

Entwicklung von korrosionsstabilen Schutzschichten für oxidische Faserverbundwerkstoffe

Caren Sophia Gatzen

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 471

ISBN 978-3-95806-422-5

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

Entwicklung von korrosionsstabilen Schutzschichten für oxidische Faserverbundwerkstoffe

Caren Sophia Gatzen

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

Band / Volume 471

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-422-5

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 471

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

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-422-5

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

Frau M. Sc. Caren Sophia Gatzert

Erstgutachter: Professor Robert Vaßen

Entwicklung von korrosionsstabilen Schutzschichten für oxidische Faserverbundwerkstoffe

Oxidische Faserverbundwerkstoffe (*ceramic matrix composites*, CMCs) sind, aufgrund ihrer hohen spezifischen Festigkeit und ihrer hohen Temperaturbeständigkeit, vielversprechende Materialien für Hochtemperaturanwendungen, wie z.B. in Gasturbinenbrennkammern. Jedoch stellt Degradation aufgrund von Wasserdampfkorrosion bei Temperaturen oberhalb von 1200 °C ein ernstzunehmendes Problem dar. Um diese Reaktionen zu verhindern bzw. zu minimieren, werden korrosionsstabile Schutzschichten (*environmental barrier coatings*, EBCs) benötigt.

Der Fokus der Arbeit liegt auf der Herstellung und Entwicklung von EBCs für einen Aluminiumoxid-basierten CMC, insbesondere die Anbindung zwischen Schicht und CMC soll verbessert werden. Zunächst wurden verschiedene Methoden der Oberflächenstrukturierung des CMC untersucht. Dabei stellte sich die Strukturierung mittels Laserablation als besonders vielversprechend heraus und wurde eingehender untersucht. Anschließend wurden YSZ, $Gd_2Zr_2O_7$, Y_2O_3 und $YAlO_3$ aufgrund ihrer guten Korrosionseigenschaften und passenden Wärmeausdehnungskoeffizienten als potenzielle Schutzschichten ausgewählt und mittels Plasmaspritzen auf Proben des Werkstoffs mit und ohne vorherige Laserstrukturierung aufgebracht. Die Eignung dieser Schichtsysteme und deren Anbindung an das Substrat wurden anschließend mittels Haftzugversuchen und thermischem Zyklieren untersucht. Es wurden zwei verschiedene Anbindungsmechanismen gefunden:

YSZ- und $Gd_2Zr_2O_7$ - Schichten haften hauptsächlich über die Ausbildung mechanischer Verklammerungen am Substrat. Die Strukturierung der Proben vor dem Beschichten konnte die Anbindung erheblich verbessern. Y_2O_3 - und $YAlO_3$ -Schichten reagieren mit dem Al_2O_3 -basiertem Substrat und bilden Yttriumaluminat. Durch die Ausbildung dieser Grenzschicht wurde, auch auf unstrukturierten Proben, eine sehr gute Anbindung erzielt.

Da neben der Anbindung die Korrosionsstabilität entscheidend für eine EBC ist, wurden ausgewählte Proben zur Validierung eines, in dieser Arbeit neu entwickelten, Korrosionstestverfahrens verwendet, bei dem mithilfe eines HVOF-Brenners innerhalb kurzer Zeit aussagekräftige Korrosionsraten gemessen werden konnten.

Abstract

Frau M. Sc. Caren Sophia Gatzen

First referee: Professor Robert Vaßen

Development of corrosion-resistant protective coatings for oxide ceramic matrix composites

Due to their high specific strength and high temperature resistance, oxide ceramic matrix composites (CMCs) are promising materials for high-temperature applications, e.g. in gas turbine combustion chambers. However, degradation due to water vapor corrosion at temperatures above 1200 °C is a serious problem. Environmental barrier coatings (EBCs) are required to prevent or minimize these reactions.

The focus of this work is the development of EBCs for an alumina-based CMC, especially the improvement of the adhesion between coating and CMC. First, different methods of surface structuring of the CMC were investigated. The structuring by laser ablation turned out to be promising and was investigated in detail. Subsequently, YSZ, $Gd_2Zr_2O_7$, Y_2O_3 and $YAlO_3$ were selected as potential protective coatings due to their low recession rates and fitting thermal expansion coefficients. Samples of the CMC, with and without laser structuring were coated by plasma spraying. The suitability of these coating systems and their adhesion to the substrate were investigated by tensile adhesion tests and thermal cycling. Two different adhesion mechanisms were found:

YSZ- and $Gd_2Zr_2O_7$ - coatings adhere mainly by mechanically interlocking to the substrate. Structuring of the samples before coating could considerably improve the adhesion. Y_2O_3 - and $YAlO_3$ - coatings react with the Al_2O_3 -based substrate to form yttrium alluminates. Due to the formation of this boundary layer, a very good adhesion was achieved, even on unstructured samples.

Since the corrosion stability is also important for an EBC, selected samples were used to validate a new corrosion test procedure in which significant corrosion rates can be measured within a short time by using a HVOF torch.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Grundlagen	2
2.1.	Keramische Faserverbundwerkstoffe	2
2.2.	Korrosion	6
2.2.1.	Heißkorrosion	8
2.2.2.	Heißgaskorrosion	9
2.2.3.	Korrosionsschutzschichten	12
2.2.4.	Korrosionstests.....	15
2.3.	Thermisches Spritzen	17
2.3.1.	Atmosphärisches Plasmaspritzen.....	19
2.3.2.	Niederdruck-Plasmaspritzen.....	20
2.3.3.	Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen	21
2.4.	Haftung	22
2.5.	Laserablation	25
3.	Zielsetzung.....	29
4.	Experimentelles	32
4.1.	Substrat.....	32
4.2.	Beschichtung.....	33
4.2.1.	Pulver	33
4.2.2.	Atmosphärisches Plasmaspritzen.....	36
4.2.3.	Niederdruck Plasmaspritzen	36
4.3.	Laserablation	37
4.3.1.	Bestimmung der Ablationsschwelle	37
4.3.2.	Strukturierung	39
4.4.	Charakterisierung.....	40
4.4.1.	Haftzugversuche.....	40
4.4.2.	Pull-Off-Adhesion-Tests	41
4.4.3.	Isothermes Zyklieren	41

4.4.4.	Gradiententests	42
4.4.5.	Heißkorrosion mit CMAS	42
4.4.6.	Heißgaskorrosion	43
4.5.	Analytik.....	45
5.	Ergebnisse.....	47
5.1.	Laserstrukturierung	47
5.1.1.	Wärmeinflusszone.....	47
5.1.2.	Bestimmung der Ablationsschwelle	50
5.1.3.	Variation des Punktabstandes	52
5.1.4.	Variation der Pulssequenz.....	56
5.1.5.	Variation der Pulsanzahl	57
5.1.6.	Zusammenfassung	62
5.2.	Untersuchung verschiedener EBC-Systeme	64
5.2.1.	Y ₂ O ₃	64
5.2.2.	Gd ₂ Zr ₂ O ₇	79
5.2.3.	YAlO ₃	87
5.2.4.	YSZ.....	95
5.2.5.	Zusammenfassung	101
5.3.	HVOF-Korrosionstest.....	104
5.3.1.	Korrosionsbedingungen und Vergleich mit anderen Testständen.....	104
5.3.2.	Korrosionsversuche.....	106
6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	118
7.	Literaturverzeichnis	122
8.	Abbildungsverzeichnis.....	130
9.	Tabellenverzeichnis.....	136
10.	Anhang.....	137
	Lebenslauf.....	141
	Danksagung.....	142

1. Einleitung

Sowohl in der Flugzeugindustrie als auch zur Stromerzeugung werden Gasturbinen benötigt. Dabei ist es ökonomisch und ökologisch sinnvoll eine möglichst hohe Effizienz zu erreichen. Nur ein effizienter Prozess reduziert Kosten, Treibstoffverbrauch und Emissionen auf ein Minimum. Eine Möglichkeit, die Effizienz zu erhöhen, ist die Turbine bei möglichst hohen Temperaturen zu betreiben. Infolgedessen werden die Bestandteile der Hochdruckturbinen zunehmend höheren thermischen Belastungen ausgesetzt.^[1]

Vor allem die Entwicklung von Brennraumkacheln, Leit- und Laufschaufeln zeigt sich als Herausforderung, da die Werkstoffe in diesem Bereich der Turbine nicht nur hohen Temperaturen ausgesetzt sind, sondern auch der aggressiven Atmosphäre aus Verbrennungsgasen, Luft und Wasserdampf. Zusätzlich werden die Laufschaufeln stark mechanisch beansprucht.

Wegen ihrer guten mechanischen Eigenschaften, sowie ihrer Temperaturstabilität werden keramische Faserverbundwerkstoffe zunehmend für die Verwendung im Hochtemperaturbereich einer Turbine erforscht. Ein weiterer Vorteil dieser Werkstoffe gegenüber den konventionellen Legierungen ist ihr deutlich geringeres Gewicht. Weiterhin macht eine hohe maximale Betriebstemperatur die Faserverbundwerkstoffe interessant. Dabei stehen die oxidischen keramischen Faserverbundwerkstoffe (*Ceramic Matrix Composites*, CMCs) im Fokus dieser Arbeit. Diese sind im Gegensatz zu den nicht-oxidischen CMCs deutlich widerstandsfähiger gegen Oxidation und Korrosion. Jedoch stellt auch hier Wasserdampfkorrosion bei hohen Temperaturen ein Problem dar.^[2-3] Daher ist es notwendig den Werkstoff mit Hilfe von Korrosionsschutzschichten (*Environmental Barrier Coatings*, EBCs) vor Wasserdampf und anderen Bestandteilen der Brenngasatmosphäre zu schützen.

Ziel dieser Arbeit ist es daher korrosionsstabile Schutzschichten für oxidkeramische Faserverbundwerkstoffe zu entwickeln, die das Material vor der aggressiven Atmosphäre in einer Turbine schützen. Um eine möglichst widerstandsfähige Schicht zu erhalten, ist eine gute Anbindung an das Substrat essentiell. Daher liegt der Schwerpunkt darin, die Anbindung der Schutzschicht an das Substrat (Al_2O_3 -CMC mit 15 % 3YSZ in Matrix, Faser: Nextel 610/1500) zu untersuchen und zu optimieren. Dazu sollen die Parameter, die entscheidend zur Anbindung beitragen, ermittelt und ihr Einfluss auf die Güte der Anbindung bestimmt werden.

2. Grundlagen

2.1. Keramische Faserverbundwerkstoffe

Häufig werden Metalle bzw. Legierungen, aufgrund ihrer guten Formbarkeit und ihrer mechanischen Eigenschaften, als Ausgangsstoffe für Hochtemperaturanwendungen verwendet. Für den Einsatz bei extremen Temperaturen wie z.B. in Turbinen sind diese jedoch nur bedingt geeignet. Zum einen stellt der vergleichsweise geringe Schmelzpunkt vieler Metalle ein Hindernis dar, zum anderen sind metallische Werkstoffe bei hohen Temperaturen anfällig für Korrosions- und Oxidationsreaktionen. Aufgrund ihrer hohen Dichte weisen metallische Bauteile zusätzlich ein hohes Gewicht auf.^[1]

Im Gegensatz dazu zeigen keramische Materialien eine deutlich bessere Hochtemperaturstabilität, sowie eine geringere Anfälligkeit für Korrosion, Oxidation und Verschleiß.^[4] Konventionelle monolithische Keramiken sind jedoch spröde, was unter Scher- oder Zugbelastung zu spontanem Materialversagen führt. Dies und die geringe Thermoschockstabilität machen monolithische Keramiken für viele Hochtemperaturanwendungen ungeeignet. Um die Schadenstoleranz keramischer Werkstoffe zu erhöhen, werden keramische Matrices mit keramischen Fasern verstärkt. Dies führt zu einem quasiduktilem Versagensverhalten des keramischen Faserverbundwerkstoffes.^[5] Darüber hinaus besitzen sie eine höhere Thermoschockresistenz als herkömmliche Keramiken. Diese Eigenschaften sind auf das Zusammenspiel der Matrix und der darin liegenden Fasern zurückzuführen. Daher sind sie von großem Interesse für Hochtemperaturanwendungen.^[5]

Um ein Gleiten der Fasern innerhalb der Matrix zu ermöglichen herrscht zwischen Matrix und Fasern eine schwache Anbindung. Dies ermöglicht den Spannungsabbau über mikromechanische Effekte wie „Faser-Pull-Out“ und Rissablenkung. Tritt ein Riss in der Matrix auf können sich die Fasern von der Matrix lösen und den Riss überbrücken (siehe Abbildung 1). Das Versagen des Bauteils erfolgt nicht spontan sondern nach vorheriger Verformung.^[5]

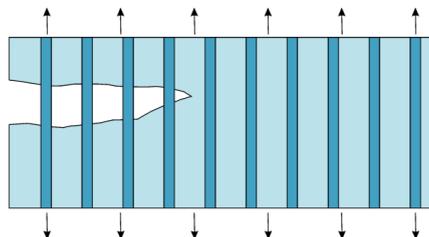


Abbildung 1: Schema des Rissüberbrückungsmechanismus (nach ^[5]).

Damit die Fasern entlang der Matrix gleiten und so Spannungen abbauen können, muss die Grenzfläche zwischen Matrix und Faser so gestaltet werden, dass nur eine geringe Wechselwirkung besteht. Dies kann durch zwei verschiedene Methoden realisiert werden:

Bei der ersten Methode werden die Fasern in eine Matrix mit einer homogenen Mikroporosität eingebettet. Verbundwerkstoffe, die so hergestellt wurden, besitzen eine offene Porosität von etwa 25-30 %. Auftretende Spannungen werden durch Ausbildung eines Rissnetzwerks in der Matrix abgebaut, dadurch werden die Fasern vor Rissen geschützt. Dieses Konzept wird vor allem für oxidische Faserverbundwerkstoffe angewendet.^[5]

Ist eine dichtere Matrix gewünscht, müssen die keramischen Fasern zuvor beschichtet werden, dies wird meist bei nicht-oxidischen Faserverbundwerkstoffen angewendet.

Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaften nicht-oxidischer und oxidischer CMCs.^[5]

Nicht-oxidische CMCs	Oxid/Oxid CMC
Hervorragende mechanische Eigenschaften	Moderate mechanische Eigenschaften
Hervorragende Hochtemperaturstabilität	Moderate Hochtemperaturstabilität
Hohe Wärmeleitfähigkeit	Niedrige Wärmeleitfähigkeit
Moderate bis gute Oxidationsbeständigkeit	Hohe Oxidationsbeständigkeit
Begrenzte Stabilität gegenüber HT-H ₂ O-Gasen	Begrenzte bis hohe Stabilität gegenüber HT-H ₂ O-Gasen
Teilweise hohe Herstellungskosten	Günstige Herstellungs-/Komponentenkosten

Generell wird zwischen oxidischen und nicht-oxidischen Faserverbundwerkstoffen unterschieden. Ein Vergleich der Eigenschaften dieser Materialien ist in Tabelle 1 aufgeführt. Die heute kommerziell bedeutsamsten keramischen Faserverbundwerkstoffe sind C/C-Keramiken, ein Vertreter der nicht-oxidischen Faserverbundwerkstoffe. Sie werden im Hochtemperaturbereich als Bremsscheiben, Raketendüsen oder Ofenmaterialien eingesetzt. Die nicht-oxidischen CMCs zeichnen sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften, hohe Wärmeleitfähigkeiten und gute Hochtemperaturstabilität aus. Besonders aufgrund ihrer Sinterstabilität bei hohen Temperaturen, werden sie häufig gegenüber den oxidischen Faserverbundwerkstoffen bevorzugt. Nachteile dieser Materialien sind die teilweise hohen Herstellungskosten und die begrenzte Stabilität gegenüber Wasserdampf. Der wohl größte Nachteil dieser Materialien ist die geringe Temperaturstabilität in Anwesenheit von Sauerstoff. Temperaturen über 450 °C führen zum Abbrand des Werkstoffes, daher muss das Material aufwändig vor Sauerstoffzufuhr geschützt werden. Ein Vergleich der Eigenschaften verschiedener keramischer Faserverbundwerkstoffe ist in Tabelle 2 gegeben. ^[5-6]

Tabelle 2: Vergleich der Eigenschaften verschiedener Faserverbundwerkstoffe.^[7]

Eigenschaft	SiC/SiC	C/SiC	C/C	Ox/Ox
Faseranteil [vol. %]	40-60	10-70	40-60	30-50
Porosität [vol. %]	10-15	1-20	8-23	10-40
Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2,3-2,9	1,8-2,8	1,4-1,7	2,1-2,8
Zugwiderstand [MPa]	150-360	80-540	14-1100	70-280
Biegezugfestigkeit [MPa]	280-550	80-700	120-1200	80-630
Bruchdehnung [%]	0,1-0,7	0,5-1,1	0,1-0,8	0,12-0,4
Youngs Modul [GPa]	70-270	30-150	10-480	50-210
Bruchzähigkeit [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$]	25-32	25-30	5,7-3	58-69
Thermische Leitfähigkeit [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	6-20	10-130	10-70	1-4
Wärmeausdehnungskoeffizient [$\text{ppm}\cdot\text{K}^{-1}$]	2,8-5,2	0-7	0,6-8,4	2-7,5
Maximale Betriebstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1100-1600	1350-2100	2000-2100	1000-1100

Oxidkeramische Faserverbundwerkstoffe bestehen aus einer oxidischen Matrix (z.B. Al_2O_3 , Mullit, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YSZ) die von ebenfalls oxidkeramischen Fasern (Al_2O_3 (Nextel™ 620), Mullit (Nextel™ 720)) verstärkt wird. Diese Materialien zeigen zwar niedrigere Festigkeiten als die nicht-oxidischen CMCs, dafür sind sie Hochtemperaturstabil und besitzen eine deutlich höhere Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation und Korrosion, weshalb sie auch für den Einsatz in Gasturbinen geeignet erscheinen. Weiterhin ist die Herstellung der Materialien günstiger als die der nicht-oxidischen Faserverbundwerkstoffe. Eine Übersicht über Hersteller oxidkeramischer Faserverbundwerkstoffe ist in Tabelle 3 gegeben.

Jedoch werden auch oxidkeramische Werkstoffe bei hohen Temperaturen anfällig für Wasserdampfkorrosion, weshalb sie nicht ohne weitere Modifikationen als Turbinenbauteil eingesetzt werden können. Besonders SiO_2 ist anfällig für Korrosion, daher sind die häufig verwendeten Werkstoffe auf Mullitbasis ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) ebenfalls sehr empfindlich für Wasserdampfkorrosion. Ein Vergleich der Korrosionsraten einzelner Keramiken ist in Abbildung 2 (links) gegeben.

Tabelle 3: Übersicht über Hersteller von Oxid/Oxid-CMCs.^[5]

National	Faserverarbeitung	Matrixherstellung	Anwendung
Daimler Chrysler Research and Technology DLR Köln (WHIPOX) DLR Stuttgart (OXIPOL) Universität Bayreuth	Wickeln, Laminieren	Polymerinfiltration	Bauteilfertigung
	Wickeltechnik	Schlickertechnik	Bauteilfertigung
	Laminiertechnik	Polymerinfiltration	Bauteilentwicklung, Grundlagenforschung
	Laminiertechnik	Schlickertechnik	Forschung
Pritzkow Spezialkeramik	Laminiertechnik	Schlickertechnik	Bauteilfertigung
International			
COI Ceramics, USA	Laminiertechnik	Schlickertechnik, Polymerinfiltration	Bauteilfertigung
Universität Santa Barbara			Grundlagenforschung

Um die Hochtemperaturstabilität der Werkstoffe in Wasserdampf-Atmosphären zu verbessern, werden verschiedene Matrixzusätze verwendet. So hat der Hersteller *Pritzkow Spezialkeramik* den Werkstoff FW12/30 entwickelt, welcher auch in dieser Arbeit verwendet wird. Dazu wurden, im Vergleich zu Mullit, korrosionsstabilere Ausgangsmaterialien für die Matrix verwendet und ihr Mischungsverhältnis im Hinblick auf die Sinterschwindung optimiert. Der entwickelte Werkstoff weist nicht nur eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit, sondern auch eine höhere Scherfestigkeit (ILSS) sowie eine höhere Bruchdehnung und Biegefestigkeit auf (siehe Abbildung 2). FW12/30 besteht aus einer Al_2O_3 -Matrix mit 15 % 3-mol%-Yttrium-teilstabilisiertem-Zirkondioxid (3YSZ). Um die Korrosionsbeständigkeit weiter zu erhöhen werden Nextel™ 620-Fasern verwendet, die vollständig aus Al_2O_3 bestehen. Dadurch ist der Werkstoff in Wasserdampf-Atmosphäre deutlich stabiler als CMCs auf Mullitbasis. Jedoch wird auch Al_2O_3 bei hohen Temperaturen anfällig für Korrosion, was die Lebensdauer des Werkstoffs bei Langzeitanwendung weiterhin einschränkt. Durch Verwendung geeigneter Schutzschichten könnte die Lebensdauer des Werkstoffes deutlich verlängert werden.^[8]

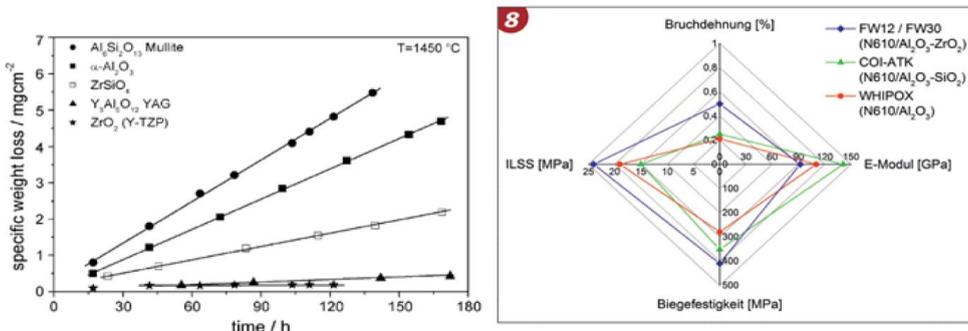


Abbildung 2: Korrosionskinetik verschiedener Verbindungen bei 1450 °C^[9] (links), Vergleich mechanischer Kennwerte verschiedener kommerzieller oxidischer CMC^[8] (rechts).

2.2. Korrosion

Um die Effizienz eines Prozesses zu steigern, muss ein möglichst hoher Wirkungsgrad erreicht werden. Der theoretisch maximal erreichbare thermische Wirkungsgrad einer (idealen) Turbine kann durch den Joule- oder Brayton-Kreisprozess beschrieben werden, welcher in Abbildung 3 skizziert ist. Der thermische Wirkungsgrad berechnet sich durch das Verhältnis der abgegebenen Wärme zur benötigten Wärme, diese Wärmebilanz kann durch die Bilanz der Enthalpiedifferenzen (ΔH) beschrieben werden. Für ein ideales Gas ist ΔH als Produkt aus Wärmekapazität und Temperaturdifferenz definiert. Der Wirkungsgrad einer Gasturbine kann daher näherungsweise durch Gleichung 2-1 beschrieben werden. Dabei beschreiben T und p die Temperatur bzw. den Druck an den jeweiligen Betriebspunkten. κ ist der Isentropenexponent, der aus dem Verhältnis der Wärmekapazität eines Gases bei konstantem Druck zu der bei konstantem Volumen gebildet wird. Der Wirkungsgrad einer idealen Turbine wird daher maßgeblich vom Druckverhältnis bestimmt.^[10]

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_6 - T_1}{T_4 - T_3} = 1 - \frac{T_1}{T_3} = 1 - \left(\frac{p_1}{p_3}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad 2-1$$

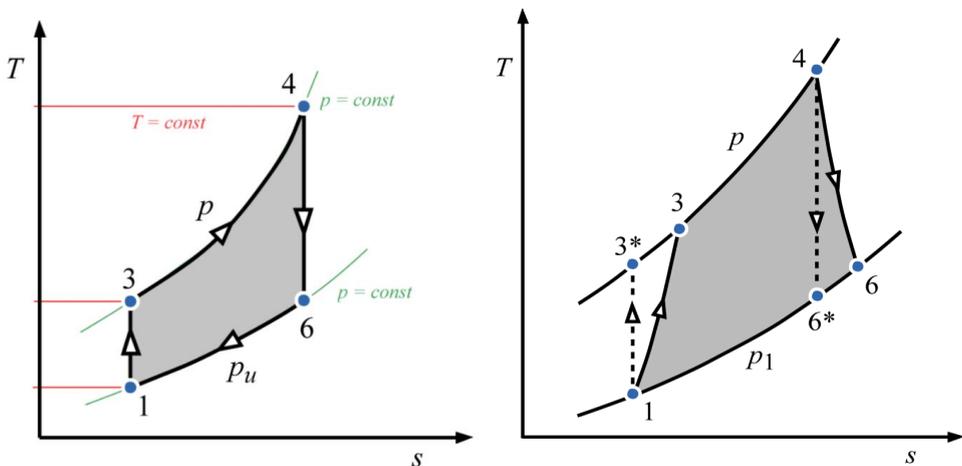


Abbildung 3: Schematische Darstellung des (idealen) Joule-Kreisprozesses im T - S Diagramm (links). 1→3 isentrope Kompression, 3→4 isobare Wärmezufuhr, 4→6 isentrope Expansion, 6→1 isobare Wärmeabfuhr. Veranschaulichung der Abweichungen des realen Prozesses vom idealen Prozess (gestrichelt) (rechts).^[11]

Im realen Gasturbinenprozess kommt aufgrund von Druck- und Temperaturverlusten zu deutlichen Abweichungen, im Vergleich zum idealen Prozess (Abbildung 3). Als Folge dessen, kann das Druckverhältnis nicht mehr als konstant angesehen werden, weiterhin verlaufen die Expansion und Kompression nicht mehr isentrop. Der sich daraus ergebende Wirkungsgrad, ist eine Funktion des Druckverhältnisses und der Turbineneintrittstemperatur (T_4).^[10] Daher ist es erstrebenswert, Turbinen bei möglichst hohen Temperaturen betreiben zu können. Jedoch werden die Werkstoffe, aus denen Turbinenteile gefertigt werden, bei höheren Temperaturen zunehmend anfällig für Reaktionen mit der Umgebung, was eine Verkürzung der Lebenszeit zur Folge hat. Daher müssen die Materialien mit Schutzschichten vor den hohen Temperaturen und damit vor Oxidation, Korrosion und Schmelzen geschützt werden.

Korrosion bezeichnet die physikalische und chemische Wechselwirkung eines Materials mit seiner Umgebung. Die Triebkraft ist das Bestreben des Systems wieder einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Die in einer Turbine stattfindenden Korrosionsprozesse, werden nach dem Klassifizierungsschema (Abbildung 4) in zwei Kategorien eingeteilt: Heißgaskorrosion und Heißkorrosion.

Letztere bezeichnet Veränderungen die auf die Bildung von Metalloxiden oder die Ablagerung von Schmelzen (z.B. CMAS) zurückzuführen sind.^[12-13]

Unter Heißgaskorrosion werden alle Veränderungen verstanden, die in Wechselwirkung mit den heißen Rauchgasen in einer Gasturbine entstehen.^[12]

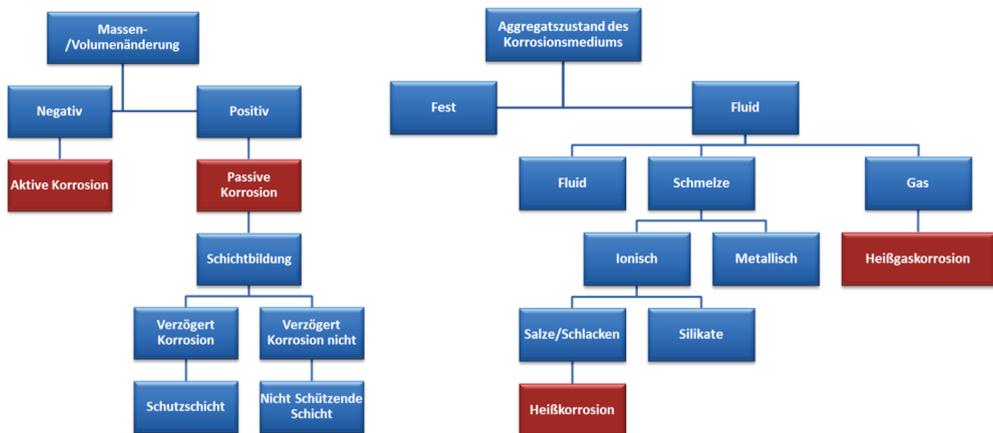


Abbildung 4: Klassifizierungsschemata der Korrosion (in Anlehnung an^[12]).

2.2.1. Heißkorrosion

In einer Gasturbine herrschen Oberflächentemperaturen von über 1200 °C. Bei diesen Temperaturen schmelzen in der Luft enthaltene Verunreinigungen (Sand, Staub, Vulkanasche) auf und lagern sich auf den Turbinenbauteilen ab, bzw. infiltrieren diese. Dieser Angriff wird als Heißkorrosion bezeichnet. Die Verunreinigungen bestehen hauptsächlich aus Calcium-Magnesium-Aluminium-Silikaten (CMAS). Wenn die Turbine gestoppt wird, erstarren diese Salze wieder. Die Infiltration der Schicht führt zu einer Erhöhung ihrer Steifigkeit. Dies kann zum Abplatzen der infiltrierten Schicht führen. Weiterhin sind diese geschmolzenen Schlacken sehr reaktiv, daher werden leicht Reaktionsschichten an der Oberfläche ausgebildet, welche zu weiteren Spannungen führen.^[14]

Gängige Wärmedämmschichten sind in der Regel porös, daher sind sie jedoch sehr anfällig für Infiltration mit CMAS. Aufgrund der immer weiter steigenden Turbinentemperaturen wird Korrosion durch CMAS-Angriff zu einer stetig wachsenden Herausforderung. Aufgrund dessen werden Wärmedämmschichten häufig zusätzlich mit einer CMAS-resistenteren Deckschicht versehen. $Gd_2Zr_2O_7$ hat sich in Studien als besonders geeignet erwiesen, da das Voranschreiten der Korrosion/Infiltration durch Ausbildung einer Reaktionsschicht erfolgreich verlangsamt werden kann.^[15]

Um das Verhalten eines EBC-Systems unter CMAS-Belastung zu untersuchen, gibt es häufig zwei Versuchsanordnungen. Einige Gruppen stellen Pellets mit realen oder synthetischen Staub/Asche Gemischen her. Diese werden zusammen mit einer beschichteten Probe in einem Ofen platziert, wobei eine Temperatur gewählt wird, die über der Schmelztemperatur des CMAS-Gemischs liegt.^[16]

Eine weitere Methode, die auch in dieser Arbeit angewendet wurde, besteht aus einem Gradiententest (siehe 2.4 Haftung) bei dem in die Flamme eine CMAS-haltige Lösung injiziert wird. Dazu wird eine Lösung hergestellt, die Vorläuferverbindungen der CMAS-Verbindungen enthält, durch die hohen Temperaturen in der Brennerflamme werden die typischen CMAS-Oxide gebildet, aufgeschmolzen und in Richtung der Probe beschleunigt. Dieses Verfahren vereint Gradiententest und CMAS-Korrosion und ist damit realistischer. Es erfordert jedoch auch aufwändigere Aufbauten und eine präzise Kontrolle von Temperatur und Förderrate.^[17]

2.2.2. Heißgaskorrosion

Wie in Abbildung 4 gezeigt, wird auch bei der Heißgaskorrosion zwischen aktiver und passiver Korrosion unterschieden. Passive Korrosion bezeichnet die Ausbildung (z.B. oxidischer) Schichten auf der Oberfläche, die zu einer Massenzunahme führen. Da der Abbau einer solchen Reaktionsschicht, z.B. durch weitere Reaktionen oder durch Verdampfen, häufig deutlich langsamer erfolgt als die Korrosion der Oberfläche, hat diese Korrosionsart oftmals eine passivierende Wirkung. Das Reaktionsprodukt verweilt zunächst auf der Oberfläche, dadurch wird der Zugang weiterer Reaktanden zur Oberfläche eingeschränkt (Diffusionslimitierung) und so eine weitere Reaktion gehemmt. Je nachdem welcher Prozess schneller stattfindet, liegt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Abtransport der Reaktionsprodukte von der Oberfläche, oder in der Diffusion des Korrosionsmediums durch die Reaktionsschicht. Bei Oxiden, wie dem in dieser Arbeit verwendeten Al_2O_3 , spielt diese Korrosionsart jedoch nahezu keine Rolle, es findet hauptsächlich aktive Korrosion statt (siehe Abbildung 5).^[12]

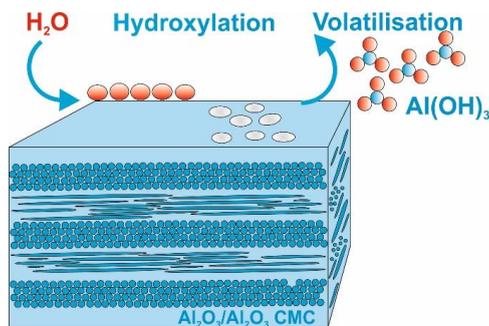


Abbildung 5: Wasserdampfkorrosion an der Oberfläche eines $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Faserverbundwerkstoffs.

Aktive Korrosion bezeichnet die Reaktionen, bei denen es zu einer Gewichtsreduktion kommt. In dem hier betrachteten Szenario einer Gasturbine ist die Wasserdampfkorrosion am häufigsten. Im Wasserdampf bildet Al_2O_3 flüchtige Hydroxide (u.a. $\text{Al}(\text{OH})_3$), die Reaktionsrate ist dabei stark von Druck, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit abhängig.^[18-20]

Wird Aluminiumoxid von Wasserdampf angegriffen ($T \geq 1200 \text{ °C}$) (siehe Gleichung 2-2), entsteht flüchtiges $\text{Al}(\text{OH})_3$, welches durch das strömende Fluid abtransportiert wird. Das thermodynamische Gleichgewicht für eine Reaktion wird durch Gleichung 2-3 beschrieben. Dabei ist R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur und K_a die Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes.



$$\Delta G_0 = -R \cdot T \cdot \ln(K_a) \quad 2-3$$

Daraus ergibt sich für den $\text{Al}(\text{OH})_3$ Partialdruck ($p_{\text{Al}(\text{OH})_3}$) die folgende Abhängigkeit vom Partialdruck des Wassers ($p_{\text{H}_2\text{O}}$):

$$p_{\text{Al}(\text{OH})_3} = K_a \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{3/2} \quad 2-4$$

Wird ein Bauteil angeströmt, so bildet sich an der Oberfläche eine Grenzschicht aus, in der eine langsamere, laminare Strömung herrscht. Für die Geschwindigkeit der Korrosion ist der Antransport der Reaktanden durch die Gasphase (1) und durch die laminare Grenzschicht (2) von Bedeutung. Die Geschwindigkeit der eigentlichen Reaktion(3), sowie der Abtransport der Reaktionsprodukte durch die Grenzschicht (4) in die Gasphase (5) sind ebenfalls wichtige Parameter.^[21] Dies ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt.

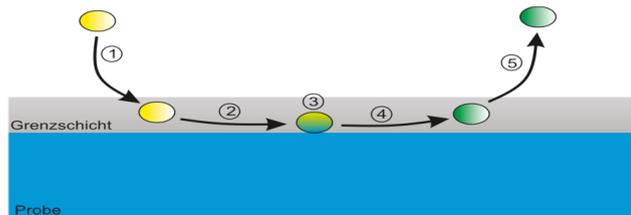


Abbildung 6: Fließschema einer Korrosionsreaktion.

Wird ein Parameter (z.B. Temperatur oder Strömungsgeschwindigkeit) verändert, beeinflusst dies die Geschwindigkeiten der Prozesse 1-5, sodass nun gegebenenfalls ein anderer Schritt Geschwindigkeitsbestimmend wird. Dadurch kann sich die Kinetik der Korrosionsreaktion erheblich ändern und andere Prozesse können dominant werden. Aufgrund der in einer Turbine vorliegenden hohen Drücke (Gesamt- und Wasserdampfpartialdruck) und Gasgeschwindigkeiten ist der Antransport der Reaktanden kein limitierender Faktor. Aufgrund der hohen Temperatur, stellt auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Korrosion kein Hindernis dar. Jedoch erweist sich der Abtransport der Reaktionsprodukte hier als geschwindigkeitsbestimmend. Diese werden nur bei geringen Partialdrücken gebildet, daher müssen sie zuerst aus dem System entfernt werden, bevor die Reaktion voranschreiten kann.^[22]

Des Weiteren ist das entstehende Reaktionsprodukt stark abhängig von Druck und Temperatur des Systems. Im hier betrachteten Bereich wird davon ausgegangen, dass

$\text{Al}(\text{OH})_3$ das dominierende Reaktionsprodukt ist und andere Hydroxide eine untergeordnete Rolle spielen. Für die Korrosion von Keramiken ergibt sich so eine vereinfachte Stofftransportgleichung für die turbulente und laminare Strömung:^[23]

$$J_{\text{Al}(\text{OH})_3} \propto \frac{v^{1/2}}{P_{\text{total}}^{1/2}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^n \cdot P_{\text{O}_2}^m \cdot e^{-\frac{\Delta_r G^0}{R \cdot T}} \quad \text{laminar} \quad 2-5$$

$$J_{\text{Al}(\text{OH})_3} \propto \frac{v^{4/5}}{P_{\text{total}}^{1/5}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^n \cdot P_{\text{O}_2}^m \cdot e^{-\frac{\Delta_r G^0}{R \cdot T}} \quad \text{turbulent} \quad 2-6$$

Die Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke der Hydroxide wurde bereits von OPILA et al.^[19] untersucht. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Dampfdrücke mit steigender Temperatur um mehrere Größenordnungen ansteigen. Aus Abbildung 7 (links) geht hervor, dass in dem für eine Gasturbine relevanten Temperaturbereich (~1300 °C) $\text{Al}(\text{OH})_3$ die dominierende Spezies ist. Oberhalb von 1500 °C wird jedoch $\text{Al}(\text{OH})_2$ die dominante Spezies. Aus Abbildung 7 (rechts) geht auch hervor, dass die Hydroxide von Y_2O_3 und ZrO_2 Dampfdrücke haben, die um einige Größenordnungen niedriger sind, als die von Al_2O_3 und SiO_2 , und somit geeignete Kandidaten für eine Korrosionsschutzschicht sind.^[19]

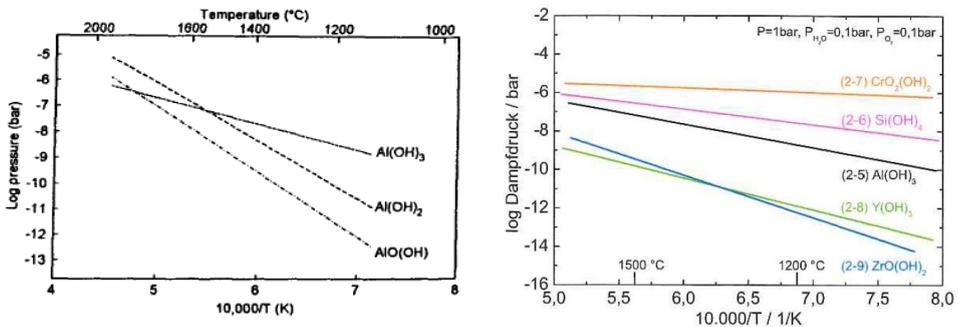


Abbildung 7: Dampfdruck flüchtiger Hydroxide nach OPILA et al.^[19]

2.2.3. Korrosionsschutzschichten

Aufgrund der stetig steigenden Prozesstemperaturen werden Korrosionsschutzschichten zunehmend wichtiger. Wie in Kapitel 2.2.1 Heißkorrosion erwähnt, benötigen auch konventionelle Turbinenschaufeln zusätzlich zu ihrer Wärmedämmschicht (WDS) einen Korrosionsschutz. Die Verwendung von Faserverbundwerkstoffen ermöglicht zwar höhere Prozesstemperaturen (Abbildung 8), jedoch müssen auch diese Werkstoffe vor Heißkorrosion und Heißgaskorrosion geschützt werden.

Oxidische Faserverbundwerkstoffe sind an Luft bis über 1300 °C beständig, daher benötigen sie keine klassische Wärmedämmschicht. Wie bereits beschrieben, stellen Umwelteinflüsse wie Sauerstoff oder Wasserdampf bei diesen Temperaturen ein Problem dar. Daher benötigen Faserverbundwerkstoffe eine Korrosionsschutzschicht, die die Materialien vor Oxidation und Korrosion schützt, sog. EBCs (*Environmental Barrier Coatings*).^[6] Die Schutzwirkung der Schicht beruht zum einen darauf, die Zugänglichkeit des Werkstoffes für die korrosiven Medien einzudämmen und andererseits den Abtransport der Reaktionsprodukte zu erschweren und so weitere Reaktionen zu verhindern.

Eine Korrosionsschutzschicht sollte folgende Eigenschaften erfüllen:

- Hohe Dichte
- Geringe Korrosionsrate
- Hohe chemische Stabilität und Kompatibilität
- Hohe Temperaturbeständigkeit
- Geringe Differenz des Wärmeausdehnungskoeffizienten zum Substrat
- Keine Phasenumwandlungen
- Hohe Verfügbarkeit

Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften von oxidischen CMCs und CMCs auf Silizium- und/oder Kohlenstoffbasis ergeben sich unterschiedliche Anforderungsprofile. Nicht-oxidische CMCs haben meist geringere thermische Ausdehnungskoeffizienten als oxidische CMCs. Darüber hinaus besitzen die oxidischen CMCs eine viel geringere Wärmeleitfähigkeit. Das Anforderungsprofil ist zudem abhängig vom späteren Verwendungszweck des Werkstoffes und den sich daraus ergebenden thermischen und mechanischen Belastungen.

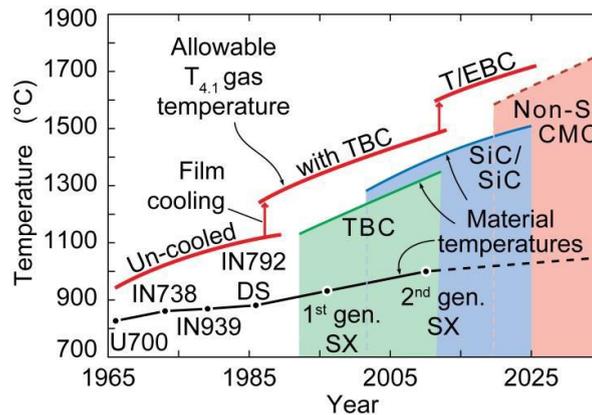


Abbildung 8: Zeitliche Entwicklung von Turbinenschaufelmaterialien, Schutzschichten, Kühlkonzepten und Turbineneinlasstemperaturen ($T_{4.1}$).^[1]

Materialien, die als Schutzschichten für Al_2O_3 -basierte Faserverbundwerkstoffe in Betracht kommen, müssen stabil gegenüber Wasser bzw. Wasserdampf sein. Die Abtragsrate der Schutzschicht sollte niedriger sein als die von Al_2O_3 ($1,19 \cdot 10^{-1} \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ bei $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[9]). Des Weiteren müssen sie temperaturstabil sein, d.h. die Sinter-/Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur der Verbindung muss über der maximalen Betriebstemperatur liegen. Weiterhin dürfen im gesamten Temperaturbereich von Ruhezustand bis zur maximalen Betriebstemperatur keine Phasenumwandlungen auftreten, da Phasenumwandlungen zu Volumenveränderungen und somit zu Spannungen im Material, Rissen und letztendlich zum Versagen der Schutzschicht führen würden. Weiterhin muss das Material in dem Temperaturbereich chemisch inert sein, d. h. die Schutzschicht sollte weder mit der Umgebung noch mit dem Substrat reagieren. Der WAK der Schutzschicht und der des Werkstoffes sollten möglichst ähnlich sein, um Spannungen im System zu vermeiden. Der thermische Ausdehnungskoeffizient des in dieser Arbeit verwendeten Materials liegt laut Herstellerangaben^[24] bei $8,49 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, daher sollte der WAK der Schutzschicht etwa im Bereich zwischen $6,5$ und $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegen. Weiterhin sollte die Wärmeleitfähigkeit der Schutzschicht nicht zu groß sein, da die Wärmeleitfähigkeit des keramischen Substrats eher gering ist, könnte es sonst zu einem Wärmestau an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat kommen. Da Al_2O_3 -Fasern nur bis zu Temperaturen von maximal $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[8] dauerhaft belastet werden sollten, ermöglicht eine korrosionsstabile Schutzschicht, die zusätzlich auch als WDS fungiert, eine signifikante Erhöhung der maximalen Betriebstemperatur.

Bisher finden sich in der Literatur nur wenige Arbeiten, die Schutzschichtsysteme für oxidkeramische Faserverbundwerkstoffe behandeln. Eine Übersicht der bisher veröffentlichten Arbeiten zu Schutzschicht-Systemen für oxidkeramische Faserverbundwerkstoffe ist in Tabelle 4 gegeben. Eine dieser Gruppen ist das DLR (Köln & Stuttgart), die diese Materialien für die Verwendung als Hitzeschild in der Raumfahrt untersuchen. Hierbei werden die Schutzschicht-Systeme so optimiert, dass das Material einer kurzzeitig auftretenden, sehr hohen Temperaturbelastung standhält. Bei den untersuchten Faserverbundwerkstoffen handelt es sich um das vom DLR selbst entwickelte Material WHIPOX (*wound highly porous oxide*). Bisher wurden Studien zu Y_2O_3 -, YSZ- und YAG-Schichten auf WHIPOX veröffentlicht. Dabei wurde RBAO (*reaction bonded Al_2O_3*) als Haftvermittlerschicht verwendet. Für YAG- und Y_2O_3 -Schichtsysteme wird an der Grenzfläche zwischen Schutzschicht und RBAO die Bildung von $YAlO_3$ (YAP) und $Y_4Al_2O_9$ (YAM) (und $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)) Nebenphasen beobachtet.^[25]

Tabelle 4: Übersicht über bisherige Arbeiten.

Autor	Schicht	Haftvermittler	Substrat
M. Van Roode et al. ^[26-27]	Al_2O_3 , YAG	-	N720/ Al_2O_3
M. Gerendás et al. ^[28-29]	YSZ, Mg-Spinell, Mullite+RESiO ₅	RBAO	N610/ Al_2O_3 (WHIPOX) N610/Mullite (UMOX) Nitivity Alf 72/28, N610,720/SiOC (OXIPOL)
M. Parlier et al. ^[30]	RBAO, Mullite	-	Al_2O_3 / Al_2O_3
W. Braue et al. ^[6, 25, 31-33]	Y_2O_3 , YSZ, YAG	RBAO	N610,720/ Al_2O_3 , Mullite (WHIPOX)

Andere Gruppen untersuchen die Wirksamkeit von Aluminium und Mullit als TBC für oxidische Faserverbundwerkstoffe. Diese Schichten bieten zwar Schutz vor Temperaturbeanspruchung verhindern aber nicht die Wasserdampfkorrosion.

GERENDÁS et al.^[28-29] untersuchen, in Kooperation mit dem IEK-1, YSZ-, Mullit-, Magnesiumspinnell- und Seltenerd-silikat-Schichten auf verschiedenen kommerziell erhältlichen Substraten (WHIPOX, UMOX und OXIPOL). In dieser Studie wurde für WHIPOX ebenfalls eine RBAO-Haftvermittlerschicht verwendet, für die übrigen Werkstoffe wurde keine Haftvermittlerschicht verwendet. Die Ergebnisse der thermischen Behandlung dieser Proben sind in Abbildung 9 gezeigt. Die YSZ- und Spinnell-Schichten zeigen vielversprechende Ergebnisse.^[28]

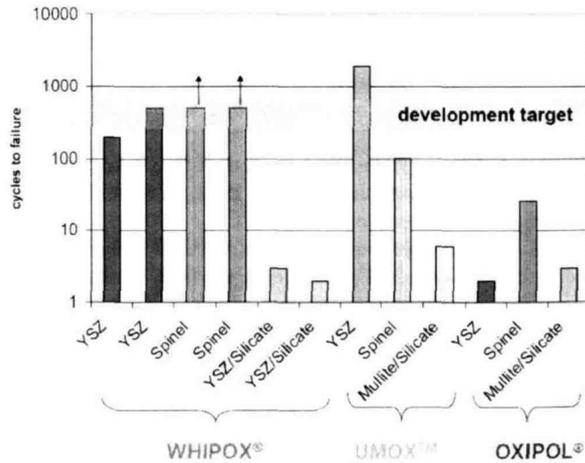


Abbildung 9: Ergebnisse des Thermozyklierens verschiedener Schichtsysteme ($T_{\text{Front}}=1450\text{ °C}$).^[28]

2.2.4. Korrosionstests

Tests im interessanten Temperaturbereich einer Gasturbine (hohe Drücke, Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten) sind sowohl technisch, als auch finanziell aufwändig umzusetzen, da die verwendeten Materialien neben Temperaturen von über 1300 °C auch Drücke bis 30 bar aushalten müssen, ohne selber zu Degradieren. Daher arbeiten viele Gruppen mit Testständen, in denen keine Realbedingungen vorliegen. Dadurch gestaltet sich jedoch ein Vergleich der Ergebnisse schwierig, da sich die Testbedingungen, teilweise erheblich, unterscheiden. Ein Überblick über die verschiedenen Korrosionstests, die in der Literatur beschrieben werden, und ihre Testbedingungen, ist in Abbildung 10 gezeigt. Wie bereits erwähnt, kann sich die Kinetik mit veränderten Testbedingungen teils erheblich verändern, was einen Vergleich der Korrosionsraten zusätzlich erschwert. Weiterhin ist darauf zu achten, dass auch Diffusionsvorgänge, die sich erst bei hohen Temperaturen und langen Versuchszeiten einstellen, berücksichtigt werden. Diese Vorgänge beeinflussen den Korrosionsverlauf oftmals erheblich, auch wenn es einige Zeit braucht, bis die Kinetik ausgebildet wird. Daher ist es wichtig, dass eine ausreichend lange Testdauer verwendet wird, damit aussagekräftige Werte ermittelt werden können.^[23]

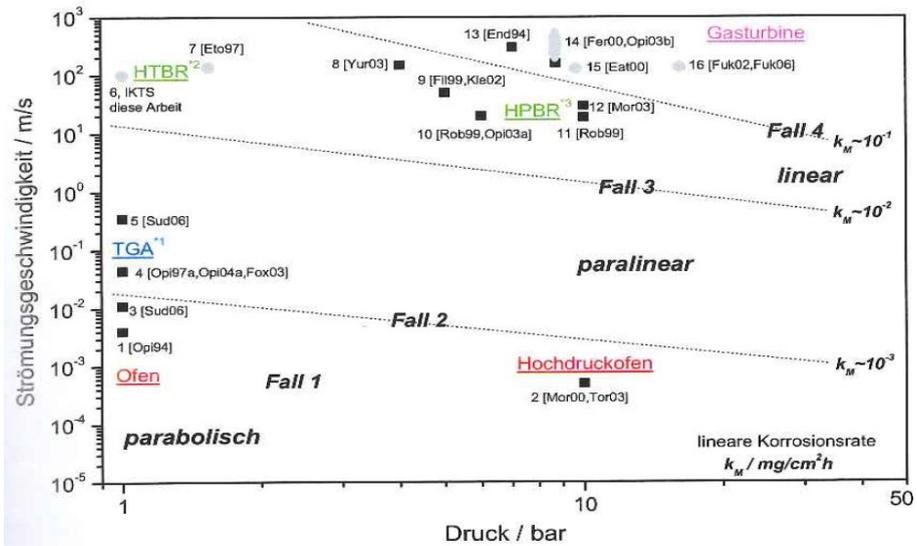


Abbildung 10: Überblick über Korrosionsteststände und vorherrschende Kinetik (TGA: Thermogravimetrie, HTBR: Hochtemperatur Brennerstand, HTPR: Hochdruck Brennerstand).^[23]

Die meisten dieser Tests wurden an dichten Materialproben durchgeführt. Daher sind die Ergebnisse nicht ohne weiteres auf beschichtete Proben vergleichbar, da diese Poren enthalten können, welche die für die Korrosion verfügbare Oberfläche erhöhen. Die Korrosionsrate von dichtem Al₂O₃ wurde von verschiedenen Gruppen untersucht, aufgrund der unterschiedlichen Testbedingungen ergaben sich unterschiedliche Werte. Diese sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Korrosionsraten und Versuchsbedingungen für Al₂O₃.

Autor	Temperatur (°C)	p _{H2O} (%)	Dauer (h)	Gasgeschwindigkeit (m/s)	Korrosionsrate (mg·cm ⁻² ·h ⁻¹)
OPILA ^[20]	1400	50	100	0,044	0,002
FRITSCH ^[23]	1450	28	500	100	0,03
YURI ^[34]	1500	9	20	40-250	0,07

2.3. Thermisches Spritzen

Prinzipiell gibt es viele verschiedene Techniken zum Auftragen von Schichten. Für Hochtemperaturkorrosionsschutzschichten ist, neben EB-PVD, die Auftragung mittels thermischem Spritzen die gängigste Technik, daher werden die in dieser Arbeit betrachteten Schichten ebenfalls mittels thermischem Spritzen aufgebracht.

Unter dem Begriff des thermischen Spritzens werden verschiedene Beschichtungsverfahren zusammengefasst, denen gemein ist, dass das Schichtmaterial durch eine schnelle und heiße Gasströmung erwärmt und zum Substrat hin beschleunigt wird. Dieses Prinzip ist in Abbildung 11 veranschaulicht. Damit wird das thermische Spritzen von anderen Spritzverfahren, wie beispielsweise dem Lackieren, abgegrenzt.^[35]

Üblicherweise liegt das Schichtmaterial (Spritzzusatz) oder der Präkursor zunächst als Feststoff vor. Prinzipiell können sowohl Drähte als auch pulverförmige Spritzzusätze verarbeitet werden, in der Regel liegt das Material jedoch in Pulverform vor. Dabei haben die Partikelgröße, sowie die Breite der Partikelgrößenverteilung einen großen Einfluss auf die späteren Eigenschaften der Schicht. Es können aber auch Flüssigkeiten verarbeitet werden, dies wird beispielsweise beim Suspensionsplasmaspritzen angewendet.

