$ -Richtung erstarrt sein. Durch die HIP-Wärmebehandlung rekristallisierte die Reparaturschicht, so dass die Körner wuchsen, wie in Abbildung 4.1 d) gezeigt ist.

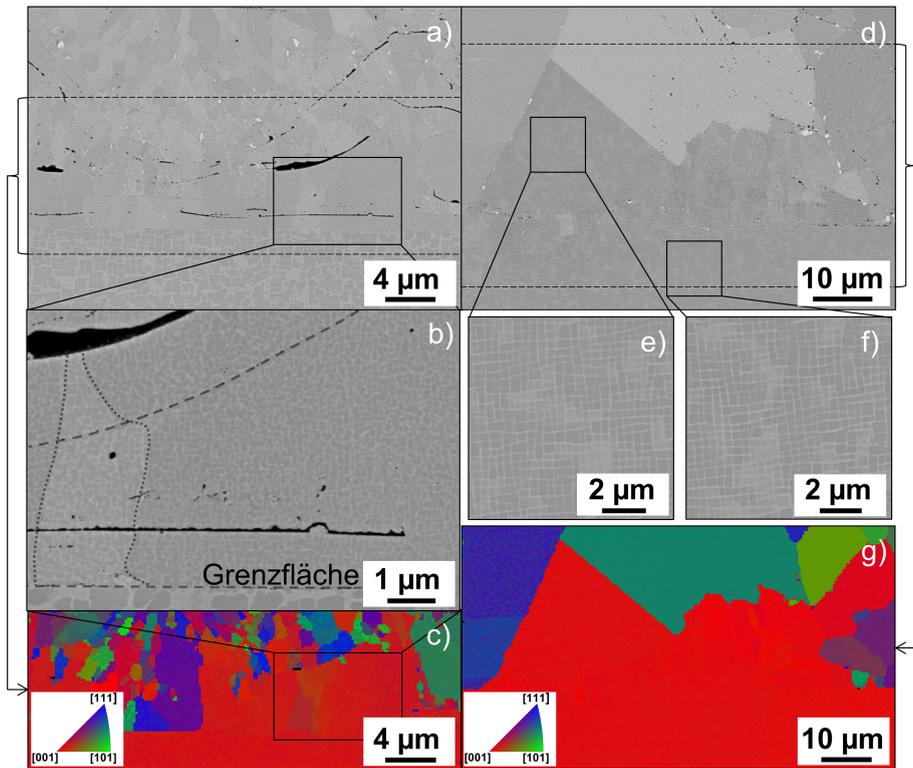


Abb. 4.1 REM Ergebnisse von Probe A6 mit einer Beschleunigungsspannung von 8 kV im RE Modus; a) bis c) gespritzter Zustand: a) Übersicht der Grenzfläche Oben: Reparaturschicht. Unten: einkristallines Substrat, b) Höhere Vergrößerung von Bereich, welcher in a) und c) mit einem Rechteck gekennzeichnet ist. Gestrichelte Linie unten zeigt die Grenzfläche zwischen Substrat und Reparaturschicht. Gestrichelte Linie oben zeigt Grenzfläche zwischen zwei Splats. Gepunktete Linie zeigt Korn mit leichter Fehlorientierung, c) Farblich gekennzeichnete EBSD-Informationen aus dem Bereich der beiden horizontal gestrichelten Linien in a); d) bis g) Probe nach HIP-Wärmebehandlung: d) Übersicht der Grenzfläche mit zwei durch Quadrate markierten Bereiche, e) und f) Bereiche aus d) mit höherer Vergrößerung, g) Farblich gekennzeichnete EBSD-Informationen aus dem Bereich der beiden horizontal gestrichelten Linien in d). Entnommen aus [52].

Die HIP-Wärmebehandlung führte zu einer Abnahme der Porosität. Feine Oxidsäume kennzeichnen die einstige Splat-Mikrostruktur in Abbildung 4.1 d). Das gestrichelte Quadrat zeigt den Bereich der EBSD-Aufnahme in Abbildung 4.1 g). Durch die Ergebnisse der EBSD-Messung lässt sich ein großes dreieckiges Korn erkennen mit einer Höhe von 30 μm, das mit der gleichen [001]-Richtung wie das Substrat gewachsen ist. Dabei wird vermutet, dass dieses Korn aus mehreren Splats entstanden ist. Die geraden Korngrenzen weisen darauf hin, dass ein energetisch günstiger Zustand

erreicht wurde, da die Triebkraft für das Kornwachstum vom Radius der Korngrenze abhängt [37]. In Abbildung 4.1 e) und f) werden die beiden Ausschnitte aus d) mit einer höheren Vergrößerung aufgeführt. Die beiden Ausschnitte aus dem Substrat und der Reparaturschicht zeigen beide den gleichen Anteil an γ' von ca. 75 %. In beiden Ausschnitten treten die γ' -Ausscheidungen in einer geordneten kubischen Struktur mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von $0,34 \pm 0,06 \mu\text{m}$ auf. Die γ' -Kanäle haben eine durchschnittliche Breite von 100 nm. Diese Werte decken sich mit den Literaturwerten für schnelle Abkühlraten nach dem Lösungsglühen [92] [69]. Bei der hier entstandenen Reparaturschicht, die epitaktisch auf dem Substrat gewachsen ist, wird eine sehr gute Adhäsion durch die aufgeführte Mikrostruktur erwartet.

4.2 Fremdphasen in der Reparaturschicht

Wie auch schon in Abbildung 4.1 a) und d) zu erkennen ist, bilden sich helle Phasen auf den Korngrenzen. Die gleichmäßige Verteilung auf den Korngrenzen wird in Abbildung 4.2 a) verdeutlicht. Die lokale chemische Zusammensetzung der vier mit Kreisen gekennzeichneten Phasen wurde mittels EDS analysiert. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Tabelle 4.1 aufgeführt und können mit Hilfe von Strukturkarten identifiziert werden. Bei dieser Methode wird auf Basis der chemischen Zusammensetzung die durchschnittliche Anzahl der Valenzelektronen, sowie die relative Raumaufüllung der verschiedenen Atome berechnet. Eine Auftragung dieser beiden Größen wird als Strukturkarte bezeichnet [102], wobei die Bestimmung semiempirisch über TCP-Phasen Fenster erfolgt. Eine genaue Zuordnung ist aufgrund der Überlappung einiger Phasen nicht möglich. Zur Eintragung der mittels EDS gemessenen chemischen Zusammensetzungen in die Strukturkarte wird auf der x-Koordinate die durchschnittliche Anzahl der Valenzelektronen \bar{N} und auf der y-Koordinate die relative Raumaufüllung $\Delta V/\bar{V}$ eingetragen. Diese werden wie folgt berechnet:

$$\bar{N} = \sum_i c_i N_i \quad (4.1)$$

$$\frac{\Delta V}{\bar{V}} = \sum_{i,j} c_i c_j \frac{|V_i - V_j|}{\frac{1}{2}(V_i + V_j)} \quad (4.2)$$

In Gleichung 4.1 stellt \bar{N} die Summe der mit den molaren Anteilen c_i der Atomsorten gewichteten Valenzelektronen N_i aller i enthaltenen Atomsorten dar. In der Gleichung 4.2 wird die Differenz der Volumina V von den beiden verschiedenen Atomsorten i und j gebildet und der molare Anteil c_i wird gewichtet. Durch die Auftragung von \bar{N} gegen $\Delta V/\bar{V}$ können Fenster identifiziert werden, in denen die unterschiedlichen TCP-Phasen üblicherweise auftreten.

Tab. 4.1 EDS-Ergebnisse der vier TCP-Ausscheidungen, welche in Abbildung 4.2 gezeigt werden (Probe A3). Entnommen aus [52].

Position	Composition (at.%)						
	Al	Cr	Co	Ni	Mo	W	Re
1	0,5	19,4	20	25,1	2,3	12,5	20,2
2	0,8	22	19,1	24,7	2,5	11,5	19,3
3	1,3	18,3	19,1	30,9	1,8	10,8	17,8
4	1,3	20,5	18,7	27,6	2,2	11,2	18,5

Die hier verwendete Strukturkarte für ERBO1 wurde von Koßmann et al. [55] bestimmt und ist in Abbildung 4.2 b) gezeigt. Dabei markiert das Kreuz die Zusammensetzung von CMSX-4. Die experimentell bestimmten chemischen Zusammensetzungen der TCP-Ausscheidungen liegen in der Strukturkarte nahe der μ und der Laves Bulk Phase. Aufgrund der geringen Größe der Ausscheidungen enthalten die gemessenen Konzentrationen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit einen Anteil der umgebenden Matrix, wodurch die Zusammensetzung in Richtung der nominellen Zusammensetzung von CMSX-4 verschoben wird. Eine TEM-Analyse von CMSX-4, welches mittels SEBM hergestellt wurde, zeigt TCP-Phasen des μ -Typs auf den Großwinkelkorngrenzen [77]. Mittels dieser Ergebnisse und dem Ergebnis der Strukturkarten wird vermutet, dass sich μ -Phasen auf den Korngrenzen der HIP wärmebehandelten Proben ausscheiden.

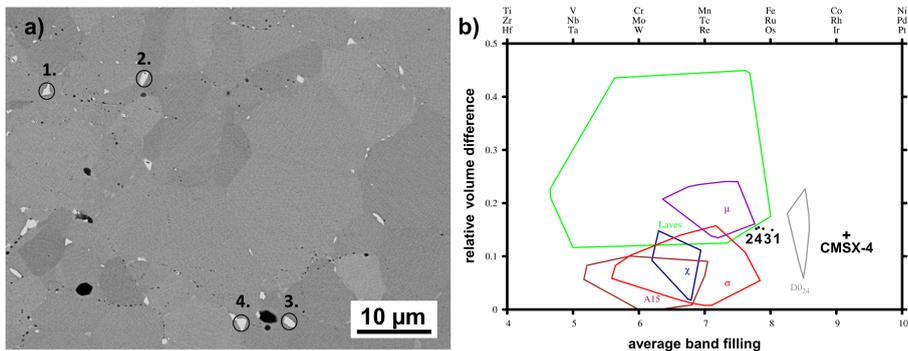


Abb. 4.2 Analyse von vier TCP-Phasen in der geHIPten Probe A3: a) REM Aufnahme (RE) mit den Positionen der vier EDS-Messungen an den TCP-Ausscheidungen, b) Strukturkarte mit Markierung der Zusammensetzung von CMSX-4(+) und den vier Messpunkten (1-4). Entnommen aus [52].

Zur Feststellung der schwarzen und runden Ausscheidungen, wie sie in Abbildung 4.3 a) zu sehen sind, wurden EDS-Messungen mit einer geringen Beschleunigungsspannung von 8 keV durchgeführt. Dadurch sollte das Anregungsvolumen, welches Röntgenstrahlung emittiert, verringert werden. Die Messungen wurden innerhalb der weiß markierten Kreise durchgeführt. Die gemessenen Kurven sind in Abbildung 4.3 b) und c) dargestellt, wobei Spektrum 3 und 4 einen deutlich höheren Ausschlag

bei Sauerstoff und Aluminium zeigt. Dies bestätigt das Vorhandensein von Aluminiumoxid in der Reparaturschicht. Dieses entsteht durch eine leichte Oxidation der Oberfläche des Substrates bzw. der Schicht oder des Pulvers und wird vermutlich durch die Verunreinigung des Argons mit Sauerstoff oder durch Undichtigkeiten der Vakuumkammer hervorgerufen. Sato et al.[95] zeigten, dass es zur Bildung einer dichten Al_2O_3 -Schicht auf Nickel-Superlegierungen bei Temperaturen über $1000\text{ }^\circ\text{C}$ kommt. Dies wird durch das Ellingham-Diagramm bestätigt, da sich Al_2O_3 schon bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-35} atm [79] bildet.

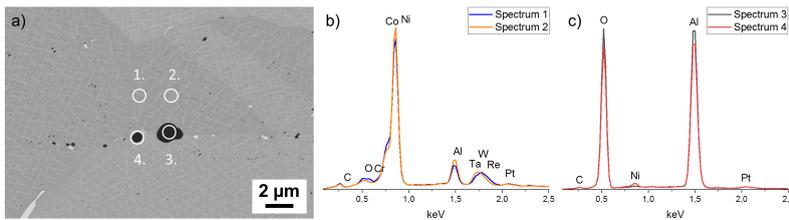


Abb. 4.3 REM-Ergebnisse die bei einer Beschleunigungsspannung von 8 KeV erzielt wurden: a) REM Gefügebild (RE) auf dem jeweils zwei Positionen in der Matrix (1 und 2) und in den Oxiden (3 und 4) durch weiße Kreise markiert wurden, (b) und (c) zugehörige EDS Spektren berechnet basierend auf 45068 Ausschlägen. Entnommen aus [52].

4.3 Einfluss der Spritzparameter auf die Reparaturschicht

Im folgenden Kapitel wird aufgeführt, welchen Einfluss die Spritzparameter hinsichtlich der Porosität und Korngröße haben. Außerdem wurden weitere Fremdphasen in der Reparaturschicht analysiert. Zunächst wurde die Substrattemperatur variiert. Der Einfluss der Substrattemperatur, welche durch den beheizten Probenhalter gesteuert wurde, ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Da sich die Eigenschaften der Reparaturschichten mit höheren Temperaturen verbesserten und sich die im vorherigen Kapitel aufgeführten Bereiche an der Grenzfläche vermehrt ausbildeten, wurden alle weiteren Versuche mit einer Substrattemperatur (Tabelle 1.7) von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ gespritzt. Dies ist die maximale Temperatur, die mit Probenheizer erzielt werden kann.

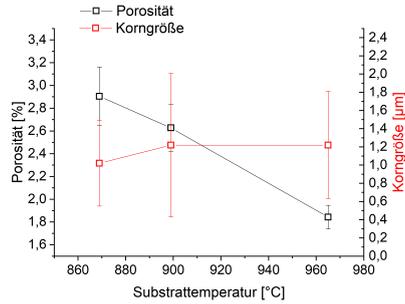


Abb. 4.4 Einfluss der Substrattemperatur auf die Porosität und die Korngröße im gespritzten Zustand. Entnommen aus [52].

In Abbildung 4.5 ist der Einfluss weiterer Spritzparameter auf die Porosität zum einen für die Proben im Spritzzustand und zum anderen nach der HIP-Wärmebehandlung der Proben aufgeführt.

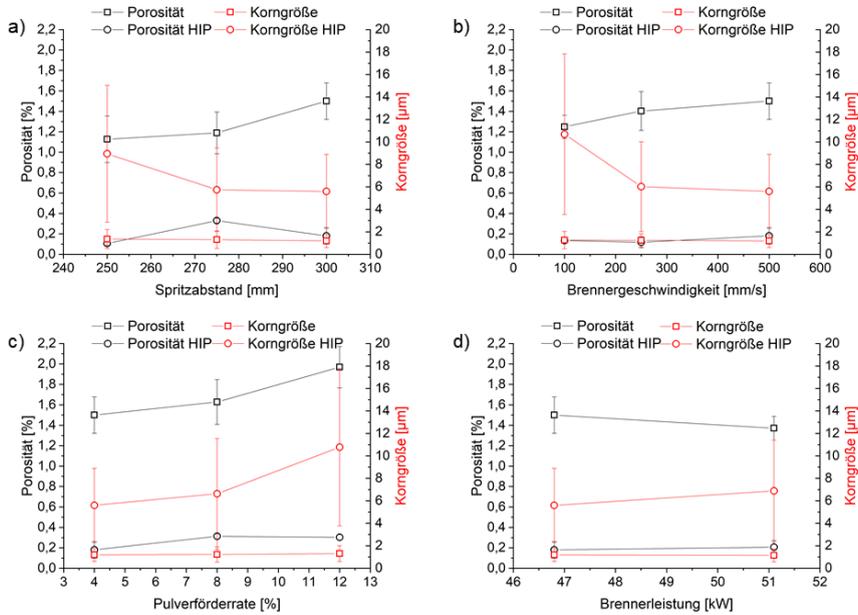


Abb. 4.5 Einfluss verschiedener Parameter auf die Porosität und die Korngröße im gespritzten Zustand und nach der HIP-Wärmebehandlung: a) Spritzabstand, b) Brennerggeschwindigkeit, c) Pulver Förderrate, d) Brenner Leistung. Entnommen aus [52].

4.3.1 Porosität in Abhängigkeit der Spritzparameter

Die Porosität der Reparaturschichten wird durch mehrere Beschichtungsparameter beeinflusst und hängt von der entstehenden Splat-Struktur, der Erstarrungsgeschwindigkeit und der Dimension der Spritzspur ab. Der Einfluss der Substrattemperatur wird in Abbildung 4.4 aufgezeigt. Die Porosität nimmt bei steigender Substrattemperatur ab, da die Erstarrung langsamer abläuft. Auch weist das Material länger eine niedrigere Viskosität auf. Dies ist wichtig, da so die Topographie der Oberfläche von auftreffenden geschmolzenen Partikeln besser adaptiert werden kann.

Der Spritzabstand beeinflusst die Spritzspur, die Partikeltemperatur und die Partikelgeschwindigkeit (Abbildung 4.5 a)). Die Spritzspur ist bei geringen Spritzdistanzen fokussierter, was zu einer Erhöhung lokalen Substrattemperatur führt. Mit einer Erhöhung der Spritzdistanz sinkt die Temperatur und Geschwindigkeit der auftreffenden Partikel. Dadurch erfolgt die Erstarrung schneller und der Zeitraum mit niedriger Viskosität verkürzt sich. Dies führt zu einer Änderung der Gestalt der Splats und die Struktur der Oberfläche kann unzureichender adaptiert werden, was in einer Erhöhung der Porosität resultiert. Die Brennergeschwindigkeit beeinflusst die Dicke der Spritzspur (h_b). Bei verringerten Geschwindigkeiten können mehr Partikel pro Fläche auf das Substrat auftreffen. Auch lokale Temperaturen steigen, da eine kleinere Fläche der gleichen Plasma-Energie ausgesetzt ist. Wie schon oben beschrieben führt eine langsame Erstarrung und eine niedrigere Viskosität zu weniger Porosität innerhalb der Reparaturschicht (Abbildung 4.5 b)).

Die Pulverförderrate hat einen ähnlichen Einfluss auf die Spritzspur. Jedoch führt eine gesteigerte Pulverförderrate zu einer höheren Energieentnahme aus dem Plasma, da mehr Masse pro Zeit aufgeheizt werden muss. Dadurch sinkt die Pulvertemperatur, wodurch sich die Viskosität erhöht und damit auch die Porosität steigt (Abbildung 4.5 c)). Eine Erhöhung der Brenner-Leistung führt zu höheren Partikel-Temperaturen und somit wieder zu einer langsameren Erstarrung mit länger anhaltender niedriger Viskosität der auftreffenden Partikel. Auch dies führt wie Abbildung 4.5 d) zeigt, zu geringeren Porositäten.

Abbildung 4.5 zeigt ebenfalls die Porosität der hergestellten Proben nach der HIP-Wärmebehandlung. Durch die hohen Drücke (100 MPa) werden die Poren in der Reparaturschicht zugedrückt, wodurch eine durchschnittliche Porosität von $0,21 \pm 0,09$ Flächen-% erreicht wird. Dies entspricht einer Verringerung der Porosität der Proben um absolut $1,22 \pm 0,24$ Flächen-%. Damit liegt die Porosität der Proben nach der HIP-Wärmebehandlung unterhalb der Porosität von 0,3 Flächen-% der ERBO1 Legierung im Gusszustand [92]. Dies verdeutlicht, dass die HIP-Wärmebehandlung in der Lage ist die meisten Poren zu schließen. Eine Regressionsanalyse der Porosität im gespritzten Zustand zeigt für alle Prozessparameter eine ähnliche Signifikanz. Auch eine lineare Approximation mit Standardisierung der Variablen zeigt den gleichen Einfluss der aufgeführten Spritzparameter auf die Porosität.

4.3.2 Einfluss der Spritzparameter auf die Korngröße und den Sauerstoffgehalt

Die Abbildung 4.6 zeigt typische Ergebnisse der Kornstruktur, die durch EBSD-Messungen ermittelt wurden. In Abbildung 4.6 a) ist die Mikrostruktur der Probe A2 im gespritzten Zustand gezeigt. Dabei markieren die gestrichelten Linien die Positionen der einzelnen Splats, die in der Summe die Reparaturschicht während des VPS-Prozesses bildet. Diese kolumnare Mikrostruktur wurde schon von Sam-path et al. [93] im Inneren eines Nickel-Splats beobachtet. Auch wenn die einzelnen Splats eine Texturierung zeigen, hat die gesamte Reparaturschicht durch die vielen einzeln in unterschiedliche Richtungen erstarrten Splats keine signifikante Textur. Abbildung 4.6 b) zeigt die Mikrostruktur nach der HIP-Wärmebehandlung, bei dem sich Kornwachstum beobachten lässt. Dabei entstanden große Körner mit kohärenten Zwillingen (Zwillingsgrenze: $\Sigma=3$), welche den experimentellen Beweis für Rekristallisation liefern. Durch die HIP-Wärmebehandlung ändert sich das Aspektverhältnis der Körner von einer kolumnaren zu einer äquiaxialen Form.

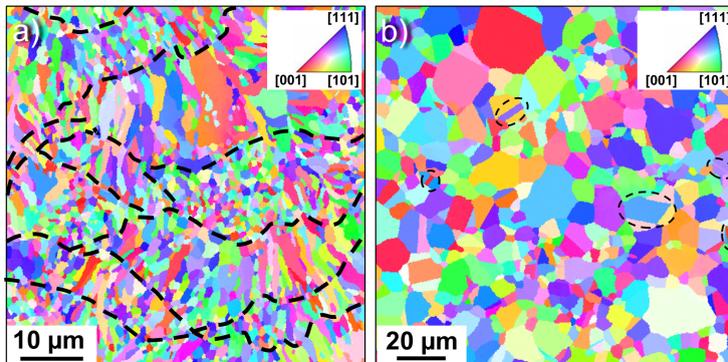


Abb. 4.6 Farblich markierte EBSD-Karte, die den Effekt der HIP-Wärmebehandlung auf die Kornstruktur der Probe A2 zeigt. Die farbliche Markierung wird durch die Darstellung der IPF in den oberen rechten Ecken definiert: a) Reparaturschicht im Spritzzustand. Die gestrichelten Linien markieren die Splat Struktur, b) Reparaturschicht nach der HIP-Wärmebehandlung. Die gestrichelten Linien heben die Zwillinge hervor. Entnommen aus [52].

Die Abbildung 4.4 zeigt einen leichten Einfluss der Substrattemperatur auf die entstehende Korngröße im gespritzten Zustand. Durch die rasche Abkühlung und schnellere Erstarrung der Splats ist die Korngröße bei einer Substrattemperatur von 850 °C geringer. Eine Erhöhung der Temperatur führt durch eine langsamere Erstarrung zu einem leichten Anstieg der Körngröße. Die Korngröße der bei unterschiedlichen Parametern hergestellten Proben in Abbildung 4.5 unterscheiden sich im gespritzten Zustand nur sehr geringfügig.

Die durchschnittliche Korngröße der Reparaturschichten liegt im gespritzten Zustand bei 1,3 μm . Abbildung 4.5 zeigt die Korngröße nach der HIP-Wärmebehandlung. Durch Rekristallisation sind die Körner auf eine Größe von mehr als 5 μm gewachsen. Besonders bei geringen Spritzdistanzen, langsamen Brennerggeschwindigkeiten und hohen Pulverförraten (4.5 a) - c) fällt auf, dass die Korngröße nach der Wärmebehandlung dieser Proben deutlich größer ist. Als mögliche Erklärung wird eine Abhängigkeit des Sauerstoffanteils in Form von Al_2O_3 vermutet. Dies bestätigt auch die Abbildung 4.7 in der die Korngröße nach dem HIP-Wärmebehandlung und der Sauerstoffgehalt der Proben gegen den jeweiligen Spritzparameter aufgetragen ist. Bei geringen Spritzdistanzen (<300 mm), langsamen Brennerggeschwindigkeiten und hohen Pulverförraten sind die Sauerstoffgehalte am niedrigsten. Dies korreliert mit der Dicke der Spritzspur und schnellerem Schichtaufbau, die durch die Wahl dieser Parameter (Kapitel 4.3.1) besonders hoch sind.

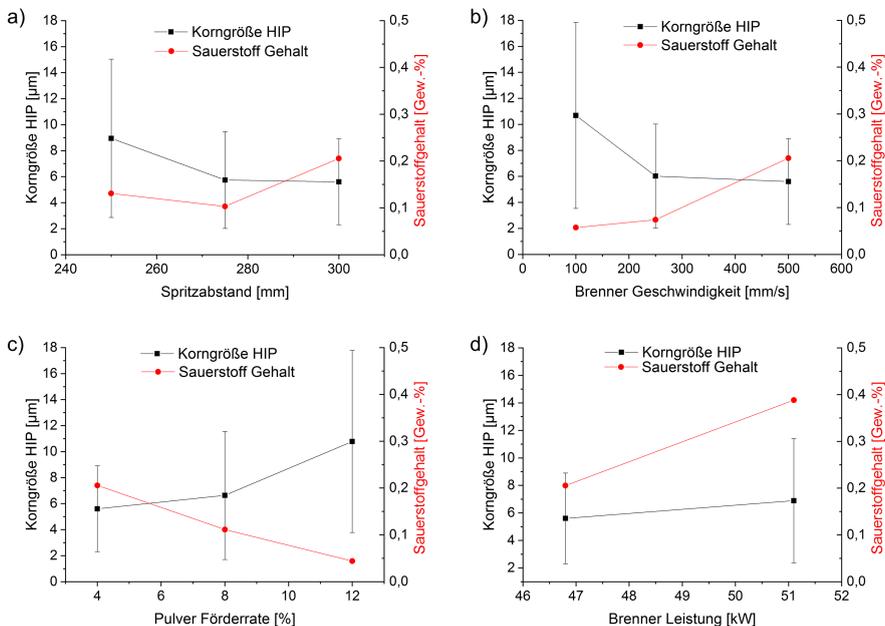


Abb. 4.7 Einfluss verschiedener Parameter auf den Sauerstoffgehalt und die Korngröße in der Reparaturschicht nach der HIP-Wärmebehandlung: a) Spritzabstand, b) Brennerggeschwindigkeit c) Pulverförrate d) Brennerleistung.

Die Abbildung 4.8 a) zeigt eine Skizze der heißen Spritzspur, auf der sich die Al_2O_3 Partikel bilden. Die Parameterwahl, die zu einer dicken Spritzspur führt, hat während des Schichtaufbaus eine kleinere exponierte Fläche zur umliegenden Atmosphäre. Die in den Spritzlagen vorhandenen Oxide können durch das Pinnen der Korngren-

zen das Kornwachstum verlangsamen. Die EBSD-Karte in Abbildung 4.8 b) von Probe A8 verdeutlicht die Auswirkung einer dicken Spritzspur und einem niedrigen Al_2O_3 -Gehalt auf die Korngröße. Im Gegensatz hat die Probe A3 mit geringer Dicke der Spritzspur einen höheren Sauerstoffgehalt. Die Abbildung 4.7 d) zeigt, dass der Sauerstoffgehalt bei höheren Leistungen aufgrund erhöhter Partikeltemperaturen und somit schnellerer Oxidation zunimmt.

Durch die Verknüpfung von geringen Spritzabständen, langsamen Brennergeschwindigkeiten und hohen Pulverfördererraten könnte die Korngröße nach der HIP-Wärmebehandlung weiter erhöht werden. Es besteht eine Abhängigkeit zwischen den Kriecheigenschaften von Werkstoffen und der Korngröße. Diese wird mit größeren Körnern verbessert, da die Korngrenzen eine Schwachstelle im Gefüge darstellen. Solange eine geschlossene Porosität entsteht, kann diese mittels HIP-Wärmebehandlung deutlich verringert werden. Eine Analyse der Ergebnisse hat gezeigt, dass die Pulverfördererrate und der Spritzabstand den größten Einfluss auf die Korngröße nach der HIP-Wärmebehandlung aufweisen.

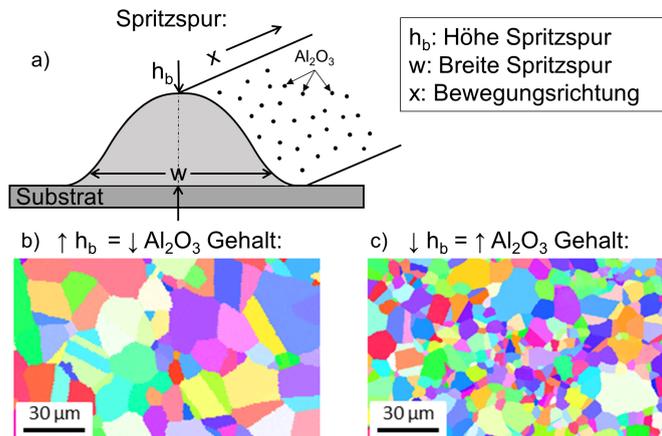


Abb. 4.8 Einfluss der Höhe der Spritzspur und des Al_2O_3 -Gehalts auf die Korngröße: a) Schematische Darstellung der Spritzspur nach [30] auf der sich Al_2O_3 -Ausscheidungen bilden, b) Farblich markierte EBSD-Karte mit großen Körnern für dicke Spritzspur (Probe A8), c) Farblich markierte EBSD-Karte von Probe A3, bei der die Körner aufgrund der dünnen Spritzspur kleiner sind. Entnommen aus [52].

4.4 Mikrokriechproben

In dem folgenden Kapitel werden zunächst die unterschiedlichen Eigenschaften der Proben VPS C1-C3 vor den Kriechversuchen untersucht, um den Einfluss der unterschiedlichen Wärmebehandlungen auf die Mikrostruktur der Reparatschichten zu zeigen und im Anschluss zu diskutieren.

4.4.1 Charakterisierung des Probenmaterials

Vor der Durchführung der Kriechversuche an den verschiedenen Reparatschichten wurde zunächst die Mikrostruktur an Querschliffen charakterisiert. Die Abbildung 4.9 zeigt REM-Aufnahmen im RE-Modus der Proben VPS C1-C3, die mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV entstanden sind. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der TCP-Phasen auf den Korngrenzen, die mittels EDS bestimmt wurden, wird auch hier der μ -Typ vermutet (Kapitel 4.2).

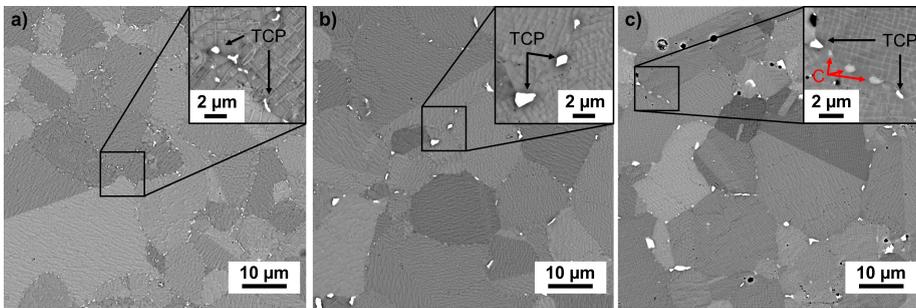


Abb. 4.9 REM-Aufnahmen im RE-Modus mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV der Proben VPS C1 - C3: a) VPS C1 (WZ) mit fein verteilten TCP-Phasen auf den Korngrenzen, b) VPS C2 (HIP) mit groben TCP-Ausscheidungen auf den Korngrenzen, c) VPS C3 (HIP+C) mit groben TCP-Ausscheidungen und Karbiden (C) auf den Korngrenzen.

Die Abbildung 4.9 a) zeigt das γ/γ' Gefüge der Probe VPS C1 (WZ) mit fein verteilten TCP-Phasen auf den Korngrenzen. In Abbildung 4.9 b) ist das Gefüge der Probe VPS C1 (HIP) dargestellt, bei der die TCP-Phasen größer sind und nur vereinzelt die Korngrenzen besetzen. Das Gefüge der Probe VPS C3 (HIP+C) (Abbildung 4.9 c)) zeigt neben vereinzelt TCP-Phasen auf den Korngrenzen eine weitere Phase. Wie mit der Aufkohlung beabsichtigt, sind Karbide (C) entstanden. Durch die Entstehung der Karbide könnte durch Verringerung des Korngrenzengleitens die Kriechbeständigkeit verbessert werden. Die Karbide wurden anschließend mit Hilfe einer Atomsonde durch das Max-Planck-Institut für Eisenforschung (Düsseldorf, Deutschland) analysiert. Die Untersuchung ergab, dass die Karbide besonders titan- und tantalreich sind (Tabelle 4.2). Eine verlässliche Aussage über Verteilung der Karbide über den Querschnitt der Schicht ist aufgrund der geringen Größe nur schwer möglich. Eine verlässliche Methode zur quantitativen Bestimmung wäre die Glimmladungsspektroskopie.

Tab. 4.2 Mittels Atomsonde bestimmte chemische Zusammensetzung der durch die Aufkohlung entstandenen Karbide.

Element	C	Ti	Ta	W	Mo	Hf	Cr
Konzentration [at.-%]	43	26	26	2,5	1,2	0,8	0,5

Die Korngröße der Proben VPS C1 (SZ), VPS C1 (WZ), VPS C2 (HIP) und VPS C3 (HIP+C) wurden durch EBSD ermittelt. Dabei lag die Korngröße der Probe VPS C1 (SZ), die bei einer durchschnittlichen Spritztemperatur von 851 ± 10 °C hergestellt wurde, bei einer Größe von $0,8 \pm 0,6$ µm. Dies entspricht ungefähr der in Abbildung 4.4 gemessenen Werte der Korngröße bei einer Substrattemperatur von 869 ± 13 °C. Nach der Wärmebehandlung der Proben wurde, ähnlich wie in Abbildung 4.5 dargestellt, durch Rekristallisationsvorgänge ein Anstieg der mittleren Korngröße auf $7-10 \pm 5$ µm gemessen.

Die Porosität der Proben wird in Abbildung 4.10 dargestellt. Wie schon im Kapitel 4.2 beschrieben, sinkt auch hier die Porosität durch Sintervorgänge während der Wärmebehandlung nahe der Schmelztemperatur der Probe C1 (WZ) auf 0,13 %. Durch den zusätzlichen Druck bei Probe C2 (HIP) wird eine Porosität von 0,04 % erreicht. Die Porosität der Probe C3 (HIP+C) ist schwer bestimmbar, da sich während der Probenpräparation Karbide leicht aus der Schicht lösen und dadurch die Porositätsmessung mittels Bildanalyse verfälschen können. Es wird eine Porosität auf dem Niveau der Probe C2 (HIP) vermutet, da auch diese Probe druckunterstützt wärmebehandelt wurde.

