

Entwicklung von Schutzschichten für nicht-oxidische Faserverbundwerkstoffe

Markus Dietmar Wolf

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 528

ISBN 978-3-95806-524-6

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

Entwicklung von Schutzschichten für nicht-oxidische Faserverbundwerkstoffe

Markus Dietmar Wolf

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

Band / Volume 528

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-524-6

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 2020

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 528

D 294 (Diss. Bochum, Univ., 2020)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-524-6

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

Herr M. Sc. Markus Dietmar Wolf / Erstgutachter: Professor Robert Vaßen

Entwicklung von Schutzschichten für nicht-oxidische Faserverbundwerkstoffe

Die nicht-oxidischen SiC/SiC Faserverbundwerkstoffe (engl. Ceramic Matrix Composites, CMCs) stellen, dank ihrer guten mechanischen Hochtemperatureigenschaften und einer niedrigen Dichte, im Turbinenbau eine vielversprechende Alternative zu den temperaturbegrenzten metallischen Werkstoffen dar. Problematisch bei diesen CMCs ist jedoch ihre hohe Anfälligkeit für Korrosion in wasserdampfhaltiger Atmosphäre bei Temperaturen über 1200°C. Um den Werkstoff vor dem Einfluss von korrosiven Medien zu schützen, werden auf den CMCs verschiedene Schutzschichtsysteme (engl. Environmental Barrier Coatings, EBCs) aufgebracht.

Der Fokus der hier vorliegenden Arbeit liegt auf der Herstellung und Optimierung von EBCs zum Schutz von siliziumkarbidbasierten CMCs. In einem ersten Schritt sind verschiedene Werkstoffkandidaten auf ihre thermischen, thermomechanischen und mechanischen Eigenschaften untersucht worden, um einen optimalen EBC-Kandidaten zu identifizieren. Des Weiteren ist die Korrosionsresistenz gegen Kalzium-Magnesium-Aluminium-Silikate (CMAS) berücksichtigt worden. Anschließend wurden die vielversprechendsten Materialien, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sowie ein Komposit aus $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und Yb_2SiO_5 , mit verschiedenen thermischen Spritzverfahren auf dem CMC aufgetragen worden. Unter den Deckschichten aus diesen beiden Materialien wurde der CMC zusätzlich mit einer Silizium-Haftvermittlerschicht beschichtet, um ein vollständiges EBC-Schichtsystem herzustellen. Durch eine Variation der Prozessparameter konnten die Deckschichten so gestaltet werden, dass sie sehr dicht, rissarm und gleichzeitig kristallin waren. Die mit den verschiedenen Verfahren entwickelten Schichten sind mit thermischen Zyklieverfahren auf ihre Temperaturwechselbeständigkeit untersucht und abschließend miteinander verglichen worden.

Zusätzlich zur Materialstudie und der Schichtentwicklung ist die Oberfläche der Haftvermittlerschicht mit Hilfe eines Lasers strukturiert worden, um die Anhaftung der Deckschicht an der Haftvermittlerschicht zu erhöhen. So sollte die Lebensdauer der Schichten unter thermozyklischer Belastung weiter gesteigert werden. Die Auswirkung dieser Strukturierung ist mit einem adaptierten Grenzflächenzähigkeitstest überprüft worden. Es stellte sich heraus, dass die Rissbeständigkeit der Region um die Grenzfläche durch die eingebrachten Strukturen um ca. 70% gesteigert werden konnte. Es wurde jedoch auch festgestellt, dass die Testmethodik optimiert werden muss, da der beobachtete Riss nicht kontinuierlich der zu testenden Grenzfläche folgte. In einer abschließenden Versuchsreihe wurde ein Silizium- $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Schichtsystem von den vormals flachen Substraten auf ein 3D-Substrat in Form einer Turbinenschaufelkante übertragen.

Abstract

The non-oxide ceramic matrix composites (CMCs), which exhibit good mechanical high-temperature properties and low density, represent a promising alternative to the temperature-limited metallic materials. However, a problem with these CMCs is their high susceptibility to corrosion in an atmosphere containing water vapor at temperatures above 1200°C. In order to protect the material from the influence of corrosive media, various protective coating systems (environmental barrier coatings, EBCs) are applied to the CMC. The aim of the work described here is to develop a coating system that protects the base material from corrosive atmospheres in cooperation with an industrial partner.

The focus of the present work is on the manufacture and optimization of EBCs for the protection of silicon carbide-based CMCs. In a first step, different material candidates have been investigated for their thermal, thermomechanical, and mechanical properties to evaluate an optimal EBC candidate. In particular, the corrosion resistance against calcium-magnesium-aluminum-silicates (CMAS) has been considered. Subsequently, the best evaluated materials $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and a mixture of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and Yb_2SiO_5 were applied to the CMC using different thermal spray processes. These two materials show a high corrosion protection against CMAS and coefficients of thermal expansion adapted to the CMC. Below the top layers of these two materials, the CMC is additionally coated with a silicon bond coat to create a complete EBC layer system. By varying the process parameters, it was possible to design the top layers in such a way that they were very dense, crack-free and crystalline at the same time. The layers developed with the different processes were subjected to evaluate the thermal shock resistance during thermal cycling and compared to each other.

In addition to the material study and the optimization of layer deposition, the surface of the bond coat was structured with a laser to increase the adhesion of the top layer to the bond coat. In this way, the lifetime of the coatings was further increased. The effect of this structuring has been verified by means of an adapted test of interfacial toughness. It turned out that the interfacial toughness could be increased by 70% by means of the added structure. However, it was also found that the test methodology needs to be optimized, since the observed crack did not continuously follow the interface to be tested. In a final test series, the deposition of a Silicon- $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ layer system was transferred from flat substrates to a 3D substrate in the form of a turbine blade edge.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	2
3	Grundlagen	3
3.1	Flugzeugtriebwerk	3
3.2	Keramische Faserverbundwerkstoffe	5
3.3	Korrosion	9
3.3.1	Heißgaskorrosion	9
3.3.2	Heißkorrosion	11
3.4	Environmental Barrier Coatings	12
3.5	Thermisches Spritzen	17
3.5.1	Theorie des thermischen Spritzens und des Schichtaufbaus	17
3.5.2	Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)	22
3.5.3	Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF)	22
3.5.4	Niederdruckplasmaspritzen (VLPPS)	23
3.6	Haftung und Schichtversagen	23
3.6.1	Risszähigkeit	23
3.6.2	Haftmechanismen	27
3.6.3	Rauigkeit	28
3.6.4	Prüfung der Haftfestigkeit	29
3.6.5	Prüfung der Anhaftung unter thermischer Belastung	30
3.6.6	Verfahren zur Verbesserung der Haftung	30
3.7	Laserablation	30
4	Experimentelle Verfahren und Methoden	33
4.1	Verwendete Substratmaterialien	33
4.2	Thermisches Spritzen	34
4.2.1	Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)	34
4.2.1.1	Atmosphärisches Hochgeschwindigkeits-Plasmaspritzen (HVAPS)	35
4.2.2	Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF)	35
4.2.3	Niederdruckplasmaspritzen (VLPPS)	35
4.3	Materialcharakterisierung	35
4.3.1	Verwendete Pulver	35
4.3.1.1	Partikelgrößenanalyse durch Laserdiffraktometrie	36
4.3.1.2	Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie	36
4.3.1.3	Chemische Analyse der Pulver	36
4.3.2	Charakterisierung der Bulkmaterialien	37
4.3.2.1	Feldunterstütztes Sintern	37
4.3.2.2	Hochtemperaturstabilitäts- und Interdiffusionsversuche	38
4.3.2.3	Ermittlung der thermischen Ausdehnung mittels Dilatometrie	38

4.3.2.4	Härteprüfung nach Vickers und Bestimmung der Risszähigkeit	39
4.3.2.5	CMAS-Reaktionstest	39
4.3.3	Charakterisierung von gespritzten Schichten	40
4.3.3.1	Ermittlung der Haftzugsfestigkeit mittels Haftabzugs- und Pull-Off-Test	40
4.3.3.2	Grenzflächenzähigkeitstest nach Kakisawa	41
4.3.3.3	Porositätsmessung	43
4.3.3.4	Thermozyklieverfahren	44
4.3.3.5	Rasterelektronenmikroskopie	44
4.3.4	Laserstrukturierung	45
4.3.4.1	Oberflächenstrukturierung	45
4.3.4.2	Rauheitsmessung durch konfokalem Lasermikroskops	46
5	EBC-Materialstudie	47
5.1	Ergebnisse der Materialstudie	47
5.2	CMAS-Beständigkeitsstudie	54
5.2.1	CMAS-Reaktionen mit reinen seltenen Erdsilikaten	55
5.2.2	CMAS-Reaktion mit gemischten Ytterbiumsilikaten	64
6	Entwicklung und Optimierung von HVOF gespritzten Deckschichten	72
6.1	Ziel der Entwicklung von HVOF-Schichten	72
6.2	Schichtentwicklung mit dem H ₂ -betriebenen HVOF-Verfahren	72
6.3	Schichtentwicklung mit dem CH ₄ -betrieben HVOF-Verfahren	76
6.3.1	Statistische Versuchsplanung HVOF	76
6.3.2	Optimierung der Schichtqualität durch Verringerung der Pulverpartikelgröße	83
7	Entwicklung und Optimierung von HVAPS gespritzten Deckschichten	85
7.1	Ziel der Entwicklung von HVAPS-Schichten	85
7.2	Statistische Versuchsplanung HVAPS	85
7.3	Optimierung der Schichtqualität durch Erhöhung der Nettoleistung	93
7.4	Optimierung der Schichtqualität durch Verringerung der Partikelgröße	95
8	Entwicklung und Optimierung von VLPPS gespritzten Deckschichten	96
8.1	Ziel der Entwicklung von VLPPS-Schichten	96
8.2	Statistische Versuchsplanung VLPPS	96
9	Isotherme Zyklisierung der entwickelten Schutzschichten	100
10	Verstärkung des Haftvermittler-Deckschicht-Grenzfläche durch Laserstrukturierung	105
10.1	Verwendete Laserstrukturen	105
10.2	Prozessparameterbestimmung	106
10.2.1	Punktstrukturen	106
10.2.2	Gitterstrukturen	114
10.3	Pull-off Adhäsionstest	115
10.4	Grenzflächenzähigkeitstest nach Kakisawa	116
11	Beschichtung von Kantengeometrien	122
12	Zusammenfassung und Ausblick	127

13	Literatur.....	132
14	Abbildungsverzeichnis.....	146
15	Tabellenverzeichnis.....	149

Abkürzungsverzeichnis

APS: engl. Atmospheric plasma spraying - Atmosphärisches Plasmaspritzen

CMAS: engl. Calcium magnesium aluminium silicate - Kalzium Magnesium Aluminium Silikate

CMC: engl. Ceramic matrix composite - keramischer Faserverbundwerkstoff

CTE: engl. Coefficient of thermal expansion - Wärmeausdehnungskoeffizient

CVD = engl. Chemical vapor deposition - chemisches Gasabscheidungsverfahren

CVI: engl. Chemical vapor infiltration - chemisches Gasphaseninfiltration

EBC: engl. Environmental barrier coating - Schutzschicht für Faserverbundwerkstoffe

EDX: engl. Energy dispersive X-ray spectroscopy - Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Gew. %: Gewichtsprozent

H/D: Haftvermittlerschicht-Deckschicht

HVAPS: engl. High velocity atmospheric plasma spraying – Atmosphärisches Hochgeschwindigkeitsplasmaspritzen

HVOF: engl. High velocity oxygen fuel spray - Hochgeschwindigkeitsflammspritzen

IEK: Institut für Energie- und Klimaforschung

OB: optische Basizität

PIP: engl. Polymer Infiltration and Pyrolysis - Polymerinfiltrations- und Pyrolyseverfahren

RE: engl. Rare Earth, seltene Erden

REM: Rasterelektronenmikroskop

RMI: engl. Reactive Melt Infiltration - reaktives Schmelzinfiltrieren

TBC: engl. Thermal barrier coating - Wärmedämmschicht

Vol. %: Volumenprozent

VPS: engl. Vacuum plasma spraying - Vakuumplasmaspritzen auch Niederdruckplasmaspritzen

VLPPS: engl. Very low plasma spraying – eine Form des VPS

XX % „...“: Die XX Prozentzahl ist, soweit nicht explizit abweichend erwähnt, als Gewichtsprozent dargestellt

YbDS: Ytterbiumdisilikat - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

YbMS: Ytterbiummonosilikat - Yb_2SiO_5

YDS: Yttriumdisilikat - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

YMS: Yttriummonosilikat – Y_2SiO_5

YbMix1-3: Mischungen aus YbDS und YbMS; Mix1 mit 66% Di- und 33% Monosilikat, Mix2 mit 50% Di- und 50% Monosilikat, Mix3 mit 33% Di- und 66% Monosilikat

Formelzeichenverzeichnis

A = Fläche

A_p = Partikeloberfläche

a = Länge bzw. Risslänge

α = Absorptionskoeffizient

b = Breite

β = konvektiver Wärmekoeffizient

C = Calciumoxid

c = Radius eines Vickersseindrucks

C_D = Widerstandskoeffizient

c_p = Wärmekapazität

d = Durchmesser

D = Diffusionskoeffizient

δ = Rissöffnung

E = E-modul

ϵ_0 = Standarddüsendurchmesser des Triplexpro-Brenners

η = Viskosität

η_{th} = thermischer Wirkungsgrad

η_c = coulombscher Wirkungsgrad

F_c = kritische Last

F_D = Stokes'sche Schleppkraft

F_{th} = Fluenzschwelle

Γ = Grenzflächenzähigkeit

γ_0 = Oberflächenenergie

G = Energiefreisetzungsrate

H = Härte

H_s = Sublimationsenthalpie

h = Enthalpie

$h_1 - h_n$ = Höhenangaben

I = Intensität

κ = Isentropenexponent

K_I = Spannungsintensitätsfaktor

K_{IC} = Risszähigkeit

k_r = Verflüchtigung

L = Länge

Λ_1 = herkömmliche mittlere Robotergeschwindigkeit

λ = materialspezifische Wärmeleitfähigkeit

L_{th} = Diffusionslänge

M, m = Masse

μ = Reibkoeffizient

ν = Poissonzahl

N = Normalkraft

Nu = Nusseltzahl

ρ = Dichte

P = Prüflast

p = Druck

P_r = Prandlzahl

R = Reflektivität

R_a, R_z, R_t = Rauigkeitswerte

RE = seltenes Erdoxid

Re = Reynoldszahl

Q_{APS} = Startgasdurchfluss im APS-Verfahren

Q_{HVAPS} = Startgasdurchfluss im HVAPS-Verfahren

Q_{HVOF} = Startgasdurchfluss im HVOF-Verfahren

q = Wärmeübertragung, Wärmefluss

S = experimentelle Steifigkeit

σ = Spannung

τ = Pulsdauer

T = Temperatur

t = Zeit

θ, δ = Winkel

v = Geschwindigkeit

W = Energie

1 Einleitung

In der heutigen Gesellschaft spielen Turbinen in Bereichen der Flugzeugindustrie und als Gasturbine in der Stromerzeugung eine große Rolle. Dabei ist das Ziel der Hersteller, die Turbine so effizient wie möglich zu gestalten, um auf diese Weise sowohl den Treibstoffverbrauch als auch umweltschädliche Emissionen zu reduzieren. Eine Möglichkeit die höhere Effizienz zu erreichen, liegt in einem Turbinenbetrieb bei höheren Prozesstemperaturen und einem angepassten Druckverhältnis. Infolge der erhöhten Temperaturen in der Turbine werden einzelne Bauteile, im Besonderen Turbinenschaufeln und Brennraumkacheln, thermisch stärker beansprucht. Neben der thermischen Beanspruchung werden die Turbinenschaufeln auch äußerst aggressiven Atmosphären, wie z.B. mit Abgasen und mit Wasserdampf angereicherter Atmosphäre, ausgesetzt. Dies führt zusammen mit einer hohen mechanischen Beanspruchung zu einem erhöhten Verschleiß der Turbinenschaufeln. Da metallische Werkstoffe wie Nickelbasislegierungen mit den zukünftigen Materialanforderungen an ihre Grenzen stoßen, wurde die Erforschung alternativer Materialien in den letzten Jahren intensiviert. Hierbei stechen keramische Faserverbundwerkstoffe (engl. Ceramic Matrix Composites, CMCs) hervor. Durch ihre, im Vergleich zu metallischen Legierungen, guten mechanischen Eigenschaften, das niedrige Gewicht sowie eine hohe Temperaturstabilität eignen sie sich hervorragend zum Einsatz in einer Turbine.

Im Fokus dieser Arbeit stehen dabei die keramischen, nicht-oxidischen SiC-SiC-CMCs. Die nicht-oxidischen CMCs weisen im Vergleich zu den oxidischen CMCs bessere mechanischen Eigenschaften und eine höhere Temperaturbeständigkeit auf. Jedoch kann bei Temperaturen über 1200°C bei CMCs eine hohe Korrosivität in wasserdampfhaltigen Atmosphären festgestellt werden. Es ist daher notwendig, den Grundwerkstoff mit geeigneten Korrosionsschutzschichten (engl. Environmental Barrier Coatings, EBCs) vor dem Einfluss von Wasserdampf und anderen korrosiven Medien zu schützen. Ziel dieser Arbeit ist es, in Zusammenarbeit mit MTU Aero Engines ein solches Schutzschichtsystem für den angestrebten SiC/SiC Werkstoff zu entwickeln.

2 Zielsetzung

Um das Ziel dieser Arbeit, die Entwicklung eines mehrlagigen EBC-Schutzschichtsystems mit verbesserter Schutzwirkung für einen SiC/SiC-CMC, zu verwirklichen, sind mehrere Aspekte einbezogen worden. Diese lassen sich in Werkstofffindung, Schichtentwicklung und Verbesserung der Schichtanhaftung unterteilen.

So sollten in einem ersten Schritt durch Literaturrecherche und durchgeführte Werkstoffcharakterisierungen verschiedene Materialkandidaten vergleichend bewertet werden. Die Kandidaten sollten, neben einer hohen Korrosionsresistenz, gute thermomechanische Eigenschaften, wie eine hohe Temperaturstabilität und einen zum CMC passenden Wärmeausdehnungskoeffizienten, aufweisen. Da der Literatur zur Folge die seltenen Erdsilikate die geforderten Eigenschaften aufweisen, stellten sie einen Großteil der untersuchten Kandidaten dar. Jedoch sind auch andere Werkstoffgruppen, wie Oxide, Hafnate und Titanate, in diese Untersuchung miteinbezogen worden. Mit den aus diesen Untersuchungen ausgewählten Werkstoffen sollten in einem nächsten Schritt EBC-Deckschichten für das Schutzschichtsystem entwickelt werden. Hierzu wurden thermische Beschichtungsverfahren, wie das atmosphärische Plasmaspritzen, das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen oder eine Form des Vakuumpasmaspritzens, verwendet. Durch eine Kombination der Werkstoffe mit den verschiedenen Prozessen sowie eine Variation verschiedener Prozessparameter sollte die Deckschichtqualität signifikant verbessert werden. Eine optimale EBC-Deckschicht sollte poren- und rissarm sowie möglichst kristallin sein. Die Widersprüchlichkeit dieser beiden Kriterien erforderte die Eingehung eines Kompromisses, sowie eine damit einhergehende präzise Einstellung der Prozessparameter. Zur Bewertung des Verhaltens als vollständiges EBC-System wurden Proben hergestellt und getestet, die eine Si-Haftvermittlerschicht als Zwischenlage zwischen Substrat und EBC-Schicht aufweisen. Die optimierten Schichtsysteme sollten im Anschluss durch eine thermische Zyklierung auf ihre Schutzwirkung unter betriebsähnlichen Bedingungen erprobt und miteinander verglichen werden.

Da neben den thermomechanischen und thermochemischen Eigenschaften auch die Anhaftung eine große Rolle für die Lebensdauer einer Schicht darstellt, erfolgte zusätzlich eine Optimierung der Schichtanhaftung. Es stellte sich heraus, dass die Anhaftung zwischen Haftvermittlerschicht und CMC bereits ausreichend hoch ist. Daher lag der Fokus dieser Arbeit auf der Verbesserung der Anhaftung zwischen Deckschicht und Haftvermittlerschicht. Hierzu sollte die Oberfläche mittels Laserstrukturierungen aufgeraut und die Auswirkung dessen auf die Haftung mithilfe unterschiedlicher Tests validiert werden. In einem abschließenden Schritt sollten sowohl Strukturen als auch optimierte Schichten auf eine Kantengeometrie übertragen werden.

3 Grundlagen

3.1 Flugzeugtriebwerk

Im frühen zwanzigsten Jahrhundert gelang mit der Entwicklung des Strahlantriebs nicht nur ein Meilenstein in der Luftfahrtgeschichte. Der bis heute nicht wesentlich veränderte Aufbau eines Flugzeugtriebwerks, exemplarisch in Abbildung 1 gezeigt, besteht aus drei Hauptbaugruppen, die sich aus Verdichtern, Brennkammern und Turbinen zusammensetzen [1].

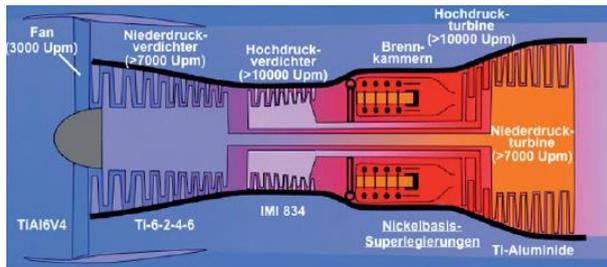


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Baugruppen eines Flugzeugtriebwerks [1].

Vor dem Verdichter ist in zivilen Flugtriebwerken noch ein sogenannter Fan vorgeschaltet. Ein Teil der Fanluft (ca. 10%) versorgt das Kerntriebwerk, der andere Teil des Fanluftmassenstroms (90%), der Bypassmassenstrom, bewirkt im Wesentlichen den Vortrieb. Die relativ geringen Geschwindigkeiten des Bypassmassenstroms führen zu gutem Vortriebswirkungsgrad und limitieren die Geräuschentwicklung moderner Luftfahrtriebwerke. Der Verdichter ist aufgeteilt meist in einen Niederdruck- und einen Hochdruckverdichterbereich. Der Luftstrom wird in den Verdichtern auf ca. 50 MPa verdichtet, hierbei steigt die Temperatur auf ca. 650 °C an (Abbildung 2) [1].

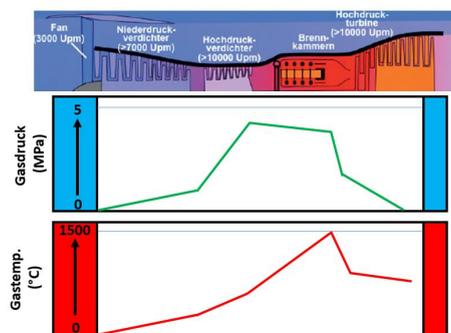


Abbildung 2: Temperatur- und Druckverlauf in einem Flugzeugtriebwerk, angelehnt an [1].

Die verdichtete Luft wird dann in die anschließende Brennkammer geführt und mit Kerosin vermischt. Die Zündung dieses Brenngasgemisches führt zu einem starken Temperaturanstieg auf ca. 1500°C. Das austretende Verbrennungsgas gelangt in die angeschlossene Hochtemperaturturbinen,

die die über eine Hohlwelle den Hochdruckverdichter antreibt. Nach dem Passieren der Hochdruckturbinen tritt das Verbrennungsgas in die Niederdruckturbinen ein, die über eine Kernwelle den Niederdruckverdichter und den Fan antreibt. Das nun auf ca. 600°C abgekühlte Gasgemisch tritt am Ende der Turbinen durch eine Schubdüse aus und erzeugt zusammen mit dem Fan den zum Fliegen erforderlichen Schub. Beim Triebwerksbau werden heutzutage in den Verdichterbauteilgruppen und in der Niederdruckturbinen Titan oder Titan-Aluminium-Legierungen verbaut. Diese Werkstoffe sind darauf ausgelegt, den dort vorherrschenden Temperaturen standzuhalten und aufgrund ihrer niedrigen Dichte das Gewicht des Triebwerks niedrig zu halten. Da sie jedoch nicht den in der Brennkammer und der Hochdruckturbinen herrschenden Temperaturen widerstehen könnten, werden aufgrund ihrer höheren Einsatztemperatur sowie besseren mechanischen Eigenschaften im Hochtemperaturbereich stattdessen Nickelbasislegierungen eingesetzt. Jedoch übersteigt die Temperatur in Brennkammer und in der Hochdruckturbinen auch die maximalen Einsatztemperaturen dieser Materialien. Aus diesem Grund müssen sie aktiv gekühlt werden, um ihren Einsatz zu ermöglichen [1,2]. Die Thermodynamik des Kerntriebwerks wird durch den Joule Prozess beschrieben, der in Abbildung 3 rechts in einem T-S-Diagramm dargestellt ist. Der thermodynamische Wirkungsgrad, die „Energieeffizienz“ des Joule-Prozesses, lässt sich aus dem gegebenen T-S-Diagramm ableiten. Die Effizienz ist über dem Verdichterdruckverhältnis in Abbildung 3 links dargestellt. Die Linien im Diagramm kennzeichnen konstante (Hochdruck) Turbineneintrittstemperaturen. Es wird deutlich, dass höhere Turbineneintrittstemperaturen höhere Effizienzen bewirken. Aufgrund der Verschiebung der Wirkungsgradmaxima zu höheren Verdichterdruckverhältnissen für steigende Turbineneintrittstemperaturen, sind stets Turbineneintrittstemperatur und Druckverhältnis bei Neuentwicklungen parallel anzuheben; ein Trend, der die Flugtriebwerksentwicklung der letzten 50 Jahre geprägt hat [3].

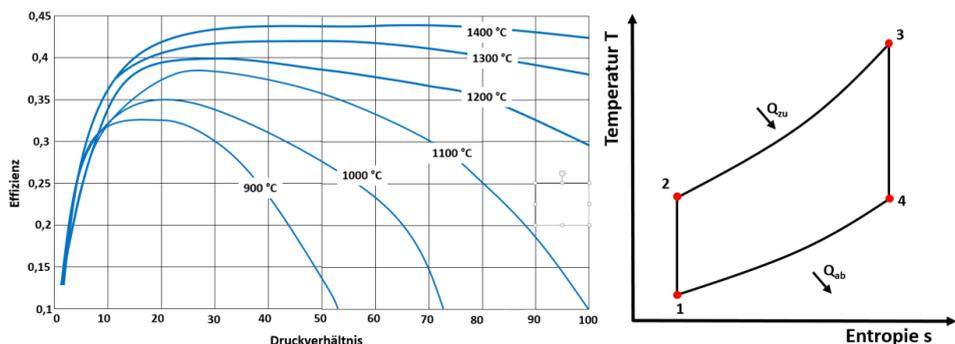


Abbildung 3: (links) Effizienz einer Turbinen in Abhängigkeit vom Druckverhältnis für verschiedene Turbineneintrittstemperaturen, (rechts) vereinfachte Darstellung des Joule-Prozesses (gestrichelt) sowie der Verlauf eines realen Prozesses angelehnt an [3], [4] und [5].

3.2 Keramische Faserverbundwerkstoffe

Aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften ersetzen keramische Faserverbundwerkstoffe immer mehr die konventionellen metallischen Werkstoffe für Gas- und Flugzeugturbinen. Dies basiert auf der Erkenntnis, dass die derzeit verwendeten metallischen Werkstoffe, die Nickelbasislegierungen, zwar gute Hochtemperaturfestigkeiten besitzen, jedoch durch ihren Schmelzpunkt und eine niedrige Oxidationsbeständigkeit in den Einsatztemperaturen eingeschränkt werden. Auch verringert das materialdichtebedingte hohe Bauteilgewicht in einer Turbine die Energieeffizienz aufgrund höherer Energieverluste bei der Bewegung der Bauteile [6]. Bedingt durch die Forderung nach energieeffizienteren Turbinen wird die Prozesstemperatur fortwährend angehoben. Dies hat jedoch zur Folge, dass metallene Triebwerksteile wie Turbinenschaufeln durch komplexe Kühlsysteme und Wärmedämmschichten (engl. Thermal Barrier Coatings; TBCs) geschützt werden müssen, um einem Überhitzen dieser Bauteile vorzubeugen. Da jedoch die meist porös gestalteten TBCs keinen ausreichenden Oxidations- bzw. Korrosionsschutz bieten, müssen dem Schutzschichtsystem weitere Schichten beigefügt werden. Zusammen mit den komplexen Kühlsystemen erhöht dies jedoch sowohl die Bauteilkosten als auch das Gewicht der gesamten Turbine [7].

Im Gegensatz dazu weisen keramische Werkstoffe ausgezeichnete mechanische Hochtemperatureigenschaften und einen viel höheren Schmelzpunkt auf. Im weiteren Vergleich mit metallischen Werkstoffen zeigen Keramiken eine höhere Korrosionsresistenz und eine niedrigere Dichte ($\rho_{\text{SiC}}=3,2 \text{ g/cm}^3$ [8], $\rho_{\text{Nickelbasis}}=7-8 \text{ g/cm}^3$ [9]). Vor allem letzteres erlaubt eine Reduktion des Bauteilgewichts. Allerdings sind die niedrige Duktilität sowie eine unzureichende Thermoschockbeständigkeit ein großes Hindernis im Einsatz von Keramiken als Hochtemperaturwerkstoff. Aus diesem Grund werden monolithische Keramiken mit Hilfe von keramischen Fasern verstärkt.

Aus der Verbindung einer keramischen Matrix mit darin eingelagerten Fasern ergeben sich die keramischen Faserverbundwerkstoffe (engl. Ceramic Matrix Composites; CMCs). Diese verbinden, wie in Abbildung 4 gezeigt, die vorteilhaften Eigenschaften der Massivkeramiken mit der hohen Schadenstoleranz eines faserverstärkten Polymers, wodurch ein quasiduktiles Verhalten beobachtet werden kann [10,11].

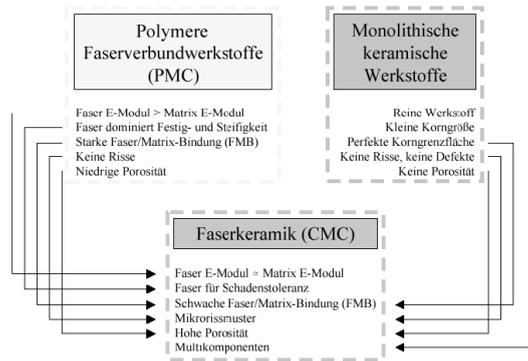


Abbildung 4: Charakterisierende Stichwörter für faserverstärkte Kunststoffe, faserverstärkte keramische Werkstoffe und für Massivkeramik [11].

Die durch die Faserverstärkung erzeugte Quasiduktilität ist in Abbildung 5 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Dehnbarkeit sowie das Spannungsvermögen des CMCs im Vergleich zur monolithischen Keramik aufgrund der Kombination von Faser und Matrix stark ansteigt [12].

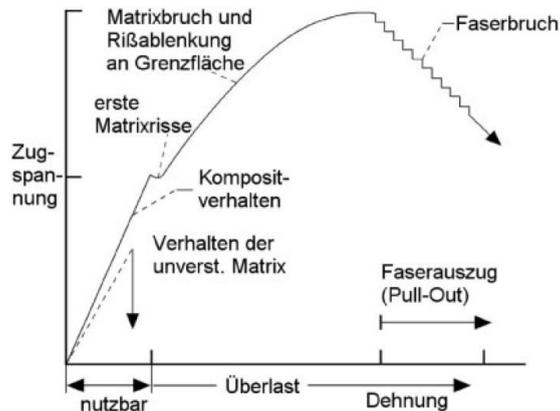


Abbildung 5: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von CMCs im Vergleich zu monolithischer Keramik [12].

Dieses duktile Verhalten ist auf komplexe Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix zurückzuführen. Bei monolithischen Keramiken kommt es als Folge einer Schädigung durch Sprödbruch zu einem spontanen Bauteilversagen. Im Gegensatz dazu führen die Vorgänge an den inneren Grenzflächen der CMCs zu einer Umlenkung, Überbrückung oder sogar zu einem Anhalten des Risses. Dabei kommen mikromechanische Effekte wie „Faser-Pull-Out“ zum Tragen, bei dem die Fasern sich von der Matrix lösen und so eine Rissüberbrückung hervorrufen (Abbildung 6). Dies ist allerdings nur möglich, wenn die Anbindung der Fasern zur Matrix durch Beschichtungen oder einer Ausnutzung der Matrixporosität gering gehalten wird.

Auf diese Weise können die Fasern in der Matrix gleiten. Dieses gewünschte Verhalten von Fasern kann zum Beispiel durch das Beschichten der Fasern mit Bornitrid erreicht werden [12–14].

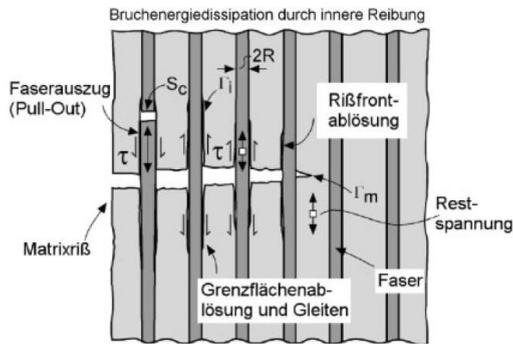


Abbildung 6: Vorgänge bei Rissausbreitung in faserverstärkter Keramik [12].

Die heutzutage genutzten CMCs können in die Gruppen der oxidischen und der nicht-oxidischen CMCs unterteilt werden, welche sich in ihren Eigenschaften voneinander unterscheiden [15]. So weisen nicht-oxidische CMCs im Vergleich bessere mechanische Eigenschaften und Beständigkeit im Hochtemperaturbereich sowie eine höhere Wärmeleitfähigkeit auf. Die Vorteile der oxidischen CMCs liegen in der höheren Oxidationsbeständigkeit, der zum Teil kostengünstigeren Herstellung sowie ihrer höheren Stabilität gegenüber Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen [16]. Zusammengefasst sind Eigenschaften beider CMC-Sorten in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt [16]:

Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaften nicht-oxidischer und oxidischer CMCs [17,18]

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

Nicht-oxidische CMCs basieren meist auf einer Matrix aus Siliziumkarbid (SiC) oder Siliziumnitrid (Si₃N₄) und gleichartigen Fasern zur Verstärkung [15]. In der hier vorliegenden Arbeit sind SiC/SiC-CMCs zum Einsatz gekommen. Nicht-oxidische CMCs können durch verschiedene Prozesse hergestellt werden. Die meistgenutzten Verfahren sind die chemische Gasphaseninfiltration (engl. Chemical Vapor Infiltration, CVI), das reaktive Schmelzinfiltrieren (engl. Reactive Melt

Infiltration, RMI) sowie das Polymerinfiltrations- und Pyrolyseverfahren (engl. Polymer Infiltration and Pyrolysis, PIP) [19–23]. Vor jedem dieser Prozesse erfolgt die Formgebung des späteren CMCs durch das Platzieren der Fasern in einem entsprechend geformten Werkzeug (Formling).

Bei der chemischen Gasabscheidung wird während des Prozesses aus Vorstufen wie Wasserstoff und Methylchlorisilan (CH_3SiCl_3) SiC abgeschieden. Die gasförmigen Vorstufen durchströmen bei 800°C die vorher hergestellten Formlinge aus gekreuzten und fixierten Fasern. Die hierbei verwendete Abscheidungskammer, in der die Formlinge positioniert sind, ist an beiden Enden geöffnet. Die Gasspezies werden durch Diffusion durch die porösen Formlinge befördert, wobei die treibende Kraft der Konzentrationsgradient zwischen dem Inneren und der Oberfläche ist. Die Kohlenstoff- und Siliziumatome bilden dabei das gewünschte SiC, während die Chloratome als HCL-Gase mit dem Wasserstoff aus der Abscheidungskammer getragen werden. Wenn der Gasaustritt im Material aufgrund von zugewachsenen Bereichen nicht länger vom Reaktionsgas erreichbar ist, hat dies eine hohe Porosität zur Folge. Daher ist es notwendig, die erzeugten Oberflächen zwischen den Zyklen durch eine mechanische Nachbearbeitung wieder zu öffnen. Daher eignet sich der CVI Prozess nicht für die Herstellung von großen oder komplexen Bauteilen oder einer hohen Stückzahl [19, 23].

Beim RMI-Prozess, oder auch LSI-Prozess genannt (Liquid Silicon Infiltration), wird eine Matrix aus mikroporösem Kohlenstoff mit flüssigem Silizium bei Temperaturen von mehr als 1400°C infiltriert. Das flüssige Silizium benetzt die Kohlenstoffoberfläche und dringt aufgrund der auftretenden Kapillarkräfte in die Poren ein. Das Silizium reagiert mit dem Kohlenstoff dabei zu SiC. Das noch vorhandene Silizium diffundiert durch das neugebildete SiC und reagiert mit dem verbliebenen Kohlenstoff. Dabei kommt es aufgrund einer zahlreichen Keimbildung zu einer feinkörnigen SiC Struktur. Das entstandene SiC füllt die Poren des Formlings aus und bildet die keramische Matrix. Das kontinuierliche Eindringen von Si durch das bereits gebildete SiC kann durch das um etwa 23% kleinere spezifische Volumen von SiC im Vergleich zu Si und C erklärt werden. Auf diese Weise kann eine dichtere CMC erstellt werden. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass es zu eingeschlossenen Bereichen aus nicht reagiertem Silizium und Kohlenstoff kommen kann, die sich als mechanische Schwachstelle herausstellen können [20, 22].