In allen Fällen wird das Schichtmaterial zur Flamme befördert und in Richtung des zu beschichtenden Werkstücks beschleunigt. Die Geschwindigkeit der Partikel ist ein wichtiger Einflussfaktor für die Schichteigenschaften. Eine niedrige Geschwindigkeit bedeutet eine lange Verweilzeit in der Fackel/Flamme und somit eine höhere Partikeltemperatur. Die entstehende Schicht ist homogener und enthält weniger nicht aufgeschmolzene Partikel. Jedoch begünstigen hohe Temperaturen auch unerwünschte Nebenreaktion wie beispielsweise Oxidation metallischer Werkstoffe, Verdampfen flüchtiger Elemente oder Verbindungen, sowie Phasenumwandlungen. Dagegen ermöglichen hohe Partikelgeschwindigkeiten eine bessere Abflachung der auftreffenden Partikel und somit dichtere Schichten, wobei die Gefahr besteht, dass die Partikel nicht oder nur teilweise aufgeschmolzen werden.^[35-37]

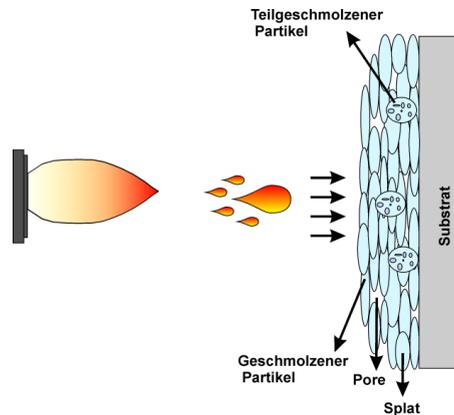


Abbildung 11: Schematische Darstellung des thermischen Spritzens.

Der Abstand der Spritzpistole zur Probe beeinflusst die Temperatur des Schichtmaterials, sowie die des Substrats, letztere hat großen Einfluss auf die Eigenschaften der erhaltenen Schicht. So kann die Substrattemperatur z.B. Kristallinität, Phase und Porosität der Schicht beeinflussen. Bei großen Abständen hat das aufgeschmolzene Material Zeit, um wieder abzukühlen, dafür wird das Substrat weniger thermisch beansprucht. Die Schicht kühlt auf dem kalten Substrat schlagartig ab und erstarrt. Aufgrund des großen Temperaturgradienten kann es zu Spannungen innerhalb der Schicht, bis hin zum Abplatzen, kommen. Die so hergestellten Schichten sind oft amorph. Ein hoher Abstand vermindert meist auch die Auftragseffizienz. Ein Überblick über die Arbeitsbedingungen verschiedener Beschichtungsprozesse ist in Abbildung 12 gegeben.^[37-41] Weitere Faktoren, die die Abkühlrate beeinflussen sind beispielsweise die Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit des Substrats.^[37]

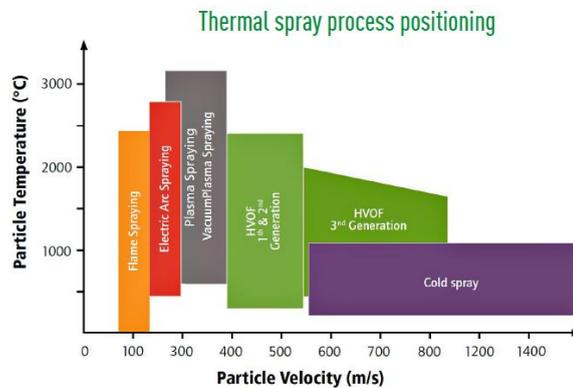


Abbildung 12: Übersicht über Einsatzbereiche verschiedener thermischer Beschichtungsprozesse.^[36]

Die Erzeugung der Flamme/Fackel hat aufgrund von unterschiedlichen Verbrennungs-, bzw. Plasmatemperaturen ebenfalls einen Einfluss auf die Prozessparameter und die daraus resultierenden Schichteigenschaften. Die verschiedenen Prozesse des thermischen Spritzens lassen sich anhand der zur Schichtbildung genutzten Energiequelle in drei Kategorien einteilen (siehe Abbildung 13). Wird die Flamme durch Verbrennung von Brennstoffen (Kerosin, Methan, Wasserstoff...) erzeugt, wird das Verfahren dem Flammsspritzen zugeordnet. Eine Besonderheit stellt das Kaltgasspritzen dar, welches eine Weiterentwicklung des Hochgeschwindigkeit-Flammsspritzens ist.^[36] Jedoch werden hierbei deutlich höhere Partikelgeschwindigkeiten (max. $1500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) und niedrigere Temperaturen (ca. $600 \text{ }^\circ\text{C}$) verwendet. Die geringe Temperatur reicht meist nicht aus, um die Partikel aufzuschmelzen. Die Verformung der auftreffenden Partikel erfolgt über kinetische Deformation durch den schnellen Aufprall auf das Substrat, daher wird diese Methode zu den kinetischen Verfahren gezählt. Dieses Verfahren ist

hauptsächlich für metallische Werkstoffe interessant, da der Spritzzusatz ein gewisses Maß an Duktilität aufweisen muss. Aufgrund der geringen Prozesstemperatur können dichte Schichten mit geringen Oxidanteilen hergestellt werden. [36-37, 42]

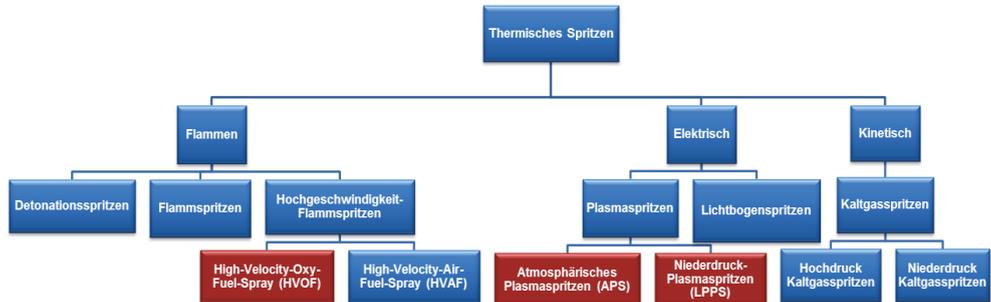


Abbildung 13: Übersicht über Beschichtungsprozesse, rot: in dieser Arbeit verwendete Prozesse (nach^[36]).

Die dritte Methode der Energiezufuhr ist die elektrische Entladung. Hierbei wird zwischen Kathode und Anode ein Lichtbogen erzeugt. Dieser wird entweder direkt als Wärmequelle für die Beschichtung verwendet (Lichtbogenspritzen), oder zur Erzeugung eines Plasmas verwendet, in welches anschließend der Spritzzusatz eingebracht wird (Plasmaspritzen). Die Methoden des Plasmaspritzens werden auf Grundlage der verwendeten Atmosphäre noch weiter unterteilt. Durch die Verwendung eines Plasmas werden im Vergleich zum Flamspritzen deutlich höhere Temperaturen erreicht, dadurch können auch hochschmelzende Keramiken verarbeitet werden. [36-37] In dieser Arbeit werden zwei Varianten des Plasmaspritzens (APS und VLPPS) und das Hochgeschwindigkeit-Flamspritzen angewendet, aus diesem Grund soll auf diese Methoden nachfolgend genauer eingegangen werden.

2.3.1. Atmosphärisches Plasmaspritzen

Das atmosphärische Plasmaspritzen (APS) ist eine der am weitesten verbreiteten und flexibelsten Methoden des thermischen Spritzens. Die Spritzpistole besteht aus einer Kathode und einer Anode. Durch die angelegte Spannung entsteht zwischen Kathode und Anode ein Lichtbogen. Der Lichtbogen besitzt genug Energie, um durch die Kammer geleitete Gase (z. B. Ar, He) zu ionisieren. Da das Plasma abkühlt, rekombinieren die Ionen wieder, wobei Energie frei wird. Es können Temperaturen von über 10000 °C erreicht werden. Das aufzutragende Pulver wird in das Plasma injiziert, dort schmilzt es auf und wird in Richtung des zu beschichtenden Werkstücks beschleunigt.

Aufgrund der hohen Temperaturen im Plasma können vielfältige Schichtsysteme hergestellt werden, sogar hochschmelzende Keramiken können eingesetzt werden.^[37]

Dadurch, dass viele verschiedene Schichtmaterialien verarbeitet werden und die Zusammensetzung des Plasmas und der Abstand der Pistole zur Probe genau eingestellt werden können, ist dieser Prozess sehr flexibel. Nachteile dieses Verfahrens bestehen jedoch in den teilweise hohen Porositäten und den hohen Oxidanteilen in metallischen Schichten. Die Vor- und Nachteile des atmosphärischen Plasmaspritzens sind in Abbildung 14 gezeigt.^[36]

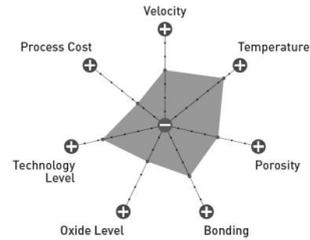


Abbildung 14: Vor- und Nachteile des atmosphärischen Plasmaspritzens.^[36]

2.3.2. Niederdruck-Plasmaspritzen

Eng mit dem atmosphärischen Plasmaspritzens verwandt ist das Niederdruck-Plasmaspritzens (VLPPS, *very low pressure plasma spraying*). Dabei ist das zugrundeliegende Konzept dasselbe wie beim atmosphärischen Plasmaspritzens, das Aufheizen des Spritzzusatzes wird wieder durch ein Plasma erzeugt. Jedoch wird dieser Prozess unter Vakuum (1-5 mbar) durchgeführt. Dazu werden eine große Kammer und leistungsstarke Pumpen benötigt, was diesen Prozess sehr aufwändig macht. Durch das Vakuum und der damit verbundenen eingeschränkten Wärmeabfuhr, verlängert sich die Plasmafackel erheblich, dies ist in Abbildung 15 gezeigt. Weiterhin können höhere Temperaturen als beim APS erzielt werden, was das Aufschmelzen und /oder Verdampfen hochschmelzender Materialien ermöglicht. Als Folge der hohen Temperaturen werden höhere Abstände zur Probe benötigt, was zu geringeren Auftragsraten führt. Die Abwesenheit von Sauerstoff führt dazu, dass dichte Schichten mit vollständig aufgeschmolzenen Pulvern ohne Oxidbildung hergestellt werden können.^[35-37, 42]

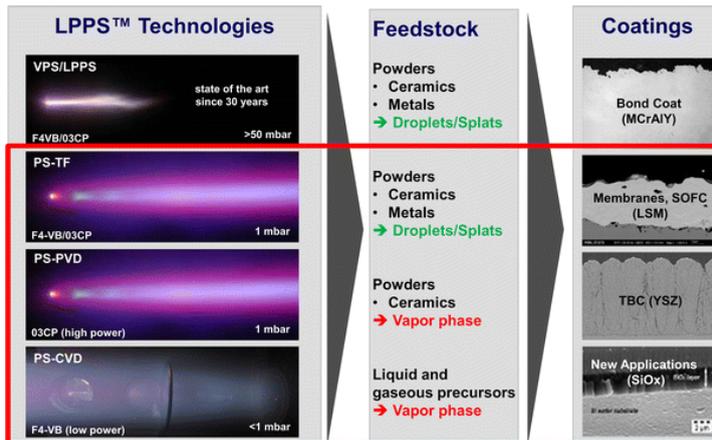


Abbildung 15: Vergleich verschiedener Verfahren des Niederdruck-Plasmaspritzens.^[42]

2.3.3. Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen

Eine Art des Flammspritzens ist der HVOF-Prozess (*high-velocity-oxy-fuel*). Hierbei werden Verbrennungsgase (z.B. Wasserstoff, Methan) in einer Druckkammer mit Sauerstoff gemischt und entzündet. Das expandierende Gasgemisch wird anschließend durch eine Laval-Düse geleitet. Mithilfe einer Laval-Düse können Gasgeschwindigkeiten im Überschallbereich (ca. $2000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) erreicht werden, was anhand von Mach'schen Knoten auch visuell zu beobachten ist. Aufgrund der starken Kompression in der Laval-Düse ist es möglich, die Flammtemperatur noch über die übliche Verbrennungstemperatur zu erhöhen ($3200 \text{ }^\circ\text{C}$).^[36]

Es werden relativ hohe Gasdurchflussraten im Bereich von mehreren hundert Litern in der Minute benötigt. Auch wenn dieser Prozess durch die hohen Gasdurchflussraten etwas kostspieliger ist als das atmosphärische Plasmaspritzen, wird er häufig eingesetzt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass aufgrund der hohen Geschwindigkeit dichte Schichten, mit einem niedrigen Sauerstoffanteil und geringen inneren Spannungen hergestellt werden können. Durch die extrem hohen Geschwindigkeiten ist es nicht zwingend notwendig, das verwendete Pulver vollständig aufzuschmelzen, da die hohe kinetische Energie des auftreffenden Splats zur Abflachung desselben führt.^[36-37]

In dieser Arbeit wird der HVOF-Prozess jedoch nicht dazu genutzt, Schichten herzustellen. Stattdessen werden Wasserstoff und Sauerstoff als Verbrennungsgase genutzt, um eine Wasserdampfatmosfera und hohe Gasgeschwindigkeiten für einen Wasserdampfkorrosionstest zu erhalten.

2.4. Haftung

Unabhängig davon welche Beschichtungsmethode angewandt wird, ist für die Lebensdauer einer Schicht eine gute Anbindung essenziell. Dabei gibt es verschiedene Anbindungsmechanismen, diese sind in Abbildung 16 dargestellt. Die Anbindung kann durch Diffusionsvorgänge und eventuell damit einhergehenden Reaktionsschichten zwischen Schicht und Substrat erfolgen. Besonders häufig wird eine solche Anbindung durch Interdiffusion bei metallischen Haftvermittlerschichten auf ebenfalls metallischen Werkstoffen beobachtet und führt dort zu sehr hohen Haftfestigkeiten. Weiterhin kann es an der Grenzfläche zur Ausbildung einer Reaktionsschicht kommen, die sofern sie keine Spannungen induziert, die Haftung fördern kann. Ein weiterer Mechanismus ist das Verklammern der Schicht an Unebenheiten und Unterschneidungen des Substrats.

Um eine gute Anbindung zu gewährleisten, ist eine gute Oberflächenvorbereitung notwendig. Die Oberfläche muss frei von Verunreinigungen, bei Metallen insbesondere Oxiden, sein. Je nach Beschichtungsverfahren sind unterschiedliche Oberflächeneigenschaften von Interesse. Standardmäßig werden metallische Substrate vor dem Beschichten mittels thermischem Spritzen gesandstrahlt, um eine raue Probenoberfläche zu erhalten, die Verklammerungen ermöglicht. Es können jedoch auch andere Verfahren angewandt werden, wie beispielsweise Laserablation oder chemisches Ätzen.^[37, 43-44]

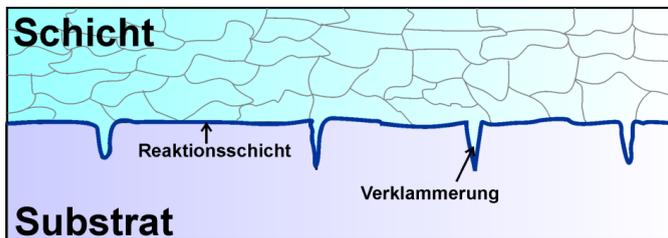
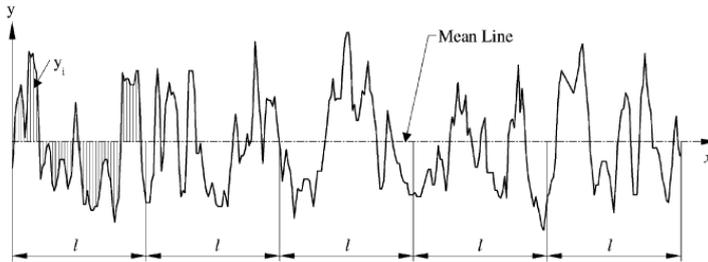


Abbildung 16: Anbindungsmechanismen: Anbindung durch Diffusion oder Ausbildung von Reaktionsschichten und mechanische Anbindung durch Verklammerung.

Die Oberfläche kann über ihre Rauigkeit charakterisiert werden. Der am häufigsten verwendete Wert ist der arithmetische Mittelwert (R_a) (siehe Abbildung 17) aller gemessenen Berge und Täler. Eine Definition von R_a ist in Gleichung 2-7 gegeben. Ein weiterer aussagekräftiger Rauigkeitswert ist R_{max} , er bezeichnet die maximale Differenz zwischen höchstem Berg und tiefstem Tal.^[45-46]

Abbildung 17: Definition von R_a .^[45]

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|$$

2-7

Um eine gute Anbindung der Schicht zu erhalten, wird empfohlen, die Rauigkeit so einzustellen, dass die Splats ca. 1,5-3 mal größer als die maximale Rauigkeit R_{max} sind.^[47]

Die Güte der Anbindung kann durch eine Vielzahl von Experimenten ermittelt werden. Unter anderem durch Biegetests, Indentation an der Grenzfläche, Haftzugversuche und Laser-Shock-Tests, um nur einige zu nennen.^[41, 48-50]

In dieser Arbeit werden Haftzugversuche mit zwei verschiedenen Aufbauten durchgeführt. Bei einem klassischen Haftzugversuch wird eine beschichtete Probe passend zwischen zwei metallischen Stempeln eingeklebt und anschließend in eine Apparatur eingespannt, in der die Stempel zu beiden Seiten gezogen werden (Abbildung 18). Dabei wird die Kraft gemessen, die benötigt wird, um ein Versagen der Probe zu erzielen, welches am schwächsten Teil der Probe geschieht. Wichtig ist, dass die Belastung senkrecht zur Probe erfolgt, um Scherkräfte zu verhindern, die die Messergebnisse verfälschen. Da das Verfahren eine große und sehr präzise Anlage erfordert, sind diese Tests aufwändig und relativ teuer.

Ein deutlich günstigeres und einfacher durchzuführendes Verfahren ist der PAT (*pull off adhesion test*). Hierbei wird ein kleiner metallischer Stempel mittig auf die beschichtete Probenseite aufgeklebt (Abbildung 18). Anschließend wird der Stempel in eine Fassung gedrückt. Der Stempel wird nun in die Fassung gezogen, wobei die überstehende Probe gegen die Fassung gedrückt wird. Dadurch entsteht eine Zugspannung, die ebenfalls zur Rissbildung führt. Analog zum klassisch Haftzugversuch wird die Kraft gemessen, die bis zum Versagen der Probe aufgewendet werden musste. Da die Belastung hierbei nur von einer Seite stattfindet und die Probe größer als der Stempel ist, entstehen unter Belastung vertikale Risse in der Schicht. Dadurch könnte dieser Test ein anderes Versagensverhalten der Proben hervorrufen, als der klassische Haftzugversuch, es wird jedoch ein ähnliches Verhalten erwartet.

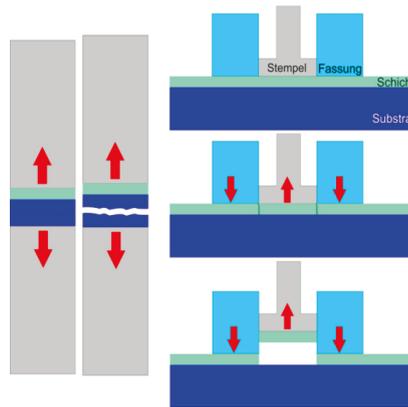


Abbildung 18: Links: Schematische Zeichnung eines konventionellen Haftzugtests. Rechts: Schematische Zeichnung eines PATs (rot: Spannungsrichtung, grau: Stempel, hellblau: Fassung, dunkelblau: Substrat, grün: Schicht).

Auswertung und Interpretation der Messergebnisse erfolgten durch Vergleich der gemessenen Werte, sowie Begutachtung des Versagensmechanismus, da angenommen wird, dass der Riss an der schwächsten Stelle der Probe entsteht. Üblicherweise entsteht der Riss an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat oder innerhalb der keramischen Schutzschicht. Der Riss kann aber auch an einer der Grenzflächen zwischen Kleber und Probe entstehen. Bei keramischen Substratmaterialien ist sogar ein Versagen des Substrats selbst denkbar.

Neben diesen direkten Methoden gibt es auch indirekte Testmethoden, wie beispielsweise das thermische Zyklieren. Hierbei wird kein Wert für die Haftung bestimmt, sondern die Probe einem, sich zyklisch wiederholendem Temperaturprogramm unterworfen. Durch das zyklische Aufheizen und Abkühlen der Probe entstehen, aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat, oder aufgrund von chemischen Reaktionen, Spannungen im System. Als Folge entstehen Risse in der Schicht oder entlang der Grenzfläche, bis hin zur partiellen oder vollständigen Delamination der Schicht. Je weniger Spannungen im System erhalten sind, desto länger hält eine Probe der Belastung stand. Da diese Tests darauf abzielen, das Verhalten der Probe in einer Turbine zu simulieren, zeigen sie realistischere Versagensmechanismen als die Haftzugtests, sind jedoch deutlich zeitaufwändiger. Hierbei wurden zwei verschiedene Versuche durchgeführt: Isotherme Zyklierung und Gradiententests.

Isotherme Zyklierungen werden in einem Ofen durchgeführt, dabei erfahren alle Probenteile dieselbe Temperatur. Durch das Aufheizen und Abkühlen entstehen Spannungen durch Sintern, Reaktionen und verschiedene WAKs (Wärmeausdehnungskoeffizienten), die zum Versagen führen. Diese Versuche sind schnell und einfach

durchzuführen und liefern erste Erkenntnisse über das Temperaturverhalten des EBC-Systems (z.B. Sinterneigung, chemische Kompatibilität von Schicht und Substrat).

Beim Gradiententest wird die Probe mithilfe eines Gasbrenners zyklisch erwärmt. Der Brenner wird auf die Probe geführt, während diese von hinten gekühlt wird. Anschließend wird der Brenner entfernt und die Probe kühlt ab. Dies simuliert die Vorgänge in einer Gasturbine. Zusätzlich zu den beim isothermen Zyklieren auftretenden Spannungen bilden sich hier aufgrund des Temperaturgradienten weitere Spannungen aus. Dieser Test erfordert eine aufwändigere Versuchsführung, da die Proben Temperaturen und der Gradient genau kontrolliert werden müssen, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

2.5. Laserablation

Wenn ein gepulster Laserstrahl auf eine Oberfläche trifft, sind photothermische und photochemische Reaktionen möglich. Unterhalb der so genannten Ablationsschwelle finden nur photothermische Reaktionen (Schmelzen, Verdampfen oder Sublimieren) statt. Bei Laserenergien jenseits der Ablationsschwelle finden auch photochemische Prozesse (Plasmabildung) statt, welche in der Regel einen Bindungsbruch voraussetzen.^[51-52]

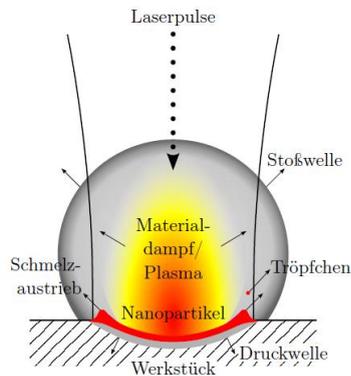


Abbildung 19: Schematische Darstellung der bei der Laserablation auftretenden Prozesse.^[53]

Damit Ablation stattfinden kann, muss eine Schwellenergiedichte (F_{th}) überschritten werden. Dabei ist die Abtragungsschwelle/-rate vom Material und der verwendeten Pulszahl abhängig, bei konstanter Wellenlänge und Pulsdauer ist sie abhängig von der Summe aus Schmelz- und Verdampfungsenthalpie (ΔH_s), der Dichte (ρ), der Reflektivität (R), dem Absorptionskoeffizienten (α) und der molaren Masse (M).^[54]

$$F_{th} \cong \frac{\Delta H_s \cdot \rho}{(1 - R) \cdot \alpha \cdot M} \quad 2-8$$

Dabei ist die Reflektivität über folgende Beziehung mit der Absorption (A) und der Transmission (D) des Materials verbunden:^[51]

$$D + A + R = 1 \quad 2-9$$

Es wird jedoch nur ein Teil der Laserenergie von der bestrahlten Oberfläche absorbiert. Wie viel Energie absorbiert wird, hängt vom Absorptionskoeffizienten, sowie der Dichte des jeweiligen Materials ab. Die materialspezifische optische Eindringtiefe kann mithilfe des Lambert Beer Gesetzes^[54] beschrieben werden:

$$I(r) = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot r} \quad 2-10$$

Es beschreibt die, mit zunehmender Eindringtiefe (r) exponentielle Abnahme, der Intensität (I) von der Anfangsintensität (I_0) unter Berücksichtigung des Absorptionskoeffizienten (α). Letzterer ist sowohl von der verwendeten Wellenlänge des Lasers als auch von dem Material der behandelten Oberfläche abhängig. Die Lichteindringtiefe ist als α^{-1} definiert.^[55]

Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien gehören zur Klasse der Dielektrika, welche für ihre große Bandlücke ($E_g \geq 4$ eV) bekannt sind.^[56] Das bedeutet, dass für die Absorption der Laserenergie nur wenige Elektronen im Leitungsband vorhanden sind und die Initiierung des Ablationsprozesses mit einem einzelnen Laserpuls des verwendeten Lasers nicht möglich ist. Daher wird hier die Mehrfach-Puls-Anregung durchgeführt. Werden N Pulse zur Ablation verwendet, so muss berücksichtigt werden, dass sich die Effekte der einzelnen Pulse überlagern. Jeder Puls induziert (Frenkel-) Defekte im Gitter des Materials. Alle nachfolgenden Pulse treffen auf eine veränderte Materialoberfläche, die mehr Defekte aufweist als zuvor. Eine Erhöhung der Anzahl der Defekte verursacht eine höhere Absorption und damit eine Reduzierung der Schwellenergiedichte im Vergleich zur Einzelpulsschwelle. Das Akkumulationsmodell nach JEE et al. beschreibt einen empirischen Zusammenhang zwischen Einzel- und Mehrpulsschwelle. Dazu wird ein Parameter B ($B = 0-1$) verwendet, der die Reduzierung der Abtragsschwelle in Abhängigkeit der Pulszahl beschreibt.^[57]

$$F_{th}(N) = F_{th}(1) \cdot N^{B-1} \quad 2-11$$

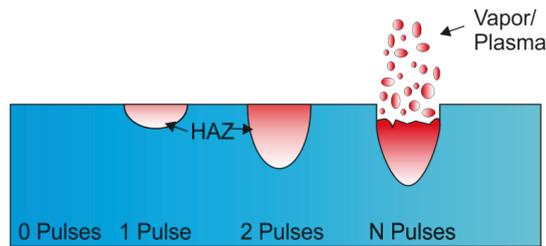


Abbildung 20: Akkumulation von Pulsen führt zu Reduzierung der Abtragungsschwelle.^[51]

Als Folge der absorbierten Laserenergie kommt es zur Ausbildung einer Wärmebeeinflusszone (WEZ). Deren Stärke von den Laserparametern (τ , F) und den Materialeigenschaften (α , κ) abhängt. Nach dem Laserimpuls kühlt das Material ab, wobei Material und Temperaturgradient entscheiden, ob das kondensierte Material kristallisiert oder amorph erstarrt. Darüber hinaus kann eine starke lokale Ausdehnung des Materials oder der Rückstoß der entweichenden Ablationsprodukte eine Schockbeeinflusszone (SEZ) hervorrufen.

Die Größe der WEZ kann über die thermische Diffusionslänge angenähert werden. Die Größe der WEZ ist abhängig von der Pulsdauer und der Temperaturleitfähigkeit (κ) des bestrahlten Materials und beschreibt die Entfernung vom Temperaturmaximum im Materials zum Punkt des Abklingens auf $e^{-1/2}$ -ten Teil.^[55]

$$L_{th} \sim \sqrt{2 \cdot \tau \cdot \kappa} \quad 2-12$$

Besteht das Substrat aus verschiedenen Verbindungen, wie hier Zirkondioxid und Aluminiumoxid, kann die Laserbehandlung aufgrund von unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten, Schmelzpunkten und Verdampfungsenthalpien der einzelnen Komponenten die Stöchiometrie der behandelten Oberfläche verändern. In Abbildung 21 ist die Absorption einiger Keramiken veranschaulicht. Der verwendete Laser hat eine Wellenlänge von 1040- 1200 nm in diesem Bereich hat Al_2O_3 eine Absorption von etwa 5 %, YSZ hat in diesem Bereich eine mehr als doppelt so hohe Absorption.

Reines, dichtes Aluminiumoxid hat eine relativ hohe Ablationsschwellfluenz^[58], es wird jedoch vermutet, dass durch die geringere Dichte und den Zusatz von YSZ die Ablationsschwelle des Faserverbundwerkstoffs deutlich gesenkt wird.^[59-60]

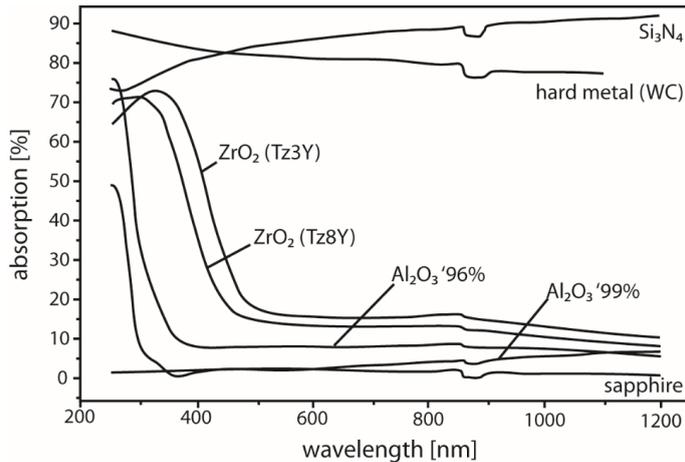


Abbildung 21: Strahlungsabsorption ausgewählter Keramiken in Abhängigkeit von der Wellenlänge (nach^[59]).

In Tabelle 6 sind die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Materialien angegeben. Aluminiumoxid besitzt zwar einen geringeren Absorptionskoeffizienten, aber auch einen etwa 600 K niedrigeren Schmelzpunkt und eine 1400 K niedrigere Verdampfungstemperatur.

Tabelle 6: Materialeigenschaften von Al_2O_3 und ZrO_2 (ρ , c_p , κ bei 300 K).^[51]

Material	ρ (g/cm ³)	T_m (K)	T_v (K)	c_p (J/gK)	λ (W/cm K)	κ (cm ² /s)	ΔH (10 ³ J/mol)	ΔH_v (10 ³ J/mol)
Al_2O_3	3,89	2340	3800	0,9	0,30	0,09	110	486
ZrO_2	5,82	2950	5273	0,61	0,02	0,0074	87	-

3. Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Schutzschichtkonzepten für einen oxidischen Faserverbundwerkstoff. Neben der Korrosionsbeständigkeit ist zudem die Anbindung der Schicht an den Faserverbundwerkstoff essentiell.

Die Oberflächenbeschaffenheit des Substrats hat großen Einfluss auf die Anbindung der Schicht; eine raue Oberfläche bietet Möglichkeiten zur Ausbildung von Verklammerungen. Daher wurde zunächst versucht, eine geeignete Methode zur Vorbehandlung der Oberfläche zu finden, was durch die anisotropen Eigenschaften des Substrats erschwert wird. Aufgrund der Sprödhheit der Matrix des Faserverbundwerkstoffs ist die mechanische Bearbeitung der Oberfläche besonders herausfordernd. Im Verlauf der Arbeit wurden Versuche mit für WDS-Systeme typischen Vorbehandlungsmethoden (Schleifen, Sandstrahlen) durchgeführt. Die Oberflächenstrukturierung von metallischen und keramischen Werkstoffen mittels Laserablation hat bereits vielversprechende Ergebnisse geliefert.^[61-62] Durch die Verwendung hochenergetischer Laserstrahlung ist eine lokal präzise Strukturierung der Oberfläche ohne starke Schädigung der Umgebung möglich. Aus diesem Grund sollen Versuche zur Strukturierung der Substratoberfläche mittels Laser Ablation ebenfalls Teil dieser Arbeit sein.

Für eine gute Haftung der Schicht ist zudem das Zusammenspiel der mechanischen und thermischen Eigenschaften von Schicht und Substrat entscheidend. So sollten beispielsweise die Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat ähnlich sein, um den Aufbau von Spannungen beim Aufheizen und Abkühlen des Systems zu minimieren. Eine Auswahl an möglichen EBC-Kandidaten ist in Abbildung 22 und in Tabelle 16 (Anhang) gegeben. Dabei sind Mono- und Disilikate ($Y_2Si_xO_y$ bzw. $Yb_2Si_xO_y$) aufgrund ihrer eher geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und ihrer mehrere Größenordnungen höheren Resistenz gegen Korrosion vielversprechende Kandidaten insbesondere für nicht-oxidische Faserverbundwerkstoffe.^[25] Die Ausdehnungskoeffizienten der Monosilikate sind größer als die der Disilikate, daher können Monosilikate auch als mögliche EBCs für die hier verwendeten oxidischen Substrate betrachtet werden. Wegen der guten Wasserdampfstabilität sind auch YAG und YSZ für EBC-Systeme interessant. YSZ stellt als Schutzschicht für Legierungen den bewährten Stand der Technik dar, ist jedoch aufgrund seines hohen Ausdehnungskoeffizienten ($10,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ^[63]) nur bedingt für die in dieser Arbeit verwendeten Substrate geeignet.

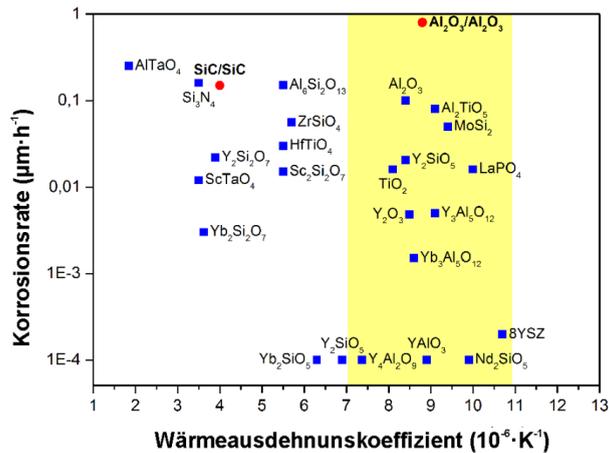


Abbildung 22: Korrosionsraten möglicher EBC-Materialien als Funktion des Wärmeausdehnungskoeffizienten (blaue Quadrate: dichte Materialproben, rote Kreise: Faserverbundwerkstoffe, gelb: Bereich mit zum Substrat passendem WAK) (in Anlehnung an ^[64]).

Seltenerdzirkonate und -hafnate wie $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ werden für die Anwendung als WDS für konventionelle Turbinenmaterialien erforscht. In Korrosionstest zeichnen sie sich durch hervorragende Beständigkeit aus.^[65-67] Aufgrund ihres ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten scheinen sie auch als EBC für oxidische Faserverbundmaterialien in Frage zu kommen. Dabei ist besonders $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ interessant, da es für seine hohe Resistenz gegen CMAS-Angriff bekannt ist. Korrosionstests der NASA^[68], die über 100 h in einem TGA-Gerät mit fließender $\text{H}_2\text{O-O}_2$ -Atmosphäre bei Temperaturen von 1650 °C betrieben wurden, zeigten dass $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ stabil gegenüber Wasserdampf ist. Jedoch zeigten die Proben gegen Ende des Tests eine leichte Massenzunahme. Der Wasserdampf korrodierte das Aluminiumoxidrohr des Ofens, infolgedessen kam es zur Reaktion der Probe mit dem $\text{Al}(\text{OH})_3$ und vermutlich zur Bildung von GdAlO_3 . Da $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ in dieser Arbeit als Schutzschicht für Al_2O_3 -basierte Substrate verwendet werden soll, könnten derartige Reaktionen an der Grenzfläche auftreten und eventuell die Anbindung beeinflussen. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ zeigte jedoch in den Tests von allen getesteten Pyrochloren den geringen Massenverlust ($<0,01 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$).

Eine weitere potentielle Schutzschicht wäre Y_2O_3 . Der WAK unterscheidet sich kaum von dem des Substratmaterials, zudem besitzt es eine hohe Korrosionsbeständigkeit. Die Phasendiagramme von Al_2O_3 und Y_2O_3 legen jedoch nahe, dass die Mischphasen YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), YAP (YAlO_3) und YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) gebildet werden, was zu Spannungen an der Grenzfläche führen könnte. Die Y_2O_3 - Al_2O_3 -Mischphasen besitzen selbst interessante Korrosionseigenschaften und WAKs nahe dem des Substrats, was sie auch zu interessanten EBC-Kandidaten macht.

Aus den oben genannten Verbindungen wurden vier Systeme ausgesucht, welche in dieser Arbeit auf ihre Eignung als EBC für einen A_2O_3/Al_2O_3 -Faserverbundwerkstoff hin untersucht werden sollen:

- Y_2O_3
- $Gd_2Zr_2O_7$
- $YAlO_3$
- YSZ

Die Schichten sollen dabei mittels thermischem Spritzen auf Proben des Faserverbundwerkstoffs, mit und ohne vorherige Strukturierung, aufgebracht werden. Die Eignung der verschiedenen Schicht-Systeme soll im Anschluss durch thermische Zyklierungen, sowohl im Ofen als auch durch Gradiententests, sowie durch Haftzugversuche untersucht werden.

Neben der Anbindung der Schicht ist auch die Korrosionsbeständigkeit des Systems ein wichtiger Faktor, der bei der Entwicklung von EBCs berücksichtigt werden muss. Dazu ist es notwendig auch Tests an beschichteten Proben durchzuführen, da Schichten aufgrund von Porosität und Oberflächenrauigkeit im Vergleich zu gepressten und gesinterten, dichten Proben, eine höhere Oberfläche und damit höhere Korrosionsraten aufweisen. Dazu soll in dieser Arbeit ein HVOF-Korrosionstest vorgestellt werden. Aufgrund der hohen Gasgeschwindigkeit beim HVOF-Prozess können Proben besonders schnell auf ihre Korrosionsbeständigkeit hin untersucht werden.

4. Experimentelles

4.1. Substrat

Der verwendete Faserverbundwerkstoff (FW12) wurde von *Walter E. C. Pritzkow Spezialkeramik* (Deutschland) hergestellt. Das Material besteht aus Al_2O_3 -Fasern, die eine Al_2O_3 -Matrix verstärken. Der Faser-Volumen-Anteil beträgt 35-45 %. Um die Korrosions- und Temperaturbeständigkeit der Matrix zu erhöhen, wurden der Matrix 15 % 3YSZ zugesetzt. Die Al_2O_3 Partikel (ca. $0,5 - 0,8 \mu\text{m}$) sind dabei vollständig von nanoskaligen YSZ Partikeln ($< 0,1 \mu\text{m}$) umgeben. Da YSZ und Al_2O_3 nahezu unlöslich in einander sind (siehe Anhang) aber mechanisch stabile Grenzflächen aufweisen, ermöglicht dieser Matrixaufbau gute mechanische Eigenschaften sowie eine hohe Sinterstabilität.^[8]

Damit die Fasern in der Matrix gleiten können, weist die Matrix eine hohe Porosität von 29 % auf. Die Wärmeleitfähigkeit des Materials wurde vom Hersteller mit $3,80-2,02 \text{ W}\cdot\text{mK}^{-1}$ ($300-1100 \text{ }^\circ\text{C}$) angegeben, die Dichte wurde mit $2,88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ angegeben.^[8] Dilatometrische Messungen des Materials zeigten einen Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) von $8,872 \pm 0,003 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die Oberflächenstruktur des unbehandelten Werkstoffs ist in Abbildung 23 dargestellt. Ohne Vorbehandlung weist die Oberfläche eine Rauigkeit von $2,65 \mu\text{m}$ auf. Es ist zu erkennen, dass die Probenoberfläche bereits im unbehandelten Zustand unregelmäßige Vertiefungen und Risse aufweist, welche auf den Herstellungsprozess zurückzuführen sind.

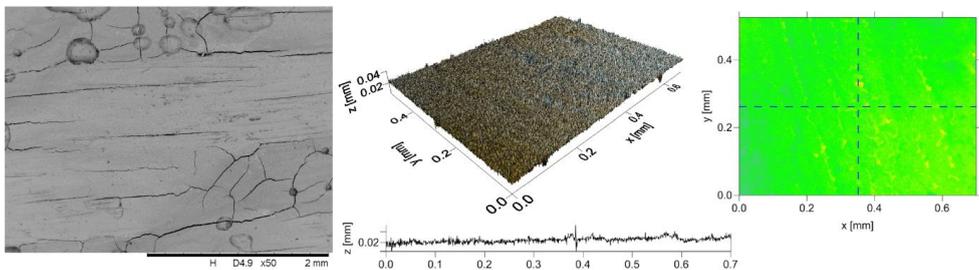


Abbildung 23: REM-Aufnahme der Oberfläche und Profil des unbehandelten Substrats.

4.2. Beschichtung

4.2.1. Pulver

4.2.1.1. Y_2O_3

Zur Herstellung von Y_2O_3 -Schichten wurde ein Pulver von *Oerlicon Metco* verwendet (*Metco 6035A-1*). Die mittlere Partikelgröße ($D_{v0.5}$) lag bei $30 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$. REM-Aufnahmen des verwendeten Pulvers sind in Abbildung 24 gegeben, sowie das Pulverröntgendiffraktogramm. Das verwendete Pulver ist einphasig und kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Ia\bar{3}$. In den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Pulvergrößenverteilung sehr homogen ist.

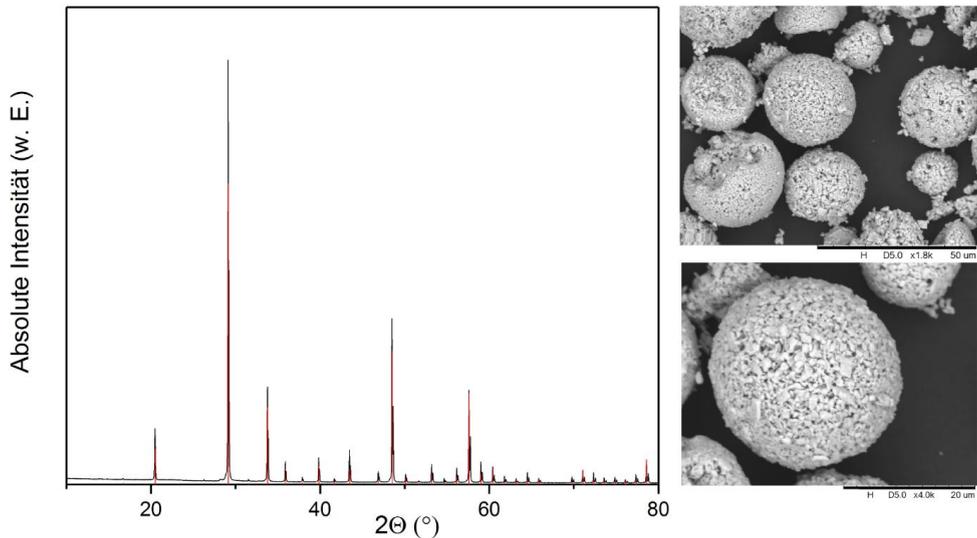


Abbildung 24: Gemessenes Röntgendiffraktogramm des verwendeten Y_2O_3 -Pulvers (schwarz) und theoretische Reflexlagen von Y_2O_3 (rot) ($Ia\bar{3}$) links: REM-Aufnahmen des Pulvers.

4.2.1.2. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Für die Versuche mit $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ wurde ein intern hergestelltes, sprühtrocknetes Pulver verwendet. Es wurde der Teil des Pulvers mit einer Partikelgröße $<32 \mu\text{m}$ verwendet. Abbildung 25 zeigt die REM-Aufnahmen des Pulvers, sowie das gemessene Röntgendiffraktogramm. Das verwendete Pulver ist kristallin und zeigt ausschließlich Reflexe von $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ in der kubischen Pyrochlorstruktur. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass es Partikel mit sehr unterschiedlichen Durchmessern gibt.

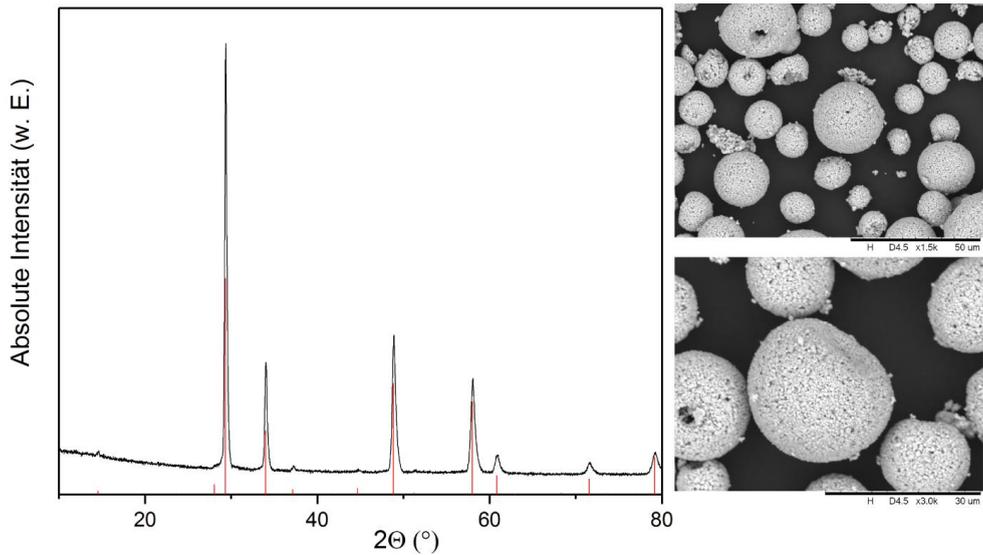


Abbildung 25: Gemessenes Röntgendiffraktogramm des verwendeten $Gd_2Zr_2O_7$ -Pulvers (schwarz) und theoretische Reflexlagen von $Gd_2Zr_2O_7$ (rot) ($Fd\bar{3}m$), links: REM-Aufnahmen des Pulvers.

4.2.1.3. YSZ

Für die Beschichtungen mit YSZ wurde ein Pulver (*Metco 204 NS*) von *Oerlicon Metco* verwendet. Das Pulver hat eine relativ breite Partikelgrößenverteilung mit einem Mittelwert ($D_{v0.5}$) von $54 \mu\text{m} \pm 32 \mu\text{m}$. In Abbildung 26 sind eine XRD-Messung, sowie REM-Aufnahmen des Pulvers gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Pulver Partikel mit unterschiedlicher Partikelgröße aufweist. Die XRD-Messung zeigt das Beugungsbild von tetragonalem YSZ, jedoch sind auch Spuren der monoklinen Modifikation enthalten.

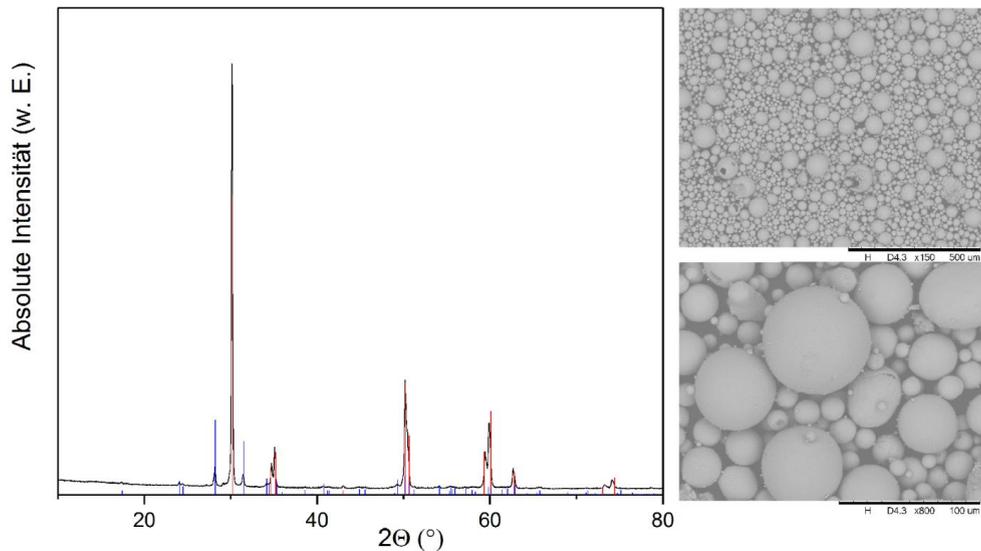


Abbildung 26: Gemessenes Röntgendiffraktogramm des verwendeten YSZ-Pulvers (schwarz) und theoretische Reflexlagen von tetragonalem YSZ (rot) ($P4_2/mmc$) und monoklinem YSZ (blau) ($P2_1/c$), links: REM-Aufnahmen des Pulvers.

4.2.1.4. $YAlO_3$

Die Versuche mit $YAlO_3$ (YAP, Yttrium-Aluminium-Perowskit) wurden mit einem, vom *IKTS* hergestelltem, sprühgetrocknetem Pulver durchgeführt. Die Partikelgrößenmessung ergab eine mittlere Partikelgröße ($D_{v0.5}$) $37 \mu\text{m}$, die REM-Aufnahmen des Pulvers (Abbildung 27) deuten jedoch auf eine sehr breite Partikelgrößenverteilung hin. Das verwendete Pulver ist kristallin und zeigt Reflexe der Hauptphase $YAlO_3$ in einer orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur, jedoch sind auch ein paar Nebenphasen Reflexe zu sehen, dabei handelt es sich um schwach ausgeprägte Reflexe von $Y_4Al_2O_9$ (YAM, Yttrium-Aluminium-Monoklin) und $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG, Yttrium-Aluminium-Granat).

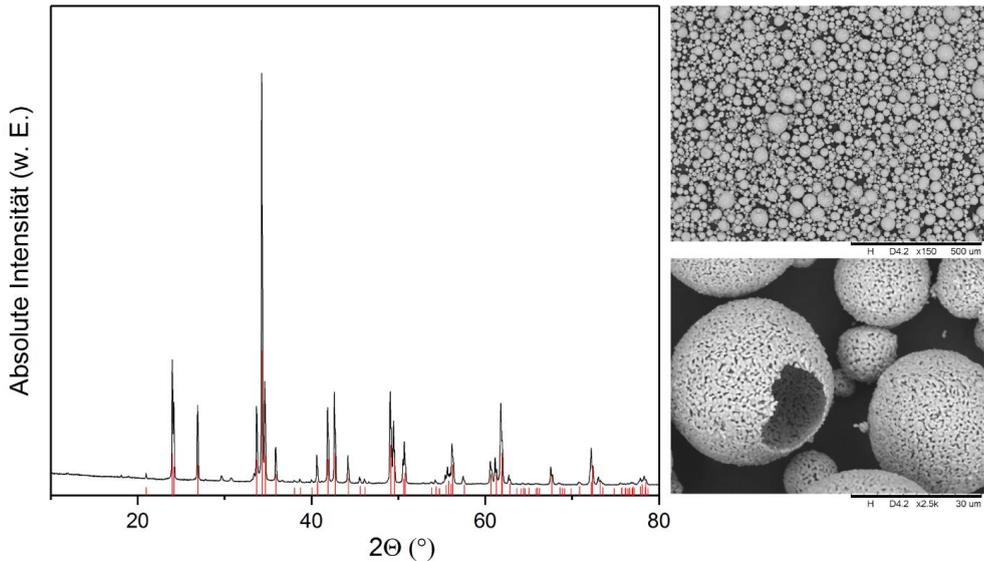


Abbildung 27: Gemessenes Röntgendiffraktogramm des verwendeten YAlO_3 -Pulvers (schwarz) und theoretische Reflexlagen von YAlO_3 (rot) (*Pbnm*), links: REM-Aufnahmen des Pulvers.

4.2.2. Atmosphärisches Plasmaspritzen

Für das atmosphärische Plasmaspritzen wurde eine *Multicoat*-Anlage der Firma *Oerlicon Metco* verwendet, der verwendete *TriplexPro-210* Plasmabrenner wurde auf einem sechssachsigen Roboter montiert.

Wie bereits erwähnt, wurden vier verschiedene Materialien als mögliche EBCs ausgewählt: Y_2O_3 , $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, YAlO_3 und YSZ . Um geeignete Beschichtungsparameter für die jeweiligen Pulver zu finden wurden jeweils mehrere Versuche durchgeführt. Die erfolgreichsten Parameter, im Hinblick auf eine dichte, homogene Schicht mit guter Anbindung, wurden für weitere Tests verwendet. Diese Standardparameter sind in Tabelle 16 (Anhang) zusammengefasst.

4.2.3. Niederdruck Plasmaspritzen

Für das Niederdruck Plasmaspritzen wurde eine Anlage der Firma *Oerlicon Metco*, *Wohlen*, *Schweiz* verwendet, welche mit einer *O3CP* Spritzpistole ausgestattet war. Als Spritzgut wurde YAlO_3 verwendet. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 17 (Anhang) zusammengefasst.

4.3. Laserablation

Alle Experimente zur Laserablation wurden mit einem gepulsten *Trumpf TruMark 5020* Laser (Nd:YAG), mit einer Wellenlänge von 1062 nm, einem Frequenzbereich von 1-1000 kHz und einer maximalen Pulsleistung von 15 kW durchgeführt. Die Pulslänge wurde zwischen 50 ns und 200 ns variiert.