Die hier aufgeführten Werte für die Porosität sind jedoch nicht mit denen in Kapitel 4.1 vergleichbar, da die Aufnahmen nicht mit dem gleichen Mikroskop (Kapitel 3.2.3) aufgenommen wurden und die Schwellwerte nicht angepasst wurden. Es ist nur ein Vergleich der Proben untereinander möglich, was die Nachteile der Messung der Porosität mittels Bildanalyse verdeutlicht (Kapitel 3.2.2).

Die Abbildung 4.10 b) zeigt den Fremdphasenanteil der Proben, welcher den TCP-Phasenanteil für die Proben VPS C1 und C2 aufführt. Für die Probe C3 (HIP+C) setzt sich dieser aus den TCP-Phasen und den entstandenen Karbiden zusammen. Durch die Wärmebehandlung sinkt dieser bei Probe C1 (WZ) und C2 (HIP), wobei nach der HIP-Wärmebehandlung ein geringfügig höherer TCP Phasenanteil vorliegt. Da hier die gleiche HIP-Wärmebehandlung erfolgte, kann davon ausgegangen werden, dass sich der TCP-Phasengehalt von Probe C2 (HIP) nicht von dem der Probe C3 (HIP+C) unterscheidet. Durch Bildung der Differenz kann für die zusätzliche Aufkohlung der Probe ein Karbidgehalt von ca. 0,17 % im Fertigungsbereich der Mikrokriechproben berechnet werden.

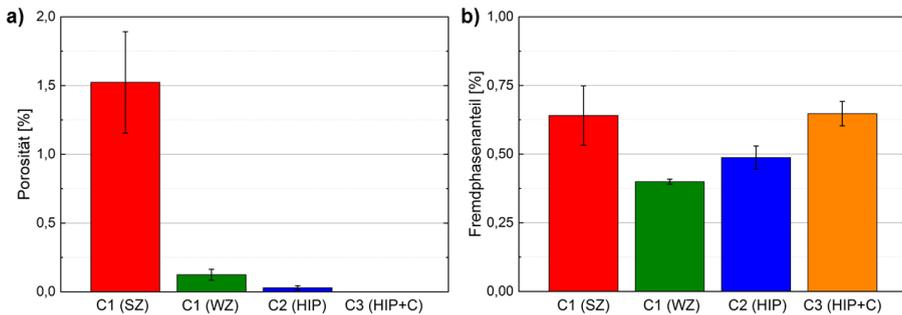


Abb. 4.10 Ergebnisse der Bildanalyse der Mikrostruktur: a) Porositäten der vier Proben VPS C1 (SZ), VPS C1 (WZ), VPS C2 (HIP) und VPS C3 (HIP+C), b) Fremdphasenanteile der vier Proben VPS C1 (SZ), VPS C1 (WZ), VPS C2 (HIP) und VPS C3 (HIP+C).

Die Abbildung 4.11 a) zeigt die Verteilung der Fremdphasengröße der Proben VPS C1 - C3. Der TCP-Phasengehalt in Probe C2 (HIP) weist doppelt so hohe Werte im Vergleich zu der Probe C1 (WZ) auf. Der isostatische Druck während der Wärmebehandlung der Probe C2 (HIP) könnte einen Einfluss auf die Entstehung und somit die Größe und Verteilung der TCP-Phasen haben. Wie in Abbildung 4.9 b) gezeigt, scheiden sich deutlich größere TCP-Phasen aus. Meid et al. [66] haben bei Low-Cycle-Fatigue (LCF) Tests beobachtet, dass erhöhte Spannungen die TCP-Phasenausscheidung fördern. Auch die unterschiedlich schnellen Abkühlraten könnten die Keimbildung der TCP-Phasen beeinflussen [37].

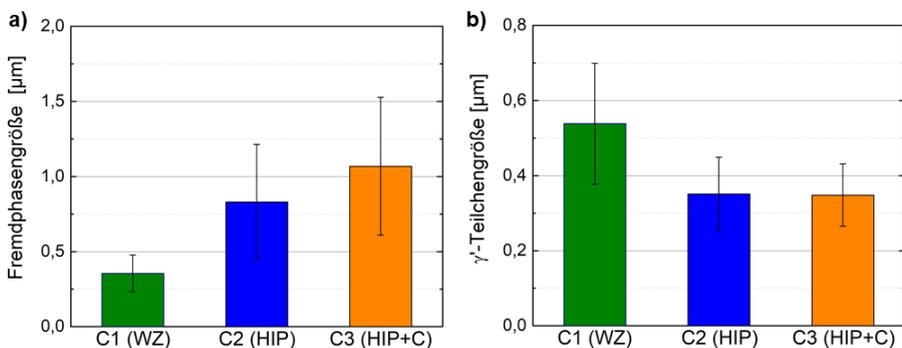


Abb. 4.11 Ergebnisse der Bildanalyse der Mikrostruktur: a) Fremdphasengröße der Proben VPS C1-C3, b) γ' -Teilchengrößen der Proben VPS C1-C3.

Neben der Porosität, dem Anteil der TCP-Phasen, der Größe der TCP-Ausscheidungen und den Karbiden auf den Korngrenzen können auch die γ' -Flächenanteile bzw. γ' -Ausscheidungsgrößen einen Einfluss auf die Kriecheigenschaften haben. Die γ' -

Flächenanteile der drei Proben unterscheiden sich nicht und liegen bei ca. 77 %. Die Abbildung 4.11 b) zeigt die Teilchengrößen der γ' -Ausscheidungen. Auch hier zeigt sich der Einfluss der hohen Abkühlrate während der HIP-Wärmebehandlung der Probe C2 und C3. Durch den gleichen Glühprozess haben beide Proben eine γ' -Teilchengröße von ca. 0,35 μm . Die langsame Abkühlung der Probe C1 führt zu einer kleineren Unterkühlung unterhalb der γ' -Solustemperatur, wodurch sich auch die Keimbildung der γ' -Ausscheidungen verlangsamt. Die Kombination aus langsamer Keimbildung und einer längeren Vergrößerungszeit führt zu Ausscheidungen mit einer Größe von ca. 0,53 μm (Abbildung 4.11). Die γ' -Teilchengrößen von C2 und C3 liegen näher am von Duhl et al. [26] bestimmten Optimum von ca. 0,4 μm . Mujica et al. [69] haben Kriechuntersuchungen an Proben mit einer HIP-Wärmebehandlung und einer Ofenwärmebehandlung mit einer langsamen Abkühlrate durchgeführt. Dabei haben sie festgestellt, dass die Probe mit der HIP-Wärmebehandlung und somit kleineren γ' -Ausscheidungen bessere Kriecheigenschaften aufweist.

4.4.2 Ergebnisse der Mikrokriechversuche

Neben der Ermittlung der Kriecheigenschaften der Reparaturschichten wurde zunächst die Kriecheigenschaft des Substratmaterials (ERBO1) bestimmt. Dazu wurden Proben mit einer (001)-Orientierung und der beschriebenen Geometrie hergestellt. Aufgrund des großen Dendritenarmabstandes und der damit verbundenen inhomogenen Re-Verteilung [78] haben die ERBO1 Proben bei einer Belastung von 160 MPa (1050 °C) unterschiedliche Kriecheigenschaften. Die plastische Dehnung beträgt zwischen 6 % und 11,5 % nach einer Belastung von 150 bis 225 Stunden bis zum Versagen der Proben. Für eine geringere Streuung der Ergebnisse müsste der Proben-durchmesser auf einen mehrfachen Dendritenarmabstand vergrößert werden. Trotz der großen Streuung lässt sich die Größenordnung des Belastungsbereiches identifizieren. Im Vergleich versagten die Reparaturschichten bei einer angelegten Spannung von 160 MPa und 80 MPa unmittelbar. Aus diesem Grund wurde die Spannung auf 10 bzw. 20 MPa angepasst. Ein direkter Vergleich der Kriecheigenschaften mit dem einkristallinen Substrat ist aufgrund der unterschiedlichen Kriechmechanismen von einkristallinen (Nabarro-Herring-Kriechen) und polykristallinen (Coble-Kriechen) Werkstoffen nicht möglich.

Die Abbildung 4.12 zeigt die Kriechkurven der drei polykristallinen Reparaturschichten bei 1050 °C und einer Spannung von 10 und 20 MPa. Dabei ist zu beachten, dass die Versuche von Probe C1 und C3 mit einer Spannung von 10 MPa bei einer Zeit von 347 Stunden bzw. 280 Stunden abgebrochen wurden. Bei Betrachtung der Kurven mit einer Belastung von 20 MPa liegt das Dehnratenminimum der Proben mit HIP-Wärmebehandlung oberhalb der Probe C1. Die Probe C3 versagt bei einer geringeren Probendehnung von ca. 6 % deutlich früher im Vergleich zu den Proben C1 und C2, die bei einer Dehnung von ca. 8 % versagen. Das Dehnratenminimum der Proben mit einer Belastung von 10 MPa liegt auf einem niedrigeren Niveau. Aufgrund des Versuchsabbruchs der Proben C1 und C3 lässt sich kein genauer Wert angeben, jedoch scheint es so als ob beide Kurven ihr Minimum noch nicht erreicht haben. Eine Aussage über die Dehnung bis zum Probenversagen ist nicht möglich.

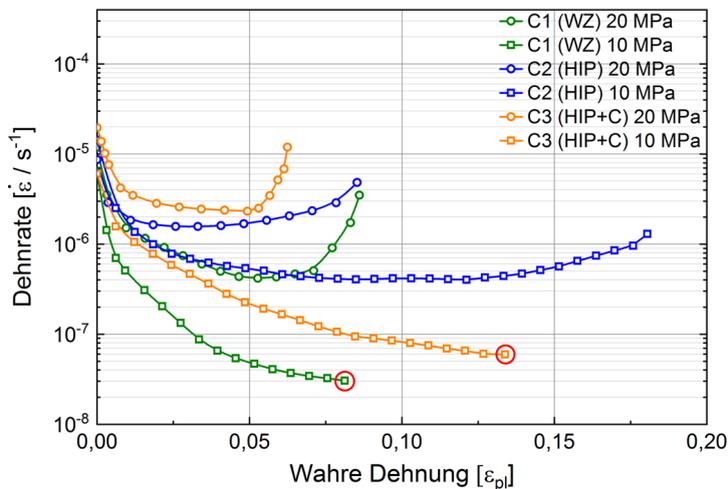


Abb. 4.12 Kriechkurven der drei Proben VPS C1-C3 mit einer Spannung von 10 und 20 MPa bei 1050 °C. Logarithmische Auftragung der Dehnrates über der wahren Dehnung. Die roten Kreise kennzeichnen den Abbruch der Proben C1 (WZ) nach 347 Stunden und der Probe C3 (HIP+C) nach 280 Stunden.

In Abbildung 4.13 ist die Kriechdehnung der Reparaturschichten (C1 - C3) über der Zeit in Stunden aufgetragen. Die Probe C1 bei einer Belastung von 20 MPa hält mit 35 Stunden nahezu dreimal so lange Stand wie die Proben C2 und C3. Bei einer Belastung von 20 MPa kann aufgrund des Probenabbruchs keine genaue Aussage der benötigten Zeit bis zum Versagen der Probe getroffen werden.

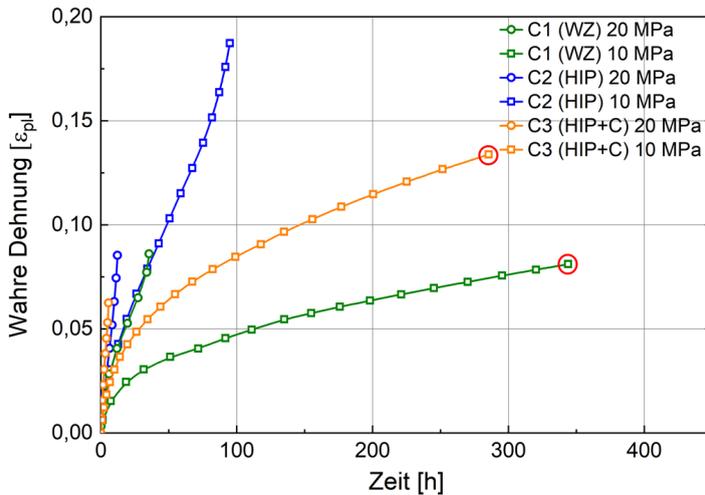


Abb. 4.13 Auftragung der Kriechkurven mit der Kriechdehnung über der Zeit bis zum Abbruch oder Versagen der Proben VPS C1-C2 bei den Spannungen 10 und 20 MPa bei 1050 °C. Die roten Kreise kennzeichnen den Abbruch der Proben C1 (WZ) nach 347 Stunden und der Probe C3 (HIP+C) nach 280 Stunden.

Durch die geringen Dehnungen der Proben bei dem Abbruch von 8,6% und 13,4% lässt sich kein baldiges Versagen der Proben erwarten. Das Versagen erfolgt voraussichtlich oberhalb einer Dehnung von 18% der Probe C2. Die aufgekohlte Probe C3 weist eine Kriechbeständigkeit auf, die zwischen der HIP-wärmebehandelten Probe C2 und der Probe mit Standard Wärmebehandlung ohne hohe Abschreckraten (C1) liegt.

4.4.3 Mikrostrukturelle Diskussion der Mikrokiechergebnisse

Zur weiteren mikrostrukturellen Charakterisierung wurde ein Querschliff der Proben, die während des Versuches versagten und der Proben, bei denen der Versuch abgebrochen wurde, angefertigt. Die Abbildung 4.14 zeigt REM-Aufnahmen der Schiffe der sechs Proben mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Der abgebrochene Versuch der Probe C1 nach einer Belastung von 10 MPa ist in a)-c) dargestellt. Eine lokale Einschnürung der Probenform ist nicht zu erkennen (4.14 a)), was für eine homogene Dehnung spricht. Die Abbildung b) zeigt eine größere Pore in der Probe, die vermutlich auf den Herstellungsprozess (Spritzpore) zurückzuführen ist. In Abbildung c) wird diese Pore mit höherer Vergrößerung dargestellt und es lassen sich ausbreitende Risse erkennen. Die Kriechschädigung (Entstehung von Rissen und Poren) dieser Probe ist noch nicht sehr weit vorgeschritten. Die TCP-Phasen, welche fein verteilt auf den Korngrenzen (4.9 a)) lagen, sind im belasteten Bereich der Probe nicht mehr zu erkennen (b)). In Abbildung (4.14 c)) zeigt sich in den Körnern eine beginnende Vergrößerung (γ' -Flöße) der γ' -Ausscheidungen

Die Probe C1 zeigt anders als erwartet trotz höheren Porenanteils, im Vergleich zu der Probe C2 (10 MPa), ein besseres Kriechverhalten. Dadurch lässt sich ein großer Einfluss der Größe und der TCP-Phasenanteile vermuten. Diese entziehen der Matrix lokal die mischkristallhärtenden Elemente (Re, W) und fungieren zusätzlich auf der Korngrenze als Schwachstelle. Dies wirkt sich negativ auf die Kriecheigenschaften aus. Es wird vermutet, dass sich die fein verteilten TCP-Phasen der Probe C1 auflösen. Die schweren Elemente (W und Re) diffundieren zurück in die Matrix und erhöhen die Kriechbeständigkeit durch einen höheren γ' -Anteil (Ausscheidungshärtung) [10]. Die Abbildung 4.14 g)-i) zeigt die Probe C2 bei einer Spannung von 10 MPa mit einer deutlichen Einschnürung (h). Im Gegensatz zu Probe C1 liegen im belasteten Bereich TCP-Phasen vor. Im Vergleich zum unbelasteten Bereich hat die Konzentration vor allem in der Risspitze abgenommen. Es wird vermutet, dass die nur langsam auflösenden großen TCP-Phasen das Gefüge geschwächt haben, so dass es zu einem frühzeitigem Versagen kam. EBSD-Messungen ergaben für alle Proben eine durchschnittliche Korngröße von 7-9 μm . Dadurch kann ein Einfluss der Korngröße, welche zu einem schnelleren Versagen führen könnte, ausgeschlossen werden.

In Abbildung 4.14 m) - o) wird die Probe C3 (10 MPa) nach dem Versuchsabbruch gezeigt. Auch bei dieser Probe haben sich im belasteten Bereich (n) und o)) die TCP-Phasen aufgelöst. Es wird vermutet, dass die Karbide das Korngrenzengleiten [10] einschränken konnten. Durch diese Verbesserung wurde voraussichtlich die Dehnrage verringert und die TCP-Phasen konnten sich über die lange Versuchsdauer auf den Korngrenzen auflösen. Die Karbide konnten den negativen Einfluss der großen TCP-Phasen auf die Kriecheigenschaften nicht ausgleichen. Aufgrund der langsamen Diffusion der schweren Elemente zeigt sich eine fortgeschrittenere Kriechschädigung im Vergleich zu C1 (10 MPa). Im unteren Bereich von m) hat sich ein Verbund aus großen Poren gebildet.

Die Probe C1 zeigte auch bei den Versuchen mit 20 MPa die besten Resultate (Abbildung 4.14 d) - e)). Die Bruchfläche zeigt keine sichtbare Einschnürung und somit einen homogenen dicken Probenquerschnitt (d)). Auf den Korngrenzen sind TCP-Phasen vorhanden (f)), jedoch sinkt die Konzentration nahe der Bruchfläche (e)). Die Probe C2 versagte im Vergleich zu C1 schneller, wobei die maximale Dehnung ähnlich ist. Durch die höhere Dehnung bildet sich eine Einschnürung im unteren Teil der Probe (4.14 j)). Der Querschnitt ist an der Bruchfläche von ähnlicher Dicke wie bei C1 (k)). Die Konzentration der TCP-Phasen ist in Probe C2 im Vergleich höher und eine Abnahme der Konzentration in Richtung der Bruchfläche nicht erkennbar (l)). Auch bei dieser Probe wird der Grund für das schnellere Versagen der Probe bei der Verteilung der TCP-Phasen vermutet.

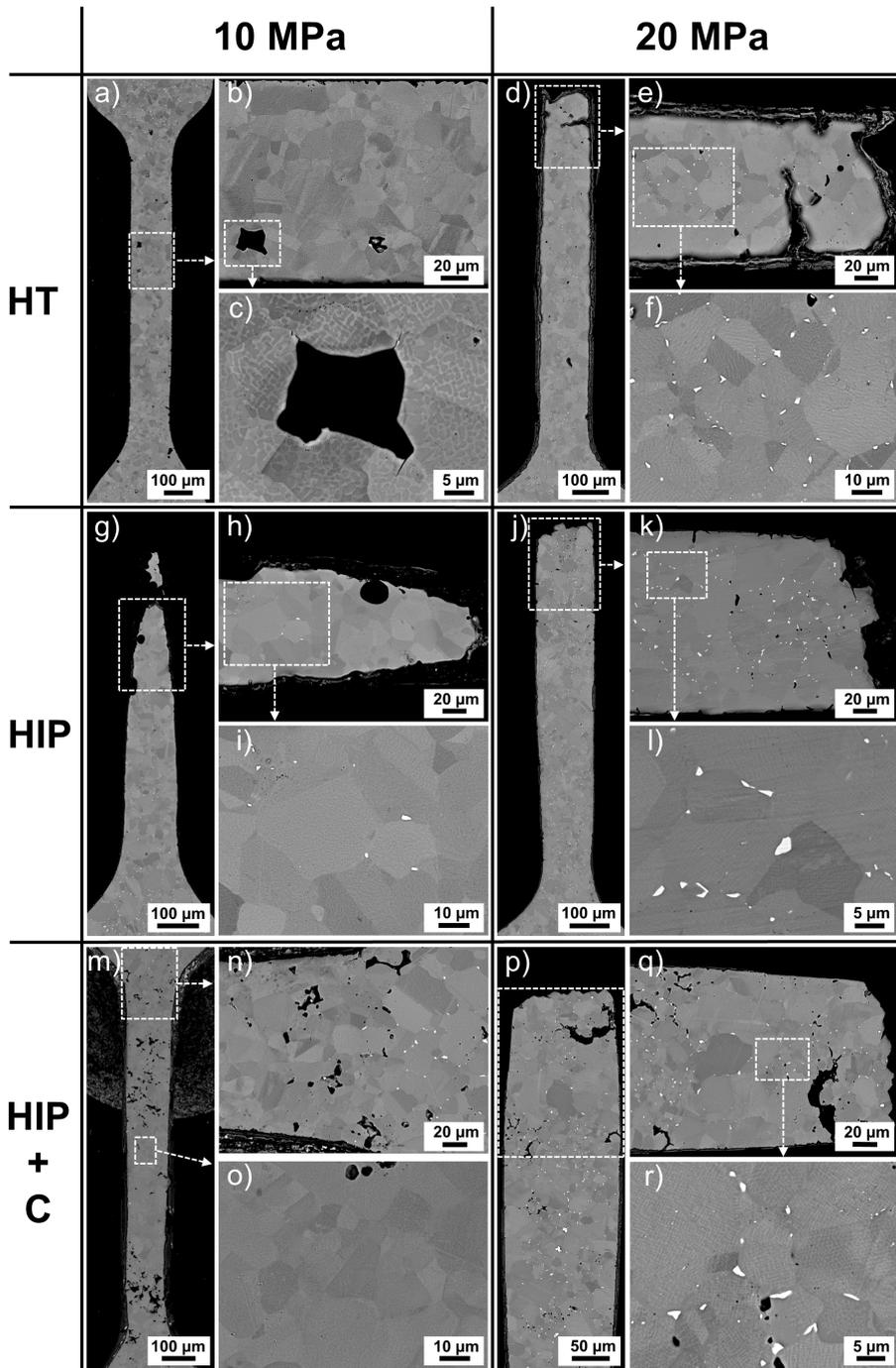


Abb. 4.14 REM-Aufnahmen von Querschliffen nach den Kriechversuchen: a)-c) C1 bei 10 MPa, d)-f) C1 bei 20 MPa, g)-i) C2 bei 10 MPa, j)-l) C2 bei 20 MPa, m)-o) C3 bei 10 MPa, p)-r) C3 bei 20 MPa.

Die in Abbildung 4.14 p) - r) gezeigte Probe C3 weist die schlechtesten Kriechigenschaften auf. Im Bereich des stationären Kriechens liegen hohe Dehnraten vor und die Probe versagt nach einer deutlich geringeren Dehnung als C1 und C2. Die Karbide verringern wahrscheinlich die plastische Dehnung der Legierung. Gleichzeitig stellen diese bei einer hohen Spannung eine Schwachstelle im Gefüge da, welche eine Rissbildung begünstigt [37]. Eine Einschnürung war nicht zu beobachten, auch wenn Abbildung p) dies vermuten lässt. Die Kontur ist durch einen Präparationsfehler aufgrund nicht optimalen Schleifvorganges der Probe entstanden. In q) und r) ist die homogene Verteilung der TCP-Phasen, wie bei C2 abgebildet. Bei keiner der mit 20 MPa beanspruchten Proben entstand eine Floßbildung der γ' -Ausscheidungen.

4.5 Ergebnisse der simulierten Spannungs-Dehnungs-Kurven

Der Nelder-Mead-Konvergenz-Algorithmus [13] wurde sowohl für die Erstellung von Spannungs-Dehnungs-Diagrammen als auch für die Profile der Eindrücke nach der Indentation für beide Proben D1 und D2 (WZ) angewandt. Der Ablauf der Konvergenz über die Anzahl der Iterationen des Nelder-Mead-Algorithmus für das Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Probe D1 wird in Abbildung 4.15 dargestellt. Für eine ausreichende Konvergenz bedarf es ca. 60 Iterationsschritte, welche auch für den weiteren Durchlauf (D2) nötig waren.

Zum Vergleich der Anpassungsgüte sind in Tabelle 4.3 die Ludwik-Hollomon-Parameter (Kapitel 3.8.4), welche über die Kraft-Verformungsvolumen-Kurven (K-V-Kurve) und aus dem Profil des Eindrucks berechnet wurden, gezeigt. Die Anpassungsgüte S_{red} erreicht Werte im Bereich von 10^{-4} , wobei schon Werte im Bereich von 10^{-3} für eine hohe Genauigkeit stehen.

Ein Vergleich der wahren Spannungs-Dehnungs-Kurven (Hencky Dehnung [43]) des uniaxialen Kompressionstests, der abgeleiteten Kraft-Verformungs Daten und der abgeleiteten Profildaten der beiden Proben (D1 und D2) sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Die Ludwik-Hollomon-Parameter (Tabelle 4.3), welche aus den K-V-Kurven und den Profilen des Eindrucks erstellt wurden, sind nicht identisch. Trotzdem stimmen die Spannungs-Dehnungs-Verläufe der beiden Herangehensweisen mit dem Verlauf des uniaxialen Kompressionstest nahezu überein.

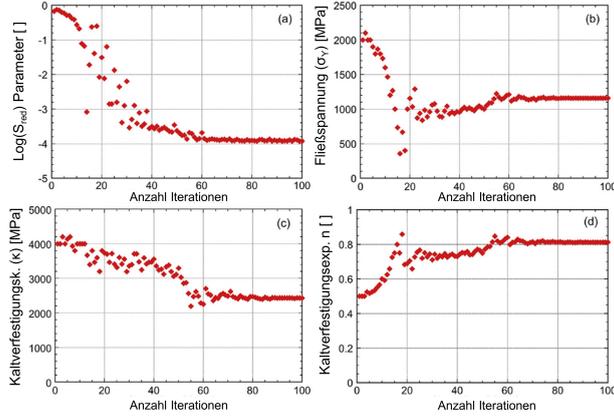


Abb. 4.15 Konvergenz über die Anzahl der Iterationen des Nelder-Mead-Algorithmus für optimale Ludwik-Hollomon-Faktoren mit dem Ziel die Spannungs-Dehnungs-Kurve durch die Indentation von Probe D1 zu erhalten. Entwicklung der Faktoren über der Anzahl der Iterationsschritte: a) Parameter der Anpassungsgüte S_{red} , b) Streckgrenze σ_Y , c) Kaltverfestigungskoeffizient K und Kaltverfestigungsexponent n nach [12].

Tab. 4.3 Plastizitätswerte der Ludwik-Hollomon Gleichung für beide Proben und beide Herangehensweisen.

Parameter	Probe D1		Probe D2 (WZ)	
	K-V-Kurve	Eindruck	K-V-Kurve	Eindruck
σ_Y (MPa)	978	945	1160	929
K (MPa)	4345	3370	2422	2489
n	0,629	0,485	0,811	0,565
S_{red}	$10^{-3,8}$	$10^{-3,9}$	$10^{-3,9}$	$10^{-4,1}$

Dabei lässt sich beobachten, dass mit zunehmender Dehnung die Fließspannung der Probe D1 im Vergleich zu Probe D2 steigt. In Anbetracht der kleinen Probenabmessungen ist das Ergebnis zufriedenstellend. Die Abweichung der drei Kurven pro Probe könnte mit einem größeren Indentationsvolumen und mehreren Messungen weiter verringert werden.

Die Mikrostruktur der Proben D1 (a) und D2 (WZ) (b) ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Die Probe D1 (4.17 a)) hat eine sehr feine Kornstruktur (Korndurchmesser ca. 1-2 μm) mit fein verteilten TCP-Phasen auf den Korngrenzen. Die Porosität liegt bei $0,57 \pm 0,23$ % im gespritzten Zustand. Durch die lange Dauer des Spritzprozesses, um eine Schichtdicke von mehreren mm zu erreichen, ist die Probe lange hohen Temperaturen ausgesetzt. Bei Temperaturen oberhalb von 1000 $^{\circ}\text{C}$ könnte die Porosität durch Sinterprozesse abnehmen. Dies würde den geringen Porengehalt der Probe

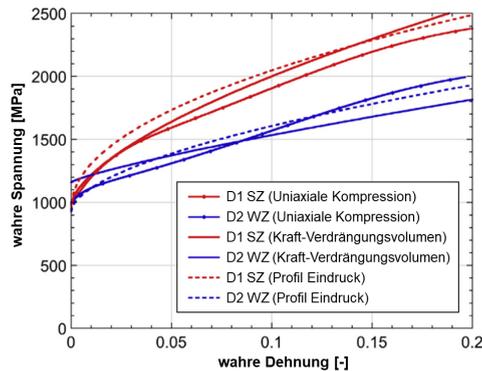


Abb. 4.16 Vergleich der wahren Spannungs-Dehnungs-Kurven (Hencky-Dehnung) erlangt durch konventionellen uniaxialen Kompressionstest, abgeleitet aus K-V-Kurven und Profilen der Eindrücke beider Proben D1 und D2 (WZ) nach [12].

D1 im Vergleich zu der Porosität der Proben A (Abbildung 4.5) erklären. Das Bild 4.17 b) zeigt die Mikrostruktur der lösungsgeglühten Probe D2 (WZ). Durch das schnelle Abkühlen der Probe im Eiswasser (Abkühlrate: 200 K/sec) scheiden sich keine TCP-Phasen auf den Korngrenzen aus. Die Korngröße liegt bei ca. 10-12 μm und die Porosität hat sich auf $0,44 \pm 0,28 \%$ verringert.

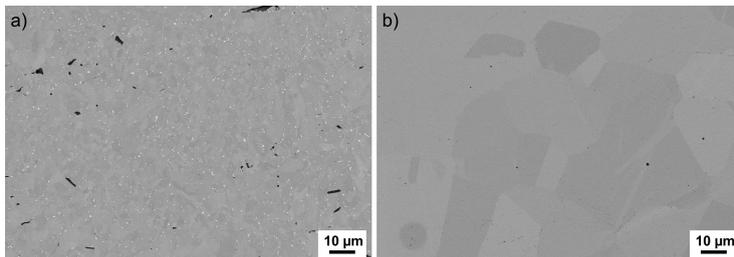


Abb. 4.17 REM-Aufnahmen der beiden Indentationsproben: a) Probe D1 im gespritzten Zustand, b) Probe D2 (WZ) im lösungsgeglühten Zustand.

Die Werte der Streckgrenze lassen sich durch die Indentation der Proben genauer bestimmen als die berechnete Streckgrenze aus dem Profil der Eindrücke. Die höhere und fein verteilte Porosität erklärt die niedrigere Streckgrenze von 978 MPa im Vergleich zu der Probe D2 (WZ) mit 1160 MPa (Tabelle 4.3), welche nur wenige Poren aufweist. Die nötige Kraft ist niedriger, da sich poröse Werkstoffe besser verformen lassen. Dadurch wird der Übergang von elastischer zu plastischer Verformung beeinflusst. Nach ca. 1 % Dehnung sind vermutlich alle Poren zusammengedrückt, woraus ein Anstieg der Fließspannung resultiert. Diese verläuft bei Probe D1 aufgrund der kleineren Körner deutlich höher (Hall-Patch-Beziehung [37]).

4.6 Unstetiges Kornwachstum

In diesem Abschnitt werden die Korngrößenverteilungen der unterschiedlich geglähten Proben E1-E7 untersucht. Das Ziel dieser Untersuchung ist die Analyse der Kornwachstumsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen und Glühdauern. Die Probe A8 (HIP) weist den niedrigsten Sauerstoffgehalt und die größte mittlere Korngröße der zuvor untersuchten Proben VPS A auf. Die Wärmebehandlung erfolgte im Vergleich zu E1 oberhalb der γ' -Lösungstemperatur während einer mehrstündigen Lösungsglühung mit anschließender Ausscheidungshärtung (Tabelle 3.10). Es ist zu erwarten, dass die komplette Wärmebehandlung ein stetiges Kornwachstum hervorruft [37]. Aus diesem Grund eignet sich diese Probe gut für einen Vergleich mit den Proben E, bei denen unstetiges Kornwachstum angestrebt wird.

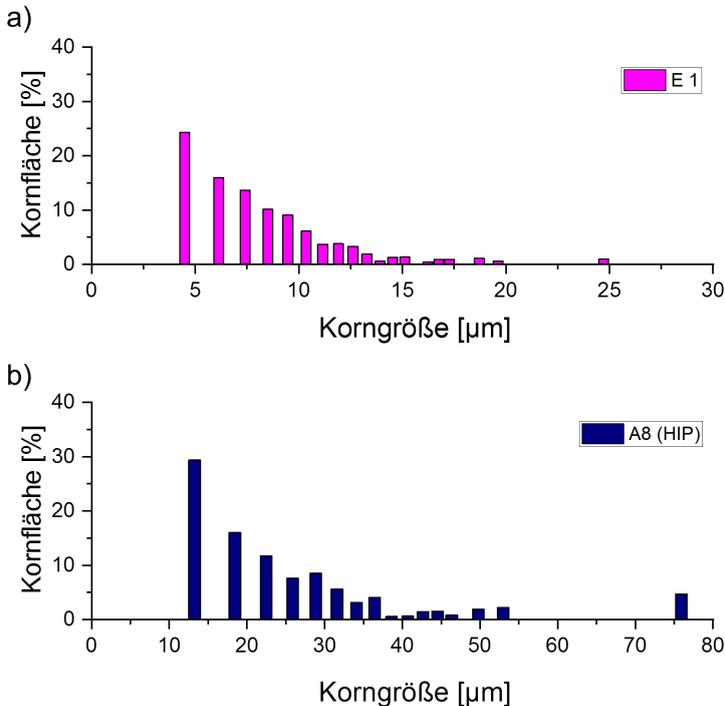


Abb. 4.18 Korngrößenverteilungen: a) E1 nach einer HIP-Wärmebehandlung unterhalb γ' -Lösungstemperatur, b) A8 (HIP) nach einer Lösungs- und Ausscheidungsglühung.

Die Abbildung 4.18 zeigt die Korngrößenverteilungen der Proben E1 und A8 (HIP). Dazu wird die prozentuale Kornfläche, die jede Korngrößenfraktion von der gesamten Fläche aller Korngrenzen einnimmt, in einem Balkendiagramm aufgeführt. Bei der Auswertung wurden alle Körner mit Zwillingen als ein Korn betrachtet. Die Vergrößerung im REM für die EBSD-Messungen wurde so gewählt, dass bei jeder Probe mehr als 2000 Körner für die Auswertung zur Verfügung stehen. Bei den Auswertungen

der Korngrößenverteilungen werden kleine Körner aufgrund der großen Schrittweite nicht ausreichend aufgelöst.

Die Probe E1 in Abbildung 4.18 a) zeigt, wie erwartet eine monomodale Korngrößenverteilung. Die Korngröße hat sich auf einen Wert von ca. 5 μm vergrößert. Die Wärmebehandlung hat zu einer Erhöhung der Korngröße um ca. 3 μm geführt. Die Abbildung 4.19 zeigt die Mikrostruktur dieser Probe. Der γ' -Anteil (Abbildung 4.19 a)) ist im Vergleich zu den bisher gezeigten Mikrostrukturen (Abbildung 4.1) deutlich verringert. Cox et al. [20] haben mittels ThermoCalc den γ' -Anteil über der Temperatur für CMSX-4 berechnet. Dabei haben sie festgestellt, dass sich dieser ab einer Temperatur von 1100 $^{\circ}\text{C}$ rapide verringert und bei 1275 $^{\circ}\text{C}$ lediglich ein γ' -Anteil von ca. 25-30% vorliegt. Die beiden roten Pfeile kennzeichnen zwei γ' -Ausscheidungen (Abbildung 4.19 b)), welche das Korn vermutlich im Wachstum gehindert haben.