Beim PIP-Prozess werden Fasern ebenfalls in einer Form gestapelt und fixiert. Anschließend erfolgt die Infiltration dieser Form mit einem Polymer wie Polysilan mit anschließender Aushärtung. Hierbei kommen Verfahren wie das Harzspritzgießen zum Einsatz. Nach dem Aushärten werden die Formlinge einer Pyrolyse bei über 1100°C ausgesetzt. Aufgrund eines Volumenschwunds während der Pyrolyse werden die Schritte der Infiltration und der Pyrolyse mehrmals

durchgeführt bis die gewünschte Restporosität eingestellt ist. Dieses Verfahren kann auch mit dem LSI Verfahren kombiniert werden, um die Porosität des CMCs zu verringern. Auf diese Weise können mehrere PIP-Zyklen eingespart werden. Die Kombination dieser beiden Verfahren ist jedoch noch nicht ausgereift [21, 24]. Hersteller von SiC-CMCs sind z.B. The Boeing Company, COI Ceramics Inc., General Dynamics, Ultramet Inc. und Schunk Ingenieurskeramik GmbH [10].

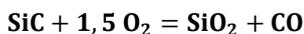
3.3 Korrosion

Die hohe Temperaturstabilität, Oxidationsbeständigkeit sowie die guten mechanischen Hochtemperatüreigenschaften der keramischen Faserverbundwerkstoffe erlauben einen Einsatz bei deutlich höheren Prozesstemperaturen als metallische Materialien. Jedoch leiden diese Werkstoffe bei hohen Temperaturen von über 1200°C unter anderem unter korrosiven oder erosiven Schädigungsmechanismen, die beim Einsatz dieser Materialien berücksichtigt werden müssen.

Als Korrosion versteht man die chemische und physikalische Wechselwirkung eines Materials mit einem umgebenden Medium. Die Triebkraft dieses schwächenden Phänomens ist das Bestreben eines Systems, wieder ins physikalische oder chemische Gleichgewicht zu gelangen. Die beiden Hauptkorrosionsarten der SiC-haltigen CMCs können in die Heißgaskorrosion und in die Heißkorrosion unterteilt werden [25]. Hierbei umfasst die Heißgaskorrosion Veränderungen des Materials unter Wechselwirkung mit heißen Mischgasen. Die Heißkorrosion umfasst wiederum alle Veränderungen und Reaktionen eines Materials in Kontakt mit Ablagerungen, Stäuben und Schmelzen. Vor allem ist hierbei die thermochemische Reaktion der keramischen Werkstoffe mit Silikatschmelzen wie Kalzium-Magnesium-Aluminiumsilikaten (eng. Calcium-Magnesium-Alumino-Silicates, CMAS) zu nennen [25].

3.3.1 Heißgaskorrosion

Wie eingangs erwähnt, weisen CMCs eine hohe Anfälligkeit für Korrosion in wasserdampfhaltiger Atmosphäre bei hohen Temperaturen auf. So bildet sich zunächst auf der Oberfläche des SiC bei hohen Temperaturen eine dünne Schicht aus SiO₂, [26, 27]. Diese Reaktion ist nachfolgend in Formel 1 dargestellt [28]:



Formel 1

Da die dünne SiO₂ Reaktionsschicht sehr dicht ist und nicht weiter mit dem Sauerstoff der Luft reagiert, verhindert sie weiteren Kontakt des SiC mit der oxidierenden Atmosphäre (Diffusionslimitierung). Dem SiO₂ kann demnach eine passivierende Wirkung zugeschrieben werden, welche die Oxidation des verbleibenden SiC wesentlich hemmt. Diesen Vorgang bezeichnen Nickel et al. [25] als eine passive Korrosion mit einhergehender Massenzunahme durch die passivierende

Schicht. Zu dieser Massezunahme kommt es, da das Silizium mit dem Luftsauerstoff reagiert und diesen in der sich aufbauenden Oxidschicht der Masse des Werkstückes hinzufügt.

Die passivierende Wirkung der SiO₂-Schicht wird jedoch in wasserdampfhaltiger Luft aufgehoben, da die SiO₂-Schicht mit dem Wasserdampf nach der folgenden Reaktion reagiert und das flüchtige Si(OH)₄ bildet [29]:



Die Korrosionsart wechselt infolgedessen von einer passiven zu einer aktiven Korrosion, da es aufgrund der Si(OH)₄ Verflüchtigung zu einer Materialverlust und dadurch zu einer Schwächung des SiC Bauteils kommt. Dieser Materialverlust kann aufgrund seiner Flüchtigkeit als linear verlaufender Prozess angesehen werden. Die lineare Verflüchtigungsrate k_1 wird durch den Si(OH)₄ Transport durch eine konstant dicke Gasgrenzschicht in einer bestimmten Zeit begrenzt und kann durch Formel 3 als Gewichtsänderung pro Zeit ausgedrückt werden:

$$k_1 = -dw/dt \quad \text{Formel 3}$$

Die lineare Verflüchtigungsrate von Si(OH)₄ kann auch nach Formel 4 durch den stationären Diffusionsfluss der volatilen Reaktionsprodukte durch eine laminare Gasgrenzschicht dargestellt werden [29, 30].

$$k_1 = 0,664 * \left(\frac{\rho'vL}{\eta}\right)^{0,5} * \left(\frac{\eta}{\rho'D}\right)^{\frac{1}{3}} * \frac{Dp}{L} \quad \text{Formel 4}$$

Hierbei steht ρ' für die Dichte der Gasgrenzschicht, v für die lineare Gasgeschwindigkeit, η für die Gasgrenzschichtviskosität, L für die charakteristische Länge, D für den Interdiffusionskoeffizienten der Si-O-H Produkte und ρ für die Dichte der Si-O-H Produkte. Durch Formel 4 kann gezeigt werden, dass sich durch den stetigen Abtransport des Reaktionsprodukts kein chemisches Gleichgewicht einstellen kann und somit die Korrosionsrate stark von diesem Abtransport abhängt. Dabei kann nach Opila et al. [29] Formel 4 im Zusammenhang mit der Gasgeschwindigkeit, Temperatur und dem Druck auf Formel 5 und schließlich auf Formel 6 reduziert werden. Die letzte Vereinfachung sei möglich, da der Wasserdampfpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ in einer vollständig umgesetzten Verbrennungsumgebung mit dem Gesamtdruck skaliert [29, 30].

$$k_1 \propto \frac{P_{\text{Si-O-H}}}{(P_{\text{total}})^{0,5}} * v^{0,5} \quad \text{Formel 5}$$

$$k_1 \propto \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{(P_{\text{total}})^{0,5}} * v^{0,5} \propto (P_{\text{total}})^{\frac{3}{2}} * v^{0,5} \quad \text{Formel 6}$$

Nach dem Wegfall der schützenden Schicht reagiert das SiC des Substrats erneut mit Luft und Wasser zu SiO₂ bzw. CO₂ und anschließend zu Si(OH)₄. Durch diese andauernden Reaktionen

wird immer mehr SiC umgewandelt, was zu einem kontinuierlichen Masseverlust des Substrats führt (Abbildung 7).

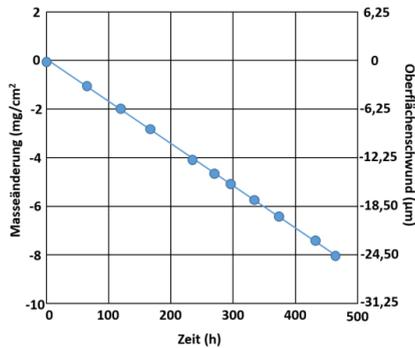


Abbildung 7: Massenänderung und Oberflächenabtrag von SiC bei 1200°C und 90% Wasserdampf, angelehnt an [31].

3.3.2 Heißkorrosion

Bei Betriebstemperaturen über 1200°C tritt neben der Korrosion aufgrund von Wasserdampf eine weitere Form der Korrosion auf. Silikate, zusammenfassend als CMAS bezeichnet, können in Turbinen mit der Ansaugluft aufgenommen werden und sich als glasartige Phase auf den Komponenten ablagern. Das CMAS (Staub, vulkanische Asche und Sand) schmilzt oberhalb von 1200°C und reagiert in Kontakt mit dem CMC, was zur Auflösung des Substrats in der CMAS-Schmelze und einer Ausfällung neuer niedrigschmelzender Sekundärphasen führt. Diese weisen einen vergleichsweise hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (engl. Coefficient of Thermal Expansion, CTE) und damit eine hohe Fehlanpassung zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten des CMC-Substrats auf. Dies führt dazu, dass bei Temperaturwechseln Spannungen auftreten, welche ein rissbedingtes Versagen zur Folge haben können. Im Falle der auf metallischen Werkstoffen eingesetzten porösen Wärmedämmschichten kommt es darüber hinaus zu einer Infiltration der Schichten, was beim Abkühlen der Schmelze eine erhöhte Steifigkeit der aufgetragenen Schicht hervorrufen kann. Dies kann zu einem plötzlichen Abplatzen und damit zu einem Versagen der Schicht unter Temperaturwechselbelastungen führen.

Aufgrund immer höherer Einsatztemperaturen und einhergehend damit einer höheren Reaktivität des CMAS, wird diese Korrosionsart zu einer stetig anwachsenden Problematik für den Einsatz von CMCs oder keramischen Schutzschichten. Das Verhalten von CMCs oder Schutzschichten in Kontakt mit CMAS kann in verschiedenen Versuchsanordnungen erprobt werden. So werden Proben mit oder ohne Schutzschichten einem Gradiententest (z.B. Brennerzykliertest) unterzogen, bei dem das CMAS in Form einer Lösung in die Brennerflamme eingebracht wird. Diese Art von Test

gibt ein realistisches Bild der Beständigkeit des Materials wieder, da er einen gut messbaren Vergleich der CMAS-Resistenz unter betriebsähnlichen Bedingungen mit Temperaturwechsel ermöglicht [32, 33]. Eine weitere Methode, die auch im Zuge dieser Arbeit verwendet wurde, besteht darin, einen dicht gesinterten Bulkkörper des zu testenden Materials einer bestimmten Menge an CMAS auszusetzen [34, 35]. Der Vorteil dieses Testes ist die Möglichkeit, mehrere Materialien einfacher unter identischen Bedingungen zu erproben und so die Vergleichbarkeit zu bewahren. Jedoch ist zu beachten, dass die vorherrschenden Gegebenheiten weniger einer realen Turbinenumgebung entsprechen. In einer abgewandelten Version dieses Tests werden die zu testenden Materialien direkt mit einer CMAS-Variante vermischt und verpresst. Nach einer anschließenden Ofenauslagerung kann ebenfalls das Reaktionsverhalten der Schichtmaterialien untersucht werden [36, 37].

3.4 Environmental Barrier Coatings

Die Anfälligkeit der CMCs gegenüber Korrosion erfordert die Entwicklung und den Einsatz sogenannter Environmental Barrier Coatings (EBCs), welche die Korrosion der Grundwerkstoffe, in diesem Fall SiC, einschränken sollen. Der zeitliche Verlauf der Prozesstemperaturerhöhung und der damit einhergehenden erforderlichen Maßnahmen ist in Abbildung 8 dargestellt.

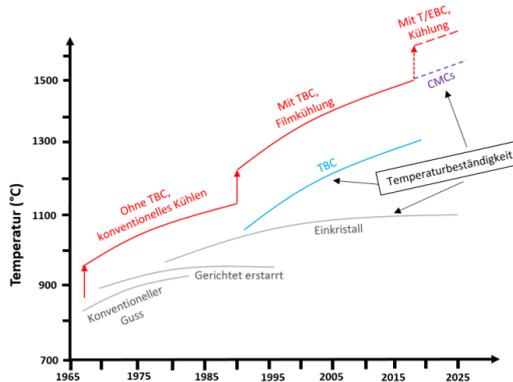


Abbildung 8: Zeitlicher Ablauf der Entwicklung von Turbinenwerkstoffen, -kühlungen und -beschichtungen zur Erhöhung der Einsatztemperatur, angelehnt an [38].

Bei der Entwicklung von EBC-Systemen sind verschiedenste Eigenschaften zu beachten. Diese sind exemplarisch in Abbildung 9 dargestellt. Dabei sollten EBCs durchgehend dicht und rissfrei gestaltet werden, um den Kontakt zwischen korrosiven Medien und dem zu schützenden Werkstoff zu verhindern oder zumindest zu minimieren.

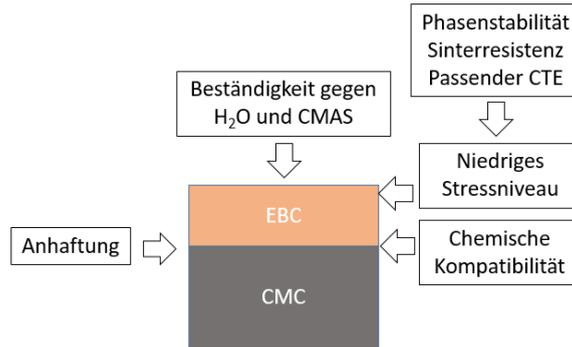


Abbildung 9: Parameter für die Herstellung von Environmental Barrier Coatings, angelehnt an [39].

Der thermische Ausdehnungskoeffizient (CTE) ist für die Langlebigkeit in einer thermozyklischen Umgebung einer der ersten Parameter, die berücksichtigt werden müssen. Abbildung 10 zeigt die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Oxiden und Silikaten im Vergleich zu nicht-oxidischen CMC-Materialien wie SiC und Si₃N₄. Dabei ist zu erkennen, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient von Oxiden, wie z.B. Al₂O₃ im Vergleich zu Mulliten, BSAS und RE-Silikaten deutlich höher ist. Für eine Beschichtung eignen sich Silikate, BSAS (1-xBaO-xSrO-Al₂O₃-2SiO₂; 0 ≤ x ≤ 1) und Mullite demnach besser, da es aufgrund einer ähnlichen thermischen Ausdehnung zu geringeren Spannungen innerhalb der Schichten kommt [39]. Aus diesem Grund sind die Deckschicht der ersten Generation von EBCs, bestehend aus yttriumstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ), durch BSAS ersetzt worden [40, 41].

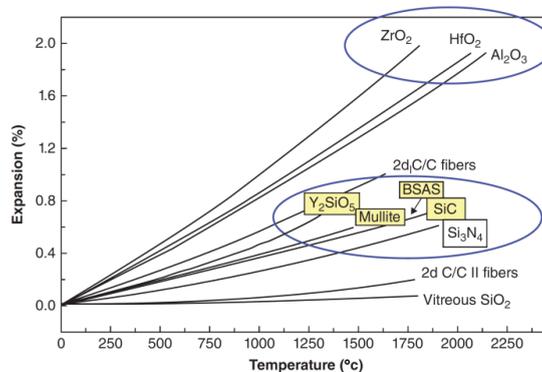


Abbildung 10: Vergleich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Oxiden und Silikaten im Vergleich mit SiC und Si₃N₄ [39].

Der nächste Schlüsselparameter zur Auswahl von Beschichtungsmaterialien ist die Resistenz gegen Reaktionen und Verflüchtigung in Kontakt mit Wasserdampf. In Abbildung 11 sind berechnete Masseänderungen für SiC, Mullit und BSAS dargestellt. Es ist zu sehen, dass von den drei dargestellten Materialien die niedrigste Verflüchtigung bei BSAS vorliegt. Lee et al. [39] stellten,

unter Berücksichtigung des Korrosionsverhaltens verschiedener RE-Mono- und Disilikaten, folgendes Verflüchtigungsranking auf: SiC > Mullit > BSAS, RE-Disilikate > RE-Monosilikate [39, 42, 43]. Demnach zeigen vor allem die RE-Monosilikate eine deutlich verbesserte Korrosionsresistenz im Kontakt mit heißem Wasserdampf.

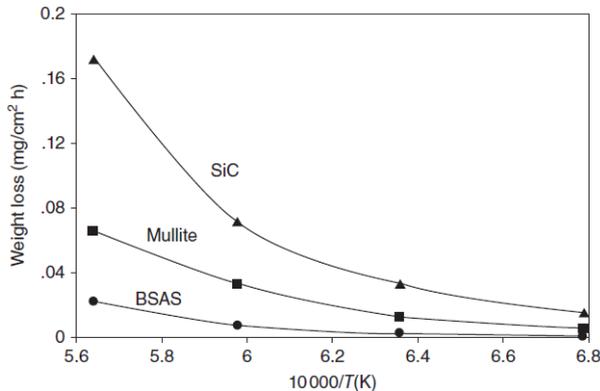


Abbildung 11: Verflüchtigung für SiC, Mullit und BSAS bei 1500°C, $p(\text{H}_2\text{O})=0,5 \text{ atm}$ und $P_{\text{total}}=1 \text{ atm}$ [39].

Da Oxide und Silikate dazu neigen, miteinander zu reagieren, ist eine chemische Kompatibilität ein weiterer Schlüsselparameter der Schichtmaterialauswahl. So reagiert BSAS ohne eine Zwischenschicht mit dem SiC-CMC, wie in Abbildung 12 gezeigt, zu einer Glasphase mit einem niedrigen Schmelzpunkt von etwa 1300°C. Dies führt zu einem Volumenunterschied mit den umgebenden Materialien und damit zu Poren und Rissen. Diese Risse können sich miteinander verbinden und somit zu einer Schwächung oder zu einem Ablösen der Schichten führen [44].

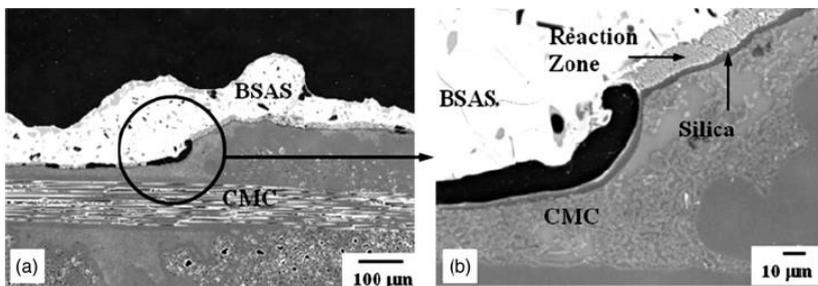


Abbildung 12: REM-Aufnahme eines Reaktionsprodukts einer BSAS-Schicht mit einem SiC-CMC ($T = 1300^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9 \text{ atm}$, $P_{\text{total}} = 1 \text{ atm}$ and $v = 2.2 \text{ cm/s}$) [44].

Als letzter Parameter soll an dieser Stelle die Phasenstabilität genannt werden. Für eine spannungsarme Schicht ist eine hohe Phasenstabilität in allen Temperaturbereichen ein wichtiger Faktor. So weist BSAS bei höheren Temperaturen zwei polymorphe Phasen auf. Diese führen im Hochtemperaturbereich aufgrund unterschiedlicher Volumenveränderungen zu thermischer Spannung im Schichtsystem und können auf diese Weise zu Spannungsrissen führen [44].

Aufgrund der hohen Reaktivität sowie der niedrigen Phaseninstabilität des BSAS in Kontakt mit dem Grundwerkstoff entwickelte die NASA eine dritte Generation von EBCs [45]. Wie in Abbildung 13 zu erkennen, wurde ein dreilagiges System, bestehend aus einer Silizium Haftvermittlerschicht, einer Mullit Zwischenschicht und einer Deckschicht aus einem seltenen Erdsilikat genutzt. Insbesondere Ytterbium- und Yttriumsilikate sind vielversprechende Deckschichtkandidaten aufgrund ihres zum Substrat passenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten, ihrer hervorragenden chemischen Kompatibilität mit SiC, ihrer ausgezeichneten Hochtemperaturstabilität und ihrer geringen Rezession in Wasserdampfumgebungen. Die RE-Disilikate (DS, $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) haben einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der dem des SiC/SiC-Substrats sehr nahekommt und sind thermochemisch mit dem thermisch gewachsenen SiO_2 (engl. Thermal Grown Oxide, TGO) kompatibel. Aufgrund der höheren SiO_2 -Aktivität ist jedoch ihr Widerstand gegen Verflüchtigung in Wasserdampf geringer als der des entsprechenden Monosilikats (MS, RE_2SiO_5). Trotz dieses Vorteils weisen die Monosilikate im Vergleich zu den RE-Disilikaten eine geringere Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zum CMC-Substrat auf, was bei einem Temperaturwechsel zu Spannungen führen und die Stabilität und Langlebigkeit des EBC-Systems durch die Bildung und das Wachstum von Rissen verringern kann [42, 46–50]. Beide Silikatgruppen weisen also im direkten Vergleich Vor- und Nachteile auf, die bei ihrem Einsatz berücksichtigt werden müssen. Mithilfe dieser neuen Schichtmaterialien konnten Betriebstemperaturen von über 1482°C erreicht werden. Auch zeigten thermische Zyklertests eine höhere thermische Wechselbeständigkeit von seltenen Erdsilikaten im Vergleich zu YSZ-EBC-Systemen [51].

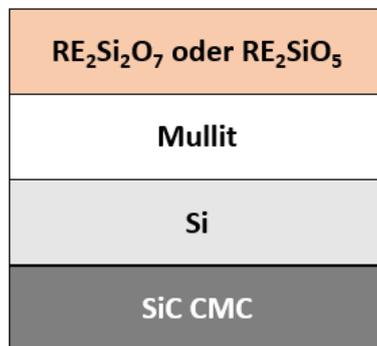


Abbildung 13: Aufbau eines EBC-Schichtsystems der dritten Generation, angelehnt an [41].

Im Laufe der letzten Jahre wurden einige EBC-Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften erforscht. In der nachfolgenden Tabelle 2 wird ein Überblick über verschiedene Materialkandidaten und einige ihrer Eigenschaften gegeben. Hierbei ist anzumerken, dass die angebenen Werte für SiC und Si_3N_4 einen Zersetzungspunkt und keinen Schmelzpunkt darstellen.

Tabelle 2: Überblick über einige EBC- und CMC-Materialien mit ihren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Schmelzpunkten.

Material	CTE ($\times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$)	Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)
Y_2SiO_5	5-6 [52]	1980 [53]
Lu_2SiO_5	6,7 [54]	2100 [55]
$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	3,92-5,17 [56]	1900 [55]
Yb_2SiO_5	7,2 [54]	1950 [53]
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	4-6 [57]	1850 [53]
BSAS (monoklin)	4-5 [58]	1300 [44]
BSAS (hex)	7-8 [58]	1300 [44]
Mullit	5-6 [58]	1800 [59]
Aluminiumoxid	6-8,4 [58]	2072 [60]
Si	3,5-4,5 [58]	1400 [61]
SiC; SiC/SiC	4,5-5,5 [58]	2545 [62]
Si_3N_4	3-4 [58]	1875 [63]

Besonders interessant in der Reihe der seltenen Erd-Deckschichten sind die gemischten Deckschichten mit verschiedenen Anteilen an RE-MS und RE-DS. So wiesen Xu et al. [64] sowie Ueno et al. [65, 66] nach, dass eine Deckschicht bestehend aus Lu-DS und Lu-MS im Verhältnis von 6:4 oder 7:3 eine überragende Korrosionsresistenz bei einer ebenfalls guten Anhaftung zeigen. Es ist anzunehmen, dass diese Eigenschaftskombination aus angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie zusammenwirkenden Charakteristika der beiden einzelnen Silikate entsteht. Wegen der hohen Materialkosten ist Lutetium allerdings im industriellen Maßstab kaum ökonomisch sinnvoll einsetzbar. Daher ist die Umsetzung des Konzepts mit handelsüblicheren seltenen Erden, wie Yttrium und Ytterbium, von größerem Interesse.

Um die Anhaftung von Deckschichtmaterialien wie den RE-Silikaten zu verbessern, werden Haftvermittlerschichten aufgetragen oder eine Modifizierung der Substratoberfläche vorgenommen. Derzeit wird vor allem Silizium als Haftvermittlerschicht (engl. Bondcoat) verwendet, da es sich optimal an das SiC anbindet und einen guten Oxidationsschutz gewährleistet. Die gute Anbindung an das Substrat ist durch die hohe Übereinstimmung der beiden thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie eine starke chemische Bindung zu erklären [67]. Allerdings wird der Einsatz von Si als Haftvermittlerschicht durch seine Schmelztemperatur 1400°C begrenzt.

Die unterschiedlichen Schichtsysteme können mit verschiedensten Prozessen aufgetragen werden. So untersuchten Bakan et al. [68] die Auftragung von $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mithilfe mehrerer thermischer

Beschichtungsverfahren, wie dem atmosphärischem Plasmaspritzen (engl. Atmospheric Plasma Spraying, APS), Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (engl. High Velocity Oxygen Fuel Spraying, HVOF), dem Suspensionsplasmaspritzen (engl. Suspension Plasmaspraying, SPS) sowie dem Niederdruckplasmaspritzen (engl. Very Low Pressure Plasmaspraying, VLPPS). Ramasamy et al. [69] benutzten einen schlickerbasiertem „Dipcoating“-Prozess, um ein Schichtsystem aus Mullit und Gd_2SiO_5 herzustellen. EBC-Schichtsysteme können auch mittels anderer Herstellungsprozesse wie der physikalischen oder der chemischen Gasabscheidung auf Substraten aufgetragen werden. Da jedoch in dieser Arbeit lediglich thermischen Beschichtungsverfahren zum Einsatz kommen, werden nur diese Verfahren im Folgenden genauer erläutert.

3.5 Thermisches Spritzen

3.5.1 Theorie des thermischen Spritzens und des Schichtaufbaus

Der Oberbegriff des thermischen Spritzens definiert eine Gruppe von Beschichtungsprozessen, in denen metallische und nicht metallische Werkstoffe durch das Einwirken eines schnellen und meist heißen Gasgemisches erhitzt und auf das zu beschichtende Substrat beschleunigt werden. Beim Auftreffen auf dem Substrat flachen die aufgeschmolzenen Partikel ab und erstarren, was nach und nach zum Aufbau einer Schicht führt. Das hierbei verwendete Material kann dem Prozess in Form von Pulvern, Drähten oder Suspensionen zugeführt werden [70]. Das Prinzip des Beschleunigungs und zumindest teilweisen Aufschmelzens von pulverförmigen Materialien durch einen heißen Gasstrom kann als Abgrenzung zu anderen Beschichtungsmethoden, wie z.B. dem Schmelztauchen, Lackieren oder Emaillieren, angesehen werden.

Nach Fauchais et al. [71] kann ein vollständiges thermisches Spritzsystem in fünf Subsysteme unterteilt werden: Die Fackel (1) mit der erforderlichen Strom- und Gasversorgung zur Erzeugung eines sehr schnellen hochenergetischen Strahls, die Pulver oder Materialzuführung (2) in diesen Strahl sowie das Aufschmelzen zu Tropfen, die eingestellte Prozessatmosphäre (3) einschließlich der Art des Gases, der Feuchtigkeit und des Druckes (Normal- oder Unterdruck), die zu beschichtende Oberfläche und die Vorbereitung dieser (4) sowie die mechanische Steuerung zur Kontrolle und Bewegung des Brenners bzw. des Substrates (5) [71].

Das Prinzip eines thermischen Spritzprozesses ist in Abbildung 14 dargestellt. Der Spritzbrenner führt die Energie (chemisch, elektrisch oder kinetisch) dem Brennergas zu und wandelt ihn in einen Strahl von erhitzten Gasen, welcher sich nach dem Austreten aus einer Düse schnell ausdehnen. Der Spritzwerkstoff wird entweder im Brenner selbst (z.B. axiales Suspensions Plasma Sprit-

zen) oder am Ausgang der Düse (z.B. APS) in diesen Gasstrom gelenkt, in welchem sie beschleunigen, aufschmelzen und gleichzeitig in Richtung des zu beschichtenden Substrates gelenkt werden. An diesem scheiden sich die geschmolzenen bzw. angeschmolzenen Partikel aufgrund von hohen kinetischen Kräften in Form von verformten Fladen (engl. Splats) ab, die in mehreren Lagen die Beschichtung bilden.

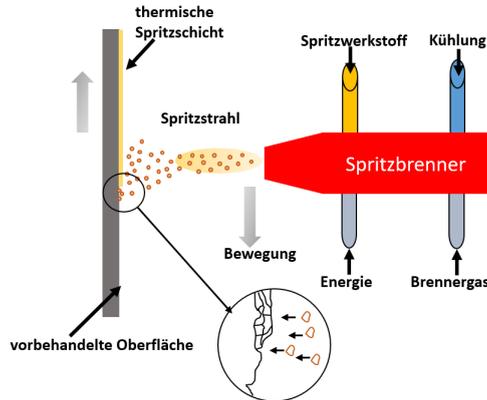


Abbildung 14: Prinzip des thermischen Spritzens und des daraus resultierenden Schichtaufbaus, angelehnt an [72].

Die verschiedenen thermischen Spritzprozesse unterscheiden sich nicht nur durch die Zugabe des Spritzmaterials (Pulver, Suspension oder Draht) sondern auch durch die Art und Weise, in welcher die Energie dem Prozess zugefügt wird. Letzteres kann z.B. durch ein Plasma (Plasmaspritzen), die Flamme eines Verbrennungsprozesses (Flammspritzen) oder durch extrem schnelle Gasströmung (Kaltgasspritzen) erfolgen [71]. Eine Übersicht über die verschiedenen Prozesse ist in Abbildung 15 gezeigt. So umfassen die durch eine Verbrennung eines Sauerstoff/Treibstoffgemisches (Methan, Wasserstoff, Kerosin) mit Energie versorgten Prozesse das Flammspritzen, das Detonationsspritzen und die Hochgeschwindigkeitsvarianten des Flammspritzens. Die durch elektrische Energie getriebene Prozesse wiederum können in das weitverbreitete Plasmaspritzen und das Lichtbogenspritzen unterteilt werden. Weiterhin kann das Plasmaspritzen durch die genutzte Prozessatmosphäre (APS, VLPPS) und die Subkategorie des Atmosphärischen Hochgeschwindigkeitsplasmaspritzen (engl. High Velocity Atmospheric Plasma Spraying, HVAPS) unterteilt werden. Die einzelnen Verfahren und deren Unterschiede werden in den nachfolgenden Abschnitten genauer erläutert.

Einen Sonderfall des thermischen Spritzens stellt das Kaltgasspritzen dar. In diesem Verfahren werden die Partikel nicht primär, wie im Fall des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens oder des Plasmaspritzens, durch ein Heißgasgemisch aufgeschmolzen sondern durch hohe kinetische Energien einer extrem schnellen Gasströmung plastisch verformt. Durch Partikelgeschwindigkeiten

von bis zu 1500 m/s, werden die Partikel beim Aufprall stark plastisch verformt, so dass sie zum Schichtaufbau beitragen. Jedoch ist dieses Verfahren eher für metallische Materialien geeignet, da ein hohes Maß an Duktilität erforderlich ist, um auf diese Weise eine Schicht zu generieren. Die in dieser Arbeit verwendeten Keramiken weisen jedoch nicht die erforderliche Duktilität auf und würden sich nicht weit genug verformen, um eine Schicht aufzubauen. Daher wird das Kaltgasverfahren nicht weiter betrachtet [70, 71, 73].

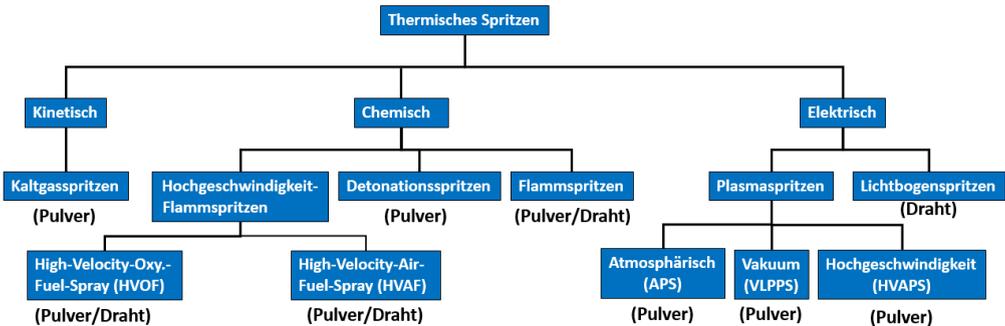


Abbildung 15: Übersicht über die Unterteilung der verschiedenen thermischen Beschichtungsverfahren und der eingesetzten Materialien, angelehnt an [71].

Die Betrachtung der Partikelgeschwindigkeiten bzw. der Temperaturen ist ein wichtiger Schritt bzw. wichtiges Kriterium in der Auswahl des geeigneten Beschichtungsprozesses. So steuern diese beiden Parameter den Aufschmelzgrad der Partikel und in Zusammenhang mit der Substrattemperatur auch die Morphologie und Mikrostruktur der schichtbildenden Splats.

Die Partikelgeschwindigkeit hängt hauptsächlich durch die Stokes'sche Schleppkraft F_D vom Partikeldurchmesser d_p , der Dichte des Gases ρ_g der Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Plasma bzw. Gas v_p und Partikel v_g ($v_r = v_p - v_g$) und einem viskosen Widerstandskoeffizienten C_D ab (Formel 7).

$$F_D = \frac{\pi}{8} * d_p^2 * \rho_g * v_r^2 * C_D \quad \text{Formel 7}$$

Mit hohen Geschwindigkeiten geht auch eine hohe kinetische Energie einher, die ein Abflachen der Splats beim Aufprall auf dem Substrat zur Folge hat und die Bildung einer dichteren Schicht begünstigt. Durch die Partikelgeschwindigkeit kann ebenfalls der Aufschmelzgrad der Partikel beeinflusst werden, da sie durch die Verweilzeit der Partikel im heißen Gasstrom eingestellt wird. Bei sehr hohen Partikelgeschwindigkeiten kann es vorkommen, dass die Partikel nicht vollkommen aufschmelzen und ein solider Kern im Partikel erhalten bleibt. Aufgrund seiner niedrigeren Duktilität zerspringt dieser Kern beim Aufprall auf dem Substrat und kann eine poröse Schüttung erzeugen.

Auch können durch die hohen kinetischen Kräfte Spannungen in die Schichten eingebracht werden, die zu Rissen oder Ablösungen führen können [74]. Bei niedrigen Geschwindigkeiten, z.B. hervorgerufen durch niedrigere Gasflüsse, verweilen die Partikel länger im heißen Gas und können weiter aufschmelzen, was zu einer homogenen Schicht, ohne die zuvor beschriebenen porösen Bereiche, führt. Nachteilig an einer zu langen Verweilzeit ist jedoch, dass der Partikel so stark aufgeheizt wird, dass es zu Oxidation (im Fall von metallischen Pulvern), dem Verdampfen von flüchtigen Elementen oder sogar ganzer Partikel kommen kann. So kann z.B. bei der Beschichtung mit Disilikaten Silizium verdampfen, was zur Bildung von Monosilikaten und damit zu einer Ausbildung von Zweiphasigkeit führen kann.

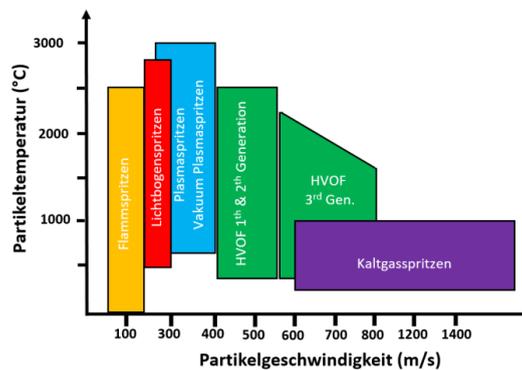


Abbildung 16: Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten verschiedener thermischer Beschichtungsverfahren, angelehnt an [75].

Die Gastemperatur ist eine weitere Einflussgröße auf den Aufschmelzgrad der Partikel. Sie wird z.B. durch Stromstärke, Gasdurchfluss und Gaszusammensetzung direkt beeinflusst, wobei die Stromstärke lediglich beim Plasmaspritzen einen Einfluss hat. Das Aufschmelzen eines Partikels erfolgt, wenn die Netto-Energieaufnahme q_{net} die Summe aus Wärmeenergie und Schmelzenergie übersteigt (Formel 8). q_{net} ergibt sich aus der Differenz der konvektiven Wärmeübertragung q_c und dem Energieverlust aufgrund von Strahlung q_r (Formel 9).

$$\int_0^T \mathbf{q}_n dt > m_p * [c_p * (T_m - T_0) + h_m] \tag{Formel 8}$$

(m_p =Partikelmasse, c_p = Wärmekapazität, T_m =Schmelztemperatur, T_0 =Starttemperatur, h_m = Schmelzenthalpie)

$$\mathbf{q}_{net} = \mathbf{q}_c - \mathbf{q}_r \tag{Formel 9}$$

Die konvektive Wärmeübertragung hängt von dem konvektivem Wärmeübertragungskoeffizienten β , der Partikeloberfläche A_p und der Temperaturdifferenz zwischen Gas (T_g) und Partikel ($T_{p,s}$) ab (Formel 10).

$$q_c = \beta * A_p * (T_\infty - T_{p,s}) \quad \text{Formel 10}$$

Der konvektive Wärmeübergangskoeffizient β beschreibt dabei die Fähigkeit eines flüssigen oder gasförmigen Stoffes, die Energie von einer Oberfläche eines anderen Stoffes ab- oder zuzuführen. Er hängt im Fall des thermischen Spritzens von der thermischen Leitfähigkeit des Verbrennungsgases bzw. Plasmas k_g , des Partikeldurchmessers d_p und der Nusselt-Zahl Nu ab (Formel 11). Die Nusselt-Zahl wiederum hängt neben der Prandtl-Zahl Pr durch die Reynoldszahl Re von der Dichte des Gases bzw. Plasmas ρ_g ab (Formel 12 und 13) [76]. Somit zeigen die Formeln 8-13, dass das Aufheizen und gegebenenfalls Aufschmelzen eines Partikels maßgeblich durch die Geschwindigkeit und die Dichte des Gasstroms sowie durch die Temperatur des Gasstroms beeinflusst wird.

$$\beta = \frac{k_g}{d_p} Nu \quad \text{Formel 11}$$

$$Nu = 2,0 + 0,6 * Re^{0,5} * Pr^{0,33} \quad \text{Formel 12}$$

$$Re = \frac{\rho_g * v_r * d_p}{\eta_g} \quad \text{Formel 13}$$

(η_g = dynamische Viskosität des Gases)

Des Weiteren werden der Aufschmelzgrad der Partikel und die Morphologie der daraus entstehenden Schicht auch durch den Spritzabstand zwischen Brenner und Substrat beeinflusst. Je näher der Brenner dem Substrat ist, desto kürzer ist wiederum die Verweilzeit des Partikels bevor es auf das Substrat trifft. Wie zuvor beschrieben, führt eine zu kurze Verweilzeit in der Fackel, z.B. aufgrund sehr kurzer Spritzabstände, zu einer größeren Fraktion an nicht ausgeschmolzenen Partikeln. Ein zu großer Abstand kann dazu führen, dass die Partikel aus den heißen Bereichen des Gasstroms austreten und wieder erstarren. Zusätzlich kühlt das Prozessgas aufgrund von Expansion und Verwirbelungen ebenfalls immer weiter ab, was ebenfalls zum Abkühlen der Partikel beiträgt. Der Spritzabstand hat auch aufgrund der daraus resultierenden Substrattemperatur einen Einfluss auf die Schichtqualität. So wird bei einem kurzen Abstand das Substrat stärker vorgeheizt, sodass auftreffende Partikel wegen eines kleineren Temperaturgradienten langsamer abkühlen. Jedoch wird das Substrat auch stärker beansprucht und es kann z.B. zu einer Oxidation des Substrats bekommen.