4.3.1. Bestimmung der Ablationsschwelle

Die Ablationsschwellfluenz (F_{thr}) ist die flächenbezogene Energiedichte oberhalb derer Materialabtrag über Ablation stattfindet. Sie ist sowohl abhängig von den gewählten Laserparametern als auch von den spezifischen Eigenschaften des behandelten Materials (Gleichung 2-8). Die Ablationsschwellfluenz eines Al_2O_3/Al_2O_3 Faserverbundwerkstoffes kann abgeschätzt werden, indem man sich die Abhängigkeit des Radius (r) der abgetragenen Fläche von der maximalen Pulsfluenz (F_0) zu Nutze macht. Ein Gaußscher Laserstrahl besitzt eine Intensitätsverteilung I mit einer zeitlichen und räumlichen Komponente:

$$I(r, t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} \cdot e^{-\frac{r^2}{\rho^2}} \quad 4-1$$

Dabei sind t und r die zeitlichen bzw. räumlichen Variablen, während ρ und τ die Radien sind, bei dem die maximale Intensität I_0 um das e^{-1} -fache abgefallen ist. Die Fluenz wird aus einer Integration der Intensitätsverteilung über t bestimmt.

$$F_p(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(r, t) dt = F_0 \cdot e^{-\frac{r^2}{\rho^2}} \quad 4-2$$

Wird die räumliche Variable ρ durch $\frac{\omega_0}{\sqrt{2}}$ ersetzt, wobei ω_0 der Strahltaillenradius ist, ergibt sich Gleichung 4-3.

$$F_p(r) = F_0 \cdot e^{-\frac{2 \cdot r^2}{\omega_0^2}} \quad 4-3$$

Betrachtet man den Radius r_{thr} , also den maximalen Radius bei dem noch Ablation stattfindet, gilt Gleichung 4-4. Für alle $r \leq r_{thr}$ folgt damit Gleichung 4-5:

$$F_p(r_{thr}) = F_{thr} \quad 4-4$$

$$F_p(r) \geq F_{thr} \quad 4-5$$

Daraus folgt mithilfe von Gleichung 4-3:

$$F_{thr} = F_0 \cdot e^{-\frac{2 \cdot r_{thr}^2}{\omega_0^2}} \quad 4-6$$

Durch umstellen der Gleichung und logarithmieren ergibt sich Gleichung 4-7:

$$\ln\left(\frac{F_{thr}}{F_0}\right) = -2 \cdot \frac{r_{thr}^2}{\omega_0^2} \quad 4-7$$

Auflösen der Gleichung nach r_{thr}^2 liefert:

$$r_{thr}^2 = -\frac{\omega_0^2}{2} \cdot \ln\left(\frac{F_{thr}}{F_0}\right) \quad 4-8$$

Anstelle des Radius kann Gleichung 4-8 durch den Durchmesser ausgedrückt werden, es ergibt sich Gleichung 4-9.

$$D_{thr}^2 = 2 \cdot \omega_0^2 \cdot \ln(F_0) - 2 \cdot \omega_0^2 \cdot \ln(F_{thr}) \quad 4-9$$

Aus Gleichung 4-8 und 4-9 geht hervor, dass der Durchmesser (D) der abgetragenen Region von $2 \omega_0^2$ und $\ln(F_0/F_{thr})$ abhängig ist. Die Fluenz ist definiert als Pulsenergie (E_0) pro Fläche (4-10).

$$F_{thr} = \frac{E_0}{\pi \cdot \omega_0^2} \quad 4-10$$

Die Pulsenergie ist als Produkt der maximalen Pulsleistung (P_{peak}) und der Pulsdauer (τ), bzw. als Quotient der durchschnittlichen Laserleistung (P_{av}) und der Pulsfrequenz (f) definiert (siehe Gleichung 4-11). Da in dieser Arbeit die durchschnittliche Pulsleistung gemessen wurde, wird letzterer Zusammenhang verwendet.

$$E_0 = P_{peak} \cdot \tau = \frac{P_{av}}{f} \quad 4-11$$

Mithilfe von Gleichung 4-10 und 4-11 kann die Ablationsschwelfluenz (F_{thr}) durch Gleichung 4-12 beschrieben werden:

$$F_{thr} = \frac{P_{thr}}{f \cdot \pi \cdot \omega_0^2} \quad 4-12$$

Um die Ablationsschwelfluenz zu bestimmen, wird der lineare Zusammenhang zwischen D^2 und $\ln(F_{thr})$ (Gleichung 4-9) und die Abhängigkeit von F_{thr} von der Pulsleistung (Gleichung 4-12) ausgenutzt. Dazu wurde der Durchmesser (D) der

abgetragenen Fläche mittels Lasermikroskopie vermessen. Der Durchmesser wurde quadriert und in einem LIU-Diagramm⁶⁹¹ gegen die gemessene, logarithmierte Laserleistung ($\ln(P)$) aufgetragen. Durch Extrapolation auf den x-Achsenabschnitt erhält man die Leistung der Ablationsschwelle (P_{thr}). Die gesuchte Ablationsschwellfluenz lässt sich nun mithilfe von Gleichung 4-12 berechnen.

Proben des Faserverbundwerkstoffs wurden mit verschiedenen mittleren Laserleistungen (1.71 W-19.79 W) bei fester Pulsfrequenz von 200 kHz behandelt. Insgesamt wurden drei Versuchsserien durchgeführt. Die Pulsdauer wurde zwischen 50 ns und 200 ns variiert, weiterhin wurde die Anzahl der Pulse pro Punkt (200/400) verändert. Die verwendeten Laserparameter sind in Tabelle 7 gegeben.

Tabelle 7: Verwendete Laserparameter.

Parameter	Wert
Wellenlänge	1062 nm
Pulsdauer	50 ns, 200 ns
Pulsfrequenz	200000 Hz
Strahltaillenradius	41 μm
Pulse pro Punkt	200-400

4.3.2. Strukturierung

Zur Strukturierung der Proben des Faserverbundwerkstoffs wurde zunächst das gewünschte Abtastmuster mithilfe des Programms *TruTops Mark* erstellt. Dazu wurde mithilfe der Schraffur-Funktion ein alternierendes Punktraster mit den gewünschten Abmessungen und Punktabständen erzeugt. Die Punktabstände des Rasters wurden in einem Bereich von 30 μm bis 200 μm variiert. Dieses Raster wurde wahlweise mit einem Puls pro Punkt abgefahren und anschließend wiederholt (Programmwiederholung); oder jeder Punkt des Rasters wurde direkt hintereinander mehrfach mit dem Laserstrahl bearbeitet bevor der nächste Punkt angefahren wird (Pulse pro Punkt). Durch die Programmwiederholungen haben die einzelnen bearbeiteten Punkte Zeit, um abzukühlen, während die direkte Wiederholung des Pulses auf derselben Stelle eine stärkere Erwärmung derselben zur Folge hat. Die Anzahl der Pulse pro Punkt wurde zwischen 5 und 500 variiert. Für die meisten Versuche wurde das Programm nur einmal wiederholt, jedoch wurden auch Versuche mit 50 und 500 Programmwiederholungen und jeweils nur einem Puls pro Punkt durchgeführt.

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Proben mit einer Pulsfrequenz von 20 kHz ab gerastert. Die Pulslänge wurde zwischen 50 ns und 200 ns variiert. Die zur Herstellung bestimmter Strukturen gewählten Standardparameter sind in Tabelle 8 gegeben.

Tabelle 8: Überblick über die Herstellungsparameter der Strukturen (50 ns, 20 kHz, 3,2 W mittlere Pulsleistung).

Struktur	Pulse pro Punkt	Programmzyklen	Punktabstand (μm)
Gemischt	50	1	45
Wabe	1	50	30
Punkt	50	1	100
Blumenkohl	50	1	30

4.4. Charakterisierung

4.4.1. Haftzugversuche

Es wurden 18 Proben für Haftzugexperimente vorbereitet, um die Anbindung der Schichten an das Substrat zu untersuchen. Die Experimente wurden an der Ruhr Universität Bochum durchgeführt. Dazu wurden Proben mit einem Durchmesser von 25 mm hergestellt. Anschließend wurden die Probenoberflächen behandelt und dann mit Y_2O_3 beschichtet.

Die metallischen Stempel wurden zunächst gesandstrahlt und anschließend im Ultraschallbad gereinigt, um die Haftung des Klebers zu verbessern. Anschließend wurden die Proben mit Klebepads (*FM1000*), zwischen den Stempeln eingeklemmt. Die Stempel wurden eingespannt und der Kleber bei 175 °C für 1 h im Ofen aufgeschmolzen, um ein ausreichendes Eindringen des Klebers zu gewährleisten. Dabei ist darauf zu achten, dass die Stempel gerade ausgerichtet sind, da sonst beim Zugversuch Scherkräfte auftreten könnten, welche das Messergebnis deutlich beeinflussen.

Die so präparierten Proben wurden in die Haftzugmaschine eingespannt und mit einer Vorkraft von 30 N und einer Prüfgeschwindigkeit von $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ getestet. Dabei sind verschiedene Versagensmechanismen möglich, welcher vorliegt, wurde über optische Auswertung der gerissenen Probe bestimmt. Es wurden jeweils 3 Proben getestet, um statistische Aussagen treffen zu können.

4.4.2. Pull-Off-Adhesion-Tests

Als Alternative zu den aufwändigen in Bochum durchgeführten Haftzugversuchen, wurden ähnliche Versuche mit einem PAT-Testgerät („Pull-Off-Adhesion-Test“) durchgeführt. Im Gegensatz zu den konventionellen Haftzugversuchen wird hier nur die beschichtete Seite beklebt. Der Stempel wird anschließend in die Fassung des Messgeräts eingesetzt. Der Haftfestigkeitstester zieht an dem Stempel, dabei wird die umgebende Probenoberfläche gegen die Fassung gezogen und die Kraft bis zum Versagen gemessen. Die Probenvorbereitung erfolgte nach ASTM D4541. Abbildung 28 zeigt eine vorbereitete Probe für den Haftzugtest, das Messgerät und eine Probe (ohne Oberflächenbehandlung) nach erfolgtem Test.



Abbildung 28: Haftzugprobe mit Stempel (links), PAT-Testgerät (mitte), Probe nach erfolgtem Haftzugversuch mit Adhäsionsversagen (rechts).

4.4.3. Isothermes Zyklieren

Zur Überprüfung der Schichtenanbindung, wurde zunächst eine Mikrostruktur-analyse durchgeführt. Dazu wurde die beschichtete Probe mit einer Diamantfadensäge getrennt. Anschließend wurde eine Hälfte der Probe eingebettet und analysiert. Die andere Hälfte wurde im Ofen zyklisch Wärmebehandelt. Dabei wurde ein Programm verwendet (siehe Abbildung 29), welches die Proben mit 10 K/min auf 1200 °C aufheizt, diese Temperatur wurde für 20 h gehalten. Anschließend wurde die Probe so schnell wie möglich auf Raumtemperatur (RT) heruntergekühlt. Dieser Ablauf wurde pro Probe vier Mal wiederholt.

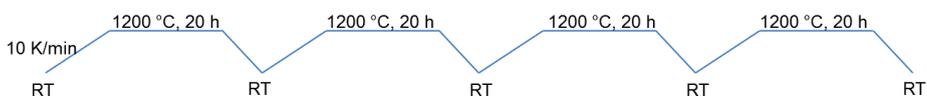


Abbildung 29: Verwendetes Programm für die Ofenzyklierungen.

4.4.4. Gradiententests

Die Lebensdauer der Proben wurde unter Thermoschockbedingungen getestet, dazu wurden beschichtete Proben ($\varnothing=32$ mm) im Brennerstand zyklisiert.^[70] Dazu wurden die Oberflächen der Faserverbundwerkstoffproben mit dem Laser strukturiert. Für die Laserstrukturierung wurden das gemischte Muster und das Punktmuster ausgewählt. Die strukturierten Oberflächen wurden anschließend beschichtet, zusätzlich wurden auch Proben ohne vorherige Laserbehandlung beschichtet. Für die Zyklierungen wurden die Proben in einen keramischen Probenhalter eingebaut. Die Proben wurden zuerst 510 Zyklen bei 1200 °C Fronttemperatur und anschließend weitere 500 Zyklen bei 1300 °C ausgesetzt. Ein Zyklus bestand dabei aus 5 min Heizen, gefolgt von 2 min Kühlen. Während des Heizens wurde die Probe zudem von hinten mit Druckluft gekühlt, sodass in der Probe ein Temperaturgradient von 600-700 °C entsteht. Die Temperatur der Probe wurde mit je einem Pyrometer auf der Probenrück- (10 μm) und Frontseite (3,9 μm) kontrolliert.

4.4.5. Heißkorrosion mit CMAS

Die Heißkorrosionstests wurden analog zu den Gradiententests durchgeführt, jedoch wurde die Probe während des Tests mit einer wässrigen, Nitrat-haltigen Lösung (0,6 ml·min⁻¹) besprüht.^[71] Die Zusammensetzung der Lösung ist in Tabelle 9 gezeigt. Die durchschnittliche Fronttemperatur betrug 1282 °C.

Tabelle 9: Zusammensetzung der CMAS-Lösungen (11 gew.%).

Nitrate	Prozentualer Anteil (mol%)
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	38
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	5
Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	4
NaNO ₃	1
KNO ₃	1
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	1
SiO ₂	50

4.4.6. Heißgaskorrosion

Zur Untersuchung der Wasserdampfkorrosionseigenschaften der verwendeten Materialien, wurde ein Testverfahren entwickelt, welches den Korrosionstest mithilfe eines HVOF- (*High Velocity Oxy-Fuel*) Brenners ermöglicht.

Bei dem Prozess werden Geschwindigkeiten von bis zu $2100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und Temperaturen bis zu $3200 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht.^[36] Für den Test werden Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1:2 im HVOF-Brenner verbrannt, dadurch entsteht Wasser.

Zur Abschätzung der Strömungsgeschwindigkeit und des Wasserpartialdrucks, wurden von Dr. Georg Mauer Berechnungen mithilfe des NASA Skripts *chemical equilibrium with applications* (CEA) durchgeführt.^[72-73] Hierbei wurden Standardbedingungen angenommen, die genauen Strömungsbedingungen wurden vernachlässigt. Weiterhin wurde angenommen, dass der Gesamtdruck an der Probenposition Atmosphärendruck ist.

Die Proben wurden in einem Probenhalter in einem 45° Winkel zur Fackel eingespannt, um eine möglichst hohe Korrosionswirkung zu erhalten. Würden die Proben im 90° Winkel zur Flamme eingebaut, so würde an der Probenoberfläche, aufgrund des abrupt abgebremsen Gasflusses eine stagnierende Grenzschicht entstehen, in der nur ein geringer Massenaustausch stattfindet. Eine Fixierung der Proben im 0° Winkel zur Flamme, würde dazu führen, dass der größte Teil des Gases unbeeinflusst an den Proben vorbeiströmt. Der Einbau der Proben im 45° Winkel führt dazu, dass der Gasstrom von der Probe abgelenkt wird, jedoch eine Abfuhr des Gases und der Reaktionsprodukte weiterhin möglich ist.

Zur Temperaturmessung auf der Rückseite wurde ein Thermoelement auf der Probenrückseite fixiert. Zur Messung der Fronttemperatur wurde ein Pyrometer auf die Probe ausgerichtet. Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 30 gezeigt. Die Entfernung des Brenners von der Probe wurde so eingestellt, dass die Temperatur auf der Rückseite während des Tests $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ betrug.

Die Proben wurden vor dem Test in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt, getrocknet und mit einer Feinwaage eingewogen. Nach dem Test wurden die Proben erneut gewogen. Die Testbedingungen sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Alle Versuche mehrfach durchgeführt, um einen Eindruck über die Reproduzierbarkeit der Versuche zu erhalten wurden.

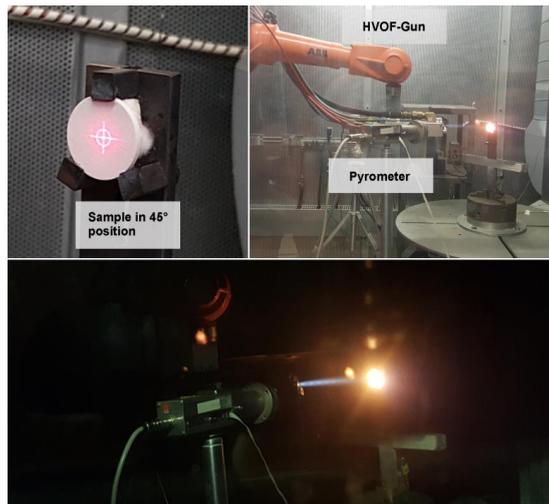


Abbildung 30: Aufbau des HVOF-Korrosionstests, oben: Probe mit Markierung des Thermoelements (links), Setup (rechts), unten: während des Tests.

Der Einfluss der Porosität auf die Korrosionsrate wurde näher untersucht, dazu wurden Versuche mit dichten Al_2O_3 -Platten durchgeführt. Hierzu wurden dichte Al_2O_3 -Proben der Firma *FRIATEC (DEGUSSIT AL 23)* mit einer angegebenen Dichte von $3,70 - 3,95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und 0% offener Porosität verwendet. Der Probendurchmesser betrug 30 mm . Weiterhin wurden Versuche mit Proben des Faserverbundwerkstoffs sowie mit Y_2O_3 beschichteten Proben des Werkstoffs durchgeführt. Dazu wurden runde Proben mit 32 mm Durchmesser hergestellt, die Dicke der Proben lag bei durchschnittlich $2,8 \text{ mm}$. Für die Y_2O_3 -Schicht wurden die in Tabelle 16 (Anhang) gegebenen Standardparameter verwendet, die Schichtdicke lag bei $200 \mu\text{m}$.

Tabelle 10: Versuchsparameter der HVOF-Korrosionstests.

Distanz	170 - 180 mm
T Frontseite	1470 °C
T Rückseite	1200 °C
Mantelgas	460 NLPM
Sauerstoff	345 NLPM
Wasserstoff	693 NLPM

4.5. Analytik

Röntgendiffraktometrie

Zur Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen (XRD, *X-ray diffraction*) wurde ein *Bruker D4 Endeavor* Diffraktometer mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) benutzt. Es wurde im Bereich von $2\theta = 10 - 80^\circ$ in Reflektion gemessen. Für die XRD-Analysen mit der streifender-Einfall-Methode wurde ein *Empyrean (Malvern Panalytical, Niederlande)* verwendet. Für Rietveldverfeinerungen wurde das Programm *TOPAS V4 (Bruker AXS, Deutschland)* genutzt.

Rasterelektronenmikroskopie

Für die meisten Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahmen wurde ein *HITACHI, TM3000* verwendet. Einige Aufnahmen wurden von Dr. Doris Sebold und Dr. Hartmut Schlenz mit einem *ZEIS ULTRA 55*, ausgestattet mit einem EDX *INCAENERGY*, erstellt. Vor der REM Analyse wurde die Probenoberfläche mit einer dünnen (1 nm) Platinschicht besputtert. Dazu wurde ein *EM ACE200* Sputtercoater der Firma *Leica* verwendet.

Weißlichttopographie

Die Oberflächentopographien und Rauigkeiten wurden mit Hilfe eines Weißlichttopographen *CT350T* der Firma *cyberTECHNOLOGIES* gemessen. Dazu wurde ein *CHR 1000* Sensor mit einer Auflösung in z-Richtung von $0,035 \mu\text{m}$, einer Spotgröße von $3,5 \mu\text{m}$ und einem Arbeitsabstand von $20,8 \text{ mm}$ verwendet.

Lasermikroskop

Zur Erstellung von Lasermikroskopaufnahmen wurde ein *KEYENCE VK-9710* verwendet.

Oberflächenbestimmung

Es wurden BET- (Brunauer-Emmett-Teller-) Messungen durchgeführt, um die massenbezogenen spezifischen Oberflächen einiger Proben zu ermitteln. Dazu wurde ein *AREAMAT* der Firma *JUNG INSTRUMENTS GmbH* verwendet.

Schliffherstellung

Zur Mikrostrukturanalyse wurden einige Proben in ein Zweikomponenten-Epoxidharz eingebettet. Anschließend wurden die Proben geschliffen und mit Diamant-Suspensionen poliert.

Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Ramanspektren wurde ein *inVia™ Qontor®* der Firma *RENISHAW GmbH* mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet. Es wurde eine Fläche von ca. 400 μm^2 vermessen. Da für die Messungen leicht unterschiedliche Parameter verwendet wurden, wurden die Spektren auf den höchsten Peak normiert, um einen quantitativen Vergleich zu ermöglichen.

5. Ergebnisse

5.1. Laserstrukturierung

Um die Haftung der Korrosionsschutzschicht zu verbessern, wurden Proben des Faserverbundwerkstoffs vor der Beschichtung mittels Laserablation strukturiert. Es wurden verschiedene Parameter variiert: Pulsdauer (50 ns, 200 ns), Pulsabstand (30 – 200 μm), Pulse pro Punkt (5 – 500), Pulssequenz (Programmwiederholung/Pulswiederholung).

5.1.1. Wärmeeinflusszone

In Kapitel 2.5 Laserablation wurde bereits erwähnt, dass die Größe der Wärmeeinflusszone (WEZ) von der Pulslänge abhängt. Exemplarisch sind in Abbildung 31 REM-Aufnahmen einiger Proben, die mit verschiedenen Laserparametern behandelt wurden, gezeigt. Für die Bearbeitung der Proben wurden Pulslängen von 50 ns und 200 ns ausgewählt. Die Proben wurden mit 50 bzw. 500 Pulsen pro Punkt bearbeitet. Der Abstand zwischen den Laserpunkten betrug 200 μm .

Abbildung 31 zeigt REM-Aufnahmen von Proben, die mit verschiedenen Parametern bearbeitet wurden. Es ist deutlich die Ausbildung einer Schmelzzone zu erkennen, an die Schmelzzone grenzt eine, auf dem REM-Bild heller erscheinende, Phase an. Die Farbveränderung ist auf eine veränderte Matrixzusammensetzung zurückzuführen. In diesem Bereich lagert sich YSZ, welches zur Stabilisierung der Matrix verwendet wird, an. Die Ablagerung von YSZ ist durch die deutlich höhere Schmelz- und Verdampfungstemperatur von YSZ, im Vergleich zu Al_2O_3 zu erklären (siehe Tabelle 6). Das Al_2O_3 schmilzt auf, die noch festen YSZ-Partikel sinken in der Schmelze nach unten und lagern sich am Boden der Schmelzzone ab. Weiterhin führt die eingebrachte Wärme zum Sintern der fein verteilten YSZ-Partikel, wodurch diese in den REM-Aufnahmen stärker hervortreten. Daneben sind noch feine Risse in der Matrix zu erkennen, die den Rand der Schockzone kenntlich machen. Die Rissentstehung ist durch die plötzliche lokale Erhitzung des Materials und die Ausbreitung des Plasmas zu erklären.

Weiterhin fällt auf, dass die WEZs an der Probenoberfläche sehr ausgeprägt sind und zum Probeninneren hin stark verjüngen. Wenn der Laserstrahl auf die Probenoberfläche trifft, kommt es zunächst zu oberflächlichen Veränderungen des Materials (z.B. Defektbildung, Sintern, Schmelzen), bis die eingestrahelte Energie ausreicht und Ablation stattfindet. Nach dem Überwinden der Ablationsschwelle wird mit jedem weiteren Puls mehr Material abgetragen. Im Verlauf der Laserbehandlung nimmt die Tiefe des

erzeugten Kraters sukzessive zu. Die im inneren der Probe liegenden Bereiche werden erst mit dem N-ten Laserimpuls erreicht, daher ist hier die Wechselwirkungszeit mit dem Laser deutlich kürzer. Aufgrund dessen sind die, durch den Laserstrahl hervorgerufenen, Veränderungen an der Oberfläche am größten und nehmen ins Probeninnere hin ab.

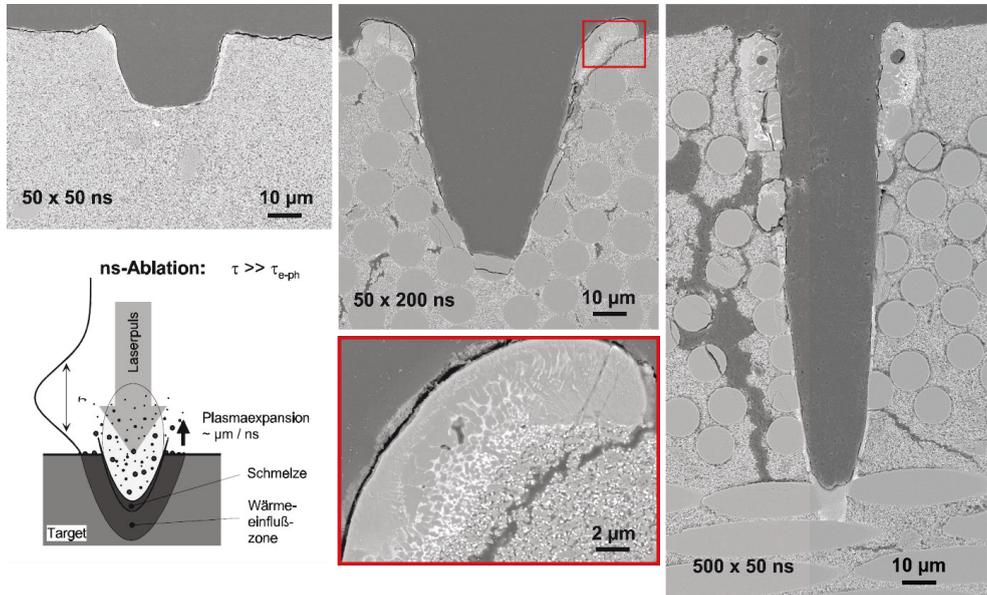


Abbildung 31: REM-Aufnahmen der mittels Laserablation erzeugten Löcher (links oben: 50 Pulse pro Punkt mit 50 ns Pulslänge, unten: schematische Darstellung der Laser-Materialwechselwirkung^[74], mitte: 50 Pulse pro Punkt mit 50 ns Pulslänge, rechts: 500 Pulse pro Punkt mit 50 ns Pulslänge).

Nach Gleichung 2-12, beträgt die thermische Diffusionslänge für einen einzelnen Puls von 50 ns in etwa 1 µm (5-1). Betrachtet man die 50 je 50 ns langen Pulse als eine 2500 ns dauernde Belichtungszeit, würde man eine etwa 7 µm dicke thermische Diffusionslänge erwarten. Für einen 200 ns Puls ergibt sich die doppelte Länge (1,8 µm), bzw. 13 µm für 50 Pulse. Wird anstelle der „Belichtungszeit“ die gesamte Aufheizzeit, also auch die Zeit zwischen den Pulsen, berücksichtigt, erhält man eine deutlich größere theoretische Diffusionslänge (212 µm). Da für beide Versuche die gleiche Frequenz verwendet wurde, ergibt sich bei diesem Ansatz dieselbe thermische Diffusionslänge. Die berechneten und gemessenen Wärmeinflusszonen sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Diese Berechnungen gelten für dichte Materialien, da der verwendete Faserverbundwerkstoff jedoch porös ist, wird eine geringere thermische Diffusionslänge erwartet.

$$L_{th} \sim \sqrt{2 \cdot 50 \cdot 10^{-9} \text{ s} \cdot 0,09 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}} = 9,49 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = 0,949 \text{ µm}$$

5-1

Die gemessenen oberflächennahen Wärmeeinflusszonen sind zwischen 4 μm und 23 μm lang. Dies zeigt deutlich, dass eine Annäherung der WEZ-Größe über das Belichtungszeit-Model realistischere Ergebnisse liefert. Da die thermischen Diffusionslängen mit Werten für dichtes Al_2O_3 berechnet wurden wurde erwartet, dass die gemessenen Werte deutlich niedriger sind. Jedoch zeigte sich, dass die Werte nahezu übereinstimmen. Die Vergrößerung der Wärmeeinflusszone könnte darauf zurückgeführt werden, dass hier auch Wärmediffusion in der Zeit zwischen den einzelnen Pulsen stattfindet, was jedoch in Gleichung 2-12 nicht berücksichtigt wird. Für die hier verwendeten Laserparameter scheint die Berechnung der thermischen Diffusionslänge über die Belichtungszeit der Probe eine geeignete Näherung zu sein, jedoch wird erwartet, dass dieses Modell für sehr kleine und sehr hohe Frequenzen nicht mehr zutrifft.

Tabelle 11: Vergleich der berechneten und gemessenen thermischen Diffusionslängen.

Parameter	Belichtungszeit (ns)	Aufheizzeit (ns)	Diffusionslänge (Belichtungszeit) (μm)	Diffusionslänge (Aufheizzeit) (μm)	Gemessene WEZ (μm)	Tiefe (μm)
1 x 50 ns	50	50	0,9	0,9	-	-
1 x 200 ns	200	200	1,8	1,8	-	-
50 x 50 ns	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^6$	6,7	212	4	23
500 x 50 ns	$2,5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^7$	21,2	212	23	133
50 x 200 ns	$1,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^6$	13,4	670	12	71

Die mittlere Pulsleistung von 50 ns Pulsen mit 20 kHz beträgt 3,2 W, die von 200 ns Pulsen 14,09 W. Die Auftragung der gemessenen Ablationstiefe gegen die eingestrahlte Pulsleistung (Abbildung 32) zeigt einen nahezu linearen Verlauf, welcher nach BELAUD et al.^[75] und HERMAN et al.^[76] erwartet wird.

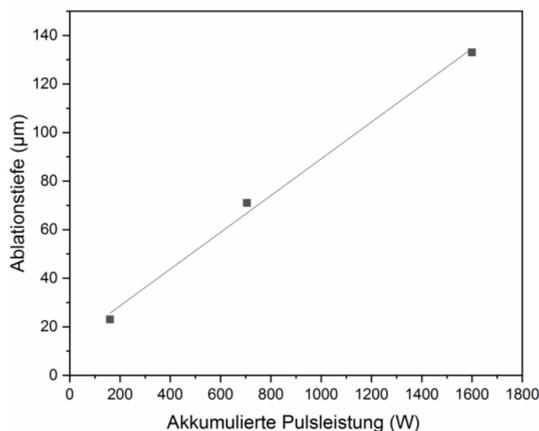


Abbildung 32: Auftragung der Ablationstiefe und der Wärmeeinflusszone gegen die eingestrahlte Gesamtleistung.

5.1.2. Bestimmung der Ablationsschwelle

Die Ablationsschwellfluenz wurde nach LIU^[69] mit Hilfe von Gleichung 4-9 bestimmt. Dazu wurde der quadratische Durchmesser des abgetragenen Bereichs (D^2) gegen die gemessene und logarithmierte Laserleistung ($\ln(P)$) aufgetragen (Abbildung 33). Die Auftragung zeigt die lineare Änderung des Durchmessers der behandelten Fläche in Abhängigkeit von der Pulsleistung.

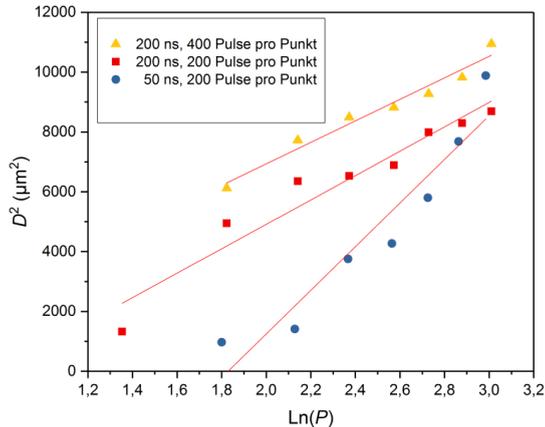


Abbildung 33: Quadratischer Durchmesser der abgetragenen Fläche gegen die logarithmierte Laserleistung.

Wie aus Abbildung 33 ersichtlich ist, führte die Änderung der Impulsdauer zu einer Änderung der Steigung, während die Änderung der Anzahl der Impulse fast keine Auswirkung auf die Steigung hatte. Nach Gleichung 4-9 wird die Steigung durch den quadratischen Durchmesser des Laserstrahls ω_0^2 bestimmt. Dies bedeutet, dass entweder die Steigung von mehr als nur ω_0 beeinflusst wird oder der Strahltaillenradius der verwendeten Laseranlage nicht unabhängig von der Pulsdauer ist. Im Vergleich zum nominalen Strahltaillenradius von $20,5 \mu\text{m}$ sind die berechneten Radien für die 200 ns-Experimente etwa doppelt so groß. Das berechnete ω für 50 ns Pulsdauer ist mit $60 \mu\text{m}$, dreimal größer als der Nennwert. Die höheren effektiven Radien können auf einen Verlust der Strahlqualität des Lasers im gepulsten Betrieb oder auf eine Streuung des Strahls im porösen Material zurückzuführen sein, wobei diese für alle Pulsdauern gleich stark sein sollte.

Der x -Achsenabschnitt definiert die Leistung der Ablationsschwelle (P_{thr}). Die Werte für P_{thr} wurden durch Extrapolation der linearen Anpassung auf $x = 0$ ermittelt. Für die Berechnung der Ablationsschwelle wurde der effektive Strahltaillenradius verwendet, der aus der Steigung der linearen Anpassung abgeleitet wurde. Die erhaltenen Werte wurden zur Berechnung der Ablationsschwellfluenz nach Gleichung 4-12 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Berechnete Ablationsschwellfluenz.

Parameter	Steigung [μm^2]	y-Abschnitt [μm^2]	Bestimm- heitsmaß	Berechnetes ω_0 [μm]	Schwellfluenz [$\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$]	Fehler [$\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$]
200 ns, 400 Dots	3594	-255	0,983	42	0,097	$\pm 0,004$
200 ns, 200 Dots	4076	-3242	0,967	45	0,174	$\pm 0,01$
50 ns, 200 Dots	7294	-13343	0,952	60	0,275	$\pm 0,02$

Nach Gleichung 4-12 kann die extrapolierte Ablationsleistung (P_{thr}) zur Berechnung der Ablationsschwellfluenz verwendet werden. Die berechnete Schwelle für 200 sich wiederholende Impulse von 50 ns Pulsdauer beträgt $0,275 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, für die von 200 ns Pulsdauer wird die Schwelle auf $0,174 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ gesenkt. Eine Erhöhung der Pulsdauer um den Faktor vier verringerte die Schwellwertfluenz offenbar um den Faktor 1,6. Der von Einzelimpulsen abgeleiteten Theorie^[51] zufolge ist die Ablationsschwelle proportional zur Quadratwurzel der Pulsdauer, d.h. der Schwellwert verdoppelt sich, wenn die Impulsdauer um den Faktor Vier erhöht wird. Hier wurde jedoch der gegenteilige Trend beobachtet, die gemessene Schwellfluenz reduzierte sich um den Faktor 1,6 wenn die Pulslänge von 50 auf 200 ns erhöht wurde. Dies könnte durch die scheinbare Änderung des Strahltaillenradius von $60 \mu\text{m}$ auf $45 \mu\text{m}$ verursacht werden. Die Vergrößerung des Strahltaillenradius führt zu einer geringeren induzierten Fluenz für 50 ns Pulse. Die mittlere Energie pro Punkt liegt für 200 ns Impulse bei $3,66 \text{ kW}\cdot\text{mm}^{-2}$, während 50 ns eine mittlere Leistung von $1,75 \text{ kW}\cdot\text{mm}^{-2}$ pro Punkt hatten (bei 100 % Intensität). Dies führt zu einer Leistungsreduzierung von 48 % bei 50 ns Pulsen für die gesamte Versuchsreihe. Diese Reduzierung der Leistungsdichte wird als Hauptgrund für die erhöhte Schwellwertfluenz von 50 ns Impulsen angesehen. Ein weiterer möglicher Grund könnte eine Änderung der Peakform sein, die durch die Änderung der Pulsdauer von 200 auf 50 ns entsteht.

Der Parameter B , der die Reduzierung der Schwellfluenz bei Verwendung mehrerer Impulse beschreibt, wurde in Gleichung 2-11 eingeführt. Wie erwartet, reduzierte die Verdoppelung der Impulszahl pro Punkt die Ablationsschwellfluenz. B kann aus dem Verhältnis der Schwellfluenz des Experiments mit 400 Impulsen pro Punkt zu der mit 200 Pulsen pro Punkt abgeschätzt werden. Er wurde für diesen Parametersatz mit $B = 0,16$ berechnet. Damit ergibt sich durch Extrapolation auf $N=1$ für $F_0 = 15,15 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dieser Wert für die Ablationsschwellfluenz ist deutlich geringer als der von PREUSCH et al.^[58] gefundene Wert von $30 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ für dichtes Aluminiumoxid. Diese Reduktion ist wahrscheinlich auf die deutlich erhöhte Porosität und die Anwesenheit von 3YSZ in der Matrix zurückzuführen.

5.1.3. Variation des Punktabstandes

REM-Aufnahmen der, mit unterschiedlichen Punktabständen, behandelten Oberflächen sowie Probenquerschnitte sind in Abbildung 34 und Abbildung 35 gezeigt. Die mittlere Fluenz pro Puls betrug $2,88 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ für 50 ns Impulse bzw. $12,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ für 200 ns Impulse. Bei großen Abständen zwischen benachbarten Punkten wurde eine punktförmige Oberflächenstruktur beobachtet. Mit abnehmendem Punktabstand nähern sich die Wärmeeinflusszonen an und überlappen sich schließlich. Durch die hohe induzierte Energie und Wärmestauung schmilzt das umgebende Material teilweise auf, spritzt, erstarrt und bildet eine raue Oberfläche. Dadurch wird mit abnehmendem Punktabstand die geformte Oberflächenstruktur immer unregelmäßiger, schließlich bildet sich eine blumenkohlartige Struktur aus.

Die gemessene Oberflächenrauheit wird in Abhängigkeit vom Punktabstand in Abbildung 36 dargestellt. Die beiden Diagramme für unterschiedliche Pulsdauern folgen dem gleichen Trend. Kleine Abstände führen zu Rauheitswerten um $10 \mu\text{m}$ bzw. $15 \mu\text{m}$. Mit zunehmendem Punktabstand steigt auch die Rauigkeit bis maximal $17 \mu\text{m}$ bzw. $34 \mu\text{m}$. Nach Erreichen eines Maximums nimmt die Oberflächenrauigkeit wieder ab, da die Rauigkeit mit zunehmendem Punktabstand stärker von der Rauigkeit des unbehandelten Substrats dominiert wird. Die maximale Rauigkeit wurde für mittlere Punktabstände gemessen. Die REM-Aufnahmen dieser Proben zeigen, dass hier eine gemischte Struktur ausgebildet wird, die sowohl einzelne Lasertöpfe aufweist, sowie feine Strukturen, die an die Blumenkohlstruktur erinnern. Die maximale Rauigkeit der längeren Pulsdauer ist zu höheren Punktabständen verschoben. Punktabstände von $45 \mu\text{m}$ bzw. $70 \mu\text{m}$ führen zu Oberflächenstrukturen mit Teilen der Blumenkohlstruktur und Teilen des Punktmusters. Die geformten Oberflächen der gemischten Struktur haben eine punktförmige Makrostruktur mit einer blumenkohlartigen Mikrostruktur (Abbildung 36), wodurch die hohen Rauigkeitswerte dieser Oberflächen zu erklären sind.

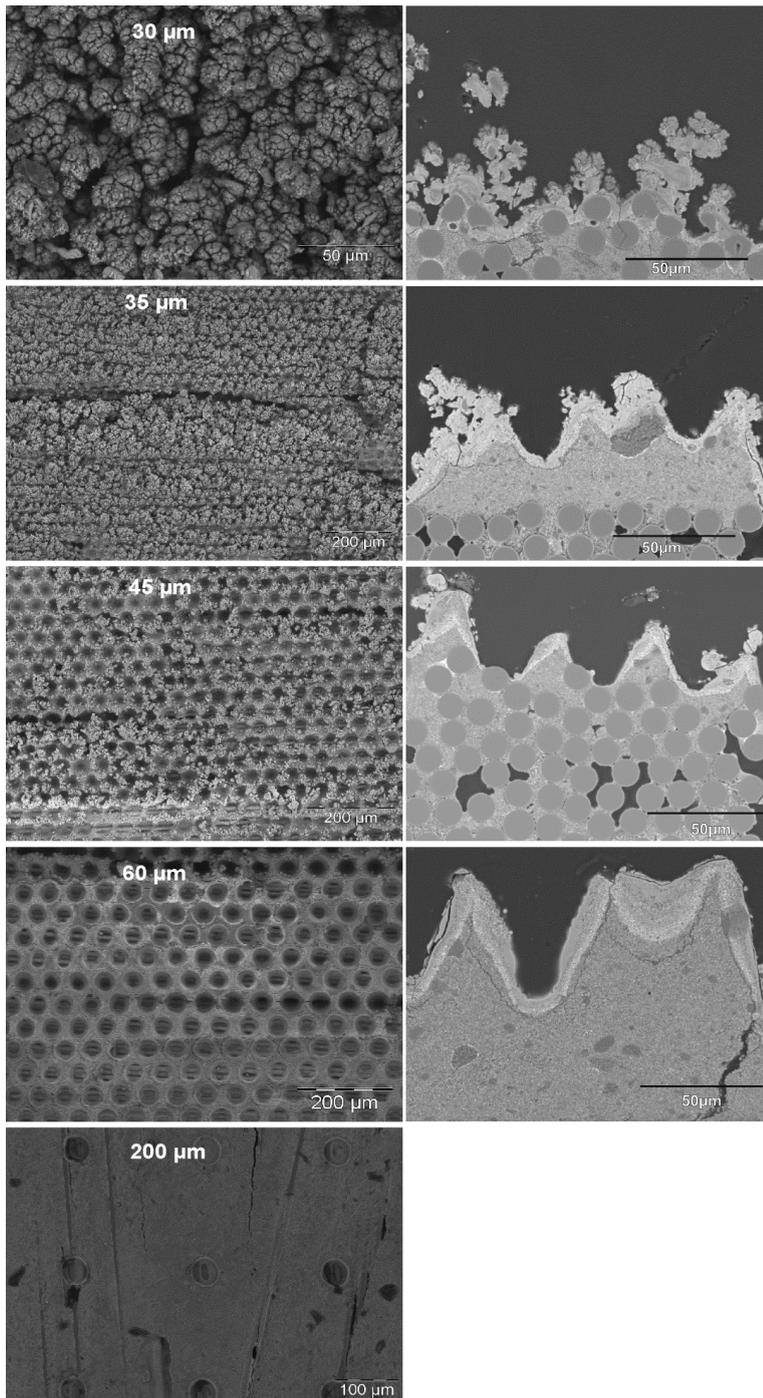


Abbildung 34: REM-Aufnahmen der laserstrukturierten Proben mit zunehmendem Punktabstand (Pulslänge: 50 ns, 20 kHz, 50 Pulse pro Punkt, 1 Zyklus).

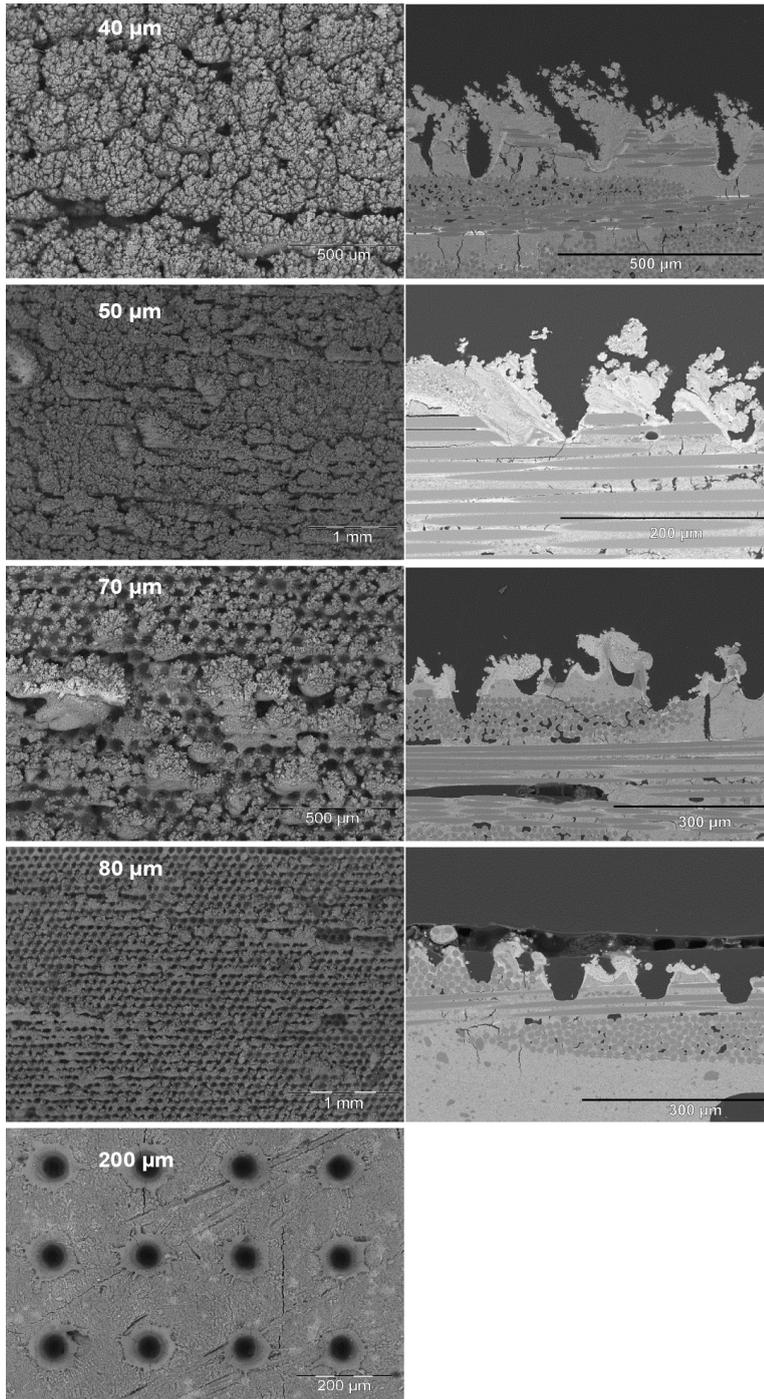


Abbildung 35: REM-Aufnahmen der laserstrukturierten Proben mit zunehmendem Punktabstand (Pulslänge: 200 ns, 20 kHz, 50 Pulse pro Punkt, 1 Zyklus).

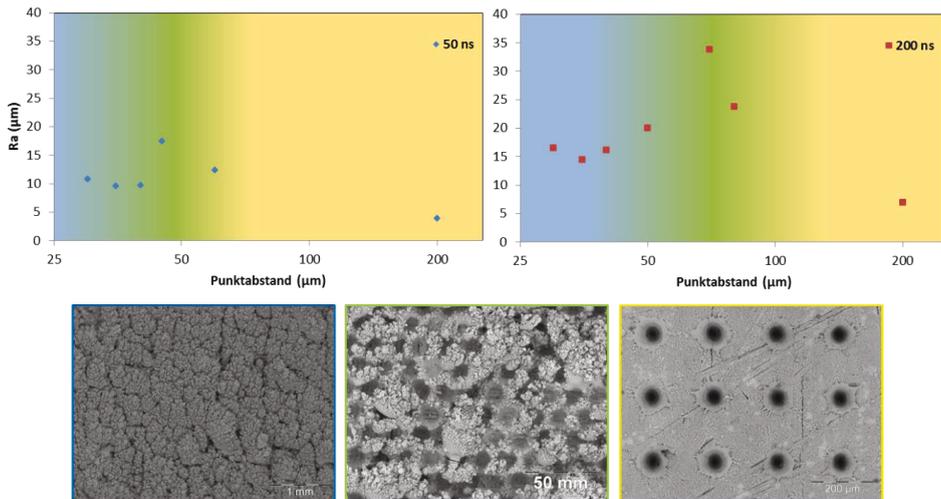


Abbildung 36: Gemessene Rauigkeit der behandelten Probenoberflächen in Abhängigkeit des Punktabstandes (oben), sowie exemplarische REM-Aufnahmen der erzeugten Strukturen (unten) (blau: Blumenkohlstruktur, grün: gemischte Struktur, gelb: Punktstruktur).

Wie aus Gleichung 2-12 abgeleitet werden kann, nimmt die Wärmeeinflusszone mit zunehmender Impulsdauer zu. In ähnlicher Weise erhöht sich die Temperatur des umgebenden Materials mit zunehmender Impulsdauer. Aufgrund der größeren Wärmeeinflusszone der 200 ns Pulse, muss ein größerer Punktabstand gewählt werden, damit die Wärmeeinflusszonen benachbarter Pulse nicht überlappen. Wie in Abbildung 36 zu sehen, erfolgt der Übergang vom Blumenkohl- zum Punktmuster bei 50 ns Pulsen im Abstand von 35 μm . Bei 200 ns Pulsen liegt der Übergang bei etwa 70 μm Punktabstand, sodass sich der notwendige Abstand verdoppelt. Dies scheint zunächst im Widerspruch zur Erhöhung der Laserspotgröße bei abnehmender Pulsdauer zu stehen, ist jedoch auf thermische Diffusionsprozesse zurück zu führen. Dies zeigt, dass die gehinderte Wärmeabfuhr der strukturbestimmende Parameter ist, der die Bildung von Blumenkohlstrukturen bewirkt.

Ein weiterer Effekt, der insbesondere bei hohen Punktabständen beobachtet wird, bei denen die einzelnen Punkte thermisch voneinander isoliert sind, sind Unterschiede in der Ablationstiefe. Es ist zu erwarten, dass die Ablationstiefe bei den 200 ns Pulsen, aufgrund des höheren Energieeintrags, viel größer ist als bei 50 ns. Dies wird auch durch die ermittelte niedrigere Ablationsschwelle von 200 ns Pulsen, verglichen mit 50 ns Pulsen bestätigt.

Die erhaltenen Oberflächenstrukturen werden hauptsächlich durch Ablationsprozesse gebildet. Nur bei kleinen Punktabständen dominieren thermische Effekte der überlappenden Wärmeeinflusszonen und führen zur Bildung von unregelmäßigen, blumenkohllartigen Strukturen.

5.1.4. Variation der Pulssequenz

Zur Untersuchung des Einflusses der Dauer zwischen den Laserpulsen wurden Experimente mit einer Gesamtmenge von 50 Laserpulsen pro Punkt und einem Abstand von 30 μm durchgeführt. Zuerst wurden die Impulse nacheinander an der gleichen Stelle wiederholt. Die Zeit zwischen den Laserpulsen betrug weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ s. Dies führte zu einer schnellen Erwärmung der Stelle und des umgebenden Materials. Dadurch wird eine größere Fläche aufgeschmolzen und es kommt zur Plasmaeruption. Die resultierende Oberfläche zeigt eine unregelmäßige Blumenkohlstruktur. Abbildung 37 zeigt REM-Aufnahmen dieser Oberflächen und der entsprechenden Querschnitte.

Die REM-Aufnahme des Querschnitts zeigt eine unebene, aufgeworfene Oberfläche mit feineren Agglomeraten auf den Hügeln, die sich durch die Wiederverfestigung des Aluminiumoxids gebildet haben. Die schnelle Wiederholung von Impulsen an der gleichen Stelle führt zu einem Wärmestau, der zum Schmelzen und Verdampfen des geschmolzenen und gespritzten Materials führt und am Ende zu einer unregelmäßigen Oberflächenstruktur mit blumenkohllartiger Form.

Die zweite Probe wurde ebenfalls mit insgesamt 50 Impulsen pro Punkt behandelt, wobei 50 Zyklen mit jeweils einem Impuls pro Punkt verwendet wurden. Dadurch konnte das Material mindestens 5,5 s abkühlen, bis die gleiche Stelle wieder vom Laserstrahl getroffen wurde. Der Schmelzpool kann wieder abkühlen bzw. erstarren bevor der nächste Puls die Stelle erneut trifft. So entsteht eine wabenartige Struktur mit präzisen Hügeln und Tälern. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Fasern im Vergleich zur Matrix weniger stark vom Laserstrahl beeinflusst werden. Die REM-Aufnahme des polierten Querschnitts bestätigt diese Aussage. Man erkennt, dass der Bereich, in dem sich die Faserbündel befinden, vom Laserstrahl weniger angegriffen ist als die reine poröse Matrix. Durch Erhöhung der Dichte wird auch die Ablationsschwelle erhöht, weiterhin führt die Erhöhung der Dichte auch zu einer erhöhten Wärmeleitfähigkeit und Wärmeabfuhr (vgl. 2-8).

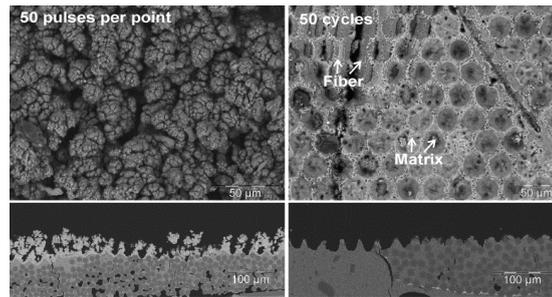


Abbildung 37: REM-Aufnahmen von mittels Laserablation strukturierter Oberflächen und deren Schlitze (links: 50 Pulse pro Punkt, rechts: 50 Programmwiederholungen).

Werden beide Querschnitte verglichen, so zeigt sich, dass die Probe mit 50 Impulsen pro Punkt an der Oberfläche wieder erstarrtes Aluminiumoxid aufweist, das für die Bildung der Blumenkohlstruktur verantwortlich ist. Die andere Aufnahme zeigt diese Strukturen nicht, durch die lange Zeit zwischen den Impulsen an der gleichen Stelle konnte das Material die Wärme abführen. Da der reine Ablationsprozess die thermischen Effekte (z. B. Schmelzen, Spritzen) überwiegt, wird eine gleichmäßige Oberflächenstruktur erreicht. Die geformte Struktur ist geordnet und die einzelnen Laserspots sind deutlich voneinander getrennt (Wabenstruktur).

5.1.5. Variation der Pulsanzahl

Die Anzahl der Impulse pro Punkt wurde variiert, während der Punktabstand (30 µm) konstant gehalten wurde. Abbildung 38 zeigt die gemessene Oberflächenrauheit als Funktion der Impulszahl für 50 ns und 200 ns Impulse. Beide Grafiken folgen dem gleichen Trend. Die Rauheitswerte, die durch 200 ns Impulse erhalten wurden, sind etwas höher als bei 50 ns Impulsen. Bei 200 ns Pulsen nimmt die Rauigkeit gegenüber dem unbehandelten Substrat zuerst ab, nach einer ausreichenden Anzahl von Impulsen steigt die Rauigkeit auf maximal 17 µm an. Wenn die Anzahl der Impulse pro Punkt weiter erhöht wird, nimmt die Rauheit wieder ab. Der Graph für 50 ns Impulse verhält sich analog. Durch die geringere Leistung von 50 ns Impulsen sind die entsprechenden Rauheitswerte geringer.

Zum besseren Verständnis der, die Rauheit verursachenden, Oberflächenstrukturen wurden REM-Aufnahmen gemacht. Die entsprechenden Aufnahmen sind in Abbildung 39 und Abbildung 40 dargestellt.

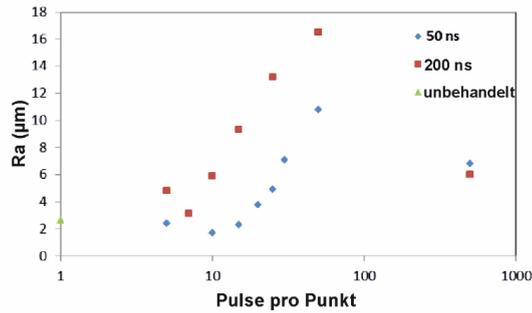


Abbildung 38: Gemessene Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit der Pulse pro Punkt für 50 ns Pulse (blau) und 200 ns pulse (rot), unbehandelte Oberfläche (grün).