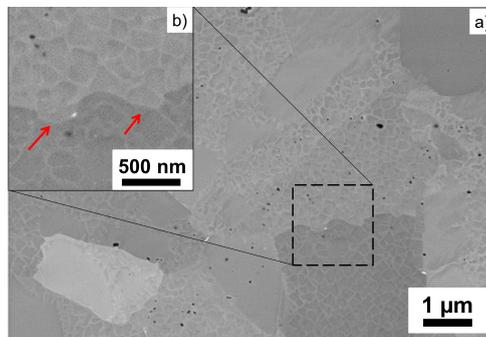


Abb. 4.19 Mikrostruktur der Probe E1 mit verringertem γ' -Anteil und am Wachstum gehinderte Korngrenze an zwei γ -Ausscheidungen.

Die Korngrößenverteilung der Probe A8 (HIP) ist in Abbildung 4.18 b) dargestellt. Auch hier liegt eine monomodale Korngrößenverteilung vor. Durch die vollständig gelösten γ' -Ausscheidungen kam es zum stetigen Kornwachstum, bei dem die Korngröße bei gleicher Verteilung der prozentualen Kornfläche zunimmt.

Das Diagramm 4.20 führt die Korngrößenverteilungen der Proben E2 (1292 $^{\circ}\text{C}$), E3 (1295 $^{\circ}\text{C}$), E4 (1298 $^{\circ}\text{C}$), E5 (1301 $^{\circ}\text{C}$) auf. Diese wurden bei unterschiedlichen Temperaturen 0,5 Stunden geglüht (Tabelle 3.10). Alle Verteilungen zeigen ähnliche charakteristische Merkmale, welche auf das unstetige Kornwachstum hindeuten. Zwischen einer Korngröße von ca. 0-80 μm nimmt die Korngröße und die Häufigkeit der Körner kontinuierlich ab. Hier liegt das erste Maximum der bimodalen Verteilung. Zwischen ca. 80-100 μm gibt es nahezu keine Körner. Ab 100 μm gibt es einige große Körner bis zu einer maximalen Größe von 163 μm bei Probe E5 (Abbildung 4.20). In diesem Bereich liegt das zweite Maximum der bimodalen Verteilung. Das Entstehen großer Körner in kurzer Zeit ist das Resultat des unstetigen Kornwachstums [57]. Ein signifikanter Temperatureinfluss zwischen 1292 $^{\circ}\text{C}$ und 1301 $^{\circ}\text{C}$ konnte entgegen Cox et al. nicht festgestellt werden. Die deutliche Steigerung der rekristallisierten Fläche könnte mit der kleineren Ausgangskorngröße durch die vorherige plastische Verformung während der Indentation zusammenhängen.

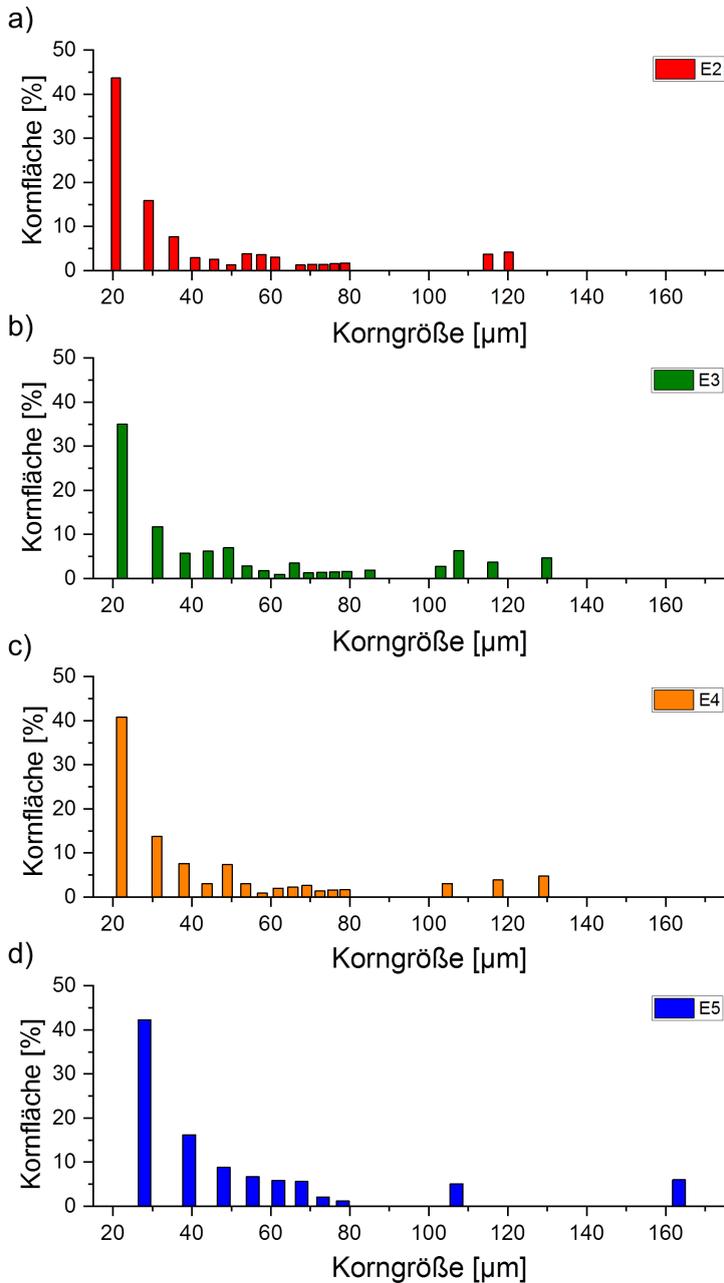


Abb. 4.20 Korngrößenverteilung der Proben bei einer Glühdauer von 0,5 Stunden: a) E2 (Glühtemperatur 1292 °C), b) E3 (Glühtemperatur 1295 °C), c) E4 (Glühtemperatur 1298 °C) und d) E5 (Glühtemperatur 1301 °C).

Die Anteile der Kornflächen über der Korngröße sind zur Bestimmung des zeitlichen Einflusses nach 0,5 Stunden (a), eine Stunde (b) und zwei Stunden (c) bei einer Glüh­temperatur von 1298 °C in Abbildung 4.21 aufgeführt. Auch bei längeren Zeiten lässt sich eine charakteristische Eigenschaft von unstetigem Kornwachstum beobachten. Der Kornanteil mit kleinerer Größe verringert sich, während der Anteil des zweiten Maximum bei Korngrößen $> 80 \mu\text{m}$ steigt (vgl. Abbildung 2.18).

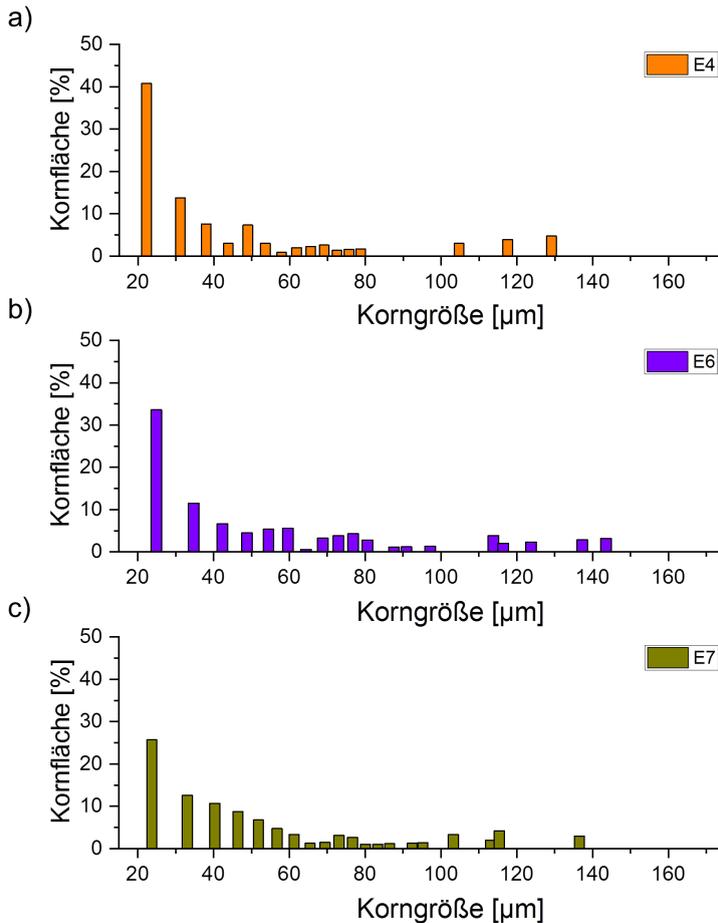


Abb. 4.21 Korngrößenverteilung der Proben bei einer Glüh­temperatur von 1298 °C: a) E4 (Glüh­dauer 0,5 Stunden), b) E6 (Glüh­dauer 1 Stunde, c) E7 (Glüh­dauer 2 Stunden).

Weitere Untersuchungen sollten den Temperaturbereich zwischen 1301 °C und 1315 °C schließen, um festzustellen bei welcher Temperatur der Übergang zum stetigem Kornwachstum stattfindet. Weitere TEM-Analysen und Bruchversuche zur Untersuchung

der Korngrenzenstruktur sind nötig, um Ergebnisse bezüglich der Facetierung zu liefern. Auch EBSD-Analysen sind erforderlich, um einen Unterschied in der Verteilung der Zwillinge bei unterschiedlichen Glühtemperaturen zu zeigen.

4.7 Gerichtetes Kornwachstum

In diesem Abschnitt wird die Auswertung des Experimentes zum gerichtetem Kornwachstum (Kapitel 3.7.5) dargestellt. Die Abbildung 4.22 zeigt eine REM-Aufnahme eines Querschliffes der Probe E8, bei der die heiße Seite oben und die kalte Seite unten dargestellt ist. Die untere Kante stellt die Grenzfläche zum CMSX-4 Wärmeleiter (Abb. 3.18) dar. Der Kristallorientierungskontrast lässt eine kolumnare Kornstruktur erahnen.

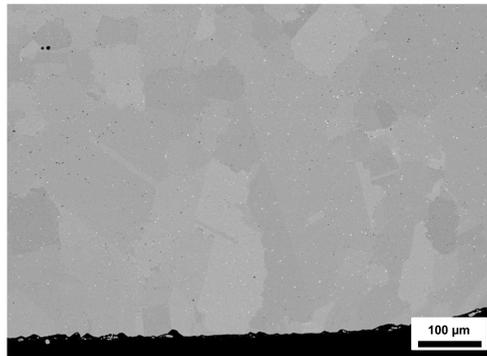


Abb. 4.22 REM-Aufnahmen eines Querschliffes der Probe E8 mit einer kolumnaren Kornstruktur nach gerichtetem Kornwachstum.

Die Orientierung der Körner kann durch die farbliche Markierung der EBSD-Aufnahme in Abbildung 4.23, welche durch die IPF definiert ist, identifiziert werden. Dabei zeigt die Abbildung 4.23 a) die übereinander gelegten Quality-Pattern mit der farblichen IPF-Markierung des Gefüges. Dieses weist eine kolumnare Mikrostruktur mit einer Korngröße von mehreren hundert µm auf. Die kolumnare Kornstruktur konnte nur an der Grenzfläche zwischen der polykristallinen Probe und dem einkristallinen Wärmeleiter beobachtet werden, ein gerichtetes Kornwachstum des einkristallinen Substrates hingegen nicht. Dies ist vermutlich auf zu hohe Temperaturen an Position 1 zurückzuführen, wodurch die Geschwindigkeit der γ' -Isotherme durch die Probe die maximale Korngrenzengeschwindigkeit für diese Korngröße überstieg [7]. Das Ergebnis ist eine grobe äquiaxiale Kornstruktur mit einer Größe von ca. 80 µm.

Die Abbildung 4.23 b) zeigt die Kristallorientierung nach dem Entfernen der Zwillingsgrenzen ($\Sigma=3$) mit sehr großen und gut zu erkennenden kolumnaren Körnern. Der Vergleich mit Abbildung 4.23 a) verdeutlicht die große Anzahl an Zwillingen, besonders im unterem Bereich (kalte Seite) des Bildes. Diese könnten auf eine langsame Geschwindigkeit der γ' -Isotherme im Bereich der Grenzfläche zum SX Wärmeleiter hindeuten. Die starke Änderung der Geschwindigkeit γ' -Isotherme durch die Probe ist das Resultat des diskontinuierlichen Hereinschiebens der Probe in die heiße Zone.

Untersuchungen haben gezeigt, dass die Zwillingskorngrenzen pro Volumen mit steigender Geschwindigkeit der heißen Zone abnehmen [6]. Das große Korn mit der roten $\langle 001 \rangle$ -Orientierung hat eine Länge von mehr als $400 \mu\text{m}$ und eine durchschnittliche Breite von mehr als $100 \mu\text{m}$ (Fläche: $42548 \mu\text{m}^2$).

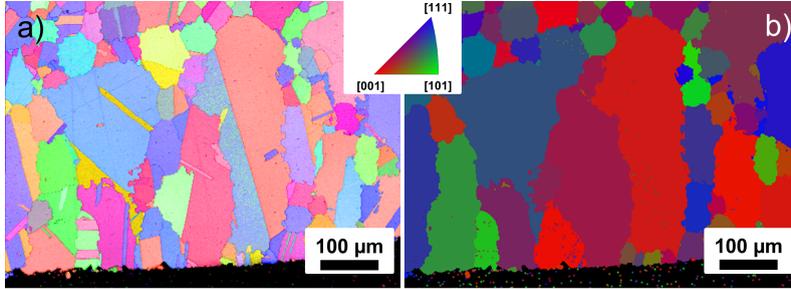


Abb. 4.23 EBSD-Aufnahmen der kolumnaren Kornstruktur. Die IPF definiert die Orientierung der Körner: a) Quality-Pattern mit farblicher IPF-Markierung des Gefüges, b) Kristallorientierung nach Entfernen der Zwillingsgrenzen.

Die maximale Korngrenzengeschwindigkeit (V) für gerichtetes Kornwachstum kann mit folgender Gleichung berechnet werden [17]:

$$V = \delta \nu \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \left\{1 - \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)\right\} \quad (4.3)$$

Dabei ist Q die Aktivationsenergie für den Transfer von Atomen über die Korngrenze, R die Gaskonstante, δ die Sprungweite (angenommen als $0,2034 \text{ nm}$ [118]) und ν die Sprungfrequenz der Atome (angenommen als 10^{13} s^{-1} [60]). Für Q wird die Korngrenzendiffusion, welche die Aktivationsenergie der Ni-Selbstdiffusion von $142,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ [17] hat, angenommen. Die treibende Kraft für das Kornwachstum ist ΔG , welche nicht von der Geschwindigkeit der heißen Zone abhängt. Die Berechnung erfolgt über die gespeicherten Energie der Korngrenzen (ΔG_S) und dem negativen Einfluss des Zener Pinning Effektes (ΔG_P) [104]:

$$\Delta G = \Delta G_S - \Delta G_P \quad (4.4)$$

Die Berechnung von ΔG_S erfolgt anhand folgender Gleichung und wird vorgegeben durch [32] [59] [58]:

$$\Delta G_S = \frac{2\gamma}{r_g} \quad (4.5)$$

Dabei wird für γ die Energie einer Großwinkelkorngrenze angenommen ($0,88 \text{ J m}^{-2}$ [58]) und für r_g der Radius des ursprünglichen Kornes vor der Wärmebehandlung eingesetzt. Für diesen Wert wird die gemessene Korngröße der Probe E1 (HIP-Wärmebehandlung unterhalb der γ' -Lösungstemperatur) von $5 \mu\text{m}$ eingesetzt.

Die Energie des Zener Pinnings ist eine Funktion der Grenzflächenenergie der Partikel, des Volumenanteils und des Radius der Oxid-Partikel [74]. Aufgrund des geringen Oxidgehalts (Kapitel 4.3.2) wird dieser Einfluss für die Berechnung von ΔG vernachlässigt. Auch das lokale Vorkommen der Oxide im Vergleich zu den Oxid-dispersionsverfestigten Superlegierungen erschwert eine Berechnung. Ein geringer Einfluss der Oxid-Partikel auf die Korngrenzengeschwindigkeit ist vermutlich vorhanden. Die resultierende gespeicherte Energie (ΔG) liegt bei 704 kJ m^{-3} . Diese kann mit Hilfe der Dichte (8700 kg m^{-3}) und der durchschnittlichen molaren Masse von CMSX-4 ($76,08 \text{ g mol}^{-1}$) umgerechnet werden. Unter Verwendung der Gleichung 4.3 und einem Wert von $6,16 \text{ J mol}^{-1}$ für die gespeicherte Energie kann eine maximale Korngrenzengeschwindigkeit der Probe E1 von ca. 1 mm min^{-1} erreicht werden.

Das gerichtete Kornwachstum und das unstetige Kornwachstum ist angetrieben von der Minimierung der Oberflächenenergie der Korngrenzen, welche durch die Abnahme der Korngröße steigt (Gleichung 4.5). Es wird angenommen, dass eine HIP-Wärmebehandlung von wenigen Minuten ausreicht, um die Porosität des Spritzzustandes zu entfernen. Das Resultat wäre ein Gefüge mit einer Korngröße kleiner als $5 \mu\text{m}$, wodurch die gespeicherte Energie der Korngrenzen erhöht wird. Für eine angemessene Korngröße von $1,5 \mu\text{m}$ würde sich die maximale Korngrenzengeschwindigkeit auf einen Wert von $4,5 \text{ mm min}^{-1}$ steigern. Eine sinnvolle Nutzung für die technische Anwendung wäre mit einer maximalen Korngrenzengeschwindigkeit in dieser Größenordnung gegeben.

Für die technische Umsetzung die Geschwindigkeit der γ' -Isothermen durch das Bauteil an die maximale Korngrenzengeschwindigkeit anzupassen, wurde ein Bridgman-Ofen in Betracht gezogen. Mit dem FEM-Paket der Firma WinCast (Roetgen, Deutschland) wurde die Entwicklung des thermischen Feldes in einem vertikalen Bridgman-Ofen der Ruhr-Universität-Bochum (Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft) simuliert. Die Simulationsergebnisse sind in enger Zusammenarbeit mit Helge Schar vom Interdisciplinary Centre for Advanced Material Simulation (ICAMS, Ruhr-Universität-Bochum) entstanden. Die Modellierung wurde auf Grundlage von [40] [39] durchgeführt. Die Abmessungen der CAD Daten sind in Abbildung 4.24 gezeigt. Die beiden gezeigten Heizer lassen sich separat regeln. Die rechnergestützte Genauigkeit wurde durch die Anwendung von 500000 Knoten und 900000 Polygone gewährleistet. Alle thermophysikalischen Eigenschaften wurden bei der Berechnung als temperaturabhängig angenommen, Wärmeübertragungskoeffizienten an den Grenzflächen eingesetzt und die Wärmeübertragung durch Strahlung berücksichtigt.

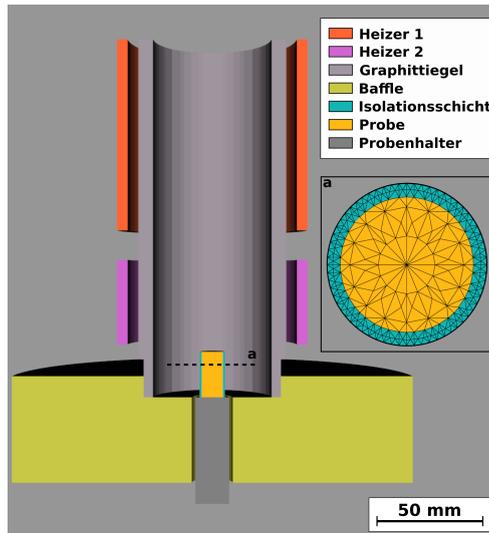


Abb. 4.24 FEM Simulation des thermischen Feldes für einen vertikalen Bridgman-Ofen. Geometrie des Modells mit einer Vergrößerung des angewandten FEM-Netzes in der isolierten Probe.

In Abbildung 4.25 ist die Temperaturverteilung für ein VPS Probe nach 1500 Sekunden auf der linken Seite dargestellt. Die Isotherme der γ' -Lösungstemperatur wird durch die blaue Linie gekennzeichnet. Der Temperaturgradient über Höhe der Probe liegt bei ca. 10 °C mm^{-1} . Hotzler et al. [46] haben mit der Oxid-dispersionsverfestigten Superlegierung MA 6000E, die einen γ' -Volumenanteil von 50 % aufweist, ein gerichtetes Kornwachstum bei einem Temperaturgradienten von 3 °C mm^{-1} erzielt. Hohe γ' -Volumenanteile verhindern das Kornwachstum unterhalb der γ' -Lösungstemperatur und somit auch vor der heißen Zone. Aus diesem Grund ist der Temperaturgradient für das gerichtete Kornwachstum von CMSX-4 mit einem γ' -Volumenanteil von ca. 80 % (Kapitel 4.4.1) kein kritischer Parameter. Für Ni-Legierungen ohne γ' -Ausscheidungen ist der Temperaturgradient eine entscheidende Einflussgröße [59]. Hohe Gradienten schränken das Kornwachstum vor der heißen Zone ein und haben somit einen direkten Einfluss auf die gespeicherte Korngrenzenenergie (Gleichung 4.5).

Auf der rechten Seite der Abbildung 4.25 ist die Temperaturverteilung nach 2500 Sekunden gezeigt. Die γ' -Isotherme (γ' -Lösungstemperatur) legt in 1000 Sekunden eine Strecke von 7 mm entlang der angestrebten Wachstumsrichtung zurück. Daraus resultiert eine Geschwindigkeit der heißen Zone von $0,42\text{ mm min}^{-1}$. Diese Bedingungen sollten ausreichen, um die γ' -Isotherme, startend im einkristallinen Substrat, durch eine mehrere mm Dicke VPS-Reparaturschicht gezielt zu bewegen. Weitere Versuche sind nötig, um die Modellierung mit experimentellen Ergebnisse zu vergleichen und eine einkristalline Reparaturschicht durch gerichtetes Kornwachstum, beginnend im einkristallinen Substrat, zu erzielen.

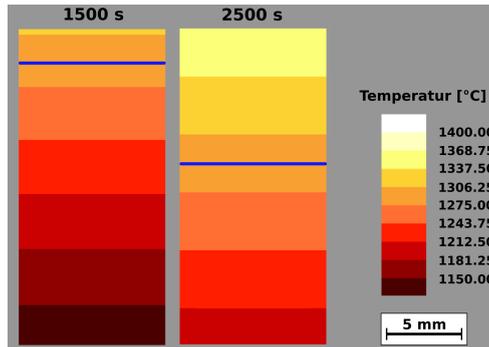


Abb. 4.25 Ergebnis der FEM-Modulation mit dem thermischen Profil entlang der Probe E8 nach 1500 Sekunden und 2500 Sekunden. Die Isothermen der γ' -Solvustemperatur sind durch die blauen Linien gekennzeichnet.

4.8 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick: Teil I

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde das VPS für eine Reparaturanwendung von einkristallinem CMSX-4 getestet. Dafür wurde ein beheizbarer Probenhalter verwendet, mit dem eine Beschichtung des polierten einkristallinen Substrates bei einer Temperatur von bis zu 1000 °C ermöglicht werden soll. Neben dem Einfluss der Substrattemperatur auf die entstehende Mikrostruktur wurden die weiteren Spritzparameter wie der Spritzabstand, die Brennergeschwindigkeit, die Pulverfördertrate und die Brennerleistung gezielt verändert. Im Bereich der Grenzfläche zeigten alle Proben mit einer Substrattemperatur von 1000 °C eine ähnliche Mikrostruktur. In einer detaillierten Mikrostrukturanalyse bestehend aus REM und EBSD wurde die Grenzfläche untersucht. Wie schon zuvor in der Literatur beschrieben, nukleiert der geschmolzene Partikel durch die verringerte Erstarrungsgeschwindigkeit am einkristallinen Substrat in Form eines Splats. Dabei bilden sich vereinzelt Bereiche, die durch epitaktisches Kristallwachstum auf dem Substrat entstanden sind. Diese weisen eine gleiche Kristallorientierung wie das Substrat auf. Eine Textur der gesamten Schicht konnte nicht beobachtet werden. Im Anschluss erfolgte die Bestimmung der Porosität und der Korngröße der gesamten Schicht aller Proben. Das Ergebnis zeigte keinen signifikanten Einfluss der aufgezählten Spritzparameter auf die Korngröße. Bei den Spritzparametern, die zu einer dicken Spritzspur führen, steigt die Porosität.

In Kooperation mit der Ruhr-Universität Bochum wurden Wärmebehandlungen unter isostatischem Druck durchgeführt. Durch eine dreistufige Wärmebehandlung, bestehend aus einer Lösungsglühung und zwei Ausscheidungsglühungen, konnte die Porosität unter 1 % gesenkt werden. Zudem hat sich das Gefüge durch das Kornwachstum vergrößert. Die epitaktisch erstarrten Bereiche wuchsen durch die HIP-Wärmebehandlung um mehrere 10 µm in die Reparaturschichten hinein. Die angestrebte typische γ/γ' -Mikrostruktur ist sowohl in der Reparaturschicht als auch im Substrat gleichmäßig vorhanden. Durch eine Sauerstoffanalyse der hergestellten Proben lässt sich der gemessene Oxidgehalt in Zusammenhang mit der Korngröße bringen. Die Proben mit Spritzparametern, die zu einer dicken Spritzspur führen, weisen einen geringeren Oxidgehalt auf. Während des Spritzprozesses wird bei dickeren Spritzspuren eine geringere Oberfläche der abgeschiedenen Schicht der Sauerstoffaufnahme aus der Umgebungsatmosphäre ausgesetzt. Der höhere Oxidgehalt bei dünnen Spritzspurhöhen schränkt das Kornwachstum während der Wärmebehandlung ein und führt zu Körnern im Bereich von 5 µm. Proben, die mit einer dicken Spritzspur hergestellt wurden, wuchsen während der Wärmebehandlung zu Körnern mit einer Größe oberhalb von 10 µm heran. Bei weiteren Mikrostrukturuntersuchungen wurden die Oxide als Al_2O_3 und die Fremdphase auf den Korngrenzen als TCP-Phase des μ -Typs identifiziert.

Mit dem gezeigten Reparaturverfahren lassen sich polykristalline Reparaturschichten herstellen, die durch die epitaktisch gewachsenen Bereiche eine herausragende Hafteigenschaft vermuten lassen. Zudem ist die Bildung von Interdiffusionsphasen aufgrund gleicher Legierungen ausgeschlossen. Die Schichten haben eine Porosität unter 1 % und eine Korngröße zwischen 5-11 µm.

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Reparaturschichten wurden weitere Proben mit den Spritzparametern eines niedrigeren Oxidgehalts verwendet. Bei Proben mit gleichen Herstellungsparametern wurde der Einfluss der Wärmebehandlung auf die Kriecheigenschaften untersucht. Die Temperaturen und die Haltezeiten der Wärmebehandlungen wurden bei den drei unterschiedlichen Proben nicht verändert. Die erste Wärmebehandlung erfolgte in einem Vakuumofen und die zweite unter Druck (HIP) mit einer schnellen Abkühlrate. Die Wärmebehandlung der dritten Probe erfolgte zunächst in der HIP und im letzten Ausscheidungshärtungsschritt zur Bildung der Karbide in einem Aufkohlungsbehälter. Die entstehende Mikrostruktur wurde mittels REM, EBSD und Porositätsmessungen analysiert. Dabei zeigte die Mikrostrukturanalyse jeweils eine vergleichbare Korngröße, jedoch eine unterschiedliche Verteilung der TCP-Phasen auf den Korngrenzen. In der Probe aus dem Vakuumofen sind diese fein auf den Korngrenzen verteilt. Die HIP-wärmebehandelte Probe zeigt dagegen vereinzelt größere TCP-Phasen auf den Korngrenzen. Eine Bildung von Karbiden auf den Korngrenzen war durch den speziellen Ausscheidungsglühungsschritt erfolgreich. Große TCP-Phasen liegen vereinzelt auf den Korngrenzen vor.

Zur Untersuchung der Kriechbeständigkeit wurden von jeder der drei unterschiedlichen Proben und dem einkristallinen Substrat jeweils drei Mikrozugkriechproben mit einem Durchmesser von 150 μm hergestellt. Diese kleine Probengeometrie führt nur aufgrund der geringen durchschnittlichen Korngrößen (maximal 11 μm) bei den Reparaturschichten zu verwertbaren Kriechkurven. Zunächst wurde die Kriechbeständigkeit der einkristallinen Proben ($\langle 001 \rangle$ -Orientierung) mit einer Spannung von 160 MPa bei einer Temperatur von 1050 $^{\circ}\text{C}$ getestet. Die drei Proben streuten zwischen 150 und 225 Stunden bis zum Versagen. Im Vergleich versagten die Reparaturschichten bei einer Spannung von 160 MPa und 80 MPa unmittelbar. Erst die Verringerung der Spannung auf 10 MPa und 20 MPa führte zu erfolgreichen Versuchen. Ein direkter Vergleich der Kriecheigenschaften mit dem einkristallinen Substrat ist aufgrund der deutlich niedrigeren Spannungen und der unterschiedlichen Kriechmechanismen von Einkristall und Polykristall nicht möglich.

Die Reparaturschicht mit der HIP-Wärmebehandlung weist bei beiden Spannungen schlechtere Kriecheigenschaften auf. Grund dafür sind vermutlich die großen und vereinzelt auftretenden TCP-Phasen auf den Korngrenzen, die der Matrix wichtige mischkristallbildende Elemente entziehen. Bei einer Spannung von 20 MPa haben die Schichten aus dem Vakuumofen die besten Kriecheigenschaften. Nach dem Versuch sind im Querschliff dieser Proben keine TCP-Phasen mehr sichtbar. Die fein verteilten TCP-Phasen sind vermutlich zurück in die Matrix diffundiert. Dort stabilisieren die mischkristallhärtenden Elemente der TCP-Phasen die Matrix und wirken festigkeitssteigernd. Bei einer Spannung von 20 MPa stellen die Karbide auf den Korngrenzen eine Schwachstelle für die Anbindung dar. Diese führen zu einem sehr schnellen Versagen ohne Floßbildung der γ' -Struktur. Bei einer Spannung von 10 MPa wiesen die Karbide im Vergleich zu den Proben mit der HIP-Wärmebehandlung bessere Kriecheigenschaften auf. Die Karbide verringerten vermutlich das Korngrenzengleiten,

wodurch auch bei dieser Probe die TCP-Phasen von den Korngrenzen über die lange Versuchsdauer zurück in die Matrix diffundieren konnten. Sowohl die Probe aus dem Vakuumofen, als auch die Probe mit Karbiden auf den Korngrenzen mussten abgebrochen werden. Beide Proben zeigen eine γ' -Floßbildung, wobei die Probe mit Karbiden eine höhere Kriechschädigung aufweist.

In einer Kooperation mit der Cambridge Universität (UK) wurden die mechanischen Eigenschaften der Reparaturschichten bestimmt. Unter Verwendung der Indentationsdaten wurden mittels FEM-Simulationen die Spannungs-Dehnungs-Kurven ermittelt. Dazu wurden sehr dicke Schichten benötigt, um einen Einfluss des Substrates auszuschließen. In der Abbildung 4.26 wird eine der verwendeten Proben mit einer über 3 mm dicken Reparaturschicht gezeigt. Aufgrund der hohen Substrattemperatur werden die entstehenden Spannungen abgebaut und es gibt keine Einschränkungen bezüglich der Schichtdicke.



Abb. 4.26 Einkristallines Substrat mit einer dicken Reparaturschicht von mehr als 3 mm. Verwendet für Indentationsmessungen.

Mit den Indentationsdaten einer Probe im gespritzten und im lösungsgeglühten Zustand konnten die Spannungs-Dehnungs-Kurven berechnet werden. Ein uniaxialer Kompressionstest verifizierte die berechneten Ergebnisse. Der Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven konnte über die Hall-Patch-Beziehung in Zusammenhang mit der Korngröße und der Porosität gebracht werden.

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Korngrenzenbeweglichkeit wurden Glühexperimente durchgeführt. Vor dem Experiment wurden die Proben zur Verringerung der Porosität einer HIP-Wärmebehandlung unterhalb der γ' -Lösungstemperatur unterzogen. Durch ein unterdrücktes Kornwachstum konnten sich die Körner nur geringfügig vergrößern. Die eigentlichen Glühexperimente wurden oberhalb der γ' -Lösungstemperatur in einem Temperaturbereich zwischen 1292-1301 °C durchgeführt. In diesem Bereich konnte durch die Analyse von Korngrenzenverteilungen un stetiges Kornwachstum gezeigt werden. Es entstehen vereinzelte Riesenkörner durch die erhöhte Korngrenzenmobilität.

In einem weiteren Experiment wurde versucht gerichtetes Kornwachstum innerhalb der Reparaturschicht hervorzurufen. Die notwendigen Randbedingungen, um dies zu erreichen, bedarf es einen Temperaturbereich mit größter Korngrenzenmobilität (un stetiges Kornwachstum), einen Temperaturgradienten und einer Bewegung der

Reparaturschicht in eine heiße Zone. Diese wird bei CMSX-4 durch die Isotherme der γ' -Lösungstemperatur definiert, da ab dieser Temperatur un stetiges Kornwachstums beginnt. Im Übergangsbereich eines Röhrenofens konnten die angestrebten Randbedingungen durch ein gezieltes Einbringen eines isolierten Probenaufbaus erfüllt werden. Eine EBSD-Analyse zeigt ein erfolgreiches gerichtetes Kornwachstum, wodurch eine kolumnare Kornstruktur entstanden ist. Dabei ist das größte Korn von einer Korngröße im μm -Bereich auf eine Länge von $400\ \mu\text{m}$ und eine durchschnittliche Breite von mehr als $100\ \mu\text{m}$ gewachsen. Wie schon bei der Entwicklung der Kristallstruktur der Superlegierungen in Abbildung 2.2 und 2.3 gezeigt, ist die kolumnare Kristallstruktur eine Vorstufe der einkristallinen Struktur.