3.5.2 Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)

Der kommerziell verbreitetste Prozess des thermischen Spritzens ist das atmosphärische Plasmaspritzen (APS). Durch das Zünden eines Lichtbogens zwischen Anode und Kathode wird Energie auf das Prozessgas (z.B. Ar, He, H) innerhalb des Brenners übertragen (Plasmabildung). Sobald die Energiezufuhr beendet wird, rekombinieren die Elektronen und Ionen im Plasma unter Freisetzung von Wärme- und Lichtenergie. Das Beschichtungsmaterial wird meist in Form eines Pulvers am Düsenaustritt in das bis zu 30.000°C heiße Plasma eingeleitet und Richtung Substrat beschleunigt [70]. Der APS-Prozess ist aufgrund seiner hohen Prozess-temperatur dazu geeignet, praktisch alle Schichtmaterialien mit einem Schmelzpunkt zu verarbeiten, die neben metallischen Werkstoffen auch hochschmelzende Keramiken umfasst. Nachteilig am APS-Verfahren ist jedoch, dass es zu hohen Oxidanteilen in metallischen Schichten oder aufgrund der schnellen Abkühlung zu hohen amorphen Anteilen in keramischen EBCs kommen kann [75].

Durch den Einsatz eines kleineren Düsendurchmessers und eines höheren Gasflusses kann die Gasgeschwindigkeit und -temperatur und einhergehend damit die Geschwindigkeit und Temperatur der Partikel variiert werden. Diese Prozessvariation wird Atmosphärisches Hochgeschwindigkeitsplasmaspritzen (HVAPS) genannt.

3.5.3 Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF)

Ein weiterer thermischer Beschichtungsprozess, der sich durch sehr hohe Gasgeschwindigkeiten, jedoch geringere Temperaturen als das APS auszeichnet, ist das HVOF-Verfahren, eine Form des Flammspritzens. In diesem Verfahren wird der heiße Gasstrahl nicht durch ein elektrisch gezündetes Plasma erzeugt, sondern durch das Verbrennen eines Gemisches aus Sauerstoff und einem Treibstoff (Wasserstoff, Methan). Die hohen Gasgeschwindigkeiten von über 2000 m/s werden zum einen durch hohe Gasflüsse erreicht, zum anderen dadurch, dass das expandierende Gasgemisch durch eine Laval-Düse geleitet wird. Da die Gasgeschwindigkeit im Bereich des Überschalls liegt, sind Mach'sche Knoten zu beobachten. Durch die Verbrennung des Prozessgasgemisches können Temperaturen von mehr als 3000°C erreicht werden [70]. Es ist jedoch dabei zu beachten, dass das aus der Laval-Düse austretende Prozessgas durch eine Überexpansion abkühlt und somit schnell an Energie verliert [71]. Der HVOF-Prozess ist etwas kostspieliger als der APS-Prozess aufgrund des hohen Gasverbrauchs von typischerweise mehreren hundert Litern Treibgasgemisch pro Minute. Jedoch wird er häufig eingesetzt, um dichte Schichten mit einer niedrigen Eigenspannung und geringen Sauerstoffanteilen zu erzeugen. Zum Aufbau von dichten Schichten tragen die mit den hohen Gasgeschwindigkeiten einhergehenden hohen kinetischen Energien bei, die ein Abflachen der auftreffenden Splits bewirken [71, 77].

3.5.4 Niederdruckplasmaspritzen (VLPPS)

Im VLPPS-Verfahren wird, wie beim APS, ein Gas durch einen elektrischen Lichtbogen entzündet und zum Aufschmelzen von Pulvern verwendet. Es unterscheidet sich zum APS jedoch darin, dass der Prozess unter Vakuum (1-5 mbar) durchgeführt wird. Damit liegt es noch unter dem Prozessdruck des Vakuumplasmaspritzens (VPS) mit bis zu 50 mbar [78]. Hierzu ist es notwendig, den gesamten Beschichtungsprozess in eine große Vakuumkammer mit leistungsstarken Pumpen zu verlagern, was den Prozess kosten- und zeitaufwendiger macht.

Ebenfalls muss der Spritzabstand stark vergrößert werden, da die erzeugte Plasmafackel aufgrund des niedrigen Drucks und einhergehend damit einer höheren mittleren freien Weglänge der Gasteilchen erheblich verlängert ist. Dies hat jedoch zur Folge, dass die Auftragseffizienz sinkt. Vorteilhaft ist jedoch an diesem Prozess, dass hohe Temperaturen erreicht werden können, ohne dass das Substrat oder die Schichtmaterialien oxidieren. Dies hat zur Folge, dass selbst hochschmelzende Metalle wie Wolfram ohne Oxidation abgeschieden werden können [81]. Im Falle der seltenen Erdsilikate ist es möglich, Substrattemperaturen oberhalb der Rekristallisationstemperaturen zu erreichen und auf diese Weise dichte, rissfreie und annähernd vollkristalline Schichten zu erzeugen, ohne dass eine Nachbehandlung der Schichten erforderlich ist [70, 71, 78, 79].

3.6 Haftung und Schichtversagen

3.6.1 Risszähigkeit

Neben thermo-chemischen und thermo-mechanischen Eigenschaften eines Schichtmaterials sind mechanische Eigenschaften wie die Risszähigkeit und die Anhaftung des Schichtverbundes wichtige Zielgrößen der Schichtentwicklung. Der Widerstand einer Schicht gegen den Rissfortschritt wird mit der Bruchzähigkeit oder auch Risszähigkeit beschrieben. Da keramische Materialien, wie sie in dieser Arbeit als Schichtmaterialien verwendet wurden, selten in einem Gleitbruch, sondern meist in einem plötzlichen Spröbruch versagen, spielen Kennwerte wie Risspitzenöffnung CTOD (δ) und das J-Integral kaum eine Rolle und werden deshalb nicht weiter behandelt.

Die grundlegenden Beziehungen der linear-elastischen Bruchmechanik sind 1920 durch Griffith et al. [80] hergeleitet worden. Demnach kommt es zu einem Riss, wenn sich durch den Rissfortschritt die Gesamtenergie des Systems verringern kann. Beginnend mit einer unendlich ausgedehnten Platte mit einem eingebrachten Innenriss der Länge $2a$ kann die Energiedifferenz W_E im Vergleich zur gespeicherten elastischen Energie einer fehlerfreien Platte wie folgt ausgedrückt werden.

$$W_E = \frac{\pi \cdot \sigma^2 \cdot a^2}{E}$$

Formel 14

Hierbei steht σ für die angelegte Spannung und E für den Elastizitätsmodul. Mit Hilfe der spezifischen Oberflächenenergie γ_0 und der Risslänge a kann die zur Rissbildung erforderlicher Energie W_0 als dargestellt werden als:

$$W_0 = 4 * a * \gamma_0 \quad \text{Formel 15}$$

Zu einem Risswachstum kommt es, wenn die freiwerdende Energie größer wird als die aufzubringende Energie (Formeln 16-18).

$$\frac{dW_e}{da} > \frac{dW_0}{da} \quad \text{Formel 16}$$

$$\frac{2 * \pi * \sigma^2 * a}{E} > 4 * \gamma_0 \quad \text{Formel 17}$$

$$\sigma \sqrt{a * \pi} > \sqrt{E * 2 * \gamma_0} \quad \text{Formel 18}$$

Aus Formel 18 können der Spannungsintensitätsfaktor K_I als $\sigma \sqrt{a * \pi}$ sowie der geometrienuabhängige Materialkennwert $\sqrt{E * 2 * \gamma_0}$ entnommen werden. K_{IC} , die Risszähigkeit, beschreibt den Intensitätsfaktor beim Erreichen einer kritischen Spannung σ_c , bei der es zu einem instabilen Risswachstum kommt. Parallel zu Formel 18 kann aus Formel 17 auch die Energiefreisetzungsrate G_I als Formel 19 dargestellt werden. Diese beschreibt, wie viel elastische Energie durch die Rissverlängerung frei wird, die wieder für ein weiteres Rissvorantreiben zur Verfügung steht. Wie auch bei K_{IC} tritt eine Rissverlängerung auf, wenn ein kritischer Wert G_{IC} erreicht und überschritten wird. Der Index I steht dabei für Rissmodus I der eine Beanspruchung senkrecht zur Rissfläche bezeichnet. Die weiteren Modi II und III beschreiben die Beanspruchungen der Längsscherung (II) und der Querschermung (III).

$$G_I = \frac{\pi * \sigma^2 * a}{E} \quad \text{Formel 19}$$

Die Risszähigkeit von keramischen Werkstoffen kann unter anderem mit Hilfe eines SEVNB-Tests (Single Edge V-Notched Beam) oder mit Hilfe einer Vickers-Härteprüfung ermittelt werden. Bei Bestimmung der Risszähigkeit eines Materials mit Hilfe von Vickers-Härteeindrücken ist auf das Verhältnis der mittleren Risslänge (a) zum Radius des Härteeindruckes (c) zu achten (Abbildung 17). Je nach Verhältnis ändern sich die Bedingungen und damit die verwendete Formel (Formeln 20 und 21). In den beiden folgenden Formeln steht H für die Härte nach Vickers und E für den E-Modul.

$$K_{IC} = 0,018 * H * \sqrt{a} * \left(\frac{E}{H}\right)^{0,4} * \left(\frac{c}{a} - 1\right)^{-0,5} \quad a/c < 3,5 \quad \text{Formel 20}$$

$$K_{IC} = 0,067 * H * \sqrt{a} * \left(\frac{E}{H}\right)^{0,4} * \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5} \quad a/c > 3,5 \quad \text{Formel 21}$$

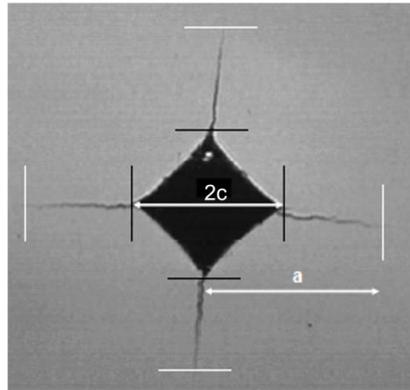


Abbildung 17: Vickershärteeindruck mit eingezeichnetem Durchmesser des Eindrucks ($2c$) und mittlerer Risslänge (a).

Neben dem Auftreten von Rissen in der Schicht selbst, die zu Gasundichtigkeit wie auch zu Delamination innerhalb der Schicht führen können, muss auch das Auftreten von Rissen entlang der Grenzfläche zum Untergrund berücksichtigt werden, die die Haftung begrenzen. Die sogenannte Grenzflächenrisszähigkeit ist ein Indikator für die Fähigkeit einer Schicht, dem Auftreten eines Risses an der Grenzfläche zu widerstehen und wird stark von der effektiven Oberfläche und damit durch die Morphologie der Grenzfläche beeinflusst.

Eine Testmöglichkeit der Grenzflächenrisszähigkeit von unterschiedlichen Grenzflächen, stellt ein von Kakisawa et al. [81] entwickelter Test dar. Bei dieser Testmethode wird in die zu prüfende Grenzfläche zunächst mittels Indentereindrücken und dem gezielten Belasten des Schichtsystems ein „Precrack“ eingebracht, um den späteren Rissverlauf zu lenken. Der Precrack wird dabei so eingestellt, dass er dem Interface über ca. 1 mm folgt. Anschließend erfolgt das Einbringen einer ca. 500 μm tiefen und ca. 150 μm breiten Nut an der zu testenden Grenzfläche. Der Testaufbau ist in Abbildung 18 dargestellt. Ein keilförmiges Prüfgerät mit einer Dicke von 0,5 mm und einem Winkel (2θ) von 16° wird in die Nut mit einer Geschwindigkeit von 12 $\mu\text{m}/\text{min}$ gefahren. Dabei drückt das Werkzeug die beiden Seiten der Probe in einer Mode I Belastung auf. Eine Kraftmessdose mit einer Kapazität von 50 N misst die Prüflast während des Versuchs. Das Öffnen der Nut wird mit einem Lichtmikroskop und einer CCD-Kamera aufgenommen und vermessen. Der Test endet nach einem Abfall der Prüflast, was ein Versagen der Schicht ausdrückt.

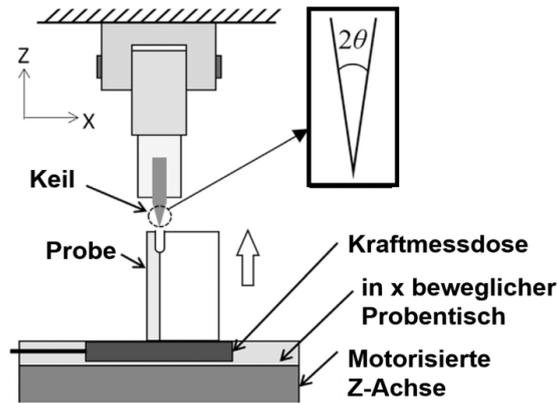


Abbildung 18: Skizze des originalen Grenzflächenrissfestigkeitstest [82].

Nach Ermittlung der Prüflast und der Öffnung der Nut zu Beginn des Versagens kann nach Formel 22 die Grenzflächenzähigkeit Γ_i berechnet werden. Zum besseren Verständnis der eingesetzten Werte ist in Abbildung 19 eine Probe des Grenzflächenzähigkeitstest mit eingetragenen Kennwerten skizziert.

$$\Gamma_i = \frac{3 \cdot c^2}{2 \cdot b \cdot h_2^3} \cdot \left(\frac{L^3}{h_1^3} + \frac{c^3 - L^3}{h_2^3} \right)^{-1} \cdot F_c \cdot \delta_c \quad \text{Formel 22}$$

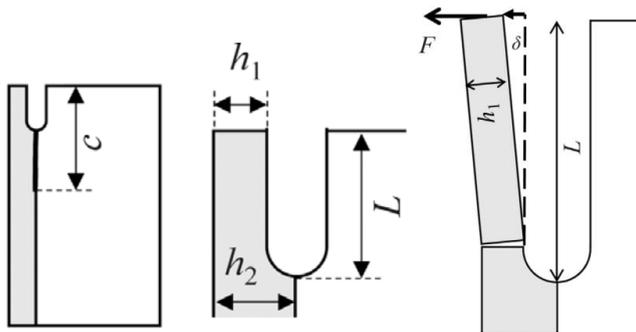


Abbildung 19: Skizze einer Grenzflächenzähigkeitsprobe mit eingetragenen Kennwerten vor (links) und nach dem Test (rechts), angelehnt nach [81]

Hierbei steht c für die Länge des Precracks, b für die Breite der Probe, L für die Nutlänge, h_1 für die verbleibende Dicke der Schicht und h_2 für die die Gesamtdicke der Beschichtung. Aufgrund der viel höheren Steifigkeit des Substrats im Vergleich zum Schichtsystem kann eine Energieänderung im Substrat vernachlässigt werden. Ebenso kann aufgrund der sehr glatten und harten Oberfläche der Nut ein möglicher Reibungseinfluss negiert werden. Die kritische Ladung F_c und die Nutöffnung in Richtung der Rissöffnung δ_c können durch den Keilwinkel θ , Prüflast P_c und die Nutöffnung u_c zum Zeitpunkt der Rissbildung mittels Formel 23 und 24 ermittelt werden.

$$F_c = \frac{P_c}{2 \cdot \tan \theta}$$

Formel 23

$$\delta_c = 2 \cdot u_c \cdot \tan \theta$$

Formel 24

Die Risszähigkeit (K_{IC}) der Schicht und die Grenzflächenrisszähigkeit (Γ_{IC}) der jeweiligen Grenzfläche beeinflussen direkt, auf welche Art ein Schichtsystem versagt. Wenn in einem idealen und rissfreien System die Risszähigkeit der Schicht größer ist als die Grenzflächenrisszähigkeit, so wird das Schichtsystem unter Einwirkung einer Mode I Last an der Grenzfläche adhäsiv versagen (Abbildung 20a). In einem umgekehrten Fall, wenn $K_{IC} < \Gamma_{IC}$ ist, kann wiederum davon ausgegangen werden, dass die Schicht kohäsiv versagt (Abbildung 20b). Bei sehr rauhen oder bearbeiteten Oberflächen kann auch eine Mischung beider Versagensarten beobachtet werden (Abbildung 20c). Nach Kim et al. [83] ist dieser Mischmodus sogar wünschenswert, da er sowohl kohäsive als auch adhäsive Anteile besitzt und Kim zufolge im Mittel höhere kritische Spannungen aufgebracht werden müssen, um einen Riss voranzutreiben als bei einem rein adhäsiven Versagen.

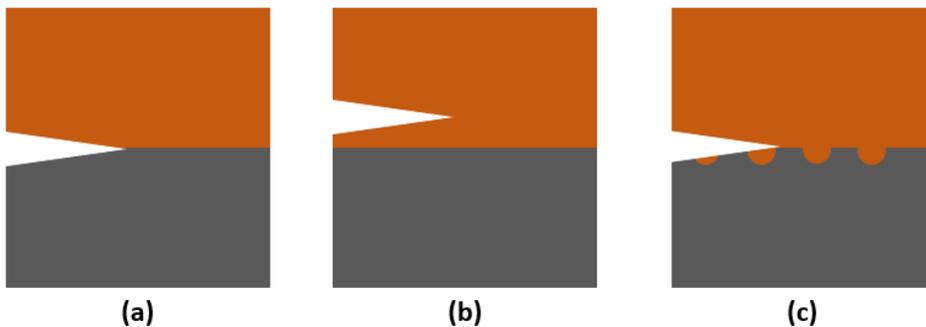


Abbildung 20: Skizze eines adhäsiven (a), eines kohäsiven (b) und eines Mischversagens (c) von Schichten angelehnt an [83].

3.6.2 Haftmechanismen

Neben der Risszähigkeit des Schichtmaterials und der Grenzflächenzähigkeit kann der Widerstand einer Schicht, sich von dem darunterliegenden Substrat zu lösen, auch durch die Haftfestigkeit beschrieben werden. Im Allgemeinen können die Faktoren, die zur Haftfestigkeit bzw. der Haftung zwischen einer Schicht und dem Substrat beitragen, in chemische und mechanische Grenzflächenphänomene aufgeteilt werden [84, 85]. Unter chemischen Anbindungen versteht man dabei Diffusionsvorgänge, Materialmischungen und das Auftreten von Reaktionsschichten bei hohen Prozesstemperaturen. Diese treten vor allem bei metallischen Werkstoffen oder chemisch reaktiven Materialien auf und können zu starken Anbindungen führen [85].

Bei mechanischen Anbindungen geht man typischerweise davon aus, dass Beschichtungen mit einer hohen Zugeigenspannung eine niedrigere Anhaftung aufweisen als Schichten, die unter hoher Kompressionsspannung stehen. Diese Annahme wird getroffen, da man davon ausgeht, dass Spannungen bei der Abkühlung entstehen. Wenn sich das Substratmaterial stärker zusammenzieht als das Schichtmaterial steht die Schicht infolgedessen unter Zugspannung. Wenn eine Schicht eine Kompressionseigenspannung besitzt, heben sich diese beiden Spannungen zumindest teilweise auf und das allgemeine Spannungsniveau sinkt bzw. liegt bestenfalls weiter eine Kompressionsspannung vor. Im Gegensatz dazu heben sich die Spannungen in Schichten, die bereits unter Zugspannungen stehen, nicht auf sondern verstärken einander [85, 86]. In diesem Fall kann ein Versagen des Schichtsystems auftreten.

Des Weiteren spielt bei den mechanischen Haftmechanismen die Rauigkeit der Substratoberfläche eine wichtige Rolle. So kommt es bei Beschichtungen oft zu einer mechanischen Verklammerung an Unebenheiten des Substrates. Tendenziell kann daher gesagt werden, dass die Haftfestigkeit mit der Rauigkeit der Grenzfläche ansteigt. Durch eine Rauigkeitsmessung und Vergleich verschiedener Oberflächen können tendenzielle Vorhersagen über das Haftungsverhalten an der jeweiligen Oberfläche getroffen werden.

3.6.3 Rauigkeit

Die Rauigkeit ist ein Begriff der Oberflächenphysik, der alle Erhebungen und Vertiefungen beschreibt, die von einer Mittelebene abweichen. Bei der Untersuchung der Rauigkeit können verschiedene Kennwerte (R-Werte) miteinander verglichen werden. Ein weit verbreitet genutzter Wert ist die arithmetische Mittelrauigkeit (R_a), die einen Mittelwert aller Ordinatenbeträge innerhalb einer einzelnen Messstrecke (l) darstellt (Abbildung 21). Sie kann mit Formel 25 definiert werden [87, 88].

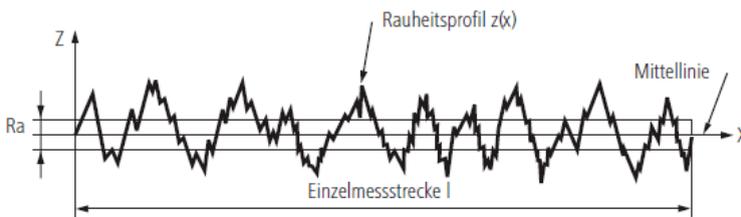


Abbildung 21: Definition von R_a [88].

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |z(x)| dx$$

Formel 25

Weitere wichtige R-Werte sind in Abbildung 22 dargestellt. Dabei entspricht R_z der mittleren Rauigkeit in Bezug auf die inneren fünf von sieben Bereichen einer Messstrecke (l_n), R_{max} der größten

Einzelrautiefe und R_t der Distanz zwischen höchstem „Berg“ und tiefsten „Tal“ in der gesamten Messstrecke [87]. Der Rauigkeitswert R_z kann mit Formel 26 berechnet werden, wobei R_{z1} bis R_{zn} die einzelnen Rautiefen darstellen.

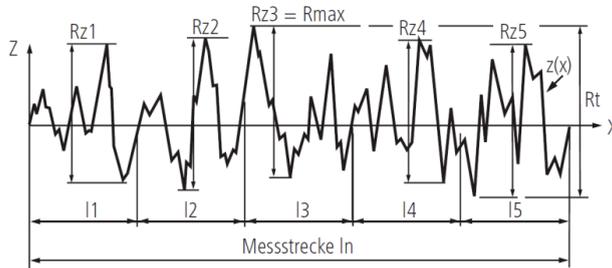


Abbildung 22: Definition der Werte R_z , R_{max} und R_t [88].

$$R_z = \frac{1}{n} (R_{z1} + R_{z2} + \dots + R_{zn})$$

Formel 26

3.6.4 Prüfung der Haftfestigkeit

Die Anhaftung einer Schicht kann mit verschiedenen Verfahren charakterisiert werden. Zu den verbreitetsten Verfahren gehören der Biegetest, der Abzugsversuch oder der Laser-Schocktest [83, 89, 90]. Da in der hier vorliegenden Arbeit lediglich der Abzugsversuch genutzt wurde, wird dieser im Weiteren genauer beschrieben.

Der Abzugstest kann in mehreren Varianten ausgeführt werden. In der ersten Variante wird die Probe sowohl auf der Substratseite als auch auf der Schichtseite mit Stempeln beklebt. Diese beiden Stempel werden in eine uniaxiale Zugmaschine senkrecht eingespannt und bis zum Versagen der Schicht auseinandergezogen. Hierbei wird die Kraft ermittelt, bei der die Probe versagt. In einer anderen Version wird lediglich ein Stempel auf die Schicht aufgeklebt und in einem Stirnflächenabzugsversuch mechanisch bis zum Abriss beansprucht. In diesem wird eine Fassung gegen die Probenoberfläche gedrückt und gleichzeitig der Stempel abgezogen. Wie im Test zuvor wird die Zugkraft ermittelt, bei der die Schicht versagte. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass keine teure uniaxiale Zugmaschine von Nöten ist, sondern einfach bedienbare und mobile Handgeräte eingesetzt werden können. Die ermittelten Haftabzugskräfte können zusammen mit dem jeweiligen makroskopischen und mikroskopischen Versagensmechanismen verglichen und bewertet werden. Nachteilig an den Abzugstests ist jedoch, dass das gesamte Schichtsystem getestet wird und nicht die Anhaftung einer bestimmten Schicht an einer spezifischen Grenzfläche, sodass der Riss unter Umständen in einer angrenzenden Schicht mit geringer Festigkeit auftritt. So ist diese Methode durch die Festigkeit der herkömmlich verwendeten Klebstoffe von ca. 70 MPa auf die Bestimmung von Haftfestigkeiten bis zu eben dieser Grenze beschränkt.

3.6.5 Prüfung der Anhaftung unter thermischer Belastung

Neben diesen Tests zur Ermittlung mechanischer Kenngrößen kann die Anhaftung von Schichten auch durch einen Thermozyklertest unter thermo-mechanischer Beanspruchung, analog zur Turbinenumgebung, erprobt werden. Bei dieser Methodik werden Proben in einem Ofen oder einem Brennerstand in Zyklen aufgeheizt und wieder abgekühlt. Das Substrat und das Schichtmaterial dehnen sich während dieses Tests unterschiedlich stark aus, was zu Spannungen im Schichtsystem führt. Als Folge dieser Spannungen können sich Risse in den Schichten oder an der Grenzfläche zwischen den Schichten oder dem Substrat bilden. Wenn sich die Risse miteinander verbinden, kann dies zu einer teilweisen oder vollständigen Delamination der Schicht führen. Es werden daher in diesem Test keine mechanischen Kennwerte, sondern die Widerstandskraft des Schichtsystems gegen die realitätsnahe thermische Wechselbeanspruchung ermittelt, die thermisch und chemisch induzierte Änderungen des Schichtverbundes mitberücksichtigt.

3.6.6 Verfahren zur Verbesserung der Haftung

Das Anbindungsverhalten von Schichten am Substrat kann durch verschiedene Oberflächenbehandlungen beeinflusst und verbessert werden. So werden vor dem thermischen Beschichtungsprozess die Oberflächen von Verunreinigungen wie Öl, Staub und Oxiden gereinigt, die ansonsten eine Schwachstelle an der Grenzfläche darstellen würden. In einem weiteren Schritt werden metallische Substrate z.B. mittels Sandstrahlen angeraut, um auf diese Weise die spätere mechanische Verankerung zu verbessern. Dieses Verfahren ist jedoch dahingehend problematisch, dass es bei weicheren Materialien stark erosiv wirkt, was zu einem ungewollten Materialverlust führen kann. Außerdem kann das Sandstrahlen Fremdpartikel in die Oberfläche einbringen und auf diese Weise die Grenzflächenzähigkeit verringern. Des Weiteren ist das Sandstrahlen für sehr harte Materialien wie z.B. SiC nicht geeignet, da sie zu keiner nennenswerten Aufrauung führen. Daher werden neuere Verfahren entwickelt und erprobt, um die Oberfläche von harten Materialien zu präparieren. Hierzu gehören Verfahren wie z.B. das Wasserstrahlen und das Laserablationsverfahren.

3.7 Laserablation

Bei der Oberflächenbehandlung mit einem Laser trifft ein meist gepulster Laserstrahl auf die zu bearbeitende Oberfläche und ruft photothermisch bzw. photochemisch induzierte Veränderungen im Material hervor. Der jeweilige Grad der Materialbeeinflussung hängt vom Energieeintrag in Relation zur sogenannten Ablationsschwelle ab, die sowohl vom eingesetzten Laser als auch vom bearbeiteten Werkstoff abhängig ist. So findet photochemisch erzeugte Plasmabildung höchstens in einem Bereich jenseits der Ablationsschwelle statt. Jedoch auch nur dann, wenn die Energie nicht schnell genug durch Rekombination und Wärmeleitung im Werkstoff abgegeben werden kann.

Photothermische Prozesse, wie das Aufheizen, Schmelzen oder Verdampfen des Werkstoffes, treten sowohl im Bereich unter als auch im Bereich jenseits der Ablationsschwelle auf [91].

Zu einem makroskopischen Abtrag kommt es, wenn die Ablations- bzw. Fluenzschwelle F_{th} überschritten wird. Diese Schwelle hat für jede Substanz einen charakteristischen Wert und hängt von der Dichte ρ , der Reflektivität R , dem Absorptionskoeffizient α und der Masse M , sowie der Sublimationsenthalpie ΔH_s ab und kann mithilfe von Formel 27 abgeschätzt werden [91–93].

$$F_{th} \cong \frac{\Delta H_s \cdot \rho}{(1-R) \cdot \alpha \cdot M} \quad \text{Formel 27}$$

Darüber hinaus hängt die Ablation durch die Absorption, also die Übertragung der Energie auf das Substrat, von der Laserwellenlänge λ , der Pulsdauer τ und der Pulsanzahl ab. So beeinflusst die Wellenlänge, ob es zu einer linearen Absorption in das Substrat kommt, während die Pulsdauer die Art der Anregung, wie in Abbildung 23 gezeigt, bestimmt [93].

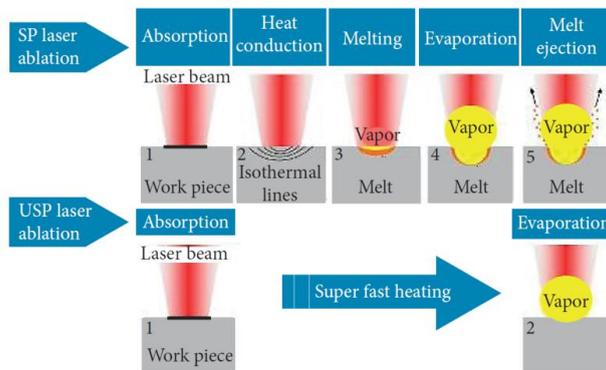


Abbildung 23: Darstellung der Prozesse, die während der Laserablation auftreten in Abhängigkeit der Pulsdauer [91].

Bei einer Pulsdauer von mehreren Nanosekunden, kann von einem Kurz-Puls (engl. Short Pulse, SP) gesprochen werden, während die Pulsdauer eines Ultra-Kurz-Pulses (engl. Ultra Short Pulse, USP) unter einer Nanosekunde liegt. Je nach Pulsart durchläuft das Material während der Beeinflussung verschiedene Phasen. Bei einem SP-Laser, wie er auch in dieser Arbeit verwendet wurde, wird die absorbierte Energie lokal in Wärme umgewandelt und heizt das Material auf. Je nach Menge der eingebrachten absorbierten Energie und der Dauer der Beeinflussung kann es zu einem Aufschmelzen, Verdampfen und Sublimieren des Materials kommen. Neben diesen thermischen Prozessen können auch nichtthermische, photochemische Prozesse wie Ionisierung oder ein Bindungsbruch die Ablation unterstützen [94]. Bei einem USP-Laser kann die eingebrachte Energie nicht schnell genug abgeführt werden, sodass es direkt zu einer Ionisierung des Materials kommen kann. Aufgrund dieser hohen Anregungsrate ist die Wärmebelastung für das umgebene Material geringer und man spricht nach Nolte et al. [95] von einer kalten Ablation.

Generell kann jedoch gesagt werden, dass nicht die gesamte Energie des Lasers absorbiert wird. So gehen Teile der Energie als Transmission oder als Reflektion für den Prozess verloren. Wie viel Energie absorbiert wird, hängt neben dem Absorptionskoeffizienten α und der Dichte ρ eines Materials auch von der materialspezifischen Eindringtiefe ab. Diese kann mit dem Lambert-Beer-Gesetz definiert werden. Aus diesem geht hervor, dass mit zunehmender Eindringtiefe (r) die Anfangsintensität (I_0) unter Berücksichtigung des Absorptionskoeffizienten (α) immer weiter abnimmt [93].

$$I(r) = I_0 * e^{-\alpha * r}$$

Formel 28

Die absorbierte Energie erzeugt eine Wärmeeinflusszone, die durch die thermische Diffusionslänge L_{th} bei einer spezifischen Pulsdauer τ und materialeigenen Wärmeleitfähigkeit λ als Formel 29 ausgedrückt werden kann. Die Diffusionslänge beschreibt dabei die Entfernung vom Temperaturmaximum im Substrat zum Punkt des Abklingens auf den $e^{-0,5}$ -ten Teil [96].

$$L_{th} \sim \sqrt{2 * \tau * \lambda}$$

Formel 29

4 Experimentelle Verfahren und Methoden

4.1 Verwendete Substratmaterialien

In dieser Arbeit sind drei verschiedene Substrate verwendet worden. Für den Bereich der Prozessoptimierung kam ein monolithisches SiC-Material mit einer Porosität von ca. 5% zum Einsatz (CoorsTek GmbH, Mönchengladbach, Deutschland). Zur Herstellung dieser Substrate wird SiC-Pulver isostatisch in einen Formling gepresst. Anschließend wird ein Teil dieses Presslings mechanisch so bearbeitet, dass er unter der Berücksichtigung des Sinterschwunds der späteren Substratform entspricht. Der bearbeitete Formling wird anschließend bei ca. 2100°C für 24h gesintert. Die Performancetests zur Erprobung der entwickelten Schichten erfolgten hauptsächlich auf keramischen faserverstärkten SiC-Werkstoffen. Bei dem ersten dieser Werkstoffe handelt es sich um den Projektwerkstoff SKT Material FU12141 (Schunk Group, Heuchelheim, Deutschland). Dieser CMC wird mittels des PIP-Verfahrens hergestellt und durch iterative Infiltration und Pyrolyse auf eine Porosität von ca. 10% eingestellt. Das schwache Interphase um die SiC-Fasern wird durch eine mittels CVI-Verfahren aufgetragene PyC-Schicht gewährleistet. Bei der Herstellung des SiC-CMCs werden die beschichteten Fasern in ein RTM-Werkzeug eingebaut, welches bei der ersten Infiltration im RTM-Prozess die Form des Probenkörpers herstellt. In einem nächsten Schritt wird die erstellte Form mit Polysilan zunächst unter Vakuum und anschließend unter Druck infiltriert. Dieses wandelt sich bei der anschließenden Pyrolyse in einer Argonatmosphäre zu SiC um und bildet die Matrix des SiC/SiC Werkstoffes. Diese Schritte werden wiederholt, bis die gewünschte Porosität des Materials erreicht ist. Die Porosität dieses Materials liegt bei ca. 12 % und weist Rauigkeitswerte wie einen R_a -Wert von ca. 92 μm und einen R_v -Wert von $400\mu\text{m} \pm 241,3$ (Tabelle 3).

Tabelle 3: Porosität und Rauigkeitswerte des SiC-CMCs SKT FU12141

Porosität	R_a	R_v	R_z
%	μm	μm	μm
$12,1 \pm 7,8$	$91,7 \pm 0,6$	$400,7 \pm 214,3$	$658,9 \pm 250,9$

Neben diesem CMC von Schunk ist für die Ermittlung der Grenzflächenzähigkeit von laserstrukturierten Siliziumhaftvermittlerschichten ein weiterer CMC verwendet worden (siehe Kapitel 10.1). Dieser Wechsel war erforderlich, da sich herausstellte, dass der Schunk-CMC nicht über die erforderlichen mechanischen Eigenschaften verfügte und frühzeitig versagte. Dieser zweite Werkstoff, ein SiC/SiCN-CMC wurde mittels PIP-Verfahren am DLR in Stuttgart hergestellt. Zur Her-

stellung dieses zweiten Werkstoffes sind zunächst Tyranno SA3 Leinwandbindungsgewebschichten übereinander in eine Form gestapelt worden. Der Faservolumengehalt betrug 46 %. Als keramische Vorstufe wurde ein Polysilazan (Durazan 1800, Merck, Deutschland) im Harzspritzgussverfahren in die Form infiltriert. Als Härtungsmittel wurde dem Polysilazan 1 Gew.-% Dicumylperoxid (Alfa Aesar, Karlsruhe Deutschland) zugesetzt. Nach Aushärtung bei 260 °C erfolgte die Pyrolyse in einer Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen über 1100 °C. Die Polymerinfiltration und -pyrolyse wurde achtmal durchgeführt, bis eine Restporosität von weniger als 5 % erreicht war. Die Oberflächen der CMC-Platte ist vor dem Trennen geschliffen worden. Das Material weist Rauigkeitswerte wie einen R_a -Wert von $13,5 \mu\text{m} \pm 4 \mu\text{m}$ und einen R_v -Wert von $73,7 \mu\text{m} \pm 38,8 \mu\text{m}$ auf (Tabelle 4).