Fünf Pulse pro Punkt mit 200 ns Pulslänge führten zu einer Punktstruktur, während bei 50 ns Pulsen keine Veränderung der Oberflächenmorphologie beobachtet werden konnte. Nach 15 Impulsen wurde hier ein Punktmuster erzeugt. Hier zeigt sich besonders deutlich, dass die Fasern vom Laserstrahl weniger beeinflusst werden als die Matrix, so scheint es als habe die Laserbearbeitung die Fasern lediglich freigelegt, nicht aber strukturiert. Dies lässt sich durch die unterschiedlichen Dichten von Fasern und Matrix erklären, da nach Gleichung 2-8 die Ablationsschwelle mit der Dichte zunimmt.

15 Impulse pro Punkt mit 200 ns Pulsdauer führten zu einer rauen, blumenkohlartigen Oberflächenstruktur. Eine vergleichbare Oberflächenstruktur wurde für 50 ns Pulse erst nach 50 Impulsen pro Punkt beobachtet. Es gab nur einige kleine Teile, bei denen noch ein Punktmuster beobachtet wurde. Für die 200 ns Pulse wurde hierbei auch ein volles Blumenkohlmuster beobachtet.

Nach 500 Impulsen weisen beide Oberflächen noch eine blumenkohlartige Struktur auf. Die Rauheitsmessung zeigt jedoch eine drastische Abnahme der Oberflächenrauheit. Die REM-Aufnahmen der polierten Querschnitte zeigen, dass eine große Menge an Oberflächenmaterial geschmolzen/verdampft und auf der Oberfläche wieder erstarrt ist, was zu einer dichten Al_2O_3 -Schicht führt (siehe Abbildung 39 und Abbildung 40 unten rechts).

Zusammenfassend lässt sich folgern, dass eine geringe Anzahl von Pulsen zur Ablation im Bereich des Spots und zu sichtbaren thermischen Effekten im Bereich der WEZ (z.B. Schmelzen, Sintern), gefolgt von einer Verdichtung, führt. Als Folge davon nimmt die Rauigkeit leicht ab. Wenn mehr Impulse verwendet werden, dominiert der Materialabtrag. Wie bereits erläutert, sinkt die Ablationsschwelle mit steigender Impulszahl, so dass sich der Einfluss auf die Oberfläche vergrößert. Die Oberflächenrauigkeit nimmt zu, bis die Auswirkungen des induzierten Wärmestaus die des Ablationsprozesses übertreffen. Durch den Wärmestau wird die Schmelzzone größer

als der Spritzradius. In der Folge fällt das gespritzte Material in die Schmelze und die Blumenkohlstruktur kollabiert. Das Oberflächenmaterial schmilzt vollständig und erstarrt auf der Oberfläche, wodurch eine relativ glatte Oberfläche entsteht. Durch die niedrigere Ablationsschwelle von 200 ns Pulsen sind weniger Pulswiederholungen notwendig, um den Ablationsprozess zu starten, und ihr Einfluss auf die Oberfläche ist größer. Die reduzierte Ablationsschwelle kann mit Hilfe der oben beschriebenen Gleichung 2-11 und den ermittelten Schwellwerten für 200 ns Pulse abgeschätzt werden, die berechneten Ablationsschwellen sind in Tabelle 13 gezeigt. Die Fluenz eines 200 ns Pulses beträgt $12,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, d. h. die Ablationsschwelle wird in jedem dieser Experimente für 200 ns Pulse überschritten.

Tabelle 13: Ablationsschwellfluenz für 200 ns Pulse (nach 2-11, mit $B=0,16$).

Pulse pro Punkt	Reduzierte effektive Schwellfluenz [$\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$]
5	4,01
15	1,59
50	0,58
500	0,08

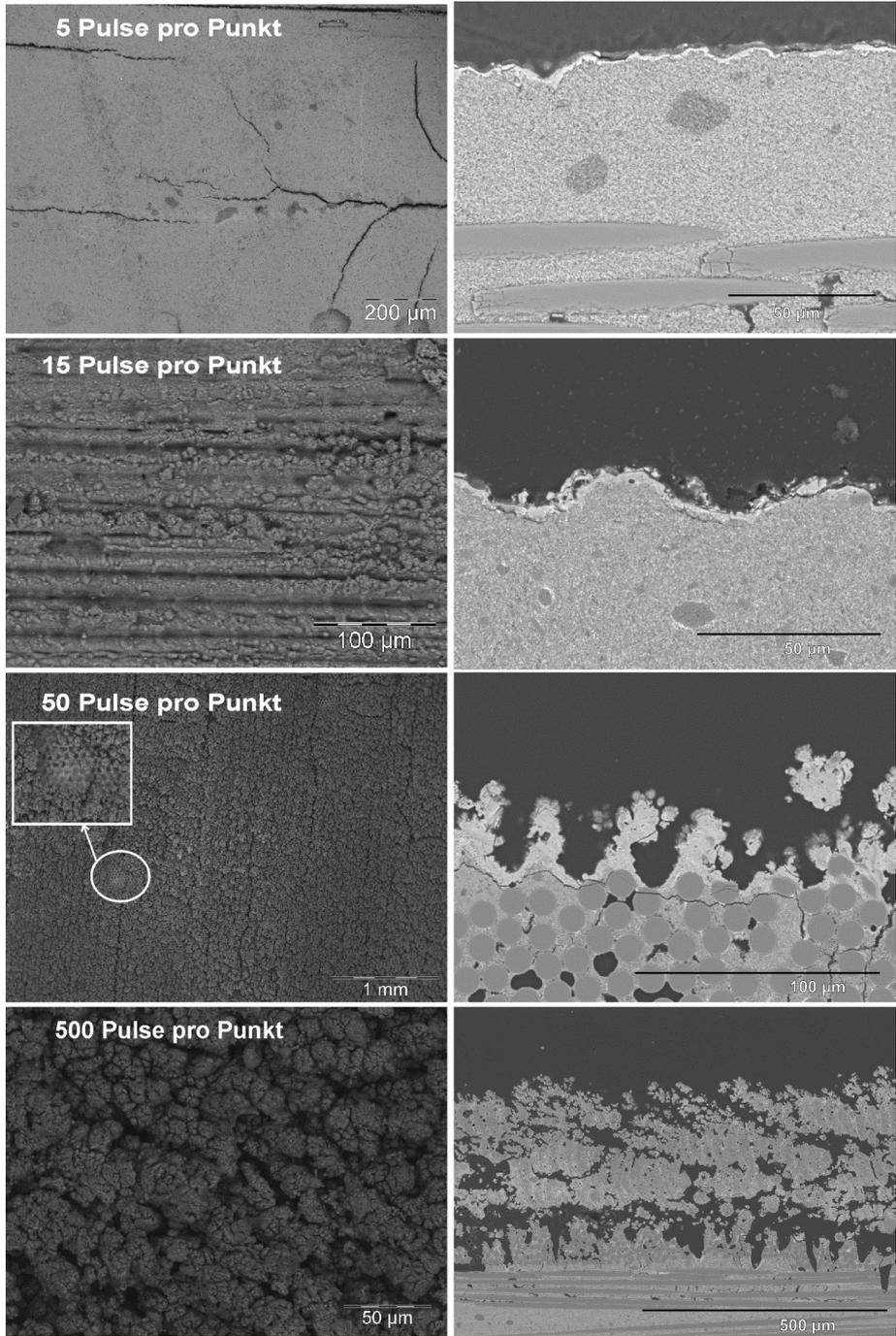


Abbildung 39: REM-Aufnahmen der laserstrukturierten Proben mit zunehmendem Pulsen pro Punkt (Pulslänge: 50 ns, 20 kHz, 30 μm Punktabstand, 1 Zyklus).

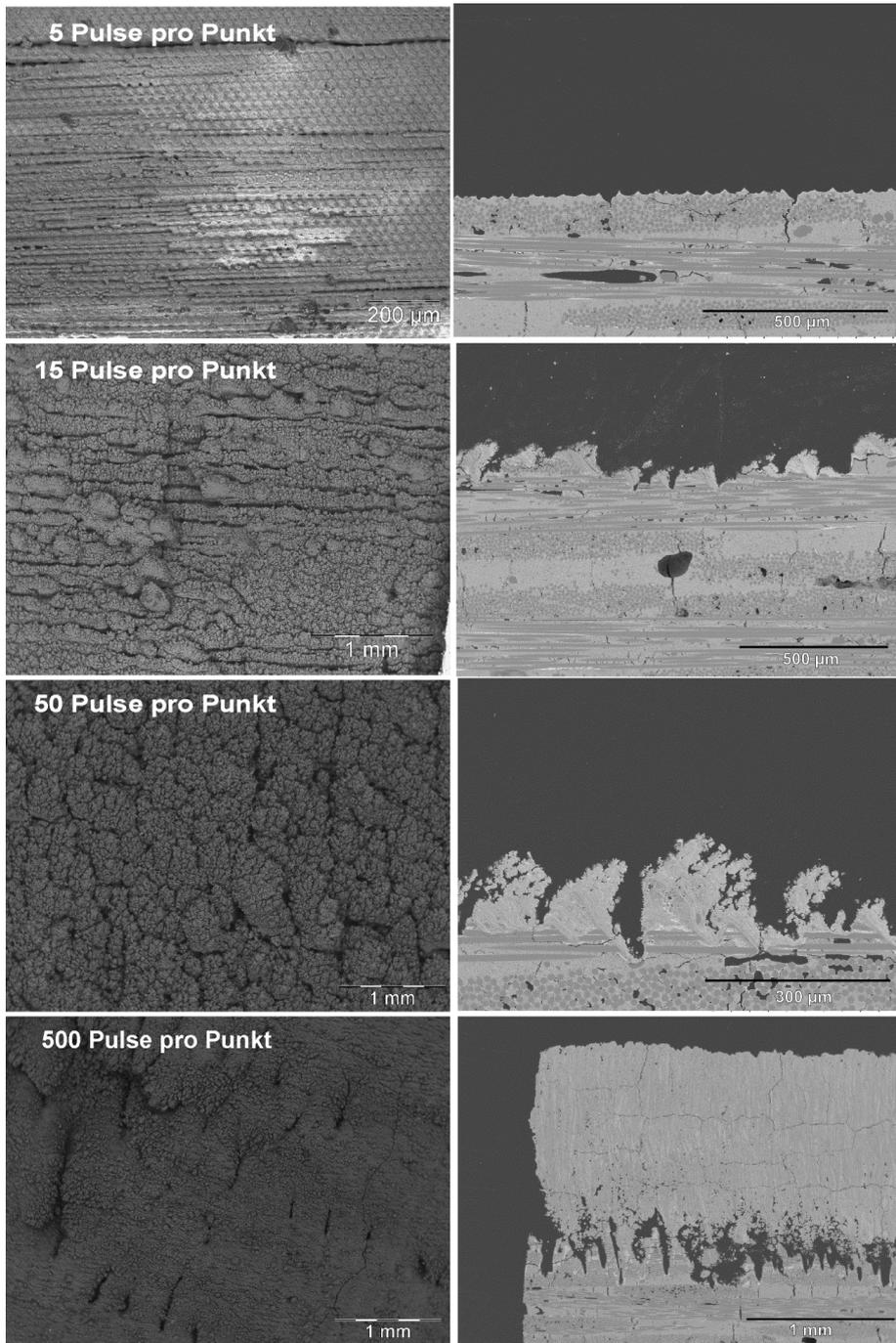


Abbildung 40: REM-Aufnahmen der laserstrukturierten Proben mit zunehmender Anzahl von Pulsen pro Punkt (Pulslänge: 200 ns, 20 kHz, 30 µm Punktabstand, 1 Zyklus).

5.1.6. Zusammenfassung

Insgesamt wurden vier verschiedene Strukturtypen erzeugt, welche auch im weiteren Verlauf der Arbeit relevant sind. Diese sind in Abbildung 41 gezeigt. Die zur Erzeugung dieser Strukturen verwendeten Parameter sind in Tabelle 8 gegeben.

Die erste Struktur ist eine sehr unregelmäßige Struktur, die aufgrund ihrer vielen Windungen Blumenkohlstruktur genannt wird. Sie entsteht durch viele, hoch energetische Laserpulse, die einer kurzen Zeitspanne auf dieselbe Stelle treffen, bevor der nächste Punkt angefahren wird. Wichtig dabei ist, dass die Wärmeeinflusszonen der einzelnen Punkte mit denen ihrer Nachbarn überlappen. Diese unregelmäßige, raue Struktur bietet einer Beschichtung viele Möglichkeiten für Verklammerungen, ist jedoch auch sehr fein und könnte daher beim Beschichtungsprozess beschädigt werden.

Das Gegenteil der Blumenkohlstruktur ist das geordnete Punktmuster. Hierbei sind die Punkte so weit voneinander entfernt, dass sie thermisch nicht wechselwirken, dadurch entsteht eine Struktur, die von geordneten, klar voneinander getrennten Punkten geprägt ist. Aufgrund der hohen Punktabstände wird die Rauigkeit dieser Struktur hauptsächlich von dem unbehandelten Faserverbundwerkstoff dominiert und ist damit vergleichsweise gering.

Bei mittleren Punktabständen wird eine Oberflächenstruktur gebildet, die sowohl Eigenschaften der Punktstruktur als auch der Blumenkohlstruktur aufweist. Abbildung 41 zeigt deutlich die geordneten Punkte mit blumenkohlartigen Strukturen am Rand der erzeugten Vertiefungen. Aufgrund der Kombination aus grober Punktstruktur und feiner Blumenkohlstruktur hat die gemischte Struktur eine hohe Rauigkeit.

Werden enge Punktabstände und lange Wartezeiten zwischen den Pulsen, die auf dieselbe Stelle treffen verwendet, entsteht ein geordnetes Muster, das dem Punktmuster ähnelt. Hierbei weisen die Töpfe jedoch kurze Abstände zueinander auf, wodurch sich die Rauigkeit der Oberfläche erhöht. Dieses Muster wird Wabenstruktur genannt.

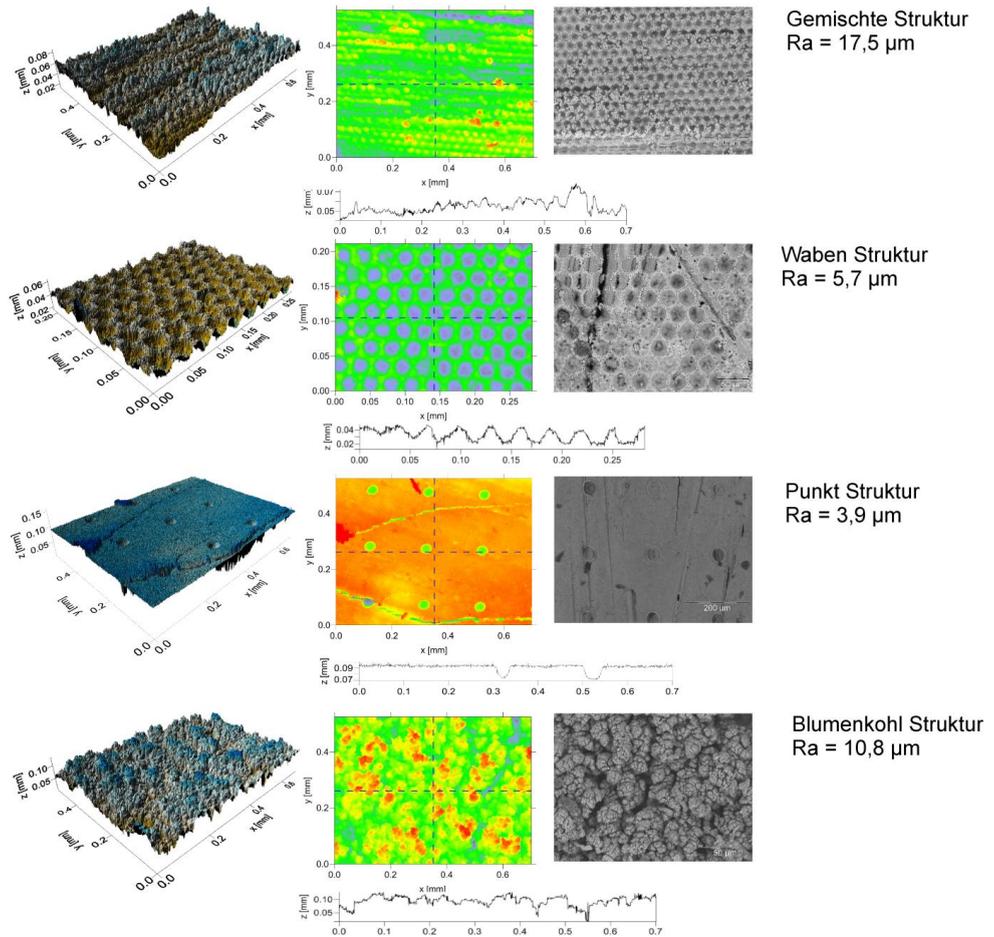


Abbildung 41: Übersicht über die mit Laserablation hergestellten Strukturen (50 ns, 20 kHz).

5.2. Untersuchung verschiedener EBC-Systeme

5.2.1. Y_2O_3

5.2.1.1. Herstellung und isothermes Zyklieren

Der Einfluss der Substrattemperatur auf die Eigenschaften der resultierenden APS-Schicht wurde untersucht, indem die Substrate mit der Plasmafackel auf unterschiedliche Temperaturen vorgeheizt wurden, die übrigen Parameter wurden konstant gehalten. Es wurden Vorheiztemperaturen von 120, 250, 420 und 600 °C eingestellt, die resultierenden Beschichtungstemperaturen lagen bei 480, 520, 580 und 620 °C. Die erhaltenen Schichten waren kristallin, die gemessenen Diffraktogramme zeigten scharfe Reflexe von reinem Y_2O_3 . Somit scheint die Vorheiztemperatur im untersuchten Bereich keine Auswirkungen auf die gebildete Phase und die Kristallinität der Schicht zu haben. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 42 (Anhang) gegeben.

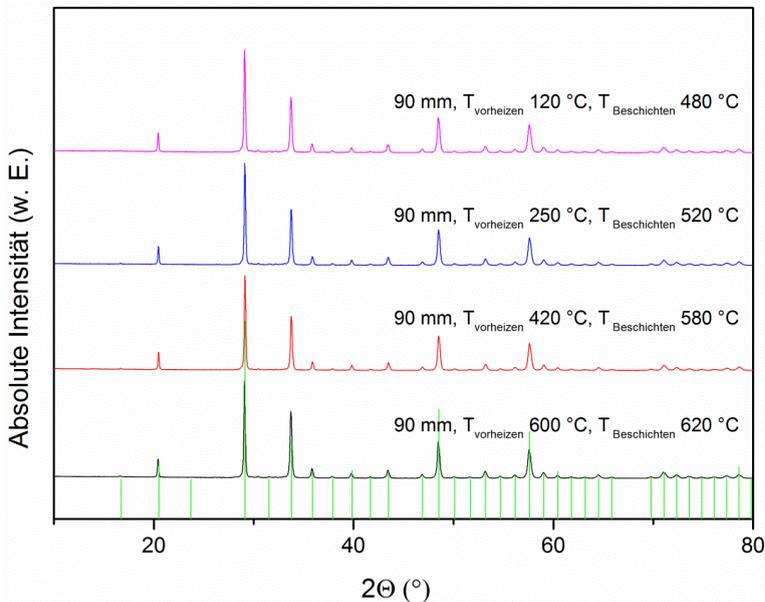


Abbildung 42: Diffraktogramme der Y_2O_3 -Schichten im "as sprayed"-Zustand, theoretische Reflexlagen von Y_2O_3 in der $Ia\bar{3}$ Struktur in grün.

Die REM-Aufnahmen sind in Abbildung 43 gezeigt. Die Schichten weisen Mikrorisse und fein verteilte Poren auf. Die Proben, die bei geringeren Temperaturen beschichtet wurden, weisen größere Poren auf. Mit steigender Beschichtungstemperatur werden die Poren kleiner und sind gleichmäßig in der Schicht verteilt. Bei höheren Beschichtungstemperaturen bleiben die einzelnen Splats länger im flüssigen Zustand und

können so in größere Lücken zerfließen. Bei geringen Substrattemperaturen erstarrt das Pulver direkt auf dem Substrat und es entstehen größere Poren zwischen den Splats.

Die Porosität wurde mittels Bildanalyse abgeschätzt, insgesamt sind die Schichten mit 2-5 % Porosität relativ dicht (Abbildung 43). Die Probe, die mit der höchsten Substrattemperatur beschichtet wurde, zeigte die höchste Porosität, wogegen die Probe, die auf 420 °C vorgewärmt wurde, die geringste Porosität zeigte. Jedoch sind diese Unterschiede im Rahmen der Messungenauigkeiten nur gering.

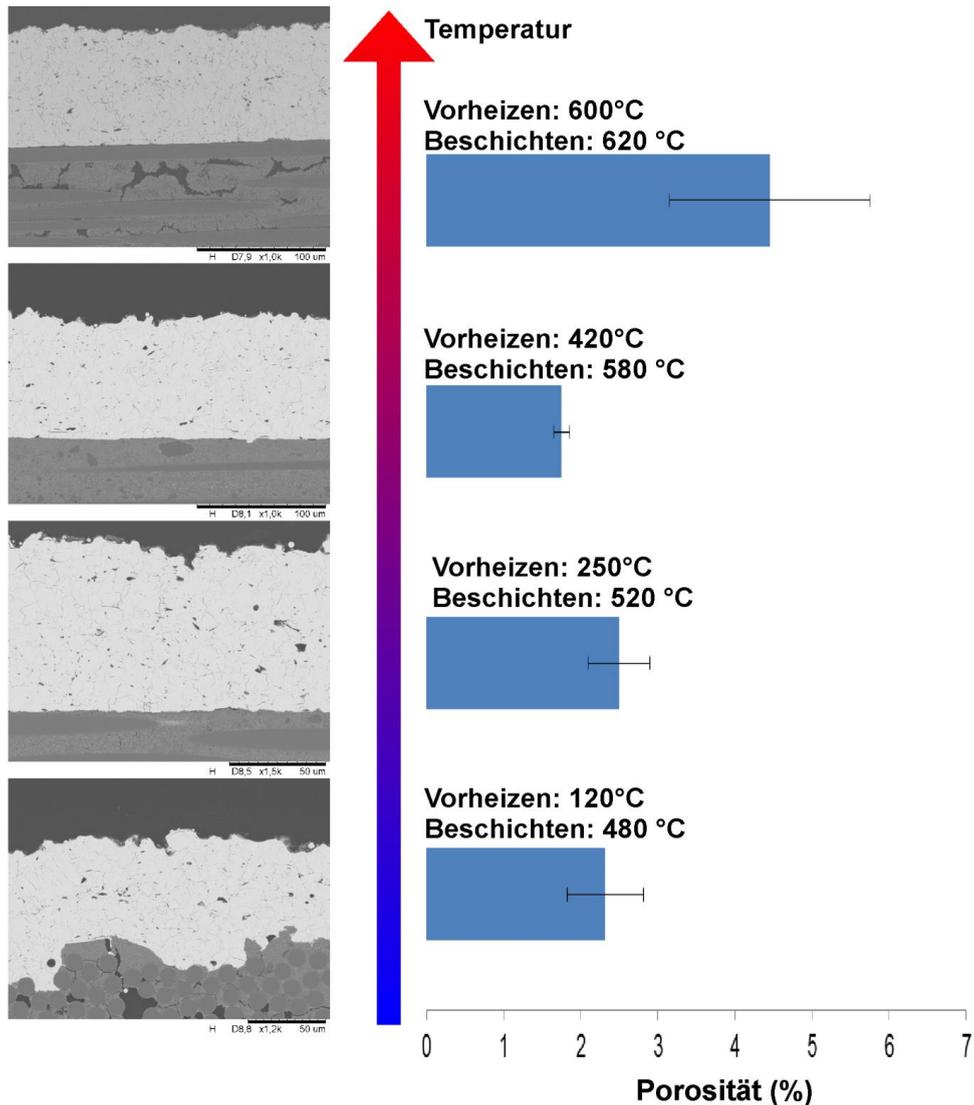


Abbildung 43: REM-Aufnahmen der Y_2O_3 -Schichten mit verschiedenen Beschichtungstemperaturen (links) und gemessene Porositäten (rechts) (Beschichtungsabstand 90 nm).

Neben dem Einfluss der Substrattemperatur wurde noch der Einfluss des Beschichtungsabstands auf die resultierenden Schichten untersucht, da dieser auch ein wichtiger Faktor für die Eigenschaften der resultierenden Schutzschicht ist. Über den Abstand beim Beschichten lässt sich auch die Beschichtungstemperatur bzw. Partikeltemperatur und die Geschwindigkeit mit der die Partikel auf das Substrat auftreffen beeinflussen.

Dazu wurden Beschichtungsläufe mit 70, 90, 120 und 150 mm Abstand durchgeführt. Die übrigen Parameter blieben unverändert (470 A, 2 Zyklen, 46 NLPM Ar, 4 NLPM He, 30 % Dosierscheibe, siehe Abbildung 44 im Anhang). Die Röntgendiffraktometrie-messungen (Abbildung 44) zeigen, dass alle Schichten kristallin sind. Alle Proben zeigen das Reflexmuster von reinem Y_2O_3 , d. h. im Rahmen der Untersuchten Parameter hatte der Beschichtungsabstand keinen Einfluss auf die gebildete Phase.

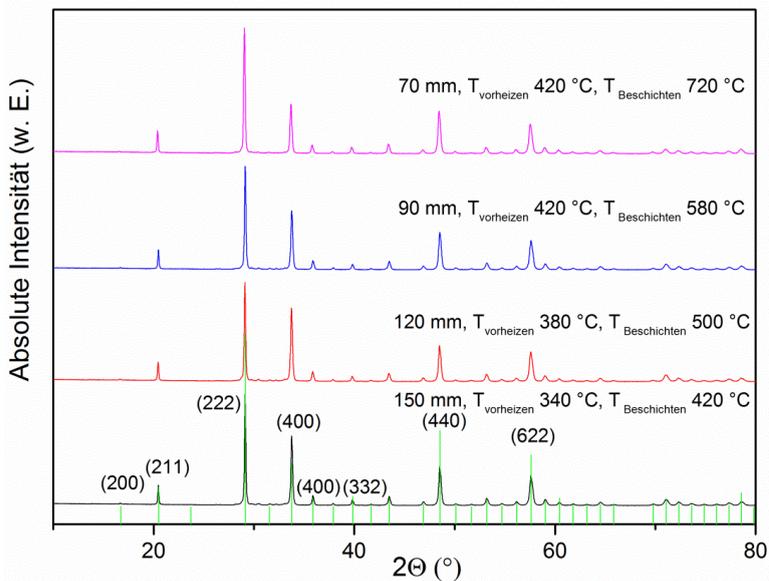


Abbildung 44: Diffraktogramme der Y_2O_3 -Schichten im "as sprayed"-Zustand, theoretische Reflexlagen von Y_2O_3 in der $Ia\bar{3}$ Struktur in grün.

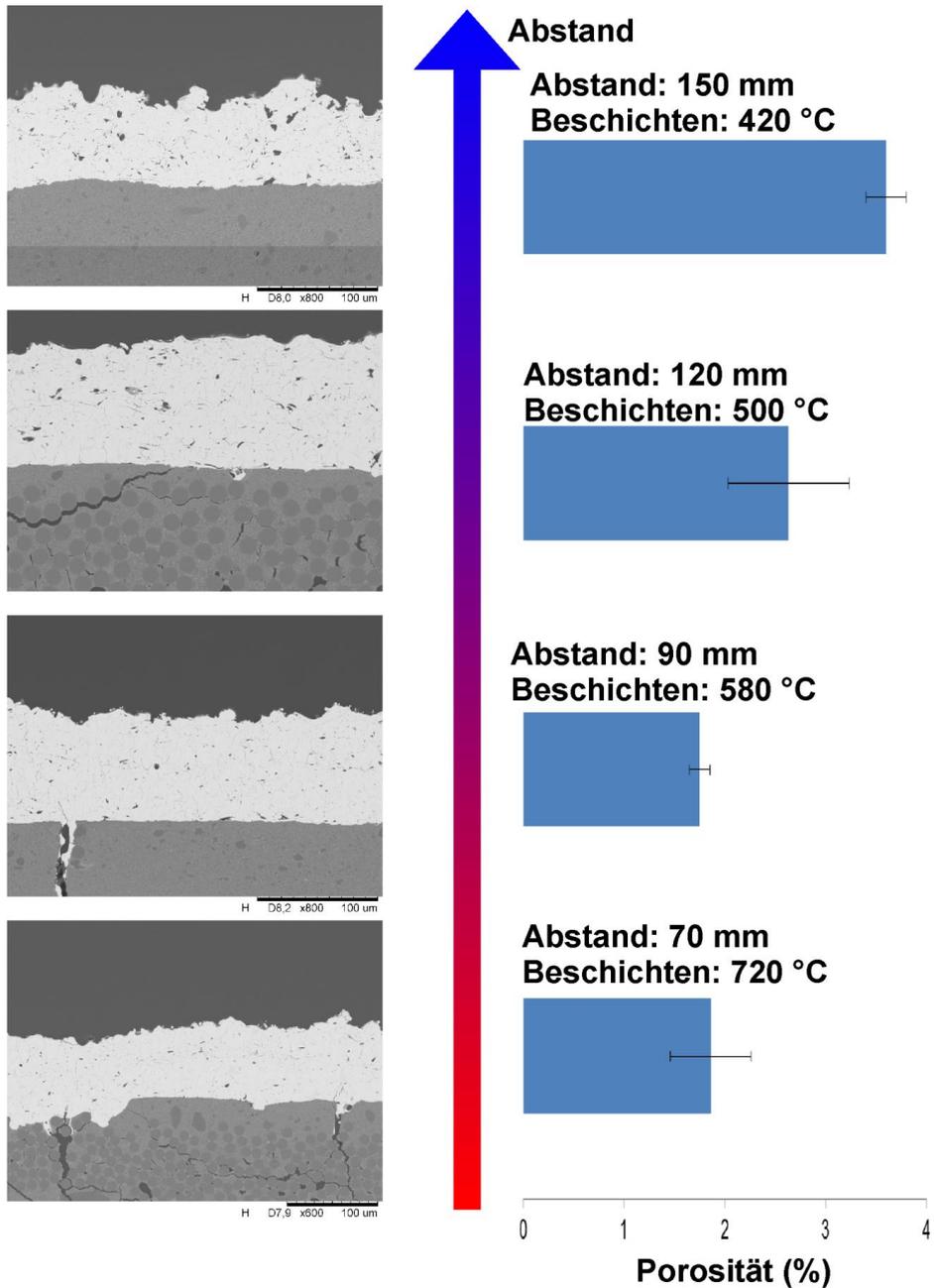


Abbildung 45: REM-Aufnahmen der Y₂O₃-Schichten mit verschiedenen Beschichtungsabständen (links) und gemessene Porositäten (rechts).

Die REM-Aufnahmen der Schlitte sind in Abbildung 45 gezeigt. Die erhaltenen Schichten weisen ebenfalls Mikrorisse und kleine Poren auf. Die mittels Bildanalyse ermittelten Porositäten liegen zwischen 2-4 %. Mit steigendem Abstand ist eine Zunahme der Porosität zu beobachten. Bei geringem Beschichtungsabstand liegen die Poren fein verteilt in der Schicht vor. Mit zunehmendem Abstand steigt auch die Größe der Poren an. Dies ist dadurch zu erklären, dass mit steigendem Abstand die Beschichtungstemperatur abnimmt, das gespritzte Pulver erstarrt schneller auf dem Substrat, als Folge entstehen größere Poren zwischen den Splats.

Aufgrund der geringen Porosität, der guten Anbindung und der hohen Auftragseffizienz wurden für weitere Versuche die Beschichtungsparameter mit 120 mm Abstand und einer Vorheiztemperatur von etwa 450 °C gewählt.

Abbildung 46 zeigt die REM-Aufnahme eines Y_2O_3 -Splats, der unter den oben beschriebenen Bedingungen auf dem verwendeten Substrat abgeschieden wurde. Dieser Splat zeigt eine ideale kreisrunde Form mit fein verteilten Mikrorissen und einer ebenen Oberflächenstruktur. Die runde, flache Form des Splats spricht für eine gute Benetzbarkeit des Substrats mit Y_2O_3 und somit für eine gute Anbindung^[38, 77], daher wird auch ohne vorherige Oberflächenstrukturierung eine gute Haftung erwartet.

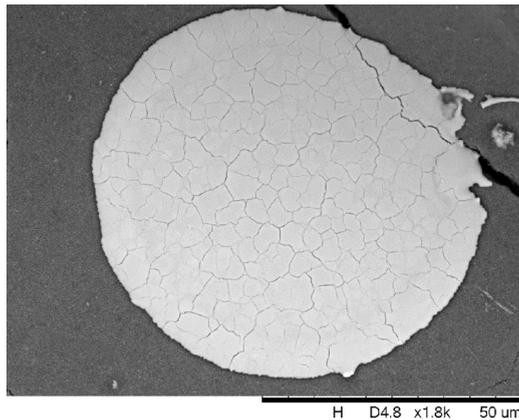


Abbildung 46: Y_2O_3 -Splat auf ox/ox CMC.

Das Phasendiagramm von Al_2O_3 und Y_2O_3 (Abbildung 91, Anhang) kennt neben den beiden Randphasen noch drei weitere Phasen: $Y_4Al_2O_9$ (YAM, 5), $YAlO_3$ (YAP, 4) und $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG, 2). Während thermischer Belastung könnte das Material des Substratwerkstoffs mit der Y_2O_3 -Schicht reagieren und oben genannte Phasen bilden. Die Anwesenheit solcher Nebenphasen kann, vor allem beim Aufheizen und Abkühlen der Probe, zu Spannungen innerhalb der Schicht führen und ein Versagen herbeiführen.

Jedoch sind derartige diffusionskontrollierte Reaktionen langsam und finden nur bei hohen Temperaturen statt. Trotzdem ist es wichtig zu wissen, ob und in welchem Ausmaß diese Reaktionen innerhalb der Proben auftreten.

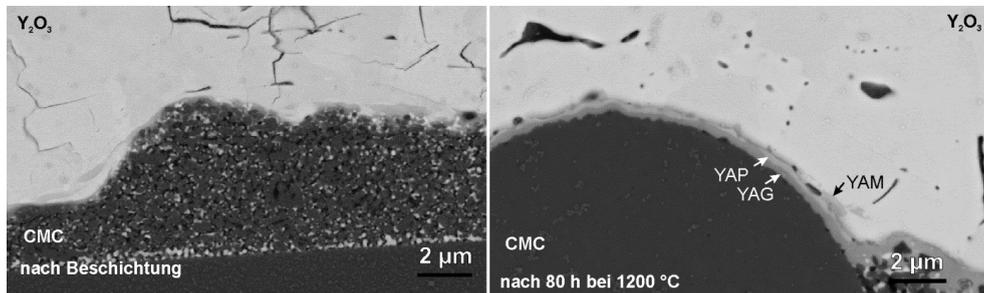


Abbildung 47: REM-Aufnahmen des Y_2O_3 beschichteten Faserverbundwerkstoffs nach 4x20 h bei 1200 °C.

Dazu wurde die eine Hälfte einer Probe direkt nach dem Beschichten materialographisch präpariert, während die andere Hälfte zuvor noch einem Temperaturprogramm von 4 Zyklen á 20 h bei 1200 °C unterzogen wurde. Die Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat beider Proben wurden mittels REM untersucht. Die Aufnahmen sind in Abbildung 47 gezeigt. Schon in den Aufnahmen der Probe direkt nach der Beschichtung sind Nebenphasen zwischen Y_2O_3 -Schicht und dem Substrat zu erkennen. Diese ist jedoch nur schwach ausgeprägt und nicht durchgängig. Nach der thermischen Behandlung ist diese Reaktionsschicht deutlich ausgeprägter und verläuft durchgängig an der Grenzfläche, die Dicke dieser Schicht beträgt etwa 0,3 µm.

In den REM-Aufnahmen der thermisch behandelten Proben zeigen verschiedene Schattierungen an der Grenzfläche, dass sich mindestens zwei verschiedene Phasen ausbilden. EDX-Messungen ergaben, dass in diesen Yttrium, Aluminium und Sauerstoff enthalten sind. Jedoch konnte die genaue Stöchiometrie nicht bestimmt werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass YAP, YAM und YAG entstehen. Die Ausbildung dieser Grenzschicht führte auch während der 80 h zyklierend nicht zum Ablösen der Y_2O_3 -Schicht

Zur weiteren Verbesserung der Anbindung der Beschichtung an das Substrat, wurde versucht, die Probenoberfläche vor dem Beschichten aufzurauen. Dazu wurden Proben des Faserverbundwerkstoffs sandgestrahlt, geschliffen und mit verschiedenen Laserparametern strukturiert und anschließend mit Y_2O_3 beschichtet. Diese Proben wurden ebenfalls im Ofen zyklert (4x 20 h, 1200 °C), um den Effekt der Strukturierung auf die Anbindung zu untersuchen wurden.

REM-Aufnahmen der strukturierten Proben nach der thermischen Behandlung sind in Abbildung 48 gegeben. Zunächst wurden Experimente mit „konventionellen“

Oberflächenbehandlungsmethoden durchgeführt. Das Schleifen der Probenoberfläche vor dem Beschichten führte zu einer schlechten Schichtanbindung und schließlich zur Ablösung der Schicht. Das Sandstrahlen verursachte starke Schädigungen des Substrats. Die durch das Sandstrahlen verursachten Schäden führten zu Rissen im Substrat, die sich bei thermischer Belastung in die Schutzschicht ausbreiteten (siehe Abbildung 48, oben rechts). Diese Ergebnisse zeigen, dass beide Methoden nicht geeignet sind, die Anbindung der Schicht zu verbessern.

Die Ergebnisse der laserstrukturierten Proben sind vielversprechender. Die strukturierten Oberflächen bieten viele Möglichkeiten, um Verklammerungen auszubilden, was in Abbildung 48 gut zu sehen ist. Die durch die Strukturierung erzeugten Vertiefungen werden vollständig von der Schicht ausgefüllt. Auch feinere Strukturen konnten während des Beschichtungsprozesses gefüllt werden. Aufgrund dieser vielversprechenden Ergebnisse wurde nur der Ansatz der laserstrukturierten Oberflächenvorbehandlung weiterverfolgt.

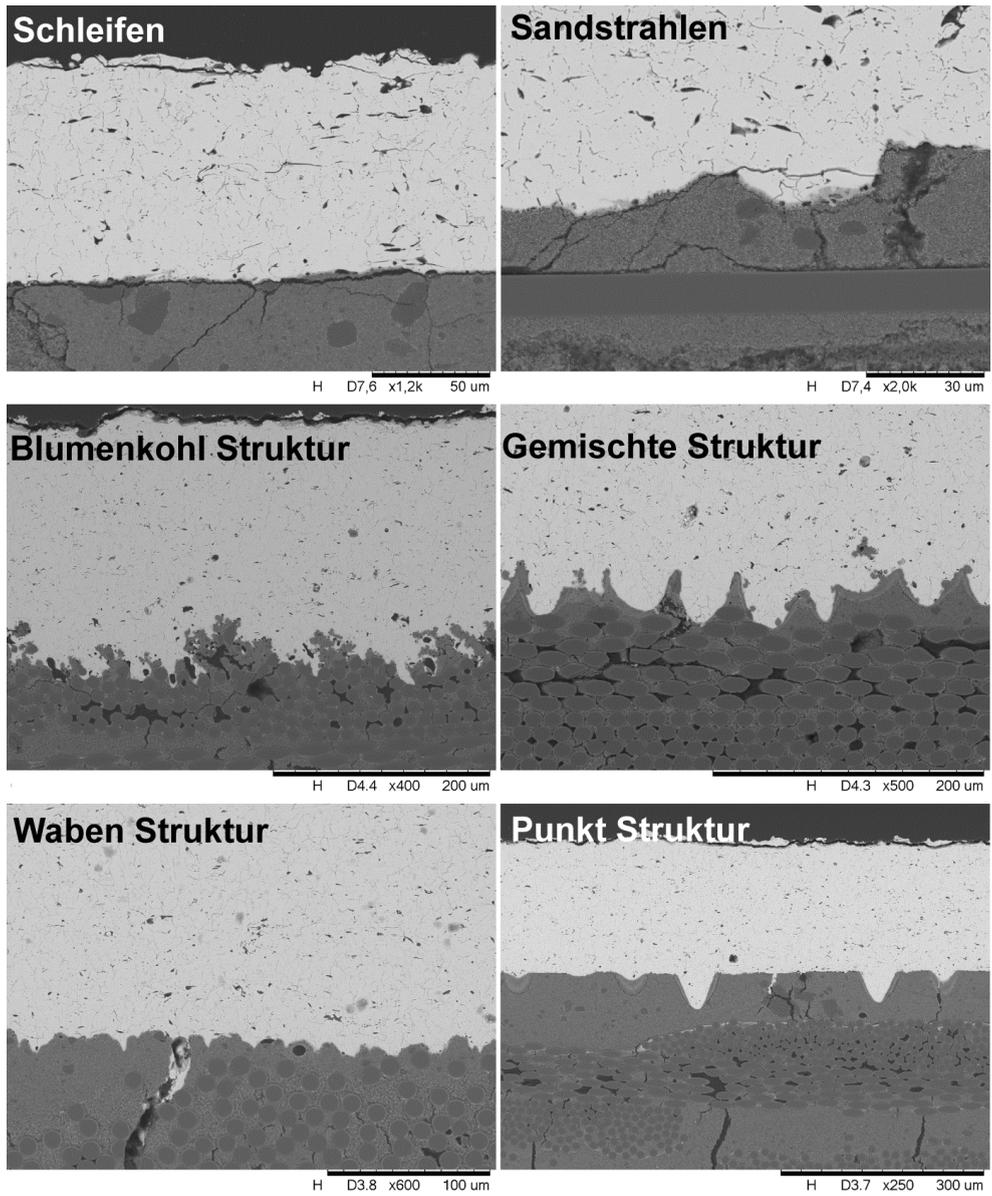


Abbildung 48: REM-Aufnahmen von Y_2O_3 -Schichten auf unterschiedlich vorbehandelten Proben des Faserverbundwerkstoffs nach isothermer Zyklierung.

5.2.1.2. Haftzugversuche

Es wurden Haftzugversuche an beschichteten Proben mit unterschiedlicher Vorbehandlung durchgeführt. Dazu wurden sowohl „klassische“ Haftzugversuche durchgeführt, bei denen die Probe zwischen zwei metallischen Stempeln eingeklebt wird, sowie die in Kapitel 4.4.1 beschriebenen PAT-Versuche.

Zunächst sollen hier die Ergebnisse der konventionellen Haftzugversuche gezeigt werden, diese wurden an der *Ruhr-Universität Bochum* durchgeführt. Die gemessenen Haftzugfestigkeiten sind in Abbildung 49 in einem Säulendiagramm dargestellt. Es ist kein eindeutiger Trend zwischen den unterschiedlich vorbereiteten Proben zu erkennen. Der Mittelwert aller Messungen liegt bei $10 \text{ MPa} \pm 2 \text{ MPa}$.

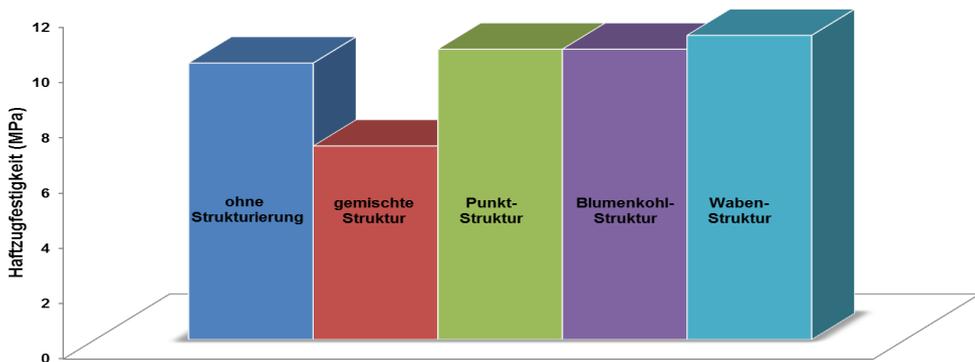


Abbildung 49: Säulendiagramm der gemittelten Haftzugfestigkeiten von Y_2O_3 -beschichteten Proben mit unterschiedlichen Vorbehandlungen.

Die optische Überprüfung der Proben zeigte, dass viele Proben im Substrat versagten (siehe Abbildung 50, rechts). Eine REM-Aufnahme dieser Probe ist in Abbildung 51 (rechts) gegeben. Es ist zu erkennen, dass die Rissbildung deutlich unterhalb der Schutzschicht erfolgte. Da das Substrat senkrecht zur Oberfläche keine Faserverstärkung enthält, wird die Zugfestigkeit in diese Richtung durch die poröse Matrix bestimmt, daher ist ein quantitativer Vergleich der verschiedenen Oberflächenbehandlungen nicht möglich. Die Haftung der Y_2O_3 -Schichten dieser Proben war jedoch stärker als die Anbindung der Faserlagen in der porösen Matrix.

In Abbildung 50, bzw. Abbildung 51 (links), ist zu erkennen, dass auch Proben an der Grenzfläche zwischen Y_2O_3 -Schicht und Substrat versagten (Adhäsionsversagen). Dies trat vor allem bei unbehandelten Oberflächen auf. Daraus lässt sich folgern, dass hier die Anbindung zwischen Schutzschicht und Substrat schwächer ist als das Substrat. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Laserbehandlung tatsächlich zu einer Verbesserung der Anbindung führt.

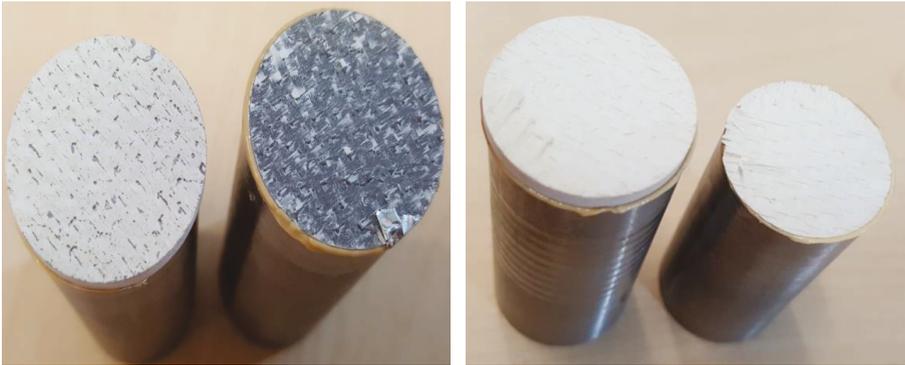


Abbildung 50: Fotografien der Proben nach Haftzugmessung. Rechts: Versagen im Substrat.
Links: Versagen an Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat.

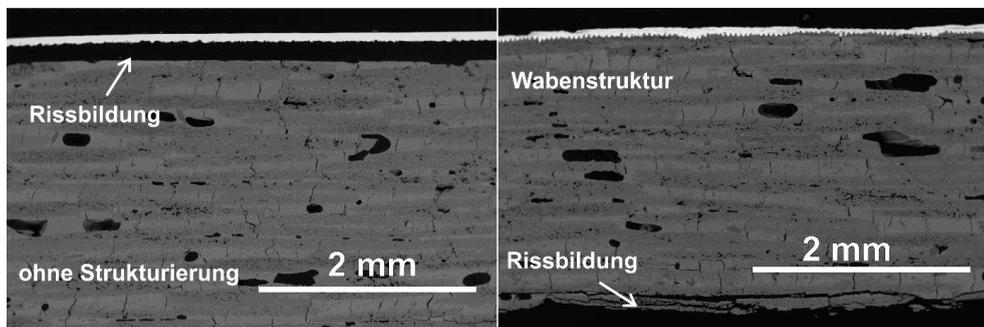


Abbildung 51: REM-Aufnahmen von Proben nach den Haftzugversuchen (links: ohne Strukturierung, rechts: mit Wabenstruktur).

Im Folgenden werden die Ergebnisse der PATs diskutiert. Es wurden Proben mit derselben Strukturierung wie zuvor untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 52 gegeben. Die Größenordnungen der Haftfestigkeitswerte stimmen mit denen der oben beschriebenen Zugversuche gut überein.

Es scheint als ob durch die Laserbehandlung der Substrate vor dem Beschichten, eine leichte Steigerung der Haftzugfestigkeit erzielt werden konnte. Die Haftzugfestigkeit des unbeschichteten Substrats liegt bei $8,8 \pm 1,1$ MPa. Damit liegen die hier gemessenen Haftzugfestigkeiten im Bereich der Streuung des Substratkennwertes oder darüber. Damit ist nicht klar, ob die Erhöhung der Haftzugfestigkeit wirklich auf die Laserbehandlung zurückzuführen ist, oder ob lediglich Materialschwankungen gemessen wurden. Es kann aber gefolgert werden, dass der Faserverbundwerkstoff durch die Laserbehandlung und/oder die Beschichtung nicht stark beschädigt wird.

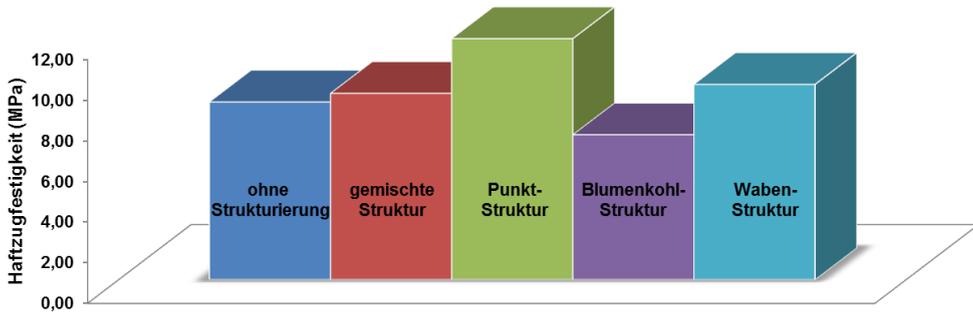


Abbildung 52: Haftfestigkeitswerte unterschiedlich vorbehandelter Proben.

Nach dem Test wurden die Proben eingebettet und getrennt, damit ein Querschnitt erstellt werden kann, um das Versagensverhalten besser beurteilen zu können. Bei den Proben ohne Strukturierung und den Proben mit Punktstruktur trat das Versagen innerhalb der Schicht auf. Alle anderen Proben zeigten eine Rissbildung innerhalb des Faserverbundwerkstoffs. Dies zeigt, dass die Anbindung in allen getesteten Proben sehr gut ist, sodass das Versagen nicht an der Grenzfläche stattfindet. Diese sehr gute Anbindung kann der guten Benetzung und der Bildung von Reaktionsschichten an der Grenzfläche zugeschrieben werden.

Aufgrund der guten Vergleichbarkeit der Ergebnisse der in Bochum durchgeführten Haftzugversuche und der PATs, wurden im weiteren Verlauf ausschließlich PATs durchgeführt, da diese deutlich weniger Präparationsaufwand bedeuten und im Haus verfügbar waren.

5.2.1.3. Gradiententests

Die strukturierten und beschichteten Proben wurden Gradiententests mit maximal 1010 Zyklen unterzogen. Alle zyklisierten Proben überstanden den Test ohne zu versagen. In Abbildung 53 sind REM-Aufnahmen der Querschnitte zu sehen. Trotz der teils deutlich ausgeprägten Grenzschicht zwischen Y_2O_3 und Al_2O_3 hat keine Delamination stattgefunden, jedoch weisen die Proben ohne Strukturierung mehr vertikale Risse auf, als die mit Laserstrukturierung. Dies wird besonders in Abbildung 54 ersichtlich. Die Proben mit Laserstrukturierung weisen im Schnitt 0,5 Risse pro mm auf, während die Proben ohne vorherige Strukturierung 0,8 Risse pro mm aufweisen. Generell werden diese Segmentierungsrisse vor allem in relativ dichten Schichten erwartet, da diese höhere Eigenspannungen aufweisen. Es würde jedoch erwartet werden, dass mit stärker werdender Anbindung auch mehr Segmentierungsrisse auftreten, da ein Spannungsabbau erschwert wird. Hier wurde jedoch eine leichte Reduzierung der Rissanzahl festgestellt. Dies deutet daraufhin, dass die Anbindung in diesem Schicht-

System bereits so gut ist, dass eine Strukturierung keinen signifikanten Einfluss hat. Ein möglicher Grund für die leichte Reduzierung der Segmentierungsrisse könnte darin liegen, dass durch die Laserstrukturierung einige Risse im Substrat ausgeheilt werden, sodass diese sich nicht in die Schicht fortsetzen können.