Für eine einkristalline Reparatur muss gerichtetes Kornwachstum im einkristallinen Substrat beginnen. Normalerweise stellen Oxide an einer Grenzfläche ein Problem für das Kornwachstum dar. Für die in dieser Arbeit aufgeführten Schichten ist die Oxidkonzentration an der Grenzfläche gering, da epitaktisch gewachsene Bereiche in der Reparaturschicht vorliegen. Eine weitere Verringerung der Oxidkonzentration würde sich positiv auf die Ausbreitung der epitaktisch gewachsenen Bereiche auswirken. Für die technische Umsetzung muss die Geschwindigkeit der γ' -Isotherme an die maximale Korngrenzengeschwindigkeit angepasst werden, da es ansonsten nur zu einer Vergrößerung des Korngefüges kommt. Berechnungen haben für Korngrößen von einigen μm eine maximale Korngrenzengeschwindigkeit von mehreren $\text{mm}\ \text{min}^{-1}$ ergeben, welche auch das Maximum der Geschwindigkeit der γ' -Isotherme darstellen. Die FEM-Simulation der Entwicklung des thermischen Feldes in einem Bridgman-Ofen hat gezeigt, dass durch diesem die Randbedingungen für eine einkristalline Reparatur erreicht werden kann. Geplante Experimente werden zeigen, ob die angestrebte zeitliche Temperaturänderung innerhalb der polykristallinen Probe auf einem einkristallinen Substrat erreicht werden kann, um eine einkristalline Reparatur zu ermöglichen.

Falls die Herstellung einer einkristallinen Reparaturschicht möglich ist, könnten durch Mikrozugkriechversuche die Kriechbeständigkeit mit dem einkristallinen Substratmaterial verglichen werden. Der Dendritenarmabstand im nm -Bereich und die Al_2O_3 -Verunreinigung der einkristallinen Reparaturschicht könnten einen positiven Einfluss auf die Kriecheigenschaften im Vergleich zu gegossenen Einkristallen aufweisen.

Die in dieser Arbeit aufgeführten Ergebnisse können für unterschiedliche Reparaturen an einer Turbinenschaufel genutzt werden. In Bereichen mit geringen strukturellen Abweichungen der originalen Bauteilabmessungen und einer geringen mechanischen Belastung hinsichtlich der Schichtdicke wäre eine polykristalline Reparatur der Turbinenschaufeln ausreichend. Im Rahmen einer Inspektion könnten die zu reparierenden Bauteile mittels VPS beschichtet werden. Im Anschluss könnte zur Verringerung der Porosität und zum Wachstum der Körner eine HIP-Wärmebehandlung durchgeführt werden. Die HIP-Wärmebehandlung führt gleichzeitig zur Wiederherstellung der kriechgeschädigten Mikrostruktur.

Soweit starke Schäden an der Turbinenschaufel vorliegen, ist für deren Reparatur der Auftrag einer dicken Schicht erforderlich, damit diese hohen Belastungen standhalten können. Solche Schäden könnten durch eine gerichtete Rekristallisation, beginnend im einkristallinen Substrat, repariert werden. Zur einkristallinen Reparatur sind weitere Arbeitsschritte notwendig. Im Gegensatz zum polykristallinen Reparaturansatz müsste das Bauteil nach der Beschichtung unterhalb der γ' -Lösungstemperatur zur Verringerung der Porosität HIP-wärmebehandelt werden. Die bei dieser Temperatur vorliegenden γ' -Ausscheidungen unterdrücken das Kornwachstum, wodurch sich Korngrößen in der Größenordnung von wenigen μm herstellen lassen. Aus der geringen Korngröße resultiert eine hohe maximale Korgrenzengeschwindigkeit für das gerichtete Kornwachstum. Für die großtechnische Anwendung müssten Ofen konstruiert werden, bei denen sich die γ' -Isothermen gezielt durch die zu reparierenden Bauteile steuern lassen. Durch eine mechanische Bearbeitung könnten die originalen Bauteilabmessungen der Turbinenschaufel rekonstruiert werden. Nach dem letzten Reparaturschritt könnte die Schaufel nach Aufbringen der Wärmedämmschicht erneut verwendet werden.

5 Ergebnisse und Diskussion Teil 2: Kaltgasspritzen

5.1 Aufprallbedingung der Pulver (Spritzfenster)

Assadi et al. [3] haben zur Abschätzung der kaltgasgespritzten Schichten anhand der Aufprallbedingungen den Schichtqualitätsparameter η_s eingeführt. Dieser beschreibt das Verhältnis aus der Partikelauftreffgeschwindigkeit (v_{imp}) und der kritischen Geschwindigkeit (v_{krit}) der Pulverpartikel:

$$\eta_s = \frac{v_{imp}}{v_{krit}} \quad (5.1)$$

Ein Spritzfenster wird in dieser Arbeit so formuliert, dass es sich zwischen den Verhältnissen $\eta_s=1$ und $\eta_s=2$ aufspannt. Nur innerhalb dieses Spritzfensters kann Material aufgetragen werden. Die mechanischen Eigenschaften sind bei $\eta_s=1$ schlecht, da bei v_{krit} nur geringe Anteile der internen Grenzflächen ausreichend angebunden sind und eine hohe Porosität vorliegt [8]. Mit einer Zunahme von η_s auf einen maximalen Wert von $\eta_s=2$, verbessern sich auch die mechanischen Eigenschaften. Experimentelle Ergebnisse haben für $\eta_s=2$ gezeigt, dass hydrodynamische (erosive) Effekte einsetzen, wodurch das Material abgetragen wird (siehe Kapitel 2.6.2). Schmidt et al. [98] haben gezeigt, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der DE und η_s besteht. Dabei entspricht $\eta_s=1$ einem DE von 50%, der in Richtung $\eta_s=2$ auf einen DE von nahezu 100% ansteigt. Mit Hilfe dieses Parameters lassen sich angepasste Aufprallbedingungen ohne den Einfluss der v_{krit} und unterschiedlicher Partikelgrößen bewerten.

Für einen Vergleich der erwarteten Schichtqualität haben Binder et al. [8] haben gezeigt, dass der Wert von η_s einer mittleren Partikelgröße für einen Vergleich der Schichtqualität herangezogen werden kann.

Zur Erstellung der Spritzfenster wurde die Simulationssoftware der Firma Kinetik Spray Solutions (Buchholz, Deutschland) verwendet [44]. In einer Datenbank müssen zunächst die Materialkennndaten eingegeben werden. Die Tabelle 5.1 listet die verwendete Dichte, den Schmelzpunkt, die spezifische Wärme und die Zugfestigkeit der verwendeten Legierungen auf [38][82]. Die zur Simulation notwendigen Pulvergrößen der Legierungen wurden Tabelle 3.3 entnommen. Des Weiteren wird der berechnete Schichtqualitätsparameter η_s für eine mittlere Pulvergröße der einzelnen Legierungen aufgeführt. Dieser ist neben den in Abbildung 5.1 dargestellten Spritzfenster ein weiteres Ergebnis der durchgeführten Simulation. Die KGS-Parameter wurden der Tabelle 3.8 entnommen.

Tab. 5.1 Für die Berechnung der Aufprallbedingungen verwendete Materialdaten bei Raumtemperatur: Dichte (ρ), Schmelzpunkt (T_S), spezifische Wärme (c_p), Zugfestigkeit (R_m) [38][82]. Für die Berechnung [44] der Schichtqualitätsparameter (η_s), durchschnittliche Partikeltemperatur (T_p) und Partikelaufrallgeschwindigkeit (v_{imp}) der unterschiedlichen Pulvergrößen (Tabelle 3.3) wurden die KGS-Parameter der Tabelle 3.8 entnommen.

Legierung	ρ [kg/m ³]	T_S [°C]	c_p [J/(kg K)]	R_m [N/mm ²]	η_s	T_p [°C]	v_{imp} [m/s]
CMSX-4	8700	1382	400	942	1,17	667	611
IN-625	8400	1290	419	800	1,29	627	656
IN-713	7800	1260	400	755	1,20	342	826
IN-738	8300	1230	400	985	1,11	345	822
Rene' 80	8160	1332	457	990	1,16	663	669

Die Ergebnisse der Berechnung der Aufprallbedingungen zeigt Abbildung 5.1 für CMSX-4 in a), IN-625 und IN-713 in b) und IN-738 und Rene'80 in c). Das Spritzfenster wird zwischen dem Verlauf der v_{krit} und der v_{ero} aufgespannt. In dem Spritzfenster sind die simulierten Aufprallbedingungen der drei Pulvergrößen D₁₀, D₅₀ und D₉₀ der Pulver (Tabelle 3.3), bestehend aus Geschwindigkeiten und durchschnittlichen Temperaturen der Partikel, eingezeichnet.

In Abbildung 5.1 a) sind die Aufprallbedingungen der drei Partikelgrößen (D₁₀, D₅₀, D₉₀) von CMSX-4 eingetragen. Diese haben einen durchschnittlichen Schichtqualitätsparameter von 1,16 (Tabelle 5.1), eine durchschnittliche Partikeltemperatur von 667 °C und eine Aufprallgeschwindigkeit von 611 m/s. Aufgrund der vergleichsweise großen Partikeldurchmesser (Masse) führt die verringerte Geschwindigkeit zu einer längeren Verweildauer im Gasstrom und somit zu einer höheren Partikeltemperatur. Es fällt auf, dass Partikel mit einem D₉₀ Durchmesser (55,5 µm), trotz der geringeren Partikelaufrallgeschwindigkeit eine geringere Temperatur aufweisen. Ab einer kritischen Partikelgröße bzw. Masse limitiert die Wärmekapazität des großen Pulverpartikels ein schnelleres Aufheizen. Die niedrigste Temperatur der größten Partikel liegt sehr nah am unteren Bereich des Spritzfensters. Dadurch lässt sich vermuten, dass einige der größeren Partikel die v_{krit} nicht erreichen und dadurch die allgemeine Schichtqualität negativ beeinflusst wird.

Die Temperatur steigt mit der Partikelgröße bei IN-625 und IN-713 in Abbildung 5.1 b) im Gegensatz zu CMSX-4. Der Vergleich der beiden Legierungen zeigt den Einfluss der Größe des Pulvers auf die resultierenden Partikeltemperaturen und Partikelgeschwindigkeiten. Aufgrund der deutlich kleineren Pulverpartikel in IN-713 liegt die durchschnittliche Partikeltemperatur mit 342 °C signifikant unterhalb der durchschnittlichen Partikeltemperatur von IN-625 mit 627°C. Die unterschiedlichen Temperaturen resultieren aus der unterschiedlich langen Aufheizdauer im Gas, welche sich aus der Partikelgeschwindigkeit ergibt. Diese liegt bei IN-625 aufgrund der höheren Masse der Partikel bei 656 m/s und bei dem feineren IN-713 Pulver bei 826 m/s. Beide Legierungen zeigen einen vergleichsweise hohen Schichtqualitätsparameter von 1,29 (IN-625) und 1,2 (IN-713), wodurch eine erhöhte DE gegenüber der weiteren Legierungen zu erwarten ist.

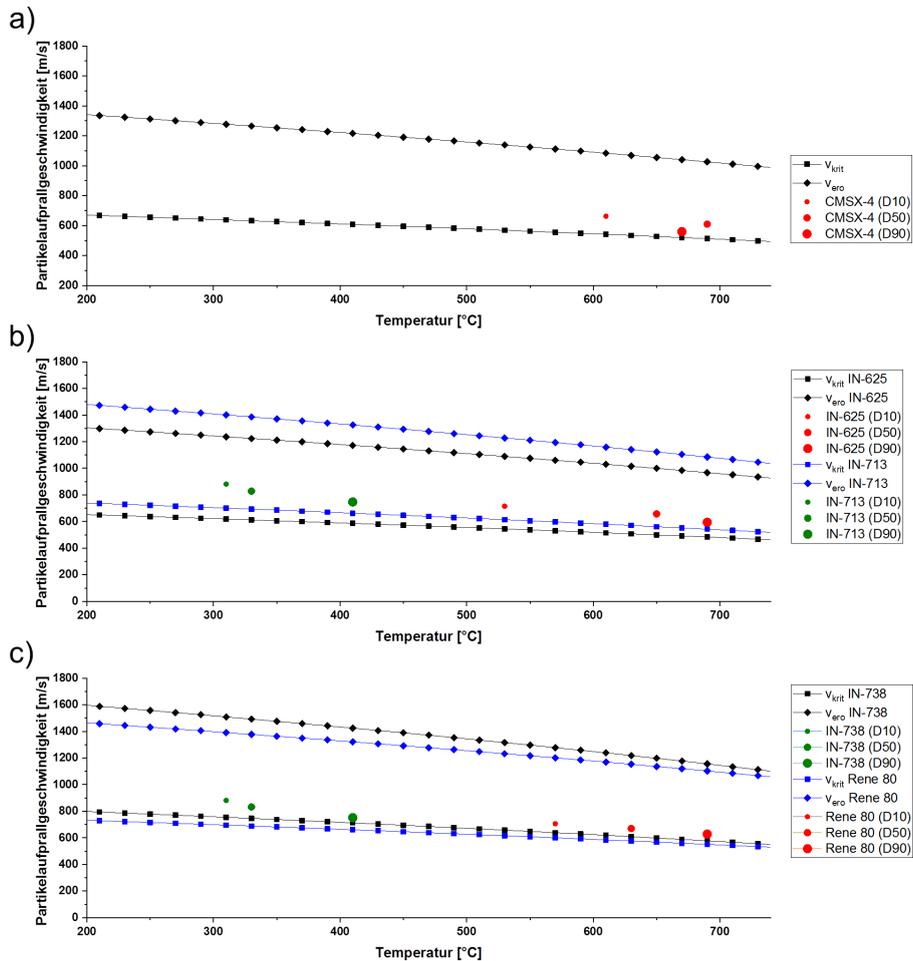


Abb. 5.1 Berechnung der Aufprallbedingungen der verwendeten Legierungen im KGS-Spritzfenster, aufgespannt durch v_{krit} und v_{ero} : a) Aufprallbedingungen von CMSX-4 (rot), b) Aufprallbedingungen von IN-625 (rot) und IN-713 (grün), c) Aufprallbedingungen von IN-738 (rot) und Rene'80 (grün). Die KGS-Parameter wurden von Tabelle 3.8 entnommen.

In Abbildung 5.1 c) sind die Aufprallbedingungen der Legierung IN-738 und Rene'80 dargestellt. Es lässt sich der gleiche Einfluss der Partikelgröße auf die Geschwindigkeit und Temperatur wie bei b) beobachten. So liegt die durchschnittlichen Partikeltemperatur von IN-738 aufgrund der kleinen Größe bei 345 °C und einer Geschwindigkeit von 822 m/s. Die größeren Rene'80 Partikel erreichen eine durchschnittliche Partikeltemperatur von 663 °C und eine Geschwindigkeit von 669 m/s. Die vergleichsweise hohen Zugfestigkeiten führen zu den niedrigeren Schichtqualitätsparametern von 1,11

bei IN-738 und 1,16 bei Rene'80. Bei beiden Legierungen liegen die Partikeldurchmesser der D90-Werte nahe der v_{krit} . Dies lässt genau wie bei CMSX-4 schlechtere DE und Partikelanbindungen vermuten.

Alle aufgeführten Legierungen weisen einen Schichtqualitätsparameter $> 1,1$ auf, was laut Schmidt et al. [98] einer DE $> 50\%$ entspricht. Somit sollten sich aus allen Legierungen Reparaturschichten aus Superlegierungen herstellen lassen.

5.2 Reparatur von einkristallinem CMSX-4

Im folgenden Kapitel wird auf den Einfluss der Oberflächenvorbereitung, insbesondere der Kaltverfestigung durch Strahlen (Kapitel 3.3) eingegangen. Die unzureichenden Schichtqualitäten mit CMSX-4 haben im weiteren Verlauf der Arbeit dazu geführt, dass sich der Fokus der Arbeit auf die vier verschiedenen polykristallinen und kommerziell erwerblichen Ni-Legierungen richtet.

5.2.1 Einfluss der Oberflächenvorbereitung

Die Abbildung 5.2 zeigt eine REM-Aufnahme eines Querschliffes der Probe SX1, die vor dem Spritzen poliert wurde (s. Kapitel 3.3). Im Übersichtsbild (Abbildung 5.2 a)) ist die gespritzte Schicht mit deutlichen Rissen zu sehen. Diese entstehen, wenn die elastisch gespeicherte Energie der Partikel die kritische Freisetzungsrate der Formänderungsarbeit der Schicht überschreiten. Die v_{krit} wurde vor allem bei den großen Partikeln des verwendeten CMSX-4 Pulvers aufgrund der hohen Zugfestigkeit nicht erreicht. Bei der nicht schweißbaren CMSX-4-Legierung mit mehr als zehn Legierungselementen und der γ/γ' -Mikrostruktur liegt die reale v_{krit} höher als die zuvor simulierte. Die durch die Anlage limitierte v_{imp} ist nicht ausreichend, um eine akzeptable Schichtqualität zu erreichen.

Im Bereich der Grenzfläche zeigen sich in einigen Bereichen sehr gut angebundene Partikel. Die Abbildung 5.2 b) zeigt eine höhere Vergrößerung des Grenzgebietes. Die einzelnen Partikel lassen sich aufgrund einiger grobkörniger Bereiche identifizieren. Im Substrat ist die γ/γ' -Mikrostruktur erkennbar. Die Materialvermischung im Bereich der Grenzfläche ist gut. Unterhalb der Grenzfläche ist ein schattiger Kristallorientierungskontrast durch die gesteigerte Versetzungsdichte und damit verbundene Verzerrung des einkristallinen Gitters erkennbar. Diese ist durch die hohe kinetische Energie der Partikel beim Auftreffen entstanden.

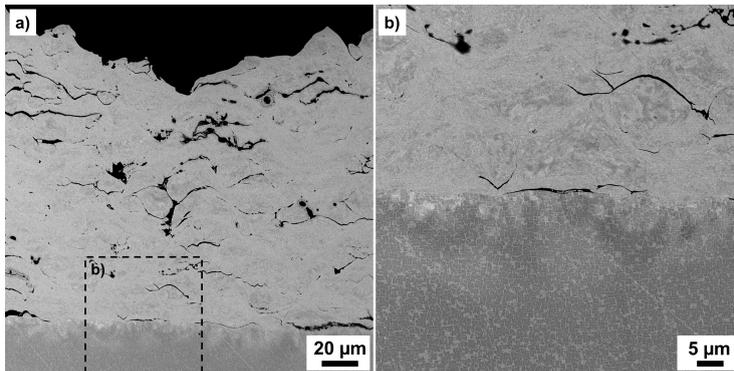


Abb. 5.2 REM-Aufnahme eines Querschliffs der Probe SX 1, welche vor dem Beschichten poliert wurde. a) Übersicht b) Grenzfläche.

Die REM-Aufnahme 5.3 zeigt den Querschliff einer vor der Beschichtung geschliffenen (Körnung: 80) Probe (s. Kapitel 3.3). Ähnlich wie bei der ersten Probe zeigt die Schicht einige Risse (Abbildung 5.3 a)). Einzelne Bereiche, besonders in der Mitte und nahe der Grenzfläche haben eine gute Anbindung an das Substrat. Die entstandenen Schleifriefen lassen sich gut auf dem Bild b) mit höherer Vergrößerung erkennen. Es hat eine gute Materialvermischung im Grenzbereich stattgefunden. Dadurch besteht eine solide Haftung zwischen Substrat und Schicht. Wie im vorherigen Bild zeigt sich schattiger Kristallorientierungscontrast unterhalb der Grenzschicht, der während der Beschichtung im Einkristall entstanden ist. Im Bereich der Grenzfläche lässt sich durch die nicht mehr kubisch vorliegenden γ' -Ausscheidungen eine starke plastische Verformung vermuten (Abbildung 5.3 b). Diese sind vermutlich durch die mit der höheren Rauigkeit verursachten Spannungsspitzen beim Auftreffen der einzelnen Partikel zu erklären.

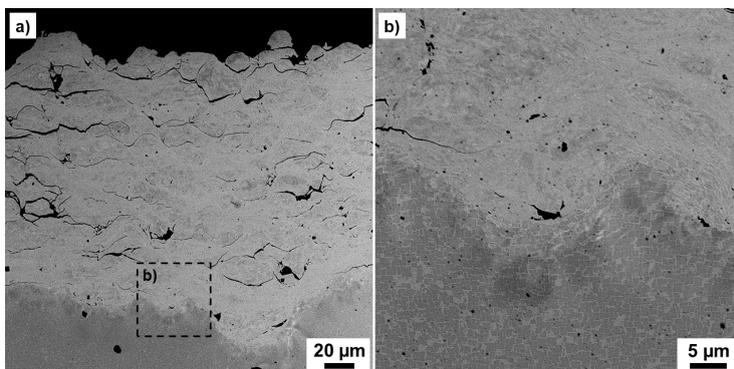


Abb. 5.3 REM-Aufnahme eines Querschliffs der Probe SX 2, welche vor dem Beschichten geschliffen (Körnung: 80) wurde: a) Übersicht, b) Grenzfläche.

Das Substrat (SX3) der REM-Aufnahme in Abbildung 5.4 ist vor dem Beschichten geätzt worden (s. Kapitel 3.3). Dadurch ist eine Steigerung der Rauigkeit möglich, ohne Versetzungen in das Substrat einzubringen. Obwohl die Schicht von einer Vielzahl von Rissen (Abbildung 5.4 a)) durchsetzt ist, zeigen sich nahe der Grenzfläche Bereiche einer guten Anbindung an das Substrat. Trotz der gleichen Legierung von Schicht und Substrat zeigt sich ein deutlicher Unterschied im Kristallorientierungscontrast in Abbildung 5.4 b). Dieser kommt vermutlich durch den hohen Umformgrad und der damit erhöhten Versetzungsdichte zustande. Diese Defekte verzerren das Kristallgitter, wodurch wahrscheinlich der Kontrastunterschied im Substrat hervorgerufen wird.

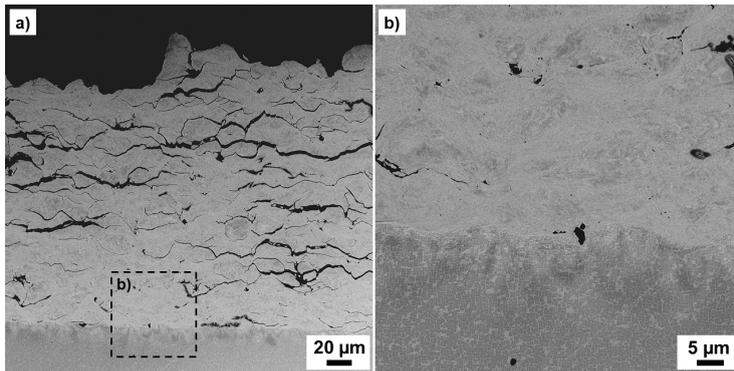


Abb. 5.4 REM-Aufnahme eines Querschliffs der Probe SX 3, welche vor dem Beschichten geätzt wurde: a) Übersicht, b) Grenzfläche.

Die Probe SX4 wurde vor dem Beschichten gestrahlt (s. Kapitel 3.3) und wird in Abbildung 5.5 gezeigt. Genau wie bei den Proben SX1-SX3 zeigen sich deutliche Risse in der Schicht. Im Gegensatz zu den anderen Proben ist die Anbindung zwischen Substrat und Schicht deutlich schlechter. Es zeigen sich große Spalte zwischen Schicht und Substrat. Zu einer Materialvermischung ist es nur sehr partiell gekommen. Im Gegensatz zu allen vorherigen Proben ist die Schattenstruktur unterhalb der Grenzfläche deutlich größer. Die zusätzlich eingebrachte Energie und damit verbundene Verformung beim Strahlen hat vermutlich zu einer gesteigerten Versetzungsdichte im Einkristall geführt, welche voraussichtlich die Anbindung an der Grenzfläche verschlechtert.

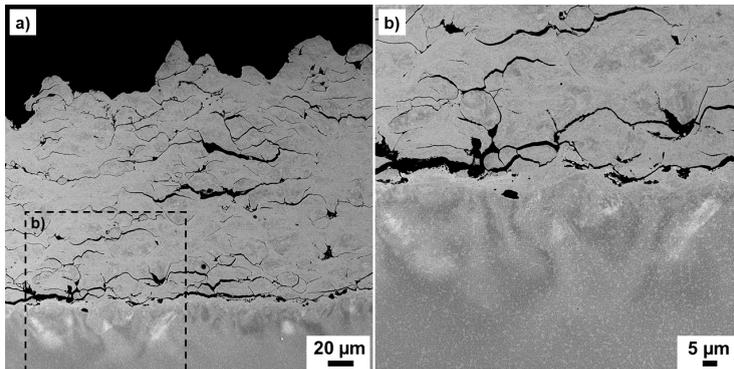


Abb. 5.5 REM-Aufnahme eines Querschliffs der Probe SX 4, welche vor dem Beschichten gestrahlt wurde: a) Übersicht, b) Grenzfläche.

5.2.2 Kaltverfestigung durch Strahlen im oberflächennahen Randbereich

Der Zusammenhang zwischen der schlechten Anbindung der Probe SX4 und dem vorherigen Strahlprozess wurde mittels EBSD und Härtemessungen näher untersucht.

Eine EBSD-Aufnahme von der Grenzfläche (Abbildung 5.6) verdeutlicht durch den Orientierungscontrast die Größe der darunter liegenden Defektzone, die bis zu einer Tiefe von ca. 80 µm im Substrat zu erkennen ist. Dieser Bereich erhöhter Versetzungsdichte ist durch den Strahlprozess und den zusätzlichen Beschichtungsprozess hervorgerufen worden. Die Schicht zeigt die Orientierung einzelner Körner, welche in einer schwarzen Matrix liegen. In diesem Bereich kann aufgrund der hohen Versetzungsdichte und Körner im Nanometerbereich die Kristallorientierung mit der EBSD-Methode nicht bestimmt werden. Erst im TEM lassen sich die nanokristallinen Bereiche [111] erkennen. Die kleinen Bereiche, bei der die Orientierung bestimmt werden konnte, liegen vermutlich in der Mitte der Pulverpartikel [76].

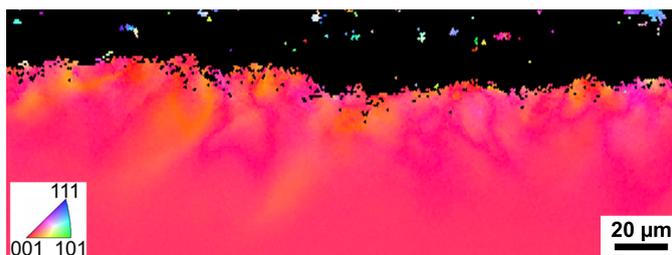


Abb. 5.6 EBSD-Aufnahme der Probe SX 4 mit großer Defektzone im Einkristall. Die IPF definiert die farblich markierten Kristallorientierungen.

Von den gestrahlten einkristallinen Substraten wurden vor der Beschichtung Querschliffe zur Untersuchung der Härte nahe der Oberfläche angefertigt. Die Abbildung 5.7 zeigt die Ergebnisse der Härtemessung (a) und die Position der Härteeindrücke (b) in einer Lichtmikroskop-Aufnahme. Dabei wurde die Härte zunächst im ersten Messbereich A im ungestörten Substrat gemessen. Die Härte der Oberfläche des Querschliffes wurde mit sechs Eindrücken und einer Kraft von 50 mN ermittelt. Die Messung der Position B (sechs Eindrücke) wurde ca. 50 μm von der gestrahlten Oberfläche des Querschliffes durchgeführt (Abbildung 5.7 b)). Sechs weitere Eindrücke wurden in einem Abstand von ca. 25 μm angefertigt. Die beiden kleineren Eindrücke wurden durch eine Kalibrierungsmessung des Indenters hervorgerufen. Sowohl die Härte, als auch die Standardabweichung nimmt in Richtung der Oberfläche zu. Der Härteanstieg ist mit den in Abbildung 5.6 dargestellten Bereichen erhöhter Versetzungsdichte zu erklären. Das kaltverfestigte Material zeigt einen deutlich höheren Widerstand gegen den Eindringkörper [37]. In einem Abstand von 25 μm zur Oberfläche liegt die gemessene Härte um 22 % über dem defektfreien einkristallinen Substrat. Auch die Steigerung der Standardabweichung ist durch die Abbildung 5.6 nachzuvollziehen.

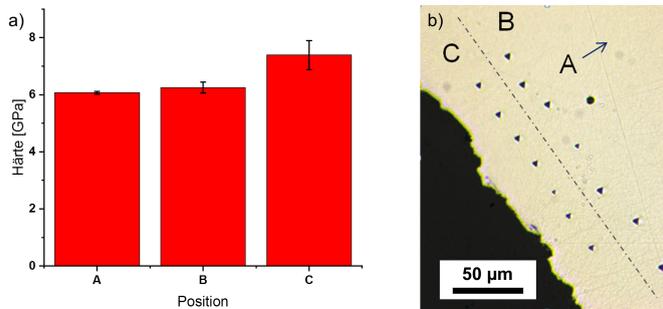


Abb. 5.7 Ergebnisse der Härtemessungen an unterschiedlichen Messpositionen in der Randschicht des gestrahlten einkristallinen Substrates: a) Härteergebnisse der Eindrücke A - C, b) Positionen der Härteeindrücke B und C im sandgestrahlten Substrat. A wurde im ungestörten einkristallinen Substrat gemessen. Die deutlich kleineren Eindrücke stammen aus Kalibrierungsmessungen.

Zur Erläuterung des Zusammenhangs der schlechteren Anbindung bei einem Härteanstieg der Oberfläche, werden im folgenden die Ergebnisse von King et al. [53] zur Veranschaulichung herangezogen. Bei der Studie wurde eine neu entwickelte FEM-Simulation mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Die Simulationen hatten eine hohe Übereinstimmung mit den Experimenten. Bei diesen wurde das Auftreffen eines Cu-Partikels auf zwei unterschiedlich harte und polierte Aluminiumlegierungen (Al1100/Al7075) betrachtet. Die Temperaturverteilung zum Zeitpunkt der maximalen Verformung ist, als Ergebnis der Simulation, in Abbildung 5.8 gezeigt. Der Partikel konnte aufgrund der niedrigeren Festigkeitseigenschaften (Al1100) in a) tiefer in das Substrat eindringen, wodurch die Anbindung durch eine gute Materialvermischung und mechanische Verklammerung geprägt ist. Im Vergleich zeigt Abbildung 5.8 b)

die Morphologie bei dem harten Substrat Al7075. Das Substrat hat sich deutlich geringfügiger verformt, hingegen zeigt der Partikel eine höhere Verformung mit einem ausgeprägten Grenzflächenstrahl. Grund dafür ist der höhere Widerstand des Substrates und die damit gesteigerte Verformung des Partikels, die zu höheren Temperaturen führt und die ASI begünstigt.

Bei der Verwendung gleicher Legierungen entsteht die Bindung zwischen Partikel und Substrat aus einem mechanischen Verklammerungs-Anteil und einem ASI-Anteil. Das Strahlen erhöht die Festigkeit der Oberfläche durch Kaltverfestigung, wodurch der mechanische Verklammerungsanteil verringert wird. Die Steigerung der Oberflächenfestigkeit hat bei geringfügigen überschreiten der v_{krit} nur einen geringen Einfluss auf die ASI. Das Strahlen verringert die Anbindung zwischen Partikel und Substrat.

Beim weiteren Schichtaufbau erzeugen die bereits angehafteten Partikel eine neue Oberfläche, die aufgrund ihrer hohen Verformung deutlich höhere Härten aufweist. Der Einfluss der Oberflächenvorbereitung beschränkt sich nur auf die Grenzfläche und hat keinen weiteren Einfluss auf den generellen Schichtaufbau [99]. Diese Erkenntnisse lassen sich auf das Strahlen der Substrate anwenden. Wird die v_{krit} der Pulverpartikel nur sehr knapp überschritten ($\eta \approx 1$) ist das Strahlen der Substrate aufgrund der Verringerung des mechanischen Verklammerungsanteils im Bereich der Grenzfläche keine geeignete Probenvorbereitungsmethode.

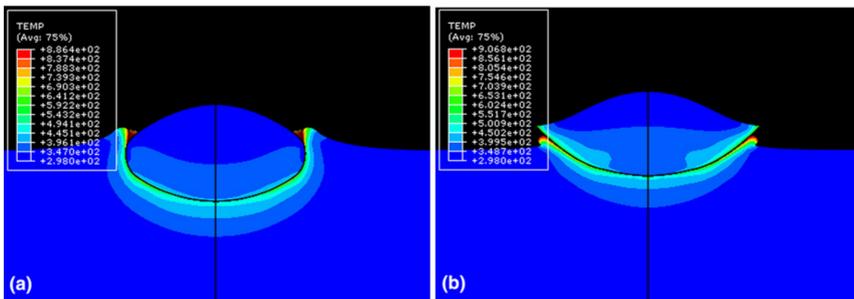


Abb. 5.8 Morphologie und Temperaturverteilung nach dem Auftreffen eines verformten Cu-Partikel auf Substraten unterschiedlich harter Aluminiumlegierungen: a) Al1100 (weicher) b) Al7075 (härter). Entnommen aus [53].

5.3 Polykristalline Reparatur von IN-738

Im folgenden Kapitel werden der Einfluss der Substrattemperatur auf den Sauerstoffgehalt, die Porosität, die Beschichtungseffizienz, die durchschnittliche Eigenspannung, der Einfluss der Oberflächenvorbereitung auf die Adhäsion und die Ergebnisse der simulierten Spannungs-Dehnungs-Kurven der Reparaturschicht aufgeführt.

5.3.1 Einfluss der Substrattemperatur

Zur Verringerung der Eigenspannungen wurden IN-738-Substrate bei unterschiedlichen Substrattemperaturen mit IN-738-Pulver beschichtet. Die Abbildung 5.9 zeigt die entstandenen Reparaturschichten. Die Probe KGS A1 zeigt eine schlechte Anbindung zwischen Substrat und Schicht, da Bereiche der Schicht delaminiert sind. Die Proben A2 und A3 haben eine ähnliche Farbgebung mit intakter Schicht. Die Proben A4 bis A6 zeigen eine deutliche Färbung der Reparaturschicht. Diese Färbung lässt eine Oxidbildung während des Spritzprozesses vermuten. Zudem sinkt die gemessene Schichtdicke der Proben (Tabelle 3.9).

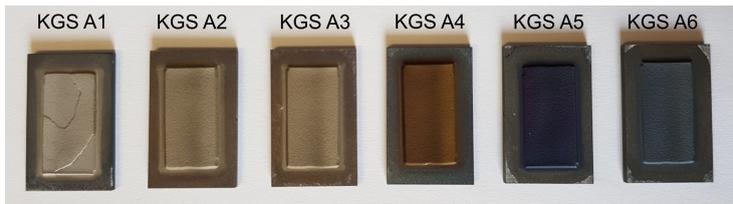


Abb. 5.9 Fotografie der Proben KGS A1-A6 mit unterschiedlicher Substrattemperatur (451 - 851 °C) und resultierender Oxidfärbung. Aufsteigende Temperatur von links nach rechts siehe Tabelle 3.9.