Tabelle 4: Porosität und Rauigkeitswerte des SiC-CMCs hergestellt am DLR Stuttgart

Porosität	R_a	R_v	R_z
%	μm	μm	μm
$3,09 \pm 0,8$	$13,5 \pm 4,0$	$73,7 \pm 38,8$	$136,5 \pm 77,3$

4.2 Thermisches Spritzen

Die Schichterstellung in dieser Arbeit erfolgte mit verschiedenen thermischen Beschichtungsmethoden, die sich durch die umgebende Atmosphäre, das verwendete Medium und weitere Prozessparameter unterscheiden. Dabei erfolgte die Herstellung der Siliziumhaftvermittlerschichten ausschließlich mit dem atmosphärischen Hochgeschwindigkeits-Plasmaspritzen. Die Deckschichten der EBC-Systeme sind mit Hilfe des herkömmlichen atmosphärischen Plasmaspritzen, dem atmosphärischen Hochgeschwindigkeitsplasmaspritzen, dem Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen und dem Niederdruckplasmaspritzverfahren, auf die Substrate aufgetragen worden. Im Folgenden sind Anlagen- und Prozessparameter beschrieben, soweit sie nicht in der Optimierung variiert wurden und in den weiteren Kapiteln explizit diskutiert werden.

4.2.1 Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)

Zum Auftragen der Schichten mit dem atmosphärischen Plasmaspritzens ist eine Multicoat-Anlage (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) mit einem TriplexPro-210-Plasmabrenner verwendet worden. Dieser Brenner ist auf einem sechsachsigen Roboter montiert. Beim APS sind zylindrische Düsen mit einem Standarddurchmesser (ϵ_0) verwendet worden. Mit diesem Verfahren sind YbDS- und YbMS-Pulver sowie Mischungen aus YbDS- und YbMS-Pulvern auf den Substraten aufgetragen worden. Alle APS-Schichten sind mit einer Stromstärke von 450 A, einer herkömmlichen Prozessgasmenge (Q_{APS}) Argon, einer mittleren Robotergeschwindigkeit (Λ_1) und einem

Spritzabstand von 80 mm entstanden. Die Schicht ist dabei in drei Beschichtungsübergängen aufgetragen worden.

4.2.1.1 Atmosphärisches Hochgeschwindigkeits-Plasmaspritzen (HVAPS)

Für die Hochgeschwindigkeitsvariante des APS ist zunächst der Düsendurchschnitt reduziert worden ($0,66 \cdot \epsilon_0$). Alle Siliziumhaftvermittlerschichten sind bei 450 A, einem herkömmlichen Prozessgasdurchfluss Argon (Q_{HVAPS}), 100 mm Spritzabstand und einer herkömmlichen mittleren Robotergeschwindigkeit (Λ_1) in drei Übergängen aufgetragen worden. Für die Herstellung und Optimierung der YbDS- und Yb-Mischschichten sind der Spritzabstand und die Prozessgasmenge variiert worden. Genauere Angaben können den Kapiteln 7 und 11 entnommen werden.

4.2.2 Hochgeschwindigkeitsflamspritzen (HVOF)

Mit Hilfe des Hochgeschwindigkeitsflamspritzen (engl. High Velocity Oxygen Fuel Spraying; HVOF) sind Deckschichten aus YbDS- und YbDS/YbMS-Mischungen hergestellt worden. Wie bei den APS-Verfahren kamen beim HVOF-Prozess dabei die Multicoat-Anlage von Oerlikon Metco zum Einsatz, die je nach Brennergas mit einem DJ2600 (Wasserstoff) oder einem DJ2700 (CH_4) Brenner bestückt waren. Die für die Beschichtung und deren Optimierung verwendeten Prozessparameter können dem Kapitel 6 entnommen werden.

4.2.3 Niederdruckplasmaspritzen (VLPPS)

Für die Herstellung von Schichten mit dem Niederdruckplasmaspritzen (engl. Very Low Pressure Plasma Spray, VLPPS) ist eine VPS-Anlage (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) verwendet worden. Die durchgeführten Beschichtungen erfolgten mit einem O3CP-Plasmabrenner. Im Zuge dieser Arbeit sind verschiedene Prozessparametervariationen untersucht worden. Konkret wurden die Stromstärke, die Kühlrate und eine in das Beschichtungsverfahren integrierte Haltezeit bei $1050^\circ C$ variiert. Die genauen Prozessparameter können Kapitel 8 entnommen werden.

4.3 Materialcharakterisierung

4.3.1 Verwendete Pulver

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Pulvern handelte es sich um verschiedene Chargen von kommerziell erhältlichen Pulvern. Die verschiedenen Materialien und der jeweilige Pulverlieferant können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden. Dabei steht OE für Oerlikon Metco (Pfäffikon, Schweiz) und AA für Alfa Aesar (Karlsruhe, Deutschland).

Tabelle 5: Pulverlieferanten der verwendeten Materialien

Material	YbDS	YbMS	Si	YDS	YMS	SnO ₂	ZrTiO ₄	Al ₂ TiO ₄	La ₂ Hf ₂ O ₇
Lieferant	OE	OE	OE	OE	OE	AA	AA	AA	AA

Neben den reinen Pulverfraktionen sind auch Pulvermischungen von YbDS und YbMS in einer Materialstudie und als Spritzpulver verwendet worden. Diese Mischungen hatten die DS/MS-Verhältnisse von 33:66, 50:50 und 66:33. Darüber hinaus sind von YbDS und der 50:50 Mischung feine Pulverfraktionen, mit einem D_{50} von $25\mu\text{m}$, als Spritzpulver verwendet worden.

4.3.1.1 Partikelgrößenanalyse durch Laserdiffraktometrie

Die verwendeten Pulver sind mit Hilfe der Laserdiffraktometrie auf ihre Größenverteilung hin untersucht worden. Bei diesem Verfahren wird eine Probe des Pulvers in Ethanol dispergiert und in einem Horiba LA-950 V2 (Horiba Ltd, Kyoto, Japan) analysiert. Die Überführung in eine Suspension sowie der Einsatz von Ultraschall verringern dabei Agglomerationen. In der Laserdiffraktometrie werden die Partikel mit einem Laser angestrahlt und die Streulichtintensität bei verschiedenen Streuwinkeln gemessen. Da die Partikelgröße den Streuwinkel beeinflusst, können durch eine Analyse, unter Einbeziehung der Intensität der Rückstreuung, die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung bestimmt werden. Zur Berechnung der Streulichtintensität wurde die Fraunhofer-Theorie angewandt.

4.3.1.2 Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktogramme (engl. X-Ray Diffraction, XRD) von Pulvern, Bulkmaterialien und Schichten sind mit einem D4 Endeavour (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland) aufgenommen worden. Dieses Diffraktometer arbeitet mit einer $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$). Für alle gemessenen Materialien sind die Reflektionen im Bereich $2\theta = 10\text{-}80^\circ$ aufgezeichnet worden. Die gewonnenen Daten sind mit dem Programm HighScore Plus (PANalytical B.V, Almelo, Niederlande) analysiert und mit OriginPro 2019 (Originlab Corporation, Northampton, USA) grafisch dargestellt worden. Zusätzlich wurden mit einer Rietveldanalyse Phasenanteile und die Kristallinität einiger gespritzter Schichten bestimmt. Dabei kam das Programm TOPAS V4 (Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland) zum Einsatz.

4.3.1.3 Chemische Analyse der Pulver

Die verwendeten Pulver sind auf ihre chemische Zusammensetzung hin mittels optischer Emissionsspektroskopie (engl. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry ICP-OES) vom Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik 3 des Forschungszentrums Jülich untersucht worden. Das jeweilige Pulver wird zunächst in einer Flüssigkeit aufgelöst und in Form eines Aerosols in ein induktiv gekoppeltes Plasma eingebracht. Durch Wechselwirkung mit dem Plasma werden die Atome/Moleküle in dem Aerosol angeregt. Die Lichtemission dieser Atome/Moleküle ist charakteristisch für die vorliegenden Elemente. Daher kann die Zusammensetzung der Materialien mittels optischer Emissionsspektroskopie des Plasmas ermittelt werden

[89]. Verwendet wurde dazu ein TJA-Iris-Intrepi (Thermo Scientific GmbH, Schwerte, Deutschland). Die Bestimmung des Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffanteils musste separat durchgeführt werden. Für die Analyse des Kohlenstoffgehalts wird die Probe durch eine Hochfrequenzheizung in einem Sauerstoffstrom verbrannt. Dabei kann das Reaktionsprodukt Kohlenstoffdioxid im Gasstrom über Infrarotspektroskopie (Leco CS 600, Saint Joseph, USA) quantifiziert werden. Der Sauerstoffgehalt wird durch Erhitzen des Materials in einem Graphittiegel in einem Heliumgasstrom und der Quantifizierung des Kohlenstoffdioxidgehalts des Heliumgasstroms bestimmt (Leco TCH 600, Saint Joseph, USA)

4.3.2 Charakterisierung der Bulkmaterialien

4.3.2.1 Feldunterstütztes Sintern

Für die Bulkcharakterisierung wurden dichte Probenkörper mittels feldunterstütztem Sintern hergestellt. Das Funkenplasmasintern (engl. Spark Plasma Sintering, SPS) oder feldunterstütztes Sintern (engl. Field Assisted Sintering Technique, FAST) ist ein direktgepulstes, feld- und druckunterstütztes Sinterverfahren. Durch die Kombination von hoher Temperatur, einachsigen Druck und der Anlegung eines Gleichstroms können Materialien in einem, im Vergleich zum herkömmlichen Sintern, einfachen und schnellen Prozess dicht gesintert werden. Der Verfestigungsprozess ist dem Heißpressen ähnlich, jedoch wird im Falle des FAST-SPS die Temperatur durch ein leitendes, meist aus Graphit gefertigtes, Werkzeug auf das Probenkörper übertragen. Diese Vorgehensweise bietet den Vorteil, höhere Heizraten zu erzielen. Der Sinterprozess wird zusätzlich durch einen gerichteten Stromfluss durch den Probenkörper unterstützt [97, 98]. Das FAST-Verfahren ist in dieser Arbeit verwendet worden, da es die Möglichkeit bietet, pulverförmige Materialien in sehr dichte Bulkkörper zu sintern.

In einem ersten Schritt sind die zu versinternen Materialien in einem Taumelmischer, unter der Hinzugabe von Ethanol und Zirkonoxidmahlkugeln, auf eine Partikelgröße von ca. 1 μm gemahlen, getrocknet und anschließend gesiebt worden. Die gesiebten Pulver wurden in ein Graphitwerkzeug gefllt. Dieses Werkzeug besteht, wie in Abbildung 24 gezeigt, aus einer Zylindermatrize und zwei Stempeln. Die Innenseite der Matrize und die der Probe zugewandte Seite der Stempel sind mit einer Graphitfolie belegt, um ein Ansintern der Probe an den Werkzeugteilen vorzubeugen. Die verschiedenen Materialien sind bei 1400°C und 50 MPa zu sehr dichten Knopfproben in eine FCT HP-D5 Anlage (FCT Systeme, Frankenblick, Deutschland) gesintert worden.

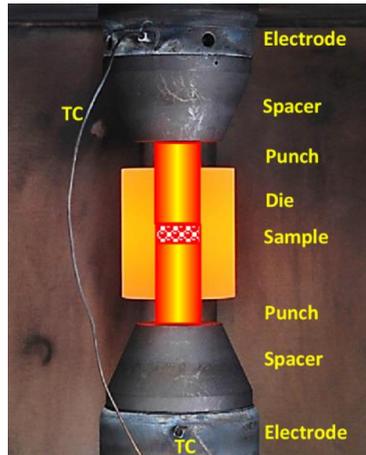


Abbildung 24: Aufbau eines FAST-Graphitwerkzeuges [99].

4.3.2.2 Hochtemperaturstabilitäts- und Interdiffusionsversuche

Für die später beschriebene Materialstudie sind insgesamt sieben verschiedene Materialien auf ihre Hochtemperaturstabilität und mögliche Reaktionen mit SiC und Graphit getestet worden. Dazu sind die Materialien mit SiC- oder Graphitpulver vermischt und kalisostatisch zu Pellets verpresst worden. Die Phasenzusammensetzung ist vor und nach der Wärmebehandlung mittels XRD festgestellt und verglichen worden. Alle Versuche sind in einem HT1617 Ofen (Nabertherm GmbH, Bremen, Deutschland) bei 1200°C, 1 atm. Luftdruck für 4 Stunden durchgeführt worden. Als Unterlage wurde eine Al₂O₃-Platte verwendet.

4.3.2.3 Ermittlung der thermischen Ausdehnung mittels Dilatometrie

Zur Analyse des thermischen Ausdehnungsverhaltens der verschiedenen Materialien wurde je Material eine stabförmig gesinterte Probe hergestellt. Diese Proben sind ebenfalls in einem HT1617 Ofen bei 1200°C, 1 atm. Luftdruck und 4 Stunden Sinterzeit hergestellt und anschließend auf eine Länge von 25 mm geschliffen worden. Die Analyse erfolgte im Bereich von 25°C bis 1100°C mit Hilfe eines Dilatometers des Typs DIL 402 C (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland). Für die Messung wurde ein Temperaturprogramm genutzt, bei dem zunächst mit 3 K/min auf 1100°C aufgeheizt wurde. Die Haltezeit bei dieser Temperatur betrug 30 min, anschließend kühlte die Probe wieder mit -3 K/min auf Raumtemperatur ab. Durch die Sintertemperaturen von 1200°C ist zuvor sichergestellt worden, dass mögliches Ausgasen oder eine Schmelzphase während der Dilatometermessung nicht auftreten.

4.3.2.4 Härteprüfung nach Vickers und Bestimmung der Risszähigkeit

Neben der Ermittlung der Härte konnte durch den Einsatz eines Microindenters auch auf den E-Modul in Form des Eindringmoduls und auf die Risszähigkeit der Materialien geschlossen werden. In der hier vorliegenden Arbeit ist dazu ein FischerScope H100C Indenter (Helmut Fischer CmbH & Co. KG, Düsseldorf, Deutschland) am Institut für Energie und Klimaforschung 2 (IEK-2, Jülich) verwendet worden. Mit Hilfe einer Prüflast von 200 mN und Formel 30 für die Härte H_V , Formel 31 und 32 für das Eindringmodul E_{IT} und Formel 21 für die Risszähigkeit K_{IC} , sind für die sieben FAST-gesinterten Bulkmaterialien die jeweiligen Werte ermittelt worden.

In Formel 30 steht P für die Prüflast und d für den Durchmesser des Härteeindrucks. Bei der Bestimmung des Eindringmoduls ist zu beachten, dass der durch die Härteprüfung ermittelte Wert als $E_{IT}/(1 - \nu^2)$ ausgegeben wird und daher noch mit $(1 - \nu^2)$ multipliziert werden muss. ν steht hierbei für die Poissonszahl. Das Eindringmodul entspricht nur im begrenzten Umfang dem normalen E-Modul, da beachtet werden muss, dass das Eindringmodul das Steifigkeitsverhalten des Materials nur sehr lokal und unter dreiachsiger Beanspruchung beschreibt. Es kann jedoch zur Abschätzung der Rissfähigkeit und zum Vergleich mit anderen Eindringmodulen herangezogen werden. In den Formeln 31 und 32 steht E_r für das reduzierte E-Modul, S für die experimentell bestimmte Steifigkeit, A für die Eindrucksfläche und ν für die Poissonzahl [100].

$$H_V = 0,1855 * \frac{P}{d^2} \quad \text{Formel 30}$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A}} \quad \text{Formel 31}$$

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad \text{Formel 32}$$

4.3.2.5 CMAS-Reaktionstest

Für die Erprobung der CMAS-Resistenz der sieben Materialien wurde je Werkstoff die Oberfläche einer FAST-gesinterten Probe bis zu einer Körnung von 1 μm poliert. Auf diese Weise sollten Einflüsse minimiert werden. Anschließend ist mit einem Ethanol-schlicker genau 20 mg/cm^2 CMAS-Lösung auf jeder Probenoberfläche aufgetragen worden. Die chemische Zusammensetzung des in dieser Arbeit verwendeten CMAS ist 50% SiO_2 -38% CaO -5% MgO -4% Al_2O_3 -1% K_2O -1% Na_2O -1% Fe_2O_3 (mol-%). Diese CMAS-Zusammensetzung wurde ausgewählt, da sie eine hohe Ähnlichkeit mit der chemischen Zusammensetzung von Wüstensand sowie ein hohes Ca:Si-Verhältnis (0,76) aufweist.

Das CMAS wurde durch Mischen von CaCO_3 , MgO , Al_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 und Fe_2O_3 zu einer Basis aus amorphem kolloidalem Siliciumdioxid LUDOX AM (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA) synthetisiert. Nach dem Mischen wurden die Pulver in einen Aluminiumoxid-Tiegel gegeben und in einem Kastenofen Nabertherm-HT0817 (Nabertherm GmbH, Bremen, Deutschland) für 6 h auf 1400 °C erhitzt. Der Aluminiumoxidgehalt des Ausgangsgewichts wurde um 0,5 Gew.-% reduziert, um die Interdiffusion mit dem Material des Tiegels auszugleichen. Nach dem Abschrecken der Schmelze in Eiswasser wurde das entstandene Glas getrocknet, gemahlen und gesiebt, um eine Pulverfraktion unter 25 μm zu erhalten. Nach dem Sieben sind die feinen Pulver mit Ethanol zu dem zuvor erwähnten Schlicker verrührt worden.

Nach dem Auftragen des CMAS-Schlickers sind die Proben für 2 h bei 120°C in eine Trockenkammer gelegt worden, um eine vollständige Verdampfung der Ethanol- und Wasserrückstände sicherzustellen. Nach dem Trocknen wurden die sieben CMAS-beschichteten Proben auf eine Aluminiumoxidplatte gelegt und an Luft in einem HT1617 (Nabertherm GmbH, Bremen, Deutschland) bei 1400°C für 8 h wärmebehandelt (5°C/min Heiz- und Kühlrate). Eine Temperatur von 1400°C wurde gewählt, um die CMAS-Viskosität zu reduzieren, was zu einer höheren Diffusionsaktivität während der CMAS-Reaktion führte [101]. In Kombination mit einem hohen Ca:Si-Verhältnis von 0,76 ist der CMAS-Angriff aggressiver und der Materialrückgang konnte in der kurzen Versuchszeit (8 h) beobachtet werden. Darüber hinaus liegt die gewählte Temperatur mit 1400°C knapp unter der Schmelztemperatur von Silizium (1414°C), das in einem Anwendungssystem als Haftvermittlerschicht dienen sollte. Nach dem Test wurden die Proben mit einer Diamantsäge zerschnitten, in Epoxidharz eingebettet und für weitere Untersuchungen auf 1 μm poliert. Die einheitliche Präparation, Erprobung und Analyse aller Probenkörper ermöglichten einen direkten Vergleich.

4.3.3 Charakterisierung von gespritzten Schichten

4.3.3.1 Ermittlung der Haftzugsfestigkeit mittels Haftabzugs- und Pull-Off-Test

Es wurden insgesamt vier 120 μm dicke Siliziumhaftvermittlerschichten in einem Haftzugstest auf ihre Haftfestigkeit geprüft. Diese Versuche sind bei MTU Aero Engines in München durchgeführt worden. Hierzu sind SiC Knopfproben zunächst mit einer HVAPS-gespritzten Siliziumschicht beschichtet worden. Daraufhin hat man die Probenoberflächen mit metallischen 25,4 mm Stempeln beklebt und 24 Stunden aushärtet. Dabei war darauf zu achten, dass die Stempel gerade auf die Flächen aufgebracht werden, um Schereffekte zu vermeiden. Die mit Stempeln versehenen Proben wurden in die Haftabzugsapparatur Z100 (Zwick/Roell GmbH, Ulm, Deutschland) eingespannt

und mit einer Prüfgeschwindigkeit von 0,8-1,2 mm/s auseinandergezogen. Die zur Schichtdelamination benötigte kritische Kraft kann in Bezug auf die Stempelfläche in die Haftzugfestigkeit umgerechnet werden.

Neben diesem aufwendigen Verfahren sind darüber hinaus 12 mit einem Topcoat versehene Proben in einem Pull-Off-Test auf ihre Haftzugfestigkeit hin untersucht worden. Bei dieser Variante des Abzugstest wird lediglich die beschichtete Seite der Probe mit einem 12 mm Stempel beklebt. Der Stempel wurde in die Fassung des Elcometers (Elcometer Instruments GmbH, Aalen, Deutschland) eingespannt. Während der Prüfung zieht das Gerät den Stempel an. Gleichzeitig wird die Probenoberfläche gegen die Fassung gezogen. Auf diese Weise kann der Stempel bis zum Versagen der Schicht angezogen werden. Auch hier kann die zur Delamination benötigte Kraft in die Haftzugfestigkeit umgerechnet werden.

4.3.3.2 Grenzflächenzähigkeitstest nach Kakisawa

Die Grenzflächenzähigkeit von zwei strukturierten und einer unstrukturierten Grenzfläche ist mit Hilfe eines angepassten Kakisawa-Tests am National Institute for Materials Science (NIMS, Tsukuba, Japan) untersucht worden. Die Laserparameter zur Strukturierung der Substrate und eine Skizze der Struktur können Tabelle 6 und Abbildung 27 entnommen werden. Der originale Test musste adaptiert werden, da Vorversuche zeigten, dass der in der Präparation eingebrachte Riss nicht, wie gewünscht, der Grenzfläche folgte. Daher ist die Probenpräparation dahingehend angepasst worden, dass auf die Einbringung eine Precracks verzichtet wurde. Stattdessen ist die Länge der gesägten Nut von 500 µm auf ca. 1700 µm erhöht und gleichzeitig die Breite auf ca. 100 µm reduziert worden. Auf diese Weise sollte der im Testverfahren initiierte Riss genauer der Grenzfläche folgen. Darüber hinaus ist auf die Oberfläche der Deckschicht ein 250 µm dickes Aluminiumoxidplättchen aufgeklebt worden. Dies hatte den Zweck, die Deckschicht gegen ein verfrühtes Versagen zu schützen.

Für die Prüfung ist die präparierte Probe zunächst, wie in Abbildung 25 dargestellt, auf der Substratseite durch eine Einspannung immobilisiert worden. Das axtförmige Prüfwerkzeug, welches mit einer 50 N Kraftdose gekoppelt ist, wurde, wie im originalen Test, in die Nut eingebracht und mit einer konstanten Geschwindigkeit von 12 µm/min nach unten verfahren. Dabei wurde die Nut aufgeweitet und die Grenzfläche in einem „Mode I“-Fall belastet. Die Grenzfläche wurde mit Hilfe eines Lichtmikroskops und einer CCV-Kamera beobachtet und gefilmt. Da zu Beginn die Messung der Kraft und Aufweitung gleichzeitig mit dem Film gestartet wurde, konnte die Kraft und Aufweitung zum Zeitpunkt der Rissentstehung bestimmt werden.

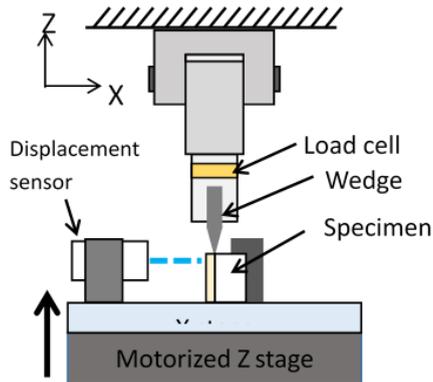


Abbildung 25: Skizzierter Aufbau des adaptierten Kikisawate [82]

Zur Berechnung der Grenzflächenzähigkeit werden die Nutaufweitung und die Kraft zum Zeitpunkt des Rissbeginns, die Länge der Nut und der Winkel des Prüfwerkzeugs benötigt. In einem ersten Schritt wird die kritische Last F in Richtung der Rissöffnung durch ein Kräftegleichgewicht zwischen dem Werkzeug und der Probe kurz vor dem Riss berechnet (Abbildung 26).

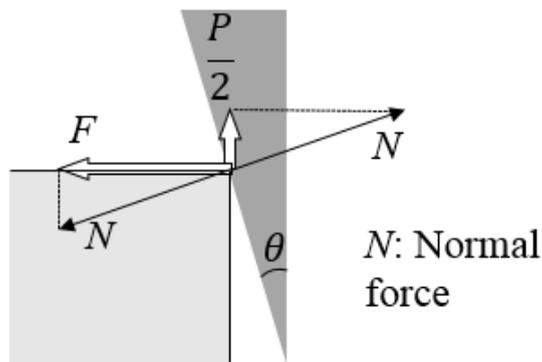


Abbildung 26: Skizze des Kräftegleichgewichts zwischen Probe und Werkzeug kurz vor der Rissentstehung unter Vernachlässigung der Reibungsanteile [82]

Wie in Formel 33 und 34 dargestellt, können die Stempellast P und die kritische Last F in einen Kraftanteil, der für die Rissbildung nutzbar ist, und in Reibungsanteile aufgeteilt werden. Da die Oberfläche der Kerbe sehr glatt und hart ist, ist die Reibung sehr gering (in Abbildung 26 nicht dargestellt) und ist im vorliegenden Fall zu vernachlässigen. Unter dieser Annahme können die Druckbelastung P und die kritische Belastung F in Formel 35 mit A als Umrechnungsfaktor zwischen P und F verbunden werden.

$$\frac{P}{2} = N(\sin \theta + \mu \cos \theta) \quad \text{Formel 33}$$

$$F = N(\cos \theta - \mu \sin \theta) \quad \text{Formel 34}$$

$$\mathbf{F} = \frac{1}{2} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \mathbf{P} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} \quad \text{Formel 35}$$

Die Grenzflächenzähigkeit kann errechnet werden, indem Formel 35 in Formel 36 eingebracht wird, wobei δ die Aufbiegung der Nut zum Zeitpunkt des Rissfortschritts und b (3mm) die Breite der Probe darstellt [82].

$$\Gamma = \frac{3F\delta}{2bL} = \frac{3AP\delta}{2bL} \quad \text{Formel 36}$$

Da sich die Ermittlung der Nutaufweitung mittels Laserdistanzmessung trotz aufgeklebten Al_2O_3 Plättchen als sehr störanfällig herausgestellt hat, ist man dazu übergegangen, die Aufweitung über den in Formel 37 dargestellten Zusammenhang zwischen Biegebelast F und der Aufweitung δ zu ermitteln.

$$\mathbf{F} = \frac{3\overline{E'I}}{L^3} \delta \quad \text{Formel 37}$$

Die Ersatzsteifigkeit $E'I$ kann dabei durch Formel 38 und Formel 39 ausgedrückt werden als [82]:

$$\overline{E'I} = \frac{b}{3} [E'_A \{(-\eta_0 + h_B + h_A)^3 - (-\eta_0 + h_B)^3\} + E'_B \{(-\eta_0 + h_B)^3 - (-\eta_0)^3\}] \quad \text{Formel 38}$$

$$\eta_0 = \frac{E'_A h_A^2 + E'_B h_B^2 + 2E'_A h_A h_B}{2(E'_A h_A + E'_B h_B)} \quad \text{Formel 39}$$

$$E' = \frac{E}{1-\nu^2} \quad \text{Formel 40}$$

Die benötigten E-Module E_A des Al_2O_3 Plättchens (380 GPa) und E_B der YbDS-Deckschicht (115 GPa) sind mit Hilfe eines Indentertests am NIMS bestimmt und nach Formel 40 mit einer Poissonzahl von 0,3 umgerechnet worden. Im Indentertest ist eine pyramidaler Indenter und eine Last von 490 mN verwendet worden. Durch das Einsetzen und Umwandeln von Formel 37 in Formel 36 kann demnach die Grenzflächenzähigkeit durch Formel 41 ausgedrückt werden als:

$$\Gamma = \frac{3F_1 \delta_1}{2bL} = \frac{3AP_1 \delta_1}{2bL} = \frac{L^2 A^2 P_1^2}{2bE'I} \quad \text{Formel 41}$$

4.3.3.3 Porositätsmessung

Aufgrund der hohen und sehr inhomogenen SiC-CMC-Substrate konnte nicht die Archimidesmethode verwendet werden, um auf die Porosität der Schichten zu schließen. Stattdessen ist eine bildtechnische Analyse der Querschliffe angewendet worden. Dabei werden die mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops aufgenommen Bilder mittels des Fiji Programms, einem Open Source Tool, welches auf imageJ basiert, in ein Falschfarbenbild umgewandelt. Der Graustufen-schwellenwert wird dabei so eingestellt, dass alle Poren im Falschfarbenbild erfasst werden. In einem weiteren Schritt errechnet das Programm wie groß der Anteil dieser Poren am Gesamtgefüge ist. Da die Porosität meist nicht homogen in einer Schicht vorliegt, wurden je Probe fünf

Bilder analysiert und deren Werte gemittelt. Generell sind alle gespritzten Schichten auf ihre Porosität mit diesem Verfahren untersucht worden. Für die dafür benötigten Querschliffe sind die in Epoxidharz eingebetteten Probenkörper mit einer Diamantblattsäge zerteilt und anschließend geschliffen, poliert und analysiert worden.

4.3.3.4 Thermozyklieverfahren

Neben rein mechanischen Methoden kann eine Schicht auch thermozyklisch belastet werden, um ihr Verhalten während des Turbinenbetriebs zu simulieren. Neben der Anhaftung kann darüber hinaus auch auf Oxidationsschutz und Korrosionsresistenz der Schichten geschlossen werden.

Isothermes Zyklieren

Die einfachste Testmethode stellt das isotherme Zyklieren in einem Ofen dar. Hierzu sind 25 x 25 x 3 mm Proben in fünf Zyklen mit 10 K/min auf 1200°C in einem HT1617-Ofen (Nabertherm GmbH, Bremen, Deutschland) aufgeheizt und nach einer 20-stündigen Haltezeit mit ca. -15 K/min wieder auf Raumtemperatur abgekühlt worden. Im Anschluss konnten der Schutz gegen Oxidation sowie die Thermoschockresistenz der Schichten anhand von polierten Querschliffen analysiert und miteinander verglichen werden.

Ofenzykliertest

Eine Testmethode, bei der die Probe häufiger einem Thermoschock ausgesetzt wird, ist der zuvor beschriebene Ofenzykliertest. In diesem wurden 25 x 25 x 3 mm Proben in 10 Minuten auf 1200°C in einem Zyklierofen (Carbolite Gero GmbH & CO. Kg, Neuhausen, Deutschland) aufgeheizt. Nach einer Haltezeit von 45 min. wurden die Proben aktiv innerhalb weiterer 10 min auf unter 92°C abgekühlt. Auch die Eigenschaften dieser Proben sind anhand von polierten Querschliffen analysiert worden. Zum Abgabezeitpunkt dieser Arbeit lagen die Ergebnisse jedoch noch nicht vor.

4.3.3.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Querschliffe und Härteeindrücke der meisten Proben sind mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskope (REM) vom Typ TM3000 (Hitachi, Tokio, Japan) bzw. Phenom ProX (Thermofischer Scientific Inc., Waltham, USA) untersucht worden. Darüber hinaus erfolgte die Analyse der CMAS-Proben mit Hilfe eines Ultra 55 REMs (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland). Dieses REM ist für die chemische Analyse mit einem EDX Incaenergy ausgestattet. Vor der eigentlichen REM-Untersuchung sind alle Proben in einem EM ACE 200 Sputtercoater (Leica Microsystems, Wetzlar, Deutschland) mit einer 1 nm dicken Platinschicht beschichtet und mit einem Kupferband versehen worden, um die Leitfähigkeit der Proben zu gewährleisten.

4.3.4 Laserstrukturierung

4.3.4.1 Oberflächenstrukturierung

Vor der Strukturierung der Siliziumhaftvermittlerschichten, sind die gewünschten Muster mit Hilfe des TruTops CAD Programms (Trumpf, Ditzingen, Deutschland) erstellt worden. Dabei kamen zum einen Punktstrukturen und zum anderen Gitterstrukturen mit unterschiedlich breiten „Brücken“ zum Einsatz. Eine Brücke stellt die Breite des Bereichs zwischen den mittels Laser abgetragenen Bereichen dar. Generell wurde versucht, ein Muster zu erzeugen, sodass die Oberfläche deutlich erhöht wird. Jedoch wurde darauf geachtet, dass die Strukturen eine Tiefe von ca. 90 μm nicht überschreitet. Dieser Wert ist als Grenze gewählt, da herkömmliche Haftvermittlerschichten meist eine Dicke von 100-120 μm aufweisen. Auch kann es vorkommen, dass tiefe Strukturen bei einer nachfolgenden Beschichtung nicht vollständig ausgefüllt werden und somit eine Schwachstelle an der Grenzfläche entsteht. Alle Strukturen sind mit einem TruMark 5020 Markierlaser (Trumpf, Ditzingen, Deutschland) durchgeführt worden. Dieser gepulste Nd:YAG Laser arbeitet mit einer Wellenlänge von 1062 nm in einem Frequenzbereich von 1-1000 kHz. Die maximale Peakleistung dieses Q-switched Faserlasers liegt bei 15 kW bei einem Fokusbereich von 40 μm .

Verschiedene Prozessparameter sind variiert worden, um ihren Einfluss auf die erstellte Punktstruktur zu untersuchen. So ist der Einfluss der Pulslänge (50 ns und 200 ns) untersucht worden. Ebenfalls ist die Auswirkung des Markiermodus analysiert worden. Dieser kann so eingestellt werden, dass eine Position der Schraffur zunächst mit mehreren Pulsen hintereinander bestrahlt wird, bevor die nächste Position angefahren wird. In diesem Fall spricht man von einem Markiermodus mit erhöhter Pulszahl. Eine weitere Möglichkeit ist die Nutzung des Markiermodus „Schraffur-Wiederholung“. Bei diesem Modus wird jede angestrebte Punktposition auf der gesamten Probe nacheinander mit einem Puls pro Position bestrahlt. Anschließend wird das Punktraster erneut abgefahren. Dies hat zur Folge, dass das Material, anders als im ersten Modus, um und an der Markierposition Zeit, hat wieder abzukühlen. Im Vergleich dazu werden bei dem ersten Markiermodus, bei dem mehrere Pulse hintereinander auf eine Position abgegeben werden, eine stärkere lokale Erwärmung und Ablation hervorgerufen [102]. Ein weiterer untersuchter Parameter stellt die Pulsleistung dar. Ausgehend von 15kW als Peakleistung (100%) ist der Einfluss eines einzelnen Pulses nach einer Reduzierung der Leistung auf 75%, 50% und 25% analysiert worden. Für alle Punktstrukturen ist eine Frequenz von 25 kHz gewählt worden. Die genauen Parameter und deren Veränderungen zur Herstellung der jeweiligen Punktstrukturen können Kapitel 10.2.1

entnommen werden. Die Prozessparameter für die Erstellung der Gitterstrukturen für den Grenzflächenzähigkeitstest, welche in Abbildung 27 skizziert dargestellt sind, können der nachfolgenden Tabelle 6 entnommen werden. Dabei beschreibt der Fokusbereich den Durchmesser des Laserstrahls und der Linienversatz die Distanz zwischen den eingebrachten Strukturen.

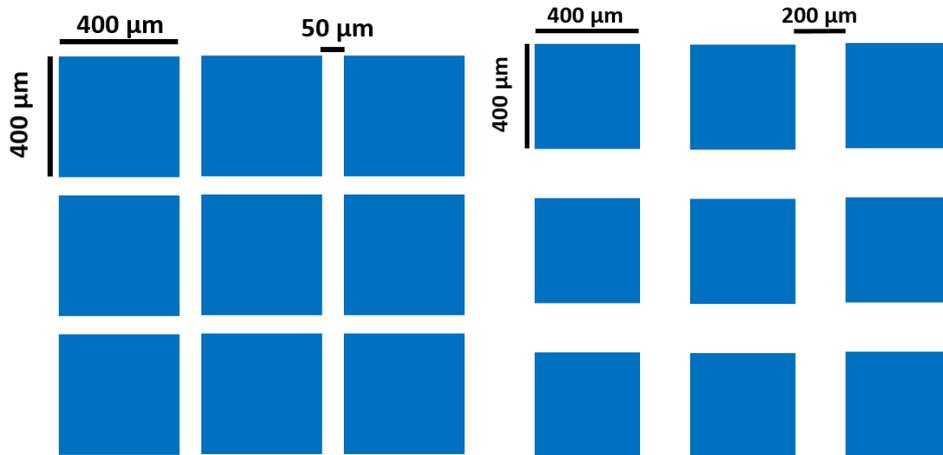


Abbildung 27: Skizze der verwendeten Gitterstrukturen für den Grenzflächenzähigkeitstest.

Tabelle 6: Laserprozessparameter zur Ablation der verwendeten Gitterstrukturen

Peakleistung	Fokusbereich	Verfahrungs- geschwindigkeit	Laserfokus	Puls- dauer	Frequenz	Linien- versatz
kW	µm	mm/s	µm	ns	kHz	µm
12	40	100	40	100	20	20

4.3.4.2 Rauigkeitsmessung durch konfokalem Lasermikroskop

Strukturierte und unstrukturierte Proben sind mittels konfokalem Lasermikroskop des Typs VK-9710 (Keyence, Neu-Isenburg, Deutschland) auf ihre Rauigkeit und Topografie hin untersucht worden. Diese Art von Mikroskop nutzt als Lichtquelle einen Laser. Dies hat den Vorteil, dass durch das monochromatische Licht der Fokus aufgrund von fehlender Aberration schärfer eingestellt werden kann. Darüber hinaus kann mit Hilfe von Spiegeln die Fokusebene verändert werden. Durch eine Auswertung der jeweiligen Ebenenbilder kann auf die Topografie und die Rauigkeit der untersuchten Oberfläche geschlossen werden.

5 EBC-Materialstudie

Aufgrund der sich teilweise widersprechenden Aussagen in der Literatur wurden zu Beginn dieser Arbeit die acht Werkstoffkandidaten $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Yb_2SiO_5 , $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Y_2SiO_5 , $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Yb}_2\text{SiO}_5$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, SnO_2 und $\text{Zr}_2\text{TiO}_4/\text{Al}_2\text{TiO}_5$ unter vergleichbaren Bedingungen auf ihre thermo-chemischen, thermo-mechanischen und mechanischen Eigenschaften untersucht. Hierdurch sollte ihre Eignung als EBC-Deckschichtmaterial bestimmt werden.