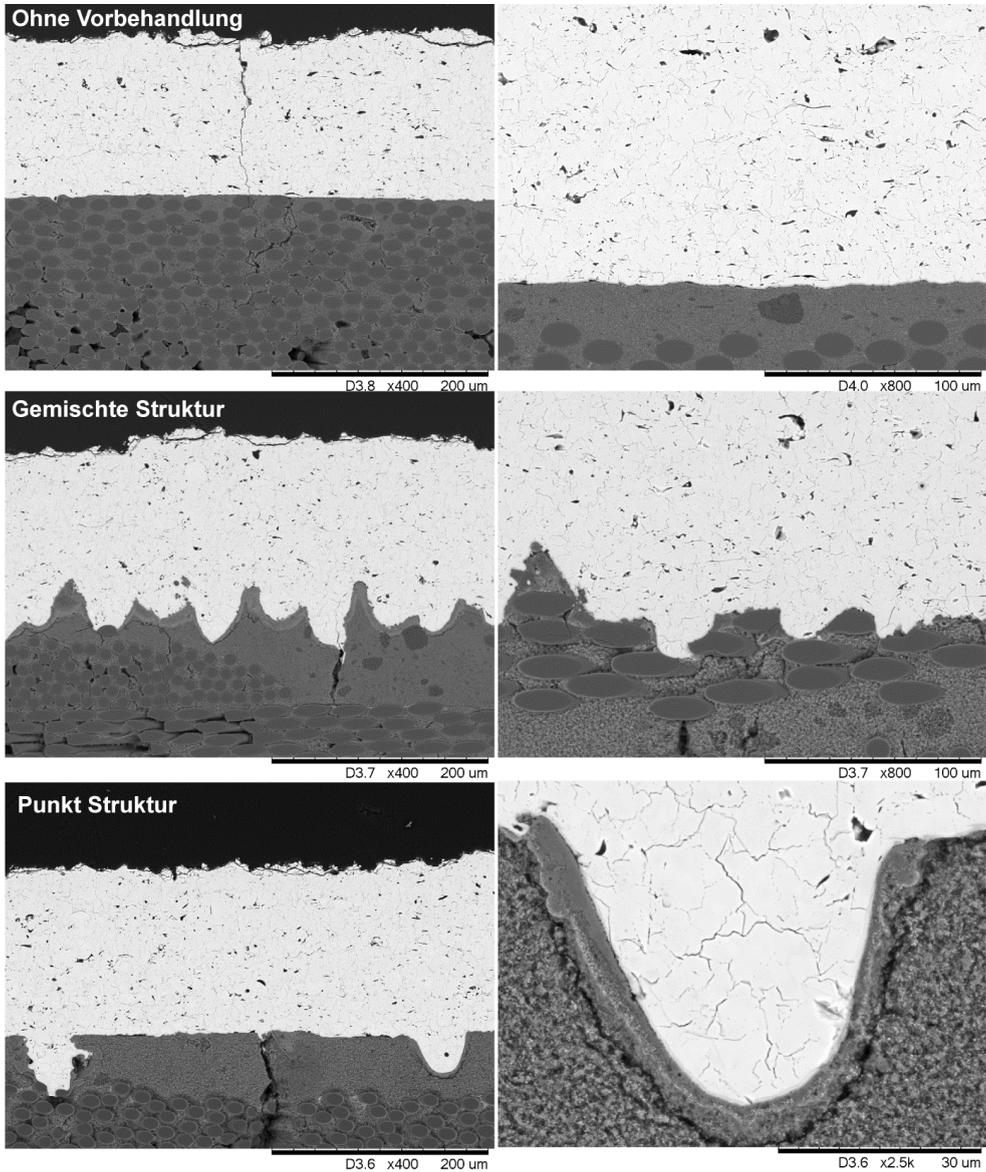


Abbildung 53: REM-Aufnahmen der Querschnitte der mit Y_2O_3 -beschichteten Proben nach 1010 Zyklen im Gradiententest.

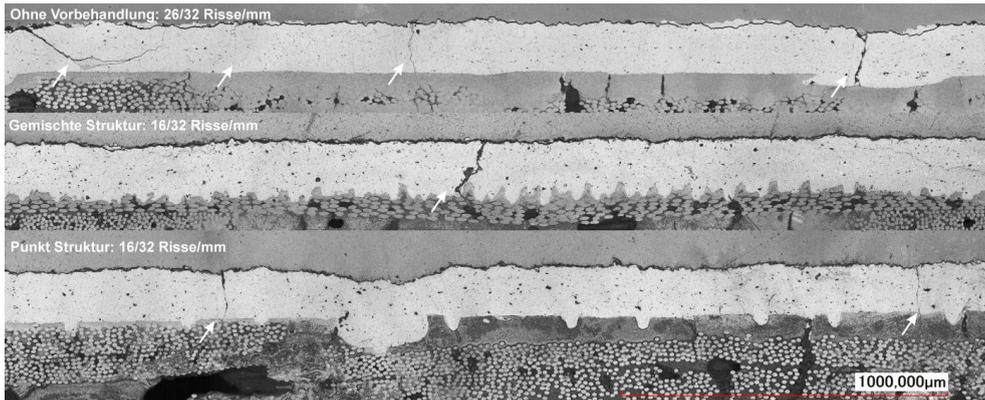


Abbildung 54: Lasermikroskopaufnahmen der polierten Proben-Querschnitte nach 1010 Zyklen.

5.2.1.4. CMAS- Tests

Die CMAS-Tests wurden unter Standard-Bedingungen durchgeführt. Aufgrund des fehlenden Kontrastunterschieds zwischen Schicht und Substrat (farblose Schicht auf farblosem Substrat), war es schwierig, ein Versagen der Schicht festzustellen. Daher wurden die Proben optisch auf Schädigungen untersucht und der Versuch dementsprechend nach 164, 99 und 68 Zyklen abgebrochen. Abbildung 55 (links) zeigt Photographien der Oberflächen nach dem CMAS-Angriff. Es sind leichte Schädigungen an der Oberfläche zu erkennen, jedoch keine Anzeichen für Delamination. Weiterhin fällt eine mit zunehmender Zyklenzahl stärker werdende gelb Färbung der Schicht auf. Dies ist auf Ablagerungen der Calcium-Magnesium-Alumo-Silikate (CMAS) an der Oberfläche zurückzuführen. Die gelbliche Verfärbung ist auf die Inkorporation von Eisen, welches der CMAS-Lösung beigemischt wurde, zurückzuführen. Mit zunehmender Testdauer gelangt mehr und mehr CMAS auf die Probenoberfläche, wodurch eine stärkere Verfärbung entsteht.

Die REM-Aufnahmen dieser Proben (Abbildung 55 rechts) zeigen, dass nur oberflächliche Schädigungen der Schutzschicht aufgetreten sind, die Schutzschicht als solche also noch intakt ist. Die CMAS-Ablagerungen sind als dünne, gräuliche Schicht auf der Oberfläche zu erkennen. Es ist zu sehen, wie das geschmolzene CMAS Risse in der Schicht infiltrierte (Abbildung 55 rechts oben), und diese infiltrierte Teile beim wiederholten Schmelzen und Erstarren schließlich „absprengt“ (Abbildung 55 rechts unten). Dies führt zu einem lagenweisen, kontinuierlichen Abtrag der Schicht.

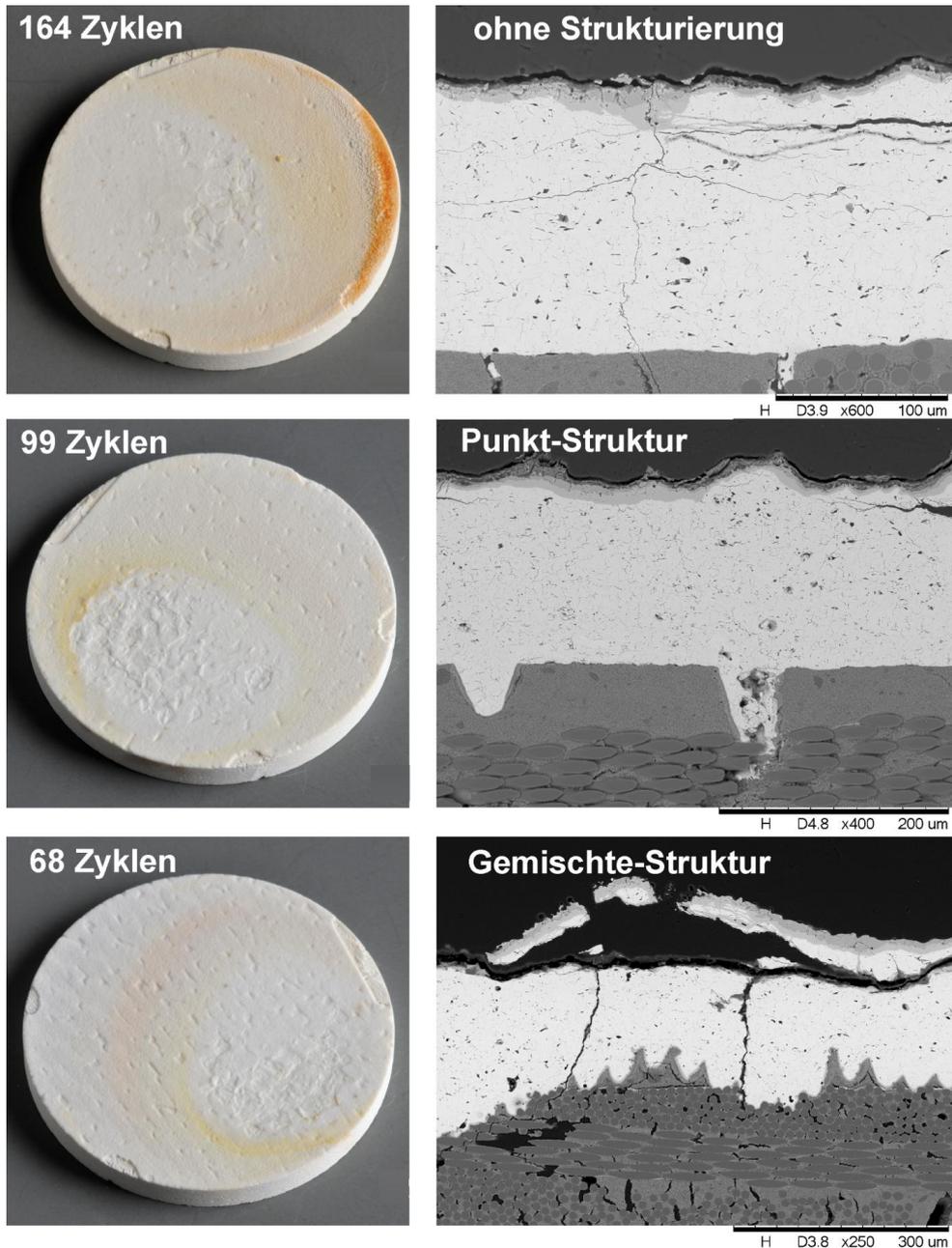


Abbildung 55: Fotos und REM-Aufnahmen von Y_2O_3 -beschichteten Proben nach CMAS-Korrosionstests.

Die REM-Aufnahme in Abbildung 56 (links) zeigt zudem die Bildung von mindestens drei unterschiedlichen Reaktionsschichten zwischen Y_2O_3 und CMAS, welche aufgrund von unterschiedlichen Materialkontrasten in den REM-Aufnahmen

unterschieden werden können. Die Bildung von Reaktionsschichten konnte nur in der Probenmitte beobachtet werden, da die CMAS-Lösung mittig in die Flamme appliziert wird und somit die Konzentration, sowie die Temperatur, dort am höchsten sind. Am Rand der Probe kam es nicht zur Ausbildung von Reaktionsschichten, aufgrund der geringeren Temperatur lagert sich hier unaufgeschmolzenes CMAS an (siehe Abbildung 56 rechts). Die XRD-Messungen der CMAS behandelten Proben zeigen ebenfalls die Bildung von Nebenphasen. Mit zunehmender Testdauer werden die Reflexe von Y_2O_3 von Nebenphasenreflexen abgelöst. Die XRD Messungen bestätigen die Bildung von Y_2O_3 -CMAS-Reaktionsphasen. Es sind neben den Reflexen der CMAS Ablagerungen ($Ca_2(Al_{0,92}Mg_{0,08})(Al_{0,46}Si_{0,54})_2O_7$) und $Ca(SiO_3)$) auch Reflexe von $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ vorhanden.

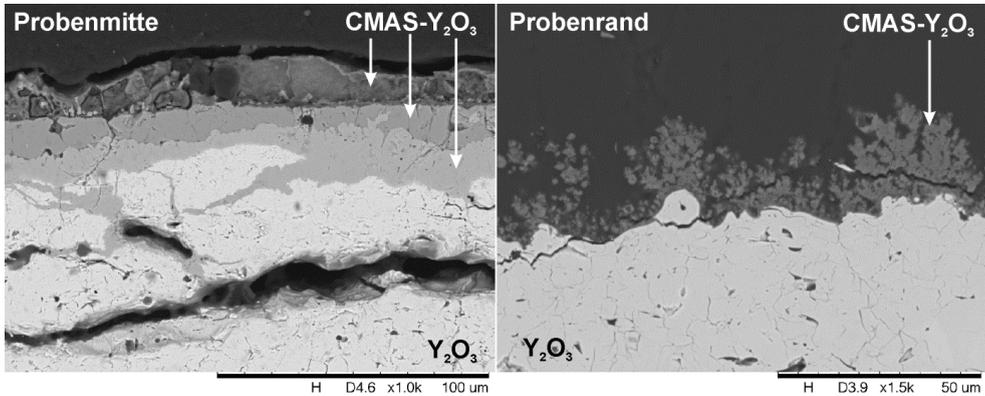


Abbildung 56: REM-Aufnahmen von Probenquerschnitten nach 99 Zyklen, links: Ausbildung von mindestens 3 verschiedenen Y_2O_3 -CMAS-Reaktionsschichten in der Probenmitte; rechts: CMAS-Ablagerungen auf Probenoberfläche am äußeren Probenrand.

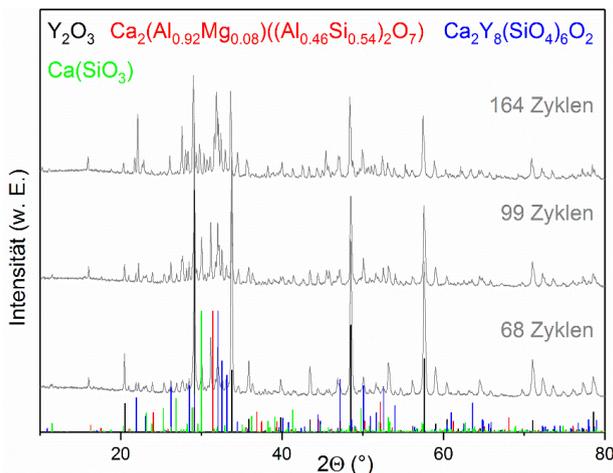


Abbildung 57: Röntgendiffraktogramme nach 68, 99 und 164 Zyklen (grau) unter CMAS-Korrosion. Die theoretischen Reflexlagen von Y_2O_3 und der CMAS-Phasen wurden ergänzt.

5.2.2. $Gd_2Zr_2O_7$

5.2.2.1. Herstellung und isothermes Zyklieren

Zur Schichtherstellung mit $Gd_2Zr_2O_7$ -Pulver wurden verschiedene Parameter variiert, weiterhin wurden Versuche mit zwei verschiedenen Partikelgrößen ($<32 \mu\text{m}$ / $>32 \mu\text{m}$) durchgeführt. Die erhaltenen Schichten waren kristallin und zeigten das Beugungsmuster von $Gd_2Zr_2O_7$ in der Fluoritstruktur (siehe Abbildung 58). Damit kann davon ausgegangen werden, dass beim Beschichten, sowie beim Erhitzen und Abkühlen keine unerwünschten Reaktionen oder Zersetzungsprozesse auftreten. Durch die thermische Behandlung der Schichten kommt es zunehmend zur Ausbildung der Hochtemperaturmodifikation des $Gd_2Zr_2O_7$, der Pyrochlorstruktur. So zeigen die XRD-Messungen der thermisch behandelten Proben mit längerer Auslagerungszeit stärker werdende Reflexe von $Gd_2Zr_2O_7$ in der Pyrochlorstruktur.

Exemplarisch sind REM-Aufnahmen der Querschnitte einiger Proben in Abbildung 59 gezeigt. Bei den Beschichtungsläufen mit Pulver einer Partikelgröße über $32 \mu\text{m}$ konnte keine Schicht erfolgreich abgeschieden werden, da jede Schicht teilweise oder vollständig delaminiert war. Beispielhaft ist eine REM-Aufnahme einer solchen Probe in Abbildung 59 oben links gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass ein großer Teil der Beschichtung delaminiert ist und die Schicht nur noch durch einzelne Verklammerungspunkte gehalten wird. Untersuchungen zeigten, dass diese Schichten größere Anteile nicht aufgeschmolzener Partikel enthielten. Daher wurden weitere Versuche mit einem Pulver mit einer kleineren Partikelgröße durchgeführt, da diese in der Fackel schneller aufgeschmolzen werden können.

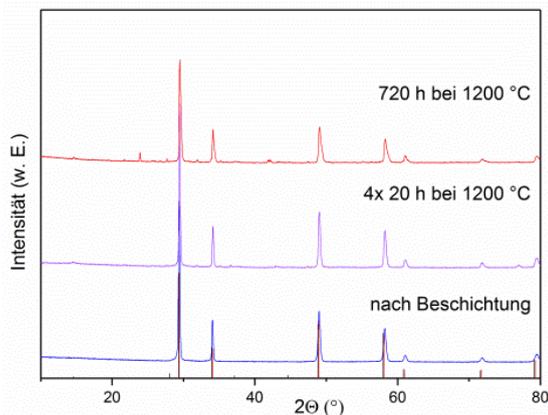


Abbildung 58: Gemessene Röntgendiffraktogramme der $Gd_2Zr_2O_7$ -Schichten vor (blau), nach Ofenzyklisierung (violett) und nach Auslagerung für 720 h bei 1200 °C (rot), theoretische Reflexlagen von $Gd_2Zr_2O_7$ (Pyrochlor: schwarz, Fluorit: rot).

Am erfolgreichsten waren die Versuche mit den in Tabelle 16 (Anhang) aufgeführten Parametern. Die beschichteten Proben wurden anschließend im Ofen bei 1200 °C isotherm zyklert. Abbildung 59 oben rechts zeigt eine REM-Aufnahme einer beschichteten Probe nach dem Ofenzyklert. Es ist zu erkennen, dass sich durch die entstehenden Spannungen vertikale Risse in der Schicht gebildet haben. Weiterhin zeigen sich Anzeichen für eine beginnende Delamination an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht.

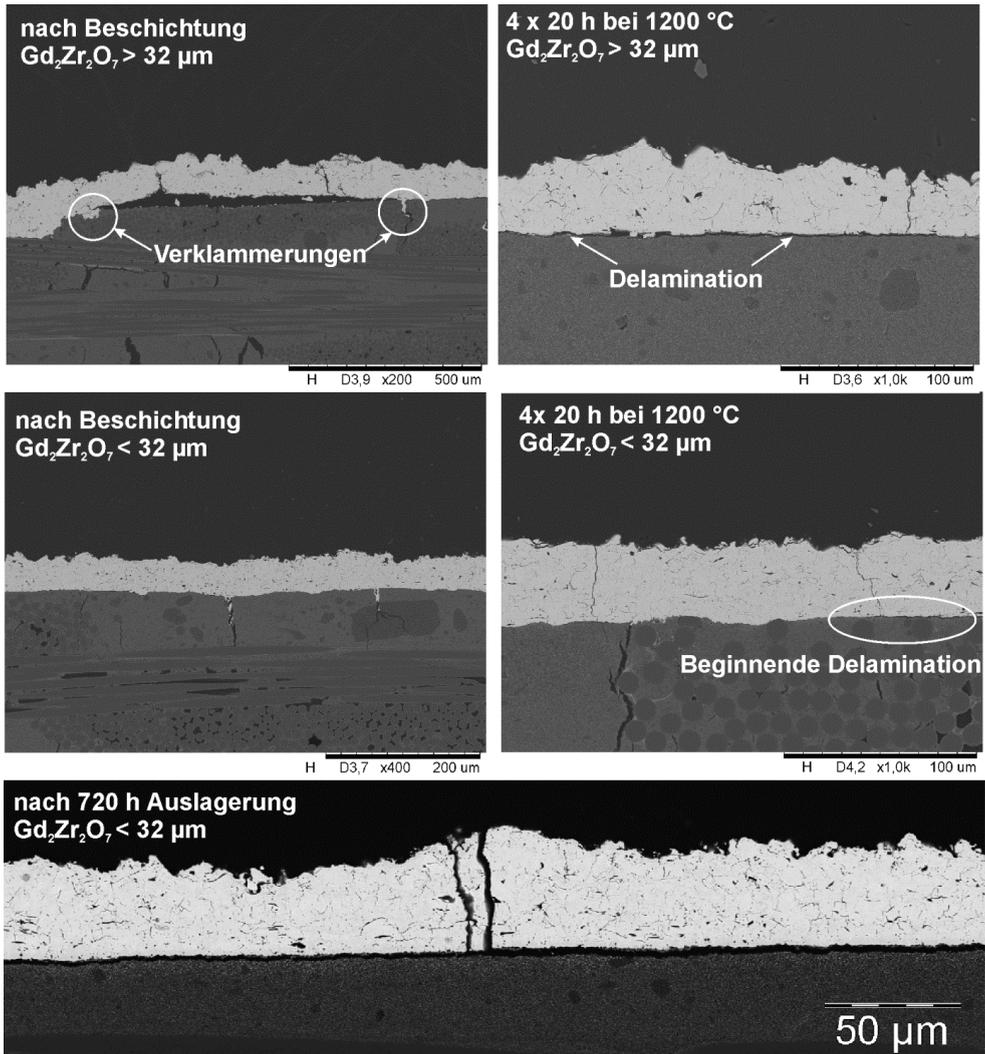


Abbildung 59: REM-Aufnahmen von Querschnitten $Gd_2Zr_2O_7$ -beschichteter Proben vor und nach Ofenzyklert (Oben: Pulvergröße $>32 \mu m$, mitte: Pulvergröße $< 32 \mu m$, unten: nach 720 h bei 1200 °C).

Abbildung 59 unten zeigt eine REM-Aufnahme einer mit $Gd_2Zr_2O_7$ beschichteten Probe nach isothermer Auslagerung für 720 h bei 1200 °C. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Schicht vollständig delaminiert. Die Ablösung erfolgte dabei, wie zuvor auch, genau an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat. Die Treibkraft für die Delamination liegt wahrscheinlich in der großen WAK-Differenz.

Das Phasendiagramm von $Gd_2Zr_2O_7$ und Al_2O_3 ^[78] (siehe Abbildung 92) schließt die Bildung von unerwünschten Nebenphasen nicht aus, welche zu weiteren Spannungen führen könnten. Anders als in 4.2.1.1 Y_2O_3 konnte hier jedoch kein Hinweis auf die Bildung von Nebenphasen gefunden werden. Ein möglicher Grund dafür könnte die schlechte Anbindung der $Gd_2Zr_2O_7$ -Schicht an das Substrat sein. Eine schlechte Benetzung beispielsweise würde den schlechten Kontakt, und damit das Ausbleiben einer Reaktionsschicht erklären. Weiterhin könnte die hohe WAK-Differenz unter thermischer Belastung zu Spannungen und somit zur Delamination der Schicht geführt haben, bevor eine chemische Reaktionsschicht ausgebildet werden kann.

Abbildung 60 zeigt ein REM-Aufnahmen eines Splats (links) und seines Querschnitts (rechts). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Form nicht ideal ist.^[37, 77] Weiterhin kommt es in der Mitte des Splats zur Ablösung. Dies zeigt, dass die Anbindung der Schicht und somit die Benetzung nicht optimal ist. Wie in Abbildung 59 links zu sehen erfolgt die Haftung hauptsächlich über mechanische Verklammerung.

Proben des Substrats wurden vor dem Beschichten mit dem Laser strukturiert, um mehr Möglichkeiten für Verklammerungen zu schaffen. Dabei wurden die bereits bekannten Strukturen verwendet. Zudem wurde eine Probe zunächst mit Y_2O_3 beschichtet und anschließend mit $Gd_2Zr_2O_7$. Dabei fungiert die Y_2O_3 -Schicht als Haftvermittlerschicht.

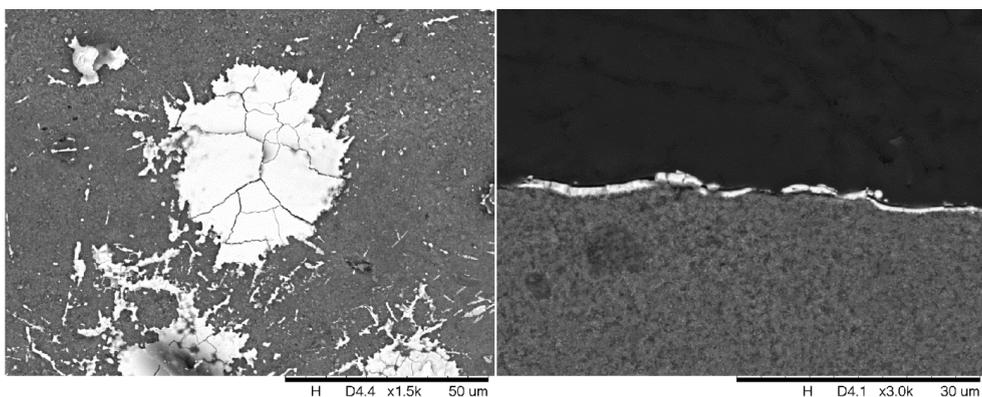


Abbildung 60: $Gd_2Zr_2O_7$ -Splat auf Al_2O_3/Al_2O_3 -Faserverbundwerkstoff.

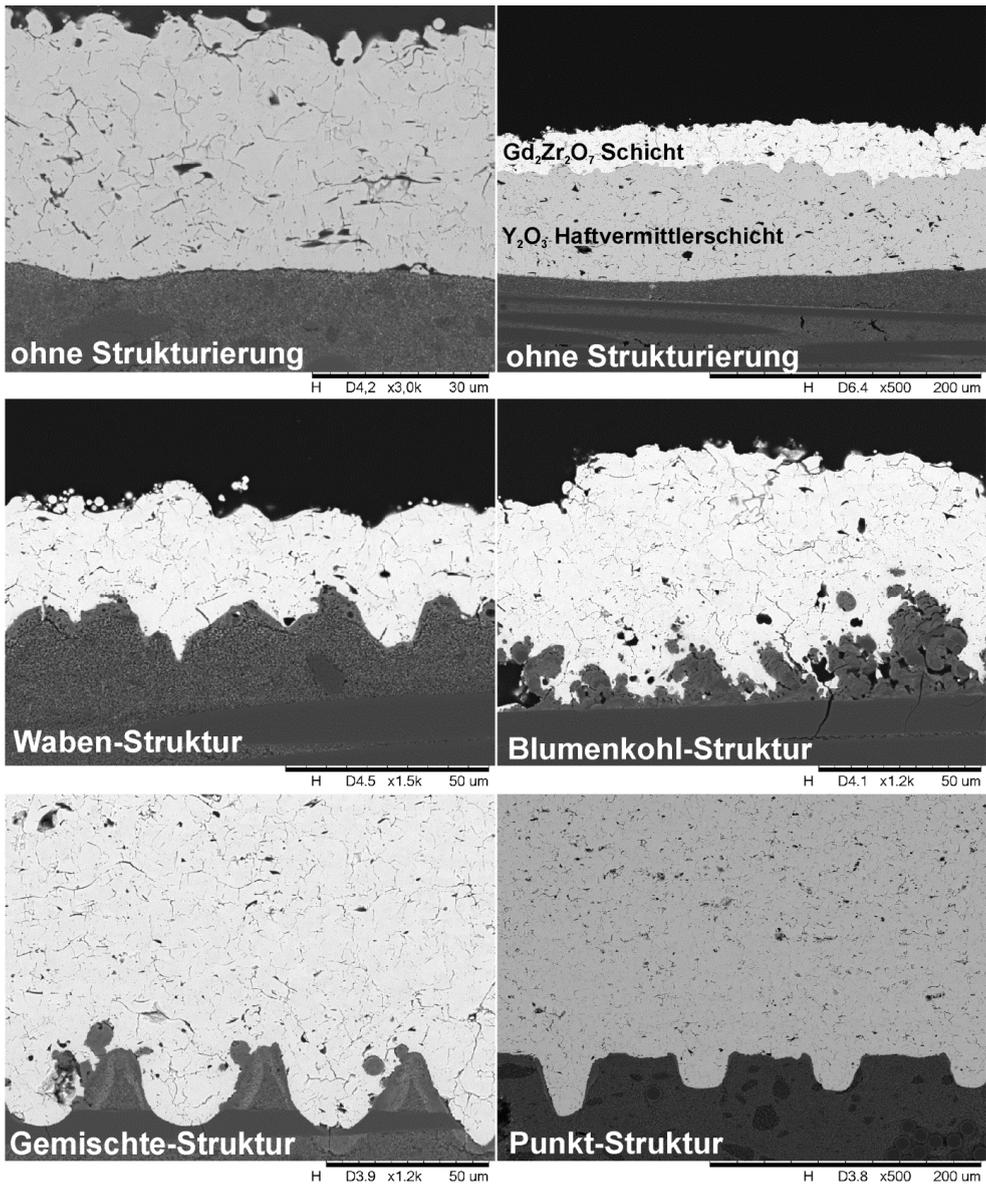


Abbildung 61: REM-Aufnahmen Gd₂Zr₂O₇-beschichteter Proben mit unterschiedlicher Substratstrukturierung nach Ofenzyklisierung (4x 20 h bei 1200 °C).

Abbildung 61 zeigt REM-Aufnahmen beschichteter Proben mit unterschiedlichen Substratstrukturierungen nach der Ofenzyklisierung. Im Gegensatz zum unbehandelten Substrat, zeigen die Schichten auf den strukturierten Proben keine Anzeichen für Rissbildung an der Grenzfläche. Da die strukturierten Oberflächen eine deutlich höhere Rauigkeit aufweisen und mehr Möglichkeiten für Verklammerungen bieten, konnte die

Anbindung verbessert werden. Auch die Probe mit der Y_2O_3 -Haftvermittlerschicht scheint eine ausreichend hohe Rauigkeit zu bieten, um Delamination vorzubeugen.

Eine weitere Erklärung für die gute Anbindung der Schicht an die aufgerauten Oberflächen ist die unebene Substratoberfläche selbst. Aufgrund der Strukturierung kann der Riss an der Grenzfläche nicht ungehindert fortlaufen, sondern wird durch die rauen Strukturen abgelenkt werden. Da diese Rissablenkung mehr Energie benötigt, erhöht sich die Haftfestigkeit deutlich.^[79-80]

5.2.2.2. Haftzugversuche

Nach den vielversprechenden Ergebnissen der Ofenzyklierungen wurden Haftzugversuche mittels PAT durchgeführt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 62 dargestellt. Die Proben ohne laserstrukturierte Oberfläche versagten dabei direkt, ohne dass ein Messwert aufgezeichnet werden konnte. Die Proben mit laserstrukturierten Oberflächen zeigten deutlich höhere Haftfestigkeiten, wieder erzielten die Proben mit Punktmuster die höchsten Werte. Die getesteten Proben wurden anschließend mittig getrennt und eingebettet, um Aussagen über das Versagensverhalten treffen zu können.

Die REM-Aufnahmen der polierten Querschnitte sind in Abbildung 62 gegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Versagen bei den unbehandelten Proben an der Grenzfläche zwischen $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schicht und Substrat auftrat. Bei den beiden laserstrukturierten Proben zeigt sich ein anderes Versagensverhalten, hier trat der Riss im Substrat an der Faser/Matrix Grenzfläche auf.

Wie schon bei den PATs an Y_2O_3 -Schichten (siehe 5.2.1.2 Haftzug) erzielten auch bei den Versuchen mit $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten die Proben mit einer Punktstruktur die höchsten Haftzugfestigkeiten. Jedoch liegen auch hier die Haftzugfestigkeiten der Schichten auf den strukturierten Substraten nahe an dem Wert für den reinen Faserverbundwerkstoff, in welchem das Versagen stattfand. Daher ist auch hier keine definitive Aussage darüber möglich welche Strukturierung die beste Anbindung ermöglicht. Jedoch wurde eine extreme Verbesserung der Haftfestigkeit der Schichten auf laserstrukturierten Substraten im Vergleich zu Schichten auf unbehandelten Substraten festgestellt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die laserstrukturierten Substrate deutlich mehr Möglichkeiten für mechanische Verklammerungen bieten.

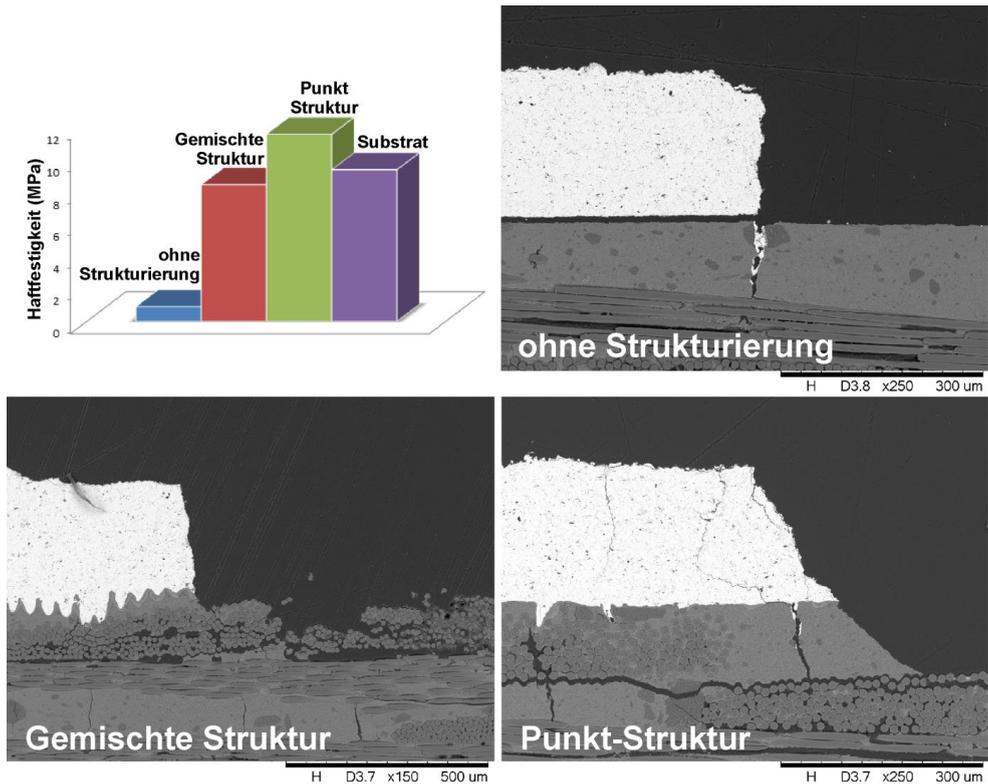


Abbildung 62: Ergebnisse der Haftzugversuche. Gemessene Haftfestigkeiten (oben links), REM-Aufnahmen der Probenquerschnitte nach PAT (oben rechts, unten).

5.2.2.3. Gradiententests

An den unterschiedlich vorbehandelten und mit $Gd_2Zr_2O_7$ -beschichteten Proben wurden auch Gradiententests durchgeführt. Die REM-Aufnahmen der Proben nach den Gradiententests sind in Abbildung 63 gezeigt. Alle getesteten Proben durchliefen, bis zum jeweiligen Versagen, das gleiche Programm. Die Probe ohne Laservorbehandlung versagte nach insgesamt 520 Zyklen, also 510 Zyklen bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ gefolgt von 10 Zyklen bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Schicht genau an der Grenzfläche zum Substrat delaminierte. Dies stimmt mit dem beobachteten Versagensverhalten bei den Ofenzyklierungen und Haftzugversuchen überein. Auch nach 520 Zyklen konnte keine Reaktionsschicht zwischen Al_2O_3 -Substrat und der $Gd_2Zr_2O_7$ -Schicht beobachtet werden, obwohl dies nach dem Phasendiagramm zu erwarten war (siehe Abbildung 92). LECKIE et al.^[81] berichteten ebenfalls von einer Reaktion zwischen (EBPVD) $Gd_2Zr_2O_7$ -Schichten auf Al_2O_3 -Substraten die bei vergleichbaren Bedingungen thermisch behandelt wurden (100 h, $1200\text{ }^\circ\text{C}$). Es wurde die Bildung einer porösen, etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ dicken $GdAlO_3$ -Schicht

beobachtet, welche zur teilweisen Ablösung der Schicht führte. Möglicherweise war bei den in dieser Arbeit hergestellten Proben der Kontakt zwischen Al_2O_3 und der Schicht zu schlecht, sodass eine Reaktion ausblieb.

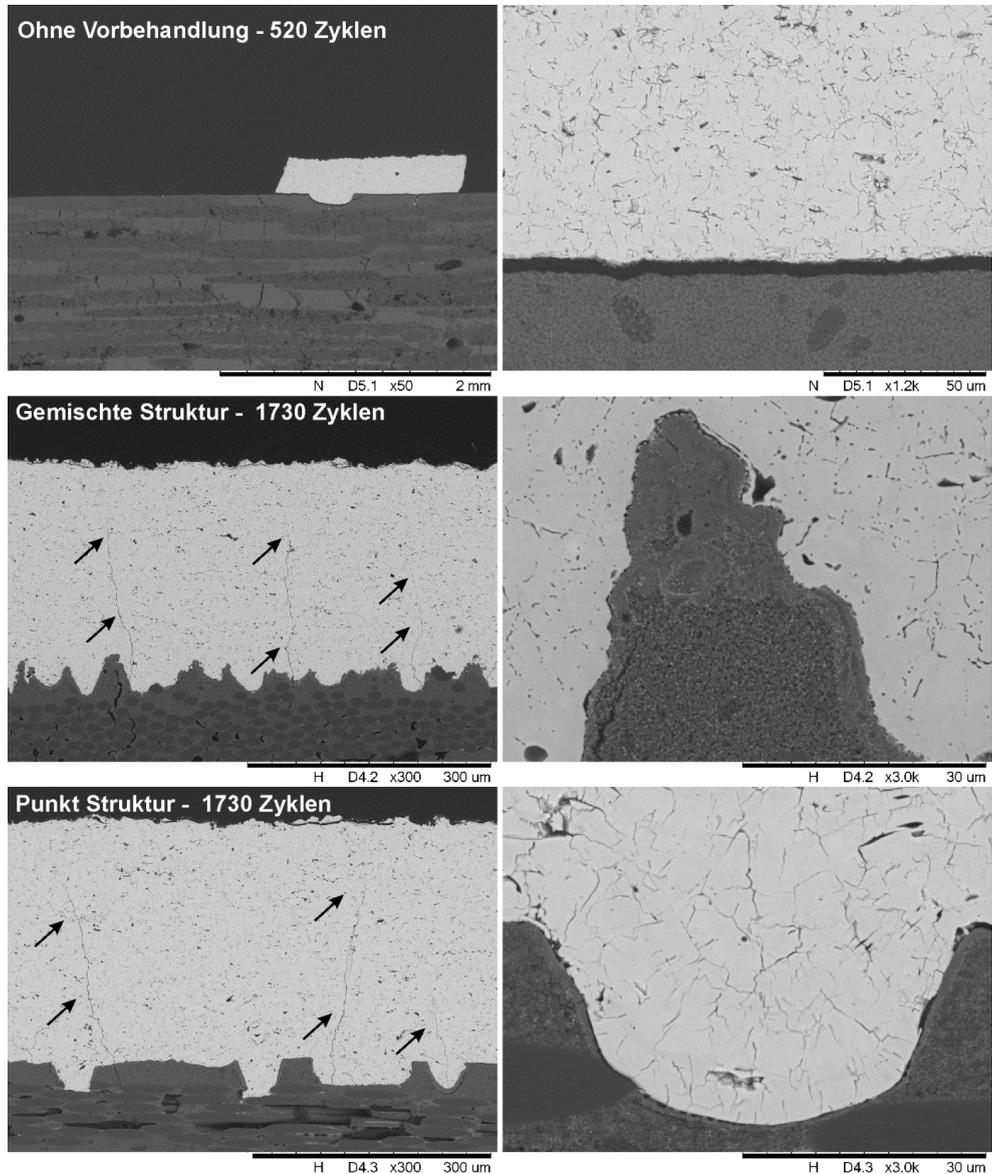


Abbildung 63: REM-Aufnahmen der Querschnitte der $\text{Gd:Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten nach 520 bzw. 1730 Zyklen im Gradiententest.

Die Proben mit Laserstrukturierung zeigten auch nach insgesamt 1730 Zyklen (510 Zyklen bei 1200 °C, 1000 Zyklen bei 1300 °C und 220 Zyklen bei 1400 °C) kein makroskopisches Versagen. Dies zeigt deutlich, dass die Oberflächenstrukturierung mittels Laserablation die Anbindung der Schicht drastisch verbesserte. Die REM-Aufnahmen der Probenquerschnitte sind in Abbildung 63 (mitte und unten) gegeben. Selbst nach 1730 Zyklen thermischer Belastung ist keine Delamination an der Grenzfläche aufgetreten. Es sind einige vertikale Risse innerhalb der $Gd_2Zr_2O_7$ -Schicht zu erkennen, die sich von der Grenzfläche ausgehend durch die Schicht erstrecken. Der Grund für die Ausbildung der Risse ist wahrscheinlich die große WAK-Differenz zwischen Schicht und Substrat, die beim Abkühlen zu Zugspannungen innerhalb der $Gd_2Zr_2O_7$ -Schicht führt. Durch die bei der Zyklierung auftretenden thermischen Gradienten werden diese zusätzlich verstärkt.

In Abbildung 64 ist eine hochauflösende REM-Aufnahme einer Probe nach 1730 Zyklen gezeigt. Es sind weiterhin keine Anzeichen für die Bildung einer (porösen) Reaktionsschicht zu erkennen. Der Kontakt zwischen Schicht und Substrat scheint nur stellenweise gut zu sein, es scheint auch Bereiche mit einem deutlichen Spalt zwischen Schicht und Substrat zu geben.

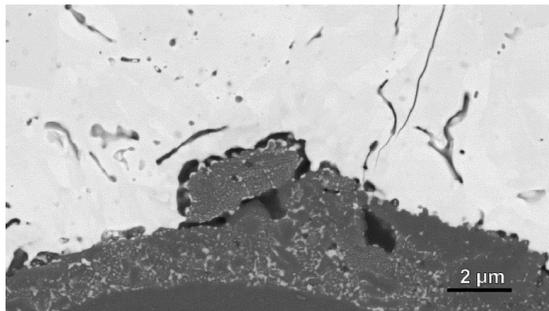


Abbildung 64: REM-Aufnahme einer $Gd_2Zr_2O_7$ -Schicht auf einem CMC-Substrat mit gemischter Struktur nach 1730 Zyklen im Gradiententest.

Verglichen mit den $Gd_2Zr_2O_7$ -Schichten auf den unbehandelten Substraten, konnte die Lebensdauer der Schichten durch vorherige Laserstrukturierung der Oberflächen signifikant erhöht werden. Auf CMAS-Tests dieser Systeme konnte verzichtet werden, da die Auswirkungen von CMAS Beanspruchung auf $Gd_2Zr_2O_7$ -Schichten bereits umfassend erforscht wurde.^[15]

5.2.3. YAlO_3

5.2.3.1. Herstellung und isothermes Zyklieren

5.2.3.1.1. Atmosphärisches Plasmaspritzen

Wie in Kapitel 2.2.3 Korrosionsschutzschichten, Abbildung 22, gezeigt ist YAP (YAlO_3) ebenfalls ein potentieller Kandidat als EBC. Verglichen mit Y_2O_3 und YAG hat die Verbindung eine noch geringere Wasserdampfkorrosionsrate. Daher wurden Beschichtungsläufe mit YAP durchgeführt. In Abbildung 65 sind die REM-Aufnahmen der ofenzyklierten Proben (rechts) und die gemessenen XRDs vor und nach der thermischen Behandlung gezeigt. Prinzipiell wurden zwei verschiedene Mikrostrukturen gefunden:

Die mit höheren Abständen (120 mm) und damit niedrigeren Substrattemperaturen gespritzten Schichten waren amorph, dafür aber relativ dicht. Durch thermische Behandlung kristallisierten die Schichten aus, was zu Spannungen innerhalb der Schicht und schließlich zur Delamination führte.

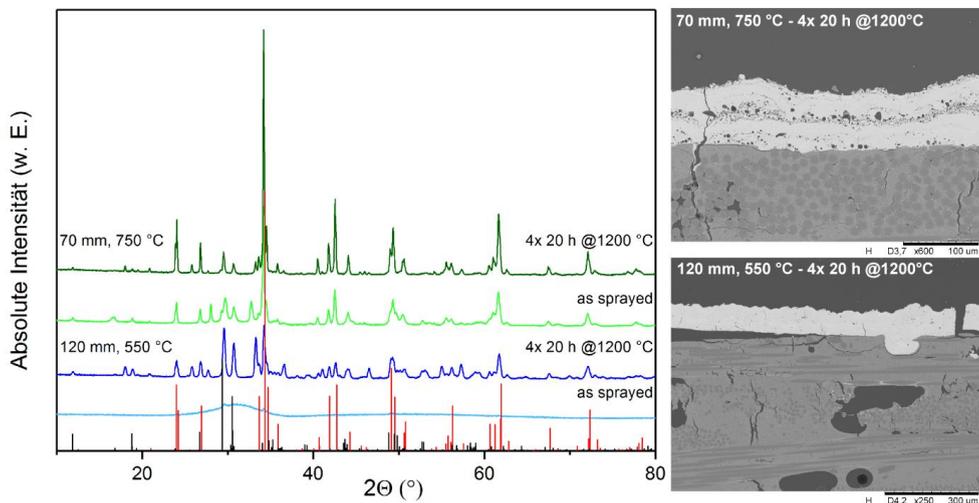


Abbildung 65: links: Gemessene Röntgendiffraktogramme vor (hell) und nach (dunkel) Ofenzyklisierung von APS- YAlO_3 -Schichten, theoretische Reflexlagen von YAM (schwarz) und YAP (rot); rechts: REM-Aufnahmen der APS-YAG-Schichten nach Ofenzyklisierung (oben: 70 mm Beschichtungsabstand, unten 120 mm Beschichtungsabstand).

Die mit geringerem Beschichtungsabstand (70 mm) erhaltenen Schichten waren kristallin. Jedoch wiesen diese Schichten große Poren im Bereich der Schichtübergänge auf und neigten zur Ausbildung von Segmentierungsrissen, beides wirkt sich negativ auf die Korrosionsbeständigkeit aus, da Poren und Risse die Durchlässigkeit der Schutzschicht für Wasserdampf erhöhen. Weiterhin fällt auf, dass die kristallinen YAP-Schichten alle mehrphasig sind. Neben YAP sind noch Reflexe des monoklinen Yttriumaluminiumoxids

(YAM) zu erkennen. Auch die zunächst amorphen Schichten weisen nach thermischer Behandlung Reflexe dieser Nebenphase auf. Die Bildung der yttriumreicheren Nebenphase, YAM, könnte einerseits auf das Abdampfen von Aluminiumoxid während der Beschichtung hindeuten, da der Dampfdruck von Al_2O_3 höher ist als der Y_2O_3 .^[82] Andererseits könnte die Bildung von YAM Resultat einer Entmischung in Folge eines nicht phasenreinen Ausgangsmaterials sein.

Die mittels APS hergestellten Schichten sind aufgrund ihrer hohen Neigung zur Ausbildung von Rissen und ihrer schwachen Anbindung nicht als Korrosionsschutzschicht geeignet, daher wurden weitere Versuche mittels VLPPS durchgeführt.

5.2.3.1.2. Niederdruck Plasmaspritzen

Es wurden YAlO_3 -Schichten mittels VLPPS hergestellt, um die Porenbildung in der Schicht zu unterdrücken und die Anbindung zu verbessern. Bei diesem Verfahren sind deutlich höhere Beschichtungstemperaturen möglich, wodurch die YAlO_3 Partikel besser aufschmelzen. Zudem ist die Substrattemperatur hier auch deutlich höher, weshalb das Schichtmaterial beim Auftreffen auf das Substrat nicht zu stark abgeschreckt wird. Weiterhin können deutlich niedrigere Abkühlraten erzielt werden. All diese Effekte sollen helfen, die beim APS auftretenden Kristallisations- und Porositätsprobleme der YAlO_3 -Schichten zu beseitigen.

Die gemessenen Röntgendiffraktogramme (Abbildung 66, links) zeigen, dass alle Schichten direkt nach dem Beschichtungsprozess kristallin sind, es sind nur ganz schwache Reflexe einer Nebenphase (YAM) zu erkennen. Das nach der Ofenzyklisierung gemessene Diffraktogramm zeigt kaum Abweichungen zu dem der ursprünglichen Probe. Dies zeigt, dass keine Phasenumwandlungen oder große Kristallisationsprozesse während des Zyklierens stattfinden, welche Spannungen und Risse in der Schicht hervorrufen könnten. Nach dem Beschichten wiesen die Proben eine leichte Durchbiegung auf, die durch ein Zusammenspiel aus dem festen Einspannen der Proben und den hohen Beschichtungstemperaturen zu erklären ist. Diese Durchbiegung erklärt, aufgrund der geänderten Beugungsgeometrie, die leichte Reflexverschiebung der gemessenen Diffraktogramme gegenüber den theoretischen Reflexlagen.

Die REM-Aufnahmen der Querschnitte der VLPPS-YAP-Schichten, sowie die Aufsicht auf die Schicht sind in Abbildung 66 (rechts) gezeigt. Analog zu den Y_2O_3 -Schichten, bilden auch die VLPPS-YAP-Schichten eine Reaktionsschicht an der Grenzfläche zum Substrat. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zum Y_2O_3 war dies auch zu erwarten. Als Reaktionsprodukt wird $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) vermutet, welches im Phasendiagramm zwischen Al_2O_3 und YAlO_3 ^[83] zu finden ist. Aufgrund der hohen

Ähnlichkeit dieser Schichten zum Y_2O_3 -System wird für die $YAlO_3$ -VLPPS-Schichten von einer ähnlich guten (chemischen) Anbindung ausgegangen.

Alle Schichten weisen dichte Bereiche und Bereiche mit einer fein verteilten Porosität auf. Diese Poren sind im Vergleich zu den mittel APS hergestellten Schichten deutlich kleiner und homogener verteilt. Die REM-Aufnahmen geben Anhaltspunkte dafür, dass die Porosität durch Bereiche mit nicht vollständig aufgeschmolzenen Pulverpartikeln entstehen könnte.

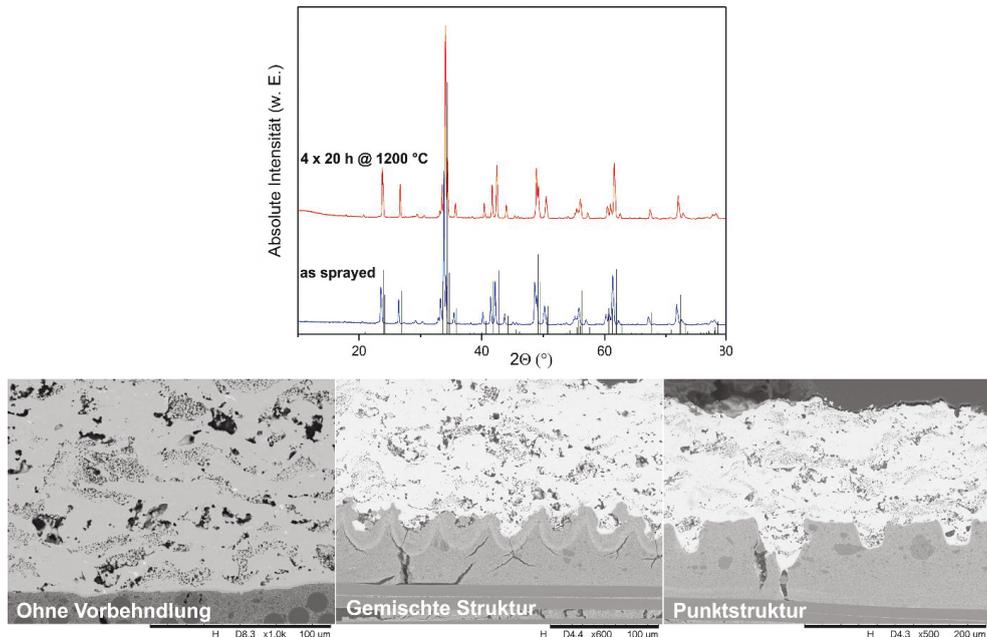


Abbildung 66: oben: gemessene Röntgendiffraktogramme der VLPPS- $YAlO_3$ -Schichten vor (blau) und nach (rot) Ofenzyklierungen, theoretische Reflexlagen von YAP (schwarz); unten: REM-Aufnahmen der VLPPS- $YAlO_3$ -Schichten auf Substraten mit unterschiedlicher Vorbehandlung nach Ofenzyklierung.

Es wurden auch Schichten auf mittels Laserablation strukturierten Substraten aufgebracht. Die Anbindung aller Schichten an das Substrat scheint sehr gut zu sein. Auch nach der Ofenzyklierung zeigten die Schichten eine gute Anbindung und keine Zeichen für Delamination oder Rissbildung (Abbildung 66 rechts).

5.2.3.2. Haftzugversuche

Es wurden PATs an mittels APS und VLPPS hergestellten Schichten, auf unbehandelten Substraten, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 67 gezeigt. Die Anbindung der APS-Schichten war so gering, dass das Messgerät keinen Wert speichern konnte. Die Messung fand in einem Bereich bis etwa 3 MPa statt. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass das Versagen in der Matrix des Faserverbundwerkstoffs, teilweise an der Grenzfläche zur $YAlO_3$ -Schicht und teilweise direkt darunter stattfand. Ein Grund hierfür könnte die Ausbildung einer sehr dünnen Reaktionsschicht an der Grenzfläche sein, welche die Rissbildung ins Innere der porösen Matrix verschiebt. Trotz der Die Haftfestigkeit der Schichten ist sehr gering, was möglicherweise auf Spannungen innerhalb der Schicht aufgrund von unvollständiger Kristallisation zurückzuführen ist. Dies stimmt mit den aus den Ofenzyklierungen gezogenen Schlussfolgerungen überein.

Weiterhin fällt auf, dass der Riss in der Probe mit der porösen, kristallinen Schicht (70 mm) etwas tiefer zu finden ist, als in der Probe mit der dichten amorphen Schicht (120 mm). Weiterhin wurde beobachtet, dass bei der 70 mm Probe bis zu einem höheren Wert getestet werden konnte. Ein möglicher Grund dafür könnte darin liegen, dass wegen der höheren Beschichtungstemperatur die Reaktionsschicht an der Grenzfläche stärker ausgeprägt ist und zu einer erhöhten Haftung führt. Da die WAKs von $YAlO_3$ und dem Faserverbundwerkstoff sehr ähnlich sind $\Delta\alpha = 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ können Eigenspannungen, die beim Beschichtungsprozess auftreten vernachlässigt werden.