Die Abbildung 5.10 zeigt REM-Aufnahmen von Querschliffen der Proben A2 mit einer durchschnittlichen Substrattemperatur von 502 °C (a/b), A4 mit einer durchschnittlichen Substrattemperatur von 652 °C (c/d) und A6 mit einer durchschnittlichen Substrattemperatur von 851 °C (e/f). In Probe A4 (c/d) sind im Vergleich zu Probe A2 (a/b) leichte Oxidsäume in der Schicht entstanden. Besonders mit einer hohen Vergrößerung lassen sich in Probe A4 d) einzelne Partikel erkennen, welche im heißen Zustand Sauerstoff ausgesetzt waren. Diese leichte Oxidbildung kann die Anbindung zwischen Schicht und Substrat verringern und der Gehalt an Oxideinschlüssen steigt. Besonders ausgeprägt ist die Bildung von Oxidsäumen in e) und f) von Probe A6 zu erkennen. Der hohe Oxidgehalt auf den Grenzflächen führt vermutlich zu einer geringeren Adhäsion und somit schlechteren mechanischen Eigenschaften der gesamten Reparaturschicht.

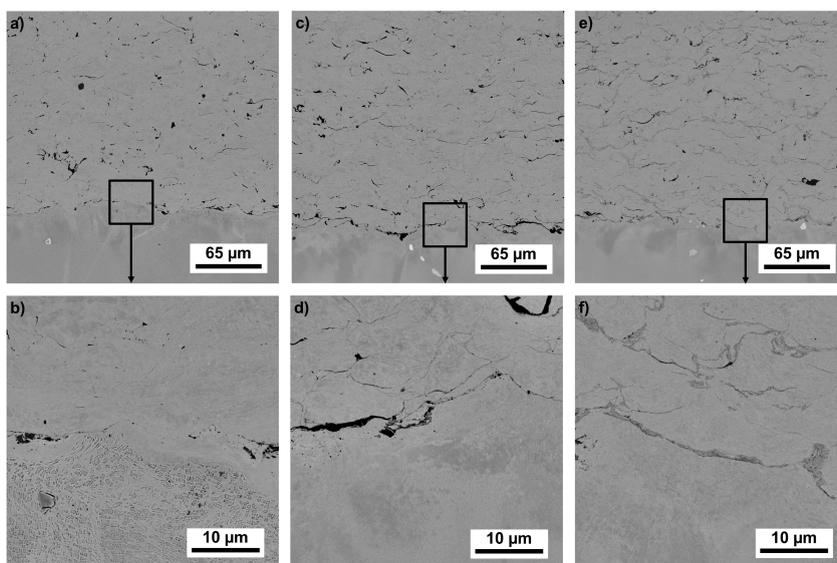


Abb. 5.10 REM-Aufnahmen von Querschliffen der Probe A2 mit einer Substrattemperatur von 502°C in a) und b), Probe A4 mit einer Substrattemperatur von 652°C in c) und d) und Probe A6 mit einer Substrattemperatur von 851°C in d) und f).

Die Abbildung 5.11 zeigt den Sauerstoffgehalt (schwarz) und die Porosität (rot) über der durchschnittlichen Temperatur der Proben A1-A6. Die Porosität sinkt mit steigender Temperatur weiter, wobei diese bei Probe A6 mit einer durchschnittlichen Temperatur von 851°C leicht ansteigt. Der Grund hierfür ist die starke Oxidbildung bei dieser Temperatur, welche die Ergebnisse der Porenmessung mittels Bildanalyse zu höheren Werten beeinflusst. Der Sauerstoffgehalt steigt wie vermutet mit steigender durchschnittlicher Temperatur an. Dabei ist anzumerken, dass sich der Sauerstoffgehalt auch bei ungeheiztem Substrat (A1), im Vergleich zum Pulver mit einem Sauerstoffgehalt von $0,065$ gew.%, verdreifacht. Mit dem Ziel, die resultierenden Spannungen der Schicht während des Spritzprozesses abzubauen, die Porosität in der Schicht zu verringern und gleichzeitig den Sauerstoffgehalt so gering wie möglich zu halten, wurde die angestrebte Temperatur von 550°C der Probe A3 als ideale Substrattemperatur für die weiteren Versuche ausgewählt.

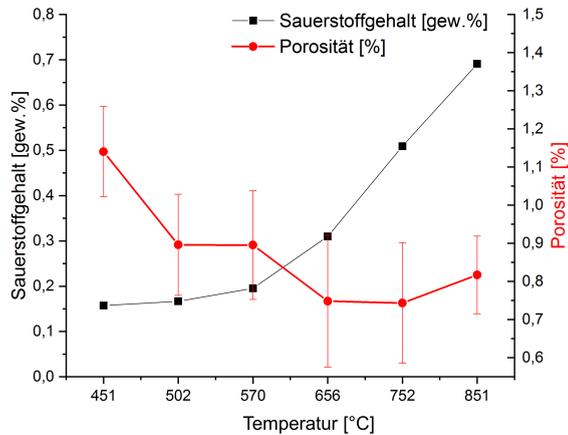


Abb. 5.11 Sauerstoffgehalt und Porosität über der durchschnittlichen Substrattemperatur der Proben A1 - A6.

Während weiterer Versuche hat sich herausgestellt, dass der Rührer des Pulverförderers nicht korrekt eingestellt war. Dies könnte ein Grund für die schlechte Anbindung der Schicht von Probe KGS A1 sein. Dieses Ergebnis konnte nicht reproduziert werden und eine Delamination der Proben ohne beheiztes Substrat konnte nicht erneut beobachtet werden. Die Veränderung am Pulverförderer ist auch der Grund dafür, dass die Anzahl der Beschichtungszyklen von 15 auf 8 für die Herstellung der weiteren Proben verringert wurde.

Die Abbildung 5.12 zeigt die Sauerstoffgehalte der unbeheizten, bei einer angestrebten Substrattemperatur von 550 °C hergestellten Proben im Vergleich zu den Sauerstoffgehalten der Pulver der drei weiteren verwendeten Legierungen IN-625, IN-713 und Rene'80. Die Pulvergröße hat einen Einfluss auf den Sauerstoffgehalt der Pulver, da kleine Pulvergrößen eine größere Oberfläche aufweisen an denen mehr Sauerstoff adsorbieren kann. Dieser ist bei den sehr fein vorliegenden Legierungen IN-713 und IN-738 am höchsten. Bei den unbeheizt hergestellten Proben liegt der Sauerstoffgehalt bei ca. 0,1 %. Die Sauerstoffgehalte der beheizten Proben unterscheiden sich hingegen deutlich. Aufgrund der ähnlichen Oxidationseigenschaften der Superlegierungen wird vermutet, dass die Größe des Pulvers den größten Einfluss auf den Oxidgehalt der Schicht hat.

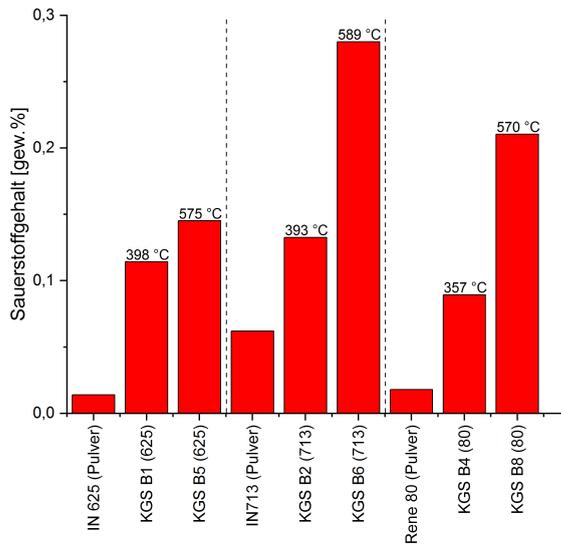


Abb. 5.12 Sauerstoffgehalt in gew.% der Pulver IN-625, IN-713 und Rene'80, sowie der unbeheizten Proben KGS B1-B4 und der beheizten Proben B5-B8 mit Angabe der Substrattemperatur.

Die Abbildung 5.13 zeigt die Porosität der unterschiedlichen Proben KGS B1-B8 mit Angabe der durchschnittlichen Substrattemperatur. Ein Einfluss der Pulvergröße auf die Porosität lässt sich vor allem bei den Proben mit unbeheiztem Substrat erkennen. Diese liegt bei 2-3% für die Legierungen IN-625 und Rene'80 und bei 1-2% für die Legierungen IN-713 und IN-738 mit einer kleineren Pulverfraktion. Eine Erhöhung der Substrattemperatur führt bei allen Legierungen zu einer Verringerung der Porosität. Die Porosität beträgt bei allen Legierungen mit einer angestrebten Temperatur von 550 °C mit Ausnahme von Rene'80 bei unter 1%. Die Verringerung der Porosität liegt an einer besseren Verformbarkeit bei erhöhten Temperaturen, dadurch können sich die auftreffenden Partikel besser an die Oberflächenstruktur anpassen [30]. Die hohe Porosität der Rene'80-Legierung, besonders mit unbeheiztem Substrat, ist ein Indikator für das Unterschreiten der v_{krit} . Es entsteht eine Schicht mit unzureichender Qualität.

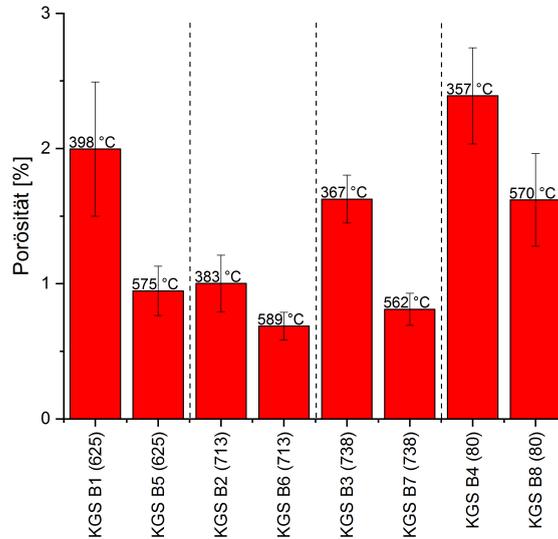


Abb. 5.13 Porositäten der unbeheizten Proben KGS B1-B4 im Vergleich zu den beheizten Proben KGS B5-B8 mit Angabe der durchschnittlichen Substrattemperaturen der vier Legierungen IN-625, IN-713, IN-738 und Rene'80.

5.3.2 Depositionseffizienzen unterschiedlicher Ni-Superlegierungen

Zur Messung der Effizienz des Schichtauftrags kann der Depositionseffizienz (DE in %) ermittelt werden [8]. Dazu wird der Quotient (Gleichung 5.2) der aufgetragenen Schichtmasse (m_a) und der geförderten Pulvermasse (m_s), die während des Beschichtungsvorgangs tatsächlich auf das Substrat trifft, gebildet.

$$DE = \frac{m_a}{m_s} \cdot 100 \% \quad (5.2)$$

Aus der Massendifferenz des Substrates vor und nach dem Beschichten wird die aufgetragene Schichtmasse (m_a) bestimmt. Um nun die gesamte geförderte Pulvermasse (m_s) ermitteln zu können, muss die Förderrate des Pulverförderers berechnet werden. Diese setzt sich aus der Umdrehung der Förderscheibe pro Minute, dem Fördervolumen pro Minute und der Klopfdichte der einzelnen Pulver zusammen. Nun muss noch die zurückgelegte Strecke (s) aus der Probengeometrie und der Meanderschrittweite berechnet werden. Der Quotient aus der zurückgelegten Strecke und der Verfahrensgeschwindigkeit (v_{rob}) bildet die Verweilzeit des Spritzstrahls auf dem Substrat. Durch Multiplikation mit der Pulverförderrate (PF) ergibt sich die insgesamt geförderte Pulvermasse (m_s) in Gleichung 5.3:

$$m_s = \frac{s}{v_{rob}} \cdot PF \quad (5.3)$$

In der Abbildung 5.14 sind die Ergebnisse der experimentell ermittelten DE aus den berechneten Förderraten für die Proben KGS B1-B8 und KGS D1-D12 aufgeführt. Beim Vergleich der unterschiedlichen Substrattemperaturen und Substratgeometrien der verschiedenen Legierungen untereinander fällt auf, dass die unbeheizten Proben (B1-B4) im beheizbaren Probenhalter die höchste DE aufweisen. Die beheizten Proben (B5-B8) haben hingegen immer die geringste DE. Dies liegt vermutlich an einer leichten Oxidbildung der Superlegierungen bei erhöhten Temperaturen, wodurch vor allem Partikel mit einer geringen Größe und Masse an der Oberfläche abprallen bzw. keine Durchmischung erreicht wird. Die für Eigenspannungsmessungen genutzten Proben KGS D1-D12, von denen die Durchschnittswerte der drei unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen berechnet wurde, haben eine DE zwischen den Proben B1-B4 und B5-B8, die im beheizbaren Probenhalter hergestellt wurden. Deren Substrate erreichen während des Spritzprozesses aufgrund der fehlenden Isolierung eine niedrigere Temperatur im Vergleich zu den unbeheizten Proben aus dem beheizbaren Probenhalter B1-B4. Die an der Grenzfläche entstehende Temperatur der einzelnen Partikel ist niedriger, wodurch mehr Partikel vom Substrat abprallen [113].

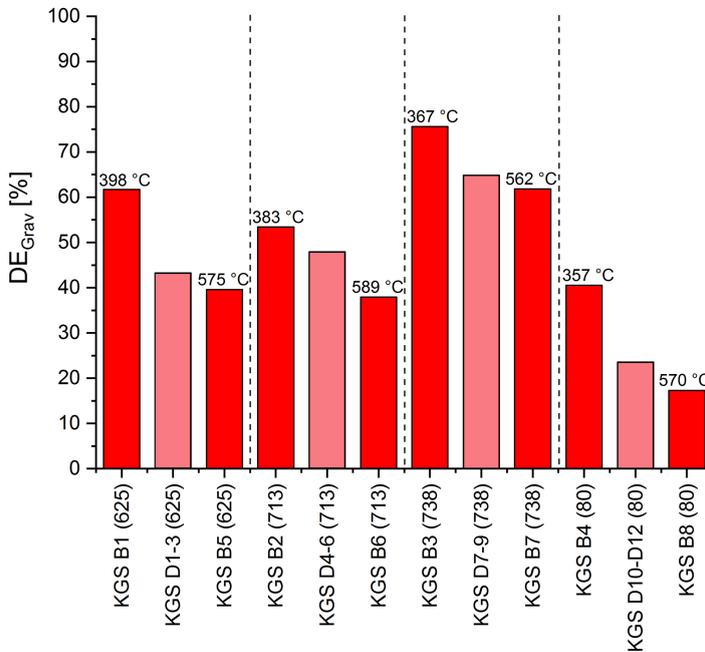


Abb. 5.14 Experimentell ermittelte DE der unbeheizten Proben KGS B1-B4 und der beheizten Proben KGS B5-B8. Die unbeheizten Proben der Eigenspannungsmessung KGS D1-D12 für die Legierungen IN-625, IN-713, IN-738 und Rene'80 sind farblich abgehoben. Bei diesen wurde der durchschnittliche DE der drei unterschiedlichen Oberflächenvorbehandlungen berechnet.

Das IN-738 Pulver weist im Vergleich zu den anderen Legierungen die höchsten DE auf. Dies entspricht nicht der Tendenz für die berechneten η_s in Tabelle 5.1. Grund dafür könnte der hohe Literaturwert (Tabelle 5.1) von R_m sein, welcher aufgrund der schnellen Abkühlung bei der Pulverherstellung deutlich niedriger liegen könnte. Die DE der Legierungen IN-625 und IN-713 liegen mit Durchschnittswerten um 50 % unterhalb der DE, welche bei berechneten η_s Werte größer 1,2 zu erwarten sind. Daraus resultiert nach der Definition von Schmidt [99], dass die v_{krit} der Superlegierungspulver nur knapp erreicht wurde. Die v_{krit} von Rene'80 bei den Proben B4, B8 und D10-D12 wird aufgrund der niedrigen DE nicht erreicht. Dies erklärt auch die hohe Porosität der Proben B4 und B8 (Abbildung 5.13).

5.3.3 Ergebnisse der Eigenspannungsuntersuchungen

Die Abbildung 5.15 a) zeigt die mittels Bohrlochmethode ermittelten Eigenspannungen in Abhängigkeit der Bohrtiefe der IN-738 Proben KGS A1-A3, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellt wurden. Aufgrund der negativen Eigenspannungen der Schichten liegen Druckeigenspannungen vor [64]. Die Verläufe der x- und y-Richtung unterscheiden sich durch die quadratische Probengeometrie erheblich, besonders bei der unbeheizten Probe A1. Alle Messungen liegen innerhalb der Beschichtung. Die undefinierte Oberflächenqualität, die durch den Stahlprozess entsteht, könnte den abweichenden Eigenspannungsverlauf der Probe A2 im Gegensatz zu den anderen beiden Proben A1 und A3 erklären. Die Abbildung 5.15 b) zeigt die durchschnittliche Eigenspannung der gesamten Bohrlochtiefe der Proben A1-A3, welche wie erwartet mit steigender Temperatur abnimmt. Grund dafür sind thermisch aktivierte Erholungsvorgänge, bei denen Schraubenversetzungen durch Quergleiten und Stufenversetzungen durch Klettern auf andere Gleitebenen wechseln und sich dadurch auslösen bzw. energetisch günstigere Positionen annehmen. Als Resultat sinkt die Versetzungsdichte innerhalb der Reparaturschicht, die elastisch gespeicherte Energie wird verringert und Spannungen können während des Spritzprozesses abgebaut werden [37]. Wie in Kapitel 2.6.2 beschrieben kann durch diese Verringerung der Spannungen eine Erhöhung der maximal erlaubten Schichtdicke angenommen werden.

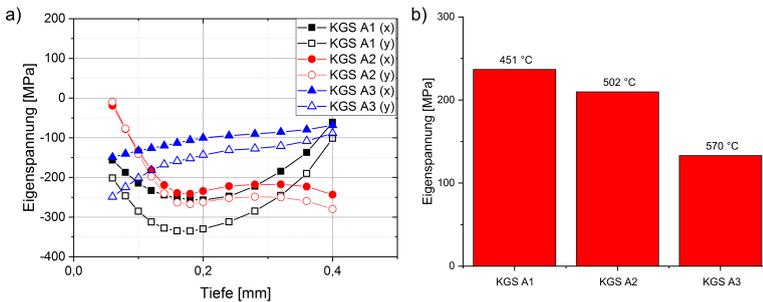


Abb. 5.15 Ergebnisse der Bohrlochmessung der IN-738 Proben KGS A1 (451 °C), A2 (502 °C) und A3 (570 °C): a) Darstellung der Eigenspannung über der Tiefe der Bohrlochmessung, b) durchschnittliche Eigenspannungswerte.

Neben der Beeinflussung der Eigenspannung durch die Substrattemperatur soll im folgenden Abschnitt der Einfluss der Oberflächenvorbehandlung untersucht werden. Dazu zeigt Abbildung 5.16 die Ergebnisse der Bohrlochmessung der Probe D7 in x-Richtung (schwarz) und y-Richtung (rot). Die beiden Verläufe sind gleich, was durch eine gleichmäßige Schichtdicke und eine äquibiaxiale Eigenspannung der Reparaturschichten verursacht wird. Auch bei dieser Messung liegen die Werte im Druckbereich. An der Oberfläche liegt eine Hauptspannung von -100 MPa vor, welche bis zur Grenzfläche auf einen minimalen Wert von ca. -250 MPa fällt. Im Substrat steigt die Spannung und erreicht ab einer Tiefe von 0,8 mm konstante Werte von ca. 100 MPa.

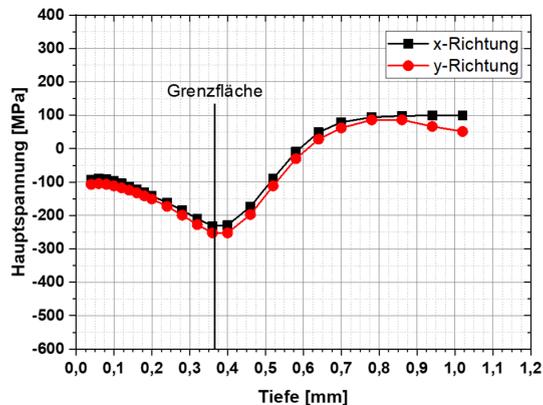


Abb. 5.16 Eigenspannungsverlauf der Bohrlochmessung der IN-738 Probe D7 (Strahlen) in x- und y-Richtung mit gekennzeichnete Grenzfläche.

In Abbildung 5.17 ist der Verlauf der Eigenspannungsmessungen der Probe D8 gezeigt. Bei dieser ist die Eigenspannung nahe der Oberfläche mit ca. -220 MPa deutlich niedriger und steigt dann an. Ähnlich wie bei Probe D7 wird ein konstanter Wert erreicht. Dieser liegt bei ca. 80 MPa und beginnt ab einer Tiefe von 0,6 mm. Die lokale Eigenspannung ist im Vergleich zu Abbildung 5.16 in der Grenzfläche deutlich

niedriger. Auch Ghelichi et al. [35] konnten beobachten, dass das Strahlen der Proben zu einem Minimum der Eigenspannung an der Grenzfläche führt. Die durch den Strahlprozess hervorgerufenen zusätzlichen Versetzungen und Druckeigenspannungen in der Oberfläche sind für das Minimum verantwortlich.

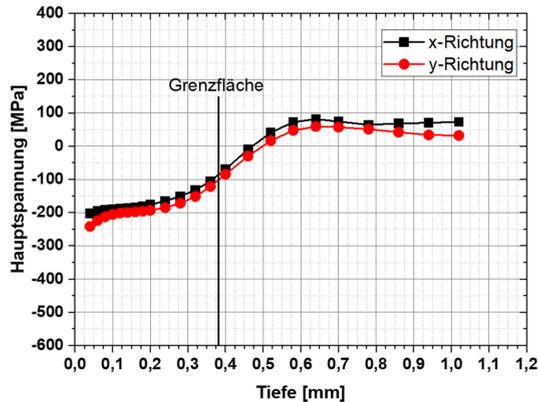


Abb. 5.17 Eigenspannungsverlauf der Bohrlochmessung der IN-738 Probe D8 (Polieren) in x- und y-Richtung mit gekennzeichnete Grenzfläche.

Die Abbildung 5.18 zeigt den Verlauf von Probe D9, welche vor dem Beschichten laserstrukturiert wurde. Ähnlich wie bei Probe D8 besteht im Bereich der Grenzfläche kein Minimum vor. Die Eigenspannung steigt von ca. -200 kontinuierlich in Richtung der Grenzfläche an. Die Eigenspannung im Bereich der Grenzfläche ist bei der laserstrukturierten Probe niedriger im Vergleich zu den Proben mit einer anderen Vorbereitungstechnik. Der Grund ist vermutlich die kraterförmige Oberflächenstruktur, die zu einer niedrigeren Eigenspannungen führt. Zur weiteren Untersuchung dieses Effektes sind FE-Berechnungen nötig. Die genaue Lokalisierung der Grenzfläche ist schwierig. Aufgrund der hohen Steigung der Eigenspannung im Bereich der Grenzfläche hat eine Ungenauigkeit der Lokalisierung einen großen Einfluss auf den entsprechenden Eigenspannungswert.

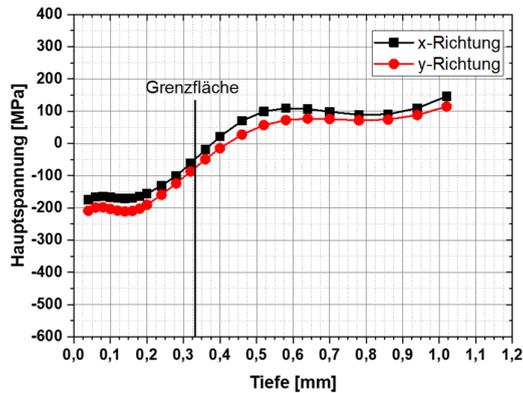


Abb. 5.18 Eigenspannungsverlauf der Bohrlochmessung der IN-738 Probe D9 (Laserstrukturieren) in x- und y-Richtung mit gekennzeichneter Grenzfläche.

Die Eigenspannungsverläufe der weiteren Proben ähneln denen der IN-738 Proben. Die Abbildung 5.19 zeigt alle lokalen Eigenspannungen im Bereich der Grenzfläche der Proben D1-D12. Die gestrahlten Proben D4, D7, D10 weisen bei jeder Legierung den höchsten Betrag der Eigenspannung auf. Dies verdeutlicht den Einfluss des Strahlprozesses, welcher zusätzliche Druckeigenspannungen unterhalb der aufgerauten Oberfläche hervorruft [30]. Bei den polierten Proben (D2, D5 und D11) fällt auf, dass dort immer eine Spannung von ca. 140 MPa vorliegt. Die lokalen Eigenspannungen an der Grenzfläche sind bei den laserstrukturierten Proben immer am niedrigsten und haben bei D3, D6 und D9 einen Wert von ca. 100 MPa.

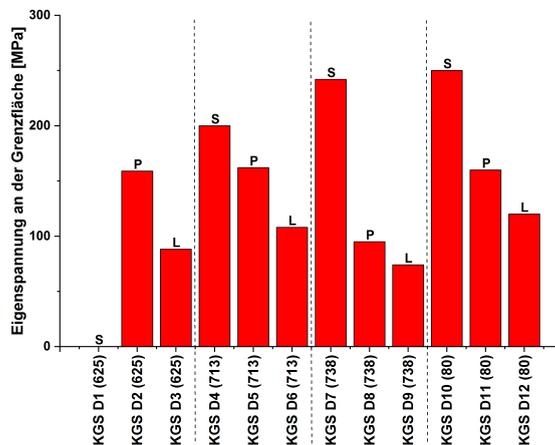


Abb. 5.19 Betrag der Eigenspannungen der Proben D1-D12 im Bereich der Grenzfläche.

Die Messung der Probe D1 konnte nicht durchgeführt werden, da diese wie in Abbildung 5.20 dargestellt, vom Substrat delaminiert ist. Diese Art der Delamination ist typisch für Druckeigenstressungen [1]. Es wird vermutet, dass die Schicht aufgrund einer schlechten Haftung zwischen Substrat und Schicht delaminiert ist. Diese wird, wie zuvor beschrieben, durch den Strahlprozess hervorgerufen.



Abb. 5.20 Delamination der Schicht von Probe D1, wodurch keine weiteren sinnvolle Untersuchungen möglich waren.

Die Abbildung 5.21 zeigt alle Ergebnisse der beiden Eigenspannungsmessmethoden und ermöglicht einen direkten Vergleich. Auf der y-Achse ist der Betrag der durchschnittlichen Eigenspannung der Ergebnisse der Bohrlochmethode bis zum Interface aufgetragen. Die Beträge der Ergebnisse der Krümmungsmessung für die Proben D2-D12 sind auf der x-Achse notiert. Gleichen sich die Ergebnisse der beiden Messmethoden, liegt der Punkt auf der Winkelhalbierenden (gestrichelte Linie). Dadurch ist ein direkter Vergleich möglich. Die Abbildung zeigt für sieben der elf Punkte eine Übereinstimmung der Messung der Eigenspannung im Rahmen des Messfehlers. Die Höhe der Eigenspannung setzt sich aus den mechanischen Kennwerten der Legierung, den Spritzparametern und der Dicke der Schicht zusammen [108]. Bei vier der Punkte sind keine vergleichbaren Eigenspannungswerte entstanden, da sich die Ergebnisse um mehr als 50 MPa unterscheiden. Zum einen sind die Eigenspannungswerte der Krümmungsmessung der Rene'80-Proben (grün) deutlich niedriger als die der Bohrloch Werte. Zum anderen zeigt die Probe D6 sehr hohe Eigenspannung für die Krümmungsmessung von ca. 450 MPa.

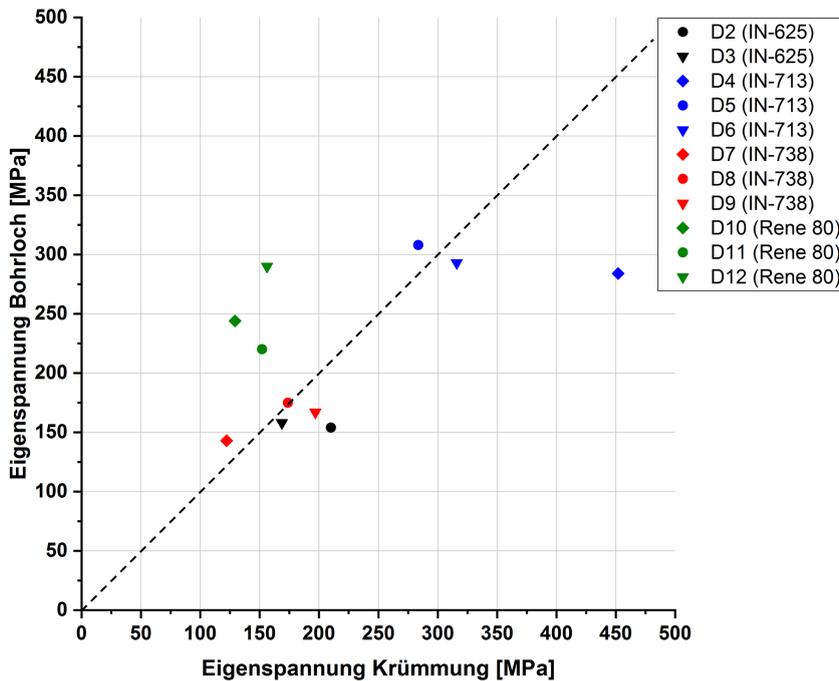


Abb. 5.21 Betrag der durchschnittlichen Eigenspannung aus der Bohrlochmessung auf der y-Achse und Betrag der Eigenspannungsergebnisse der Krümmungsmessung auf der x-Achse. Direkter Vergleich der beiden Methoden durch die gestrichelte Winkelhalbierende.

Grund für die sehr hohen Eigenspannungswerte der Probe D4 bei der Krümmungsmessung könnte die unregelmäßige Schichtdicke dieser Probe sein. Die Abbildung 5.22 zeigt die Ergebnisse der Laserabtastung der Oberfläche. In a) ist ein dreidimensionales Bild der Schicht gezeigt, bei dem die Verteilung der Schichtdicken durch verschiedene Farben gekennzeichnet sind. In b) ist eine Aufsicht auf die Oberfläche gezeigt. Auch bei dieser Darstellung ist die Schichthöhenverteilung farblich markiert. Die beiden gestrichelten Linien markieren die Abtastspur des Y- und X-Profiles, welche in c) und d) gezeigt sind. Die aufgeführten Ergebnisse zeigen besonders im Y-Profil eine unregelmäßige Schichtdicke. Dies beeinflusst das Krümmungsverhalten der Probe. Durch das anisotrope Krümmungsverhalten kann die Atkinson-Gleichung (3.2) nicht mehr sinnvoll angewandt werden. Aus diesem Grund liegt die berechnete Eigenspannung bei dieser Krümmungsmessung bei einem zu größeren Wert.

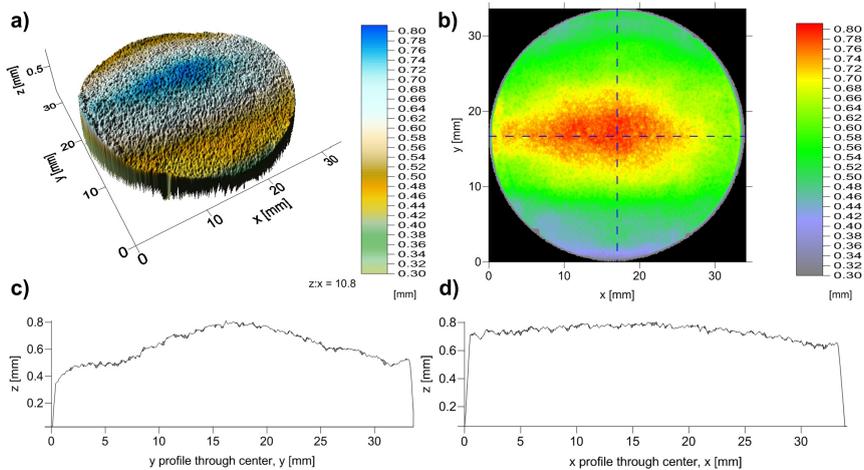


Abb. 5.22 Ergebnisse der Schichtdickenverteilung der Probe D4 mittels Laserprofilometer: a) farblich gekennzeichnete dreidimensionale Schichtdickenverteilung, b) Aufsicht der Schicht mit farblicher Markierung der Schichthöhe. (Gestrichelte Linien markieren die Messlinie der Profile in c) und d)), c) Linienabtastung in der Mitte der Probe und parallel zur x-Achse; d) Linienabtastung in der Mitte der Probe und parallel zur y-Achse.

Die Abbildung 5.23 zeigt das Eigenspannungsprofil der Bohrlochmessung der IN-713 Probe D4. Auch bei dieser Messung lässt sich durch den unterschiedlichen Verlauf in x- und y-Richtung die ungleichmäßige Beschichtung der Probe erkennen. Für die beschichtete runde Geometrie der Proben ist die Übereinstimmung von x-Richtung und y-Richtung ein Maß für die Gleichmäßigkeit der Schicht. Je unterschiedlicher der Verlauf, desto ungleichmäßiger ist die Schicht. Singh et al. [108] untersuchten die Eigenspannungen von einer 613 μm dicken IN-718-Beschichtung mittels Bohrlochmethode. Der Spannungsverlauf dieser Probe hat einige Übereinstimmungen, so weisen beide Verläufe ein Spannungsplateau (ca. 275 MPa) in einer Tiefe von 0,4 bis 0,6 mm auf. Abbildung 5.23 gezeigte Verlauf. Auch die Eigenspannungen im Bereich der Grenzfläche liegen bei beiden Proben bei einem Wert von ca. -200 MPa. Grund dafür ist die gleiche Vorbehandlung, sowie nahezu gleiche Schichtdicken mit ähnlichen mechanischen Eigenschaften der Legierungen IN-718 und IN-713. Dies deutet auf eine gute Reproduzierbarkeit der Bohrlochmethode hin.

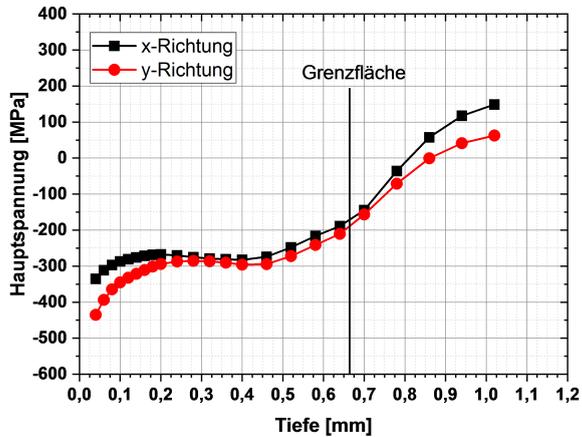


Abb. 5.23 Eigenspannungsverlauf der Bohrlochmessung der IN-713 Probe D4 (Strahlen) in x- und y-Richtung mit gekennzeichnete Grenzfläche.