Die ersten vier Werkstoffe stellen klassische seltene Erdsilikate dar, die derzeit schon als EBC-Materialien zum Einsatz kommen. Die Mischung aus Ytterbiumdisilikat und -monosilikat soll die positiven Eigenschaften dieser beiden Werkstoffe vereinen. Das Verhältnis von Disilikat zu Monosilikat in dieser, im Folgenden als YbMix1 bezeichneten Probe, betrug 66% YbDS und 33% YbMS. Die letzten drei Werkstoffe ergaben sich aus einer Literaturrecherche, da sie einen an den Grundwerkstoff angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten oder eine hohe Temperaturstabilität aufweisen [103–110]. $\text{Zr}_2\text{TiO}_4/\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ist dabei eine Mischung aus den beiden Stoffen Zr_2TiO_4 und Al_2TiO_5 im Verhältnis 50:50.

5.1 Ergebnisse der Materialstudie

Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist eine wichtige Eigenschaft eines Werkstoffes, die bei der Auswahl einer EBC berücksichtigt werden sollte. Da jedoch die Literatur für die verschiedenen Werkstoffe nur einen ungenauen Bereich für diese Eigenschaft wiedergeben, ist der thermische Ausdehnungskoeffizient für alle acht Werkstoffe in dieser Arbeit experimentell überprüft worden. Die Ergebnisse dieser Analyse, zusammen mit Literaturangaben, sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Literatur und Ergebnismerte der Dilatometriemessungen im Bereich RT bis 1200°C für alle acht Werkstoffe

Material	Thermische Ausdehnung (Literatur)	Thermische Ausdehnung (experimentell)
	$* 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$* 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
SiC	5,1-6,5 [58, 101]	$5,0 \pm 0,4$
Yb_2SiO_5	6,3-7,8 [46,111]	$7,9 \pm 0,3$
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	3,7-4,8[112, 113]	$4,8 \pm 0,2$
YbMix1	-	$5,7 \pm 0,5$
Y_2SiO_5	6,9-8,36 [54, 114]	$7,5 \pm 0,5$
$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	3,9-4,5[49, 115]	$4,5 \pm 0,4$
$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	8,2 [106]	$9,7 \pm 0,4$
SnO_2	4,3-5,6 [107]	$6,2 \pm 0,6$
$\text{Zr}_2\text{TiO}_4/\text{Al}_2\text{TiO}_5$	4,1 [103]	$4,0 \pm 1,4$

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass die Werte für die untersuchten seltenen Erdsilikate am oberen Ende der in der Literatur angegebenen Bereiche liegen. Der Trend entspricht dabei den Literaturangaben. So ist der thermische Ausdehnungskoeffizient der Disilikate mit $4,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ deutlich unterhalb des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Monosilikate ($7,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $7,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Durch eine Vermischung von YbDS und YbMS konnte der thermische Ausdehnungskoeffizient auf $5,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ eingestellt werden. Inwieweit sich die Korrosionsresistenz des Werkstoffkandidaten YbMix1 im Vergleich zum reinen YbDS verbessert hat, wird im folgenden Kapitel 5.2 erläutert. Die beiden Kandidaten SnO_2 und $\text{Zr}_2\text{TiO}_4/\text{Al}_2\text{TiO}_5$ liegen mit ihrem thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($6,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $4,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) näher am thermischen Ausdehnungskoeffizienten des SiC als die Monosilikate und eignen sich in dieser Hinsicht zum Einsatz als EBC. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ mit $9,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ weicht jedoch zu sehr vom thermischen Ausdehnungskoeffizienten des SiC ab und eignet sich daher nicht als EBC-Material in dieser Arbeit. Aus diesem Grund wurde dieser Werkstoff aus der weiteren Materialstudie ausgeschlossen.

In einer weiteren Versuchsreihe sind, wie in Kapitel 4.3.2.2 beschrieben, die sieben verbleibenden Werkstoffe auf ihre Stabilität in Kontakt mit dem geplanten Substratwerkstoff SiC bei den angestrebten Einsatztemperaturen von 1200°C getestet worden. Die Ergebnisse der Phasenanalyse vor und nach der Wärmebehandlung in Kontakt mit SiC sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt. In Abbildung 28 sind zunächst die XRD-Analysen der Phasenzusammensetzung der seltenen Erdsilikate zu sehen. Der untere rote Graph stellt dabei immer die Zusammensetzung vor und der jeweilige blaue Graph die Zusammensetzung nach der Wärmebehandlung dar. Es ist zu erkennen, dass alle seltenen Erdsilikate die angestrebten Temperaturen und den Kontakt mit SiC ohne Phasenumwandlung oder Phasenneubildung überstehen. Sie erfüllen damit die erforderlichen Stabilitätseigenschaften einer EBC-Deckschicht. Es kann darüber hinaus angekommen werden, dass auch die Mischung aus YbDS und YbMS die erforderliche Hochtemperaturstabilität und die chemische Inertheit mit SiC vorweisen kann.

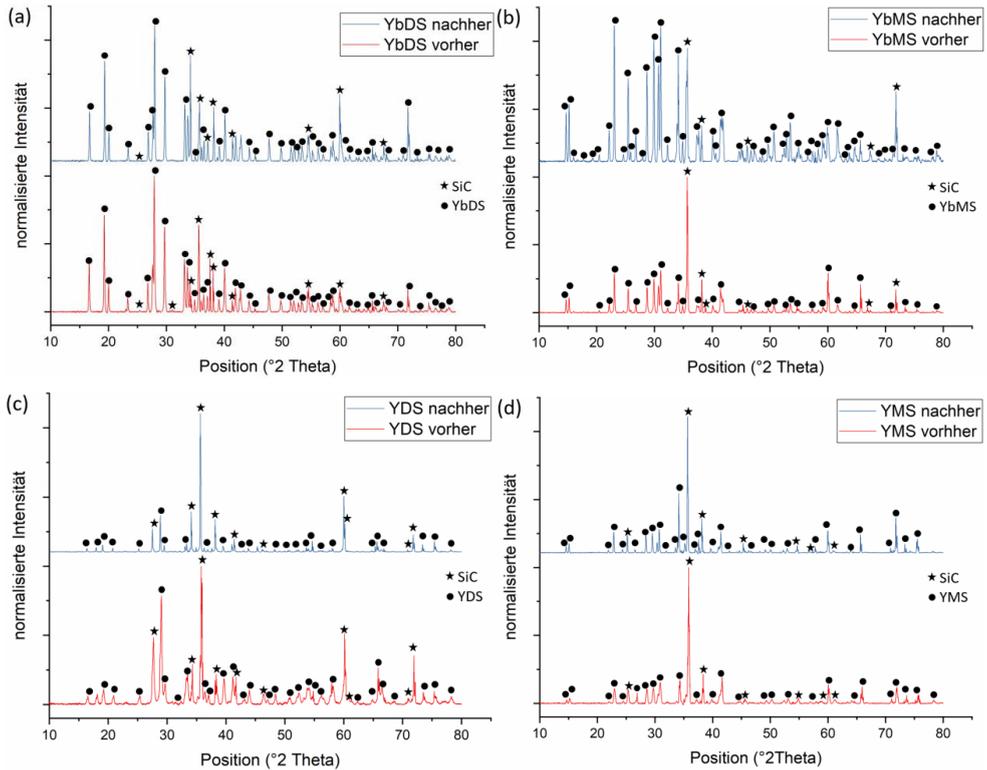


Abbildung 28: Darstellung der XRD Analyse von YbDS (a), YbMS (b), YDS (c) und YMS (d) vor und nach einer Wärmebehandlung bei 1200°C für 4h in Kontakt mit SiC.

Bei den verbleibenden Kandidaten SnO_2 und $\text{Zr}_2\text{TiO}_4/\text{Al}_2\text{TiO}_5$ wiederum kann, wie in Abbildung 29 gezeigt, dieses Verhalten nicht festgestellt werden. So wird das SnO_2 zu Sn reduziert und das SiC zu SiO_2 oxidiert. Der nicht mehr festzustellende Kohlenstoff könnte als CO oder CO_2 aus dem System ausgegast sein. Die Analyse der $\text{Zr}_2\text{TiO}_4/\text{Al}_2\text{TiO}_5$ -Mischung zeigt, dass dieser Werkstoffkandidat in diverse Unterphasen, wie ZrO_2 , Al_2O_3 , Tic, ZrSiO_4 und SiO_2 , zerfällt. Auch hier könnte ein Teil des Kohlenstoffs in Form von CO_2 und CO aus dem System ausgegast sein. Diese Phasenumwandlungen der beiden Kandidaten können in einer späteren Schicht aufgrund inhomogener Volumenänderungen oder unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zu Spannungen führen. Eine EBC sollte jedoch spannungsarm gestaltet werden, was gegen diese beiden Werkstoffkandidaten spricht.

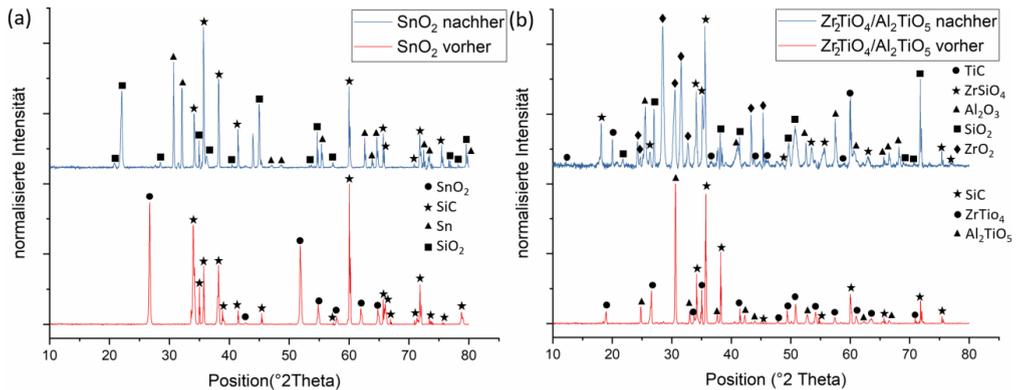


Abbildung 29: Darstellung der XRD-Analyse von SnO₂ (a) und Zr₂TiO₄/Al₂TiO₅ (b) vor und nach einer Wärmebehandlung bei 1200°C für 4h in Kontakt mit SiC.

Die Herstellung von sehr dichten Bulkkörpern mit Hilfe des FAST-Prozesses erforderte eine Hochtemperaturstabilität der Materialien in Kontakt mit Graphit. Aus diesem Grund sind die Werkstoffkandidaten in einem weiteren Reaktionstests auf ihr Verhalten in Kontakt mit Graphit erprobt worden. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe entsprechen den Ergebnissen des vorherigen Reaktionstest mit SiC. Die seltenen Erdsilikate zeigten keine Phasenneubildung oder Phasenumwandlung, während SnO₂ und Zr₂TiO₄/Al₂TiO₅ erneut entweder zu reinem Zinn und SiO₂ reagierten bzw. in viele neue Phasen zerfielen. Die Ergebnisse dieser beiden Reaktionstests führten zu dem Entschluss, sowohl SnO₂ als auch Zr₂TiO₄/Al₂TiO₅ aus der weiteren Materialstudie auszuschließen.

Neben den thermomechanischen und thermochemischen Eigenschaften sind die Materialien auch auf mechanische Eigenschaften wie Härte, Risszähigkeit und den E-Modul untersucht worden. Diese Materialkennwerte beschreiben, wie die Werkstoffe sich bei einer von außen wirkenden mechanischen Belastung elastisch oder plastisch verformen, bzw. ab welcher eingebrachten Spannung Risse in den Werkstoffen auftreten. Diese Eigenschaften sind für die Schichtentwicklung interessant, da die wahrscheinliche Lebensdauer einer EBC-Schicht nicht nur durch die Resistenz gegen chemische Korrosion, sondern auch durch die Widerstandsfähigkeit der Schicht gegen mechanische Belastungen bestimmt wird.

Für die mechanische Erprobung der verbleibenden fünf Werkstoffkandidaten sind diese Materialien mit Hilfe des FAST-Prozesses zu dichten Bulkkörpern gesintert worden. Um den Einfluss der Porosität zu reduzieren, war es erforderlich, die Porosität der Bulkkörper auf annähernd 0% herabzusenken. Aus diesem Grund ist das Sinterprogramm für den FAST-Prozess durch Variation von Temperatur, Druck, Abkühlkurve und dem Hinzufügen/Weglassen einer drucklosen Haltezeit verbessert worden. Es zeigte sich, dass eine Temperatur von 1400°C, ein Sinterdruck von 50 MPa,

eine an den Sintervorgang angeschlossene drucklose Haltezeit von 5 min. und eine ebenfalls drucklose Abkühlung mit 3 K/min zu einem rissfreien Bulkkörper mit einer Porosität von unter 2% führen. Durch die drucklose Haltezeit und Abkühlung konnte der Probenkörper ohne Widerstand relaxieren und auf diese Weise ohne Rissbildung die Raumtemperatur erreichen. Niedrigere Temperaturen als 1400°C führten zu einer höheren Porosität, was darauf hindeutet, dass herkömmliche Sintervorgänge, wie z.B. die Korngrenzendiffusion, nicht schnell genug zu einer ausreichenden Verdichtung führen konnten. Auf der anderen Seite zeigte sich, dass höhere Temperaturen ab 1500°C zwar zu sehr dichten Bulkkörpern führten, die Probe jedoch trotz druckloser Haltezeit und langsamen Abkühlens in mehrere Stücke zersprang. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte ein Temperaturgradient während des Abkühlens sein, der hohe Spannungen zur Folge hätte. Da der Temperaturgradient in der Abkühlphase mit gleicher Länge bei einer Sintertemperatur von 1500°C größer ist als bei 1400°C, könnten die eingebrachten Spannungen in diesem Falle die Festigkeit des Probenkörpers übersteigen und somit das Zerspringen der Probe erklären.

An den dicht gesinterten Knopfproben, deren Mikrostruktur beispielhaft für YDS und YMS in Abbildung 30 gezeigt sind, wurden die mechanischen Kennwerte mithilfe eines Mikroindenters am IEK-2 des Forschungszentrum Jülichs bestimmt. Auf der zuvor polierten Oberfläche konnten die Eindrücke sowie die entstandenen Risse präzise ausgewertet werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 8 eingetragen. Eine vorherige Korngrößenanalyse ergab für die untersuchten Probenkörper eine mittlere Korngröße von 2 µm.

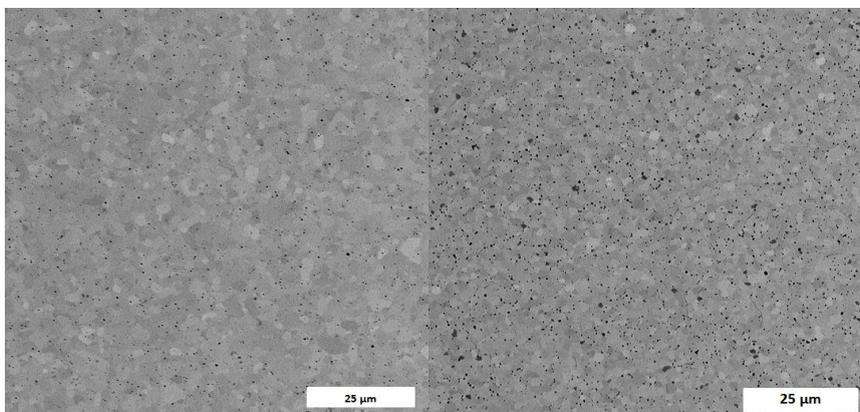


Abbildung 30: Gefüge der gesinterten Knopfproben aus YDS (links) und YMS (rechts) mit einer Porosität von unter 2%.

Tabelle 8: Ergebnisse der mechanischen Kennwertanalyse der seltenen Erdsilikate

Material	Vickers-Härte	E-Modul	Poissonzahl	Risszähigkeit
	MPa	GPa		MPa/m ^{1/2}
YbDS	1013 ± 67	159 ± 15	0,3 [111]	0,862 ± 0,045
YbMS	1173 ± 71	188 ± 6	0,23 [111]	0,896 ± 0,040
YbMix1	1061 ± 52	167 ± 12	0,27 (cal.)	0,887 ± 0,045
YDS	968 ± 49	162 ± 9	0,27 [52]	0,936 ± 0,042
YMS	902 ± 38	151 ± 3	0,31 [116]	0,782 ± 0,035

In Abbildung 31 sind zwei der eingebrachten Indentereindrücke dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Risse an den einzelnen Eindrücken meist ungleichmäßig lang sind (Abbildung 31, links). Ein weiteres Problem stellte die Tatsache dar, dass die Prüflast von 200 mN genau einen Übergang zwischen zwei Schädigungsmodi darstellte: An den Eindrücken sind Risse erkennbar, jedoch entwickeln sich zugleich bereits erste Abplatzer an den Rändern, wie sie bei höheren Lasten auftreten. Diese Abplatzer sind in Abbildung 31 rechts dargestellt. Bei der Generierung des Bildes sind zwei Quadranten des verwendeten Vierquadrantendetektors ausgeschaltet worden, um über einen Quasi-Sekundärelektronen-Modus eine bessere Topografiedarstellung zu erhalten. Da jedoch bei niedrigeren Prüflasten (100 mN) keine Risse mehr zu erkennen waren und der Prüfeindruck nur noch unzureichend darzustellen war, konnte die Prüflast nicht weiter optimiert werden. Aus diesem Grund wurde in Kauf genommen, dass die Risszähigkeit nur mit einer gewissen Fehlermarge bestimmt werden konnte. Zusätzlich liegen die hier gemessenen Werte unterhalb den Literaturwerten von 1,85 - 2,8 MPa*m^{0,5} [52, 111, 116].

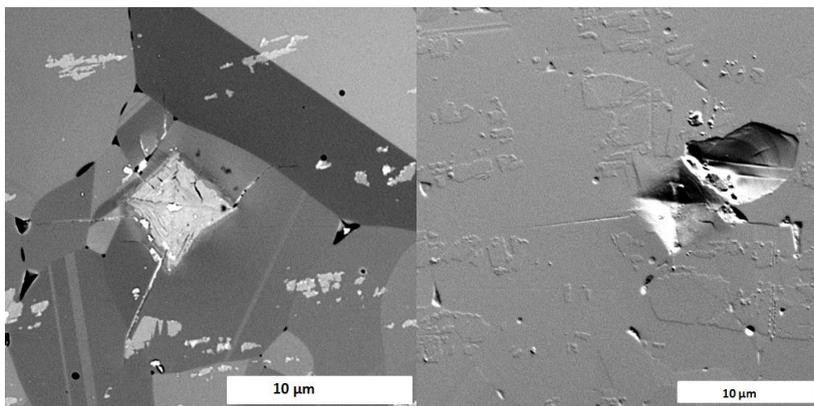


Abbildung 31: REM-Aufnahmen der mit 200 mN eingebrachten Vickersindrücke mit ungleich verteilten Rissen (links) und abgeplatzten Flächen (rechts).

Entsprechend weichen auch die gemessenen Härtewerte von den Literaturwerten ab. So liegt der Durchschnittshärtewert in dieser Arbeit mit 10 GPa deutlich über den Werten, welche in der Literatur zu finden sind. Diese liegen laut Literatur je nach Material zwischen 5,3 und 7,3 GPa. Weitere Ursachen für diese Unterschiede könnten in unterschiedlichen verwendeten Formeln, Prüflasten und Probengefügen zu finden sein. So sind in der Literatur meist isostatisch gesinterte Probenkörper mit größeren Körnern (5-10 μm) und einer größeren Porosität verwendet worden [111, 113]. Ein direkter Vergleich mit den Literaturwerten ist daher nur unter Vorbehalt möglich. Da jedoch für alle in dieser Arbeit verwendeten Proben das identische Herstellungs- und Prüfverfahren verwendet wurde, ist ein qualitativer Vergleich untereinander möglich. Die gemessenen E-Module wiederum stimmen mit den Literaturangaben überein [113, 116, 117].

Beim Vergleich der Härtewerte untereinander fällt auf, dass die Härte der Ytterbiumsilikate durchschnittlich etwa 100 HV höher liegt als die der Yttriumsilikate. Dieser Trend kann auch in der Literatur gefunden werden [111]. Ein weiterer Unterschied ist darin zu erkennen, dass das Monosilikat der Ytterbiumsilikate härter ist als das Disilikat. Bei den Yttriumsilikaten ist dies genau umgekehrt der Fall. Grundsätzlich weisen jedoch alle Silikate einen hohen Härtegrad auf. Aus dieser hohen Härte und dem sehr niedrigen Wert der Risszähigkeit kann gefolgert werden, dass die Materialien ein sehr sprödes Verhalten aufweisen, was typisch für monolithische Keramiken ist. Diese Annahme wird durch die Beobachtung unterstützt, dass bei einer niedrigen Prüfkraft von 200 mN bereits erste Abplatzer zu erkennen sind. Obwohl die Silikate unterschiedliche Härten aufweisen, ähneln sie sich in ihren E-Modulen. So bewegen sie sich in einem Bereich zwischen 150 und 160 GPa. Der E-Modul des Ytterbiummonosilikats weicht als einziges mit 180 GPa gering von diesem Bereich ab.

Aus den hier ermittelten mechanischen Kennwerten kann also der Schluss gezogen werden, dass die Silikate alle einen ähnlichen E-Modul vorweisen, sehr spröde sind und eine niedrige Risszähigkeit aufweisen. Sie unterscheiden sich jedoch insofern, dass die Ytterbiumwerkstoffe etwas härter sind als die Yttriumwerkstoffe. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Ytterbiumwerkstoffe, insbesondere das Monosilikat, einen höheren Widerstand gegen einen abrasiven Angriff aufweisen könnten. Aufgrund der hohen Übereinstimmungen zwischen den Materialien können an diesem Punkt keine weiteren Werkstoffkandidaten ausgeschlossen werden.

5.2 CMAS-Beständigkeitsstudie

Da die bisherige Materialstudie keine eindeutige Eingrenzung der Werkstoffauswahl ermöglichte, wurde als weiteres Kriterium die CMAS-Beständigkeit bei der Auswahl der Werkstoffe berücksichtigt. Die Durchführung eigener Tests war erforderlich, da die in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe in bisherigen CMAS-Studien nie unter identischen Bedingungen getestet wurden (Tabelle 9).

Tabelle 9: Beispiele für experimentelle Parameter verschiedener CMAS-Studien

Material	Temp.	Ca:Si Verhältnis	CMAS Menge	Versuchsdauer	Literaturquelle
	°C		mg/cm ²	h	
YMS	1300	0,73	12-13	1,4,24,100	Grant et al. [118]
YbMS	1400	0,73	40	2,12,48	Jang et al. [119]
YbDS, YbMS	1300	0,73	30-35	1,4,24,100	Zhao et al. [120]
RE-MS	1200	0,73	No inform.	4	Jiang et al. [121]
YbDS, YDS	1400	0,73	314	10	Liu et al. [122]
YbMS, YDS	1500	0,73	40+ 40mg/50h	5,50,100, 150,200	Ahlborg et al. [37]
EBCs allgemein	1300	0,77	18-19	0,16;4,24	Poerschke et al. [123]
u.a. YbDS, YDS	1500	0,76	15	96	Turcer et al. [34,35]
YbDS, YbMS	1300	0,73	35	96	Stolzenburg et al. [36]
YbDS, YDS	1200- 1400	0,64; 0,48; 0,096	50% CMAS Pellet	1	Stokes et al. [124]
YDS, YMS	1300	0,72; 0,33; 0,14	18	10,250	Summers et al. [125, 126]

Da die Vergleichbarkeit der Literaturdaten nicht gegeben ist, sind die verbleibenden Werkstoffkandidaten unter exakt denselben Bedingungen getestet worden. Zu den verbleibenden fünf Werkstoffkandidaten (YbDS, YbMS, YbMix1, YDS und YMS) sind zusätzlich zwei weitere Ytterbiumsilikatmischungen untersucht worden. Diese beiden neuen Mischungen, im nachfolgenden YbMix2 und YbMix3 genannt, sind der Studie hinzugefügt worden, um den Einfluss unterschiedli-

cher YbMS Anteile auf die Korrosionsresistenz zu untersuchen. Dabei stellte YbMix2 eine Mischung mit ausgeglichenem Verhältnis zwischen YbDS und YbMS (50:50) und YbMix3 eine Mischung mit viel YbMS (DS:MS = 33:66) dar. Die in diesem Kapitel erläuterten Ergebnisse und Darstellungen sind bereits im Journal der amerikanischen keramischen Gesellschaft veröffentlicht worden [127].

Für die CMAS-Versuchsreihe sind je Werkstoff dichte Sinterkörper mit einer aufgetragenen CMAS-Schicht erprobt und analysiert worden. Zusätzlich wurden die beiden hinzugekommenen Werkstoffe YbMix2 und YbMix3 auf ihre thermische Ausdehnung hin untersucht, um sie auch in diesem Punkt mit den reinen Silikaten und dem bereits erprobten YbMix1 zu vergleichen.

Die Ergebnisse der Messungen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten aller verbleibenden Werkstoffkandidaten sind nachfolgend in Tabelle 10 zusammengefasst. Wie anzunehmen war, nähern sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von YbMix1 ($5,7 \times 10^{-6}/K$) und YbMix2 ($6,1 \times 10^{-6}/K$) mit steigendem YbMS-Anteil immer weiter YbMix3 ($6,7 \times 10^{-6}/K$) und den reinen Monosilikaten ($7,5$ bzw. $7,9 \times 10^{-6}/K$) an.

Tabelle 10: Dilatometrieergebnisse aller reinen und gemischten seltenen Erdsilikate

$Yb_2Si_2O_7$	Yb_2SiO_5	$Y_2Si_2O_7$	Y_2SiO_5	YbMix1	YbMix2	YbMix3
$\times 10^{-6}/K$						
4,8	7,9	4,5	7,5	5,7	6,1	6,7

5.2.1 CMAS-Reaktionen mit reinen seltenen Erdsilikaten

Die Querschliff-Aufnahmen und Röntgen-Diffraktogramme der unbehandelten YbMS- und YbDS-Sinterkörper sind exemplarisch für die reinen Silikatproben in Abbildung 32 dargestellt. Die Bildanalyse ergab eine homogene Porosität zwischen 1 % bis 3 % für alle Proben. Die XRD-Aufnahmen zeigten, mit Ausnahme der YbDS-Probe, nur die jeweiligen Silikatphasen. Bei der YbDS-Probe jedoch zeigte die Phasenanalyse YbMS als eine etwa 5 %ige Nebenphase (Abbildung 32c). Die Koexistenz dieser Phasen ist auch aus Abbildung 32a ersichtlich. Das EDX identifiziert die Phase mit dem helleren Kontrast als siliziumreicher als die dunkle Phase (Abbildung 32e und f). Dies deutet darauf hin, dass die hellere Phase das YbMS darstellt. Weiterhin kann in Abbildung 32a vereinzelt eine dritte dunklere Phase beobachtet werden. Bei dieser handelt es sich um ZrO_2 , welches wahrscheinlich durch einen Abrieb der ZrO_2 -Mahlkugeln in das zu versinternde Pulver eingebracht worden ist. Der in allen EDX-Analysen auftretende Platinpeak kann durch das vorherige Beschichten der Proben mit Platin erklärt werden.

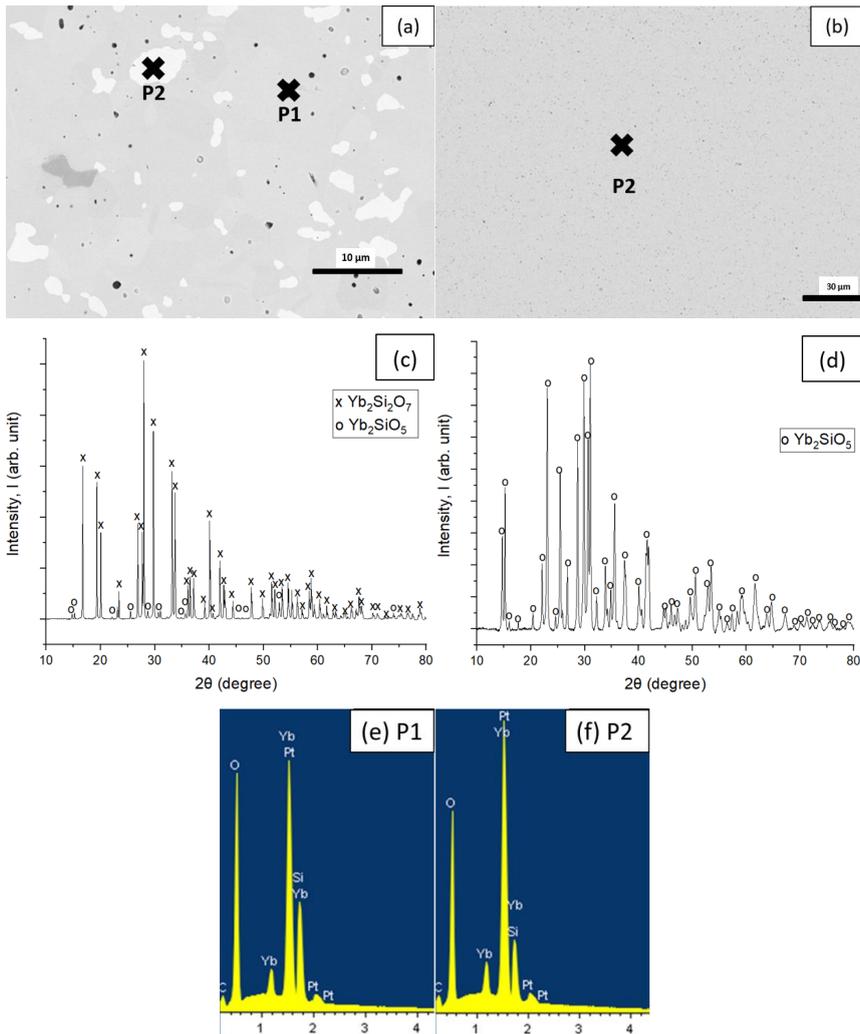


Abbildung 32: REM-Bilder und XRD-Phasenanalysen der Ytterbiumdisilikat- (a, c) und -monosilikatproben (b, d) vor dem CMAS-Reaktionstest, sowie die EDX-Analysen von P1 und P2 (e, f).

Die REM-Bilder und XRD-Phasenanalyse der YbMix1- und YbMix3-Proben sind exemplarisch für die YbMix-Proben in Abbildung 33 dargestellt. Auch hier ergab die Porositätsanalyse einen Wert von maximal 3 %. Wie zu erwarten, können die Peaks in der XRD-Phasenanalyse YbDS und YbMS zugeordnet werden (Abbildung 33c und d). Betrachtet man die Mikrostruktur in den Abbildung 33a und b, so scheinen die beiden Phasen zu einem großen Teil homogen verteilt zu sein. Jedoch wurden auch einige größere Disilikat- oder Monosilikatagglomerate identifiziert (Abbildung 33a, c, e, f).

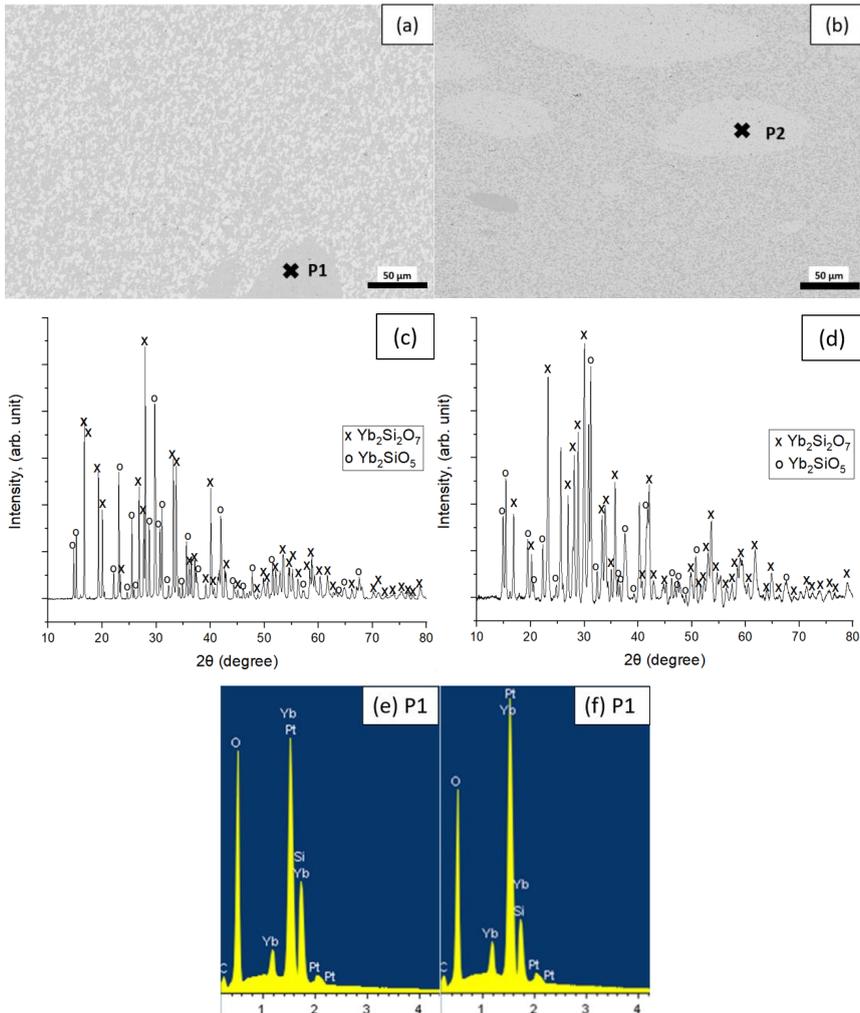


Abbildung 33: REM-Bilder und XRD-Phasenanalysen der YbDS-YbMS-Mischproben YbMix1 (a, c) und YbMix3 (b, d) vor dem CMAS-Reaktionstest, sowie die EDX-Analysen von P1 und P2 (e, f).

Abbildung 34a und b zeigen einen Querschliff der YbDS-Probe nach einem achtstündigen CMAS-Reaktionstest bei 1400°C. Im REM-Bild (Abbildung 34b) sind nach der CMAS-Wechselwirkung drei Phasen mit unterschiedlicher Rückstreuintensität sichtbar. So hat sich zwischen dem restlichen CMAS und dem YbDS-Sinterkörper eine Zwischenlage gebildet. Diese Reaktionsschicht weist verschiedene Merkmale auf. Sichtbar sind Nadeln und irreguläre Kristalle. Zwischen den einzelnen Nadeln kann die CMAS-Phase festgestellt werden. Die Dicke der Reaktionsschicht beträgt ca. 100 μm. Neben der Bildung der verschiedenen Phasen sind auch vertikale Risse zu beobachten (Abbildung 34a). Diese Risse reichen von der Oberfläche des CMAS-Reservoirs durch die Reaktionsschicht bis zur Grenzfläche zwischen Sinterkörper und Reaktionsschicht.

Die Abbildung 34c und d zeigen die Mikrostruktur der YbMS-Probe nach dem CMAS-Reaktionstest. Im Vergleich zum YbDS ist die auftretende Reaktionsschicht dünner und weist feinere sowie kürzere Nadeln auf. Außerdem ist ein dichter Saum an der Grenzfläche zwischen Sinterkörper und Reaktionsschicht sichtbar. Es wird angenommen, dass dieser Saum, ebenso wie die Nadeln, aus Apatit besteht (Abbildung 34d), was nach dem Stand der Forschung eines der Hauptreaktionsprodukte der CMAS-Reaktion ist [128]. Zwischen den Nadeln ist wie zuvor verbliebenes CMAS sichtbar. Im Gegensatz zur YbDS-Probe können jedoch keine Risse beobachtet werden. Die durchschnittliche Dicke der Reaktionsschicht in der YbMS-Probe beträgt $\sim 45 \mu\text{m}$ und ist damit nur etwa halb so dick wie die Reaktionsschicht über der YbDS-Probe.

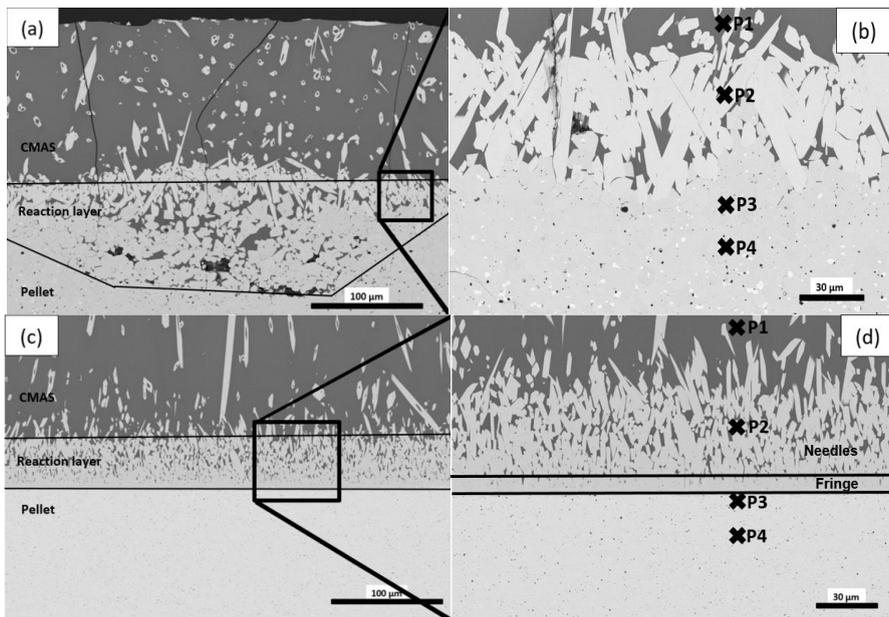


Abbildung 34: REM-Bilder der reinen Ytterbiumsilikatproben nach einem 8-stündigem CMAS-Reaktionstest bei 1400°C : YbDS (a, b) und YbMS (c, d). An P1-P4 sind EDX Analysen durchgeführt worden (Ergebnisse in Abbildung 42).