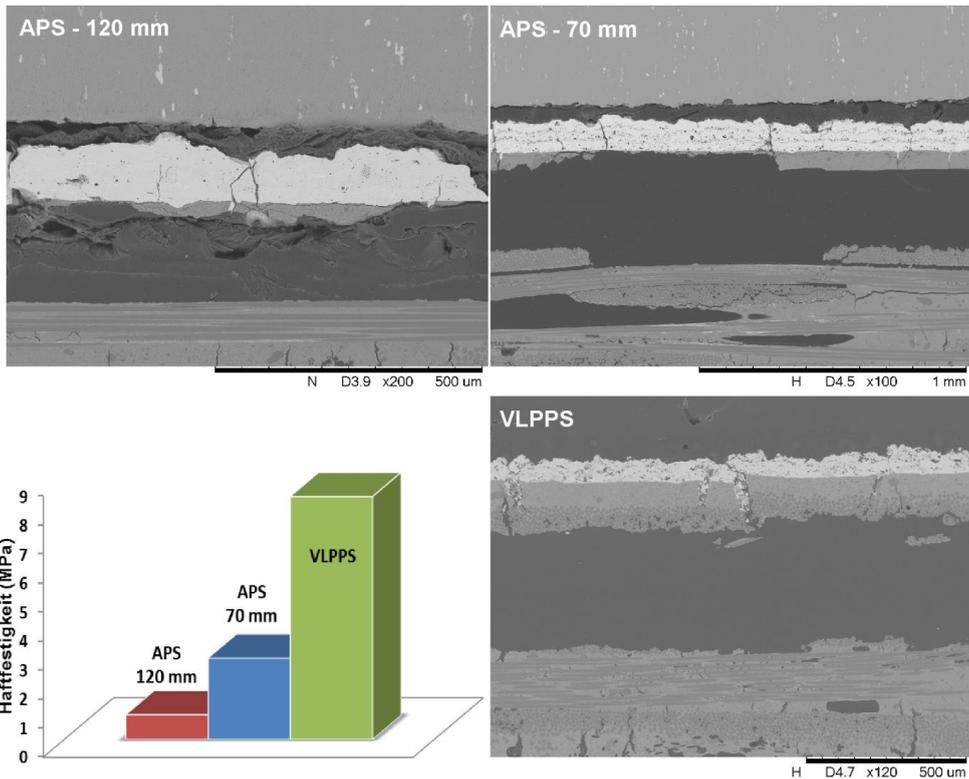


Abbildung 67: Ergebnisse der Haftzugversuche für APS- und VLPPS-YAlO₃-Schichten. REM-Aufnahmen der Probenquerschnitte nach PAT (oben, unten rechts), gemessene Haftfestigkeiten (unten links).

Im Vergleich zu den mittels APS hergestellten Schichten ist die Haftfestigkeit, der über VLPPS hergestellten Schichten deutlich erhöht. Die REM-Aufnahme dieser Probe zeigt, dass das Versagen hier innerhalb des Faserverbundwerkstoffs, unterhalb des ersten Faserbündels, stattfindet. Damit ist die Rissbildung nochmal deutlich ins Innere des Werkstoffs verschoben. Der mittlere Wert für die Haftfestigkeit der YAlO₃-VLPPS-Schichten liegt bei $8,4 \pm 1,7$ MPa und ist damit mit den maximalen Haftfestigkeiten der Y₂O₃- und Gd₂Zr₂O₇-Systeme bzw. dem des unbeschichteten Substrats zu vergleichen.

Aufgrund der hervorragenden Anbindung der YAlO₃-VLPPS-Schichten auf Substraten ohne Strukturierung, wurde auf Haftzugversuche an Proben mit vorausgegangener Laserstrukturierung verzichtet, da davon ausgegangen werden kann, dass eine weitere Verbesserung der Anbindung mit dieser Methode nicht nachweisbar wäre (vergleiche 5.2.1.2 Haftzug).

5.2.3.3. Gradiententests

VLPPS-YAlO₃-Schichten auf unbehandelten Substraten wurden Gradiententests unterzogen. Die Proben überdauerten das Standard-Programm mit insgesamt 1010 Zyklen ohne Versagen. Die REM-Aufnahmen des polierten Querschnitts sind in Abbildung 68 gezeigt. Es sind keine Anzeichen von Rissbildung oder Delamination zu erkennen. Wie zuvor bei den Y₂O₃-Schichten auch ist die Ausbildung einer Reaktionsschicht an der Grenzfläche zu sehen, welche jedoch schmaler zu sein scheint als beim Y₂O₃-Schichtsystem. Wie bereits erwähnt, gehört die Ausbildung dieser Schicht zu den wichtigsten Anbindungsmechanismen dieses Schichtsystems.

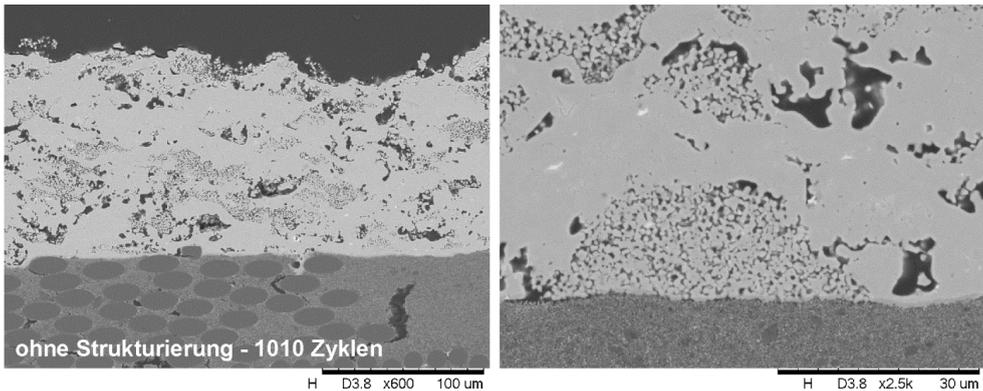


Abbildung 68: REM-Aufnahmen der zyklerten VLPPS-YAlO₃-Probe nach 1010 Zyklen.

Aufgrund der Ähnlichkeiten dieses Schichtsystems zum Y₂O₃-System und der offensichtlich sehr guten Anbindung der Schicht an das Substrat, wurde auf das Zyklieren weiterer Proben mit unterschiedlicher Oberflächenbehandlung verzichtet. Da die Haftung hier, in Analogie zum Y₂O₃-System, hauptsächlich über chemische Anbindung stattfindet und die mechanischen Verklammerungen nur sekundär zur Anbindung beitragen.

5.2.3.4. CMAS-Tests

Die CMAS-Tests wurden nach 274 Zyklen abgebrochen, ohne dass ein Versagen der Schicht festgestellt wurde. Die REM-Aufnahmen der Probenquerschnitte nach Zyklierung unter CMAS-Beanspruchung sind in Abbildung 69 gegeben. Die Eindringtiefe des CMAS ist deutlich zu erkennen. Verglichen mit der YAlO₃-Schicht erscheint der infiltrierte Bereich deutlich weniger porös. Die EDX-Vermessung zeigt deutlich die Grenzen der Infiltration mit Calcium, einem der Hauptbestandteile der CMAS-Lösungen.

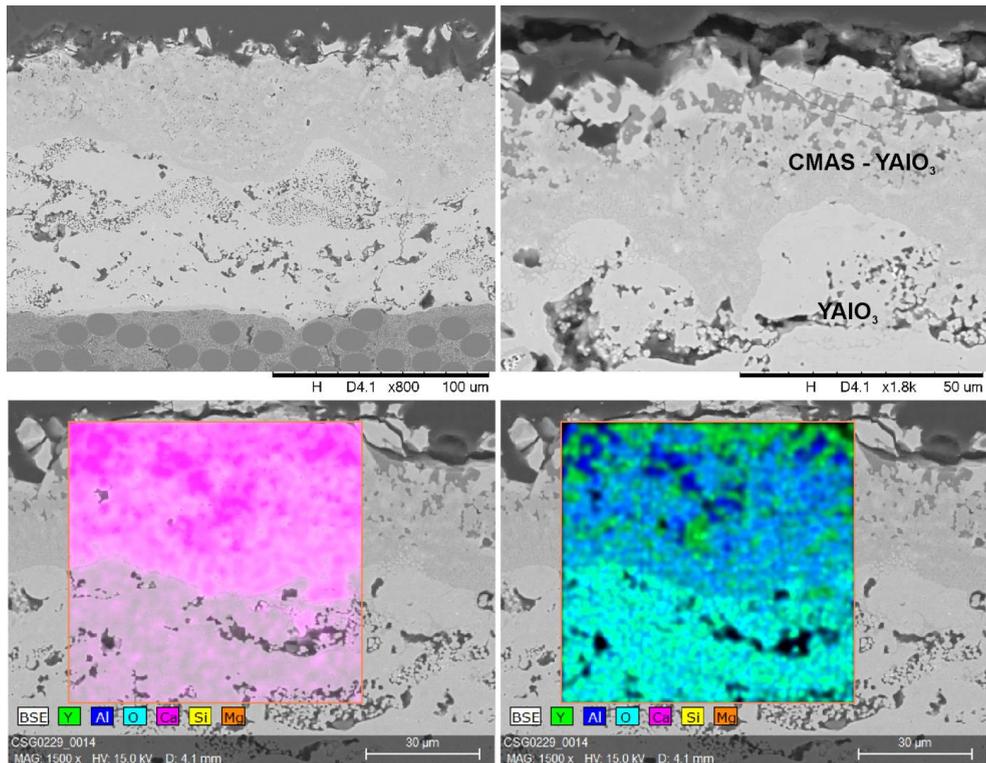


Abbildung 69: REM-Aufnahmen der VLPPS-YAIO₃-Schichten nach 274 Zyklen CMAS-Korrosionstests (oben), EDX-Mapping von Calcium (unten links) und Aluminium, Yttrium und Sauerstoff (unten rechts), Silizium und Magnesium wurden nicht farblich dargestellt.

Im Gegensatz zum Y₂O₃ (Kapitel 5.2.1.4) ist hier der infiltrierte Bereich deutlich tiefer, was durch die erhöhte Porosität der Schicht begründet werden kann. Analog zu den Y₂O₃-Schichten reagiert YAIO₃ ebenfalls mit der CMAS-Schmelze. Allerdings wird ein Abplatzen durch die höhere Porosität und die damit erhöhte Dehnungstoleranz der Schicht verhindert. Das Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 70 gezeigt. Neben dem Reflexmuster der Schicht selbst und denen des CMAS, sind Reflexe des Zersetzungsprodukts Y₃Al₅O₁₂ (YAG) zu erkennen.

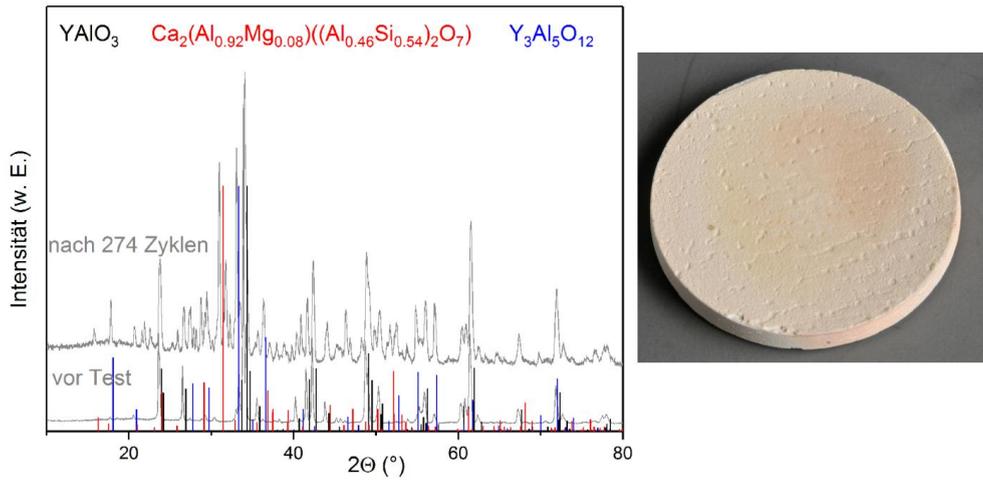


Abbildung 70: Links: Röntgendiffraktogramme der VLPPS- YAlO_3 -Schichten vor und nach 274 Zyklen (grau) unter CMAS-Korrosion. Die theoretischen Reflexlagen von YAlO_3 und der CMAS-Phasen wurden ergänzt. Rechts: Photographie der Probe nach 274 Zyklen.

5.2.4. YSZ

5.2.4.1. Herstellung und isothermes Zyklieren

Aufgrund der großen Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten ist bei dem YSZ-Al₂O₃-System mit größeren thermischen Spannungen zu rechnen. Weiterhin ist keine Reaktion zwischen YSZ und Al₂O₃ bekannt, es kann also davon ausgegangen werden, dass die Anbindung über die Ausbildung mechanischer Verklammerungen erfolgen wird. Gleichzeitig ist es attraktiv, YSZ wegen seiner geringen Wärmeleitfähigkeit auch als kombinierte Wärme- und Korrosionsschutzschicht einzusetzen. Daher wurden Proben mit den IEK-1-Standard-Beschichtungsparametern für TBC-Anwendungen aber in vergleichsweise hohen Schichtdicken (400 µm und 1000 µm) hergestellt.

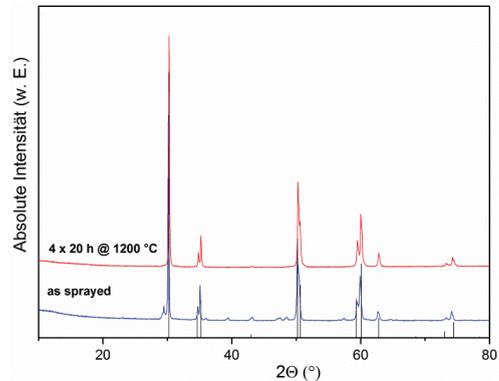


Abbildung 71: Gemessene Röntgendiffraktogramme der YSZ-Schichten vor (blau) und nach dem Ofenzyklieren (rot) und theoretische Reflexlagen von tetragonalem YSZ (schwarz).

Die erhaltenen Schichten waren kristallin und zeigten, wie auch schon das Ausgangspulver, leichte Verunreinigungen durch die monokline Struktur. Diese Reflexe der monoklinen Struktur waren nach der Ofenzyklierung verschwunden.

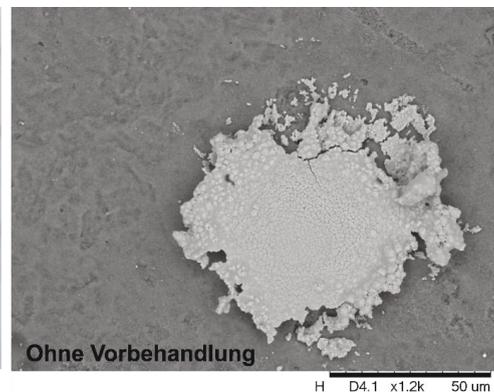


Abbildung 72: links: Fotografie einer Probe ohne Vorbehandlung nach Beschichtung mit YSZ (1000 µm), rechts: YSZ-Splat auf unbehandeltem Substrat.

Die REM-Aufnahme eines Splats (Abbildung 72) zeigt, dass auch bei diesem Schicht-System, mit den gewählten Parametern, keine optimale Benetzung stattfindet. Der Splat erscheint kaum abgeflacht und dadurch sehr klein. Die Form ist zudem weit von der eines „idealen“ Splats entfernt. Dadurch ist mit einer relativ schlechten Anbindung an das unbehandelte Substrat zu rechnen.^[77]

Ohne Substratvorbehandlung ist die Anbindung der Schicht sehr schwach (Abbildung 72), sodass sich die 1000 µm Schicht direkt nach dem Beschichten vollständig ablöst.

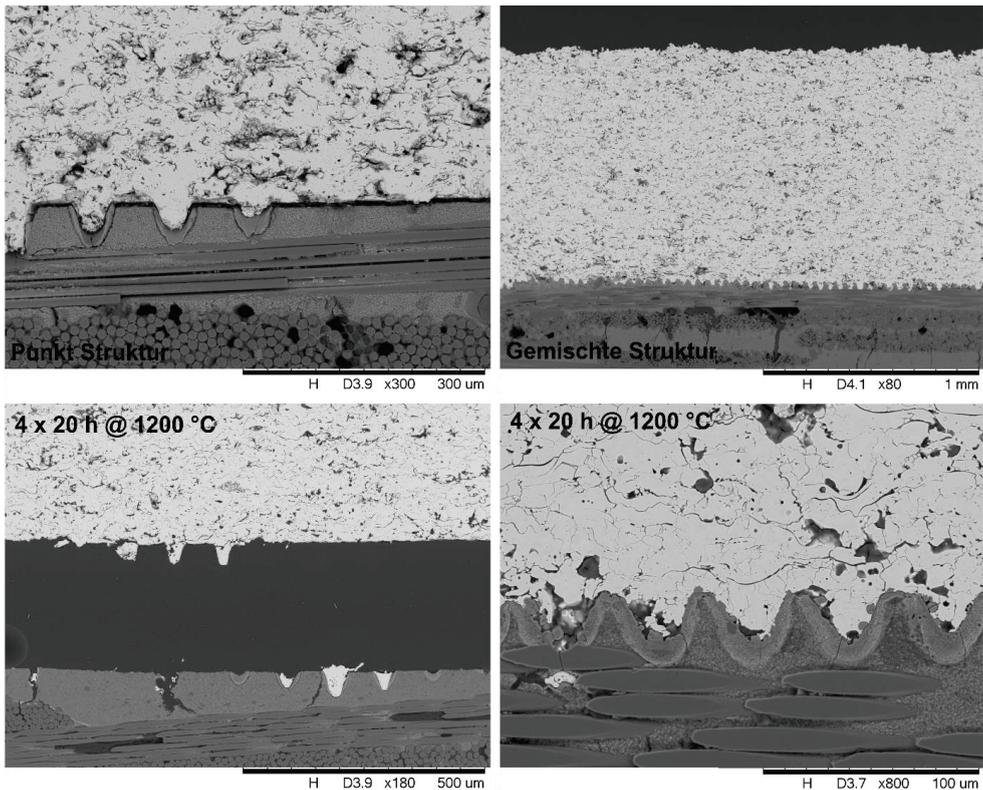


Abbildung 73: REM-Aufnahmen der zuvor strukturierten, beschichteten Proben (oben nach Beschichtung, unten nach Ofenzyklisierung).

Abbildung 73 zeigt die Ergebnisse der strukturierten Proben mit 1000 µm dicken YSZ-Schichten direkt nach dem Beschichten, sowie nach viermaligem Ofenzyklisieren bei 1200 °C. Die Anbindung der Schichten auf den strukturierten Substraten war stärker. In der REM-Aufnahme der Schicht mit der Punktstruktur (Abbildung 73) ist jedoch schon nach dem Beschichten ein Spalt zwischen Substrat und Schicht zu erkennen, aber es kam noch nicht zur vollständigen Ablösung vom Substrat. Erst nach thermischer Behandlung

löste sich die Schicht vollständig ab. Die gemischte Struktur hingegen zeigte eine deutlich bessere Anbindung an die Schicht. Auch nach dem Ofenzyklieren konnten keine Anzeichen für Delamination gefunden werden (Abbildung 73). Es konnte keine Reaktionsschicht an der Grenzfläche beobachtet werden, dies wurde jedoch aufgrund des Phasendiagramms auch nicht erwartet (Anhang).

Für die 400 μm dicken Schichten (Abbildung 74) wurden die gleichen Trends beobachtet, diese waren jedoch aufgrund der geringeren Schichtdicke etwas abgeschwächt. So delaminierte die Schicht auf dem unbehandelten Substrat nicht direkt nach dem Beschichten, wohl aber während des Ofenzyklierens. Die Schicht auf dem Substrat mit der Punktstruktur delaminierte nicht während des Ofenzyklierens. Jedoch sind in den REM-Aufnahmen der zyklerten Proben an den Kuppen der Struktur bereits Anzeichen für eine beginnende Delamination zu sehen, während die Anbindung in den Tälern deutlich besser zu sein scheint.

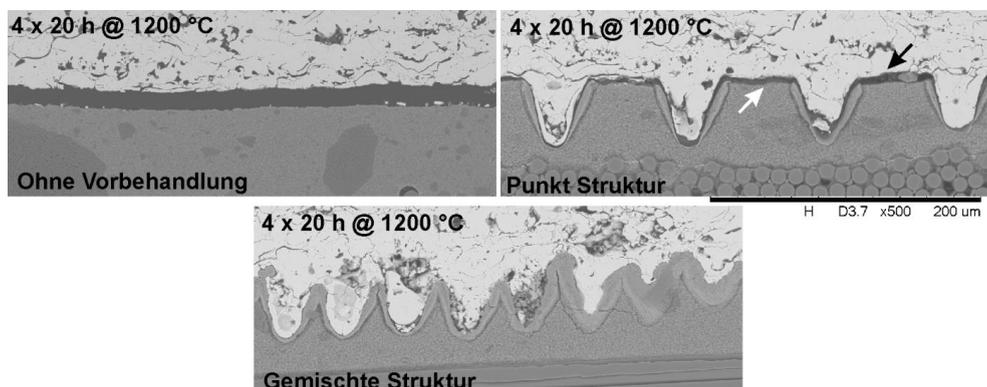


Abbildung 74: REM Aufnahmen der mit 400 μm YSZ-beschichteten Proben mit unterschiedlicher Oberflächenstruktur nach der Ofenzyklierung.

5.2.4.2. Haftzugversuche

Für die Haftzugversuche wurden Schichten mit 200 μm Schichtdicke hergestellt. Die Ergebnisse der Haftzugversuche sind in Abbildung 75 gegeben. Für die YSZ-beschichteten Proben ohne Vorbehandlung und mit Punktstruktur konnte keine Haftzugfestigkeit gemessen werden, da die Proben direkt nach Beginn der Tests versagten. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 75 zeigen, dass das Versagen wieder an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat stattfand.

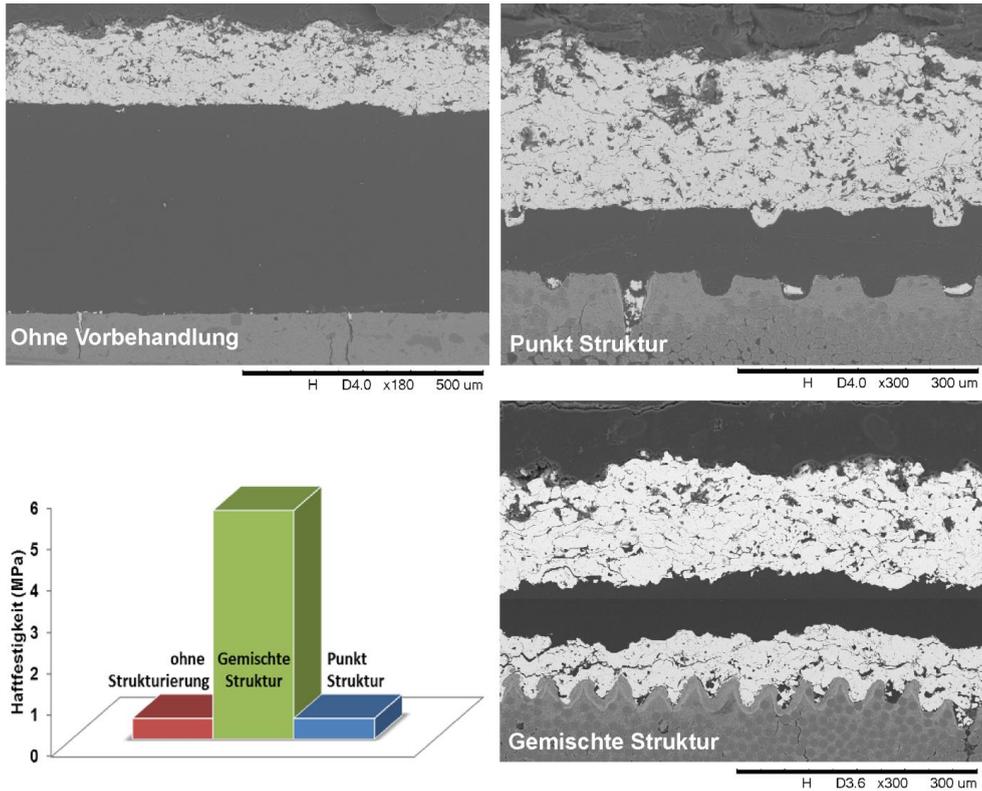


Abbildung 75: Ergebnisse der Haftzugversuche. REM-Aufnahmen der Probenquerschnitte nach PAT (oben, unten rechts), gemessene Haftfestigkeiten (unten links).

Lediglich für die Proben mit einer gemischten Struktur konnte ein Wert ermittelt werden. Die Anbindung zwischen Substrat und Schicht scheint hier ausreichend hoch zu sein, sodass ein Wert von $5,5 \pm 0,3$ MPa gemessen werden konnte. Dieser Wert ist deutlich niedriger als die maximalen Haftzugfestigkeiten der Y_2O_3 -, $Gd_2Zr_2O_7$ - und $YAlO_3$ -Systeme. Die Erklärung für diese Verringerung liefert die REM-Aufnahme einer dieser Proben (Abbildung 75, unten rechts). Es ist deutlich zu erkennen, dass das Versagen diesmal nicht innerhalb des Faserverbundwerkstoffs stattfand, sondern innerhalb der YSZ-Schicht. Da in diesem Fall die Schicht selbst der schwächste Part war, konnte nicht genug Spannung aufgebaut werden, um einen Riss im Substrat zu erzeugen. Generell ist YSZ als besonders bruchzähe Keramik bekannt und unter anderem deswegen ein so häufig verwendetes Material für Wärmedämmschichten.^[84] Die hohe Porosität der YSZ-Schichten ist dafür verantwortlich, dass die Rissbildung innerhalb der Schicht stattfand.

5.2.4.3. Gradiententests

Die Gradiententests an den Proben mit 400 µm Schichtdicke bestätigten die zuvor beobachteten Trends. Die Schicht auf der unbehandelten Substratoberfläche versagte nach insgesamt 648 Zyklen, also 510 Zyklen bei 1200 °C gefolgt von 138 Zyklen bei 1300 °C. Die Schichten auf den laserstrukturierten Substraten überdauerten das Standard-Programm von insgesamt 1010 Zyklen ohne Versagen. Nach 1010 Zyklen war in der Schicht auf dem punktstrukturierten Substrat ein sehr feiner Riss an der Oberfläche zu erkennen. Die Schicht auf dem Substrat mit der gemischten Struktur zeigte keine Anzeichen von Rissbildung. Ein möglicher Grund für die Rissbildung in den Schichten auf Substraten mit Punktstruktur könnte die inhomogene Oberflächenstruktur sein, welche zu lokalen Spannungsspitzen führt.

Beide Proben wurden weitere 500 Zyklen bei 1300 °C zyklert, gefolgt von 220 Zyklen bei 1400 °C. Nach diesen, insgesamt 1730 Zyklen, versagte die Schicht auf dem Substrat mit Punktstruktur. Die Schicht auf dem Substrat mit der gemischten Struktur zeigte weiterhin keine Anzeichen für Rissbildung, dennoch wurde der Versuch beendet.

Die REM-Aufnahmen der Querschnitte sind in Abbildung 76 gegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ablösung der Schicht auf dem Substrat ohne Vorbehandlung und auf dem mit Punktstruktur an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat stattfand. Weiterhin sind keine Anzeichen von Reaktionen zwischen Schicht und Substrat zu erkennen. Das Phasendiagramm (Abbildung 93) legt zwar keine Reaktion nahe, jedoch besteht eine gewisse Löslichkeit von Al_2O_3 in ZrO_2 . Trotz der hohen WAK-Differenz zwischen YSZ und dem Substrat sind keine Segmentierungsrisse in den REM-Aufnahmen der Schichten zu finden, Gründe dafür könnten die hohe Porosität der Schicht und die hohe Bruchzähigkeit des YSZ sein.

Die Schicht auf dem Substrat mit der gemischten Struktur ist auch nach 1730 Zyklen im Gradiententest noch intakt. In den REM-Aufnahmen der Querschnitte sind keine Anzeichen von Rissbildung oder Delamination erkennbar. Die Anbindung an das Substrat scheint weiterhin gut zu sein. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass für YSZ Schichten die gemischte Substratstruktur die beste Anbindung erzielt. Ein Grund dafür könnte die deutlich vergrößerte Oberfläche dieser Struktur und die damit vergrößerte Kontaktfläche sein. Ein weiterer Grund für die gute Anbindung könnte die raue und damit unebene Oberflächenstruktur sein, welche Verklammerungen ermöglicht und somit ein Abplatzen der Schicht verhindert.

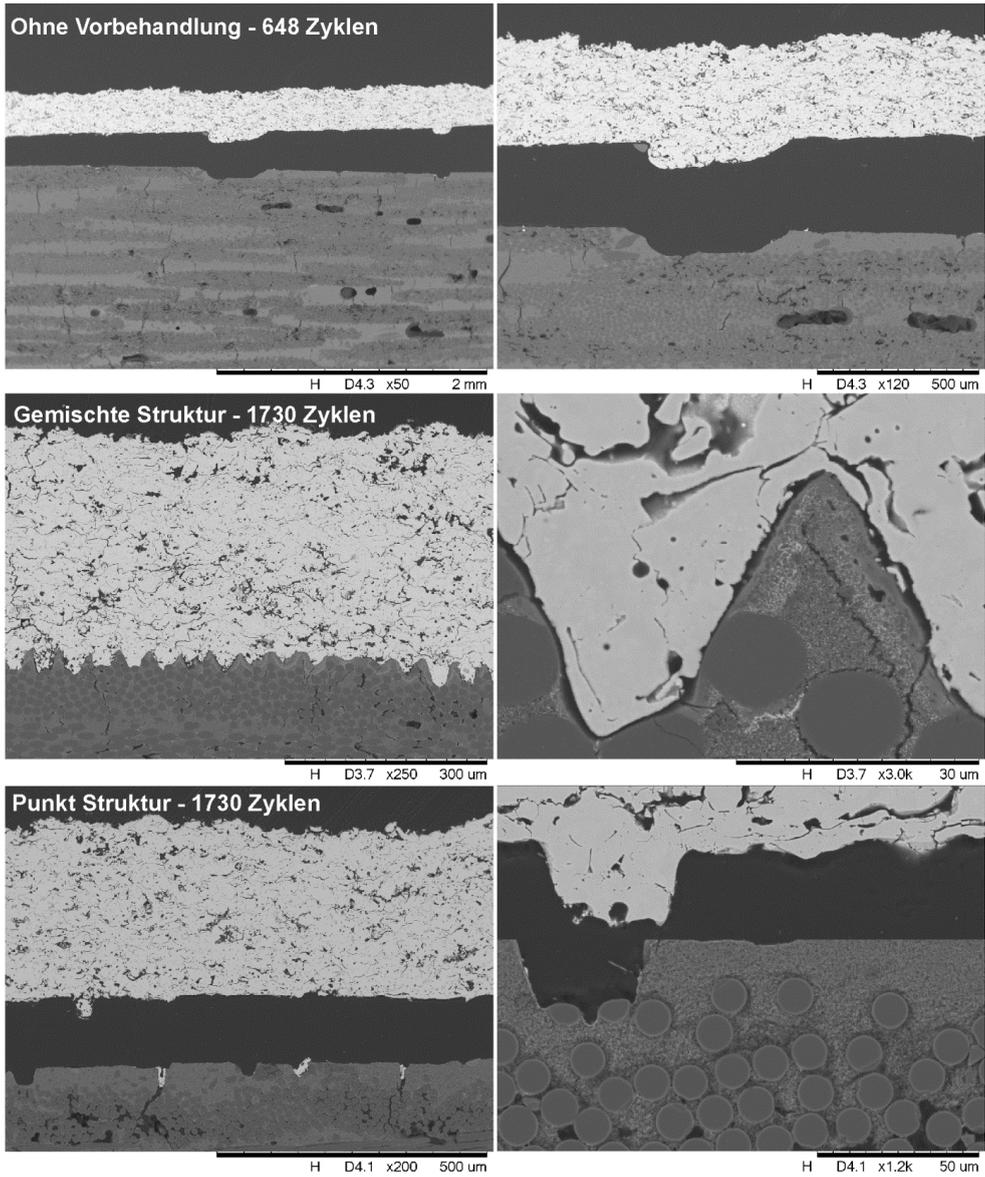


Abbildung 76: REM-Aufnahmen der Querschnitte der YSZ-Schichten nach 648 bzw. 1730 Zyklen im Gradiententest.

5.2.5. Zusammenfassung

Proben des Faserverbundwerkstoffs mit und ohne Laserstrukturierung wurden mittels thermischen Spritzens mit verschiedenen Materialien beschichtet. Dazu wurden Y_2O_3 und $YAlO_3$ aufgrund ihrer guten Korrosionsbeständigkeit und niedrigen WAK-Differenz zum Substrat ausgewählt. Weiterhin wurden YSZ und $Gd_2Zr_2O_7$, trotz der deutlich höheren WAK-Differenz, für Beschichtungsläufe ausgesucht, da sie den bewährten Stand der Technik bei klassischen Wärmedämmschicht-Systeme darstellen und hinsichtlich ihrer Stabilität gegenüber Wasserdampf und CMAS bereits intensiv erforscht wurden.

Es wurden Haftzugversuche, Ofenzyklierungen und Gradiententests durchgeführt, um die Anbindung der Schichten an unterschiedlich vorbehandelte Substrate zu untersuchen. Da die hauseigenen Standards typischer Wärmedämmschicht-Systeme eine Lebensdauer von etwa 800-1000 Zyklen in Gradiententests aufweisen, wurde die maximale Zyklenzahl zunächst auf 1010 Zyklen begrenzt.

Es wurden zwei verschiedene Anbindungsmechanismen beobachtet: chemische Anbindung und mechanische Anbindung. Y_2O_3 - und $YAlO_3$ -Schichten sind Vertreter des chemischen Anbindungsmechanismus. Bereits nach der Beschichtung konnte die Ausbildung einer Reaktionsschicht an der Grenzfläche beobachtet werden. Durch thermische Beanspruchung wuchs diese Schicht auf eine Dicke von mehreren Mikrometern an. Die so angebondenen Schichten zeigten eine starke Haftung und konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht von den Faserverbundwerkstoffproben abgelöst werden, bzw. es konnte kein Versagen festgestellt werden.

Die YSZ- und $Gd_2Zr_2O_7$ -Schichten hafteten hauptsächlich durch mechanische Verklammerungen am Substratmaterial. Dementsprechend war die Anbindung an relativ glatte, unbehandelte Proben des Faserverbundwerkstoffs mangelhaft. Die Tests zeigten übereinstimmend, dass die Anbindung durch die in dieser Arbeit durchgeführte, Laserstrukturierung der Substrate verbessert werden konnte.

Die Ergebnisse der Gradiententests sind in Abbildung 77 zusammengefasst. Mit Lebensdauern von über 1000 Zyklen bei Oberflächentemperaturen von über 1200 °C zeigen die Ergebnisse das hohe Potential der Schutzschichtkonzepte. Die YSZ-Schichten erzielten auf Substraten mit gemischter Struktur die längsten Lebensdauern. Die durchgeführten Tests an $Gd_2Zr_2O_7$ -Schichten auf unterschiedlich strukturierten Substraten lieferten jedoch keinen Unterschied.

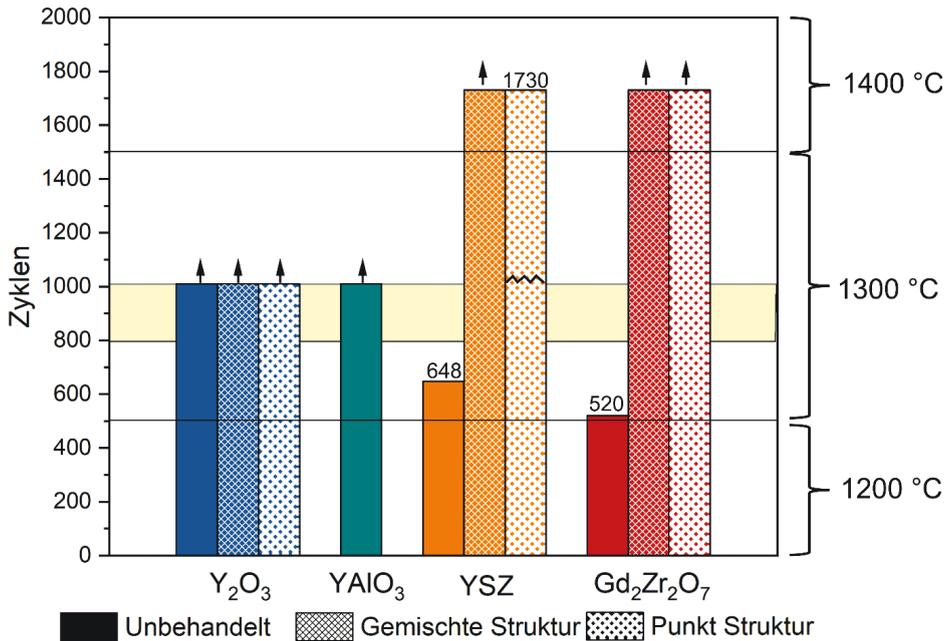


Abbildung 77: Ergebnisse der Gradiententests mit 510 Zyklen bei 1200 °C und anschließendem Zyklieren bei 1300 °C und 1400 °C. Die durchschnittliche Lebensdauer von Standard-WDS-Proben ist gelb dargestellt.

Zwei der hier betrachteten Schichtsysteme wurden bereits in der Literatur untersucht: Y₂O₃ und YSZ. MECHNICH et al.^[25] untersuchte Y₂O₃-Schichten auf Al₂O₃/Al₂O₃-CMCs (*WHIPOX*) unter Verwendung von RBAO als Haftvermittlerschicht. Auch bei dieser Studie wurde die Bildung einer Reaktionsschicht zwischen Al₂O₃ und Y₂O₃-Schicht und die daraus resultierende gute Beständigkeit beobachtet.

GERENDÁS et al.^[28-29] untersuchte bereits plasmagespritzte YSZ-Schichten auf verschiedenen Al₂O₃/Al₂O₃-CMCs (*WHIPOX*, *UMOX*, *OXIPOL*). In Gradiententests wurden, abhängig vom Substratsystem, Lebensdauern zwischen 4 und 1900 Zyklen beobachtet. Selbst die Proben mit RBAO-Haftvermittlerschicht überstanden nur 500 Zyklen. Die in dieser Arbeit gezeigten Schutzschichtkonzepte mit Laserstrukturierung übertreffen diese Lebensdauer um ein Vielfaches.

Die gemessenen Haftfestigkeiten sind in Abbildung 78 zusammengefasst, die Trends der Gradiententests stimmen mit den Ergebnissen der Haftzugversuche überein, so ist die Haftzugfestigkeit der Schichten auf laserstrukturierten Substraten deutlich erhöht. Weiterhin trat eine Änderung des Versagensmechanismus auf, die Schichten auf unbehandelten Substraten versagten, wie bei den Gradiententests auch, an der Grenzfläche. Die Laserstrukturierung der Substrate verschob die Rissbildung der Gd₂Zr₂O₇-Proben ins Innere des Faserverbundwerkstoffs. In Übereinstimmung mit den

Gradiententests wurden die höchsten Haftfestigkeiten der YSZ-Proben für die Schichten auf Substraten mit der gemischten Struktur gemessen.

Zur Eignung von $YAlO_3$ - und $Gd_2Zr_2O_7$ -Schichten als Korrosionsschutzschicht für oxidische CMCs waren bisher keine Studien bekannt, $Gd_2Zr_2O_7$ -Schichten sind jedoch für ihre hohe CMAS-Resistenz bekannt. Es konnte gezeigt werden, dass $Gd_2Zr_2O_7$ -Schichten trotz ihres hohen WAK, geeignete Kandidaten für EBCs für Al_2O_3/Al_2O_3 -CMCs sind. Eine Strukturierung der Oberfläche ist jedoch unumgänglich, um eine gute Anbindung zu erzielen. Die Strukturierung der Oberfläche mittels Laserablation erwies sich als sehr erfolgreich. In der Literatur^[78, 81] wird eine Reaktion zwischen $Gd_2Zr_2O_7$ und Al_2O_3 beschrieben, trotz der langen thermischen Behandlung (1730 Zyklen) konnten in dieser Arbeit keine Hinweise darauf gefunden werden.

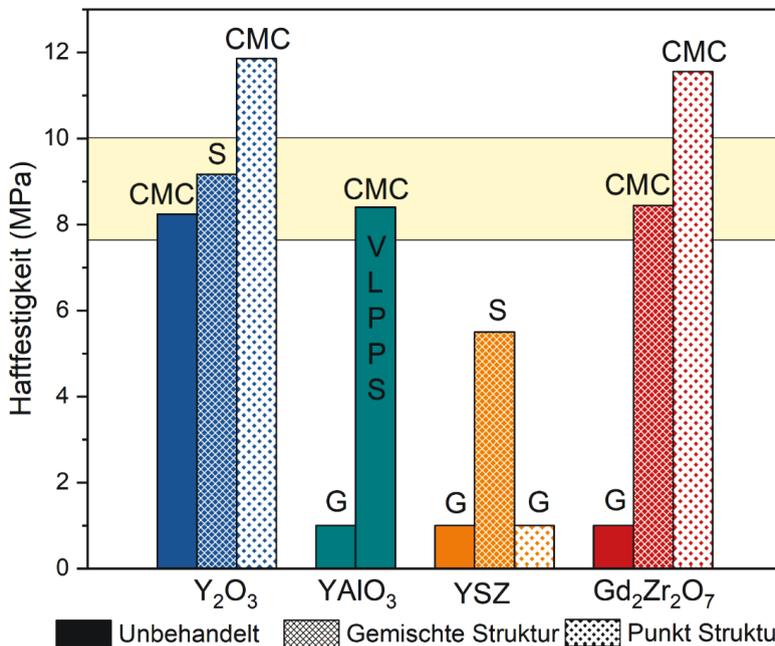


Abbildung 78: Zusammenfassung der Ergebnisse der Haftzugversuche an den mittels APS- bzw. VLPPS- beschichteten Proben. Der Ort der Rissbildung wurde vermerkt (Schicht, S; Faserverbundwerkstoff, CMC; Grenzschicht, G). Die mittlere Haftzugfestigkeit des Faserverbundwerkstoffs ist gelb dargestellt.

Zur Eignung von $YAlO_3$ als Schutzschicht sind bisher keine Studien bekannt. Mittels VLPPS hergestellte $YAlO_3$ -Schichten haben sich dabei als geeignete Kandidaten für EBCs qualifiziert. Aufgrund der Ausbildung einer Reaktionsschicht an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat wird eine hervorragende Anbindung erzielt, sodass eine Oberflächenbehandlung vor dem Beschichten nicht nötig scheint. Ebenfalls konnte das Material mit einer guten Stabilität gegenüber CMAS-Angriff überzeugen.

5.3. HVOF-Korrosionstest

5.3.1. Korrosionsbedingungen und Vergleich mit anderen Testständen

Berechnungen mit dem CEA-Code^[72-73] der NASA wurden durchgeführt, um den Partialdruck und die Strömungsgeschwindigkeit abzuschätzen. Die Strömungsgeschwindigkeit am Düsenausgang konnte auf 2622 m·s⁻¹ abgeschätzt werden. Für den Zustand, bei dem das Gas auf 1 atm expandiert ist, wurde eine Strömungsgeschwindigkeit von 2243 m·s⁻¹ berechnet, was fast der doppelten Schallgeschwindigkeit bei dieser Temperatur (ca. 2600 °C) entspricht. Es wird erwartet, dass die reale Geschwindigkeit zwischen diesen beiden Werten liegt. Die Berechnungen lieferten einen Wasserpartialdruck von etwa 69 kPa, zudem legten sie die Bildung von Dissoziationsprodukten (z.B. Radikale) nahe, welchen ebenfalls korrodierende Eigenschaften zugeordnet werden können.

Nach Gleichungen 2-5 und 2-6 haben neben der Temperatur die Strömungsgeschwindigkeit, der Gesamtdruck und der Wasserpartialdruck großen Einfluss auf die Korrosionsrate. Zur besseren Vergleichbarkeit der verschiedenen Teststände wird der Faktor F (Flux)^[34] eingeführt. Mithilfe von F können die Korrosionsparameter der verschiedenen Teststände miteinander verglichen werden. Dabei wird die Abhängigkeit der Korrosionsrate von dem Gesamt- und Wasserdampfdruck, sowie der Strömungsgeschwindigkeit ausgenutzt. Der Temperatur abhängige Term der Gleichungen 2-5 und 2-6 wird dabei vernachlässigt, somit ergibt sich für F folgende Abhängigkeit für laminare (5-2) und turbulente Strömungen (5-3):

$$F \propto \frac{v^{1/2}}{P_{total}^{1/2}} \cdot P_{H_2O}^{\frac{3}{2}} \quad \text{laminar} \quad 5-2$$

$$F \propto \frac{v^{4/5}}{P_{total}^{1/5}} \cdot P_{H_2O}^{\frac{3}{2}} \quad \text{turbulent} \quad 5-3$$

Der für eine Vielzahl an Experimenten berechnete Flux wurde gegen den Gesamtdruck und die Strömungsgeschwindigkeit in einer voll logarithmischen Auftragung aufgetragen (Abbildung 79). Es fällt auf, dass bei geringen Fließgeschwindigkeiten, die laminare Strömung höhere Abtragsraten verursacht als die turbulente. Während bei hohen Geschwindigkeiten die turbulente Strömung zu höherem Flux führt.

Es scheint als habe die Strömungsgeschwindigkeit den größten Einfluss auf F . Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass die Geschwindigkeit im turbulenten Regime dominiert. Zum anderen ist die Variationsspanne des Drucks aus technischen Gründen sehr beschränkt, weshalb der Druck nur auf einer Spanne von 0,1-40 bar variiert wird, wohingegen die Strömungsgeschwindigkeit über mehrere Größenordnungen ($5 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) variiert werden kann. F wurde gegen die Gasgeschwindigkeit aufgetragen (Abbildung 80). Die Datenpunkte für laminare und turbulente Strömung zeigen ein nahezu lineares Verhalten, die beiden Geraden schneiden sich bei $x=0,64 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Dies zeigt, dass bei Strömungsgeschwindigkeiten unter etwa $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ laminare Strömungen zu höheren Abtragsraten führen, während bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten turbulente Strömungen den größeren Einfluss haben. Daher sollten Teststände, welche bei hohen Gasgeschwindigkeiten arbeiten turbulente Strömungsbedingungen realisieren, um in möglichst kurzer Zeit repräsentative Korrosionsraten zu messen.

Der Einfluss des Drucks auf F scheint deutlich geringer zu sein, was wiederum belegt, dass die Strömungsgeschwindigkeit der größte Einflussfaktor ist. Abbildung 79 zeigt, dass geringe Gesamtdrücke leicht durch höhere Strömungsgeschwindigkeiten kompensiert werden können. Der hier gezeigte Versuchsaufbau hat den höchsten Flux, verglichen mit den übrigen bekannten Testständen, obwohl der Gesamtdruck von 1 atm relativ gering ist. Er hat jedoch auch die bei weitem höchste Strömungsgeschwindigkeit, was den geringen Druck kompensiert. Daher ist zu erwarten, dass in kurzer Zeit repräsentative Werte gemessen werden können.

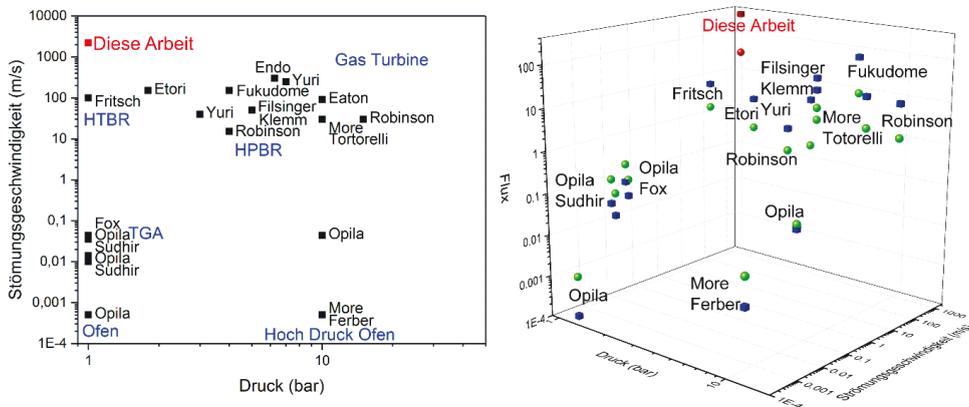


Abbildung 79: Übersicht über die bisher bekannten Korrosionsteststände (links), dreidimensionale Darstellung unter Berücksichtigung des Flux (rechts, grün: laminare Strömung, blau: turbulente Strömung).^[2, 20, 23, 34, 85-100]

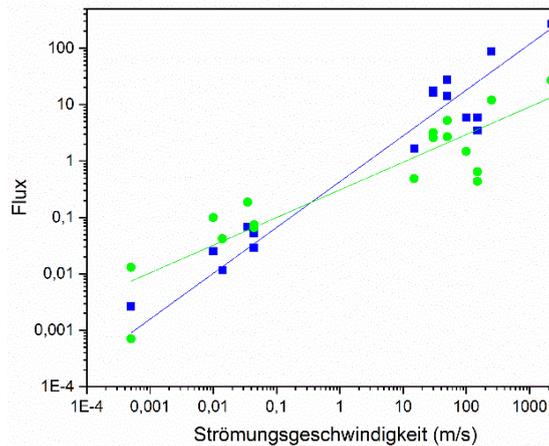


Abbildung 80: Flux in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit (grüne Kreise: laminare Strömung, blaue Quadrate: turbulente Strömung).

5.3.2. Korrosionsversuche

Um den Einfluss der Porosität auf die Korrosionsrate näher zu untersuchen wurden Versuche mit dichten Al_2O_3 -Platten und Proben des porösen Faserverbundwerkstoffs durchgeführt. Die Testzeiten wurden zwischen 10 und 40 Minuten variiert. Leider sind die dichten Proben bei jedem Testlauf während der Aufheiz- bzw. Abkühlphase zerbrochen. Dies erschwerte die nachfolgende Analytik zusätzlich. Daher wurden die Proben mit dem HVOF-Brenner langsam aufgeheizt und abgekühlt, um die auftretenden Spannungen zu reduzieren. Eine weitere Möglichkeit wäre die Proben mit einer weiteren Wärmequelle bei der Aufheiz- bzw. Abkühlphase zu wärmen und so thermische Spannungen zu reduzieren.

Die Topographieaufnahmen der Probenoberflächen vor und nach der Korrosion sind in Abbildung 81 gegeben. Abgesehen von dem teils deutlich zu erkennenden Riss in der Probe kann keine Veränderung der Probenoberfläche erkannt werden. In Übereinstimmung damit ist der gemessene Massenverlust sehr gering. Die Korrosionsraten sind mit durchschnittlich $0,02 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ mit denen aus der Literatur (siehe Tabelle 5) vergleichbar. Jedoch liegen die gemessenen Korrosionswerte an der Auflösungsgrenze der verwendeten Waage. Aufgrund dieses sehr geringen Massenverlusts erhalten minimale Verunreinigungen (z.B. Anhaftungen des Thermoelements, Staub, Fett, Wasser) großen Einfluss auf das Messergebnis. Weiterhin ist der Einfluss von Messschwankungen (z.B. Temperaturdifferenz, Luftfeuchtigkeit) extrem hoch. Dadurch sind auch die teils negativen Massenverluste zu erklären. Es wäre daher sinnvoll die Testzeiten zu verlängern, damit aussagekräftigere Werte gemessen werden

können. Nur in den REM-Aufnahmen der korrodierten Oberflächen (Abbildung 82) sind schwache Auswirkungen der Korrosion zu sehen.

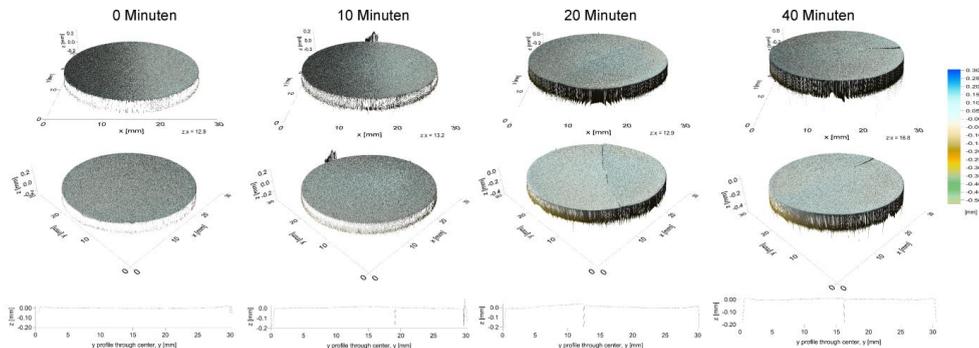


Abbildung 81: Proben topografie der dichten Al₂O₃-Proben vor und nach dem Korrosionstest.

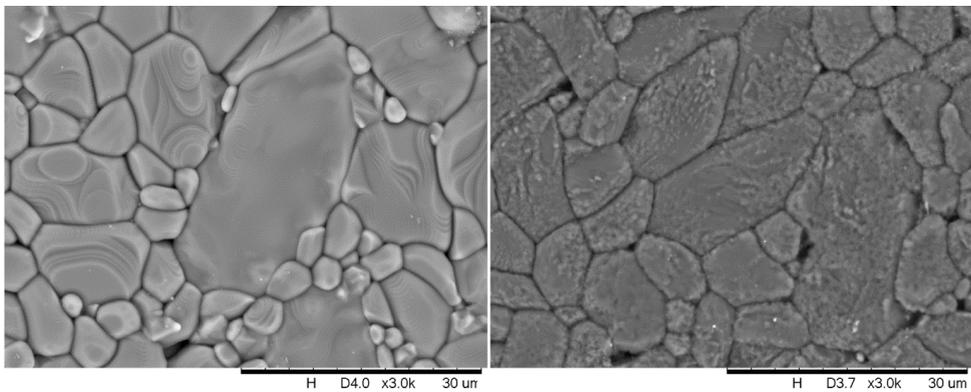


Abbildung 82: REM-Aufnahmen vor (links) und nach 40 Minuten Korrosionstest (rechts).

Korrosionsversuche an Proben des Faserverbundwerkstoffs wurden mit 10, 20 und 40 Minuten Prüfdauer durchgeführt. Abbildung 83 zeigt die topographischen Aufnahmen der Proben vor und nach der Korrosionsprüfung. Die Auswirkungen des Korrosionstests sind schon nach kurzer Zeit deutlich sichtbar. In den Topographieaufnahmen ist der Auftreffpunkt der Flamme deutlich zu erkennen. Es wurde eine maximale Tiefe von 200 µm gemessen.