Die niedrigen Eigenspannungswerte der Krümmungsmessung für die Rene'80-Proben (D10-D12) könnten auf die ungenügende Schichtqualität zurückzuführen sein. Zur Verdeutlichung zeigt die Abbildung 5.24 eine Lasermikroskopaufnahme eines Querschliffes der Probe D12 an der Stelle der Bohrlochmessung. Viele der teils großen Rene'80-Partikel weisen eine schlechte Anbindung auf. Zudem sind in der Schicht horizontale Risse vorhanden. Dies spiegelt auch die Abbildung 5.14 wieder, bei der die Rene'80-Proben die geringste DE aufweisen. Die v_{krit} für dieses Pulver wird nicht erreicht. Die schlechte Anbindung der Partikel untereinander und die hohe Porosität resultieren vermutlich in einem niedrigeren E-Modul als die verwendeten Literaturwerte. Dadurch sind die Bedingungen der Atkinson-Gleichung (3.2), bei der das gleiche E-Modul für Substrat und Schicht angenommen werden, nicht mehr erfüllt. Dies verschiebt wahrscheinlich die Eigenspannungsergebnisse der Krümmungsmessung zu kleineren Werten im Vergleich zu der Bohrlochmessung. Auch die niedrige Schichthöhe erhöht den Fehler bei der Auswertung mit der Krümmungsmessmethode.

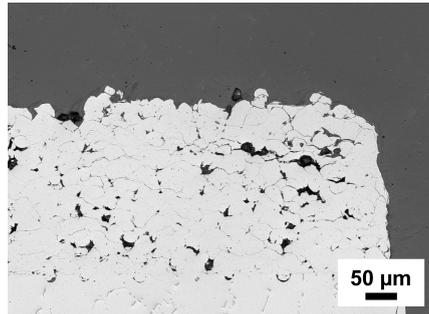


Abb. 5.24 Lasermikroskopbild eines Querschliffs neben der Bohrung der Eigenspannungsmessung der Rene'80 Probe D12.

5.3.4 Einfluss der Wärmebehandlung auf die Mikrostruktur

Dieser Abschnitt zeigt die Ergebnisse der HIP-Wärmebehandlung auf die IN-738 Proben KGS B3 und KGS B7 und vergleicht diese mit dem Spritzzustand. Der Unterschied der beiden Proben ist die Substrattemperatur, welche im Falle von B3 bei 367 °C und im Falle von B7 bei 562 °C lag.

Die Abbildung 5.25 zeigt ein Bild mit einer geringen Vergrößerung der Probe B3 (SS + HIP) in a) und B7 (SS + HIP) in b). In a) lässt sich besonders zwischen den einzelnen Spritzlagen eine hohe Porosität erkennen. Porensäume trennen die acht Übergänge. Die Anbindung der Schicht ist im gezeigten polierten Bereich sehr gut. In b) ist die Porosität im Vergleich zu a) deutlich verringert. Auch die Anbindung zwischen Schicht und Substrat ist sehr gut.

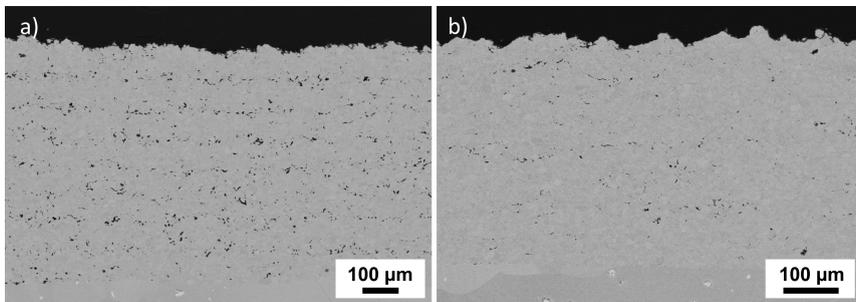


Abb. 5.25 REM-Übersichtsbild der IN-738 Proben KGS B3 (SS + HIP) in a) und KGS B7 (SS + HIP) in b).

Zur genauen Analyse der Porosität sind in Abbildung 5.26 die Ergebnisse der Porositätsmessung mittels Bildanalyse aufgeführt. Die unbeheizte Probe B3 zeigt sowohl im SZ als auch nach der (SS + HIP) eine Porosität größer 2 %. Die Wärmebehandlung führt zu einer Verringerung der Porosität um ca. 0,5 %. Der Einfluss der Substrattemperatur ist beachtlich und verringert die Porosität im SZ um mehr als 1 %. Nach der (SS + HIP) sinkt die Gesamtporosität der Probe B7 auf unter 1%.

Durch die Erhöhung der Substrattemperatur kann, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, die Versetzungsdichte verringert werden. Es entsteht eine Oberfläche mit geringeren Festigkeitseigenschaften. Wie in Kapitel 5.2.2 gezeigt führt diese zu einer besseren Anbindung zwischen Partikel und Substrat. Zusätzlich begünstigt eine erhöhte Substrattemperatur die ASI, wodurch die größere Partikelabflachung zu einer geringeren Gesamtporosität führt. Durch die Erhöhung der Substrattemperatur war es möglich eine geschlossene Porosität zu erzielen, welche durch die (SS + HIP) weiter verringert werden konnte.

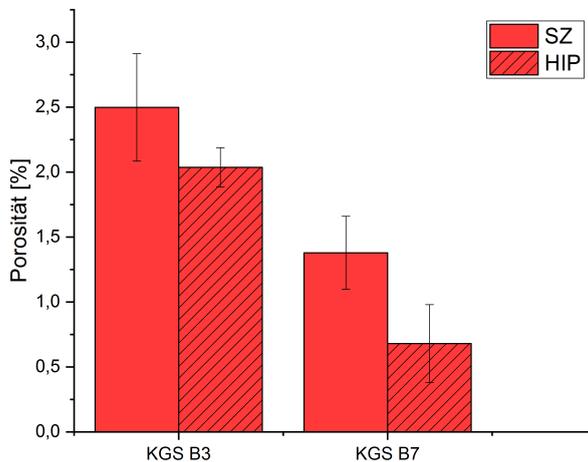


Abb. 5.26 Porosität von IN-738 KGS Proben im SZ und nach einer HIP-Wärmebehandlung: a) KGS B3 mit unbeheiztem Substrat, b) KGS B7 mit beheiztem Substrat.

Zur Feststellung der Korngröße wurden an den beiden Proben EBSD-Messungen durchgeführt. Die Abbildung 5.27 a) zeigt ein FSD-Bild des untersuchten Ausschnitts der Probe B7 (SS + HIP). In b) sind die Ergebnisse der EBSD-Untersuchung dargestellt. Die farbliche Markierung der Orientierungen wird durch die dargestellte IPF definiert. Die entstandenen Zwillinge sind ein Zeichen für die Rekristallisation des Gefüges. Für die Messung der Korngröße werden die Zwillinge mittels Software nicht berücksichtigt. Nach der Wärmebehandlung (SS + HIP) weist die Probe B3 (SS + HIP) eine Korngröße von $3,31 \mu\text{m}$ und die Probe B7 (SS + HIP) eine Korngröße von $3,51 \mu\text{m}$ auf. Eine ähnliche Korngröße der beiden Proben ist bei gleicher Wärmebehandlung zu erwarten.

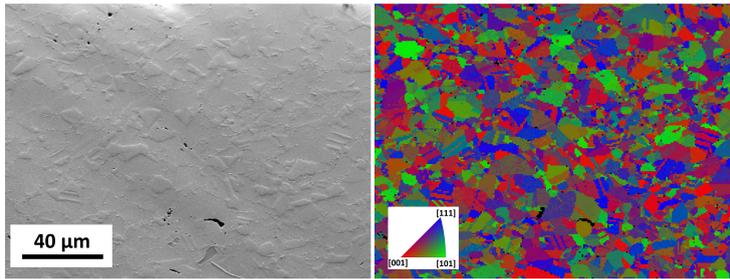


Abb. 5.27 EBSD-Untersuchung der IN-738 Probe KGS B7 (SS + HIP): a) FSD-Bild des untersuchten Bereiches, b) Abbildung der EBSD-Information, wobei die IPF die Orientierungen der Körner farblich definiert.

5.3.5 Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die Adhäsion

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Haftfestigkeit der Proben KGS C vorgestellt. Die Proben wurden unterschiedlich vorbereitet und mit unterschiedlichen Legierungen beschichtet. In Abbildung 5.28 wird die durchschnittliche Haftfestigkeit von jeweils drei IN-738 Proben (KGS C1- C3) dargestellt. Die gestrahlte Probe zeigt die geringste Haftfestigkeit mit ca. 50 MPa und für die polierte Probe wird eine Haftfestigkeit von ca. 60 MPa gemessen. Der Versagensort liegt dabei immer an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat. Bei der Probe mit einer Laserstrukturierung als Vorbehandlung wird die Haftfestigkeit des Klebers überschritten. Daraus lässt sich schließen, dass die Haftfestigkeit der laserstrukturierten Proben bei mindestens 75 MPa liegt.

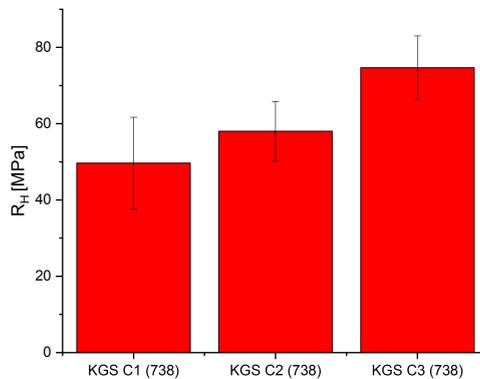


Abb. 5.28 Ergebnisse der Haftabzugversuche von IN-738 Proben: KGS C1 (738) gestrahlt, KGS C2 (738) poliert und KGS C3 (738) laserstrukturiert. Durch Versagen des Klebers kann die Haftfestigkeit bei KGS C3 nicht erfasst werden.

Es gibt verschiedene Gründe für eine geringere Adhäsion der gestrahlten Proben. Während des Strahlprozesses wird das Material kaltverfestigt, wodurch die Versetzungsdichte und somit auch die Härte im Randbereich steigt. Dies führt zu einer

schlechteren Materialvermischung (mechanische Verklammerung) und somit zu einer schlechteren Anbindung [63]. Sun et al.[113] haben gezeigt, dass die Rauigkeit eine wichtige Rolle für die ASI-Prozesse spielt. Eine glatte Oberfläche führt bei den untersuchten IN-718-Pulver auf IN-718-Substraten dazu, dass eine Bindung durch die ASI ohne Einschränkungen aufgebaut werden kann. Es entsteht eine bessere Anbindung als bei einer rauen und härteren Oberfläche. Denn dort würde die Jet-Bildung zwischen Partikel und Substrat unterdrückt. Donlos et. al [21] zeigten, dass während des Strahlprozesses Strahlgut in die Oberfläche eingebracht wird und dadurch Schwachstellen in der Grenzfläche entstehen, die die Adhäsion verringern. Abbildung 5.29 a) zeigt die Grenzfläche der gestrahlten Seite der Probe KGS B7, bei der durch rote Pfeile das verbleibende Strahlgut gekennzeichnet ist. Die Abbildung 5.29 b) zeigt die Grenzfläche des polierten Teils der Probe KGS B7. Es hat eine gute Materialvermischung stattgefunden und die Reparaturschicht ist gut angebunden. Die schattigen Bereiche unterhalb der Grenzfläche entstehen durch den Kristallorientierungskontrast im REM aufgrund der hohen plastischen Verformung.

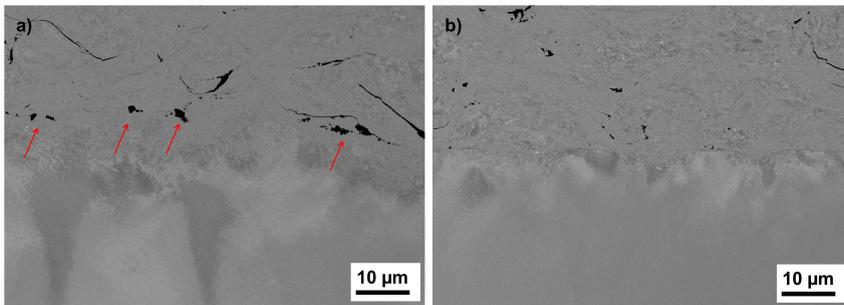


Abb. 5.29 REM-Aufnahmen von Querschliffen im Bereich der Grenzfläche der IN-738 Probe KGS B7: a) gestrahlter Bereich der Probe (Rote Pfeile markieren verbleibendes Strahlgut in der Schicht), b) polierter Bereich der Probe.

Die Abbildung 5.30 a) zeigt eine REM-Aufnahme der Probe KGS C3 mit laserstrukturiertem Probenvorbereitung. Genau wie bei der polierten Probe zeigen sich keine Kontaminationen an der Grenzfläche. Durch den Einsatz eines Lasers können Oxide, wie beim Strahlen, von der Oberfläche entfernt werden. Zusätzlich kann durch die Parameterwahl die Rauigkeit der Oberfläche genau eingestellt werden. Im Gegensatz zum Strahlen werden dabei keine Versetzungen bzw. Eigenspannungen, die zum Härteanstieg des Materials führen, in das Substrat eingebracht [56]. In Abbildung 5.30 b) ist der Steg zwischen zwei Kratern, welche durch die eingebrachte Energie des Lasers entstehen, dargestellt. Die Energie des Lasers verdampft einen Teil des Materials. Ein anderer Teil wird aufgeschmolzen und zur Seite bzw. nach oben gedrückt, wo das Material erstarrt. Die kleinen entstandenen Körner lassen sich oberhalb der einstigen Oberfläche durch den Kristallorientierungskontrast erkennen. Die beiden roten Pfeile markieren nicht nur die Grenzfläche der unterschiedlichen Mikrostrukturen der Proben, sondern auch einen Oxidsaum, der auf die vorherige Oberfläche schließen lässt. In der Mitte des Stegs hat sich eine ca. 3 µm große Pore gebildet.

Durch den mit dem Laser verbundenen Temperaturanstieg ist eine 1-2 μm dicke Randzone entstanden, die sich deutlicher in Abbildung 5.30 c) erkennen lässt. In der Abbildung zeigt der rote Pfeil auf eine γ' - Ausscheidung. Durch den Anstieg auf Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt lösen sich die γ' -Ausscheidungen in der γ Matrix. Die eingebrachte Wärme dissipiert schnell in das Substrat, wodurch hohe Abkühlraten in der Randzone entstehen und sich keine γ' -Ausscheidungen bilden. Die gestrichelte Linie in Abbildung 5.30 c) markiert die Grenzfläche zwischen den vorhandenen γ' -Ausscheidungen und dem Randbereich ohne γ' -Ausscheidungen. Die fehlenden Ausscheidungen führen zu einer niedrigeren Härte dieser Randzone im Vergleich zum restlichen Substrat und somit zu besseren Voraussetzungen für die ASI. Die hohe Haftfestigkeit der Reparaturschicht resultiert aus der besseren Anbindung der Partikel an dem Substrat sowie aus dem eingeschränkten Risswachstum aufgrund der hohen Rauigkeit.

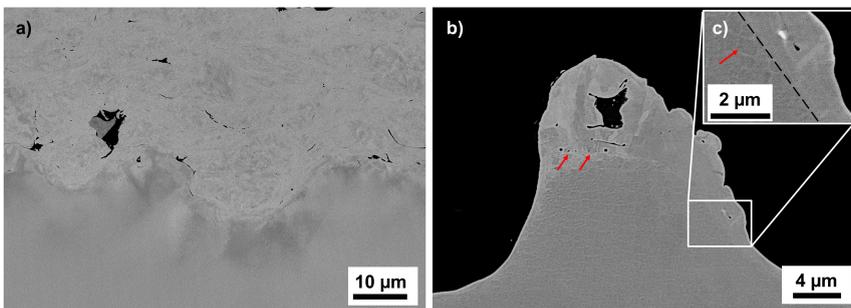


Abb. 5.30 REM-Aufnahmen von Querschliffen: a) Grenzfläche der laserstrukturierten Probe KGS C3, b) laserstrukturierte Oberfläche mit aufgeschmolzener und erstarrter Struktur im oberen Bereich, c) Bereich mit höherer Vergrößerung (roter Pfeil kennzeichnet eine γ' -Ausscheidung. Gestrichelte Linie symbolisiert die Grenzfläche ab der die wärmebeeinflusste Randzone beginnt).

Kromer et al. [56] haben das Risswachstum von laserstrukturierten Oberflächen detailliert im Rahmen von Haftabzugsversuchen untersucht und festgestellt, dass ein gemischter Versagensmechanismus entsteht. Neben der üblichen adhäsiven Risswanderung entlang der Grenzfläche kommt es zusätzlich zu einer kohäsiven Risswanderung in die Schicht. Auch ein kohäsives Versagen der Schicht selber ist möglich. Die Adhäsionskraft zwischen Schicht und Substrat entspricht daher zum Teil der Kohäsionskraft der Schicht. Für Superlegierungen liegt diese um Größenordnungen höher als die alleinige Adhäsionskraft zwischen Schicht und Substrat. Diese Ergebnisse haben Potential, wie in Kapitel 2.6.2 beschrieben, deutlich höhere maximale Schichtdicken erwarten zu lassen.

Die Abbildung 5.31 zeigt die Ergebnisse der Haftabzugversuche verschiedenen Legierungen mit poliertem Substrat. Die Haftabzugskraft liegt trotz unterschiedlicher Schichtdicken der Proben bei ca. 60 MPa. Dies zeigt, dass die unterschiedlichen Superlegierungen bei gleicher Probenvorbereitung keinen wesentlichen Einfluss auf die Adhäsionskraft haben.

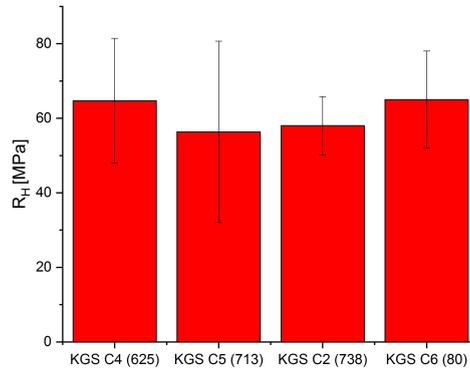


Abb. 5.31 Ergebnisse der Haftabzugversuche von den polierten Proben KGS C2 (738), KGS C4 (625), KGS C5 (713), KGS C6 (Rene'80).

Die bessere Anhaftung der polierten im Gegensatz zu den gestrahlten Oberflächen stehen in einem Kontrast zu den bisher am Institut ermittelten Ergebnissen bezüglich der Oberflächenvorbehandlung vor dem KGS [108]. Bei Untersuchungen von IN-718 auf IN-718 Substraten wurden EBSD-Messungen durchgeführt. Die Bereiche in denen keine Orientierung detektierbar war, wurden als Bereiche mit besonders hoher Materialvermischung interpretiert. Die Ergebnisse dieser Arbeit haben jedoch gezeigt, dass der Strahlprozess die Defektzone unterhalb der Grenzfläche stark vergrößert (Abbildung 5.29). Die größere Defektzone, welche die EBSD-Messung stört, könnte als bessere Materialvermischung interpretiert werden. Die Adhäsionsversuche haben gezeigt, dass der Verbund von Substrat und Partikeln bei polierten Oberflächen besser ist. Besonders bei der Verwendung von Pulvern, deren v_{krit} nur knapp überschritten wird, ist dieser Effekt besonders ausgeprägt zu beobachten (Abbildung 5.5). Diese Erkenntnisse wurden durch Sun et al. [113] bestätigt.

5.3.6 Ergebnisse der simulierten Spannungs-Dehnungs-Kurven

Zur Bestimmung der Spannungs-Dehnungs-Kurve der IN-738 Probe E (HIP) und E (SS + HIP) wurden bei einer Temperatur von 850 °C Indentationsversuche durchgeführt. Dabei wurde das in Kapitel 3.8.4 beschriebene Verfahren bei einem IN-738-Substrat und den beiden E-Proben verwendet. Die aus der Kraft-Verformungsvolumen-Kurven simulierten Spannungs-Dehnungs-Kurven sind in Abbildung 5.32 dargestellt. Dabei liegt die Streckgrenze des Substrates mit ca. 850 MPa deutlich oberhalb der Streckgrenze der beiden Reparaturschichten (500-600 MPa).

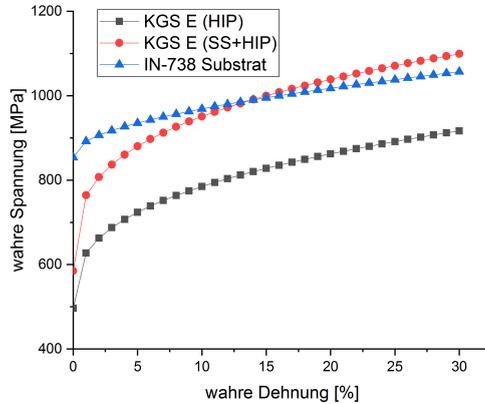


Abb. 5.32 Simulierte Spannungs-Dehnungs-Kurven bei einer Indentationstemperatur von 850 °C: Probe E (HIP) in grau, Probe E (SS + HIP) in rot und das IN-738-Substrat (WZ) in blau.

Die erhöhte Streckgrenze der Probe E (SS + HIP) kann damit begründet werden, dass sie vermutlich im Gegensatz zu der Probe E (HIP) eine geringere Porosität aufweist. Die geringere Porosität resultiert aus den höheren Temperaturen des SS-Wärmebehandlungsschritts, die Sinterprozesse begünstigen. Auch die Fließspannung liegt mit zunehmender Dehnung konstant mit 200 MPa über den Werten der Probe E (HIP). Durch die hohe Streckgrenze der Probe E (SS + HIP) und die zunehmende Verfestigung schneidet der Verlauf der Probe E (SS + HIP) den Spannungsverlauf der Substratwerte. Diese Beobachtungen sind vermutlich auf die Mikrostruktur zurückzuführen. Monti et al. [68] haben gezeigt, dass die reguläre Wärmebehandlung nicht ausreicht, um eine Mikrostruktur mit Kriechschädigung wiederherzustellen. Dieses Ergebnis kann nur durch eine SS-Wärmebehandlung erreicht werden. Es wird vermutet, dass die reguläre Lösungsglüh-temperatur von IN-738 nicht ausreicht, um die Mikrostruktur der KGS-Schicht wiederherzustellen. Durch die starke Verformung, die hohe Versetzungsdichte und die hohe gespeicherte elastische Energie ist der Temperatur der regulären Wärmebehandlung nicht hoch genug, um eine ideale γ/γ' -Struktur hervorzurufen. Grund für den schnelleren Anstieg der Fließspannung ist wieder die kleinere Korngröße der Reparaturschichten im Vergleich zum Substrat (Hall-Patch-Beziehung [37]). Somit liegen die Festigkeitseigenschaften der Reparaturschichten im Bereich hoher Dehnungen größer 15 % über denen des Substrates.

5.4 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick: Teil II

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde das KGS zur Reparaturanwendung von einkristallinen CMSX-4 und polykristallinen IN-738 mit fünf unterschiedlichen Superlegierungspulvern (CMSX-4, IN-625, IN-713, IN-738 und Rene'80) getestet. Im ersten Abschnitt wurde der Schichtqualitätsparameter η_s eingeführt, welcher das Verhältnis von Partikelaufrallgeschwindigkeit und kritischer Geschwindigkeit abbildet. Zwischen $\eta_s=1$ und $\eta_s=2$ wird ein Spritzfenster aufgespannt, in dem eine Beschichtung möglich ist. Dabei entspricht $\eta_s=1$ einer DE von 50 %. In Richtung $\eta_s=2$ steigt die DE auf nahezu 100%. Dieser Schichtqualitätsparameter kann für einen Vergleich der Schichtqualität herangezogen werden.

Die Aufprallbedingungen für alle fünf verwendeten Superlegierungspulver wurden mit Hilfe einer Software berechnet. Dabei lagen die η_s -Werte der beiden Legierungen IN-625 und IN-713 mit 1,2 und 1,29 in einem Bereich, in dem sich gute Schichtqualitäten erwarten lassen. Bei den drei Legierungen IN-738, Rene'80 und CMSX-4 lagen die η_s -Werte bei 1,11-1,17. Die niedrigeren Werte lassen eine unzureichende Schichtqualität mit Rissen oder erhöhter Porosität erwarten. Alle aufgeführten Legierungen weisen mit $\eta_s > 1,1$ eine theoretische DE > 50 % auf. Dadurch sollen sich nach diesen ersten Berechnungen Reparaturschichten aus Superlegierungen mittels KGS herstellen lassen.

Zu Beginn wurde der Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die Beschichtung von einkristallinen CMSX-4 Substraten mit CMSX-4-Pulver untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass die kritische Geschwindigkeit des Pulvers nicht erreicht wurde. In allen Schichten gibt es Bereiche mit schlechter Anbindung sowie Risse in der Schicht. Die Schichtqualität ist ungenügend unabhängig von der Oberflächenvorbehandlung. Im Bereich der Grenzfläche konnte bei den gestrahlten Substraten eine besonders schlechte Anbindung beobachtet werden. Es wurden Härtemessungen und EBSD-Aufnahmen durchgeführt, um den vorliegenden Mechanismus besser einordnen zu können. Dabei hat sich herausgestellt, dass durch das Strahlen eine Kaltverfestigung des Materials stattfindet. Diese führt zu einem Härteanstieg im Substrat, wodurch sich der auftreffende Pulverpartikel schlechter mit dem Substratmaterial vermischen kann. Die Untersuchungen zeigten, dass das Strahlen zum Säubern von Oberflächen und Steigern der Rauigkeit der Oberfläche für Pulver, bei denen η_s nur knapp oberhalb von 1 liegt, keine ideale Probenvorbereitung ist.

Eine Reparaturanwendung von CMSX-4 ist mit dem verwendeten Pulver und der Anlage nicht möglich. Für eine erfolgreiche Reparatur von CMSX-4 ist eine höhere Partikelgeschwindigkeit und/oder eine Optimierung der Größe des verwendeten Pulvers nötig. Die Partikelgeschwindigkeit ist durch die maximale Gastemperatur von 950 °C durch die Anlage limitiert. Die Anwendung von speziellen Siebverfahren, die Pulverfraktionen im μm Bereich aus einem Ausgangspulver isolieren können (Windsichten), sind im kg Maßstab für Forschungszwecke sehr kostenintensiv. Aus diesem Grund erfolgten die weiteren KGS-Untersuchungen an den vier kommerziell erhältlichen polykristallinen Superlegierungen: IN-625, IN-713, IN-738 und Rene'80 auf einem polykristallinen IN-738-Substrat.

Im ersten Abschnitt der polykristallinen Reparatur wurde der Einfluss der Substrattemperatur auf die resultierende Porosität und den Sauerstoffgehalt der unterschiedlichen Superlegierungen untersucht. Zur Identifizierung einer optimal erhöhten Substrattemperatur wurden Spritzversuche von IN-738 auf IN-738 mit durchschnittlichen Substrattemperaturen von 451-851 °C durchgeführt. Dabei erzielte eine Zieltemperatur von 550 °C den besten Kompromiss aus Porosität und Sauerstoffgehalt. Zur Verringerung der entstehenden Eigenspannungen in KGS-Schichten sollte diese so hoch wie möglich gewählt werden. Jedoch kommt es bei zu hohen Temperaturen zur Oxidation der Oberfläche. Dadurch werden während des Spritzprozesses unerwünschte Oxide in die Schicht eingebaut. Im Anschluss an diese Vorversuche wurden jeweils zwei Proben pro Legierung hergestellt. Die erste hiervon wurde dabei in dem unbeheizten Probenhalter und die zweite im beheizten Probenhalter mit einer Zieltemperatur von 550 °C hergestellt. Die aufgeführten Porositätsuntersuchungen zeigen, dass eine Erhöhung der Substrattemperatur um ca. 150-200 °C die Porosität legierungsabhängig um 0,3-1 % verringert. Grund dafür ist die höhere Verformbarkeit bei erhöhten Temperaturen. Die Verringerung der Porosität wurde durch eine bessere Materialvermischung bei erhöhten Substrattemperaturen hervorgerufen.

Die experimentell ermittelten DE machen den Einfluss der erhöhten Substrattemperatur deutlich. Eine leichte Oxidation der Oberfläche ab Temperaturen oberhalb von 500 °C führt besonders bei kleinen Pulverpartikeln durch Abpralleffekte zu einer verringerten DE. Diese könnte durch wenige Spritzversuche für jedes Superlegierungspulver optimiert werden. Die Ergebnisse der DE erklären die hohe Porosität bei den Rene'80-Schichten. Eine DE von 50 % und somit auch die kritische Geschwindigkeit dieser Partikel wurde nicht erreicht. Die DE der Superlegierungen IN-625 und IN-713 liegen im Durchschnitt bei ca. 50 % und die bei IN-738 sogar bei durchschnittlich ca. 65 %. Eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten besteht nicht. Für die genaueren Berechnungen dieser ähnlichen Ni-Superlegierungen sind aufwendige Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften der Pulverpartikel notwendig.

Neben der gesamten Eigenspannung der Schicht bei unterschiedlichen Temperaturen wurde auch die Eigenspannung von Proben mit einer gestrahlten, polierten und laserstrukturieren Oberfläche als Probenvorbereitung im Bereich der Grenzfläche untersucht. Dazu wurden in Kooperation mit dem Karlsruher Institut für Technologie Bohrlochmessungen durchgeführt und mit den Eigenspannungsergebnissen von Krümmungsmessungen verglichen. Zunächst wurde gezeigt, dass mit einer erhöhten Substrattemperatur während des Spritzprozesses die Eigenspannungen um ca. 100 MPa gesenkt werden können. Mit den Eigenspannungsprofilen der Bohrlochmessungen konnte eine geringere Eigenspannung im Bereich der Grenzfläche gezeigt werden. Durch die Verringerung von Spannungsspitzen durch die gute Anbindung der laserstrukturierten Grenzflächen könnte sich dies positiv auf die maximal zulässige Schichtdicke auswirken. Der direkte Vergleich zwischen den Ergebnissen der Bohrlochmessung und der Krümmungsmessung liefert eine gute Übereinstimmung. Abweichende Werte konnten anhand von Mikrostrukturuntersuchungen erklärt werden.

Weitere HIP-Wärmebehandlungen an IN-738-Reparaturschichten haben gezeigt, dass die Porosität unter Verwendung des beheizten Probenhalters unterhalb von 1 % gesenkt werden konnte. Die entstehenden Korngrößen liegen im Bereich von 3,4 μm .

Mit Haftabzugstests wurde der Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die Adhäsion untersucht. Dabei zeigten gestrahlte Oberflächen die schlechtesten Haftfestigkeiten. Neben einer verringerten Penetration des Substrates, aufgrund der höheren Härte, lässt sich in REM-Untersuchungen Strahlgut in der Grenzfläche feststellen. Diese Defekte führen zu einer weiteren Verringerung der Adhäsionskraft durch die Initiierung von Rissen an den spröden Partikeln. Die Adhäsionskraft der polierten Proben war durch eine bessere Durchmischung und durchgehende Anbindung im Bereich der Grenzfläche höher. Bei den laserstrukturierten Proben hat nicht die Probe, sondern der Kleber versagt. Dadurch konnte die Adhäsionskraft nicht genau ($> 75 \text{ MPa}$) bestimmt werden. Der Risswachstumsmechanismus wird durch eine kohäsive Risswanderung in die Schicht beschrieben. Es zeigt sich kein Einfluss, der unterschiedlichen Legierungen auf die Haftfestigkeit bei polierten Substraten. Dieser lag bei allen Legierungen zwischen 50 bis 60 MPa.

Während der Kooperation mit der Cambridge Universität ist die Simulation der Spannungs-Dehnungs-Kurven aus Indentereindrücken bei einer Temperatur von 850 $^{\circ}\text{C}$ gelungen. Dabei zeigten die HIP-wärmebehandelten Superlegierungen bei SS-Bedingungen gute Hochtemperaturfestigkeiten im Vergleich mit dem Substrat. In Zukunft sind weitere Versuche geplant, um die Haftfestigkeit der laserstrukturierten Oberflächen zu optimieren. Da die Haftfestigkeit die Adhäsionskraft des Klebers übersteigt, ist die Grundlage des neuen Ansatzes der Vier-Punkt-Biegeversuch.

Die in den Untersuchungen erlangten Erkenntnisse führen zu einem grundlegenden Verständnis der Reparatur von Ni-Superlegierungen mittels KGS in Kombination mit HIP-Wärmebehandlungen. Einige interessante Experimente konnten aufgrund von Problemen mit der verwendeten KGS-Anlage nicht beendet werden. Mit beheiztem Substrat und einer laserstrukturierten Oberfläche konnte noch nicht die kritische Schichtdicke, bei der die Reparaturschicht vom Substrat delaminiert, festgestellt werden. Es wird vermutet, dass die fortlaufende Verringerung der elastisch gespeicherten Energie durch den zusätzlichen Wärmeeintrag Schichtdicken in der Größenordnung von mehreren mm ermöglicht (bisher ca. 1 mm). Durch diese Schichtdicken könnte neben der Reparaturanwendung auch eine additive Fertigung von Ni-Superlegierungen mittels KGS realisiert werden.