Ein ähnlicher Trend wird auch bei den Yttriumsilikaten beobachtet. In Abbildung 35a und b sind die Reaktionsschichten oberhalb der YDS-Probe nach dem CMAS-Reaktionstest dargestellt. Der Unterschied zur YbDS-Probe ist deutlich sichtbar. Die Reaktionsschicht ist dicker und die Nadeln sind deutlich länger. Auch hier sind, wie in der YbDS-Probe, lange Risse bis in das verbleibende Substratmaterial zu erkennen, wo sie sich teilweise verbinden und ein Rissnetzwerk bilden (Abbildung 35b). Wie in der Reaktionsschicht der Ytterbiumsilikatproben ist auch hier zwischen den Nadeln restliches CMAS sichtbar. Die durchschnittliche Dicke der Reaktionsschicht beträgt ca. $250 \mu\text{m}$ und liegt damit deutlich über der Reaktionsschichtdicke der Ytterbiumsilikate. Die Mikrostruktur der YMS-Probe ist in Abbildung 35c und d dargestellt. Wie zuvor bei den Yb-Silikaten,

ist die Reaktionsschicht mit 88 μm deutlich dünner als die Schicht über der YDS-Probe. Die Mikrostruktur, mit kurzen nadelförmigen Kristallen, verbleibendem CMAS zwischen den einzelnen Nadeln und einem dichten Saum am verbleibenden Substrat, ähnelt der YbMS-Probe.

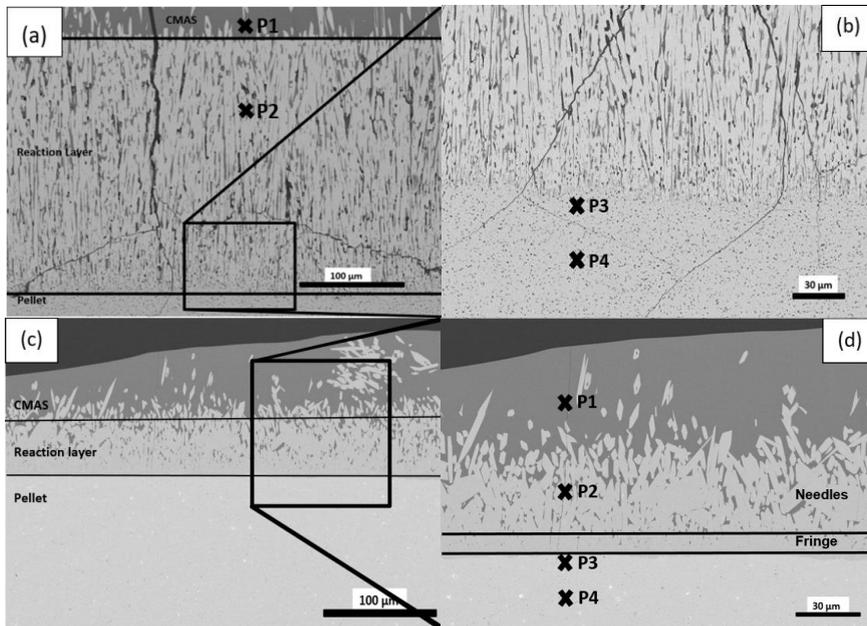


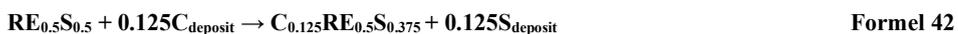
Abbildung 35: REM-Bilder der reinen Yttriumsilikatproben nach einem 8-stündigem CMAS-Reaktionstest bei 1400°C: YDS (a, b) und YMS (c, d). An P1-P4 sind EDX-Analysen durchgeführt worden (Ergebnisse in Abbildung 43).

Die Ergebnisse der reinen Yttrium- und Ytterbiumsilikate zeigten also sowohl deutliche Unterschiede zwischen Mono- und Disilikaten als auch zwischen den Silikaten mit unterschiedlichen RE-Kationen (Yb^{3+} und Y^{3+}). Beim Vergleich der Reaktionsschichtdicken kann festgestellt werden, dass beide untersuchten Ytterbiumsilikate, YbDS und YbMS, eine geringere Schichtdicke aufweisen als ihre Yttriumsilikat-Gegenstücke (YDS und YMS). Dies deutet auf eine höhere Resistenz von Ytterbiumsilikaten gegen CMAS-Reaktionen verglichen mit den Yttriumsilikaten hin. Eine mögliche Erklärung, die von Krause et al. [129] und Turcer et al. [35] beschrieben wird, beruht auf den Unterschieden in der optischen Basizität, welche durch die unterschiedlichen Ionenradien von Yb^{3+} (0,985Å) und Y^{3+} (1,019Å) verursacht wird. Die optische Basizität (OB), die erstmals von Duffy et al. [130] eingeführt wurde, beschreibt die chemische Aktivität von Oxiden in einem Glas und hängt mit der Fähigkeit eines O^{2-} -Anions zusammen, Elektronen an bestimmte Kationen abzugeben. Diese Eigenschaft hängt ebenfalls davon ab, inwieweit das jeweilige Kation polarisiert werden kann.

Ausgehend von der Lewis-Säure-Base-Theorie, die Basen als Elektronendonatoren und Säuren als Elektronenakzeptoren definiert, nimmt die Reaktivität zwischen einem kristallinen Oxid und einem Oxidglas tendenziell mit zunehmendem Unterschied in ihrer OB zu. Die Auswertung der verschiedenen OBs aus den Studien von Duffy et al. [131] zeigt, dass die Basizität von Yb_2O_3 (0,94) niedriger ist als die des Y_2O_3 (1,0). Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass Ytterbiumsilikate im Kontakt mit CMAS mit einer Basizität von 0,64 eine geringere Reaktivität aufweisen, was mit einer höheren Resistenz einhergehen würde. Es ist zu berücksichtigen, dass die OB-Differenz nur ein erster Aspekt ist, der die Reaktivität beeinflusst und andere Faktoren, wie z.B. die lokale Konzentration der Spezies, nicht miteinbezieht [35, 129].

Eine andere Erklärung für das unterschiedliche Verhalten wird von Felsche et al. [132] vertreten. Normalerweise wird ein Ca:RE-Verhältnis von 1:4 benötigt, um Apatit zu bilden. In seiner Arbeit zeigte er jedoch, dass Apatit in $\text{REO}_{1,5}\text{-SiO}_2$ -Systemen mit kleineren RE^{3+} -Kationen metastabil ist. Er kam zu dem Schluss, dass im Falle von Ytterbium eine größere Menge von größerer Kationen wie Ca^{2+} benötigt wird, um die Apatitphase zu stabilisieren [132]. Demnach würde für die Reaktion mit Ytterbiumsilikaten mehr CaO verbraucht als mit Yttriumsilikaten. Da das Ca:Si-Verhältnis im Laufe der Apatitreaktion durch die Bindung der Ca^{2+} -Ionen abnimmt, postulieren Stokes et al. [124], dass auch die Menge des mit den verschiedenen RE-Silikaten gebildeten Apatits abnimmt, was sie auf die verringerte Apatitstabilität für kleinere RE-Kationen wie Ytterbium und Yttrium zurückführten. Darüber hinaus stellten Stokes et al. [124] in ihrer Arbeit fest, dass das YDS insgesamt mehr Apatit bildet als YbDS. Daher könnte die geringere Reaktivität mit CMAS, welche durch die geringere OB-Differenz angezeigt wird, die höhere Menge an CaO, welche zur Bildung von stabilem Apatit benötigt wird, und die Ausfällung weiterer metastabiler Phasen bei niedrigeren Ca:Si-Verhältnissen die dünnere Apatitschicht im Falle der Ytterbiumsilikatproben erklären.

Hinsichtlich der geringeren Rezession der Monosilikate im Vergleich zu den Disilikaten beobachten Poerschke et al. [128] ebenfalls die Tendenz, dass Monosilikate eine bessere CMAS-Resistenz zeigen und erklären dieses Verhalten anhand der folgenden Reaktionsgleichungen. In Formel 42 und 43 steht RE, im Gegensatz zu früher, für das seltene Erdoxid, S für die Kieselsäure und C für das Calciumoxid:



Poerschke et al. [128] postulierten, dass, gemäß Formel 42, Disilikate CaO aus der Schmelze verbrauchen, um Apatit zu bilden, während sie gleichzeitig SiO_2 freisetzen. Diese Reaktion verändert

das Volumen der Schmelze geringfügig. Der Prozess setzt sich so lange fort, bis die Schmelze an CaO verarmt ist, dessen Aktivität die Triebkraft der Reaktion wesentlich mitbestimmt. Ein anderes Verhalten zeige der Prozess der Auflösung des Monosilikats und anschließender Apatitausfällung (Formel 43). Dabei würden sowohl CaO als auch SiO₂ aus der CMAS-Schmelze verbraucht. Dies führe zu einer schnelleren lokalen Verarmung von Ca²⁺-Ionen und zu einer Volumenreduktion der verbleibenden Schmelze, was einen früheren Reaktionsstopp hervorrufe [128]. Aus einer anderen Perspektive betrachtet, kann den beiden Formeln 42 und 43 entnommen werden, dass für die Bindung einer gleichen Menge CaSiO₃, das als Komponente in CMAS betrachtet werden kann, in der Apatitphase etwa 50% mehr Disilikat als Monosilikat notwendig ist. Grant et al. [118] unterstützten diese Annahme, da in ihren Ergebnissen das Disilikat in einer vergleichbaren Zeit zu einer dickeren Reaktionsschicht reagierte als das entsprechende Monosilikat. Ein weiterer Effekt der unterschiedlichen Volumenänderungen ist in Abbildung 34b und d zu erkennen. Das Volumen der Schmelze zwischen den gebildeten Apatitkörnern ist im Falle des Disilikats größer als beim Monosilikat. Dies könnte die fortgesetzte Diffusion nach innen und damit die Materialauflösung erleichtern. Poerschke et al. [128] weisen in ihrer Arbeit darauf hin, dass die aus der CMAS-Reaktion resultierende Materialauflösung der Disilikate im Vergleich zu ihren Monosilikat-Pendants ca. doppelt so hoch sei.

Ein weiterer Grund für die geringere Rezession von Monosilikaten könnte in der Änderung der Viskosität durch die Materialauflösung in die CMAS-Schmelze begründet liegen. Frühere Arbeiten zeigten, dass die Viskosität der Schmelze durch eine Erhöhung der RE-Konzentration oder des Si-Gehalts ansteigt [133, 140, 141]. Die Arbeiten von Opila et al. [142] lassen vermuten, dass die Diffusionsaktivitäten mit zunehmender Viskosität abnehmen und damit die Reaktion verlangsamt wird. Zusätzlich würde sich in einer hochviskosen CMAS-Schmelze die Infiltrationsrate der Schmelze in Poren und Risse des Beschichtungsmaterials verringern [143]. Diese Annahme wird durch die Arbeiten von Krämer et al. [144] unterstützt, da sie nachwiesen, dass die Eindringtiefe mit steigender Viskosität abnahm. Da die Auflösung des Monosilikats zu einem stärkeren Anstieg des RE-Gehalts im Vergleich zu den Disilikaten führt, liegt die Annahme nahe, dass die Viskosität der CMAS-Schmelze in Kontakt mit den Monosilikaten stärker zunimmt, bevor die Apatitausfällung beginnt. Infolgedessen nähmen bei der Monosilikat-CMAS-Reaktion die Diffusionsaktivität, die Infiltrationsrate der Schmelze in die Beschichtung und damit die Eindringtiefe des CMAS mit der Zeit stärker ab als bei der Disilikat-CMAS-Reaktion, was zu einem geringeren Materialverlust führen würde.

Ein weiterer Faktor, der wahrscheinlich das Verhalten von Mono- und Disilikaten im Kontakt mit CMAS beeinflusst, ist die Entstehung und die Morphologie eines dichten Saums an der Grenzfläche zwischen dem Monosilikat und der entsprechenden Reaktionsschicht. Dieser Saum kann für YbMS und YMS beobachtet werden (Abbildung 34 c, d; Abbildung 35 c, d), jedoch nicht bei YbDS und YDS (Abbildung 34 a, b; Abbildung 35 a, b). Zhao et al. [128] berichteten ebenfalls über das Vorhandensein eines solchen Saumes im Falle von YbMS. Sie führten die Bildung des Saumes auf eine beschleunigte Yb_2O_3 -Sättigung der Schmelze zurück, die durch die höhere Aktivität von Yb_2O_3 in YbMS im Vergleich zu YbDS bedingt sei (Abbildung 36, [145]). Im Gegensatz dazu wurde das Fehlen eines Saumes im Falle von YbDS auf das höhere Schmelzvolumen zwischen den einzelnen Apatitkristallen in der Reaktionsschicht zurückgeführt, welches die Bildung eines dichten Apatitsaums verhindere [128]. Hinsichtlich des Materialverlusts liegt die Annahme nahe, dass der dichte Saum als Schutzschicht oder Diffusionsbarriere gegen die CMAS-Infiltration wirkt. Diese Vermutung wird durch die Ergebnisse von Summers et al. [133] gestützt. Sie beobachteten ebenfalls einen dichten Saum an der Grenzfläche zwischen Reaktionsschicht und dem verbleibenden YbMS sowie einen vergleichsweise geringeren Materialverlust des Monosilikats, welcher nur 50% dessen betrug, was eine Simulation prognostiziert hatte.

Es wird angenommen, dass der Saum sich bei den Monosilikaten ausbildet, da hier eine höhere lokale Konzentration an RE-Ionen in der Schmelze vorliegt und sich dadurch viele Apatitkeime bilden können. Durch ein Wachstum dieser Keime bildet sich der Saum aus. Da der Saum einen weiteren Kontakt mit der Schmelze verringert, wird im weiteren Verlauf weniger Monosilikat aufgelöst, was eine dünnere Reaktionsschicht zur Folge hat.

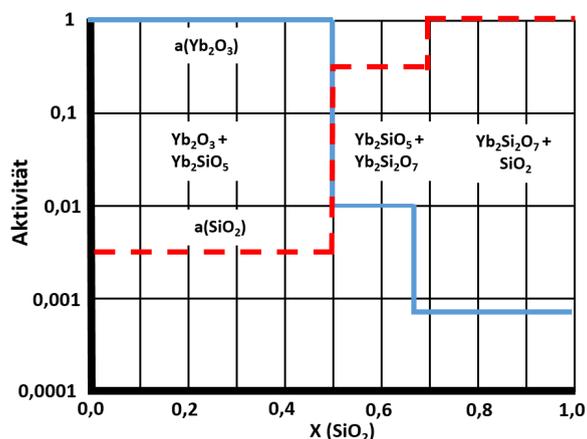


Abbildung 36: Gemessene SiO_2 -Aktivität (rot) und kalkuliert Yb_2O_3 -Aktivität (blau), angelehnt an [36].

Neben den unterschiedlichen Reaktionsschichtdicken unterscheiden sich die verschiedenen Materialien auch durch die Anzahl vertikaler Risse. Im direkten Vergleich ist die Risshäufigkeit in den Disilikaten höher als in den Monosilikaten. Zwei unabhängige Gründe tragen wahrscheinlich zum Auftreten dieser Risse bei. Wie bereits erwähnt, führen die Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten des verbleibenden CMAS ($9,8 \times 10^{-6}/K$ [146]), der Apatit-Reaktionsschicht ($7,5 \times 10^{-6}/K$ [147]) und des Disilikatkörpers ($4,5- 4,8 \times 10^{-6}/K$) zu volumenkontraktionsbedingten Spannungen beim Aufheizen und Abkühlen. Wegen eines geringen Unterschiedes des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen den Monosilikaten und dem CMAS bzw. dem Apatit ist das durch eine Volumenänderung während der Abkühlung hervorgerufene Spannungsniveau im Vergleich zu den Disilikaten kleiner, was zu weniger Rissen führt.

Eine weitere mögliche Erklärung stellt das Eindringen von CMAS in Korngrenzen dar. Turcer et al. [35] wiesen in ihrer Arbeit darauf hin, dass die treibende Kraft für diese Penetration die Verringerung der Gesamtenergie des Systems ist, da bevorzugt Keramik/Glas-Grenzflächen statt Keramik/Keramik-Grenzflächen gebildet werden. Dies ist dadurch ermöglicht, dass bei einer Korngrenze mit hohem Winkel die Korngrenzenenergie γ_{GB} doppelt so hoch ist wie die Energie der Keramik/Glas-Grenzfläche γ_I [148, 149]. Turcer et al. [35] postulierten, dass das Eindringen der CMAS-Schmelze in die Korngrenzen zu einer Dilatation des Materials führt, die als "Blistering-Effekt" bezeichnet wird. Bei diesem Effekt verbinden sich vertikale Risse durch neue horizontale Risse miteinander, was zu einer Delamination der Schicht führen kann. Wenn sich CMAS-infiltrierte Bereiche in Nachbarschaft zu nicht betroffenen Bereichen ausdehnen, entsteht ein Dilatationsgradient, der zu Druckspannungen führt. Die Kompression nimmt mit der Dicke des infiltrierten oberen Bereichs zu. Wenn das Spannungsniveau einen kritischen Wert überschreitet, kann es zu einer Rissablenkung der vertikalen Risse und damit zu einem Verbinden von Rissen kommen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen Turcer et al. [35] wurden allerdings bei der EDX-Messung in dieser Arbeit keine CMAS-Elemente in den Bereichen in der Nähe der Risse im Inneren der Sinterkörper festgestellt. Daher ist anzunehmen, dass vor allem der geringere Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen den Monosilikaten und dem CMAS zu weniger Rissen als bei den Disilikaten führt.

5.2.2 CMAS-Reaktion mit gemischten Ytterbiumsilikaten

Die Mikrostruktur des Ytterbiumsilikat-Mischmaterials YbMix1 (33% YbMS) nach dem Test ist in Abbildung 37a und b dargestellt und zeigt offensichtliche Unterschiede zu den reinen Silikatproben. So ist die Reaktionsschicht im Vergleich dichter und die Nadelstruktur ist nur am oberen Ende der Reaktionsschicht sichtbar. Alle Zwischenräume zwischen den Nadeln sind mit CMAS gefüllt. Die durchschnittliche Dicke der Reaktionsschicht beträgt ca. 82 μm . Auch in diesen Proben sind, wie bei den Disilikatversuchen, vertikale Risse sichtbar, die durch die Reaktionsschicht bis in die nicht reagierte Probe reichen.

Die Abbildung 37c und d zeigen die Mikrostruktur der YbMix2-Probe (50% YbMS) nach dem CMAS-Reaktionstest. Im Gegensatz zur YbMix1-Probe kann beobachtet werden, dass auch Bereiche von agglomerierten und nicht vermischten Silikaten bis an die Grenzfläche des Sinterkörpers reichen. Möglicherweise führte ein unvollständiges Aufbrechen von Agglomeraten im Originalpulver während des Mahlens zu diesen Agglomerationen. Es können hier drei verschiedene Reaktionsschichten beobachtet werden. Wenn ein YbMS-Agglomerat bis an die Grenzfläche reicht, sind die Nadeln länger und es ist ein dünnerer Saum zu beobachten (Abbildung 38b). Im Falle eines YbDS-Agglomerats ist die Reaktionsschicht viel dicker und besteht, wie in der später beschriebenen YbMix3-Probe (Abbildung 38 a), aus langen Nadeln. Es kann in diesem Fall kein dichter Saum beobachtet werden. Wenn das Yb-Silikat-Gemisch homogen durchmischt ist, sind die Nadeln kürzer, der Saum jedoch dicker. In den Lücken zwischen den Nadeln im oberen Teil der Reaktionsschicht findet sich noch CMAS, während im Saum direkt an der Grenzfläche nur Poren beobachtet werden können. Die durchschnittliche Dicke der Reaktionsschicht beträgt $\sim 38 \mu\text{m}$ und ist damit sogar dünner als die Reaktionsschicht über der reinen YbMS-Probe. Die Mikrostruktur der dem CMAS ausgesetzten YbMix3-Probe (66% YbMS) ist in Abbildung 37 e und f dargestellt. Auch diese Reaktionsschicht zeigt eine ähnlich inhomogene Struktur wie die YbMix2-Probe. In homogen gemischten Bereichen ist die Reaktionsschicht dünn und weist eine sehr kompakte Nadelstruktur mit einem dichten Saum auf. Die Reaktionsschicht über Bereichen mit agglomeriertem YbDS zeigt eine andere Struktur (Abbildung 38a). Es ist zu beobachten, dass die Reaktionsschicht in diesen Bereichen im Vergleich deutlich dicker und gröber ist. Die Zwischenräume zwischen den Nadeln sind vergleichsweise groß und bis zur Grenzfläche zum Substrat mit verbleibendem CMAS gefüllt. Es kann kein Saum an der Grenzfläche ausgemacht werden. Die Reaktionsschicht oberhalb des YbMS-Agglomerates (Abbildung 38b) zeigt einen dünnen, dichten Saum mit darüber liegenden langen Nadeln. Die Reaktionsschicht in diesem Bereich ist zwar deutlich dünner als die Schicht über den YbDS-Agglomeraten, jedoch nicht so dünn wie die Reakti-

onsschicht über dem homogen gemischten Material. Die durchschnittliche Dicke der Reaktionsschicht über der homogen gemischten YbMix3-Probe ist mit 21 μm der niedrigste gemessene Wert in dieser Studie und entspricht nur noch der Hälfte der Reaktionsschicht über der reinen YbMS-Probe.

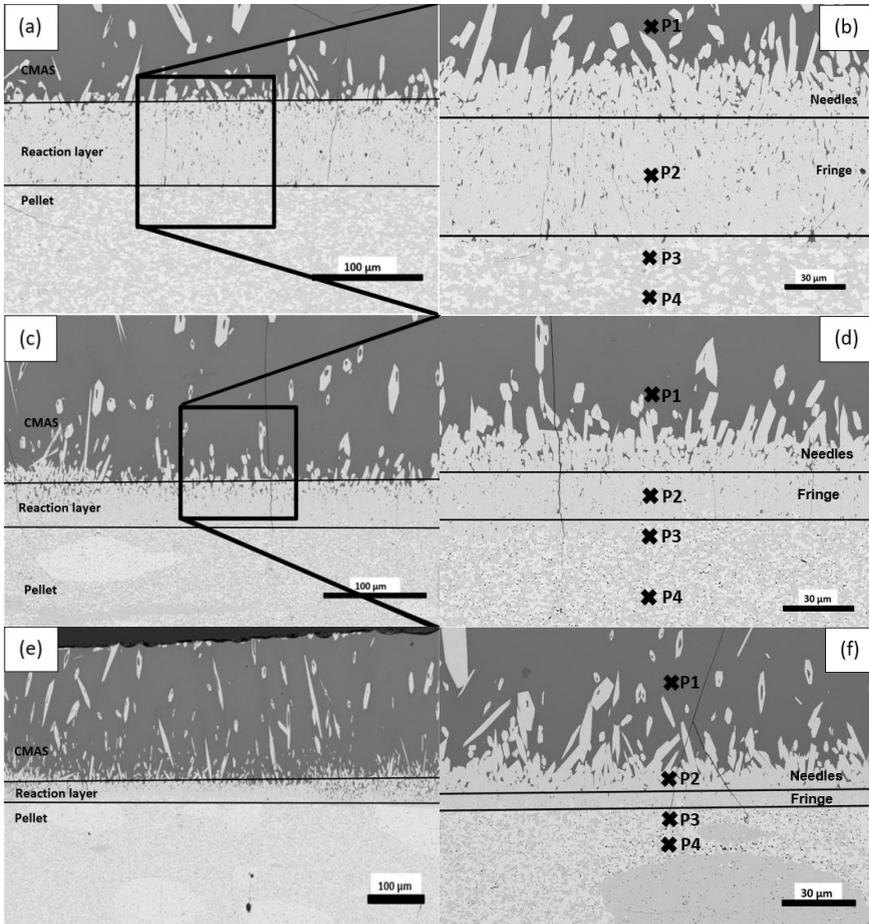


Abbildung 37: REM-Bilder der gemischten Ytterbiumsilikatproben nach einem 8 stündigem CMAS-Reaktionstest bei 1400°C: YbMix1 (a, b), YbMix2 (c, d) und YbMix3 (e, f). An P1-P4 sind EDX Analysen durchgeführt worden (Ergebnisse in Abbildung 42).

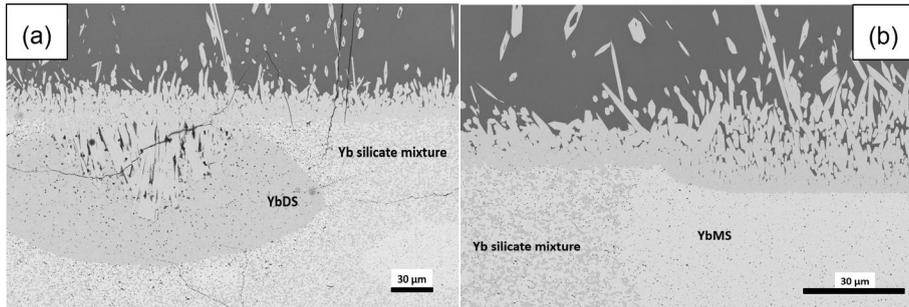


Abbildung 38: YbDS- (a) und YbMS- (b) Agglomerate in einer YbMix3-Probe nach dem 8 stündigem CMAS-Reaktionstest bei 1400°C.

Unter Berücksichtigung der Mikrostrukturen (Abbildung 37) und der jeweiligen Dicke der Reaktionsschicht (Tabelle 11) lässt sich zusammenfassend feststellen, dass mit zunehmendem YbMS-Anteil in den Yb-Silikatmischungen die Dicke der Reaktionsschicht abnimmt. Folglich wird angenommen, dass die Resistenz der Ytterbiumsilikatmischungen gegen die CMAS-Korrosion mit steigenden Monosilikatgehalt ansteigt.

Hervorzuheben ist, dass die Reaktionsschichtdicke bei den Silikatmischungen mit mittlerem und hohem YbMS-Anteil noch geringer ist als bei reinem YbMS. Generell zeigt sich die bessere CMAS-Beständigkeit der Yb-Silikatgemische auch durch den Vergleich der Reaktionsschichten über inhomogenen und homogenen gemischten Bereichen (Abbildung 38). So ist deutlich zu erkennen, dass die Reaktionsschichten über den YbDS- bzw. YbMS-Agglomeraten deutlich dicker und poröser sind als über dem homogen gemischten Werkstoff. Dies deutet darauf hin, dass in den Bereichen der Agglomeration mehr Material in Apatit umgewandelt wurde als in den homogen gemischten Bereichen.

Mehrere Mechanismen können zu der überlegenen Beständigkeit der Yb-Silikatgemische gegen die CMAS-Korrosion beitragen. Ein erster Faktor sind die Unterschiede in der Grenzflächenstruktur oberhalb der gemischten und ungemischten Bereiche. Wie bereits erwähnt, weist das Disilikat keinen dichten Saum an der Grenzfläche auf und der sichtbare Saum an der Grenzfläche der Silikatmischungen ist im Vergleich zum Saum des Monosilikats dicker. Allerdings scheint der Anteil des Saumes an der gesamten Reaktionsschicht höher zu sein und die Struktur erscheint dichter im Vergleich zur Monosilikatschicht. Dies deutet auf ein verbessertes Schutzverhalten hin, wobei der Kontakt der CMAS-Schmelze mit dem verbleibenden Substrat stärker durch den dichteren Saum verzögert wird, was den Auflösungs-/Fällungsprozess verzögern könnte.

Eine zweite Hypothese ist in Abbildung 39 dargestellt. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Korrosionsstabilitäten der reinen Silikate und der höheren SiO_2 -Aktivität des YbDS (Abbildung 36) kann angenommen werden, dass die CMAS-Reaktion der Yb-Silikatgemische mit einer bevorzugten Auflösung von YbDS in der Schmelze beginnt (Abbildung 39a). Die geringere Stabilität und damit eine potenziell höhere Auflösungsrate in der CMAS-Schmelze wird auch durch die niedrigere Schmelztemperatur von YbDS im Vergleich zu YbMS angedeutet. Nachdem der größte Teil des YbDS an der Reaktionsfront in Lösung gegangen ist, wird das verbleibende YbMS mit einer im Vergleich zur reinen YbMS-Probe größeren Oberfläche nun der CMAS-Schmelze ausgesetzt. Dies könnte im Vergleich zur Reaktion in der reinen YbMS-Probe dann zu einer beschleunigten Auflösung von YbMS in der Schmelze führen (Abbildung 39b). In diesem Fall würde die Schmelze insbesondere in den Tälern der entstandenen Oberfläche früher mit Yb^{3+} Ionen gesättigt, was zu einer höheren Bildungsrate von Apatitkeimen und einer früheren Apatitausscheidung führen könnte (Abbildung 39c). Bei einer homogenen Mischung von YbDS und YbMS könnte daher aus diesen früh gebildeten Ausscheidungen schnell eine kontinuierliche Schicht gebildet werden. Eine auf diese Weise aufgebaute Apatitschicht ist dichter als im Falle der reinen YbMS-Reaktionsschicht und kann die weitere Reaktion mit CMAS effizienter verzögern (Abbildung 39d). Aufgrund der unterschiedlich schnellen Apatitausfällungen werden die Reaktionen divergent verzögert, was zu einer unterschiedlichen Reaktionsschichtdicke führt. Es wird vermutet, dass eine Kombination der hier skizzierten Effekte zu dem beobachteten Verhalten der Ytterbium-silikatgemische führt.

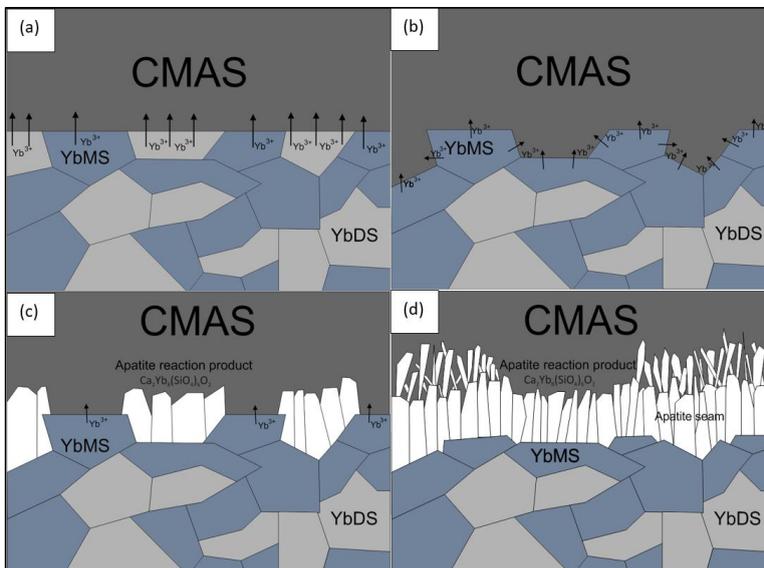


Abbildung 39: Skizze des Reaktionsmechanismus zwischen CMAS und den YbMix-Proben.

Im Widerspruch zu den aktuellen Beobachtungen von verbleibendem YbMS an der Sinterkörper/Apatit-Grenzfläche (Abbildung 40), während kein YbDS nachgewiesen werden konnte, postulieren Zhao et al. [120] eine geringere CMAS-Resistenz von YbMS. In Anbetracht der höheren Versuchstemperatur in dieser Arbeit könnte dies dadurch erklärt werden, dass die YbDS-Auflösung in die CMAS-Schmelze durch eine höhere SiO_2 -Aktivität stärker beschleunigt ist, als die Bildung von Apatit durch die Zunahme der Yb^{3+} -Aktivität in der lokalen Schmelze.

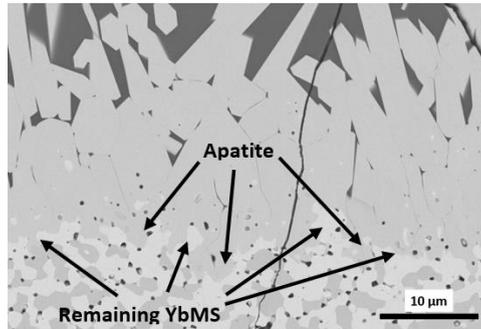


Abbildung 40: REM-Aufnahme von verbleibendem YbMS an der Grenzfläche zwischen Apatit und Substrat.

Auch bei den Yb-Silikatmischungen kann ein unterschiedliches Rissverhalten untereinander beobachtet werden. So verringert sich mit steigendem YbMS-Anteil die Risshäufigkeit in den Proben. Diese Beobachtung bekräftigt die bei den ungemischten Silikaten aufgestellte These, dass der mit einem ansteigenden Monosilikatanteil ebenfalls höhere thermische Ausdehnungskoeffizient zu geringeren Spannungen während eines Temperaturwechsels führt und auf diese Weise die Risshäufigkeit niedrig hält. Jedoch kann in Hinblick auf die thermische Ausdehnung ein Konflikt identifiziert werden: Ein niedriger thermischer Ausdehnungskoeffizient ist für die EBC wünschenswert, um spannungsinduzierte Risse in der EBC und an der Grenzfläche zu verhindern. Gleichzeitig kann ein höherer thermischer Ausdehnungskoeffizient Risse im Kontakt mit CMAS und Apatit verhindern und somit die CMAS-Beständigkeit erhöhen. In einem EBC-System auf einem flachen SiC-CMC-Substrat werden die Spannungsbedingungen durch die Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Beschichtung beeinflusst. Der Ausdehnungskoeffizient des Substrats hat einen höheren Einfluss als der Ausdehnungskoeffizient der dünnen Beschichtung. An Kanten oder komplex geformten Komponenten ist der Einfluss des EBC-Ausdehnungskoeffizienten jedoch größer und sollte stärker beachtet werden. Daher könnten vor allem die Yb-Silikatmischung mit einem mittleren Anteil YbMS (Ybmix2) und einem optimierten thermischen Ausdehnungskoeffizienten vielversprechende EBC-Kandidaten sein.

In Abbildung 41 sind die XRD-Phasenanalysen für die Yttrium- und Ytterbiumsilikat-Proben nach den CMAS-Reaktionsversuchen dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass die Analysen am Rand der Probe durchgeführt wurden, um sowohl CMAS als auch die entstandene Reaktionsschicht zu analysieren. Die verschiedenen Phasen können entweder den CMAS-Resten (CaSiO_3 , CaSiO_4 und CaFeO_3) oder der Reaktionsphase zugeordnet werden. Im Falle der Y-silikate kann die Reaktionsphase dem Y-Apatit $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ zugeordnet werden. Im Falle der Yb-Silikatproben können die Peaks nicht identifiziert werden, da keine übereinstimmenden PDF-Karten im XRD-Katalog vorliegen. Aufgrund der EDX-Messungen und des ternären Phasendiagramms von Erdalkalimetallen, Seltenerdoxid und Siliziumoxiden kommen verschiedene Reaktionsprodukte in Frage: Apatit ($\text{Ca}_4\text{RE}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$), CaRE-Cyclosilikat ($\text{Ca}_3\text{RE}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), Silikokarnotit ($\text{Ca}_3\text{RE}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) oder Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) [139, 150]. Nach einem Vergleich der Peak-Positionen im XRD dieser Studie mit den Ergebnissen von Ahlborg et al. [38], handelt es sich bei der zweiten Phase höchstwahrscheinlich um Yb-Apatit ($\text{Ca}_4\text{Yb}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$). Diese Annahme wird auch durch die Arbeit von Stokes et al. [132] gestützt, in der sie die Abwesenheit anderer Fremdphasen als Yb-Apatit in Kontakt mit CaO-reicher CMAS und einer Temperatur über 1400°C nachweist. Die experimentellen und Modellierungsstudien von Summers et al. [134] zeigten zudem, dass im Kontakt mit CaO-reichem CMAS nur Apatit im Kontakt mit RE-Silikaten gebildet wird und keine weiteren Reaktionsphasen.

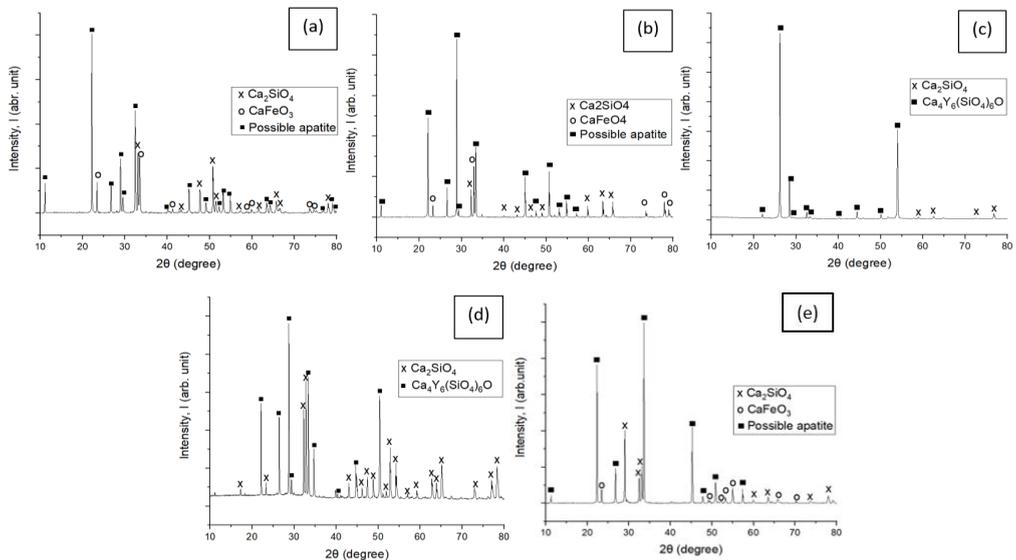


Abbildung 41: XRD-Phasenanalysen der sieben verschiedenen Materialien nach dem CMAS-Reaktionstest: YbDS (a), YbMS (b), YDS (c), YMS (d) und YbMix1 (e) repräsentativ für die Yb-Mischungen.