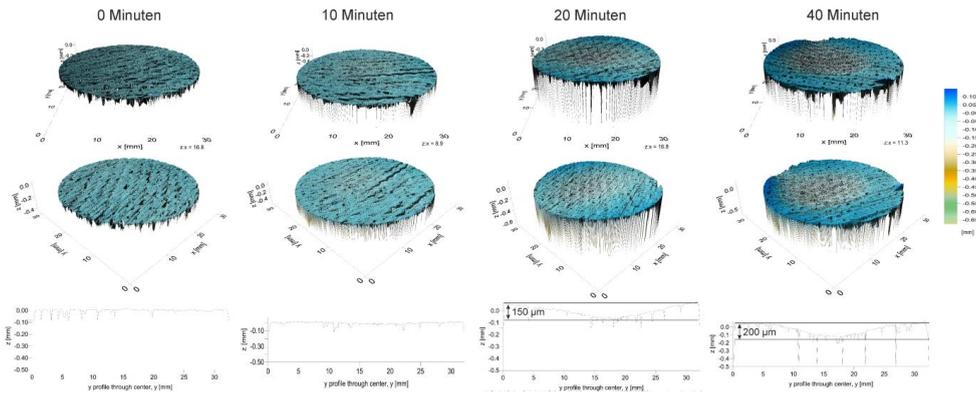


Abbildung 83: Probenprofilografie des Faserverbundwerkstoffs vor und nach dem Korrosionstest.

Die gemessenen Massenverluste der Wiederholungsmessungen liegen eng beieinander, sodass von einer guten Reproduzierbarkeit ausgegangen werden kann. Es wurde eine Korrosionsrate von $2,32 \pm 0,2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ermittelt. Verglichen mit Literaturwerten für dichtes Al_2O_3 (siehe Tabelle 5, Kapitel 2.2.4)^[20, 23, 34] sind diese Korrosionsraten recht hoch. Dafür gibt es mehrere mögliche Gründe:

Nach den Gleichungen 2-5 und 2-6 führt ein höherer Gasstrom zu höheren Korrosionsraten, da eine hohe Gasgeschwindigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch erhöht. Durch die offene Porosität von 29 % ist die effektive Oberfläche, die von Wasserdampf angegriffen werden kann, deutlich höher als die geometrische Oberfläche. Da bei den meisten Versuchen in der Literatur dichte Proben verwendet wurden, könnte dies einen drastischen Einfluss auf die berechnete Korrosionsrate haben. Außerdem sind poröse Proben anfälliger für Erosion als dichte Proben. Da aber Erosion auch in einer Turbine auftreten würde, macht dies den Test realistischer.

Die maximale und minimale Höhenänderung wurde abgeschätzt, um abzuschätzen, ob die gemessenen Veränderungen des Profils ausschließlich auf den Massenverlust zurückzuführen sind. Dazu wurde zunächst der „tatsächliche“ Volumenverlust mithilfe des gemessenen Massenverlustes und der mittleren Dichte abgeschätzt. Der Volumenverlust kann grob auf $4,167 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ geschätzt werden. Die geometrische Oberfläche der Probe mit 32 mm Durchmesser wurde verwendet, um die Größenordnung der maximalen Abtragtiefe zu ermitteln. Der maximale Abtrag beträgt folglich $5,2 \text{ } \mu\text{m}$. Diese Näherung vernachlässigt die Tatsache, dass die Probenoberfläche sehr uneben, rau und porös ist, wodurch die tatsächliche Kontaktfläche mit dem Korrosionsmedium drastisch erhöht wird. Um diesen Faktor zu berücksichtigen wurde mithilfe der mittels N_2 -BET gemessenen zugänglichen Fläche von $2,538 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ erneut eine Abschätzung durchgeführt. Da der kinetische Durchmesser^[101] von Wasser ($2,65 \text{ \AA}$), verglichen mit

Stickstoff ($3,64 \text{ \AA}$), etwas kleiner ist, sollte diese Annäherung zulässig und die tatsächlich zugängliche Fläche sogar noch höher sein. Die mittels BET-Messung bestimmte Probenoberfläche ist mit etwa 17 m^2 deutlich größer als die geometrisch bestimmte Gesamtoberfläche ($3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$).

Aufgrund des Versuchsaufbaus findet die Korrosion hauptsächlich an der Probenfrontseite statt, daher wurde der prozentuale Anteil der Frontseite an der Gesamtoberfläche des Körpers geometrisch abgeschätzt (42 %) und zur Korrektur mit der Gesamtfläche verrechnet. Es ergab sich ein minimaler Abtrag von $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ \mu m}$, bzw. $0,55 \text{ nm}$. Beide Rechnungen weisen große Näherungen bzw. Vereinfachungen auf, beispielsweise wird nur von Materialverlust senkrecht zur Probenoberfläche ausgegangen, jedoch würde bei unebenen Profilen auch Korrosion an den Seiten der Berge und Täler stattfinden. Diese Abtragsart wird hier vernachlässigt, da nur ein grober Richtwert für die Größenordnung des anhand des gemessenen Gewichtsverlusts zu erwartenden Abtrags ermittelt werden soll. Beide Richtwerte weisen deutlich von den mittels Weißlichtinterferometrie gemessenen Werten ab. Die beobachteten Topographieänderungen von bis zu 200 \mu m sind deutlich größer. Es ist also davon auszugehen, dass diese hauptsächlich durch Spannungen, die im Laufe des Versuchs auftreten, zurückzuführen sind, beispielsweise die Spannungen, die durch das feste Einspannen der Probe und der unterschiedlichen WAKs von Probe und metallischen Klemmen zurückzuführen sind, sowie die Spannungen, die innerhalb der Probe aufgrund des Temperaturgradienten zwischen Front- und Rückseite entstehen.

Die Oberflächen der Proben vor und nach der Korrosion wurden genauer untersucht, um nachzuweisen, dass tatsächlich Korrosion auftritt und die oben beschriebenen Effekte nicht nur durch Biegung und Erosion zu erklären sind. REM-Aufnahmen von Probenoberflächen vor und nach der Korrosion sind in Abbildung 84 dargestellt. Die Probenoberfläche vor dem Korrosionstest sieht homogen aus. Das YSZ ist homogen in der Matrix verteilt, die Matrix scheint sehr fein zu sein. Nach 40 min Korrosion erscheint die Matrixoberfläche gröber, da die Korngrenzen durch die Wärmebehandlung wachsen. Die YSZ-Phase, die im REM im Vergleich zum Aluminiumoxid heller erscheint, tritt in diesem Bild stärker in Erscheinung. Dies deutet darauf hin, dass sich die Phasenverhältnisse von YSZ und Aluminiumoxid geändert haben. Aluminiumoxid ist weniger korrosionsbeständig als YSZ, daher reagiert es verstärkt mit dem Wasserdampf. Dadurch entsteht eine YSZ-angereicherte Oberflächenschicht. Die korrodierte Oberfläche sieht im Vergleich zur ursprünglichen Oberfläche poröser aus, was ebenfalls dafür spricht, dass Material abgetragen wurde.

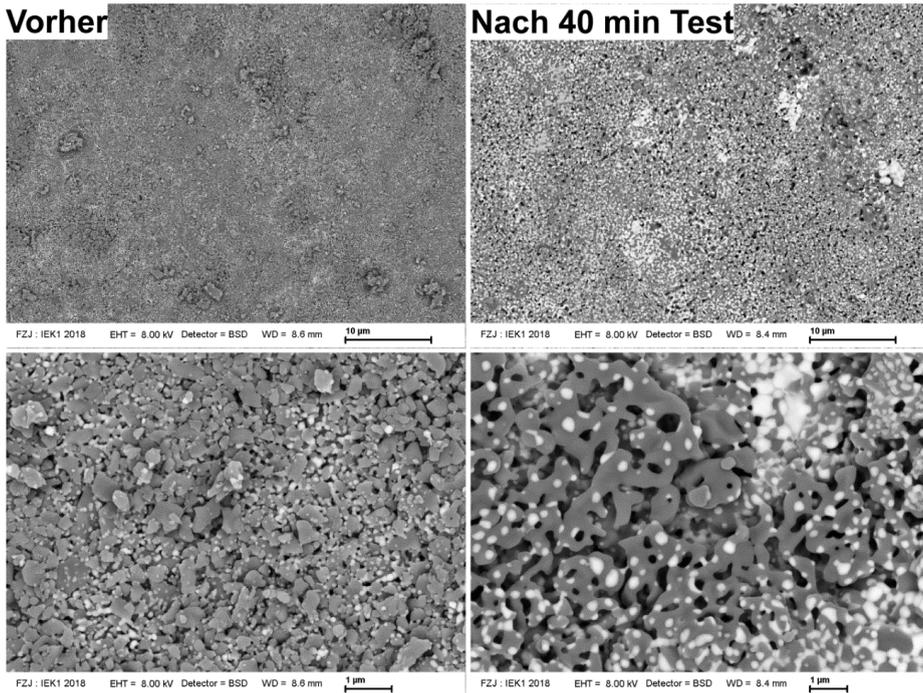


Abbildung 84: Oberfläche des Faserverbundwerkstoffs vor (links) und nach 40 Minuten Korrosionstest (rechts).

Zur weiteren Abklärung wurden EDX-Messungen an den Oberflächen vorgenommen, die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 85 gegeben. Dabei wurde besonders auf das Al/Zr-Verhältnis geachtet, für den verwendeten Faserverbundwerkstoff liegt dieses Verhältnis theoretisch bei 3,64. Tatsächlich zeigen die Messungen an Substratproben vor der Korrosion das theoretisch vorgegebene Ergebnis, das mittlere Verhältnis von Aluminium zu Zirkon liegt bei $3,67 \pm 1,07$. Nach 40 min Korrosionstest liegt dieser Wert nur noch bei $2,12 \pm 0,97$, was deutlich unterhalb des ursprünglichen Wertes liegt. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, dass Aluminiumoxid bevorzugt aus der Probe herausgelöst wird und beweist das Stattfinden von Korrosionsreaktionen. Leider ist der Fehler, der bei diesen Messungen gemacht wird, relativ hoch. Zum einen ist kein Standard verwendet worden, andererseits ist EDX nicht gut geeignet, um die Elementverteilung zweier verschiedener Verbindungen nebeneinander zu bestimmen. Daher sind die Messungen nicht als absolut anzusehen. Weiterhin ist die gemessene Probenoberfläche sehr porös und inhomogen, was eine Messung erschwert. Daher wird das Ergebnis vor dem Hintergrund der übrigen Ergebnisse zwar als starkes Indiz für die bevorzugte Korrosion des Aluminiums gesehen, es sind jedoch noch weitere Untersuchungen nötig, um quantitative Aussagen treffen zu können.

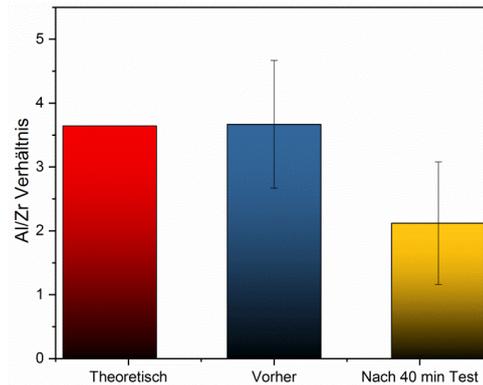


Abbildung 85: Ergebnisse der EDX-Messungen.

Es wurden Raman-Spektren an Proben vor und nach der Korrosion aufgenommen, um die bevorzugte Korrosion von Al_2O_3 näher zu untersuchen. Dabei ist die Intensität der Signale proportional zur Konzentration der Verbindungen.^[102] Da keine Standards eingemessen wurden, ist keine absolute Aussage zum Al_2O_3 und ZrO_2 Gehalt der Proben möglich. Jedoch kann über einen Vergleich der Intensitätsverhältnisse untereinander auf Konzentrationsänderungen geschlossen werden. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 86 gezeigt. Die beobachteten Signale wurden den entsprechenden Verbindungen zugeordnet. Dabei fiel auf, dass die Probe vor der Korrosion geringe Spuren von Silizium aufweist. Diese Verunreinigung war allerdings in dem Spektrum der Messung nach dem Korrosionstest nicht enthalten. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um eine leichte Verunreinigung einer einzelnen Probe handelt. Weiterhin wurde in der Probe vor der Korrosion eine einzelne Bande gefunden, die der monoklinen Modifikation des YSZ zugeordnet werden kann. Dieses Signal ist jedoch sehr schwach ausgeprägt und verschwindet nahezu im Untergrund. Nach dem Korrosionstest wurden keine Signale der monoklinen Modifikation gefunden.

Aufgrund seiner Symmetrie besitzt $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ insgesamt sieben Raman-aktive Schwingungsmoden: 2 A_{1g} und 5 E_g . Die tetragonale Modifikation des ZrO_2 besitzt sechs Raman-aktive Schwingungen: 3 E_g , 2 B_{1g} und A_{1g} . Eine Zuordnung der gefundenen Signale zu den erwarteten Banden findet sich in Tabelle 14.

Bei genauer Betrachtung der aufgenommenen Spektren ist zu erkennen, dass die Intensität der ZrO_2 -Signale der Probe nach dem Test systematisch höher ist als die der ZrO_2 -Signale der Probe vor dem Test. Analog ist die Intensität der Al_2O_3 -Banden nach dem Test systematisch geringer als zuvor. Die Veränderung der Signalintensitäten ist zwar gering, jedoch ist der Trend deutlich zu beobachten. Dies liefert weitere Anhaltspunkte für die bevorzugte Korrosion von Al_2O_3 , die bereits anhand der REM-Aufnahmen und EDX-Messungen vermutet wurde.

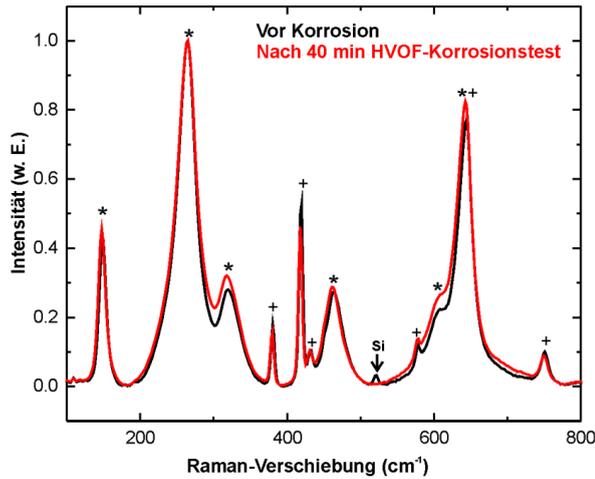


Abbildung 86: Gemessene Raman-Spektren vor (schwarz) und nach 40 min Korrosionstest (rot), bestehend aus Banden von tetragonalem YSZ (*) und α -Aluminiumoxid (+).

Schließlich wurden XRD-Messungen an Proben vor und nach der Korrosion durchgeführt. Da es sich hier um Reaktionen handelt, die an der Oberfläche stattfinden, wurde die Messung nach dem Test mit der „streifender Einfall“ Methode durchgeführt, um die Eindringtiefe des Röntgenstrahls zu minimieren und damit den Anteil des Probenvolumens, das zur Beugung beiträgt, auf einen oberflächennahen Bereich zu beschränken. Die aufgenommenen Diffraktogramme (siehe Abbildung 95 im Anhang) wurden anschließend auf ihre Phasenanteile an YSZ und Al_2O_3 hin untersucht, weiterhin wurde nach Anzeichen für das Vorhandensein einer monoklinen Phase gesucht. Es wurden keine Reflexe einer monoklinen YSZ-Phase gefunden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der Anteil der monoklinen Phase bei unter 2 % liegt, somit kann der monokline Anteil, der in den Ramanspektren gefunden wurde, als vernachlässigbar angesehen werden. Die Anpassung der Röntgendiffraktogramme ergab vor dem Test ein YSZ: Al_2O_3 -Verhältnis von 15 %: 85 %. Nach dem Test war der YSZ Anteil auf 23 % angestiegen, während der Al_2O_3 -Anteil auf 77 % abfiel. Dies entspricht einem Al/Zr-Verhältnis von 2,15, was mit dem mittels EDX gemessenen Verhältnis übereinstimmt. Die Ergebnisse der XRD-Untersuchung passen mit den durch REM-Aufnahmen, EDX-Messungen und Raman-Spektroskopie gemachten Beobachtungen überein. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die gemessenen Massenverluste nicht ausschließlich auf Erosion zurückzuführen sind, sondern dass Korrosion eine wichtige Rolle spielt.

Tabelle 14: Ramanaktive Schwingungsmoden von α -Al₂O₃ und tetragonalem ZrO₂.

Mode	Al ₂ O ₃		ZrO ₂	
	Theorie (cm ⁻¹) ^[103]	Gemessen (cm ⁻¹)	Theorie (cm ⁻¹) ^[104]	Gemessen (cm ⁻¹)
E _g	378	-	146	149
E _g	429	432	458	464
E _g	451	-	648	643
E _g	576	578	-	-
E _g	750	751	-	-
A _{1g}	416	419	270	263
A _{1g}	644	643	-	-
B _{1g}	-	-	318	324
B _{1g}	-	-	602	610

Proben des Faserverbundwerkstoffs vor und nach dem Test wurden galvanisch vernickelt und anschließend REM-Aufnahmen der Querschnitte erstellt (Abbildung 87). In den REM-Aufnahmen vor dem Korrosionstest ist die fein-porige Struktur der Matrix, bestehend aus Al₂O₃ und YSZ, gut zu erkennen. Weiterhin drang die Nickel-Lösung beim Vernickeln in die Probe ein, sodass sich eine ca. 2 µm tiefe Mischschicht aus Nickel und Matrix bildete. Wie erwartet, sind die Auswirkungen der Korrosionstests in den Probenquerschnitten nicht zu erkennen, da die lokalen Änderungen im nm Bereich mittels REM nicht nachweisbar sind. Jedoch sind in den Aufnahmen nach dem Korrosionstest, deutlich die Auswirkungen der thermischen Belastung zu erkennen, so wirkt die Matrix nach dem Korrosionstest deutlich gröber als noch vor dem Test. In Abbildung 87 oben rechts ist zu sehen, dass diese Sintereffekte von der Oberfläche zum Probeninneren hin abnehmen. Weiterhin kam es zu einer Verdichtung der Matrix im Bereich der Oberfläche, dies macht sich vor allem dadurch bemerkbar, dass das Nickel nicht in die Probe eingedrungen ist, sondern ausschließlich an der Oberfläche zu finden ist (vgl. Abbildung 94). Es kann davon ausgegangen werden, dass die Verdichtung der Matrix, die zum Verschluss der Poren führte, zu einer Verlangsamung der Korrosion führen könnte, da die zugängliche Oberfläche reduziert wird.

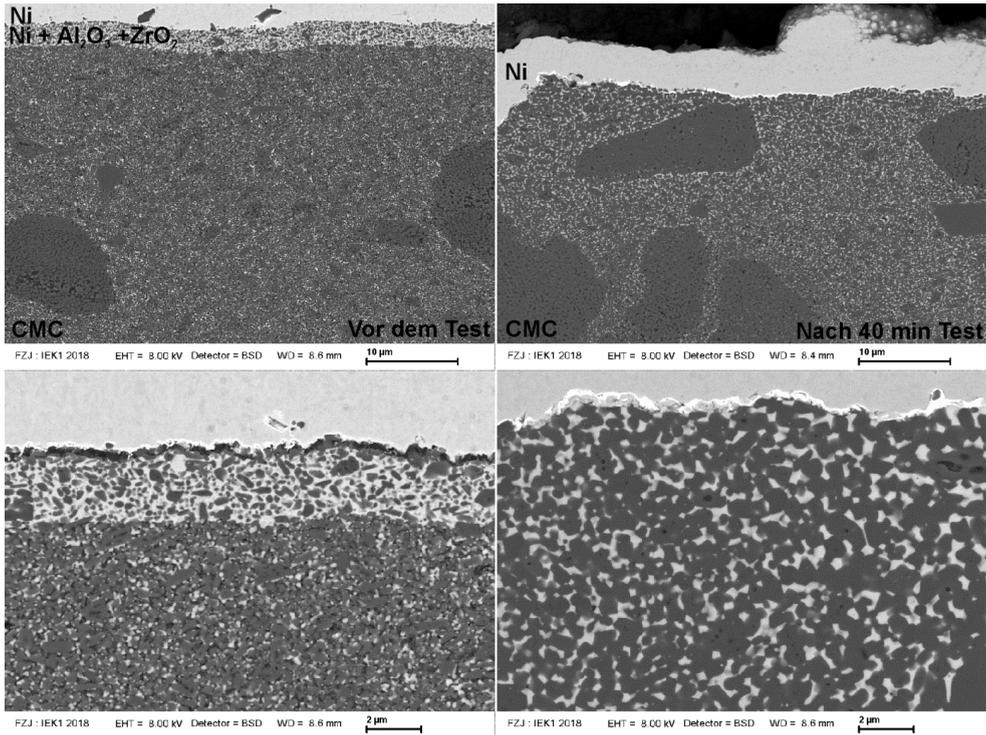


Abbildung 87: Querschnitte des Faserverbundwerkstoffs vor (links) und nach 40 Minuten Korrosionstest (rechts), vor dem Einbetten wurden die Proben galvanisch vernickelt, um einen besseren Kontrast und eine Verschiebung des Spalts an der Oberfläche zu erreichen.

Es wurden ebenfalls Korrosionstests an beschichteten Proben durchgeführt, dazu wurde das Y_2O_3 -EBC-System ausgetestet. Die Versuchsdauer betrug 20 und 40 Minuten. Die gemessenen Proben topographien sind in Abbildung 88 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Oberfläche im Vergleich zu den unbeschichteten CMC-Proben weniger stark angegriffen wurde. In Abbildung 89 sind REM-Aufnahmen von Y_2O_3 -beschichteten CMC-Proben vor und nach der Korrosion dargestellt. Die Probe zeigte vor dem Korrosionstest eine glatte Oberfläche, nach dem Test scheint die Oberfläche leicht angegriffen zu sein. Geringfügige Auswirkungen der Wasserdampfkorrosion sind erkennbar, die Probe ist leicht aufgeraut und wirkt porös.

Da die Oberflächentopographien (Abbildung 88) keine Hinweise auf ein Durchbiegen der Proben liefern, kann daraus geschlossen werden, dass die ca. 200 μm dicke Y_2O_3 -Schicht bereits ausreicht, um dem Sintern bzw. Kriechen des Faserverbundwerkstoffs während des Tests entgegenzuwirken.

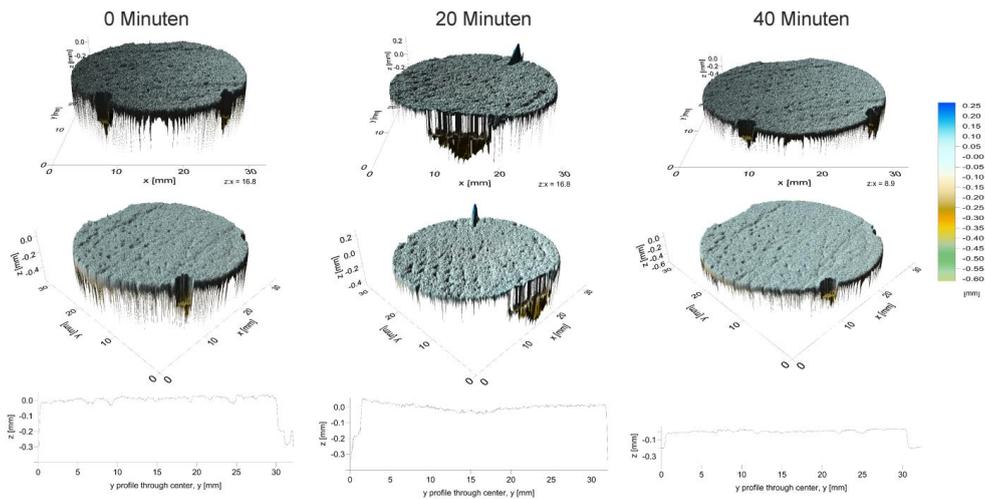


Abbildung 88: Proben topografie des mit Y_2O_3 beschichteten Faserverbundwerkstoffs vor und nach dem Korrosionstest.

Tabelle 15 zeigt die mittleren Massenverluste und Korrosionsraten aller Testläufe mit Proben des Faserverbundwerkstoffs. Für die beschichteten Proben wurden Korrosionsraten von $0,67 \pm 0,2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ gemessen. Einige Gruppen^[105-106] stellten eine Massenzunahme von Y_2O_3 fest, die auf Reaktionen mit Korrosionsprodukten der Ofenmaterialien (hauptsächlich SiO_2) zurückzuführen waren. GOLDEN et al.^[105] berechnete für Y_2O_3 eine Korrosionsrate von $1,99-2,94 \cdot 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$ ($165 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ atm}$). Verglichen damit sind die hier ermittelten Korrosionsraten relativ hoch. Ein Grund dafür könnten die unterschiedlichen Testbedingungen sein, insbesondere die deutlich höhere Gasgeschwindigkeit. Weiterhin wird die Wahrscheinlichkeit von Reaktion mit Bestandteilen des Teststands durch den vergleichsweise offenen Aufbau auf ein Minimum reduziert.

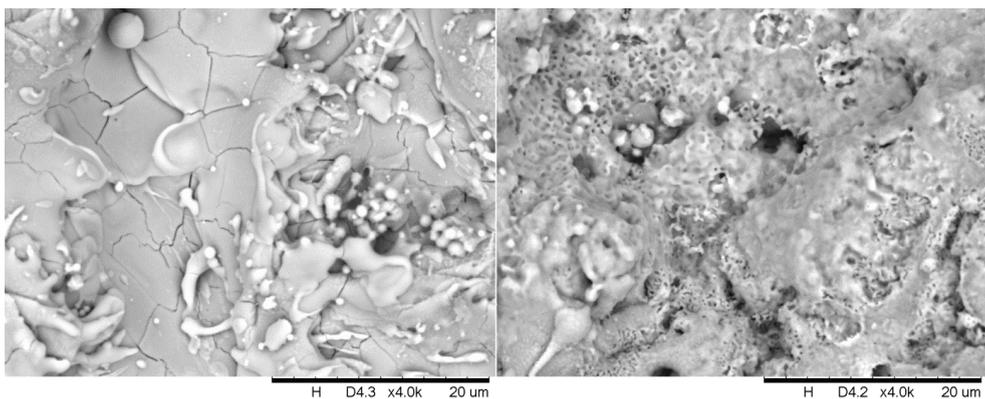


Abbildung 89: Oberfläche der Y_2O_3 -Beschichtung vor (links) und nach 40 Minuten Korrosionstest (rechts).

Ein ähnliches Verhalten wurde bereits von FRITSCH et al.^[3] für eine YAG-EBC im Vergleich zu YAG-Bulkmaterial im selben Teststand beobachtet. Die YAG-Schutzschicht zeigte eine höhere Korrosionsrate im Vergleich zum dichten Material. Der erhöhte Gewichtsverlust wurde durch die erhöhte Porosität der Beschichtung im Vergleich zu dichtem YAG erklärt. Es liegt daher nahe, dass dies der Grund für die erhöhte Korrosionsrate der Y₂O₃-Beschichtung in dieser Studie ist. Es wird davon ausgegangen, dass sowohl die unterschiedlichen Testbedingungen als auch die vergrößerte Oberfläche maßgeblich für die erhöhten Korrosionsraten verantwortlich sind.

Tabelle 15: Zusammenfassung der Ergebnisse.

Testdauer (min)	Normierter Massenverlust (mg/g)	Massenverlust pro Fläche (mg/cm ²)	Korrosionsrate (mg/g·h)
Faserverbundwerkstoff			
10	0,50 ± 0,04	0,42 ± 0,03	} 2,3 ± 0,2
20	0,94 ± 0,04	0,79 ± 0,03	
40	1,7 ± 0,7	1,41 ± 0,08	
Y ₂ O ₃ Schutzschicht			
20	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	} 0,7 ± 0,2
40	0,817 ± 0,002	1,2 ± 0,2	

Die gemessenen Massenverluste als Funktion der Zeit sind in Abbildung 90 (rechts) dargestellt. Es kann die von FRITSCH et al. prognostizierte lineare Kinetik beobachtet werden.^[107] Der Massenverlust des porösen Faserverbundwerkstoffs ist gegenüber dem Beschichteten um den Faktor vier erhöht. Es scheint jedoch, dass der Massenverlust von Y₂O₃-beschichteten CMCs mit der Zeit deutlich langsamer ansteigt als bei unbeschichteten CMCs, was auf eine hemmende Wirkung hindeutet. Wie in den vorangegangenen Tests zeigen die Ergebnisse nur eine geringe Streuung, was die gute Reproduzierbarkeit der Tests zeigt.

Der Verlauf der Graphen in Abbildung 90 (rechts) ist vergleichbar mit dem von FRITSCH et al.^[3] (Abbildung 90, links). Zu Beginn scheint auch der Massenverlust des EBC-Systems höher zu sein als der des unbeschichteten CMC, mit zunehmender Testdauer liegt der Massenverlust des CMC weit über dem des EBC-Systems. Abbildung 90 zeigt, dass der y-Achsenabschnitt des EBC-Systems nicht Null ist. Dieser Versatz kann durch das Verbleiben von losem Pulver aufgrund des Beschichtungsprozesses verursacht werden. Diese Rückstände werden durch den hohen Gasstrom zu Beginn der Prüfung entfernt. Der Vergleich der beiden Auftragungen in Abbildung 90 zeigt, dass mit dem hier vorgestellten

Teststand nach einer Testdauer von nur 40 Minuten ein Verlauf erreicht wird, der mit dem von FRITSCH et al.^[3] nach einer Testzeit von über 300 Stunden vergleichbar ist.

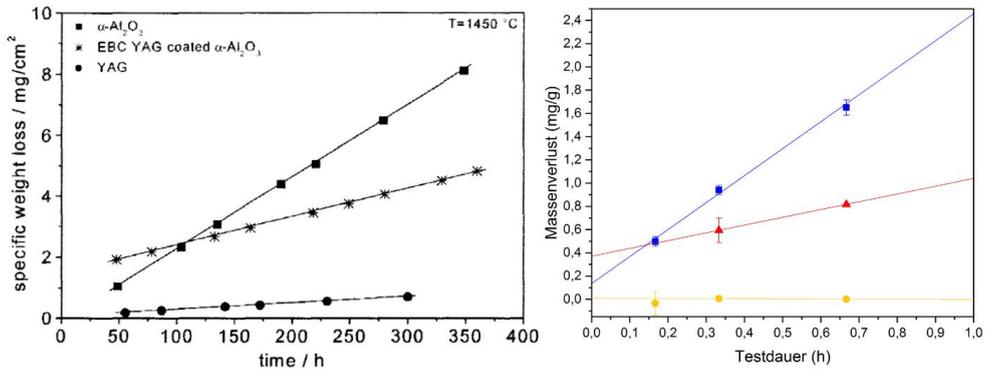


Abbildung 90: Links: Ergebnisse von Korrosionstests nach FRITSCH^[3]. Rechts: Ergebnisse der hier durchgeführten Korrosionstests an Proben des Faserverbundwerkstoffs (blaue Quadrate), Proben des Werkstoffs mit Y₂O₃-Schutzschicht (rote Dreiecke) und dichter Al₂O₃-Proben (gelbe Kreise).

Der HVOF-Korrosionstest hohe Durchflussraten von H₂ und O₂, um die hohen Gasgeschwindigkeiten zu erreichen, benötigt. Daher sollen im Folgenden die Kosten für 40 min Korrosionstest mittels HVOF mit denen anderer Teststände verglichen werden. Dazu wurde als Vergleich der von FRITSCH^[23] ausführlich beschriebene Teststand mit einer durchschnittlichen Testdauer von 300 h und einem Gasverbrauch von 2,6 m³·h⁻¹ (Stadtgas) ausgewählt. Bei einem Gaspreis für Industriekunden von 0,0282 € pro kWh^[108] entspricht dies in etwa 167 € pro Test. Mit den in Tabelle 10 beschriebenen Versuchsbedingungen betragen die Gaskosten für einen HVOF-Korrosionstest von 40 min Dauer in etwa 7 €. Damit sind die entstehenden Gaskosten des hier vorgestellten Tests deutlich geringer als die der bisher in der Literatur beschriebenen Tests. Bei einer Verkürzung der Testdauer von 300 h auf unter 1 h wird zusätzlich der zur Betreuung nötige Personalaufwand reduziert. Somit bringt der Test neben einer zeitlichen Ersparnis auch finanzielle Einsparungen mit sich.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Entwicklung von Schutzschichtkonzepten für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -basierte Faserverbundwerkstoffe, zum Schutz vor Wasserdampf- und CMAS-Korrosion, die im Hochtemperaturbereich einer Turbine auftritt. Eine gute Schutzschicht zeichnet sich im Wesentlichen durch drei Eigenschaften aus: gute Anbindung, Temperaturstabilität, Korrosionsbeständigkeit. Daher wurden diese Punkte besonders genau betrachtet. Dazu wurde die Arbeit in drei Teile unterteilt.

Um die Anbindung zwischen Schicht und Substrat zu optimieren, ist eine geeignete Vorbehandlung der Substratoberfläche vor dem Beschichten essentiell. Eine vergrößerte Kontaktfläche zwischen Schicht und Substrat führt zu einer erhöhten Anbindung. Weiterhin bietet eine raue Oberfläche Möglichkeiten zur Verklammerung, sodass die Haftung erhöht wird. Darüber hinaus führt eine unebene Grenzfläche zur Ablenkung bereits gebildeter Risse, was ebenfalls Energie benötigt und die Haftung weiterhin erhöht. Aufgrund der Sprödigkeit der keramischen Matrix scheitern konventionelle Oberflächenbehandlungen, wie Schleifen und Sandstrahlen, bei dem in dieser Arbeit verwendeten Substrat. Zur Strukturierung der inhomogenen Oberfläche des Faserverbundwerkstoffs erschien Laserablation als geeignetes Verfahren, daher beschäftigt sich der erste Teil der Arbeit mit der Laser-Material-Wechselwirkung.

Zunächst wurde mithilfe der Methode nach LIU^[69] die Ablationsschwelle des in dieser Arbeit verwendeten Faserverbundwerkstoffs abgeschätzt. Anschließend wurde der Faserverbundwerkstoff mit dem Laser strukturiert, dabei wurden systematisch Laserparameter (Punktabstand, Pulszahl, Pulssequenz und Pulsdauer) variiert. Die Auswirkungen der verschiedenen Laserparameter auf die Substratoberfläche wurden untersucht, besonderer Schwerpunkt lag dabei auf der Oberflächenrauigkeit und -struktur. Abhängig von den verwendeten Parametern wurden vier verschiedene Oberflächenstrukturen erzielt. Weit voneinander entfernte Laserpulse lieferten ein sehr regelmäßiges Punktmuster, bei dem die Oberfläche hauptsächlich von dem unbehandelten Faserverbundwerkstoff dominiert wird. Zeitlich und örtlich eng beieinander liegende Pulse führen zur Ausbildung eines Blumenkohlmusters. Es entsteht aus Überlappung der thermischen Einflusszonen der benachbarten Pulse und ist geprägt von wiedererstartem Material des aufgeschmolzenen Substrats. Das entstehende Muster ist sehr unregelmäßig und bietet viele Hinterschneidungen, die Verklammerungen der gespritzten Schichten begünstigen können. Wird das Substrat mit zeitlich dicht beieinanderliegenden Pulsen mittleren Abstands behandelt, so wird ein Muster mit Eigenschaften des Punkt- und des Blumenkohlmusters ausgebildet. Diese gemischten Strukturen zeigten die höchsten Oberflächenrauigkeiten, da sie sowohl die tiefen Töpfe

des Punktmusters aufweisen als auch die feine, unregelmäßige Mikrostruktur der Blumenkohlstruktur.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Entwicklung von Schutzschichten für den Faserverbundwerkstoff. Dazu wurden vier verschiedene Schutzschichtsysteme für den Faserverbundwerkstoff ausgesucht und mittels thermischem Spritzen (APS und VLPPS) appliziert. Aufgrund ihrer geringen WAK-Differenz zum verwendeten CMC und ihrer guten Korrosionseigenschaften wurden Y_2O_3 und $YAlO_3$ als Schutzschichtmaterial ausgewählt. Weiterhin wurden YSZ und $Gd_2Zr_2O_7$, trotz ihrer deutlich höheren WAKs, ausgewählt, da sie im Bereich der metallischen Hochtemperaturwerkstoffe den bewährten Stand der Technik darstellen und hinsichtlich ihrer Hochtemperatur- und Korrosionseigenschaften bereits intensiv untersucht wurden. Es wurden jeweils sowohl unbehandelte, als auch laserstrukturierte Substrate beschichtet und hinsichtlich der Schichtanbindung verglichen. Alle Schichtsysteme wurden mittels APS auf das Substrat aufgebracht. Da die so hergestellten $YAlO_3$ -Schichten sehr porös waren, viele unaufgeschmolzene Partikel und eine schwache Haftung aufwiesen, wurden hier zusätzlich Schichten mittels VLPPS hergestellt, da hierbei höhere Temperaturen erzielt werden. Die thermischen Eigenschaften und die Haftung der Schichten wurden mittels Haftzugversuchen und thermischem Zyklieren im Ofen, sowie im Brennteststand untersucht. Zusätzlich wurde die Stabilität der Y_2O_3 - und $YAlO_3$ -Schichten gegen CMAS-Korrosion untersucht.

Es wurden zwei verschiedene Anbindungsmechanismen gefunden. Die Y_2O_3 - und (VLPPS)- $YAlO_3$ -Schichten bildeten Reaktionsschichten an der Grenzfläche zum Substrat aus. Es wurden die aus dem Phasendiagramm (Abbildung 91, Anhang) bekannten Phasen beobachtet, welche ebenfalls ähnliche WAKs besitzen. Durch diese chemische Anbindung war die Haftung dieser Schichten sehr gut. Aufgrund dessen konnte im Rahmen dieser Arbeit kein Unterschied zwischen der Anbindung von Y_2O_3 - und $YAlO_3$ -Schichten auf unbehandelten und laserstrukturierten Substraten ermittelt werden. Auch in den CMAS-Korrosionstests zeigten diese Schichten eine sehr gute Stabilität. Beide Schichtsysteme reagierten mit den CMAS-Bestandteilen, diese Reaktionen verlangsamten die voranschreitende Infiltration und somit das Versagen der Schicht. Die CMAS-Tests mit den Y_2O_3 -Schichten zeigten einen Mechanismus bestehend aus Infiltration, Reaktion, Versteifung und schließlich das Abblättern der infiltrierte Bereiche. Die Eindringtiefe der CMAS-Schmelze war dabei sehr gering, wodurch der lagenweise Abtrag nur langsam voranschritt, sodass nach 200 Zyklen noch kein Versagen der Schicht festgestellt werden konnte.

Die $YAlO_3$ -Schichten bildeten ebenfalls Mischphasen mit den CMAS-Bestandteilen, jedoch war die Eindringtiefe hier deutlich tiefer und es wurde auch nach über 270 Zyklen kein Abplatzen der infiltrierten Bereiche beobachtet.

Die Anbindung der YSZ- und $Gd_2Zr_2O_7$ -Schichten erfolgte über mechanische Anbindung. Auch nach thermischer Behandlung wurden keine Reaktionen der Schichtmaterialien mit dem Faserverbundwerkstoff beobachtet. In beiden Fällen war die Benetzung des Substrats relativ schlecht, was zu einer schlechten Haftung der Schicht auf den unbehandelten Substraten führte. Mittels Haftzugversuchen und thermischer Zyklierungen konnte nachgewiesen werden, dass die vorherige Strukturierung der Substrate die Anbindung erheblich verbessern kann. Im Falle der YSZ-Schichten zeigten die Tests übereinstimmend, dass die gemischte Oberflächenstruktur die beste Haftung bietet. Die Gradiententests offenbarten eine Lebensdauer der YSZ-Schichten auf dem unbehandelten Faserverbundwerkstoff von nur 648 Zyklen, die Delamination erfolgte genau an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat. Die Lebensdauer konnte durch die Punktstrukturierung des Substrats auf 1730 Zyklen erhöht werden, wobei nach 1010 Zyklen bereits eine Rissbildung beobachtet werden konnte. Im Falle der Schichten auf Substraten mit gemischter Struktur konnten selbst nach 1730 Zyklen keine Anzeichen für Rissbildung oder Delamination entdeckt werden. Die $Gd_2Zr_2O_7$ -Schichten auf den unstrukturierten Substraten hatten eine Lebensdauer von nur 520 Zyklen, auch hier erfolgte die Rissbildung exakt an der Grenzfläche. Durch Laserstrukturierung der Substrate konnte die Lebensdauer erheblich verbessert werden, sodass nach 1730 Zyklen noch kein Versagen festgestellt werden konnte. Anders als bei den YSZ-Proben konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden, welche Oberflächenstrukturierung die beste Anbindung für $Gd_2Zr_2O_7$ -Schichten ermöglicht. Es wird jedoch vermutet, dass hier ebenfalls die gemischte Struktur die beste Anbindung bietet, da diese sowohl die größte Kontaktfläche als auch die meisten Möglichkeiten zur Ausbildung von Verklammerungen bietet.

Der dritte Teil der Arbeit befasst sich mit der Validierung eines neuen Korrosionstestverfahrens. Dabei wurde eine HVOF-Anlage benutzt, um mit Wasserstoff und Sauerstoff als Brenngas, eine Wasserdampfatmosphäre mit extrem hohen Gasgeschwindigkeiten zu erzeugen. Aufgrund der Überschallgeschwindigkeit der Gase ist der zu erwartende Massentransport dieses Teststands, verglichen mit anderen bekannten Testständen, deutlich höher. Aufgrund dessen kann die Testdauer drastisch verkürzt werden. Eine Abschätzung der anfallenden Materialkosten dieses Tests verglichen mit etablierten Tests, zeigte zusätzlich auch eine finanzielle Ersparnis. Zur Validierung dieses Testverfahrens wurden unbeschichtete und mit Y_2O_3 -beschichtete

Proben des Faserverbundwerkstoffs, sowie Proben von dichtem Al_2O_3 zwischen 10 und 40 Minuten bei Temperaturen über $1200\text{ }^\circ\text{C}$ korrodiert. Die Ergebnisse zeigten eine gute Reproduzierbarkeit. Die gemessenen Massenverluste lieferten den erwarteten, linearen Anstieg mit zunehmender Testdauer. Die Korrosionsrate des dichten Al_2O_3 war sehr gering und innerhalb der 40 min Testdauer kaum messbar.

Aufgrund der hohen Porosität der Matrix und der damit vergrößerten Oberfläche war die Korrosionsrate des Faserverbundwerkstoffs deutlich höher ($2,32 \pm 0,2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Weiterhin wurden Anhaltspunkte dafür gefunden, dass das Al_2O_3 der Matrix bevorzugt angegriffen wird und das korrosionsstabilere YSZ an der Oberfläche zurückbleibt. Durch die Verwendung von Y_2O_3 als Korrosionsschutzschicht konnte die Korrosionsrate deutlich verringert werden ($0,67 \pm 0,22\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Der Verlauf der Massenverluste über eine Testdauer von insgesamt 40 min war vergleichbar mit dem von FRITSCH et al.^[3] nach einer Testzeit von über 300 Stunden. Somit bietet dieser Test eine schnelle und kostengünstige Alternative zu den bereits bekannten, zeitintensiven Testverfahren.

Mit Blick auf die Zukunft lässt sich feststellen, dass eine Strukturierung der Substrate mittels Laserablation die Möglichkeit bietet die Oberflächenstruktur des Werkstoffs lokal an die Bedürfnisse der jeweiligen Anwendung anzupassen. Zukünftig wäre eine Weiterentwicklung des Verfahrens interessant, so dass unterschiedliche Parameter für die faser- und matrixhaltigen Teile des Substrats verwendet werden können. Ziel weiterer Studien könnte zudem die weitere Anpassung der Oberflächenstruktur an die jeweiligen Schichtsysteme sein, sowie die Erforschung neuer Strukturen. Weiterhin lässt sich das Verfahren leicht auf andere Werkstoffe, wie Legierungen, SiC/SiC -CMCs oder MAX-Phasen-Komposite, übertragen. Besonders interessant wäre die Durchführung unter Schutzgas zur Vermeidung der Oxidation empfindlicher Werkstoffe.

Weitere Untersuchungen an den hier vorgestellten EBC-Systemen wären interessant, zum einen um die Frage zu beantworten, ob die Laserstrukturierung auch bei den Schichtsystemen mit chemischer Anbindung eine Verbesserung bewirkt, zum anderen, um die optimale Strukturierung für $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schichten zu finden. Die Optimierung der Schichteigenschaften hinsichtlich Porosität und Haftung insbesondere der YSZ- und YAP-Schichten wäre erstrebenswert. Weiterhin wären andere Schichtsysteme interessante Kandidaten für EBCs für den hier verwendeten Faserverbundwerkstoff, wie zum Beispiel YbAlO_3 , YAG, YAM und Nd_2SiO_5 .

Darüber hinaus sollten die HVOF-Tests weiterverfolgt und die übrigen, im Rahmen dieser Arbeit behandelten Schichtsysteme auf ihre Wasserdampfkorrosionsstabilität untersucht werden.

7. Literaturverzeichnis

- [1] B. T. Richards, H. N. G. Wadley, "Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings", *Journal of the European Ceramic Society* **2014**, *34*, 3069-3083.
- [2] D. Filsinger, A. Schulz, S. Wittig, C. Taut, H. Klemm, G. Wötting, "Model Combustor to Assess the Oxidation Behavior of Ceramic Materials Under Real Engine Conditions", *ASME 1999 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition* **1999**, *4*, V004T002A013.
- [3] M. Fritsch, H. Klemm, "The water-vapour hot gas corrosion behavior of Al₂O₃-Y₂O₃ materials, γ-SiO₂ and γ-Al₂O₃-coated alumina in a combustion environment", *Ceramic Engineering and Science Proceedings* **2006**, *27*, 149-159.
- [4] W. Pritzkow, A. Nöth, A. Rüdinger, "Oxide ceramic matrix composites - manufacturing, machining, properties and industrial applications", *Ceramic Applications* **2015**, *3*, 48-54.
- [5] W. Krenkel, *Keramische Verbundwerkstoffe*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [6] W. Braue, P. Mechnich, *Schutzschichtkonzepte für oxidische Faserverbundwerkstoffe*, DLR Kolloquium, **2004**.
- [7] F. Raether, "Ceramic Matrix Composites – an Alternative for Challenging Construction Tasks", *Ceramic Applications* **2013**, *1*, 45-49.
- [8] A. Rüdinger, W. Pritzkow, "Die Entwicklung oxidkeramischer Faserverbundwerkstoffe am Fraunhofer ISC / Zentrum HTL in Zusammenarbeit mit W.E.C. Pritzkow Spezialkeramik", *Keramische Zeitschrift* **2013**, *03*, 166-169.
- [9] M. Fritsch, H. Klemm, M. Herrmann, B. Schenk, "Corrosion of selected ceramic materials in hot gas environment", *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, *26*, 3557-3565.
- [10] in *Strömungsmaschinen: Hydraulische und thermische Kraft- und Arbeitsmaschinen*, Teubner, Wiesbaden, **2006**, pp. 161-192.
- [11] H. Pitsch, *Vorlesungsskript Thermodynamik I - Kapitel 5*, RWTH Aachen, Institut für Technische Verbrennung, **Sommersemester 2014**.
- [12] K. G. Nickel, "Corrosion of non-oxide ceramics", *Ceramics International* **1997**, *23*, 127-133.
- [13] N. L. Ahlborg, D. Zhu, "Calcium–magnesium aluminosilicate (CMAS) reactions and degradation mechanisms of advanced environmental barrier coatings", *Surface and Coatings Technology* **2013**, *237*, 79-87.
- [14] C. G. Levi, J. W. Hutchinson, M.-H. Vidal-Sétif, C. A. Johnson, "Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits", *MRS Bulletin* **2012**, *37*, 932-941.
- [15] S. Krämer, J. Yang, C. G. Levi, "Infiltration-Inhibiting Reaction of Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings with CMAS Melts", *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, *91*, 576-583.

- [16] A. K. Rai, R. S. Bhattacharya, D. E. Wolfe, T. J. Eden, "CMAS-Resistant Thermal Barrier Coatings (TBC)", *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2009**, 7, 662-674.
- [17] D. E. Mack, T. Wobst, M. O. D. Jarligo, D. Sebold, R. Vaßen, "Lifetime and failure modes of plasma sprayed thermal barrier coatings in thermal gradient rig tests with simultaneous CMAS injection", *Surface and Coatings Technology* **2017**, 324, 36-47.
- [18] N. Maier, K. G. Nickel, G. Rixecker, "High temperature water vapour corrosion of rare earth disilicates (Y,Yb,Lu)₂Si₂O₇ in the presence of Al(OH)₃ impurities", *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, 27, 2705-2713.
- [19] E. J. Opila, N. S. Jacobson, "Volatile Hydroxide Species of Common Protective Oxides and Their Role in High Temperature Corrosion", *Electrochemica Science Proceedings* **1996**, 96, 269-281.
- [20] E. J. Opila, D. L. Myers, "Alumina Volatility in Water Vapor at Elevated Temperatures", *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, 87, 1701-1705.
- [21] H. Schlichting, K. Gersten, *Grenzschicht-Theorie*, Vol. 10, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Heidelberg, **2006**.
- [22] E. J. Opila, "Thermodynamics and kinetics of gaseous metal hydroxide formation from oxides relevant to power and propulsion applications", *Calphad - Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* **2016**, 55, 32-40.
- [23] M. Fritsch, *Heißgaskorrosion keramischer Werkstoffe in H₂O-haltigen Rauchgasatmosphären*, Fraunhofer IRB Verlag, TU Dresden, **2007**.
- [24] Walter E. C. Pritzkow Spezialkeramik, "Oxidkeramischer Faserverbundwerkstoff "Keramikblech", Neuentwicklungen für den Einsatz bis 1300 °C".
- [25] P. Mechnich, W. Braue, "Air plasma-sprayed Y₂O₃ coatings for Al₂O₃/Al₂O₃ ceramic matrix composites", *Journal of the European Ceramic Society* **2013**, 33, 2645-2653.
- [26] M. v. Roode, A. Bhattacharya, M. K. Ferber, "Durability Prediction of Alumina- and YAG-Based CMC Combustor Liners", *ASME Turbo Expo 2009: Power for Land, Sea, and Air* **2009**, 273-287.
- [27] M. v. Roode, A. K. Bhattacharya, "Durability of Oxide-Oxide Ceramic Matrix Composites in Gas Turbine Combustors", *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* **2013**, 135.
- [28] M. Gerendás, Y. Cadoret, C. Wilhelmi, T. Machry, R. Knoche, T. Behrendt, T. Aumeier, S. Denis, J. Göring, D. Koch, K. Tushtev, "Improvement of Oxide/Oxide CMC and Development of Combustor and Turbine Components in the HiPOC Program", *ASME Turbo Expo* **2011**, 1, 477-490.
- [29] M. Gerendás, C. Wilhelmi, T. Machry, R. Knoche, E. Werth, T. Behrendt, D. Koch, S. Hofmann, J. Göring, K. Tushtev, E. Volkmann, "Development and Validation of Oxide/Oxide CMC Combustors Within the HiPOC Program", *ASME Turbo Expo 2013: Turbine Technical Conference and Exposition* **2013**, Vol 4: Ceramics; Concentrating Solar Power Plants; Controls, Diagnostics and Instrumentation; Education; Electric Power; Fans and Blowers, V004T002A003-001-V004T002A003-018.
- [30] M. Parlier, M.-H. Ritti, A. Jankowiak, "Potential and Perspectives for Oxide/Oxide Composites", *Journal Aerospace Lab* **2011**, 1-12.

- [31] W. Braue, P. Mechnich, "Tailoring protective coatings for all-oxide ceramic matrix composites in high temperature-/high heat flux environments and corrosive media", *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **2007**, *38*, 690-697.
- [32] P. Mechnich, W. Braue, in *Design, Development, and Applications of Engineering Ceramics and Composites*, John Wiley & Sons, Inc., **2010**, pp. 285-293.
- [33] Peter Mechnich, Wolfgang Braue, H. Schneider, "Multifunctional Reaction-Bonded Alumina Coatings for Porous Continuous Fiber-Reinforced Oxide Composites", *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2004**, *1*, 343-350.
- [34] I. Yuri, T. Hisamatsu, "Recession Rate Prediction for Ceramic Materials in Combustion Gas Flow", *ASME Turbo Expo* **2003**, *GT2003-38886*, 633-642.
- [35] K. Smolka, *Thermisches Spritzen*, Deutscher Verlag für Schweißtechnik (DVS) GmbH, Düsseldorf, **1985**.
- [36] F. S. Technologies, *Thermal Spray Technology*, Information Brochure, **2016**.
- [37] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*, Springer, New York, **2014**.
- [38] M. Fukumoto, E. Nishioka, T. Matsubara, "Flattening and solidification behavior of a metal droplet on a flat substrate surface held at various temperatures", *Surface and Coatings Technology* **1999**, *120-121*, 131-137.
- [39] C. M. Weyant, K. T. Faber, "Processing-microstructure relationships for plasma-sprayed yttrium aluminum garnet", *Surface and Coatings Technology* **2008**, *202*, 6081-6089.
- [40] V. V. Sobolev, J. M. Guilemany, "Analysis of coating gas porosity development during thermal spraying", *Surface and Coatings Technology* **1994**, *70*, 57-68.
- [41] V. Pershin, M. Lufitha, S. Chandra, J. Mostaghimi, "Effect of substrate temperature on adhesion strength of plasma-sprayed nickel coatings", *Journal of Thermal Spray Technology* **2003**, *12*, 370-376.
- [42] A. Vardelle, C. Moreau, J. Akedo, H. Ashrafizadeh, C. C. Berndt, J. O. Berghaus, M. Boulos, J. Brogan, A. C. Bourtsalas, A. Dolatabadi, M. Dorfman, T. J. Eden, P. Fauchais, G. Fisher, F. Gaertner, M. Gindrat, R. Henne, M. Hyland, E. Irissou, E. H. Jordan, K. A. Khor, A. Killinger, Y.-C. Lau, C.-J. Li, L. Li, J. Longtin, N. Markocsan, P. J. Masset, J. Matejcek, G. Mauer, A. McDonald, J. Mostaghimi, S. Sampath, G. Schiller, K. Shinoda, M. F. Smith, A. A. Syed, N. J. Themelis, F.-L. Toma, J. P. Trelles, R. Vassen, P. Vuoristo, "The 2016 Thermal Spray Roadmap", *Journal of Thermal Spray Technology* **2016**, *25*, 1376-1440.
- [43] P. Mandracci, F. Mussano, P. Rivolo, S. Carossa, "Surface Treatments and Functional Coatings for Biocompatibility Improvement and Bacterial Adhesion Reduction in Dental Implantology", *Coatings* **2016**, *6*, 7.
- [44] Ines Hofinger, Karen Raab, Jörg Möller, M. Bobeth, "Effect of Substrate Surface Roughness on the Adherence of NiCrAlY Thermal Spray Coatings", *Journal of Thermal Spray Technology* **2002**, *11*, 387-392.
- [45] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, I. M. Elewa, H. H. Soliman, "Roughness parameters", *Journal of Materials Processing Technology* **2002**, *123*, 133-145.