Die kürzlich am Institut in Betrieb genommene neue KGS-Anlage (Impact Spray System 5/11; Impact Innovations; Heldenstein, Deutschland) erlaubt eine deutliche Steigerung der Partikelgeschwindigkeit durch eine Gastemperatur von 1100 $^{\circ}\text{C}$. Dadurch kann eine uneingeschränkte Verwendung von allen Superlegierungspulver in definierten Pulverfraktionen (ca. 5-50 μm) erfolgen. Erste Berechnungen (KSS-Software) für den η_s mit dem in dieser Arbeit verwendeten CMSX-4-Pulver haben mit der neuen Anlage einen Wert von 1,4 ergeben. Damit ist ein DE von nahezu 100 %, sowie sehr dichte Schichten zu erwarten. Mit einem kontinuierlichen Spannungsabbau durch den Wärmeeintrag, wäre auch mit dem vorgestellten CMSX-4-Pulver eine additive Fertigung möglich.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Verschlossene Turbinenschaufel eines Mantelstromtriebwerks mit eingezeichneter Spitze und korrodiertem Bereich an der dem Heißgasstrom zugewandten Seite.	2
2.1	Aufbau einer Gasturbine. Schnittbild der Siemens Gasturbine SGT5-8000H mit einem Wirkungsgrad von mehr als 60%. Entnommen aus [106].	6
2.2	Entwicklung der verschiedenen Ni-Superlegierungen im Hinblick auf die Kriechfestigkeit. Einteilung in Prozessentwicklung und Legierungsentwicklung der Legierungen nach [83].	7
2.3	Prozessentwicklungsschritte der Turbinenschaufeln: a) äquiaxiale Kristallstruktur (Korngrenzen vorhanden), b) kolumnare Kristallstruktur (keine Korngrenzen in Belastungsrichtung) und c) Einkristall (keine Korngrenzen). Entnommen aus [86].	8
2.4	REM-Aufnahme der typischen γ/γ' -Mikrostruktur einer einkristallinen Ni-Superlegierung nach [120].	9
2.5	Dendritische Erstarrung: a) Dendritische Mikrostruktur parallel zu Erstarrungsrichtung (Querschliff), b) Dendritische Mikrostruktur senkrecht zur Erstarrungsrichtung (Querschliff). Entnommen aus [29], c) Schwarze Bereiche der Skizze symbolisieren die Dendritenkerne [67].	10
2.6	Typische Darstellungsart der Kriechkurven: a) Dehnung (ϵ) über der Zeit (t), b) Dehnrates ($\dot{\epsilon}$) über der Dehnung (ϵ). Entnommen aus [89].	11
2.7	Vollständig ausgebildete Floßstruktur bei CMSX-4 nach einer γ -Ätzung nach 2% Kriechverformung, welche durch eine Temperatur von 1050 °C und eine Spannung von 160 MPa hervorgerufen wurde [120].	12
2.8	Schweißbarkeitsdiagramm von Ni-Superlegierungen in Abhängigkeit des Al- und Ti- Gehaltes. In dieser Arbeit verwendete Legierungen sind blau umkreist. Abbildung nach [83] [65] [11].	13
2.9	Schematischer Aufbau des F4-Plasmabrenners (Oelinkon Metco). Abbildung nach [114].	14
2.10	a) schematische Darstellung eines Splats: Der Wärmefluss in das Substrat führt zur kolumnaren Kornstruktur. b) Querschliff einer gespritzten Mo Schicht mit kolumnarer Kristallstruktur [93].	15
2.11	Kornmorphologie und entstehende Textur von plasmagespritzten Splats: a) poliertes Substrat, b) gestrahltes Substrat und c) Schichtenstehung durch Überlappung mehrerer Splats [93].	16
2.12	Schematische Darstellung mit Höhe der Spritzspur und Breite der Spritzspur sowie der Bewegungsrichtung nach [30].	17

2.13	Schematischer Aufbau des KGS nach [76].	18
2.14	Schematische Darstellung der Korrelation zwischen Partikelgeschwindigkeit und Depositionseffizienz (DE) für eine konstante Temperatur während des Aufpralls. Die Bilder von Querschliffen zeigen den Einschlag von 20 mm Cu-Kugeln auf einem Stahlsubstrat: a) Einschlag mit kritischer Aufprallgeschwindigkeit, b) Einschlag bei höchster Beschichtungseffizienz, c) Einschlag beim KGS eines deutlich kleineren Partikels, d) Einschlag kurz vor der erosiven Geschwindigkeit, e) Einschlag über der erosiven Geschwindigkeit [99].	19
2.15	Einschlag eines 25 μm großen Cu-Partikels auf ein Cu-Substrat mit einer Geschwindigkeit von 500 m/s und einer Anfangstemperatur von 20 °C. In a) und b) ist die prozentuale Dehnung bei 0,01 μs und 0,05 μs nach dem Auftreffen gezeigt. In c) und d) wird die entstehende Temperatur nach 0,05 μs und 0,5 μs dargestellt. Entnommen aus [99].	21
2.16	Schematische Zeichnung der Entstehung der nanokristallinen Kornstruktur beim Schichtaufbau [76].	21
2.17	„Wulff-Plot“ in zwei Dimensionen. Innerer Kreis: Orientierungskreis der Korngrenzennormalen. Äußere Kurve: betreffende Korngrenzenenergie (γ). Das innere Achteck stellt wie bei der Facettierung die energetisch günstigste Kornform dar, nach [37].	23
2.18	Schematische Änderung der Korngrößenverteilung mit der Zeit: a) stetige Kornvergrößerung, b) unstetiger Kornvergrößerung nach [37]. .	24
3.1	REM-Aufnahme im SE-Modus des sphärischen CMSX-4 Pulvers. . . .	27
3.2	Vorgehensweise zur Bestimmung der Porosität mittels konfokaler Laser-Mikroskopie und Bildanalyse der Probe VPS A7. Linke Bildhälfte: Aufnahme der Mikrostruktur mit 50x Vergrößerung. Rechte Bildhälfte: Umgewandeltes binäres Bild für die digitale Bildanalyse.	29
3.3	Geometrische Anordnung bei der Elektronenrückstreubeugung und Entstehung der Kikuchi-Linien durch die einfallenden Elektronen nach [101] [24].	31
3.4	Charakterisierung der laserstrukturierten Oberfläche: a) regelmäßige Verteilung der Krater auf der Oberfläche, b) Farbhöhenprofil eines Kraters mit gestrichelten Schnittlinien in x- und y-Richtung, c) Höhenprofil in x- und y-Richtung. Die gestrichelten Linien markieren die Höhe der polierten Oberfläche.	33
3.5	Dreidimensionale Darstellung der Oberflächenstruktur: a) sandgestrahlt, b) laserstrukturiert.	34
3.6	Probenvorbereitung der Geometrie G-BH mit einer polierten und einer gestrahlten Seite.	35
3.7	Aufbau des beheizbaren Probenhalters mit Flachheizer (Si_3N_4), SiC Platte zum Ausgleich von Temperaturschwankungen, Isolation, Probe und Gehäuse mit Maskierung.	36

3.8	Schematische Darstellung und Foto des F4VB Plasma Brenners in der Vakuumkammer im Betrieb mit beheizbaren Probenhalter. Schema nach [114].	36
3.9	Temperatur-Zeit-Verläufe der Proben KGS A1-A6. Rote Balken markieren die Dauer des Spritzvorgangs.	40
3.10	Temperatur-Zeit-Verläufe der unbeheizten Proben KGS B1 - B4.	41
3.11	Temperatur-Zeit-Verläufe der auf 550 °C geheizten Proben KGS B1 - B4.	41
3.12	Mikrostruktur der ERBO1 Legierung mit dunkleren γ' -Ausscheidungen in γ -Matrix: a) Gusszustand; b) Nach kompletter Wärmebehandlung bestehend aus Lösungsglühung und zweistufiger Ausscheidungsglühung. Entnommen aus [62].	44
3.13	Wiederhergestellte Mikrostruktur von IN-738 nach der Kriechschädigung. Die dreistufige Wärmebehandlung führt zu größeren primären γ' und feineren sekundären γ' -Ausscheidungen. Entnommen aus [68].	44
3.14	Schematische Darstellung des Druckkessels der verwendeten HIP bei Einleitung des kalten Gases zu Beginn des Abkühlvorgangs nach [52]	45
3.15	Verwendeter Aufkohlungskasten: a) Einsetzen der Probe in halbbefüllten Behälter, b) Abdichten des Deckels mit Lenit.	46
3.16	Zeit-Temperatur-Verlauf der Proben VPS A (HIP) für die Lösungsglühung und den ersten Ausscheidungshärtungsschritt.	48
3.17	Bruchfläche der Korngrenzenstruktur: a) Raue Struktur (2h bei 1300 °C), b) Facettierte Struktur (2h bei 1200 °C) nach [57].	49
3.18	Schematischer experimenteller Aufbau zum gerichteten Kornwachstum: a) Temperaturverlauf des verwendeten Ofens im Randbereich, b) Querschnitt der Anordnung der Probe und dem CMSX-4 Wärmeleiter umhüllt von Isolierung, c) Darstellung des Temperaturgradienten im Röhrenofen mit den vier angefahrenen Haltepositionen.	51
3.19	Farblich gekennzeichnetes Höhenprofil einer Substratrückseite nach dem Beschichten. Die rote Linie markiert die Abtastspur des gezeigten Linienprofils.	53
3.20	a) Verwendete TMA 402 F3 Hyperion der Firma Netzsch, b) Mikrozugprobe in keramischer Einspannung, c) nach [85] hergestellte Mikrozugkriechprobe mit Durchmesser von 150 μm . Abbildungen entnommen aus [119].	54
3.21	Schematische Darstellung des Haftabzugversuches nach EN ISO 6891-1 [49].	55
3.22	Schematische Darstellung des Indentationsaufbaus und dem verwendeten Netz für die Finite-Elemente-Modellierung. Entnommen aus [12].	57
3.23	Simulierte Bereiche der plastischen Von-Mises-Verformung: a) Von-Mises-Spannungen, b) für folgende verwendete Parameter: $\sigma_Y = 1150$ MPa, $K = 2400$ MPa und $n = 0,8$ für eine Eindringtiefe von 250 μm . Entnommen aus [12].	58

- 4.1 REM Ergebnisse von Probe A6 mit einer Beschleunigungsspannung von 8 kV im RE Modus; a) bis c) gespritzter Zustand: a) Übersicht der Grenzfläche Oben: Reparaturschicht. Unten: einkristallines Substrat, b) Höhere Vergrößerung von Bereich, welcher in a) und c) mit einem Rechteck gekennzeichnet ist. Gestrichelte Linie unten zeigt die Grenzfläche zwischen Substrat und Reparaturschicht. Gestrichelte Linie oben zeigt Grenzfläche zwischen zwei Splats. Gepunktete Linie zeigt Korn mit leichter Fehlorientierung, c) Farblich gekennzeichnete EBSD-Informationen aus dem Bereich der beiden horizontal gestrichelten Linien in a); d) bis g) Probe nach HIP-Wärmebehandlung: d) Übersicht der Grenzfläche mit zwei durch Quadrate markierten Bereiche, e) und f) Bereiche aus d) mit höherer Vergrößerung, g) Farblich gekennzeichnete EBSD-Informationen aus dem Bereich der beiden horizontal gestrichelten Linien in d). Entnommen aus [52]. 60
- 4.2 Analyse von vier TCP-Phasen in der geHIPten Probe A3: a) REM Aufnahme (RE) mit den Positionen der vier EDS-Messungen an den TCP-Ausscheidungen, b) Strukturkarte mit Markierung der Zusammensetzung von CMSX-4(+) und den vier Messpunkten (1-4). Entnommen aus [52]. 62
- 4.3 REM-Ergebnisse die bei einer Beschleunigungsspannung von 8 KeV erzielt wurden: a) REM Gefügebild (RE) auf dem jeweils zwei Positionen in der Matrix (1 und 2) und in den Oxiden (3 und 4) durch weiße Kreise markiert wurden, (b) und (c) zugehörige EDS Spektren berechnet basierend auf 45068 Ausschlägen. Entnommen aus [52]. 63
- 4.4 Einfluss der Substrattemperatur auf die Porosität und die Korngröße im gespritzten Zustand. Entnommen aus [52]. 64
- 4.5 Einfluss verschiedener Parameter auf die Porosität und die Korngröße im gespritzten Zustand und nach der HIP-Wärmebehandlung: a) Spritzabstand, b) Brennergeschwindigkeit, c) Pulver Förderrate, d) Brenner Leistung. Entnommen aus [52]. 64
- 4.6 Farblich markierte EBSD-Karte, die den Effekt der HIP-Wärmebehandlung auf die Kornstruktur der Probe A2 zeigt. Die farbliche Markierung wird durch die Darstellung der IPF in den oberen rechten Ecken definiert: a) Reparaturschicht im Spritzzustand. Die gestrichelten Linien markieren die Splat Struktur, b) Reparaturschicht nach der HIP-Wärmebehandlung. Die gestrichelten Linien heben die Zwillinge hervor. Entnommen aus [52]. 66
- 4.7 Einfluss verschiedener Parameter auf den Sauerstoffgehalt und die Korngröße in der Reparaturschicht nach der HIP-Wärmebehandlung: a) Spritzabstand, b) Brennergeschwindigkeit c) Pulverförderrate d) Brennerleistung. 67

4.8	Einfluss der Höhe der Spritzspur und des Al_2O_3 -Gehalts auf die Korngröße: a) Schematische Darstellung der Spritzspur nach [30] auf der sich Al_2O_3 -Ausscheidungen bilden, b) Farblich markierte EBSD-Karte mit großen Körnern für dicke Spritzspur (Probe A8), c) Farblich markierte EBSD-Karte von Probe A3, bei der die Körner aufgrund der dünnen Spritzspur kleiner sind. Entnommen aus [52].	68
4.9	REM-Aufnahmen im RE-Modus mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV der Proben VPS C1 - C3: a) VPS C1 (WZ) mit fein verteilten TCP-Phasen auf den Korngrenzen, b) VPS C2 (HIP) mit groben TCP-Ausscheidungen auf den Korngrenzen, c) VPS C3 (HIP+C) mit groben TCP-Ausscheidungen und Karbiden (C) auf den Korngrenzen.	69
4.10	Ergebnisse der Bildanalyse der Mikrostruktur: a) Porositäten der vier Proben VPS C1 (SZ), VPS C1 (WZ), VPS C2 (HIP) und VPS C3 (HIP+C), b) Fremdphasenanteile der vier Proben VPS C1 (SZ), VPS C1 (WZ), VPS C2 (HIP) und VPS C3 (HIP+C).	71
4.11	Ergebnisse der Bildanalyse der Mikrostruktur: a) Fremdphasengröße der Proben VPS C1-C3, b) γ' -Teilchengrößen der Proben VPS C1-C3.	71
4.12	Kriechkurven der drei Proben VPS C1-C3 mit einer Spannung von 10 und 20 MPa bei 1050 °C. Logarithmische Auftragung der Dehnrate über der wahren Dehnung. Die roten Kreise kennzeichnen den Abbruch der Proben C1 (WZ) nach 347 Stunden und der Probe C3 (HIP+C) nach 280 Stunden.	73
4.13	Auftragung der Kriechkurven mit der Kriechdehnung über der Zeit bis zum Abbruch oder Versagen der Proben VPS C1-C2 bei den Spannungen 10 und 20 MPa bei 1050 °C. Die roten Kreise kennzeichnen den Abbruch der Proben C1 (WZ) nach 347 Stunden und der Probe C3 (HIP+C) nach 280 Stunden.	74
4.14	REM-Aufnahmen von Querschliffen nach den Kriechversuchen: a)-c) C1 bei 10 MPa, d)-f) C1 bei 20 MPa, g)-i) C2 bei 10 MPa, j)-l) C2 bei 20 MPa, m)-o) C3 bei 10 MPa, p)-r) C3 bei 20 MPa.	76
4.15	Konvergenz über die Anzahl der Iterationen des Nelder-Mead-Algorithmus für optimale Ludwik-Hollomon-Faktoren mit dem Ziel die Spannungs-Dehnungs-Kurve durch die Indentation von Probe D1 zu erhalten. Entwicklung der Faktoren über der Anzahl der Iterationsschritte: a) Parameter der Anpassungsgüte S_{red} , b) Streckgrenze σ_Y , c) Kaltverfestigungskoeffizient K und Kaltverfestigungsexponent n nach [12].	78
4.16	Vergleich der wahren Spannungs-Dehnungs-Kurven (Hencky-Dehnung) erlangt durch konventionellen uniaxialen Kompressionstest, abgeleitet aus K-V-Kurven und Profilen der Eindrücke beider Proben D1 und D2 (WZ) nach [12].	79
4.17	REM-Aufnahmen der beiden Indentationsproben: a) Probe D1 im gespritzten Zustand, b) Probe D2 (WZ) im lösungsgeglühten Zustand.	79
4.18	Korngrößenverteilungen: a) E1 nach einer HIP-Wärmebehandlung unterhalb γ' -Lösungstemperatur, b) A8 (HIP) nach einer Lösungs- und Ausscheidungsglühung.	80

4.19	Mikrostruktur der Probe E1 mit verringertem γ' -Anteil und am Wachstum gehinderte Korngrenze an zwei γ -Ausscheidungen.	81
4.20	Korngrößenverteilung der Proben bei einer Glühdauer von 0,5 Stunden: a) E2 (Glühtemperatur 1292 °C), b) E3 (Glühtemperatur 1295 °C), c) E4 (Glühtemperatur 1298 °C) und d) E5 (Glühtemperatur 1301 °C).	82
4.21	Korngrößenverteilung der Proben bei einer Glühtemperatur von 1298 °C: a) E4 (Glühdauer 0,5 Stunden), b) E6 (Glühdauer 1 Stunde, c) E7 (Glühdauer 2 Stunden).	83
4.22	REM-Aufnahmen eines Querschliffes der Probe E8 mit einer kolumnaren Kornstruktur nach gerichtetem Kornwachstum.	84
4.23	EBSD-Aufnahmen der kolumnaren Kornstruktur. Die IPF definiert die Orientierung der Körner: a) Quality-Pattern mit farblicher IPF-Markierung des Gefüges, b) Kristallorientierung nach Entfernen der Zwillingsgrenzen.	85
4.24	FEM Simulation des thermischen Feldes für einen vertikalen Bridgman-Ofen. Geometrie des Modells mit einer Vergrößerung des angewandten FEM-Netzes in der isolierten Probe.	87
4.25	Ergebnis der FEM-Modulation mit dem thermischen Profil entlang der Probe E8 nach 1500 Sekunden und 2500 Sekunden. Die Isothermen der γ' -Solvustemperatur sind durch die blauen Linien gekennzeichnet.	88
4.26	Einkristallines Substrat mit einer dicken Reparaturschicht von mehr als 3 mm. Verwendet für Indentationsmessungen.	91
5.1	Berechnung der Aufprallbedingungen der verwendeten Legierungen im KGS-Spritzfenster, aufgespannt durch v_{krit} und v_{ero} : a) Aufprallbedingungen von CMSX-4 (rot), b) Aufprallbedingungen von IN-625 (rot) und IN-713 (grün), c) Aufprallbedingungen von IN-738 (rot) und Rene'80 (grün). Die KGS-Parameter wurden von Tabelle 3.8 entnommen.	97
5.2	REM-Aufnahme eines Querschliffs der Probe SX 1, welche vor dem Beschichten poliert wurde. a) Übersicht b) Grenzfläche.	99
5.3	REM-Aufnahme eines Querschliffs der Probe SX 2, welche vor dem Beschichten geschliffen (Körnung: 80) wurde: a) Übersicht, b) Grenzfläche.	99
5.4	REM-Aufnahme eines Querschliffs der Probe SX 3, welche vor dem Beschichten geätzt wurde: a) Übersicht, b) Grenzfläche.	100
5.5	REM-Aufnahme eines Querschliffs der Probe SX 4, welche vor dem Beschichten gestrahlt wurde: a) Übersicht, b) Grenzfläche.	101
5.6	EBSD-Aufnahme der Probe SX 4 mit großer Defektzone im Einkristall. Die IPF definiert die farblich markierten Kristallorientierungen.	101
5.7	Ergebnisse der Härtemessungen an unterschiedlichen Messpositionen in der Randschicht des gestrahlten einkristallinen Substrates: a) Härteergebnisse der Eindrücke A - C, b) Positionen der Härteeindrücke B und C im sandgestrahlten Substrat. A wurde im ungestörten einkristallinen Substrat gemessen. Die deutlich kleineren Eindrücke stammen aus Kalibrierungsmessungen.	102

5.8	Morphologie und Temperaturverteilung nach dem Auftreffen eines verformten Cu-Partikel auf Substraten unterschiedlich harter Aluminiumlegierungen: a) Al1100 (weicher) b) Al7975 (härter). Entnommen aus [53].	103
5.9	Fotografie der Proben KGS A1-A6 mit unterschiedlicher Substrattemperatur (451 - 851 °C) und resultierender Oxidfärbung. Aufsteigende Temperatur von links nach rechts siehe Tabelle 3.9.	104
5.10	REM-Aufnahmen von Querschliffen der Probe A2 mit einer Substrattemperatur von 502 °C in a) und b), Probe A4 mit einer Substrattemperatur von 652 °C in c) und d) und Probe A6 mit einer Substrattemperatur von 851 °C in d) und f).	105
5.11	Sauerstoffgehalt und Porosität über der durchschnittlichen Substrattemperatur der Proben A1 - A6.	106
5.12	Sauerstoffgehalt in gew.% der Pulver IN-625, IN-713 und Rene'80, sowie der unbeheizten Proben KGS B1-B4 und der beheizten Proben B5-B8 mit Angabe der Substrattemperatur.	107
5.13	Porositäten der unbeheizten Proben KGS B1-B4 im Vergleich zu den beheizten Proben KGS B5-B8 mit Angabe der durchschnittlichen Substrattemperaturen der vier Legierungen IN-625, IN-713, IN-738 und Rene'80.	108
5.14	Experimentell ermittelte DE der unbeheizten Proben KGS B1-B4 und der beheizten Proben KGS B5-B8. Die unbeheizten Proben der Eigenspannungsmessung KGS D1-D12 für die Legierungen IN-625, IN-713, IN-738 und Rene'80 sind farblich abgehoben. Bei diesen wurde der durchschnittliche DE der drei unterschiedlichen Oberflächenvorbehandlungen berechnet.	109
5.15	Ergebnisse der Bohrlochmessung der IN-738 Proben KGS A1 (451 °C), A2 (502 °C) und A3 (570 °C): a) Darstellung der Eigenspannung über der Tiefe der Bohrlochmessung, b) durchschnittliche Eigenspannungswerte.	111
5.16	Eigenspannungsverlauf der Bohrlochmessung der IN-738 Probe D7 (Strahlen) in x- und y-Richtung mit gekennzeichneter Grenzfläche.	111
5.17	Eigenspannungsverlauf der Bohrlochmessung der IN-738 Probe D8 (Polieren) in x- und y-Richtung mit gekennzeichneter Grenzfläche.	112
5.18	Eigenspannungsverlauf der Bohrlochmessung der IN-738 Probe D9 (Laserstrukturieren) in x- und y-Richtung mit gekennzeichneter Grenzfläche.	113
5.19	Betrag der Eigenspannungen der Proben D1-D12 im Bereich der Grenzfläche.	113
5.20	Delamination der Schicht von Probe D1, wodurch keine weiteren sinnvolle Untersuchungen möglich waren.	114
5.21	Betrag der durchschnittlichen Eigenspannung aus der Bohrlochmessung auf der y-Achse und Betrag der Eigenspannungsergebnisse der Krümmungsmessung auf der x-Achse. Direkter Vergleich der beiden Methoden durch die gestrichelte Winkelhalbierende.	115

5.22	Ergebnisse der Schichtdickenverteilung der Probe D4 mittels Laserprofilometer: a) farblich gekennzeichnete dreidimensionale Schichtdickenverteilung, b) Aufsicht der Schicht mit farblicher Markierung der Schichthöhe. (Gestrichelte Linien markieren die Messlinie der Profile in c) und d)), c) Linienabtastung in der Mitte der Probe und parallel zur x-Achse; d) Linienabtastung in der Mitte der Probe und parallel zur y-Achse.	116
5.23	Eigenspannungsverlauf der Bohrlochmessung der IN-713 Probe D4 (Strahlen) in x- und y-Richtung mit gekennzeichneter Grenzfläche. . .	117
5.24	Lasermikroskopbild eines Querschliffs neben der Bohrung der Eigenspannungsmessung der Rene'80 Probe D12.	118
5.25	REM-Übersichtsbild der IN-738 Proben KGS B3 (SS + HIP) in a) und KGS B7 (SS + HIP) in b).	118
5.26	Porosität von IN-738 KGS Proben im SZ und nach einer HIP-Wärmebehandlung: a) KGS B3 mit unbeheiztem Substrat, b) KGS B7 mit beheiztem Substrat.	119
5.27	EBSD-Untersuchung der IN-738 Probe KGS B7 (SS + HIP): a) FSD-Bild des untersuchten Bereiches, b) Abbildung der EBSD-Information, wobei die IPF die Orientierungen der Körner farblich definiert.	120
5.28	Ergebnisse der Haftabzugversuche von IN-738 Proben: KGS C1 (738) gestrahlt, KGS C2 (738) poliert und KGS C3 (738) laserstrukturiert. Durch Versagen des Klebers kann die Haftfestigkeit bei KGS C3 nicht erfasst werden.	120
5.29	REM-Aufnahmen von Querschliffen im Bereich der Grenzfläche der IN-738 Probe KGS B7: a) gestrahlter Bereich der Probe (Rote Pfeile markieren verbleibendes Strahlgut in der Schicht), b) polierter Bereich der Probe.	121
5.30	REM-Aufnahmen von Querschliffen: a) Grenzfläche der laserstrukturierten Probe KGS C3, b) laserstrukturierte Oberfläche mit aufgeschmolzener und erstarrter Struktur im oberen Bereich, c) Bereich mit höherer Vergrößerung (roter Pfeil kennzeichnet eine γ' -Ausscheidung. Gestrichelte Linie symbolisiert die Grenzfläche ab der die wärmebeeinflusste Randzone beginnt).	122
5.31	Ergebnisse der Haftabzugversuche von den polierten Proben KGS C2 (738), KGS C4 (625), KGS C5 (713), KGS C6 (Rene'80).	123
5.32	Simulierte Spannungs-Dehnungs-Kurven bei einer Indentationstemperatur von 850 °C: Probe E (HIP) in grau, Probe E (SS + HIP) in rot und das IN-738-Substrat (WZ) in blau.	124

Tabellenverzeichnis

3.1	Chemische Zusammensetzung von ERBO1 und IN-738 in Gew.-%. . .	25
3.2	Chemische Zusammensetzung der verwendeten Superlegierungspulver: CMSX-4, IN-625, IN-713, IN-738 und Rene' 80 in Gew.-%.	26
3.3	Größenverteilung der Partikelgrößen für die verwendeten Superlegierungspulver (D_x kennzeichnet die Partikelgröße für die x% unterhalb dieses Wertes vorliegen) und der Sauerstoffgehalt.	26
3.4	Probenvorbereitung der einkristallinen Proben: Rauigkeitswerte Ra und Rmax vor der Cold Spray Beschichtung.	32
3.5	Probenvorbereitung der IN-738 Substrate: Rauigkeitswerte Ra und Rmax vor der KGS-Beschichtung.	34
3.6	Tabelle mit unterschiedlichen Geometrien der verwendeten IN-738 Substrate. Angabe von Form, Abmaße, Geometriekürzel und Einsatzzweck.	34
3.7	Parameter der hergestellten VPS-Reparaturschichten	37
3.8	Generelle Parameter der hergestellten Proben.	38
3.9	Verwendete Oberflächenbehandlung, verwendetes Pulver, Probertemperatur, Anzahl der Übergänge und verwendete Geometrie der Proben KGS A bis KGS D.	39
3.10	Zusammenfassende Tabelle der durchgeführten Wärmebehandlungen mit den Probenamen, Ziel der Wärmebehandlung und der verwendeten Ofenanlage.	47
3.11	Materialkonstanten ν und E der verwendeten Legierungen [31] [38]. .	52
4.1	EDS-Ergebnisse der vier TCP-Ausscheidungen, welche in Abbildung 4.2 gezeigt werden (Probe A3). Entnommen aus [52].	62
4.2	Mittels Atomsonde bestimmte chemische Zusammensetzung der durch die Aufkohlung entstandenen Karbide.	70
4.3	Plastizitätswerte der Ludwik-Hollomon Gleichung für beide Proben und beide Herangehensweisen.	78
5.1	Für die Berechnung der Aufprallbedingungen verwendete Materialdaten bei Raumtemperatur: Dichte (ρ), Schmelzpunkt (T_S), spezifische Wärme (c_p), Zugfestigkeit (R_m) [38][82]. Für die Berechnung [44] der Schichtqualitätsparameter (η_s), durchschnittliche Partikeltemperatur (T_p) und Partikelaufrallgeschwindigkeit (v_{imp}) der unterschiedlichen Pulvergrößen (Tabelle 3.3) wurden die KGS-Parameter der Tabelle 3.8 entnommen.	96

Literaturverzeichnis

- [1] ALI, M. ; NUSIER, S. ; NEWAZ, G. : Mechanics of damage initiation and growth in a TBC/superalloy system. In: *International Journal of Solids and Structures* 38 (2001), Nr. 19, S. 3329–3340. [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-7683\(00\)00261-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-7683(00)00261-4). – DOI 10.1016/S0020-7683(00)00261-4
- [2] ANTONY, K. ; GOWARD, G. : Aircraft Gas Turbine Blade and Vane Repair. In: *Superalloys 1988 (Sixth International Symposium)*, TMS. – ISBN 0-87339-076-8, 745–754
- [3] ASSADI, H. ; SCHMIDT, T. ; RICHTER, H. ; KLIEMANN, J.-O. ; BINDER, K. ; GÄRTNER, F. ; KLASSEN, T. ; KREYE, H. : On Parameter Selection in Cold Spraying. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (2011), Nr. 6, 1161-1176. <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-011-9662-9>. – DOI 10.1007/s11666-011-9662-9
- [4] ASSADI, H. ; GÄRTNER, F. ; STOLTENHOFF, T. ; KREYE, H. : Bonding mechanism in cold gas spraying. In: *Acta Materialia* 51 (2003), Nr. 15, 4379–4394. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00274-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00274-X). – DOI 10.1016/S1359-6454(03)00274-X
- [5] ATKINSON, A. : *Macro-and microstress analysis in sol-gel derived Pb (ZrxTi1-x) O3 thin films*. Bd. 54. 1995. – 1–7 S.
- [6] BAKER, I. ; ILIESCU, B. ; LI, J. ; FROST, H. : Experiments and simulations of directionally annealed ODS MA 754. In: *Materials Science and Engineering: A* 492 (2008), Nr. 1-2, 353–363. <http://dx.doi.org/10.1016/J.MSEA.2008.03.032>. – DOI 10.1016/J.MSEA.2008.03.032
- [7] BALOCH, M. M. ; BHADESHIA, H. K. D. H.: Directional recrystallisation in Inconel MA 6000 nickel base oxide dispersion strengthened superalloy. In: *Materials Science and Technology* 6 (1990), Nr. 12, 1236–1246. <http://dx.doi.org/10.1179/mst.1990.6.12.1236>. – DOI 10.1179/mst.1990.6.12.1236
- [8] BINDER, K. : *Kaltgasspritzen von ermüdungsfesten Titanschichten*, Institut für Werkstoffkunde, Universität Hamburg, Diss., 2013
- [9] BOND, S. ; MARTIN, J. : Surface recrystallization in a single crystal nickel-based superalloy. In: *Journal of materials science* 19 (1984), Nr. 12, S. 3867–3872
- [10] BÜRCEL, R. ; JÜRGEN, H. ; THOMAS, M. : *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*. 2011. – ISBN 9783834813886

- [11] ÇAM, G. ; KOÇAK, M. : Progress in joining of advanced materials. In: *International Materials Reviews* 43 (1998), Nr. 1, 1–44. <http://dx.doi.org/10.1179/imr.1998.43.1.1>. – DOI 10.1179/imr.1998.43.1.1
- [12] CAMPBELL, J. ; KALFHAUS, T. ; VASSEN, R. ; THOMPSON, R. ; DEAN, J. ; CLYNE, T. : Mechanical properties of sprayed overlayers on superalloy substrates, obtained via indentation testing. In: *Acta Materialia* 154 (2018), 237–245. <http://dx.doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2018.05.043>. – DOI 10.1016/J.ACTAMAT.2018.05.043
- [13] CAMPBELL, J. ; THOMPSON, R. ; DEAN, J. ; CLYNE, T. W.: Experimental and computational issues for automated extraction of plasticity parameters from spherical indentation. In: *Mechanics of Materials* 124 (2018), S. 118–131
- [14] CHAMPAGNE, V. ; HELFRITCH, D. : Critical Assessment 11: Structural repairs by cold spray. In: *Materials Science and Technology* 31 (2014), Nr. 6, 627–634. <http://dx.doi.org/10.1179/1743284714y.0000000723>. – DOI 10.1179/1743284714y.0000000723
- [15] CHAMPAGNE, V. K.: *The cold spray materials deposition process*. Woodhead, 2010. <http://dx.doi.org/10.1533/9781845693787>. <http://dx.doi.org/10.1533/9781845693787>. – ISBN 9781845693787
- [16] CHO, Y. K. ; YOON, D. Y. ; HENRY, M. F.: The effects of deformation and pre-heat-treatment on abnormal grain growth in RENÉ 88 superalloy. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 32 (2001), dec, Nr. 12, 3077–3090. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-001-0182-y>. – DOI 10.1007/s11661-001-0182-y. – ISSN 1073–5623
- [17] CHRISTIAN, J. W. J. W.: *The theory of transformations in metals and alloys : an advanced textbook in physical metallurgy*. Pergamon Press https://books.google.de/books/about/The_{ }Theory_{ }of_{ }Transformations_{ }in_{ }Metals.html?id=R5JTAAAMAAJ{&}redir_{ }_esc=y. – ISBN 0080180310
- [18] CHRISTOF LECHNER, J. S.: *Stationäre Gasturbinen*. 2010. – ISBN 9783540927877
- [19] CLYNE, T. W. ; GILL, S. C.: Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 5 (1996), Nr. 4, 401–418. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02645271>. – DOI 10.1007/BF02645271
- [20] COX, D. C. ; ROEBUCK, B. ; RAE, C. M. F. ; REED, R. C.: Recrystallisation of single crystal superalloy CMSX–4. In: *Materials Science and Technology* 19 (2003), Nr. 4, 440–446. <http://dx.doi.org/10.1179/026708303225010731>. – DOI 10.1179/026708303225010731

- [21] DANLOS, Y. ; COSTIL, S. ; GUO, X. ; LIAO, H. ; CODDET, C. : Ablation laser and heating laser combined to cold spraying. In: *Surface and Coatings Technology* 205 (2010), Nr. 4, 1055 - 1059. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.06.018>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2010.06.018
- [22] DAROLIA, R. ; LAHRMAN, D. ; FIELD, R. : Formation of topologically closed packed phases in nickel base single crystal superalloys. In: *Superalloys 1988* (1988), S. 255–264
- [23] DEMTRÖDER, K. ; EGGELER, G. ; SCHREUER, J. : Influence of microstructure on macroscopic elastic properties and thermal expansion of nickel-base superalloys ERBO/1 and LEK94. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 46 (2015), Nr. 6, 563–576. <http://dx.doi.org/10.1002/mawe.201500406>. – DOI 10.1002/mawe.201500406
- [24] DINGLEY, D. J. ; RANDLE, V. : Microtexture determination by electron backscatter diffraction. In: *Journal of Materials Science* 27 (1992), Nr. 17, 4545–4566. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01165988>. – DOI 10.1007/BF01165988
- [25] DONACHIE, M. J. ; DONACHIE, S. J.: *Superalloys : a technical guide*. ASM International, 2002. – ISBN 9780871707499
- [26] DUHL, D. : Single crystal superalloys. In: *Superalloys, supercomposites and superceramics*. San Diego, CA, Academic Press, Inc., 1989, (1989), S. 149–182
- [27] DYE, D. ; CONLON, K. T. ; LEE, P. D. ; ROGGE, R. B. ; REED, R. C.: Welding of single crystal superalloy CMSX-4: experiments and modeling. (2004)
- [28] DYKHUIZEN, R. ; SMITH, M. : Gas Dynamic Principles of Cold Spray. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 7 (1998), Nr. 2, 205–212. <http://dx.doi.org/10.1361/105996398770350945>. – DOI 10.1361/105996398770350945
- [29] ELLIOTT, A. J.: *Directional solidification of large cross-section Ni-base superalloy castings via liquid-metal cooling*, University of Michigan, Diss., 2005
- [30] FAUCHAIS, P. L. ; HEBERLEIN, J. V. ; BOULOS, M. I.: *Thermal Spray Fundamentals-From Powder to Part*. 2014. <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-68991-3>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-68991-3>
- [31] FRITZ, L. J. ; KOSTER, W. P.: Tensile and creep rupture properties of (16) uncoated and (2) coated engineering alloys at elevated temperatures. (1977)
- [32] FROST, H. ; THOMPSON, C. ; WALTON, D. : Simulation of thin film grain structures—II. Abnormal grain growth. In: *Acta metallurgica et materialia* 40 (1992), Nr. 4, S. 779–793
- [33] GAO, F. ; HAN, L. : Implementing the Nelder-Mead simplex algorithm with adaptive parameters. In: *Computational Optimization and Applications* 51 (2012), Nr. 1, S. 259–277