Die chemische Zusammensetzung wurde durch EDX an den vier markierten Stellen in Abbildung 34, Abbildung 35 und Abbildung 37 analysiert. Die Ergebnisse dieser Analyse sind für die Yb-Silikatmaterialien in Abbildung 42 dargestellt. In dem verbleibenden CMAS-Reservoir über der Reaktionsschicht (P1) werden die CMAS-Elemente Ca, Al, Mg, Fe, Si, O, K und eine geringe Menge Yb nachgewiesen. In der Reaktionsschicht (P2) ist die Menge an Yb höher und weiterhin sind nur Ca, Si und O nachweisbar. Diese Analysen deuten darauf hin, dass die CMAS-Elemente Mg, Fe, Na, Al und K in dem verbleibenden CMAS-Reservoir oberhalb der Reaktionsschicht verbleiben und lediglich Ca zur Umwandlung in die Apatitphase verbraucht wird. An der Grenzfläche unter der Reaktionsschicht (P3) kommen nur Yb, Si und O vor, es ist kein Ca nachweisbar. Die gleiche Zusammensetzung wird im Inneren der Yb-Silikatpellets (P4) gemessen. Im Gegensatz zu früheren Studien konnten keine Ca oder Ca-Verbindungen unterhalb der sichtbaren Grenzfläche oder in den Rissen festgestellt werden [35]. Dies deutet darauf hin, dass das CMAS nur über die Reaktionsfront weiter in das jeweilige EBC-Material vordringen kann, wenn keine größeren Risse, Poren oder Spalten vorhanden sind. Die Ergebnisse für die Yttriumsilikatproben sind in Abbildung 43 dargestellt und ähneln den Ytterbiumsilikatproben, mit der Ausnahme des jeweiligen RE-Elements (Y statt Yb).

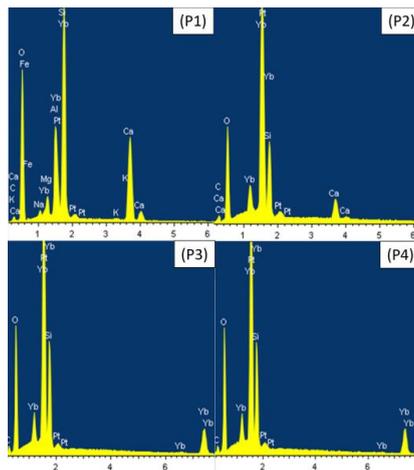


Abbildung 42: EDX-Analysen der vier in Abbildung 34 und Abbildung 37 gekennzeichneten Punkte der Ytterbiumsilikatproben (YbDS, YMS, YbMix1-3) nach dem CMAS-Reaktionstest: im verbleibendem CMAS (P1), in der Reaktionsschicht (P2), an der Grenzfläche (P3) und im verbleibendem Substrat (P4).

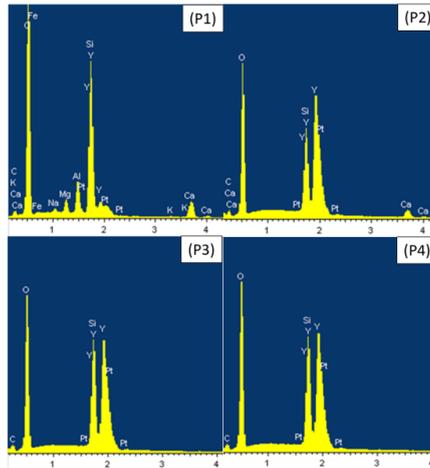


Abbildung 43: EDX-Analysen der vier in Abbildung 35 gekennzeichneten Punkte der Yttriumsilikaten (YDS und YMS) nach dem CMAS-Reaktionstest: im verbleibendem CMAS (P1), in der Reaktionsschicht (P2), an der Grenzfläche (P3) und im verbleibendem Substrat (P4).

Mit Hilfe der in diesem Test gewonnen Erkenntnissen konnte die Werkstoffauswahl auf die Werkstoffe YbDS und YbMix2 reduziert werden. Von den reinen Silikaten vereinigt das YbDS sowohl eine gute Übereinstimmung in der thermischen Ausdehnung als auch im Vergleich zum YDS eine deutlich höhere Resistenz gegen die CMAS-Korrosion. Der Vorteil des YbMix2-Werkstoffes liegt in der enorm gesteigerten Resistenz gegen die CMAS-Korrosion bei gleichzeitig optimierten CTE-Verhältnissen. Diese Kombination an Eigenschaften macht den YbMix2-Werkstoff vielversprechender als die verbleibenden Kandidaten.

Tabelle 11: Reaktionsschichtdicken der sieben im CMAS-Reaktionstest erprobten Materialien

YbDS	YbMS	YDS	YMS	YbMix 1	YbMix 2	YbMix 3
µm	µm	µm	µm	µm	µm	µm
100 ± 6	43 ± 4	255 ± 9	88 ± 14	82 ± 9	38 ± 11	21 ± 18

6 Entwicklung und Optimierung von HVOF gespritzten Deckschichten

6.1 Ziel der Entwicklung von HVOF-Schichten

Neben einem mit dem Substrat übereinstimmenden Wärmeausdehnungskoeffizienten, einer hohen Phasenstabilität und einer guten Resistenz gegen Wasserdampf bzw. CMAS-Korrosion, ist auch eine hohe Schichtkristallinität ein Ziel der EBC-Entwicklung. In vorherigen Arbeiten, wie z.B. von Weyant et al. [133], konnte gezeigt werden, dass amorphe Silikatschichten während der Rekrystallisation dazu neigen, vertikale und horizontale Risse auszubilden. Diese werden, neben nicht übereinstimmenden Wärmeausdehnungskoeffizienten, vor allem auf volumenschwundbedingte Spannungen während der Rekrystallisation zurückgeführt. Wenn jedoch die Schichten bereits nach dem Auftragen hohe kristalline Anteile aufweisen, bleiben die entsprechend geringeren Spannungen durch die Rekrystallisation unkritisch.

Für die Erzeugung von dichten Schichten mit einem erhöhten kristallinen Anteil ist das HVOF-Verfahren ausgewählt worden. Der Vorteil des HVOF-Verfahrens, im Gegensatz zum herkömmlichen APS-Verfahren, liegt in der stärkeren Beschleunigung und geringeren Aufheizung der Partikel. Hierdurch sollten die Partikel nicht vollständig aufgeschmolzen werden, um so ihre Kristallinität zu erhalten. Zur Variierung der Partikeltemperatur und -geschwindigkeit sind Gasfluss und Gaszusammensetzung in verschiedenen Versuchsreihen verändert sowie, im Falle des methangetriebenen HVOF, eine statistischer Versuchsplanung (engl. Design of Experiment, DOE) durchgeführt worden. Auf diese Weise sollte der Einfluss dieser beiden Parameter auf die jeweils aufgebaute Schicht untersucht werden.

6.2 Schichtentwicklung mit dem H₂-betriebenen HVOF-Verfahren

Mithilfe erster Vorversuche wurden für das mit H₂ betriebene HVOF-Verfahren eine geeignete Spritzdistanz und Beschichtungszyklenzahl ermittelt. Die Beschichtung der SiC-Substrate erfolgte dabei im Bereich zwischen der herkömmlichen bis doppelten Spritzdistanz sowie mithilfe von 10 bis 30 Zyklen. Die Versuche ergaben, dass durch eine herkömmliche Spritzdistanz und eine Zyklenzahl von 20 eine ca. 120 µm dicke YbDS-Deckschicht erzeugt werden konnte.

Aufbauend auf diesen Vorversuchen diente eine Variation von Gasmenge und -zusammensetzung in weiterführenden Versuchsreihen der Reduktion der Schichtporosität. Dabei sollten mithilfe einer Temperatur-Geschwindigkeitsmessung sowohl die Partikeltemperatur als auch -geschwindigkeit ermittelt werden, um ein besseres Verständnis des Einflusses dieser Versuchsparameter auf die Partikeleigenschaften zu erlangen. Bei der Durchführung dieser Messung zeigte sich allerdings, dass die Partikel entweder zu schnell, zu kalt oder aber beides zugleich waren, um mit dem

DPV-2000 (TECNAR Automation Ltd., St-Bruno, Qc, Canada) oder dem Accuraspray-g3 (TECNAR Automation Ltd., St-Bruno, Qc, Canada) erfasst zu werden. Aus diesem Grund sind Gasgeschwindigkeit und –temperatur unter der Annahme von 1 bar Umgebungsdruck, einer vollständigen Verbrennung und dem Einstellen eines chemischen Gleichgewichts mit Hilfe des CEA (Chemical Equilibrium with Applications) Programms der NASA in einer ersten Annäherung berechnet worden [134]. Hierdurch konnte der Einfluss der Parametervariationen auf die Prozessbedingungen abgeschätzt werden. In einer ersten Versuchsreihe ist der Gasfluss Q zwischen dem Ausgangswert Q_{HVOF} und 45% dieses Wertes variiert worden, um den Einfluss dieses Prozessparameters auf den Schichtaufbau zu untersuchen. Der Ausgangswert des Gasdurchflusses Q_{HVOF} , die Stöchiometrie des Gasmischens ($H_2:O_2 = 2,3$) und die erhöhte Robotergeschwindigkeit ($1,66 \cdot \Delta_1$) sind durch Projektpartner MTU vorgeschlagen worden. Ein Beispiel einer Mikrostruktur aus dieser Versuchsreihe ist in Abbildung 44 dargestellt. Es zeigte sich, dass alle Schichten von horizontalen Rissen durchzogen waren und große Anteile an zertrümmerten Partikeln aufwiesen (Abbildung 44b). Diese porösen Bereiche, welche bereits von Mutter et al. [74] beschrieben wurden, entstehen, wenn Partikel während des Spritzens nicht weit genug aufschmelzen und beim Auftreffen auf dem Substrat zerspringen. Dies hat aufgrund einer geringen Verdichtung sowie einer schlechten Anbindung der Fragmente untereinander die Entstehung sehr poröser Bereiche in der Schicht zur Folge, die lediglich durch aufgeschmolzene Anteile im Schichtgefüge verankert sind. Die Annahme, dass nur ein geringer Anteil der Partikel aufgeschmolzen wurde, wird durch die hohen Porositätswerte zwischen $27,2 \% \pm 4,3 \%$ und $40,1 \% \pm 12,2 \%$ sowie einer hohen Kristallinität von 96 % bekräftigt. Dabei zeigte sich, dass die Porosität mit sinkendem Gasfluss abnimmt. Beim höchsten verwendeten Gasfluss (100 %) kam es zu keinem Schichtaufbau, was auf einen zu geringen Aufschmelzgrad der Partikel hindeutet.

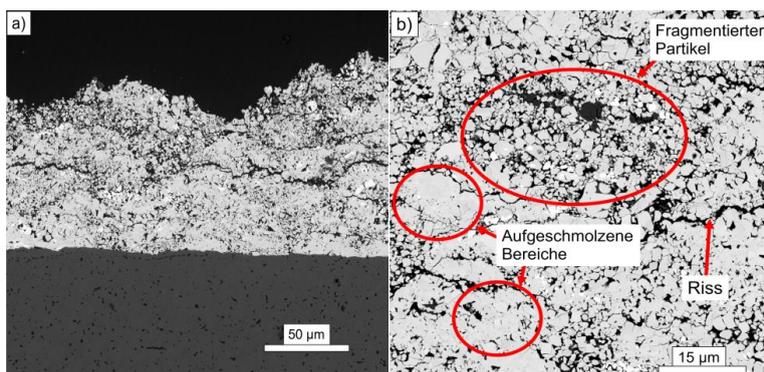


Abbildung 44: Mikrostrukturaufnahme einer Beispielschicht mit hohem Anteil an nicht aufgeschmolzenen Partikeln (a) sowie einer Vergrößerung mit rot markierten Merkmalen dieser Schicht (b).

Die Berechnungen der Gasgeschwindigkeit und –temperatur zeigten, dass die Temperatur nur gering, die Gasgeschwindigkeit jedoch sehr stark vom Gasdurchfluss abhängt (Tabelle 12). So stieg die Gastemperatur bei einer Reduktion des Gasdurchflusses um 70 K, während die Gasgeschwindigkeit von 2290 m/s auf 1610 m/s abfiel. Die sinkende Porosität der Schicht mit sinkender Gasgeschwindigkeit kann durch die steigende Verweilzeit der Partikel im heißen Gasstrom erklärt werden. Da sie länger dem heißen Gasstrom ausgesetzt sind, können die Partikel weiter aufschmelzen und ein dichteres Schichtgefüge bilden. Auch wenn die Schichtporosität in dieser ersten Versuchsreihe stark absank, lag sie noch weit von den angestrebten 5% entfernt.

Tabelle 12: Mit CEA berechnete Gasgeschwindigkeit bzw. -temperatur bei 1 bar Umgebungsdruck sowie die ermittelte Schichtporosität in Abhängigkeit vom Gasfluss

Gasfluss	Gastemperatur	Gasgeschwindigkeit	Porosität
Q/Q_{HVOF}	K	m/s	%
1	2930	2290	Kein Auftrag
0,66	2970	1940	$40,1 \pm 12,2$
0,45	3000	1610	$27,2 \pm 4,3$

In einer zweiten Versuchsreihe ist das Verhältnis von H_2 zu O_2 von 2,5:1 in vier Schritten auf 4:1 erhöht worden. Auf diese Weise sollte untersucht werden, wie sich der Aufschmelzgrad mit der Variation der Prozessgaszusammensetzung verändert. Aufgrund der Ergebnisse der ersten Versuchsreihe ist der Gasdurchfluss $0,45 \cdot Q_{\text{HVOF}}$ verwendet worden. Die Mikrostrukturen der in dieser Versuchsreihe erzeugten Schichten sind in Abbildung 45 dargestellt. Auch diese Schichten sind von Rissen durchzogen, wobei die Anzahl geringer und Länge kürzer ist, als die der Risse in der vorherigen Versuchsreihe (Abbildung 44). Auch scheinen die Schichten homogener zu sein. Die Porositätsmessung zeigt, dass die Schichten mit steigendem Wasserstoffanteil poröser werden. So liegt die Porosität der Schichten mit einem $H_2:O_2$ Verhältnis von 2,5:1 bei $23,7 \% \pm 2,2 \%$, während die Schicht mit einem $H_2:O_2$ -Verhältnis von 4:1 eine Porosität von $31,6 \% \pm 6,1\%$ aufweist. Bei der Betrachtung der berechneten Gasgeschwindigkeiten und –temperaturen stellte sich heraus, dass die Gasgeschwindigkeit geringfügig, die Gastemperatur jedoch erheblich durch die Gasstöchiometrie beeinflusst wird. Durch die Änderung des $H_2:O_2$ Verhältnis von 2:1 auf 4:1 verringerte sich die Gasgeschwindigkeit von 1520 m/s auf 1440 m/s, während die Gastemperatur von 2990 K auf 2700 K abfiel (Tabelle 13). Die Porositätssteigerung kann daher am ehesten durch die sinkende Gastemperatur erklärt werden: Die sinkende Temperatur hat eine ähnliche Wirkung wie die Erhöhung der Gasgeschwindigkeit. Der Aufschmelzgrad der Partikel sinkt mit der sinkenden Gastemperatur, da weniger thermische Energie auf den Partikel übertragen werden kann. Jedoch scheint

die Auswirkung, gemessen an der Porosität, kleiner zu sein als die der Geschwindigkeitssteigerung in der vorherigen Versuchsreihe. Dies bestätigen auch die Ergebnisse von Berghaus et al. [135]. Sie wiesen nach, dass die höhere Verweilzeit einen stärkeren Einfluss auf den Aufschmelzgrad und die daraus resultierende Porosität haben als die Temperatur. Trotz der hohen Risshäufigkeit und Porosität sind alle Schichten mit ca. 93% fast vollständig kristallin. Somit konnte eine der geforderten Eigenschaften, eine kristalline Schicht zu erzeugen, erfüllt werden.

Tabelle 13: Mit CEA berechnete Gasgeschwindigkeit bzw. -temperatur bei 1 bar Umgebungsdruck sowie die ermittelte Schichtporosität in Abhängigkeit der Gasstöchiometrie

H ₂ :O ₂ Verhältnis	Gastemperatur	Gasgeschwindigkeit	Porosität
	K	m/s	%
2,5:1	2990	1520	23,7 ± 2,2
3:1	2930	1520	25,3 ± 2,6
3,5:1	2840	1490	29 ± 5,4
4:1	2700	1440	31,6 ± 6,1

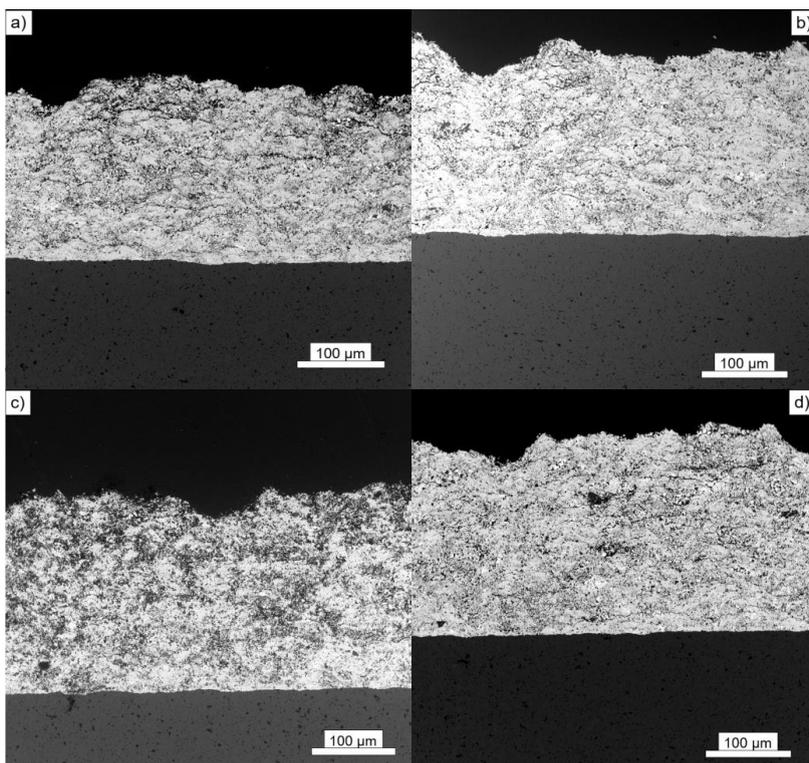


Abbildung 45: Mikrostrukturbilder der H₂ getriebenen HVOF -Versuche mit einem Gasdurchfluss von 0,45· Q_{HVOF} und unterschiedlichen H₂:O₂-Verhältnissen: 2,5:1 (a), 3:1(b), 3,5:1 (c) und 4:1 (d).

6.3 Schichtentwicklung mit dem CH₄-betrieben HVOF-Verfahren

6.3.1 Statistische Versuchsplanung HVOF

Da mit dem H₂-betriebenen HVOF-Verfahren trotz Optimierungsversuchen die Porosität der Schichten nicht annähernd in den vorgesehenen Bereich von <5% gesenkt werden konnte, ist das Brenngasgemisch von einem O₂-H₂-Gemisch in ein O₂-CH₄-Gemisch verändert worden. Ziel dieser Änderung war es, die Wärmeübertragung zu steigern und somit den Aufschmelzgrad der Partikel zu erhöhen. Die Formeln 8-13 zeigen, dass die konvektive Wärmeübertragung nicht nur von der Temperatur und Geschwindigkeit, sondern auch von der Dichte des Gasstromes abhängt und mit dieser ansteigt. Die berechnete Dichte des Verbrennungsgases der CH₄:O₂ Verbrennung ist mit 0,08-0,1 kg/m³ deutlich höher als die Dichte des H₂:O₂ Verbrennungsgases (0,01-0,03 kg/m³). Hieraus resultiert demnach, dass bei gleichen Gasmengen eine höhere konvektive Wärmeübertragung im CH₄ Brenngas erfolgt, was einen höheren Aufschmelzgrad herbeiführen sollte. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Berghaus et al. [135].

Da sich die HVOF-Prozessparameter von Bakan et al. [68, 136] als äußerst vielversprechend herausstellten, ist neben dem Brenngasgemisch auch eine höhere Robotergeschwindigkeit ($2,4 \cdot \Lambda_1$) übernommen worden. Hiervon ausgehend wurde versucht, eine höhere Kristallinität und eine geringere Schichtporosität zu erreichen. Da, neben der Gaszusammensetzung, die Gasdurchflussmenge einen besonders hohen Einfluss auf die Partikeltemperatur und -geschwindigkeit hat, ist eine 3x3 DOE-Reihe, wie in Tabelle 14 dargestellt, durchgeführt worden. Auf diese Weise wurde der kombinierte Einfluss dieser Parameter auf das Schichtgefüge untersucht werden. Da die Ergebnisse der vorherigen Versuchsreihe zeigten, dass mit einem mittleren Gasfluss die dichtesten Schichten erzeugt werden konnten, ist der Gasfluss zwischen 0,6 und 0,3 · Q_{HVOF} untersucht worden, um eine genauere Optimierung zu ermöglichen. Die Gasgeschwindigkeit und -temperatur sind in einer ersten Annäherung rechnerisch unter der Annahme von 1 bar Umgebungsdruck rechnerisch bestimmt worden, da eine Messung erneut nicht möglich war. Dies diente dazu, einen besseren Einblick auf die Auswirkungen der Prozessparametervariation zu erlangen.

Tabelle 14: Variierte Prozessparameter des methanbetriebenen HVOF-DOE

Gasfluss Q/ Q _{HVOF} \ O ₂ : CH ₄ Verhältnis	1,5:1	2:1	2,5:1
0,6	HM1	HM4	HM7
0,45	HM2	HM5	HM8
0,3	HM3	HM6	HM9

Die Querschliffbilder der Versuche HM1 – HM3 mit unterstöchiometrischem Gasgemisch (1,5:1) sind in Abbildung 46 dargestellt. Die Schichten sind deutlich weniger porös als die Schichten der vorherigen Versuchsreihe und ähnlich porös wie die Ergebnisse von Bakan et al. [136]. Die Porositätsmessung zeigte eine Senkung der Porosität mit steigendem Gasfluss. So lag sie bei HM1 bei $7,9 \% \pm 1,5 \%$ und sank bis HM3 auf $6 \% \pm 2 \%$ ab. Gleichzeitig ergab die Rietveldanalyse, dass die Schichten zu 92 % kristallin waren. Damit sind sie etwa gleich kristallin wie die Schichten der vorherigen Versuchsreihe, deren Rietveldanalyse eine Schichtkristallinität von 93% nachwies. Jedoch sind die HM1-HM3 Schichten deutlich dichter. Die Berechnung der Gasgeschwindigkeit und -temperatur zeigte, dass die Gasgeschwindigkeit mit steigendem Gasfluss von 1540 m/s auf 2020 m/s anstieg. Die Temperatur nahm dabei geringfügig ab, indem sie von 2920 K auf 2820 K absank (Tabelle 15). Diese Trends stimmen mit den Beobachtungen der ersten Versuchsreihe mit Wasserstoff überein. Da die Gastemperaturen dieser Versuchsreihe mit denen der vorherigen übereinstimmen (Tabelle 13), scheint die niedrigere Porosität der HM1-HM3 auf die höhere konvektive Wärmeübertragung des $\text{CH}_4:\text{O}_2$ Verbrennungsgases zurückzuführen zu sein. Dadurch konnten die Partikel weiter aufschmelzen und bildeten eine dichtere Schicht, ohne ihren kristallinen Charakter zu verlieren. Auch könnten die Partikel, selbst wenn nicht aufgeschmolzen, stärker erwärmt worden sein. Dies habe nach Fu et al. [137] eine höhere Duktilität zur Folge, dass die Partikel sich beim Aufprall leichter verformen und somit Hohlräume weiter ausfüllen können.

Tabelle 15: Mit CEA berechnete Gasgeschwindigkeit bzw. -temperatur bei 1 bar Umgebungsdruck sowie die ermittelte Schichtporosität der Versuchsreihe HM1-HM3 mit einer $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -Brenngasverhältnis von 1,5:1.

Versuch	Gasdurchfluss	Gastemperatur	Gasgeschwindigkeit	Porosität
	Q/ Q_{HVOF}	K	m/s	%
HM1	0,6	2920	1540	$7,9 \pm 1,5$
HM2	0,45	2860	1840	$6,2 \pm 0,9$
HM3	0,3	2820	2020	6 ± 2

Jedoch sind alle drei Schichten von vertikalen Rissen durchzogen, wobei die Länge und Häufigkeit mit dem Gasfluss zunehmen. Diese Segmentierungsrisse, von Guo et al. [138] in ihrer Arbeit beschrieben, treten vor allem bei dichteren Schichten auf. So weisen diese Schichten nicht nur eine höhere Steifigkeit auf, sondern sind auch, bedingt durch eine Volumenschrumpfung, Spannungen ausgesetzt. Die Volumenschrumpfung entsteht durch das Erstarren der auftreffenden Splats und der anschließenden Abkühlung auf die Substrattemperatur. Da die Splats durch den Kontakt mit dem Substrat an einer Schrumpfung gehindert werden, bauen sich Zugspannungen auf, die durch

die Bildung der Segmentierungsrisse relaxieren können. Neben der Bildung von Segmentierungsrisse ist anzumerken, dass die Schicht HM2 teilweise und die Schicht HM3 fast vollständig von der darunter liegenden Haftvermittlerschicht delaminierten. Darüber hinaus ist in Abbildung 46c zu erkennen, dass die HM3 Schicht deutlich dünner ist als die anderen beiden Schichten. Es wird angenommen, dass Teile der Schicht sich nicht nur adhäsiv vom Substrat, sondern auch aufgrund der vielen Risse kohäsiv von der restlichen Schicht lösten. Aufgrund dieser Ablösungen kann, anders als bei der nachfolgenden HVAPS-Reihe, das Flächengewicht der neun DOE nicht miteinander verglichen werden.

Die sinkende Porosität und die aufgetretenen Risse können vor dem Hintergrund der berechneten Werte der Gasgeschwindigkeit wie folgt erklärt werden. Einhergehend mit der Gasgeschwindigkeit erhöhte sich, Formel 7 entsprechend, gleichfalls die Partikelgeschwindigkeit mit steigendem Gasfluss. Mit steigender Geschwindigkeit nahm auch die kinetische Energie der Partikel zu, die bei einem Auftreffen auf dem Substrat freigegeben wurde. Diese freigegebene kinetische Energie könnte zu einer Verdichtung der fragmentierten Partikelanteile beitragen, was die sinkende Porosität der Schichten erklären würde. Neben der Verdichtung kann jedoch weiterhin angenommen werden, dass der Aufschlag der teilgeschmolzenen Partikel Spannungen in die bereits aufgetragene Schicht einbringen. Da das Schichtmaterial sehr spröde ist, kann es die eingebrachte Spannung nicht durch ein duktiles Verformen relaxieren. Zusätzlich zeigten Pfeiffer et al. [139] in ihrer Arbeit, dass diese eingebrachten Spannungen in keramischen Schichten bis zu 130 μm tief in die Schicht wirken können. Daher kann angenommen werden, dass sich die Spannungen mit jedem Übergang weiter aufbauen und schließlich durch eine Rissentstehung abgebaut werden, was die hier auftretende hohe Risshäufigkeit erklären könnte [137, 140, 141]. Dieser Effekt wird dadurch verstärkt, das mit sinkender Porosität auch die Dehnungstoleranz der Schichten abnimmt [138]. Die vergleichbar schnellen Gasströme und dennoch deutlich poröseren Schichten in den mit H_2 -betriebenen HVOF-Versuchen lassen den Schluss zu, dass der durch die hohe kinetische Energie hervorgerufene Verdichtungseffekt nicht alleine zu einem dichten Gefüge führen kann. Erst im Zusammenspiel mit dem erhöhten Aufschmelzgrad der Partikel kann ein dichter Schichtaufbau ermöglicht werden.

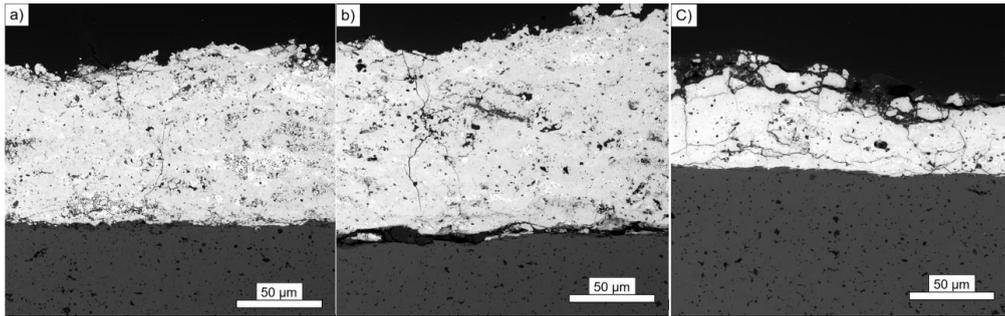


Abbildung 46: Mikrostrukturbilder der DOE-Versuche mit dem HVOF-Verfahren (Methan) mit einem $O_2: CH_4$ -Verhältnis von 1,5:1 und den Gasflüssen 0,6 (a), 0,45 (b) und 0,3 (c) $\cdot Q_{HVOF}$.

Die Querschliffbilder der Versuche HM4 – HM6 mit stöchiometrischem Gasmisch (2:1) sind in Abbildung 47 dargestellt. Im Vergleich zu den HM1-HM3 Schichten können weniger poröse Bereiche beobachtet werden. Gleichzeitig scheint die Risshäufigkeit im Vergleich zur ersten Versuchsreihe geringer. Die Porositätsmessung ergab für diese Schichten, wie bei der vorherigen Versuchsreihe, dass die Porosität mit steigendem Gasfluss sinkt. Sie lag bei HM4 bei $8,5\% \pm 1\%$ und sank auf $4,7\% \pm 1\%$ für HM6 ab. Die Rietveldanalyse wies bei allen drei Schichten eine Kristallinität von 92% nach. Dass HM6 eine geringere Porosität als HM3 aufweist, kann auf eine Messungenauigkeit von HM3 in der Bildanalyse zurückgeführt werden. So ist die HM3-Schicht aufgrund der teilweise delaminierten Schicht und der großen Anzahl an Rissen nicht zuverlässig analysierbar. Trotz einer zu HM1-HM3 ähnlichen Porosität kann in dieser zweiten Versuchsreihe nur für die HM6-Schicht eine Teildelamination festgestellt werden. Die beiden anderen Schichten zeigen keine Anzeichen einer Ablösung.

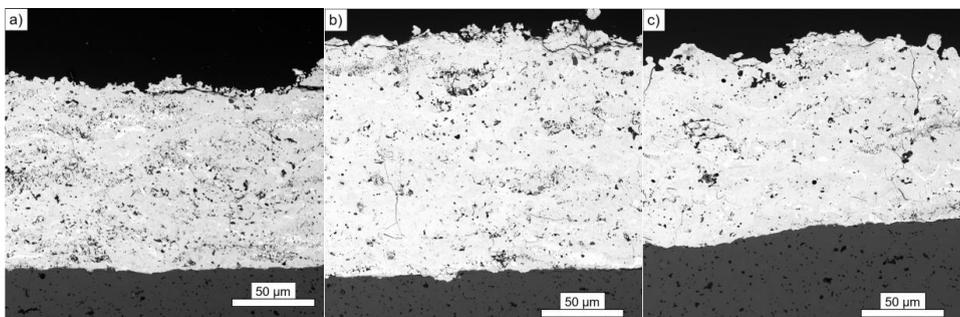


Abbildung 47: Mikrostrukturbilder der DOE-Versuche mit dem HVOF-Verfahren (Methan) mit einem $O_2: CH_4$ -Verhältnis von 2:1 und den Gasflüssen 0,6 (a), 0,45 (b) und 0,3 (c) $\cdot Q_{HVOF}$.

Die Berechnung der Gasgeschwindigkeit und -temperatur in dieser zweiten Versuchsreihe zeigte, dass die Gasgeschwindigkeit mit steigendem Gasfluss von 1450 m/s auf 1910 m/s anstieg. Sie lagen damit in allen drei Versuchen ca. 100 m/s unter den Geschwindigkeiten in der vorherigen Versuchsreihe. Die Temperatur verhält sich wie in der vorherigen Versuchsreihe und sinkt mit

steigendem Gasfluss von 2970 K auf 2900 K (Tabelle 16). Damit liegt sie jedoch in jedem der drei Punkte ca. 50-60 K oberhalb der Werte von HM1-HM3. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre die vollständigere Verbrennung des stöchiometrischen Brenngasgemisches, was zu einem höheren Energieeintrag führt. Die geringfügig höhere Temperatur und längere Verweilzeit im heißen Gasstrom scheint nicht zu einem höheren Aufschmelzgrad und damit einer dichteren Schicht geführt zu haben. Stattdessen könnte sich die Senkung der Porosität und das teilweise Ablösen der Schicht mit steigendem Gasfluss wieder zum Teil durch die einwirkenden kinetischen Energien erklären lassen. Da jedoch die Gas- und daraus resultierende Partikelgeschwindigkeit geringer sind als in den Versuchen HM1-HM3, kann angenommen werden, dass auch die einwirkenden kinetischen Energien kleiner sind und weniger Spannungen in die Schicht einbringen. Ebenfalls erhöht sich die Verweilzeit der Partikel im heißen Gasstrom, was einen höheren Aufschmelzgrad mit sich bringen würde. In Kombination mit der geringeren eingebrachten kinetischen Energie, könnte dies die Unterschiede in der Porosität und dem Delaminationsverhalten im Vergleich zu HM1-HM3 erklären.

Tabelle 16: Mit CEA berechnete Gasgeschwindigkeit bzw. -temperatur bei 1 bar Umgebungsdruck sowie die ermittelte Schichtporosität der Versuchsreihe HM4-HM6 mit einem $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -Brenngasverhältnis von 2:1.

Versuch	Gasdurchfluss	Gastemperatur	Gasgeschwindigkeit	Porosität
	Q / Q_{HVOF}	K	m/s	%
HM4	0,6	2970	1450	$8,5 \pm 1$
HM5	0,45	2920	1740	$7,4 \pm 1,3$
HM6	0,3	2900	1920	$4,7 \pm 1$

In der letzten Versuchsreihe des HVOF-DOE (HM7-HM9) ist ein überstöchiometrisches Gasgemisch eingesetzt worden (2,5:1). Die Mikrostrukturen der in dieser Versuchsreihe erzeugten Schichten sind in Abbildung 48 dargestellt. Die ermittelte Porosität liegt zwischen $11 \% \pm 2 \%$ (HM7) und $7,7 \% \pm 1 \%$ (HM9) und damit über den Werten der vorherigen Versuchsreihen. Dabei folgt die dem Trend des bisherigen DOE und sinkt mit steigendem Gasfluss. Die Rietveldanalyse der Schichten ergab eine 93 %ige Kristallinität. Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchsreihen konnten bei keiner der Schichten Ablösungserscheinungen festgestellt werden. Auch die Risshäufigkeit sank aufgrund der im Folgenden erläuterten Gegebenheiten.

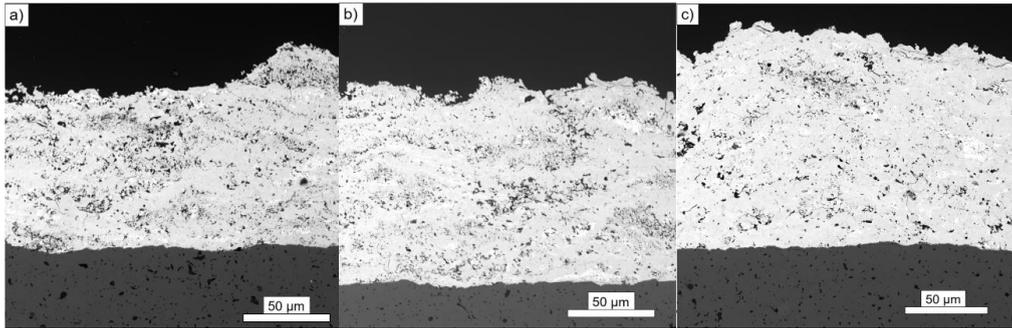


Abbildung 48: Mikrostrukturbilder der DOE-Versuche mit dem HVOF-Verfahren (Methan) mit einem O₂: CH₄-Verhältnis von 2,5:1 und den Gasflüssen 0,6 (a), 0,45 (b) und 0,3 (c) · Q_{HVOF}.

Die Berechnung der Gasgeschwindigkeit und -temperatur in dieser dritten Versuchsreihe zeigte, dass die Gasgeschwindigkeit mit steigendem Gasfluss von 1370 m/s auf 1780 m/s anstieg. Vergleicht man die Geschwindigkeitswerte aller drei Versuchsreihen, fällt auf, dass die Geschwindigkeit mit höherem O₂-Anteil abnimmt. Erklärt werden kann dieser Trend dadurch, dass mit steigendem O₂-Gehalt die Anteile an CO und CH₄ im Reaktionsgas sinken, während die Anteile an CO₂ und O₂ steigen. Dies hat zur Folge, dass die Dichte bzw. die Molmasse des Reaktionsgases ansteigen. Die Gasgeschwindigkeit sinkt mit der ca. 20% höheren Dichte ab. Weiterhin wird auch die Schallgeschwindigkeit, die gleichzeitig die maximal mögliche Geschwindigkeit im engsten Düsenquerschnitt darstellt, durch die Stöchiometrie beeinflusst. Durch die steigende Molmasse sinkt diese maximale Geschwindigkeit ab, was ebenfalls den Einfluss der Gasstöchiometrie auf die Gasgeschwindigkeit zeigt. Die Temperaturen liegen zwischen 2920 K und 2860 K und damit wieder im Bereich der ersten Versuche dieser DOE-Versuchsreihe (Tabelle 12). Eine Erklärung für das Absinken der Temperatur könnte darin begründet liegen, dass durch den Überschuss an Sauerstoff zwar das gesamte Methan verbrennt, jedoch im Vergleich zur zweiten Versuchsreihe weniger Methan als Energieträger in den Prozess eingebracht wurde.