- [46] S. Costil, S. Lukat, C. Verdy, C. Coddet, "Influence of the Surface State on the Adherence of the Coating: Case of an Alumina Coating Plasma Sprayed on SiC Composites", *Journal of Thermal Spray Technology* **2010**, *20*, 68-75.
- [47] P. Fauchais, G. Montavon, G. Bertrand, "From Powders to Thermally Sprayed Coatings", *Journal of Thermal Spray Technology* **2009**, *19*, 56-80.
- [48] D. Chicot, P. Araujo, N. Horny, A. Tricoteaux, J. Lesage, "Application of the interfacial indentation test for adhesion toughness determination", *Surface and Coatings Technology* **2005**, *200*, 174-177.
- [49] S. Barradas, M. Jeandin, C. Bolis, L. Berthe, M. Arrigoni, M. Boustie, G. Barbezat, "Study of adhesion of PROTAL©copper coating of Al 2017 using the laser shock adhesion test (LASAT)", *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 2707 - 2716.
- [50] I. Hofinger, J. Möller, M. Bobeth, K. Raab, "Effect of substrate surface roughness on the adherence of NiCrAlY thermal spray coatings", *Journal of Thermal Spray Technology* **2002**, *11*, 387.
- [51] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, 4 ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2011**.
- [52] A. N. Samant, N. B. Dahotre, "Laser machining of structural ceramics – A review", *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29*, 969-993.
- [53] C. Gehrke, *Überwachung der Struktureigenschaften beim Oberflächenstrukturieren mit ultrakurzen Laserpulsen*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2013**.
- [54] P. Rudolph, *Physikalische Chemie der Laser-Material-Wechselwirkung mit Ba-Al-Borosilikatglas, AlN, SiC, SiC-TiC-TiB₂*, Freie Universität Berlin, Berlin, **2001**.
- [55] E. Matthias, M. Reichling, J. Siegel, O. W. Käding, S. Petzoldt, H. Skurk, P. Bizenberger, E. Neske, "The influence of thermal diffusion on laser ablation of metal films", *Applied Physics A* **1994**, *58*, 129–136.
- [56] S. Thomas, P. M. A. Sherwood, "Valence band spectra of aluminum oxides, hydroxides, and oxyhydroxides interpreted by X.alpha. calculations", *Analytical Chemistry* **1992**, *64*, 2488–2495.
- [57] Y. Jee, M.F. Becker, R. M. Walser, "Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces", *Journal of the Optical Society of America B* **1988**, *5*, 648-659.
- [58] F. Preusch, B. Adelman, R. Hellmann, "Micromachining of AlN and Al₂O₃ Using Fiber Laser", *Micromachines* **2014**, *5*, 1051-1060.
- [59] D. Hellrung, L-Y. Yeh, F. Depiereux, A. Gillner, R. Poprawe, "High-accuracy micromachining of ceramics by frequency-tripled Nd:YAG-lasers", *Proceedings of the SPIE Conference on Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing IV* **1999**, *3618*, 348-356.
- [60] J. G. J. Peelen, R. Metselaar, "Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina", *Journal of Applied Physics* **1974**, *45*, 216-220.
- [61] R. Kromer, S. Costil, C. Verdy, S. Gojon, H. Liao, "Laser surface texturing to enhance adhesion bond strength of spray coatings – Cold spraying, wire-arc spraying, and atmospheric plasma spraying", *Surface and Coatings Technology* **2018**, *352*, 642-653.
- [62] J. Ihlemann, A. Scholl, H. Schmidt, B. Wolff-Rottke, "Nanosecond and femtosecond excimer-laser ablation of oxide ceramics", *Applied Physics A* **1995**, *60*, 411-417.
- [63] P. P. Nitin, P. G. Klemens, "Low thermal conductivity in garnets", *Journal of the American Ceramic Society* **1977**, *80*, 1018-1020.

- [64] M. Herrmann, H. Klemm, "Corrosion of Ceramic Materials", *Comprehensive Hard Materials* **2014**, 2, 413-446.
- [65] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, "Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings", *Journal of the American Ceramic Society* **2000**, 83, 2023-2028.
- [66] R. Vassen, F. Tietz, G. Kerkhoff, D. Stoever, "New materials for advanced thermal barrier coatings", *Proceedings of the 6th Lie'ge Conference on Materials for Advanced Power Engineering (Universite de Liège, Belgium, November 1998)* **1998**, 1627-1635.
- [67] S. M. Lakiza, Y. S. Tishchenko, L. M. Lopato, "The Al₂O₃-Zr(Hf)O₂-La₂O₃ Phase Diagrams as a Scientific Basis for Developing New Thermal Barrier Coatings", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **2014**, 53, 323-329.
- [68] D. Zhu, D. S. Fox, N. P. Bansal, R. A. Miller, "Advanced Oxide Material Systems for 1650 °C Thermal/Environmental Barrier Coating Applications", *NASA Report* **2004**.
- [69] J. M. Liu, "Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes", *Optics Letters* **1982**, 7, 196-198.
- [70] F. Traeger, R. Vaßen, K.-H. Rauwald, D. Stöver, "Thermal cycling setup for testing thermal barrier coatings", *Advanced Engineering Materials* **2003**, 5, 429-433.
- [71] T. Steinke, D. Sebold, D. E. Mack, R. Vaßen, D. Stöver, "A novel test approach for plasma-sprayed coatings tested simultaneously under CMAS and thermal gradient cycling conditions", *Surface and Coatings Technology* **2010**, 205, 2287-2295.
- [72] S. Gordon, B. J. McBride, *Computerprogram for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications - I. Analysis*, NASA, **1994**.
- [73] B. J. McBride, S. Gordon, *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications - II. Users Manual and Program Description*, NASA, **1996**.
- [74] J. Bonse, *Materialbearbeitung von Halbleitern und Nitridkeramiken mit ultrakurzen Laserpulsen*, TU Berlin, **2001**.
- [75] V. Belaud, S. Valette, G. Stremstoerfer, B. Beaugiraud, E. Audouard, S. Benayoun, "Femtosecond laser ablation of polypropylene: A statistical approach of morphological data", *Scanning* **2014**, 36, 209-217.
- [76] P. R. Herman, A. Oettl, K. P. Chen, R. S. Marjoribanks, J. Neev, in *Commercial and Biomedical Applications of Ultrafast Lasers*, **1999**, pp. 148-155.
- [77] M. Mutter, G. Mauer, R. Mücke, O. Guillon, R. Vaßen, "Correlation of splat morphologies with porosity and residual stress in plasma-sprayed YSZ coatings", *Surface and Coatings Technology* **2017**, 318, 157-169.
- [78] O. Fabrichnaya, H. J. Seifert, "Up-Date of a Thermodynamic Database of the ZrO₂-Gd₂O₃-Y₂O₃-Al₂O₃ System for TBC Applications", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **2010**, 32, 2-16.
- [79] W. Nowak, D. Naumenko, G. Mor, F. Mor, D. E. Mack, R. Vassen, L. Singheiser, W. J. Quadackers, "Effect of processing parameters on MCrAlY bondcoat roughness and lifetime of APS-TBC systems", *Surface and Coatings Technology* **2014**, 260, 82-89.
- [80] W. X. Zhang, X. L. Fan, T. J. Wang, "The surface cracking behavior in air plasma sprayed thermal barrier coating system incorporating interface roughness effect", *Applied Surface Science* **2011**, 258, 811-817.

- [81] R. M. Leckie, S. Krämer, M. Rühle, C. G. Levi, "Thermochemical compatibility between alumina and ZrO₂-GdO₃/2 thermal barrier coatings", *Acta Materialia* **2005**, 53, 3281-3292.
- [82] U. Schulz, B. Saruhan, K. Fritscher, C. Leyens, "Review on Advanced EB-PVD Ceramic Topcoats for TBC Applications", *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2004**, 1, 302-315.
- [83] M. Medraj, R. Hammond, M. A. Parvez, R. A. L. Drew, W. T. Thompson, "High temperature neutron diffraction study of the Al₂O₃-Y₂O₃ system", *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, 26, 3515-3524.
- [84] K. M. Doleker, A. C. Karaoglanli, "Comparison of oxidation behavior of YSZ and Gd₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings (TBCs)", *Surface and Coatings Technology* **2017**, 318, 198-207.
- [85] E. J. Opila, "Oxidation Kinetics of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide in Wet Oxygen", *Journal of the American Ceramic Society* **1994**, 77, 730-736.
- [86] K. L. More, P. F. Tortorelli, M. K. Ferber, J. R. Keiser, "Observations of Accelerated Silicon Carbide Recession by Oxidation at High Water-Vapor Pressures", *Journal of the American Ceramic Society* **2000**, 83, 211-213.
- [87] B. Sudhir, R. Raj, "Effect of Steam Velocity on the Hydrothermal Oxidation/Volatilization of Silicon Nitride", *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, 89, 1380-1387.
- [88] E. J. Opila, "Paralinear Oxidation of CVD Sic in Water Vapor", *Journal of the American Ceramic Society* **1997**, 80, 197-205.
- [89] D. S. Fox, E. J. Opila, Q. N. Nguyen, D. L. Humphrey, S. M. Lewton, "Paralinear Oxidation of Silicon Nitride in a Water-Vapor/Oxygen Environment", *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, 86, 1256-1261.
- [90] Y. Etori, T. Hisamatsu, I. Yuri, Y. Yasutomi, T. Machida, K. Wada, "Oxidation Behavior of Ceramics for Gas Turbines in Combustion Gas Flow at 1500°C", *ASME 1997 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition* **1997**, V004T013A015.
- [91] Y. Endo, T. Tsuchiya, Y. Furuse, "Corrosion Behavior of Ceramics for Gas Turbine Application Silicon-based structural ceramics", *CERAMIC TRANSACTIONS*, 42, 319-326.
- [92] H. Klemm, "Corrosion of silicon nitride materials in gas turbine environment", *Journal of the European Ceramic Society* **2002**, 22, 2735-2740.
- [93] R. C. Robinson, J. L. Smialek, "SiC Recession Caused by SiO₂ Scale Volatility under Combustion Conditions: I, Experimental Results and Empirical Model", *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, 82, 1817-1825.
- [94] E. J. Opila, "Oxidation and Volatilization of Silica Formers in Water Vapor", *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, 86, 1238-1248.
- [95] E. J. Opila, D. L. Myers, "Alumina Volatility in Water Vapor at Elevated Temperatures: Application to Combustion Environments", *Electrochemical Society Proceedings* **2003**.
- [96] M. K. Ferber, H. T. Lin, V. Parthasarathy, W. Brentnall, "Degradation of Silicon Nitrides in High Pressure, Moisture Rich Environments", *ASME 1999 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition* **1999**.

- [97] H. E. Eaton, G. D. Linsey, K. L. More, J. B. Kimmel, J. R. Price, N. Miriyala, "EBC Protection of SiC/SiC Composites in the Gas Turbine Combustion Environment", *ASME Turbo Expo 2000: Power for Land, Sea, and Air* **2000**, 4, V004T002A018.
- [98] T. Fukudome, S. Tsuruzono, W. Karasawa, Y. Ichikawa, "Development and Evaluation of Ceramic Components for Gas Turbine", *ASME Turbo Expo 2002: Power for Land, Sea, and Air* **2002**, 4, 135-140.
- [99] T. Fukudome, S. Tsuruzono, T. Tatsumi, Y. Ichikawa, T. Hisamatsu, I. Yuri, "Development and Evaluation of Ceramic Components for a Gas Turbine", *Key Engineering Materials* **2006**, 317-318, 481-486.
- [100] K. L. More, P. F. Tortorelli, L. R. Walker, "High-Temperature Stability of SiC-Based Composites in High-Water-Vapor-Pressure Environments", *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, 86, 1272-1281.
- [101] A. F. Ismail, K. C. Khulbe, T. Matsuura, in *Gas Separation Membranes*, Springer International Publishing Switzerland, **2015**, pp. 11-35.
- [102] R. N. Favors, Y. Jiang, Y. L. Loethen, D. Ben-Amotz, "External Raman standard for absolute intensity and concentration measurements", *Review of Scientific Instruments* **2005**, 76, 033108.
- [103] J.-a. Xu, E. Huang, J.-f. Lin, L. Y. Xu, "Raman study at high pressure and thermodynamic property of corundum: Application of Kieffer's model", *American Mineralogist* **1995**, 80, 1157-1165.
- [104] T. Merle, R. Guinebretiere, A. Mirgorodsky, P. Quintard, "Polarized Raman spectra of tetragonal pure ZrO₂ measured on epitaxial films", *Physical Review B* **2002**, 65.
- [105] R. A. Golden, E. J. Opila, "A method for assessing the volatility of oxides in high-temperature high-velocity water vapor", *Journal of the European Ceramic Society* **2016**, 36, 1135-1147.
- [106] M. Fritsch, H. Klemm, M. Herrmann, A. Michaelis, B. Schenk, "The water vapour hot gas corrosion of ceramic materials", *Ceramic Forum International (Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft)* **2010**, 87, 11-12.
- [107] M. Fritsch, H. Klemm, "The water-vapour hot gas corrosion behavior of Al₂O₃-Y₂O₃ materials, γ-SiO₂ and γ-Al₅O₁₂-coated alumina in a combustion environment", *Advanced Ceramic Coatings and Interfaces: Ceramic Engineering and Science Proceedings* **2006**, 27, 149-159.
- [108] Bundesnetzagentur, und Bundeskartellamt. Gaspreise* für Gewerbe- und Industriekunden in Deutschland in den Jahren 2008 bis 2018 (in Euro-Cent pro Kilowattstunde). <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/168528/umfrage/gaspreise-fuer-gewerbe--und-industriekunden-seit-2006/> (zugegriffen am 21.12.18 14:56).
- [109] Z. Sun, Y. Zhou, J. Wang, M. Li, "Thermal Properties and Thermal Shock Resistance of γ-Y₂Si₂O₇", *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, 91, 2623-2629.
- [110] G. V. Anan'eva, V. E. Karapetyan, A. M. Korovkin, T. I. Merkulyaeva, I. A. Peschanskaya, *Inorganic Materials* **1982**, 18, 367-370.
- [111] D. Singh, D. Zhu, Y. Zhou, M. Singh, *Design, Development, and Applications of Engineering Ceramics and Composites: Ceramic Transactions*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2010**.

- [112] H. Chen, Y. Gao, Y. Liu, H. Luo, "Hydrothermal synthesis of ytterbium silicate nanoparticles", *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 1942-1946.
- [113] I. A. Bondar, "Rare-earth silicates", *Ceramics International* **1982**, *8*, 83-89.
- [114] H. Xiang, Z. Feng, Y. Zhou, "Mechanical and thermal properties of Yb₂SiO₅: First-principles calculations and chemical bond theory investigations", *Journal of Materials Research* **2014**, *29*, 1609-1619.
- [115] Z. Sun, M. Li, Y. Zhou, "Thermal properties of single-phase Y₂SiO₅", *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29*, 551-557.
- [116] A. P. Kuleskii, A. M. Korovkin, A. V. Kruzhalov, L. V. Viktorov, B. V. Shul'gin, "Radioluminescence and scintillation properties of monocrystals of silicates of yttrium and rare earth elements", *Journal of Applied Spectroscopy*, *48*, 446-449.
- [117] *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, Vol. C1, Springer.
- [118] M. Takeuchi, T. Kato, K. Hanada, T. Koizumi, S. Aose, "Corrosion resistance of ceramic materials in pyrochemical reprocessing condition by using molten salt for spent nuclear oxide fuel", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2005**, *66*, 521-525.
- [119] Q. Xing, Z. Peng, C. Wang, Z. Fu, X. Fu, "Doping effect of Y³⁺ ions on the microstructural and electromagnetic properties of Mn-Zn ferrites", *Physica B: Condensed Matter* **2012**, *407*, 388-392.
- [120] E. I. Zoz, E. N. Fomichev, A. A. Kalashnik, G. G. Eliseeva, "The Structure and properties of Lanthanide Zirconates and Hafnates", *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **1982**, *27*, 54-56.
- [121] Q. Xu, W. Pan, J. Wang, C. Wan, L. Qi, H. Miao, K. Mori, T. Torigoe, "Rare-Earth Zirconate Ceramics with Fluorite Structure for Thermal Barrier Coatings", *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *89*, 340-342.
- [122] E. L. Karyakina, E. I. Zoz, A. M. Gavrish, N. V. Gulko, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **1978**, *23*, 1776 - 1778.
- [123] B. Liu, J. Y. Wang, F. Z. Li, Y. C. Zhou, "Theoretical elastic stiffness, structural stability and thermal conductivity of La₂T₂O₇ (T=Ge, Ti, Sn, Zr, Hf) pyrochlore", *Acta Materialia* **2010**, *58*, 4369-4377.
- [124] D. E. Wolfe, J. Singh, R. A. Miller, J. I. Eldridge, D.-M. Zhu, "Tailored microstructure of EB-PVD 8YSZ thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high thermal reflectivity for turbine applications", *Surface and Coatings Technology* **2005**, *190*, 132-149.
- [125] S. Lakiza, O. Fabrichnaya, C. Wang, M. Zinkevich, F. Aldinger, "Phase diagram of the ZrO₂-Gd₂O₃-Al₂O₃ system", *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, *26*, 233-246.

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema des Rissüberbrückungsmechanismus (nach ^[5]).....	2
Abbildung 2: Korrosionskinetik verschiedener Verbindungen bei 1450 °C ^[9] (links), Vergleich mechanischer Kennwerte verschiedener kommerzieller oxidischer CMC ^[8] (rechts).....	5
Abbildung 3: Schematische Darstellung des (idealen) Joule-Kreisprozesses im T-S Diagramm (links). 1→3 isentrope Kompression, 3→4 isobare Wärmezufuhr, 4→6 isentrope Expansion, 6→1 isobare Wärmeabfuhr. Veranschaulichung der Abweichungen des realen Prozesses vom idealen Prozess (gestrichelt) (rechts). ^[11]	6
Abbildung 4: Klassifizierungsschemata der Korrosion (in Anlehnung an ^[12]).....	7
Abbildung 5: Wasserdampfkorrosion an der Oberfläche eines Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ -Faserverbundwerkstoffs.....	9
Abbildung 6: Fließschema einer Korrosionsreaktion.....	10
Abbildung 7: Dampfdruck flüchtiger Hydroxide nach OPILA et al. ^[19]	11
Abbildung 8: Zeitliche Entwicklung von Turbinenschaufelmaterialien, Schutzschichten, Kühlkonzepten und Turbineneinlasstemperaturen (T _{4.1}). ^[1]	13
Abbildung 9: Ergebnisse des Thermozyklierens verschiedener Schichtsysteme (T _{Front} =1450 °C) ^[28]	15
Abbildung 10: Überblick über Korrosionsteststände und vorherrschende Kinetik (TGA: Thermogravimetrie, HTBR: Hochtemperatur Brennerstand, HTPR: Hochdruck Brennerstand). ^[23]	16
Abbildung 11: Schematische Darstellung des thermischen Spritzens.....	17
Abbildung 12: Übersicht über Einsatzbereiche verschiedener thermischer Beschichtungsprozesse. ^[36]	18
Abbildung 13: Übersicht über Beschichtungsprozesse, rot: in dieser Arbeit verwendete Prozesse (nach ^[36]).	19
Abbildung 14: Vor- und Nachteile des atmosphärischen Plasmaspritzens. ^[36]	20
Abbildung 15: Vergleich verschiedener Verfahren des Niederdruck-Plasmaspritzens. ^[42]	21
Abbildung 16: Anbindungsmechanismen: Anbindung durch Diffusion oder Ausbildung von Reaktionsschichten und mechanische Anbindung durch Verklammerung.	22
Abbildung 17: Definition von Ra. ^[45]	23
Abbildung 18: Links: Schematische Zeichnung eines konventionellen Haftzugtests. Rechts: Schematische Zeichnung eines PATs (rot: Spannungsrichtung, grau: Stempel, hellblau: Fassung, dunkelblau: Substrat, grün: Schicht).....	24
Abbildung 19: Schematische Darstellung der bei der Laserablation auftretenden Prozesse. ^[53]	25
Abbildung 20: Akkumulation von Pulsen führt zu Reduzierung der Abtragsschwelle. ^[51]	27

Abbildung 21: Strahlungsabsorption ausgewählter Keramiken in Abhängigkeit von der Wellenlänge (nach^[59])..... 28

Abbildung 22: Korrosionsraten möglicher EBC-materialien als Funktion des Wärmeausdehnungskoeffizienten (blaue Quadrate: dichte Materialproben, rote Kreise: Faserverbundwerkstoffe, gelb: Bereich mit zum Substrat passendem WAK) (in Anlehnung an ^[64])..... 30

Abbildung 23: REM-Aufnahme der Oberfläche und Profil des unbehandelten Substrats. 32

Abbildung 24: Gemessenes Röntgendiffrakogramm des verwendeten Y_2O_3 -Pulvers (schwarz) und theoretische Reflexlagen von Y_2O_3 (rot) (Ia3) links: REM-Aufnahmen des Pulvers. 33

Abbildung 25: Gemessenes Röntgendiffraktogramm des verwendeten $Gd_2Zr_2O_7$ -Pulvers (schwarz) und theoretische Reflexlagen von $Gd_2Zr_2O_7$ (rot) (Fd3m), links: REM-Aufnahmen des Pulvers. 34

Abbildung 26: Gemessenes Röntgendiffraktogramm des verwendeten YSZ-Pulvers (schwarz) und theoretische Reflexlagen von tetragonalem YSZ (rot) ($P4_2mmc$) und monoklinem YSZ (blau) (P 21/c), links: REM-Aufnahmen des Pulvers..... 35

Abbildung 27: Gemessenes Röntgendiffraktogramm des verwendeten $YAlO_3$ -Pulvers (schwarz) und theoretische Reflexlagen von $YAlO_3$ (rot) ($Pbnm$), links: REM-Aufnahmen des Pulvers. 36

Abbildung 28: Haftzugprobe mit Stempel (links), PAT-Testgerät (mitte), Probe nach erfolgtem Haftzugversuch mit Adhäsionsversagen (rechts). 41

Abbildung 29: Verwendetes Programm für die Ofenzyklierungen. 41

Abbildung 30: Aufbau des HVOF-Korrosionstests, oben: Probe mit Markierung des Thermoelements (links), Setup (rechts), unten: während des Tests. 44

Abbildung 31: REM-Aufnahmen der mittels Laserablation erzeugten Löcher (links oben: 50 Pulse pro Punkt mit 50 ns Pulslänge, unten: schematische Darstellung der Laser-Materialwechselwirkung^[74], mitte: 50 Pulse pro Punkt mit 50 ns Pulslänge, rechts: 500 Pulse pro Punkt mit 50 ns Pulslänge)..... 48

Abbildung 32: Auftragung der Ablationstiefe und der Wärmeeinflusszone gegen die eingestrahlte Gesamtleistung. 49

Abbildung 33: Quadratischer Durchmesser der abgetragenen Fläche gegen die logarithmierte Laserleistung..... 50

Abbildung 34: REM-Aufnahmen der laserstrukturierten Proben mit zunehmendem Punktabstand (Pulslänge: 50 ns, 20 kHz, 50 Pulse pro Punkt, 1 Zyklus)..... 53

Abbildung 35: REM-Aufnahmen der laserstrukturierten Proben mit zunehmendem Punktabstand (Pulslänge: 200 ns, 20 kHz, 50 Pulse pro Punkt, 1 Zyklus)..... 54

Abbildung 36: Gemessene Rauigkeit der behandelten Probenoberflächen in Abhängigkeit des Punktabstandes (oben), sowie exemplarische REM-Aufnahmen der erzeugten

Strukturen (unten) (blau: Blumenkohlstruktur, grün: gemischte Struktur, gelb: Punktstruktur).....	55
Abbildung 37: REM-Aufnahmen von mittels Laserablation strukturierter Oberflächen und deren Schlitze (links: 50 Pulse pro Punkt, rechts: 50 Programmwiederholungen).	57
Abbildung 38: Gemessene Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit der Pulse pro Punkt für 50 ns Pulse (blau) und 200 ns pulse (rot), unbehandelte Oberfläche (grün).....	58
Abbildung 39: REM-Aufnahmen der laserstrukturierten Proben mit zunehmendem Pulsen pro Punkt (Pulslänge: 50 ns, 20 kHz, 30 µm Punktabstand, 1 Zyklus).	60
Abbildung 40: REM-Aufnahmen der laserstrukturierten Proben mit zunehmender Anzahl von Pulsen pro Punkt (Pulslänge: 200 ns, 20 kHz, 30 µm Punktabstand, 1 Zyklus).....	61
Abbildung 41: Übersicht über die mit Laserablation hergestellten Strukturen (50 ns, 20 kHz).	63
Abbildung 42: Diffraktogramme der Y ₂ O ₃ -Schichten im "as sprayed"-Zustand, theoretische Reflexlagen von Y ₂ O ₃ in der Ia ₃ Struktur in grün.	64
Abbildung 43: REM-Aufnahmen der Y ₂ O ₃ -Schichten mit verschiedenen Beschichtungs-temperaturen (links) und gemessene Porositäten (rechts) (Beschichtungsabstand 90 nm).	65
Abbildung 44: Diffraktogramme der Y ₂ O ₃ -Schichten im "as sprayed"-Zustand, theoretische Reflexlagen von Y ₂ O ₃ in der Ia ₃ Struktur in grün.	66
Abbildung 45: REM-Aufnahmen der Y ₂ O ₃ -Schichten mit verschiedenen Beschichtungsabständen (links) und gemessene Porositäten (rechts).	67
Abbildung 46: Y ₂ O ₃ -Splat auf ox/ox CMC.	68
Abbildung 47: REM-Aufnahmen des Y ₂ O ₃ beschichteten Faserverbundwerkstoffs nach 4x20 h bei 1200 °C.	69
Abbildung 48: REM-Aufnahmen von Y ₂ O ₃ -Schichten auf unterschiedlich vorbehandelten Proben des Faserverbundwerkstoffs nach isothermer Zyklierung.	71
Abbildung 49: Säulendiagramm der gemittelten Haftzugfestigkeiten von Y ₂ O ₃ -beschichteten Proben mit unterschiedlichen Vorbehandlungen.	72
Abbildung 50: Fotografien der Proben nach Haftzugmessung. Rechts: Versagen im Substrat. Links: Versagen an Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat.	73
Abbildung 51: REM-Aufnahmen von Proben nach den Haftzugversuchen (links: ohne Strukturierung, rechts: mit Wabenstruktur).	73
Abbildung 52: Haftfestigkeitswerte unterschiedlich vorbehandelter Proben.	74
Abbildung 53: REM-Aufnahmen der Querschnitte der mit Y ₂ O ₃ -beschichteten Proben nach 1010 Zyklen im Gradiententest.	75
Abbildung 54: Lasermikroskopaufnahmen der polierten Proben-Querschnitte nach 1010 Zyklen.	76

Abbildung 55: Fotos und REM-Aufnahmen von Y_2O_3 -beschichteten Proben nach CMAS-Korrosionstests.	77
Abbildung 56: REM-Aufnahmen von Probenquerschnitten nach 99 Zyklen, links: Ausbildung von mindestens 3 verschiedenen Y_2O_3 -CMAS-Reaktionsschichten in der Probenmitte; rechts: CMAS-Ablagerungen auf Probenoberfläche am äußeren Probenrand.	78
Abbildung 57: Röntgendiffraktogramme nach 68, 99 und 164 Zyklen (grau) unter CMAS-Korrosion. Die theoretischen Reflexlagen von Y_2O_3 und der CMAS-Phasen wurden ergänzt.	78
Abbildung 58: Gemessene Röntgendiffraktogramme der $Gd_2Zr_2O_7$ -Schichten vor (blau), nach Ofenzyklisierung (violett) und nach Auslagerung für 720 h bei 1200 °C (rot), theoretische Reflexlagen von $Gd_2Zr_2O_7$ (Pyrochlor: schwarz, Fluorit: rot).	79
Abbildung 59: REM-Aufnahmen von Querschnitten $Gd_2Zr_2O_7$ -beschichteter Proben vor und nach Ofenzyklisierung (Oben: Pulvergröße >32 µm, mitte: Pulvergröße < 32 µm, unten: nach 720 h bei 1200 °C).	80
Abbildung 60: $Gd_2Zr_2O_7$ -Splat auf Al_2O_3/Al_2O_3 -Faserverbundwerkstoff.	81
Abbildung 61: REM-Aufnahmen $Gd_2Zr_2O_7$ -beschichteter Proben mit unterschiedlicher Substratstrukturierung nach Ofenzyklisierung (4x 20 h bei 1200 °C).	82
Abbildung 62: Ergebnisse der Haftzugversuche. Gemessene Haftfestigkeiten (oben links), REM-Aufnahmen der Probenquerschnitte nach PAT (oben rechts, unten).	84
Abbildung 63: REM-Aufnahmen der Querschnitte der $Gd_2Zr_2O_7$ -Schichten nach 520 bzw. 1730 Zyklen im Gradiententest.	85
Abbildung 64: REM-Aufnahme einer $Gd_2Zr_2O_7$ -Schicht auf einem CMC-Substrat mit gemischter Struktur nach 1730 Zyklen im Gradiententest.	86
Abbildung 65: links: Gemessene Röntgendiffraktogramme vor (hell) und nach (dunkel) Ofenzyklisierung von APS-YAIO ₃ -Schichten, theoretische Reflexlagen von YAM (schwarz) und YAP (rot); rechts: REM-Aufnahmen der APS-YAG-Schichten nach Ofenzyklisierung (oben: 70 mm Beschichtungsabstand, unten 120 mm Beschichtungsabstand).	87
Abbildung 66: oben: gemessene Röntgendiffraktogramme der VLPPS-YAIO ₃ -Schichten vor (blau) und nach (rot) Ofenzyklisierungen, theoretische Reflexlagen von YAP (schwarz); unten: REM-Aufnahmen der VLPPS-YAIO ₃ -Schichten auf Substraten mit unterschiedlicher Vorbehandlung nach Ofenzyklisierung.	89
Abbildung 67: Ergebnisse der Haftzugversuche für APS- und VLPPS-YAIO ₃ -Schichten. REM-Aufnahmen der Probenquerschnitte nach PAT (oben, unten rechts), gemessene Haftfestigkeiten (unten links).	91
Abbildung 68: REM-Aufnahmen der zyklisierten VLPPS-YAIO ₃ -Probe nach 1010 Zyklen.	92
Abbildung 69: REM-Aufnahmen der VLPPS-YAIO ₃ -Schichten nach 274 Zyklen CMAS-Korrosionstests (oben), EDX-Mapping von Calcium (unten links) und Aluminium,	

Yttrium und Sauerstoff (unten rechts), Silizium und Magnesium wurden nicht farblich dargestellt.....	93
Abbildung 70: Links: Röntgendiffraktogramme der VLPPS-YaO ₃ -Schichten vor und nach 274 Zyklen (grau) unter CMAS-Korrosion. Die theoretischen Reflexlagen von YaIO ₃ und der CMAS-Phasen wurden ergänzt. Rechts: Fotografie der Probe nach 274 Zyklen.	94
Abbildung 71: Gemessene Röntgendiffraktogramme der YSZ-Schichten vor (blau) und nach dem Ofenzyklieren (rot) und theoretische Reflexlagen von tetragonalem YSZ (schwarz).	95
Abbildung 72: links: Fotografie einer Probe ohne Vorbehandlung nach Beschichtung mit YSZ (1000 µm), rechts: YSZ-Splat auf unbehandeltem Substrat.	95
Abbildung 73: REM-Aufnahmen der zuvor strukturierten, beschichteten Proben (oben nach Beschichtung, unten nach Ofenzyklisierung).	96
Abbildung 74: REM Aufnahmen der mit 400 µm YSZ-beschichteten Proben mit unterschiedlicher Oberflächenstruktur nach der Ofenzyklisierung.....	97
Abbildung 75: Ergebnisse der Haftzugversuche. REM-Aufnahmen der Probenquerschnitte nach PAT (oben, unten rechts), gemessene Haftfestigkeiten (unten links).....	98
Abbildung 76: REM-Aufnahmen der Querschnitte der YSZ-Schichten nach 648 bzw. 1730 Zyklen im Gradiententest.	100
Abbildung 77: Ergebnisse der Gradiententests mit 510 Zyklen bei 1200 °C und anschließendem Zyklieren bei 1300 °C und 1400 °C. Die durchschnittliche Lebensdauer von Standard-WDS-Proben ist gelb dargestellt.	102
Abbildung 78: Zusammenfassung der Ergebnisse der Haftzugversuche an den mittels APS- bzw. VLPPS- beschichteten Proben. Der Ort der Rissbildung wurde vermerkt (Schicht, S; Faserverbundwerkstoff, CMC; Grenzschicht, G). Die mittlere Haftzugfestigkeit des Faserverbundwerkstoffs ist gelb dargestellt.	103
Abbildung 79: Übersicht über die bisher bekannten Korrosionsteststände (links), dreidimensionale Darstellung unter Berücksichtigung des Flux (rechts, grün: laminare Strömung, blau: turbulente Strömung). ^[2, 20, 23, 34, 85-100]	105
Abbildung 80: Flux in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit (grüne Kreise: laminare Strömung, blaue Quadrate: turbulente Strömung).	106
Abbildung 81: Probentopografie der dichten Al ₂ O ₃ -Proben vor und nach dem Korrosionstest.	107
Abbildung 82: REM-Aufnahmen vor (links) und nach 40 Minuten Korrosionstest (rechts).	107
Abbildung 83: Probentopografie des Faserverbundwerkstoffs vor und nach dem Korrosionstest.....	108
Abbildung 84: Oberfläche des Faserverbundwerkstoffs vor (links) und nach 40 Minuten Korrosionstest (rechts).....	110
Abbildung 85: Ergebnisse der EDX-Messungen.....	111

Abbildung 86: Gemessene Raman-Spektren vor (schwarz) und nach 40 min Korrosionstest (rot), bestehend aus Banden von tetragonalem YSZ (*) und α -Aluminiumoxid (+)..... 112

Abbildung 87: Querschnitte des Faserverbundwerkstoffs vor (links) und nach 40 Minuten Korrosionstest (rechts), vor dem Einbetten wurden die Proben galvanisch vernickelt, um einen besseren Kontrast und eine Verschiebung des Spalts an der Oberfläche zu erreichen. 114

Abbildung 88: Probentopografie des mit Y_2O_3 beschichteten Faserverbundwerkstoffs vor und nach dem Korrosionstest..... 115

Abbildung 89: Oberfläche der Y_2O_3 -Beschichtung vor (links) und nach 40 Minuten Korrosionstest (rechts)..... 115

Abbildung 90: Links: Ergebnisse von Korrosionstests nach FRITSCH^[3]. Rechts: Ergebnisse der hier durchgeführten Korrosionstests an Proben des Faserverbundwerkstoffs (blaue Quadrate), Proben des Werkstoffs mit Y_2O_3 -Schutzschicht (rote Dreiecke) und dichter Al_2O_3 -Proben (gelbe Kreise)..... 117

Abbildung 91: Phasendiagramm des Al_2O_3 - Y_2O_3 -Systems (1 und 3 Eutektika, 2 YAG, 4 YAP, 5 YAM).^[83] 138

Abbildung 92: Phasendiagramm von Al_2O_3 , ZrO_2 und Gd_2O_3 .^[78]..... 138

Abbildung 93: Phasendiagramm von Al_2O_3 und ZrO_2 .^[125]..... 139

Abbildung 94: EDX-Messungen des Faserverbundwerkstoffs vor (links) und nach dem Korrosionstest (rechts)..... 139

Abbildung 95: Rietveldverfeinerungen der XRD-Messungen vor (oben) und nach (unten, streifender Einfall) dem HVOF-Korrosionstest, Reflexlagen von Al_2O_3 (schwarz) und YSZ (blau), gemessenes Diffraktogramm (blau), Anpassung (rot) und Differenzkurve (grau)..... 140

9. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaften nicht-oxidischer und oxidischer CMCs. ^[5]	3
Tabelle 2: Vergleich der Eigenschaften verschiedener Faserverbundwerkstoffe. ^[7]	4
Tabelle 3: Übersicht über Hersteller von Oxid/Oxid-CMCs. ^[5]	4
Tabelle 4: Übersicht über bisherige Arbeiten.....	14
Tabelle 5: Korrosionsraten und Versuchsbedingungen für Al ₂ O ₃	16
Tabelle 6: Materialeigenschaften von Al ₂ O ₃ und ZrO ₂ (ρ , c_p , κ bei 300 K). ^[50]	28
Tabelle 7: Verwendete Laserparameter.....	39
Tabelle 8: Überblick über die Herstellungsparameter der Strukturen (50 ns, 20 kHz, 3,2 W mittlere Pulsleistung).....	40
Tabelle 9: Zusammensetzung der CMAS-Lösungen (11 gew.%).....	42
Tabelle 10: Versuchsparameter der HVOF-Korrosionstests.....	44
Tabelle 11: Vergleich der berechneten und gemessenen thermischen Diffusionslängen.....	49
Tabelle 12: Berechnete Ablationsschwellfluenz.....	51
Tabelle 13: Ablationsschwellfluenz für 200 ns Pulse (nach 2-11, mit B=0,16).....	59
Tabelle 14: Ramanaktive Schwingungsmoden von α -Al ₂ O ₃ und tetragonalem ZrO ₂	113
Tabelle 15: Zusammenfassung der Ergebnisse.....	116
Tabelle 16: Eigenschaften möglicher EBC-Kandidaten.....	137
Tabelle 17: Standardbeschichtungsparameter für APS und VLPPS.....	137

10. Anhang

Tabelle 16: Eigenschaften möglicher EBC-Kandidaten.

Substanz	CTE (10^{-6} K^{-1}) (20-1000 °C)	Schmelz-/Zersetzung- temperatur (°C)	Thermische Leitfähigkeit ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Korrosionsrate ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)
$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	3,9 ^[109]	1817 ^[110]	4,9 (600 K) ^[109]	$2,19\cdot 10^{-2}$ ^[111]
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	4-6 ^[112]	1850 ^[113]	1,75 (1573 K) ^[112]	
Yb_2SiO_5	5,7-9,1 ^[1]	1950 ^[113]	0,74 (1600 K) ^[114]	
BaZrO_3 ^[65]	7,9	2690	1,6 (1273 K)	
Y_2SiO_5	8,4 ^[115]	1980 ^[116]	1,4 (1073 K) ^[115]	$2,05\cdot 10^{-2}$ ^[111]
Yb_2O_3	8,4 ^[117]	2328 ^[117]	-	
Y_2O_3	8,5 ^[118]	2410 ^[119]	1,6 (1773 K) ^[117]	$4,8\cdot 10^{-3}$ ^[105]
$\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	8,5 ^[120]	2683 ^[120]	1,6 (1073 K) ^[121]	
$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	8,7 ^[122]	2330 ^[122]	1,09 ^[123]	
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ^[63]	9,1	1900	3,0 (1273 K)	$7,87\cdot 10^{-3}$ ^[9]
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[65]	9,1	2300	3,4 (1273 K)	
YSZ	10,7 ^[63]	2700 ^[63]	1,8 (1273 K) ^[124]	$< 2\cdot 10^{-3}$ ^[9]

Tabelle 17: Standardbeschichtungsparameter für APS und VLPPS.

Beschichtungsart Pulver	APS				VLPPS
	Y_2O_3	$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	YAIO_3	YSZ	YAIO_3
Distanz (mm)	120	120	70, 200	200	700
$T_{\text{Vorheizen}}$ (°C)	450	500	600	150	1025
$T_{\text{Beschichtung}}$ (°C)	510	600	750, 550	300	1060
Strom (A)	520	520	520	420	2150
Dosierscheibe (%)	30	20	15	20	25
Ar (NLPM)	46	46	50	46	110
He (NLPM)	4	4	4	4	20
Trägergas (NLPM)	4,5	2	3	2	11
Zyklen	6	10	2	8, 15, 47	2 min
Schichtdicke (μm)	200	200	120	200, 400, 1000	100

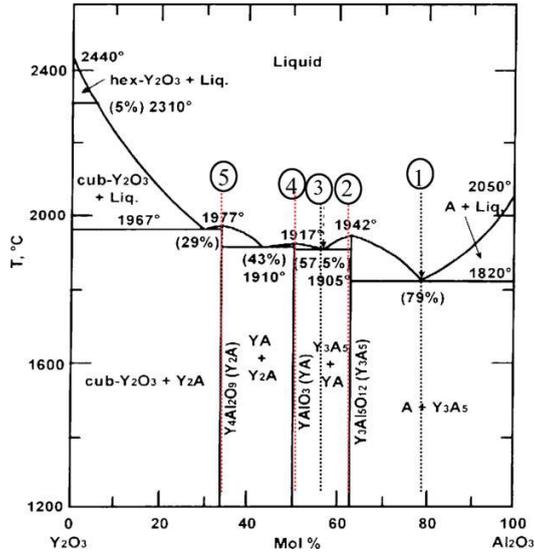


Abbildung 91: Phasendiagramm des Al_2O_3 - Y_2O_3 -Systems (1 und 3 Eutektika, 2 YAG, 4 YAP, 5 YAM).^[83]

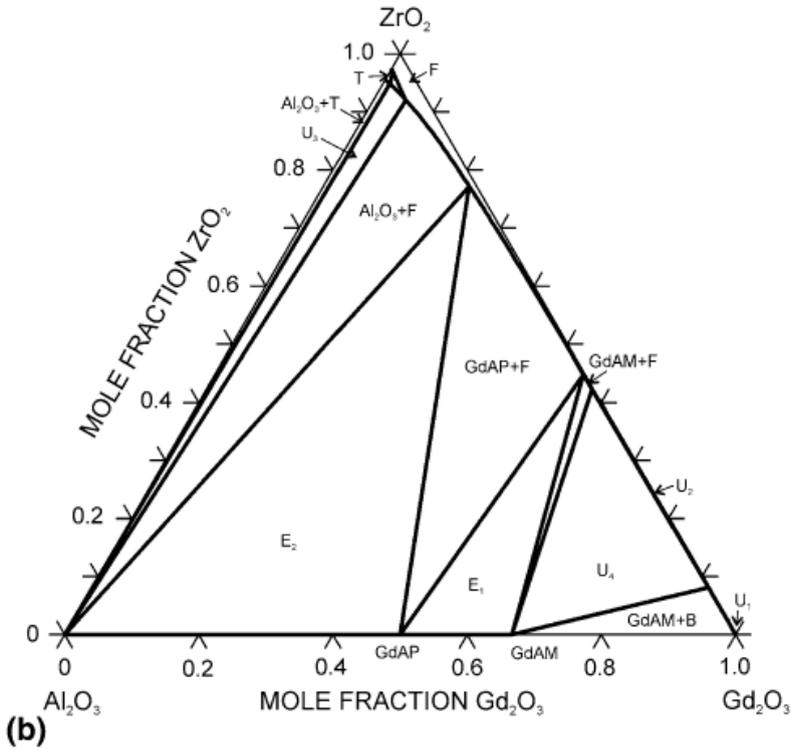


Abbildung 92: Phasendiagramm von Al_2O_3 , ZrO_2 und Gd_2O_3 .^[78]

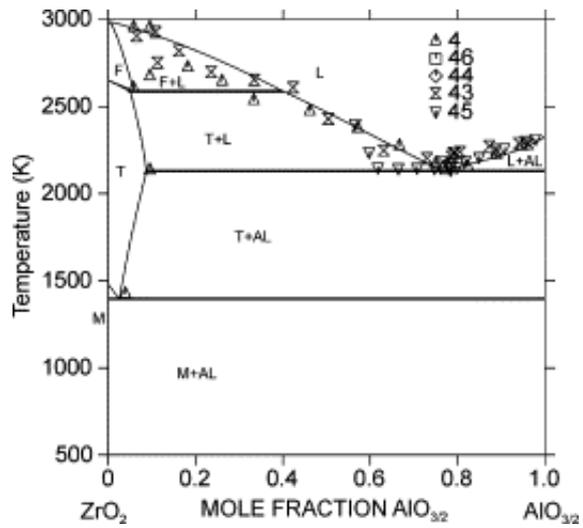


Abbildung 93: Phasendiagramm von Al_2O_3 und ZrO_2 .^[125]

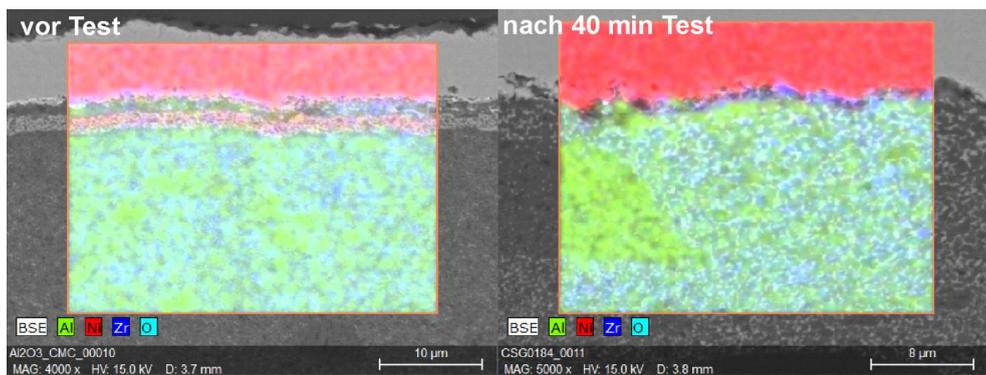


Abbildung 94: EDX-Messungen des Faserverbundwerkstoffs vor (links) und nach dem Korrosionstest (rechts).

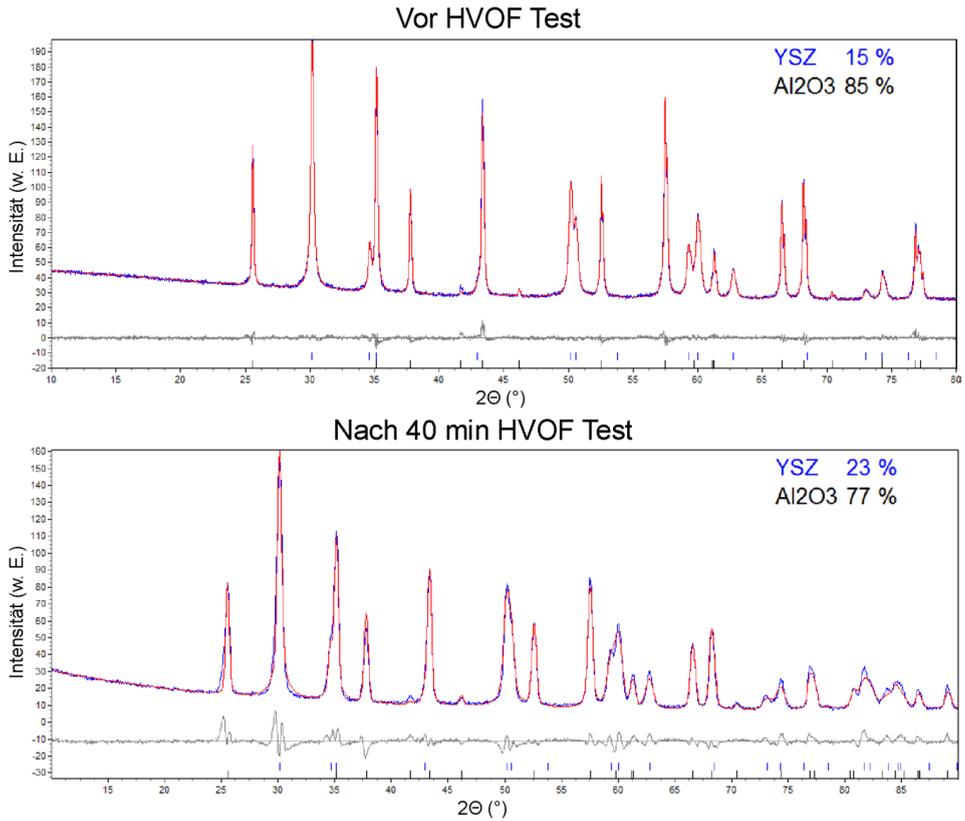


Abbildung 95: Rietveldverfeinerungen der XRD-Messungen vor (oben) und nach (unten, streifender Einfall) dem HVOF-Korrosionstest, Reflexlagen von Al₂O₃ (schwarz) und YSZ (blau), gemessenes Diffraktogramm (blau), Anpassung (rot) und Differenzkurve (grau).

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name Caren Sophia Gatzen
 E-Mail caren.gatzen@rwth-aachen.de
 Geburtsdatum 31. Mai 1991 in Aachen



Ausbildung

Seit 02/2019 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Energie- und Klimaforschung: Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2), Forschungszentrum Jülich GmbH

02/2016 – 01/2019 Wissenschaftliche Mitarbeiterin zur Promotion bei Prof. Dr. Robert Vaßen, Leiter der Abteilung Werkstoffe für die Kraftwerkstechnik des Instituts für Energie und Klimaforschung (IEK-1) Forschungszentrum Jülich GmbH
 Dissertation: Entwicklung von korrosionsstabilen Schutzschichten für oxidische Faserverbundwerkstoffe

10/2013 – 09/2015 Studium der Chemie, Master of Science, RWTH Aachen
 Schwerpunkte: Werkstoffe und mesoskopische Systeme (MES), Katalyse (CAT)

Masterarbeit: Phasenbeziehungen im System $\text{YbPO}_4 - \text{GdPO}_4$ (am Bereich nukleare Entsorgungsforschung des Instituts für Energie und Klimaforschung (IEK-6), Note: 1.0)
 Abschlussnote: *sehr gut (1.5)*

10/2010 – 09/2013 Studium der Chemie, Bachelor of Science, RWTH Aachen
 Abschlussnote: *gut (2.1)*

bis 2010 Bischöfliches Gymnasium St. Ursula Geilenkirchen
 Allgemeine Hochschulreife, Abiturnote: *befriedigend (2.8)*

Danksagung

Mein voller Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Robert Vaßen für die Betreuung dieser Arbeit, sowie für die vielen fachlichen Diskussionen und seine Expertise auf dem Gebiet des thermischen Spritzens. Weiterhin möchte ich Prof. Dr. Olivier Guillon, für die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu können, danken.

Herrn Prof. Dr. Dietmar Koch gilt mein Dank für die Übernahme des Zweitreferats und Prof. Dr. Victor Scherer für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Weiterhin gilt mein Dank meinem Betreuer und Gruppenleiter Dr. Daniel Mack, der mir bei Fragen und Problemen immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Den Mitgliedern der Gruppe „Hochtemperaturschutzschichten“ der ich angehören durfte, insbesondere Andrea Hilgers, Roxana Pohl und Martin Tandler, möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die schnelle Aufnahme in die Gruppe danken.

Karl-Heinz Rauwald, Ralph Laufs und Frank Kurze gilt mein vollster Dank für ihre Tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung zahlreicher Beschichtungsexperimente und Korrosionstests. Ich möchte mich bei Volker Bader für die thermische Behandlung unzähliger Proben bedanken, sowie bei Martin Tandler sowohl für seine Unterstützung bei Fragen rund um die Laserbearbeitung meiner Proben, wie auch für die schnelle und verlässliche Durchführung der Gradiententests. Weiterer Dank gilt Dr. Georg Mauer für die Durchführung der CEA-Kalkulationen, sowie seine Expertise im Bereich des thermischen Spritzens.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Dr. Doris Sebold für ihre Unterstützung und Expertise bei allen Fragen rund um REM- und EDX-Charakterisierung, sowie für die sehr schnelle Durchführung der Analysen. Weiterhin gilt mein Dank auch Dr. Hartmut Schlenz für die Anfertigung einiger REM- und EDX-Analysen. Hiltrud Moitroux danke ich für die professionellen Photographien meiner Proben.

Bedanken möchte ich mich auch bei Mark Kappertz für die entspannte Arbeitsatmosphäre in der Materialographie, sowie für seine Hilfsbereitschaft in allen Fragestellungen der Probenpräparation. Weiterhin gilt mein Dank Sigrid Schwartz-Lückge und Marie-Theres Gerhards für die Durchführung der BET-Messungen, sowie dilatometrische Messungen. Bei Dr. Sandra Lobe und Dr. Sven Uhlenbruck möchte ich mich für die Durchführung der Raman-Spektroskopie-Messungen, sowie die fachliche Diskussion der Ergebnisse bedanken. Weiterhin gilt mein Dank Dr. Yoo Jung Sohn für ihr Engagement bei der Durchführung der Rietveldverfeinerungen.

Für die Unterstützung bei allen administrativen Fragen danke ich Vicky Tirtey, Stefan Weitz, Marianne Meyer, Sandra Schädel und Yvonne Lichtenfeld. Weiterer Dank

gilt sowohl der Werkstatt des IEK-1, als auch der Zentralwerkstatt des Forschungszentrum Jülich für die Unterstützung beim Herstellen verschiedener Probengeometrien.

Für die Durchführung der Haftzugversuche an der Ruhr-Universität-Bochum möchte ich mich herzlich bei Dietmar Rose bedanken. Weiterhin gilt mein Dank Volker Gutzeit vom IEK-2 für seine Unterstützung beim vernickeln meiner Probenoberflächen.

Mein Dank gilt zudem meinen aktuellen und ehemaligen Bürokollegen Dr. Cornelius Berger, Gaku Okuma, Jun Zhang, Dr. Kwati Leonard, Pawel Komarov, Weiguang Yang und ganz besonders Teresa Go für die sehr freundliche Arbeitsatmosphäre und die vielen fachlichen, sowie privaten Gespräche.

Auch möchte ich mich bei allen übrigen Arbeitskollegen, die direkt oder indirekt in diese Arbeit involviert waren, für die schöne gemeinsame Zeit am Forschungszentrum Jülich bedanken, besonders erwähnen möchte ich hier Dr. Yulia Arinicheva, Sabrina Ecker, Dr. Carolin Frey, Jella Kandziora und Christoph Vorkötter.

Besonderer Dank gilt meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, für ihre Unterstützung durch die mir das Studium überhaupt erst ermöglicht wurde. Besonders möchte ich mich bei Andreas bedanken, der mir in den letzten Jahren mit seiner Geduld und Zuversicht unentwegt beistand.

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

Band / Volume 471

**Entwicklung von korrosionsstabilen Schutzschichten für oxidische
Faserverbundwerkstoffe**

C. S. Gatzen (2019), II, 143 pp

ISBN: 978-3-95806-422-5

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

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 471
ISBN 978-3-95806-422-5