- [34] GÄUMANN, M. ; BEZENÇON, C. ; CANALIS, P. ; KURZ, W. : Single-crystal laser deposition of superalloys: Processing-microstructure maps. In: *Acta Materialia* 49 (2001), Nr. 6, S. 1051–1062. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00367-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00367-0). – DOI 10.1016/S1359-6454(00)00367-0
- [35] GHELICHI, R. ; BAGHERIFARD, S. ; MACDONALD, D. ; FERNANDEZ-PARIENTE, I. ; JODOIN, B. ; GUAGLIANO, M. : Experimental and numerical study of residual stress evolution in cold spray coating. In: *Applied Surface Science* 288 (2014), 26–33. <http://dx.doi.org/10.1016/J.APSUSC.2013.09.074>. – DOI 10.1016/J.APSUSC.2013.09.074
- [36] GOLDSCHMIDT, D. : Einkristalline Gasturbinenschaufeln aus Nickelbasis-Legierungen. Teil I: Herstellung und Mikrogefüge. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 25 (1994), Nr. 8, 311–320. <http://dx.doi.org/10.1002/mawe.19940250804>. – DOI 10.1002/mawe.19940250804
- [37] GOTTSTEIN: Springer-Verlag, 2007. – ISBN 9783540711049
- [38] GRANTA DESIGN; CAMBRIDGE, U. : CES EduPack. (2018)
- [39] HALLENSLEBEN, P. ; SCHAAR, H. ; THOME, P. ; JÖNS, N. ; JAFARIZADEH, A. ; STEINBACH, I. ; EGGELER, G. ; FRENZEL, J. : On the evolution of cast microstructures during processing of single crystal Ni-base superalloys using a Bridgman seed technique. In: *Materials & Design* 128 (2017), aug, S. 98–111. <http://dx.doi.org/10.1016/J.MATDES.2017.05.001>. – DOI 10.1016/J.MATDES.2017.05.001. – ISSN 0264–1275
- [40] HALLENSLEBEN, P. ; SCHOLZ, F. ; THOME, P. ; SCHAAR, H. ; STEINBACH, I. ; EGGELER, G. ; FRENZEL, J. : On Crystal Mosaicity in Single Crystal Ni-Based Superalloys. In: *Crystals* 9 (2019), mar, Nr. 3, 149. <http://dx.doi.org/10.3390/cryst9030149>. – DOI 10.3390/cryst9030149. – ISSN 2073–4352
- [41] HAN, J.-C. ; DUTTA, S. ; EKKAD, S. : *Gas Turbine Heat Transfer and Cooling Technology, Second Edition*. CRS Press, 2012. – ISBN 1439855684
- [42] HELD, E. : *Eigenspannungsanalyse an Schichtverbunden mittels inkrementeller Bohrlochmethode*, KIT, Germany, Diss., 2014
- [43] HENCKY, H. : Über die Form des Elastizitätsgesetztes bei ideal elastischen Stoffen. In: *Z. Techn. Phys.* 9 (1928), 215–220,457. <https://ci.nii.ac.jp/naid/10015421589/>
- [44] HIRSCHBECK, J. : KSS Kinetic Spray Solutions GmbH, Germany.
- [45] HOLLOMON, J. H.: Tensile deformation. In: *Aime Trans* 12 (1945), Nr. 4, S. 1–22

- [46] HOTZLER, R. K. ; GLASGOW, T. K.: The influence of γ' on the recrystallization of an oxide dispersion strengthened superalloy-ma 6000e. In: *Metallurgical Transactions A* 13 (1982), oct, Nr. 10, 1665–1674. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02647821>. – DOI 10.1007/BF02647821. – ISSN 0360–2133
- [47] HOWE, J. M.: *Interfaces in materials : atomic structure, thermodynamics and kinetics of solid-vapor, solid-liquid and solid-solid interfaces*. Wiley, 1997. – 516 S. – ISBN 9780471138303
- [48] INCO: Alloy IN-738 Technical data. (1981)
- [49] ISO ; EN: 6892-1. Metallic materials-Tensile testing-Part 1: Method of test at room temperature. In: *International Organization for Standardization* (2009)
- [50] JE-CHIN, H. ; DUTTA, S. ; EKKAD, S. : 2nd. CRC Press, 2012
- [51] KAIERLE, S. ; OVERMEYER, L. ; ALFRED, I. ; ROTTWINKEL, B. ; HERMSDORF, J. ; WESLING, V. ; WEIDLICH, N. : Single-crystal turbine blade tip repair by laser cladding and remelting. In: *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology* 19 (2017), 196–199. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cirpj.2017.04.001>. – DOI 10.1016/j.cirpj.2017.04.001
- [52] KALFHAUS, T. ; SCHNEIDER, M. ; RUTTERT, B. ; SEBOLD, D. ; HAMMERSCHMIDT, T. ; FRENZEL, J. ; DRAUTZ, R. ; THEISEN, W. ; EGGELER, G. ; GUILLON, O. ; VASSEN, R. : Repair of Ni-based single-crystal superalloys using vacuum plasma spray. In: *Materials & Design* (2019), 107656. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107656>. – DOI 10.1016/j.matdes.2019.107656
- [53] KING, P. C. ; BAE, G. ; ZAHIRI, S. H. ; JAHEDI, M. ; LEE, C. : An Experimental and Finite Element Study of Cold Spray Copper Impact onto Two Aluminum Substrates. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (2010), Nr. 3, 620–634. <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-009-9454-7>. – DOI 10.1007/s11666-009-9454-7
- [54] KLEIN, C. A.: How accurate are Stoney's equation and recent modifications. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), Nr. 9, S. 5487–5489
- [55] KOSSMANN, J. ; ZENK, C. H. ; LOPEZ-GALILEA, I. ; NEUMEIER, S. ; KOSTKA, A. ; HUTH, S. ; THEISEN, W. ; GÖKEN, M. ; DRAUTZ, R. ; HAMMERSCHMIDT, T. : Microsegregation and precipitates of an as-cast Co-based superalloy—microstructural characterization and phase stability modelling. In: *Journal of Materials Science* 50 (2015), Nr. 19, 6329–6338. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-015-9177-8>. – DOI 10.1007/s10853-015-9177-8
- [56] KROMER, R. ; COSTIL, S. ; VERDY, C. ; GOJON, S. ; LIAO, H. : Laser surface texturing to enhance adhesion bond strength of spray coatings – Cold

- spraying, wire-arc spraying, and atmospheric plasma spraying. In: *Surface and Coatings Technology* 352 (2018), 642 - 653. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.007>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2017.05.007
- [57] LEE, S. B. ; YOON, D. Y. ; HENRY, M. F.: Abnormal grain growth and grain boundary faceting in a model Ni-base superalloy. In: *Acta Materialia* 48 (2000), Nr. 12, 3071–3081. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00119-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00119-1). – DOI 10.1016/S1359-6454(00)00119-1. ISBN 1359-6454
- [58] LI, J. ; BAKER, I. : An EBSP study of directionally recrystallized cold-rolled nickel. In: *Materials Science and Engineering: A* 392 (2005), feb, Nr. 1-2, 8–22. <http://dx.doi.org/10.1016/J.MSEA.2004.07.017>. – DOI 10.1016/J.MSEA.2004.07.017. – ISSN 0921-5093
- [59] LI, J. ; JOHNS, S. ; ILIESCU, B. ; FROST, H. ; BAKER, I. : The effect of hot zone velocity and temperature gradient on the directional recrystallization of polycrystalline nickel. In: *Acta Materialia* 50 (2002), oct, Nr. 18, 4491–4497. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00265-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00265-3). – DOI 10.1016/S1359-6454(02)00265-3. – ISSN 1359-6454
- [60] LIDE, D. R.: *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC press, 1995
- [61] LIU, Z. ; QI, H. ; JIANG, L. : Control of crystal orientation and continuous growth through inclination of coaxial nozzle in laser powder deposition of single-crystal superalloy. In: *Journal of Materials Processing Technology* 230 (2016), 177–186. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.11.017>. – DOI 10.1016/j.jmatprotec.2015.11.017
- [62] LOPEZ-GALILEA, I. ; HUTH, S. ; THEISEN, W. : Effect of the cooling rate during heat treatment and hot isostatic pressing on the microstructure of a SX Ni-superalloy. In: *MATEC Web of Conferences* 14 (2014), 13009. <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/20141413009>. – DOI 10.1051/mateconf/20141413009
- [63] MARROCCO, T. ; MCCARTNEY, D. ; SHIPWAY, P. ; STURGEON, A. : Production of Titanium Deposits by Cold-Gas Dynamic Spray: Numerical Modeling and Experimental Characterization. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (2006), Nr. 2, 263–272. <http://dx.doi.org/10.1361/105996306X108219>. – DOI 10.1361/105996306X108219
- [64] MATTHEWS, N. ; DAVIS, J. ; ZHANG, M. ; LUZIN, V. ; SPENCER, K. ; SALEH, M. : Residual Stresses in Cold Spray Coatings. (2017), S. 451–480. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-67183-3-16>. – DOI 10.1007/978-3-319-67183-3-16
- [65] M.B. HENDERSON, M. H. D. Arrell A. D. Arrell: Nickel-Based Superalloy Welding Practices for Industrial Gas Turbine Applications. In: *Science and Technology of Welding and Joining* (2004), S. 1–14

- [66] MEID, C. ; EGGELER, M. ; WATERMEYER, P. ; KOSTKA, A. ; HAMMERSCHMIDT, T. ; DRAUTZ, R. ; EGGELER, G. ; BARTSCH, M. : Stress-Induced Formation of TCP Phases During High Temperature Low Cycle Fatigue Loading of the Single-Crystal Ni-Base Superalloy ERBO/1. (2018)
- [67] MILLER, J. D.: Heat Extraction and Dendritic Growth During Directional Solidification of Single-Crystal Nickel-Base Superalloys. (2011)
- [68] MONTI, C. ; GIORGETTI, A. ; TOGNARELLI, L. ; MASTROMATTEO, F. : On the Effects of the Rejuvenation Treatment on Mechanical and Microstructural Properties of IN-738 Superalloy. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 26 (2017), Nr. 5, S. 1–13. <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-017-2646-2>. – DOI 10.1007/s11665-017-2646-2
- [69] MUJICA RONCERY, L. ; LOPEZ-GALILEA, I. ; RUTTERT, B. ; HUTH, S. ; THEISEN, W. : Influence of temperature, pressure, and cooling rate during hot isostatic pressing on the microstructure of an SX Ni-base superalloy. In: *Materials & Design* 97 (2016), 544–552. <http://dx.doi.org/10.1016/J.MATDES.2016.02.051>. – DOI 10.1016/J.MATDES.2016.02.051
- [70] MUJICA RONCERY, L. ; LOPEZ-GALILEA, I. ; RUTTERT, B. ; BÜRGER, D. ; WOLLGRAMM, P. ; EGGELER, G. ; THEISEN, W. : On the Effect of Hot Isostatic Pressing on the Creep Life of a Single Crystal Superalloys. In: *Advanced Engineering Materials* 18 (2016), Nr. 8, S. 1381–1387. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.201600071>. – DOI 10.1002/adem.201600071
- [71] MUTTER, M. ; MAUER, G. ; MÜCKE, R. ; GUILLON, O. ; VASSEN, R. : Correlation of splat morphologies with porosity and residual stress in plasma-sprayed YSZ coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 318 (2017), 157–169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.061>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2016.12.061
- [72] NABARRO, F. R. N. ; VILLIERS, F. de ; VILLIERS, F. de: *Physics Of Creep And Creep-Resistant Alloys*. CRC Press. <http://dx.doi.org/10.1201/9780203979846>. <http://dx.doi.org/10.1201/9780203979846>. – ISBN 9780203979846
- [73] NELDER, J. A. ; MEAD, R. : A simplex method for function minimization. In: *The computer journal* 7 (1965), Nr. 4, S. 308–313
- [74] NISHIZAWA, T. ; OHNUMA, I. ; ISHIDA, K. : Examination of the Zener Relationship between Grain Size and Particle Dispersion. In: *Material Transactions* 38 (1997), S. 950 to 956. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1989.38.950>. – DOI 10.2320/matertrans1989.38.950
- [75] OBELODE, E. ; GIBMEIER, J. : Influence of the Interfacial Roughness on Residual Stress Analysis of Thick Film Systems by Incremental Hole Drilling. In: *Materials Science Forum* 768-769 (2013), 136–143. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.768-769.136>. – DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.768-769.136

- //dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.768-769.136. – DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.768-769.136. ISBN 978-3-03785-849-3
- [76] OGAWA, K. ; SEO, D. : Repair of turbine blades using cold spray technique. In: *Advances in gas turbine technology*, (ed. Benini E.) (2011)
- [77] PARSA, A. ; RAMSPERGER, M. ; KOSTKA, A. ; SOMSEN, C. ; KÖRNER, C. ; EGGELER, G. ; PARSA, A. B. ; RAMSPERGER, M. ; KOSTKA, A. ; SOMSEN, C. ; KÖRNER, C. ; EGGELER, G. : Transmission Electron Microscopy of a CMSX-4 Ni-Base Superalloy Produced by Selective Electron Beam Melting. In: *Metals* 6 (2016), Nr. 11, 258. <http://dx.doi.org/10.3390/met6110258>. – DOI 10.3390/met6110258
- [78] PARSA, A. B. ; WOLLGRAMM, P. ; BUCK, H. ; SOMSEN, C. ; KOSTKA, A. ; POVSTUGAR, I. ; CHOI, P.-P. ; RAABE, D. ; DLOUHY, A. ; MÜLLER, J. ; SPIECKER, E. ; DEMTRODER, K. ; SCHREUER, J. ; NEUKING, K. ; EGGELER, G. : Advanced Scale Bridging Microstructure Analysis of Single Crystal Ni-Base Superalloys. In: *Advanced Engineering Materials* 17 (2015), Nr. 2, 216–230. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.201400136>. – DOI 10.1002/adem.201400136
- [79] PER KOFSTAD: Elsevier Applied Science, 1988. – ISBN 1851661549
- [80] PESSAH, M. ; CARON, P. ; KHAN, T. : Effect of mu phase on the mechanical properties of a nickel-base single crystal superalloy. In: *ONERA, TP* (1992), Nr. 1992-153, S. 567–576
- [81] POLLOCK, T. M. ; TIN, S. : Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure and Properties. In: *Journal of Propulsion and Power* 22 (2006), Nr. 2, 361–374. <http://dx.doi.org/10.2514/1.18239>. – DOI 10.2514/1.18239
- [82] QUESTED, P. N. ; BROOKS, R. F. ; CHAPMAN, L. ; MORRELL, R. ; YOUSSEF, Y. ; MILLS, K. C.: Measurement and estimation of thermophysical properties of nickel based superalloys. In: *Materials Science and Technology* 25 (2009), Nr. 2, 154–162. <http://dx.doi.org/10.1179/174328408X361454>. – DOI 10.1179/174328408X361454. ISBN 174328408X
- [83] RAMSPERGER, M. : *Selektives Elektronenstrahlschmelzen der einkristallinen Ni-Basis Superlegierung CMSX-4*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 2018
- [84] RAOELISON, R. ; VERDY, C. ; LIAO, H. : Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications. In: *Materials & Design* 133 (2017), 266–287. <http://dx.doi.org/10.1016/J.MATDES.2017.07.067>. – DOI 10.1016/J.MATDES.2017.07.067

- [85] RATHMAYR, G. B. ; BACHMAIER, A. ; PIPPAN, R. : Development of a new testing procedure for performing tensile tests on specimens with sub-millimetre dimensions. In: *Journal of Testing and Evaluation* 41 (2013), Nr. 4, S. 635–646
- [86] REED, R. C.: The Superalloys fundamentals and applications. Version: 2006. <http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511541285>. In: *The Superalloys* Bd. 9780521859. Cambridge : Cambridge University Press, 2006. – DOI 10.1017/CBO9780511541285. – ISBN 9780511541285
- [87] RENDLER, N. J. ; VIGNESS, I. : Hole-drilling strain-gage method of measuring residual stresses. In: *Experimental Mechanics* 6 (1966), Nr. 12, 577–586. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02326825>. – DOI 10.1007/BF02326825
- [88] RILEY, K. F. ; HOBSON, M. P. ; BENICE, S. J.: *Mathematical methods for physics and engineering: a comprehensive guide*. Cambridge university press, 2006
- [89] RÖSLER, J. ; HARDERS, H. ; BÄKER, M. : *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. Springer-Verlag, 2016
- [90] ROTTWINKEL, B. ; NÖLKE, C. ; KAIERLE, S. ; WESLING, V. : Crack repair of single crystal turbine blades using laser cladding technology. In: *Procedia CIRP* 22 (2014), Nr. 1, 263–267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2014.06.151>. – DOI 10.1016/j.procir.2014.06.151. ISBN 2212–8271
- [91] ROTTWINKEL, B. ; SCHWEITZER, L. ; NOELKE, C. ; KAIERLE, S. : Challenges for single-crystal (SX) crack cladding. In: *Physics Procedia* 56 (2014), 301–308. <http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2014.08.175>. – DOI 10.1016/j.phpro.2014.08.175. ISBN 4951127881
- [92] RUTTERT, B. ; BÜRGER, D. ; RONCERY, L. M. ; PARSA, A. B. ; WOLLGRAMM, P. ; EGGELER, G. ; THEISEN, W. : Rejuvenation of creep resistance of a Ni-base single-crystal superalloy by hot isostatic pressing. In: *Materials and Design* 134 (2017), S. 418–425. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2017.08.059>. – DOI 10.1016/j.matdes.2017.08.059
- [93] SAMPATH, S. ; HERMAN, H. : Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 5 (1996), Nr. December, S. 445–456. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02645275>. – DOI 10.1007/BF02645275. ISBN 1059–9630
- [94] SAMPATH, S. ; JIANG, X. ; MATEJICEK, J. ; LEGER, A. ; VARDELLE, A. : Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia. In: *Materials Science and Engineering: A* 272 (1999), Nr. 1, 181–188. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00459-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00459-1). – DOI 10.1016/S0921-5093(99)00459-1. ISBN 0921–5093

- [95] SATO, A. ; CHIU, Y.-L. ; REED, R. : Oxidation of nickel-based single-crystal superalloys for industrial gas turbine applications. In: *Acta Materialia* 59 (2011), Nr. 1, 225 - 240. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.09.027>. – DOI 10.1016/j.actamat.2010.09.027
- [96] SCHAFRIK, R. ; SPRAGUE, R. : Saga of Gas Turbine Materials. In: *Advanced Materials and Processes* 162 (2004), Nr. 3, S. 33–36
- [97] SCHMIDT, P. F. ; BALK, L. ; BLASCHKE, R. u. a.: *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Bd. 444. expert Verlag Renningen-Malsheim, 1994
- [98] SCHMIDT, T. : *Kaltgasspritzten : eine Analyse des Materialverhaltens beim Partikelaufrall und die daraus abgeleitete Prozessoptimierung*. Shaker. – ISBN 9783832263997
- [99] SCHMIDT, T. ; ASSADI, H. ; GÄRTNER, F. ; RICHTER, H. ; STOLTENHOFF, T. ; KREYE, H. ; KLASSEN, T. : From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (2009), Nr. 5-6, 794–808. <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-009-9357-7>. – DOI 10.1007/s11666-009-9357-7
- [100] SCHMIDT, T. ; GÄRTNER, F. ; ASSADI, H. ; KREYE, H. : Development of a generalized parameter window for cold spray deposition. In: *Acta Materialia* 54 (2006), Nr. 3, 729–742. <http://dx.doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2005.10.005>. – DOI 10.1016/J.ACTAMAT.2005.10.005
- [101] SCHREIBER, A. : *Ermittlung der Texturabhängigkeit elektrochemischer Eigenschaften von Eisen mit orts aufgelösten Methoden*, Universität Düsseldorf, Diss., 2007. <http://dx.doi.org/urn:nbn:de:hbz:061-20060410-001369-2>. – DOI urn:nbn:de:hbz:061-20060410-001369-2
- [102] SEISER, B. : *Topologically close-packed phase prediction in Ni-based superalloys: phenomenological structure maps and bond-order potential theory*, University of Oxford, Diss., 2011
- [103] SENGUPTA, A. ; PUTATUNDA, S. K. ; BARTOSIEWICZ, L. ; HANGAS, J. ; NAILOS, P. J. ; PEPUTAPECK, M. ; ALBERTS, F. E.: Tensile behavior of a new single-crystal nickel-based superalloy (CMSX-4) at room and elevated temperatures. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 3 (1994), Nr. 1, 73–81. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02654502>. – DOI 10.1007/BF02654502
- [104] SHA, W. ; BHADOSHIA, H. K. D. H.: Directional recrystallization in mechanically alloyed oxide dispersion-strengthened metals by annealing in a moving temperature gradient. In: *Journal of Materials Science* 30 (1995), Nr. 6, 1439–1444. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00375245>. – DOI 10.1007/BF00375245. – ISSN 0022-2461

- [105] SHINODA, K. ; DEMURA, M. ; MURAKAMI, H. ; KURODA, S. ; SAMPATH, S. : Characterization of crystallographic texture in plasma-sprayed splats by electron-backscattered diffraction. In: *Surface and Coatings Technology* 204 (2010), Nr. 21-22, S. 3614–3618. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.04.023>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2010.04.023
- [106] SIEMENS AG POWER AND GAS DIVISION: *SGT-8000H gas turbine series-proven in commercial operations*. <https://www.energy.siemens.com/rupool/hq/power-generation/gas-turbines/SGT6-8000H/downloads>. Version: 2016
- [107] SIMS, C. ; HAGEL, W. : *The superalloys*. Wiley-Interscience, 1972. – 614 S. – ISBN 9780471792079
- [108] SINGH, R. ; RAUWALD, K. H. ; WESSEL, E. ; MAUER, G. ; SCHRUEFER, S. ; BARTH, A. ; WILSON, S. ; VASSEN, R. : Effects of substrate roughness and spray-angle on deposition behavior of cold-sprayed Inconel 718. In: *Surface and Coatings Technology* 319 (2017), 249–259. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.072>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2017.03.072
- [109] SINGH, R. ; SCHRUEFER, S. ; WILSON, S. ; GIBMEIER, J. ; VASSEN, R. : Influence of coating thickness on residual stress and adhesion-strength of cold-sprayed Inconel 718 coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 350 (2018), 64–73. <http://dx.doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2018.06.080>. – DOI 10.1016/J.SURFCOAT.2018.06.080
- [110] SOVA, A. ; GRIGORIEV, S. ; OKUNKOVA, A. ; SMUROV, I. : Potential of cold gas dynamic spray as additive manufacturing technology. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 69 (2013), Nr. 9-12, 2269–2278. <http://dx.doi.org/10.1007/s00170-013-5166-8>. – DOI 10.1007/s00170-013-5166-8
- [111] SRINIVASAN, D. ; CHANDRASEKHAR, V. ; AMUTHAN, R. ; LAU, Y. C. ; CALLA, E. : Characterization of Cold-Sprayed IN625 and NiCr Coatings. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 25 (2016), Nr. 4, 725–744. <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-016-0382-z>. – DOI 10.1007/s11666-016-0382-z
- [112] SUHONEN, T. ; VARIS, T. ; DOSTA, S. ; TORRELL, M. ; GUILMANY, J. : Residual stress development in cold sprayed Al, Cu and Ti coatings. In: *Acta Materialia* 61 (2013), Nr. 17, 6329–6337. <http://dx.doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2013.06.033>. – DOI 10.1016/J.ACTAMAT.2013.06.033
- [113] SUN, W. ; TAN, A. W. Y. ; BHOWMIK, A. ; MARINESCU, I. ; SONG, X. ; ZHAI, W. ; LI, F. ; LIU, E. : Deposition characteristics of cold sprayed Inconel 718 particles on Inconel 718 substrates with different surface conditions. In: *Materials Science and Engineering: A* 720 (2018), 75 - 84. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.02.059>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.02.059>

- [114] TERBERGER, P. : Alterung von Vakuum-plasmagespritzten MCrAlY-Schutzschichten und ihre Wechselwirkung mit Nickel- und Cobalt-basierten γ/γ' -Superlegierungen. (2015). ISBN 978-3-95806-113-2
- [115] VARACALLE, D. ; LUNDBERG, L. ; HERMAN, H. ; BANCKE, G. : Titanium carbide coatings fabricated by the vacuum plasma spraying process. In: *Surface and Coatings Technology* 86-87 (1996), 70-74. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)02962-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(96)02962-3). – DOI 10.1016/S0257-8972(96)02962-3
- [116] VILAR, R. ; ALMEIDA, A. : Repair and manufacturing of single crystal Ni-based superalloys components by laser powder deposition—A review. In: *Journal of Laser Applications* 27 (2015), Nr. 25, 17004-15001. <http://dx.doi.org/10.2351/1.4862697>. – DOI 10.2351/1.4862697
- [117] WALSTON, W. S. ; BERNSTEIN, I. M. ; THOMPSON, A. W.: The Role of the γ/γ' eutectic and porosity on the tensile behavior of a single-crystal nickel-base superalloy. In: *Metallurgical Transactions A* 22 (1991), Nr. 6, 1443-1451. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02660676>. – DOI 10.1007/BF02660676
- [118] WEISSMANN, S. ; POST, B. ; MROSE, M. E. ; MCMURDIE, H. ; MORRIS, M. C. ; MCCCLUNE, W. : Selected powder diffraction data for metals and alloys. In: *JCPDS, Card* (1978), Nr. 21-1272, S. 263
- [119] WITSCH, S. R.: *Thermomechanische Analyse der einkristallinen Nickelbasisuperlegierung CMSX-4 im Vergleich zu polykristallinen CMSX-4 Reparaturschichten*, Friedrich – Alexander – Universität Erlangen – Nürnberg, Bachelorarbeit, 2018
- [120] WOLLGRAMM, P. R.: Anisotropie des einachsigen Kriechens einkristalliner Superlegierungen im Temperaturbereich von 720°C bis 1080°C. (2017)
- [121] YANG, E. J. ; YANG, G. J. ; LUO, X. T. ; LI, C. J. ; TAKAHASHI, M. : Epitaxial grain growth during splat cooling of alumina droplets produced by atmospheric plasma spraying. In: *Journal of Thermal Spray Technology* Bd. 22. – ISBN 9781632666796, 152-157
- [122] YAO, S.-W. ; LIU, T. ; LI, C.-J. ; YANG, G.-J. ; LI, C.-X. : Epitaxial growth during the rapid solidification of plasma-sprayed molten TiO₂ splat. In: *Acta Materialia* 134 (2017), 66-80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.052>. – DOI 10.1016/j.actamat.2017.05.052
- [123] YIN, S. ; CAVALIERE, P. ; ALDWELL, B. ; JENKINS, R. ; LIAO, H. ; LI, W. ; LUPOI, R. : Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications. In: *Additive Manufacturing* 21 (2018), 628-650. <http://dx.doi.org/10.1016/J.ADDMA.2018.04.017>. – DOI 10.1016/J.ADDMA.2018.04.017
- [124] YOON, D. Y. ; CHO, Y. K.: Roughening transition of grain boundaries in metals and oxides. In: *Journal of Materials Science* 40 (2005), feb, Nr. 4, 861-870.

<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-6502-7>. – DOI 10.1007/s10853-005-6502-7. – ISSN 0022-2461

Danksagung

Diese Doktorarbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Energie- und Klimaforschung in der Gruppe Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) des Forschungszentrum Jülich GmbH. Ich möchte mich bei allen Kollegen für die angenehme Zusammenarbeit während meine drei-jährigen Doktorandenzeit bedanken.

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Robert Vaßen für seine Betreuung, die konstruktiven Diskussionen, die Rückendeckung, die Übernahme des Hauptreferates und für eine stets offene Tür danken. Ich hatte großen Freiraum bei der Herangehensweise an die gegebene Problemstellung und konnte viele Ideen umsetzen.

Für die Übernahme des Zweitreferats und den unermüdlichen Einsatz für den SFB/Transregio 103 möchte ich mich bei Prof. Dr. Gunther Eggeler bedanken. Auch dem Vorsitzenden der Prüfungskommission Prof. Skoda möchte ich danken. Prof. Dr. Olivier Guillon danke ich für die Unterstützung als Institutsleiter während meiner Doktorandenzeit.

Ich danke Dr. Doris Sebold für erstklassigen REM-Analysen, die informativen gemeinsamen Stunden am REM, sowie ihre sehr gute fachliche Unterstützung. Dr. Georg Mauer danke ich für die Diskussionen und Beantwortung meiner Fragen rund um das Thema thermisches Spritzen. Für die technische Unterstützung und Expertise am IEK-1 möchte ich Karl-Heinz Rauwald, Daniel Mack, Ralf Laufs, Volker Bader, Dr. Yoo Jung Sohn, Rainer Kriescher, Kai Willkner, Sigrid Schwarz-Lückge, Vicky Tirtay, Stefan Weitz, Mark Kappertz, Frank Kurze, Hiltrud Moitroux, Tobias Offermanns und Erhan Sucuoglu danken.

Auch den Doktoranden und wissenschaftlichen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen Fabian Grimm, Moritz Kindelmann, Christoph Vorkötter, Martin Tandler, Theresa Go, Caren Gatzten, Apurv Dash, Dr. Jesus Gonzales, Dr. Emine Bakan, Dr. Jochen Fiebig, Dr. Denise Koch, Dr. Florian Thaler, Dr. Martin Bram und Dr. Norbert Menzler möchte ich für die Diskussionen auf einem hohen wissenschaftlichen Niveau und den angenehmen Mittags- und Kaffeepausen danken.

Insbesondere möchte ich mich auch bei allen Kollegen und Kolleginnen des SFB/Transregio 103 bedanken, die zu einer interessanten und wegweisenden Kooperation verholfen haben und mir ein sehr tiefes Verständnis in das Themengebiet der Superlegierungen vermitteln konnten. Auch den Kollegen und Kolleginnen vom Karlsruher Institut für Technologie möchte ich für gute Kooperation bezüglich der Eigenspannungsmessung danken. Ein weiterer Dank gilt Prof. Dr. Bill Clyne und der Gruppe des Gordon Laboratory der Universität von Cambridge, für die gute Kooperation und die herzliche Aufnahme während meines zweimonatigen Aufenthaltes in England.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meinen Schwiegereltern und meinen Großeltern, die mich immer bedingungslos unterstützt und an mich geglaubt haben.

Mein größter Dank gilt meiner Frau für ihre grenzenlose Unterstützung während meiner Promotionszeit und für das kritische Lesen meiner Arbeit. Vielen Dank für dein Rückhalt, deine Geduld, deine uneingeschränkte Zuversicht und dass du bei allen Höhen und Tiefen des Lebens für mich da bist. Die Gedanken und die Vorfreude auf unsere Tochter haben mich die letzten sieben Monate sehr motiviert.

Band / Volume 456

**Columnar Structured Thermal Barrier Coatings Deposited
by Axial Suspension Plasma Spraying**

D. Zhou (2019), VI, 126 pp

ISBN: 978-3-95806-391-4

Band / Volume 457

**Modellierung zeitlich aufgelöster Ladeenergienachfragen von
batterie-elektrischen Fahrzeugen und deren Abbildung in einem
Energiesystemmodell**

J. F. Linßen (2019), VIII, 189 pp

ISBN: 978-3-95806-395-2

Band / Volume 458

**Synthesis and Analysis of Spinel Cathode Materials for
High Voltage Solid-State Lithium Batteries**

A. Windmüller (2019), iv, 142 pp

ISBN: 978-3-95806-396-9

Band / Volume 459

**Monazite-type ceramics as nuclear waste form:
Crystal structure, microstructure and properties**

Y. Arinicheva (2019), 194 pp

ISBN: 978-3-95806-397-6

Band / Volume 460

**Coupling a Solid Oxide Fuel Cell with a Biomass Gasifier:
Degradation Mechanisms and Alternative Anode Materials**

H. Jeong (2019), II, 112 pp

ISBN: 978-3-95806-398-3

Band / Volume 461

Model-based Source Partitioning of Eddy Covariance Flux Measurements

A. Klosterhalfen (2019), XVI, 132 pp

ISBN: 978-3-95806-401-0

Band / Volume 462

**Entwicklung von großflächigen PECVD-Prozessen zur kontrollierten,
homogenen Abscheidung dünner Siliziumschichten für die Photovoltaik**

B. O. Grootoink (2019), 154 pp

ISBN: 978-3-95806-402-7

Band / Volume 463

**Simulation of Transport Processes through an Asymmetric Gas
Separation Membrane**

U. V. Unije (2019), xiv, 101 pp

ISBN: 978-3-95806-403-4

Band / Volume 464

Development, calibration and deployment of an airborne chemical ionization mass spectrometer for trace gas measurements

T. Khattatov (2019), 14, 125 pp

ISBN: 978-3-95806-404-1

Band / Volume 465

IEK-3 Report 2019 – Maßgeschneiderte Energieumwandlung für nachhaltige Kraftstoffe

D. Stolten, B. Emonts (Eds.) (2019), 171 pp

ISBN: 978-3-95806-410-2

Band / Volume 466

Initialinfrastruktur für Wasserstoffmobilität auf Basis von Flotten

F. Grüger (2019), V, 209 pp

ISBN: 978-3-95806-413-3

Band / Volume 467

Techno-ökonomische Analyse alternativer Wasserstoffinfrastruktur

M. E. Reuß (2019), 205 pp

ISBN: 978-3-95806-414-0

Band / Volume 468

Study on a miniaturized satellite payload for atmospheric temperature measurements

J. Liu (2019), 153 pp

ISBN: 978-3-95806-415-7

Band / Volume 469

Partitioning Water Vapor Fluxes by the Use of Their Water Stable Isotopologues: From the Lab to the Field

M. E. Quade (2019), XVI, 113 pp

ISBN: 978-3-95806-417-1

Band / Volume 470

Entwicklung von Reparaturmethoden für Nickel-Superlegierungen mittels thermischer Spritzverfahren

T. Kalfhaus (2019), VI, 126, XXX pp

ISBN: 978-3-95806-418-8

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zwb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 470
ISBN 978-3-95806-418-8