Die im Vergleich zu den vorherigen Versuchsreihen höchste Porosität korreliert mit den niedrigsten Gasgeschwindigkeiten im gesamten DOE. Es ist anzunehmen, dass die langsameren Partikel in dieser Versuchsreihe mit einer geringen kinetischen Energie auf das Substrat aufschlugen. Auf diese Weise könnte es zu einer geringeren Verdichtung der unaufgeschmolzenen Bereiche kommen, was die höhere Porosität erklären könnte. Jedoch werden aber auch weniger Spannungen in die spröde Keramikschicht eingebracht. Diese Annahme wird durch das Fehlen größerer Risse und der Delamination in den Schichten HM7-HM9 unterstützt. Auch wenn diese Versuchsreihe nicht die Problematik einer teilweisen Delamination aufweist, liegt die ermittelte Porosität aller drei Schichten über dem Ziel von <5%.

Tabelle 17: Mit CEA berechnete Gasgeschwindigkeit bzw. -temperatur bei 1 bar Umgebungsdruck sowie die ermittelte Schichtporosität der Versuchsreihe HM7-HM9 mit einer $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -Brenngasverhältnis von 2,5:1.

Versuch	Gasdurchfluss	Gastemperatur	Gasgeschwindigkeit	Porosität
	Q / Q_{HVOF}	K	m/s	%
HM7	0,6	2920	1370	$11,2 \pm 2$
HM8	0,45	2890	1660	$10,6 \pm 1$
HM9	0,3	2860	1780	$7,7 \pm 0,9$

Um einen Einblick über den Verlauf der Schichtporosität in einer kombinierten Abhängigkeit von Gasfluss und Gaszusammensetzung zu erhalten, sind die Ergebnisse dieses DOE in einer linearen Regression mit anschließender 3D-Darstellung verarbeitet worden (Abbildung 49). Aus den Ergebnissen der linearen Regression kann entnommen werden, dass das Minimum der Schichtporosität bei hohen Gasflüssen ($0,6 \cdot Q_{\text{HVOF}}$) und einer leicht unterstöchiometrischen Gaszusammensetzung (1,75:1) zu erwarten ist. Dies steht im Einklang mit den Arbeiten von Cheng et al. [142] und Picas et al. [143], welche die höchste Temperatur bei leicht unterstöchiometrischen Gasgemischen nachweisen konnten. Sie nehmen ebenfalls an, dass die höheren Temperaturen zu einer stärkeren Erwärmung der Partikel und, einhergehend damit, zu einem dichteren Schichtgefüge führen. Bei der hier gezeigten 3D-Darstellung bleibt jedoch die für die Anwendung wichtige Haftung der Schichten unberücksichtigt. Da jedoch im Besonderen die Schichten, die mit hohen Gasflüssen erstellt wurden, teilweise delaminierten, muss dies bei der weiteren Optimierung der Schichten berücksichtigt werden.

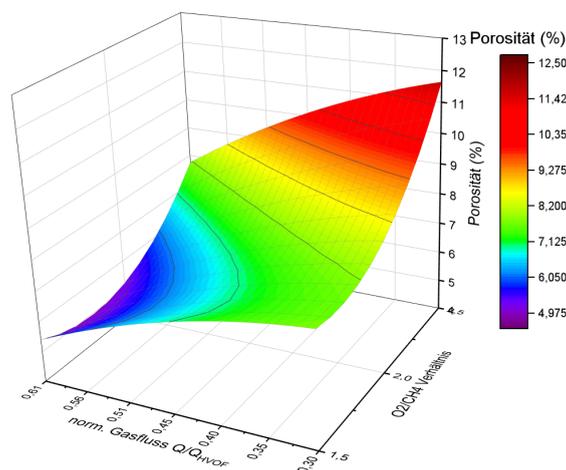


Abbildung 49: 3D-Darstellung der linearen Regression der HVOF-DOE-Ergebnisse.

6.3.2 Optimierung der Schichtqualität durch Verringerung der Pulverpartikelgröße

Da die Anbindung der Schichten am Substrat bzw. der Haftvermittlerschicht weitere Optimierung erforderte, ohne die Porosität zu erhöhen, ist in einer zusätzlichen Versuchsreihe die Partikelgröße von ca. 40 μm auf 25 μm reduziert worden. Als Gasparameter sind die Gasstöchiometrie und der Gasfluss von HM6 (2:1, Gasdurchfluss $0,45 \cdot Q_{\text{HVOF}}$) verwendet worden. Die mit diesen Parametern erstellten Schichten wiesen eine sehr niedrige Porosität und kaum vertikale Risse auf und stellten damit den vielversprechendsten Parametersatz dar. Durch die Reduktion der Partikelgröße sollte eine dichte Schicht, nicht nur durch eine aufgrund hoher kinetischer Energien auftretende Verdichtung, sondern auch durch weiter aufgeschmolzene Partikel, ermöglicht werden. Darüber hinaus sollten die weiter aufgeschmolzenen Partikel besser auf dem Substrat haften bleiben. Jedoch hat ein weiteres Aufschmelzen der Partikel meist auch eine Verringerung der Kristallinität zur Folge, da aufgeschmolzene Silikate größtenteils amorph erstarren. Hier muss ein Kompromiss geschlossen werden, um sowohl die Gasdichtigkeit, ein niedriges Spannungsniveau in der Schicht und eine gute Anhaftung zu gewährleisten.

Erste Versuche mit kleinen Primärpartikeln und den weiteren Prozessparametern von HM6 brachten jedoch keine Schichten mit verbesserter Anhaftung hervor. Erklärt werden kann das Ergebnis dieser ersten Versuche insofern, dass kleinere Partikel nach Cheng et al. [144] auf den kurzen Distanzen von ca. 100 mm eine noch höhere Geschwindigkeit als die größeren Partikel aufweisen. Somit ist auch die Verweilzeit und, einhergehend damit, die Aufschmelzzeit dieser Partikel nicht lang genug, um im Vergleich zu den größeren Partikeln weiter aufzuschmelzen. Daher ist in einem weiteren Schritt die Spritzdistanz auf 350 mm erhöht worden. Durch diese Änderung sollte der Aufschmelzgrad der Partikel durch eine längere Verweilzeit im heißen Gasstrom erhöht werden, um auf diese Weise besser haftende Schichten zu erzeugen. Die mit diesen Parametern erzeugte Schicht ist in Abbildung 50 dargestellt. Die Morphologie weist keine Risse oder Delamination vom Substrat auf. Des Weiteren kann eine niedrige und homogen verteilte Porosität von $4,5 \% \pm 1,04 \%$ festgestellt werden. Damit liegt die Schichtporosität im angestrebten Bereich von weniger als 5 %. Jedoch zeigte eine Rietveldanalyse, dass die Kristallinität auf ca. 25 % abfiel. Diese niedrige Kristallinität deutet darauf hin, dass der größte Teil der Partikel während des Beschichtens aufgeschmolzen ist und nur ein kleiner Anteil in seinem kristallinen Ursprungszustand verblieb.

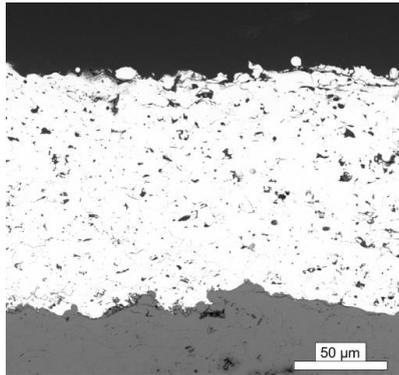


Abbildung 50: Mikrostruktur des HVOF-Versuches mit verringerter Partikelgröße (25 µm).

Eine weitere Steigerung der Spritzdistanz auf 425 mm führte zu einer Erhöhung der Porosität auf $8,5 \% \pm 1,23 \%$. Gleichzeitig stieg die Kristallinität vergleichsweise geringfügig auf einen Wert von ca. 32 % an. Dies deutet darauf hin, dass die Partikel bei Spritzdistanzen von mehr als 350 mm während des Fluges wieder abkühlen und erstarren. Die wieder erstarrten Partikel würden den Schichtaufbau erschweren. Bei noch größeren Spritzdistanzen sind die Partikel noch flüssig genug, um eine relativ dichte Schicht zu bilden. Da jedoch nun auch erstarrte Anteile auf dem Substrat auftreffen, werden wieder porösere Schüttungen in das Schichtgefüge eingebunden. Das beginnende Erstarren der Partikel würde auch die gesteigerte Kristallinität und Porosität erklären.

Eine weitere Steigerung der Spritzdistanz auf 500 mm führte zu dünneren und noch poröseren Schichten, was den Schluss zulässt, dass die Partikel soweit wieder erstarrt sind, dass sie nur noch geringfügig zum Schichtaufbau beitragen. Stattdessen konnte während des Beschichtens ein dem Sandstrahlen ähnliches Erodieren beobachtet werden, was mit den Ergebnissen von Berghaus et al. [135] übereinstimmt. Auch sie vermuten, dass die Partikel bei zu hohen Distanzen wieder abkühlen, erstarren und auf diese Weise eine höhere Porosität und eine verringerte Auftragung hervorrufen. Die in diesem Kapitel gewonnen Erkenntnisse zeigen, dass YbDS-Schichten mit einer geringen Porosität (<5%) mit dem HVOF-Verfahren bei den oben erwähnten Parametervariationen nur auf Kosten der Kristallinität erzeugt werden konnten. Da herkömmliche YbDS-APS-Schichten jedoch nach dem Spritzen fast vollständig amorph vorliegen, konnte mit den hier erzeugten Schichten eine Verbesserung erzielt werden.

7 Entwicklung und Optimierung von HVAPS gespritzten Deckschichten

7.1 Ziel der Entwicklung von HVAPS-Schichten

Als zweiter Beschichtungsprozess ist das HVAPS ausgewählt worden. Dieses Verfahren kann als Mittelweg zwischen dem HVOF-Verfahren und dem herkömmlichen APS-Verfahren angesehen werden, da es Gastemperaturen zwischen diesen beiden Prozessen aufweist. Ziel war es, mit diesem Prozess die Partikel weiter aufzuschmelzen als mit dem HVOF-Prozess, um die Porosität weiter zu senken, gleichzeitig aber die Kristallinität der Partikel und damit in der Schicht zumindest teilweise zu erhalten. Auch mit diesem Prozess ist eine DOE-Beschichtungskampagne durchgeführt worden, in welcher Spritzabstand und Gasfluss variiert wurden. Wie im Falle des HVOF-Verfahrens konnte die Partikelgeschwindigkeit und -temperatur nicht gemessen werden. Stattdessen sind die Gasgeschwindigkeit und -temperatur erneut mit dem CEA-Programm unter der Annahme einer vollständigen Verbrennung und einem Umgebungsdruck von 1 bar in einer ersten Annäherung berechnet worden.

7.2 Statistische Versuchsplanung HVAPS

Die 3x3-Versuchsreihe des HVAPS-DOE ist in Tabelle 18 dargestellt. Der kombinierte Einfluss der Prozessparameter Spritzdistanz und Gasfluss sind untersucht worden. Hierfür ist die Spritzdistanz im Bereich 80 mm – 160 mm und der Gasdurchfluss zwischen dem herkömmlichen Gasdurchfluss (Q_{HVAPS}) und der doppelten bzw. der dreifachen Menge dieses Wertes variiert worden. Wie in Kapitel 6 war es das Ziel, eine Parameterkombination zu finden, bei der die Porosität der Schichten unter 5 % liegt und diese gleichzeitig einen möglichst hohen kristallinen Anteil aufweisen. Hierzu sind die Ergebnisse des DOE in einer linearen Regression untersucht worden, um eine geeignete Kombination der Prozessparameter zu identifizieren. Alle Schichten dieses DOE sind mit einer Stromstärke von 450 A und einer mittleren Robotergeschwindigkeit (Λ_1) in zwei Übergängen auf die Substrate aufgetragen worden.

Tabelle 18: Variierte Prozessparameter im HVAPS-DOE

Gasfluss Q/Q_{HVAPS} \ Spritzdistanz	1	2	3
80 mm	HA1	HA4	HA7
120 mm	HA2	HA5	HA8
160 mm	HA3	HA6	HA9

Die Querschliffbilder der Versuche HA1- HA3 mit dem geringsten Gasfluss (Gasfluss F) sind in Abbildung 51 dargestellt. Die Morphologie der Schicht erscheint wenig porös, was die Porositätsmessung bestätigt. Diese ergab, dass die Porosität mit steigendem Spritzabstand von $2\% \pm 0,4\%$ (HA1) auf $4\% \pm 1\%$ (HA3) zunahm (Tabelle 19). Damit liegen die Porositätswerte zwar teils in dem angestrebten Bereich ($<5\%$), jedoch sind die Schichten von einem umfassenden Rissnetzwerk durchzogen, was die Schutzwirkung der Schichten verringert. Auch konnten die Rietveldanalysen nur eine niedrige Kristallinität von 5-8% nachweisen. Die Schichten ähneln in ihrer Morphologie und Kristallinität den herkömmlichen APS-Schichten, die mit gleichen Prozessparametern und einem herkömmlichen Düsendurchmesser (ϵ_0) gespritzt wurden. Es scheint also, dass eine Verringerung des Düsenquerschnitts ($0,66 \cdot \epsilon_0$) allein keine Auswirkung auf das Auftreten des Rissnetzwerkes und die Kristallinität hat. Es konnte kein markanter Einfluss des Düsendurchmessers auf die Porosität festgestellt werden. Lediglich die Verkleinerung des Spritzabstandes führte in dieser ersten Versuchsreihe zu einer Verringerung der Porosität.

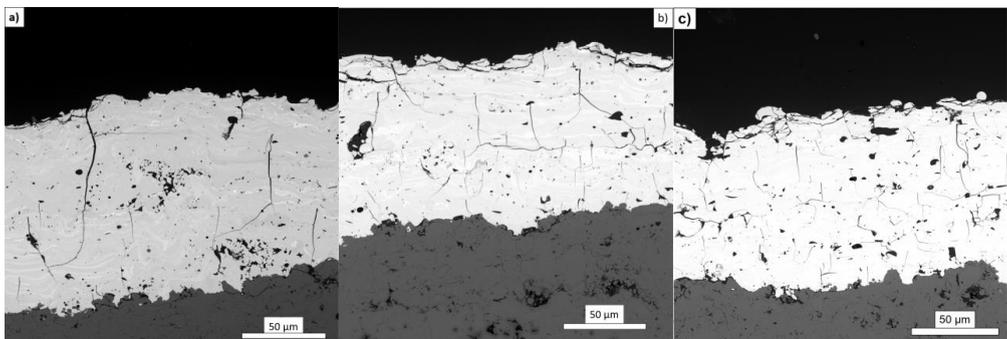


Abbildung 51: Mikrostrukturbilder der DOE-Versuche, die mit dem HVAPS-Verfahren mit dem herkömmlichen Gasfluss (Q_{HVAPS}) und 80 mm (a), 120 mm (b) und 160 mm (c) Spritzabstand hergestellt wurden.

Eine mögliche Erklärung für die geringere Porosität mit sinkenden Spritzabstand könnte in den steigenden Substrattemperaturen während der Beschichtung zu finden sein. So liegt diese, Aufgrund der hohen Gastemperatur von über 12000 °C und der niedrigen Distanz von 80 mm zur Fackel bei ca. 550 °C , während sie bei einem Spritzabstand von 160 mm nur noch bei 420 °C liegt. Nach Sampas et al. [145] können die hohen Substrattemperaturen die Porosität auf zweierlei Weise beeinflussen. Zum einen postulieren sie, dass auf den heißeren Substraten weniger Gase unter dem Spalt eingeschlossen werden können, was die Anhaftung der Splats untereinander verbessern und zu einer geringeren Porosität führen würde. Zum anderen kann auf einem heißen Substrat eine bessere Diffusionsanbindung zwischen Splat und Substrat beobachtet werden, was ebenfalls das Porositäts- bzw. Anhaftungsverhalten verbessern würde. Neben dem Erhitzen des Substrats tragen

die im Vergleich zum HVOF viermal höheren Gastemperaturen von 12850 °C durch eine höhere konvektive Wärmeübertragung zum vollständigen Aufschmelzen der Partikel bei.

Das höhere Aufschmelzen und Erhitzen wird auch durch den Verlauf der Flächengewichte wiedergegeben. So liegt das Flächengewicht der Schicht mit 80 mm Spritzabstand bei $5,73 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$ während es mit steigendem Abstand auf $5,4 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$ abfällt (Tabelle 19). Dieser Unterschied deutet auf eine verbesserte Anbindung der auftreffenden Splats hin, hervorgerufen durch den heißeren Untergrund, auf dem sie auftreffen. Weiterhin können die vollständig aufgeschmolzenen Splats sich weiter auf der Oberfläche verformen. Somit kann eine bessere Verbindung zum Substrat oder bereits abgeschiedenen Splats ermöglicht werden, was ebenfalls die Anbindung fördert. Die Flächengewichte der Versuchsreihe mit 80 mm Spritzabstand sind die höchsten des gesamten HVAPS-DOE. Des Weiteren kann angenommen werden, dass durch den geringeren Temperaturunterschied zwischen dem heißeren Substrat und den auftreffenden Partikeln beim Abkühlen der Partikel eine geringere Spannung induziert wird. Dies könnte erklären, warum die Rissnetzwerke mit sinkendem Spritzabstand weniger stark ausgeprägt scheinen.

Die berechnete Gasgeschwindigkeit von 1280 m/s liegt deutlich unter den Geschwindigkeiten der HVOF-Versuche. Aufgrund dieser niedrigeren Geschwindigkeit und der Annahme, dass die Partikel keinen festen Kern aufweisen, sind die beim Aufprall auf dem Substrat freigesetzten kinetischen Energien deutlich geringer als bei den HVOF-Versuchen. Daher wird angenommen, dass die beobachteten Risse nicht durch die eingebrachte Schockspannung der auftreffenden Partikel hervorgerufen werden. Stattdessen könne es sich bei den beobachteten Rissen eher um Segmentierungsrissen handeln, die bei hohen Substrattemperaturen und dichten Schichten auftreten [138]. Daraus kann gefolgert werden, dass auch die Verdichtung sowie die eingebrachten Spannungen geringer ausfallen werden als bei den HVOF-Versuchen. Trotz der niedrigen Porosität und des hohen Flächengewichts war ein Teilziel der Schichtentwicklung, die Kristallinität der Schichten möglichst hoch und das Gefüge rissarm zu gestalten. Diese beiden Kriterien werden von den hier vorliegenden Schichten nicht erfüllt.

Tabelle 19: Mit CEA berechnete Gasgeschwindigkeit bzw. -temperatur bei 1 bar Umgebungsdruck sowie die ermittelte Schichtporosität bzw. das berechnete Flächengewicht der Versuchsreihe HA1-HA3 mit Standardgasdurchfluss (Q_{HVAPS})

Versuch	Spritzabstand	Gastemperatur	Gasgeschwindigkeit	Porosität	Flächengewicht
	mm	K	m/s	%	$\times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$
HA1	80	12850	1280	$2 \pm 0,4$	5,40
HA2	120	12850	1280	$3,2 \pm 0,2$	5,48
HA3	160	12850	1280	4 ± 1	5,73

In der zweiten Versuchsreihe des HVAPS-DOE ist der Gasfluss verdoppelt worden ($2 \cdot Q_{\text{HVAPS}}$; HA4-HA6). Durch diese Änderung sollte eine geringere Verweilzeit der Partikel und damit ein geringerer Aufschmelzgrad erreicht werden. Die Mikrostrukturen der entstandenen Schichten sind in Abbildung 52 dargestellt. Im Vergleich zur vorherigen Versuchsreihe mit Gasfluss F (Abbildung 51) wirken die Schichten poröser, aber auch weniger von Rissen durchzogen. Die Porosität der Schichten liegt zwischen $6,1 \% \pm 1,5 \%$ und $8,1 \% \pm 1 \%$, wobei sie mit der Spritzdistanz ansteigt. Das Flächengewicht verringert sich wiederum mit steigender Spritzdistanz von $4,49 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$ auf $3,64 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$ und liegt damit insgesamt unter dem der vorherigen Versuchsreihe (Tabelle 20). Die Rietveldanalyse der Proben zeigte, dass die Schichten durch die Erhöhung des Gasflusses mit ca. 92% fast vollständig kristallin vorlagen. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Porosität nicht im vergleichbaren Maßstab anstieg. Damit sind die HVAPS-Schichten dieser Versuchsreihe ähnlich dicht wie die optimierten HVOF-Schichten in Kapitel 6.3.2 (4,5%), jedoch deutlich kristalliner.

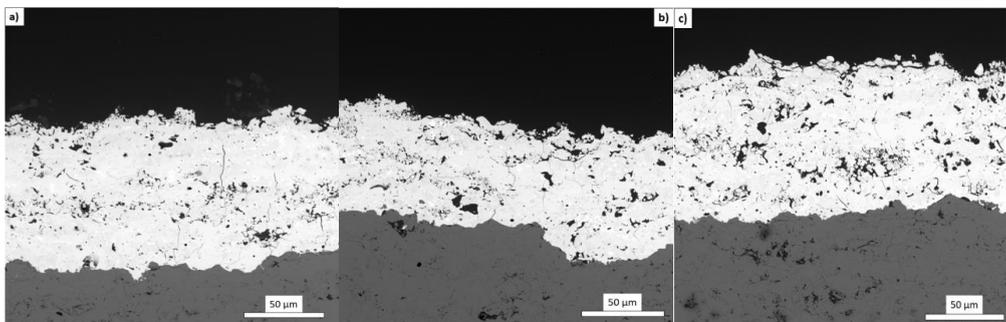


Abbildung 52: Mikrostrukturbilder der DOE-Versuche, die mit dem HVAPS-Verfahren mit doppeltem Gasfluss ($2 \cdot Q_{\text{HVAPS}}$) und 80 mm (a), 120 mm (b) und 160 mm (c) Spritzabstand hergestellt wurden.

Verschiedene Vorgänge könnten zusammenwirkend die Unterschiede zu den zuvor diskutierten Ergebnissen der ersten Versuchsreihe dieses DOE (HA1-HA3) erklären. Im Vergleich zu dieser ersten Versuchsreihe (HA1-HA3) ist die Geschwindigkeit der Partikel aufgrund des angehobenen Gasflusses deutlich höher. Die Berechnung der Gasgeschwindigkeit ergab Geschwindigkeiten von 2200 m/s. Aufgrund dieser sehr hohen Geschwindigkeiten wird angenommen, dass die Partikel trotz Gastemperaturen von ca. 11000 °C nicht komplett aufschmelzen können und somit ein kristalliner Kern verbleibt. Dieser Kern erzeugt, wie in den vorherigen HVOF-Versuchen, beim Auftreffen keine dichte Schicht, sondern lediglich eine „Schüttung“, die in das Schichtgefüge durch aufgeschmolzene Anteile eingebettet ist. Es könnte darüber hinaus sein, dass durch die stark beschleunigten Partikel eine hohe kinetische Energie beim Aufprall der teilgeschmolzenen Partikel freigesetzt wird, die zu einer Verdichtung dieser Schüttungen beiträgt. Dieser Effekt nimmt mit steigendem Spritzabstand aufgrund der absinkenden Gas- und Partikelgeschwindigkeiten ab, was

auch die steigende Porosität erklären würde. Die Partikel in der ersten Versuchsreihe (HA1-HA3) sind aufgrund der geringeren Partikelgeschwindigkeit viel langsamer und können daher vollständig aufschmelzen und eine dichte, aber auch amorphe Schicht bilden.

Tabelle 20: Mit CEA berechnete Gasgeschwindigkeit bzw. -temperatur 1 bar Umgebungsdruck sowie die ermittelte Schichtporosität bzw. das berechnete Flächengewicht der Versuchsreihe HA1-HA3 mit doppeltem Gasdurchfluss ($2 \cdot Q_{HVAPS}$)

Versuch	Spritzabstand	Gastemperatur	Gasgeschwindigkeit	Porosität	Flächengewicht
	mm	K	m/s	%	$\times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$
HA1	80	11000	2200	$6,1 \pm 1,5$	3,64
HA2	120	11000	2200	$6,6 \pm 1,2$	4,21
HA3	160	11000	2200	$8,1 \pm 1$	4,49

Dass die Schichten dieser HVAPS-Versuchsreihe, im Gegensatz zu den HVOF-Schichten, weniger durch die einwirkenden kinetischen Energien, sondern im Wesentlichen durch einen höheren Aufschmelzgrad eine dichte Schicht erzeugen, ist beim Vergleich der HVAPS-Schichten mit den HVOF-Schichten zu erkennen. Während beim HVOF bei hohen Geschwindigkeiten ein spannungsinduziertes Delaminieren vermutet wurde, kann keine Delamination im HVAPS-DOE beobachtet werden. Eine weitere Erklärung für die nicht feststellbare Delamination könnte auch in einer besseren Anhaftung der Splats untereinander und am Substrat zu finden sein. Da die Partikel weiter aufschmelzen und sich daher besser an den Untergrund anpassen und verankern können, könnte die aus dieses Splats entstandene Schicht eine höhere Risszähigkeit aufweisen als die zuvor untersuchten HVOF Schichten. Auch erscheint die Lage der Poren unterschiedlich. Eine weitere mögliche Erklärung wäre, dass die Anbindung der weniger geschmolzenen Partikel in den HVOF-Schichten eine schlechtere Anbindung untereinander vorweisen als die weiter geschmolzenen Partikel in dieser HVAPS-Reihe.

Während beim HVOF eine homogene Porenverteilung zu beobachten ist (Abbildung 50), scheint es in den HVAPS-Schichten HA4-HA6 mit doppeltem Gasfluss ($2 \cdot Q_{HVAPS}$) eine inhomogenere Verteilung zu geben. So können sehr dichte, den Versuchen HA1-HA3 ähnliche, Schichtanteile beobachtet werden, während vor allem im Bereich der Mitte der Schichten eine höhere Porosität festgestellt werden konnte. Da mit nur zwei Beschichtungsübergängen gearbeitet wurde, liegt dieses Porenhäufung genau in der Grenzfläche dieser beiden Übergänge. Trotz des höheren Aufschmelzgrades konnte eine vergleichbar hohe Kristallinität von ca. 92% (wie in den HVOF-Versuchen) festgestellt werden. Daher deutet dieses Rietfeldergebnis darauf hin, dass ein wesentlicher Anteil des geschmolzenen Schichtmaterials wieder rekristallisiert.

Es kann angenommen werden, dass die Partikel beim HVAPS aufgrund des heißeren Gasstrahls im Flug weiter aufschmelzen als im HVOF-Prozess und somit ein kleinerer Anteil der Partikel als kristalliner Kern verbleibt. Zu diesem Zeitpunkt ist die integrale Kristallinität des HVAPS-verspritzten Partikels somit geringer als beim HVOF. Beim Auftreffen auf das Substrat zerspringen die nicht geschmolzenen Anteile der Partikel und werden vom aufgeschmolzenen Anteil der Partikel umschlossen. Es kann nun angenommen werden, dass diese Fragmente als Katalysatoren für die heterogene Keimbildung bei der Rekristallisation der Splats wirken. Die heterogene Keimbildung tritt aufgrund der niedrigeren Energieschwelle deutlich schneller auf als die homogene Keimbildung aus der Schmelze [146, 147]. Da in der ersten Versuchsreihe keine nichtgeschmolzenen Rückstände vorhanden sind, muss hier die Rekristallisation der Silikatschicht durch eine homogene Keimbildung erfolgen. Diese ist jedoch, nach Wu et al. [148] und An et al. [149], für thermisch gespritzte Schichten deutlich langsamer. Dass die Rekristallisation durch das Einbringen von Fremdkörpern in die Schmelze gefördert wird, wird durch die Arbeiten von Jungblut et. [150] und Laramy et al. [151] unterstützt. Beide zeigten, dass in diesem Fall ein erhöhter kristalliner Anteil in den Schichten festzustellen ist. Laramy et al. [151] erklären dies ebenfalls dadurch, dass die Energieschwelle durch das Einbringen von sogenannten „seeds“ herabgesenkt und so die Rekristallisation beschleunigt würde. Jungblut et al. [150] erkannten in ihren Ergebnissen, dass das Keimwachstum durch nahe beieinander liegende seeds weiter beschleunigt wird. Da die kristallinen Überreste in dieser Arbeit ebenfalls dicht beieinander liegen, wird angenommen, dass ein verstärktes Kristallwachstum stattfindet, was die den HVOF-Ergebnissen ähnliche Kristallinität trotz eines höheren Aufschmelzgrades erklären würde. Weiterhin wird angenommen, dass die heterogene Rekristallisation bei den in dieser Arbeit verwendeten HVOF-Parametern nicht auftritt, da in diesen Versuchen das vorhandene Schmelzvolumen zu gering war, um die Trümmer zu umschließen. In diesem Fall wäre das heterogene Keimwachstum in den HVOF-Schichten zu stark gehemmt, um eine markante Auswirkung auf den Kristallisationsgrad zu haben.

Da die Partikel nicht vollkommen aufgeschmolzen sind, kann überdies angenommen werden, dass die Verbindung zwischen den Splats der zweiten Versuchsreihe geringer ist als bei der ersten Versuchsreihe. Aus den Arbeiten von Li et al. [152] und Weyant et al. [133] geht hervor, dass dadurch die Wärmeabfuhr an die anderen Splats oder das Substrat behindert wird. Im Zusammenspiel mit dem stark erhitzten Substrat bleiben die Splats hierdurch lange genug in einem Temperaturbereich, in dem sich erste Kristalle bilden können. Dieser beginnt nach Weyant et al. [133] bereits ab einer Temperatur von 400°C.

Alternativ besteht auch die Möglichkeit, dass die Partikel der zweiten HVAPS-Reihe aufgrund der sehr hohen Geschwindigkeiten nicht weiter aufgeschmolzen sind als die Partikel der HVOF-Reihe. Dies würde den ähnlichen Kristallisationsgrad der Schichten erklären. Stattdessen könnte die veränderte Morphologie der HVAPS-Schichten dadurch zustande kommen, dass die mit dem HVAPS-Verfahren verspritzten Partikel zwar nicht weiter aufschmolzen, aber aufgrund der höheren Gastemperatur beim Aufprall auf dem Substrat deutlich wärmer sind als die HVOF-Partikel. Dadurch könnten sie sich besser verformen und bilden weniger schüttungsartige Gebiete. Diese Hypothese wird durch die Arbeit von Fu et al. [137] unterstützt, welche ebenfalls annahm, dass sich die stärker erhitzten Partikel durch ihr duktileres Verhalten besser ausbreiten könnten und somit eine geringere Porosität in der Schicht erzeugten. In Zukunft sollte mit alternativen Messmethoden die Partikelgeschwindigkeit und –temperatur ermittelt werden, um genauere Einblicke in das Aufschmelzverhalten der Partikel und die verschiedenen Gegebenheiten zu erlangen und die hier aufgestellten Hypothesen zu verifizieren.

In der letzten Versuchsreihe des HVAPS-DOE ist der Gasfluss auf das Dreifache des herkömmlichen Gasdurchflusses an Argon ($3 \cdot Q_{HVAPS}$) angehoben worden (HA7-HA9). Die Mikrostrukturen der in dieser Versuchsreihe erstellten Schichten sind in Abbildung 53 dargestellt. Entgegen des Trends der vorherigen Versuchsreihen sank die Porosität bei einer Vergrößerung des Spritzabstands. Die Porositätsmessung ergab Werte zwischen $7,9 \% \pm 0,8 \%$ und $10,9 \% \pm 1,4 \%$. Des Weiteren können kurze Risse an der Grenzfläche beobachtet werden. Das Flächengewicht stieg mit einem größeren Spritzabstand, lag generell jedoch mit $1,63$ bis $4,52 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$ unter den vorherigen Versuchsreihen (Tabelle 21). Die Rietveldanalysen der Schichten ergaben eine Kristallinität von 96% für alle drei Schichten.

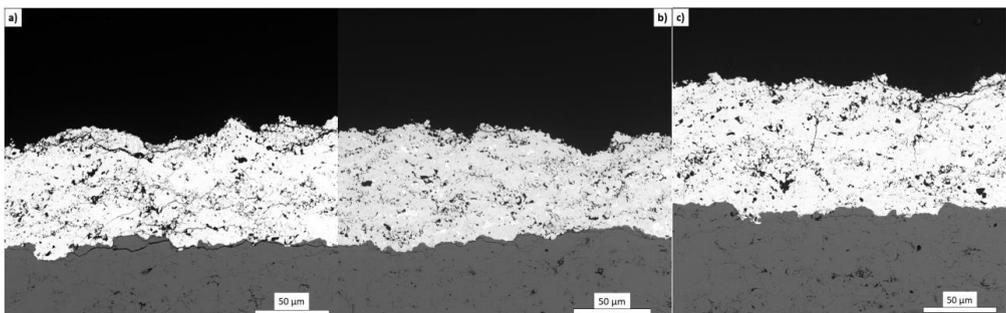


Abbildung 53: Mikrostrukturbilder der DOE-Versuche die mit dem HVAPS-Verfahren mit dem Dreifachen Gasfluss ($3 \cdot Q_{HVAPS}$) und 80 mm (a), 120 mm (b) und 160 mm (c) Spritzabstand hergestellt wurden.

Der weitere Anstieg der Porosität kann durch einen im Vergleich zur vorherigen Versuchsreihe geringeren Aufschmelzgrad der Pulverpartikel erklärt werden. Die im Vergleich geringere Gastemperatur von 9400 K (-1600 K) trug dazu bei, dass weniger Partikelvolumen aufgeschmolzen

wurde. Ebenfalls verkürzt die höhere Gasgeschwindigkeit (2440 m/s) die Verweilzeit der Partikel im heißen Gasstrom so weit, dass die Partikel im Vergleich zu den Versuchen HA4-HA6 weniger aufschmelzen. Die Beobachtung einer abnehmenden Porosität mit steigendem Spritzabstand, während das Flächengewicht zunimmt, kann durch die höhere Verweilzeit der Partikel im heißen Gasstrom erklärt werden. Hierdurch werden die Partikel weiter erwärmt und können so eine dichtere Schicht bilden.

Der verbleibende kristalline Anteil der Partikel erzeugt beim Aufschlag porösere Bereiche, was die höhere gemessene Porosität der Schichten erklärt. Die im Vergleich zur vorherigen Versuchsreihe um ca. 5 % erhöhte Kristallinität kann als weiteres Indiz in Übereinstimmung mit dieser Annahme gewertet werden, dass ein größerer Anteil der auftreffenden Partikel nicht aufgeschmolzen wurde. Ebenfalls könnte von der hohen Geschwindigkeit abgeleitet werden, dass die einwirkende kinetische Energie größer ist als in den vorherigen HVAPS-Reihen. Dies würde auch das vermehrte Auftreten von Rissen in der Schicht teilweise erklären, die durch eine höhere eingebrachte Spannung hervorgerufen würden.

Tabelle 21: Mit CEA berechnete Gasgeschwindigkeit bzw. -temperatur bei 1 bar Umgebungsdruck sowie die ermittelte Schichtporosität bzw. das berechnete Flächengewicht der Versuchsreihe HA1-HA3 mit dem Dreifachen Gasdurchfluss ($3 \cdot Q_{HVAPS}$)

Versuch	Spritzabstand	Gastemperatur	Gasgeschwindigkeit	Porosität	Flächengewicht
	mm	K	m/s	%	$\times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$
HA7	80	9400	2440	$10,9 \pm 1,4$	1,63
HA8	120	9400	2440	$8,3 \pm 1,3$	2,58
HA9	160	9400	2440	$7,9 \pm 0,8$	4,52

Mit den Ergebnissen der Porosität und des Flächengewichts aus dieser DOE-Reihe ist eine lineare Regression durchgeführt worden, um eine möglichst optimale Kombination von Spritzabstand und Gasdurchfluss für den HVAPS-Prozess zu evaluieren. Die Ergebnisse dieser linearen Regression sind in Abbildung 54 als 3D-Darstellung aufgetragen. So ist zu erkennen, dass die niedrigste Porosität und das höchste Flächengewicht mit den geringsten Abständen und Gasflüssen erzeugt werden können. In diesen Schichten sind die Partikel fast vollständig aufgeschmolzen und konnten so eine sehr dichte Schicht bilden.

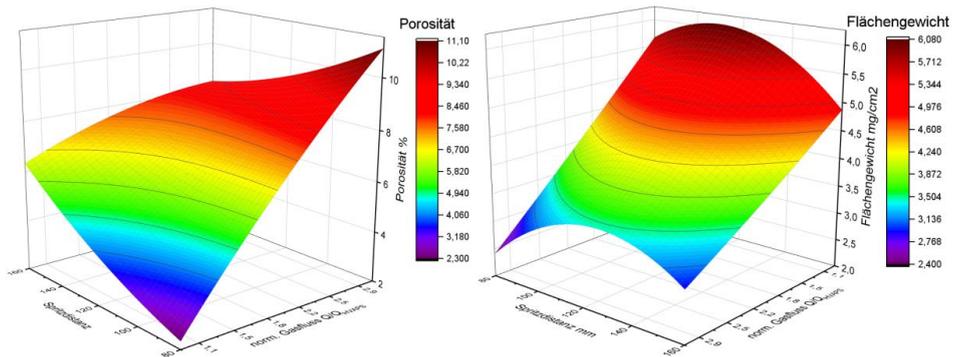


Abbildung 54: 3D-Darstellung der linearen Regression der Porosität (links) und des Flächengewichts (rechts) des HVAPS-DOE.

Problematisch dabei ist jedoch, dass das Optimierungsziel nicht nur die geringe Porosität war, sondern auch eine möglichst hohe Kristallinität. Die Schichten mit der niedrigsten Porosität und dem größten Flächengewicht sind jedoch fast vollständig amorph und erfüllen damit das zweite Kriterium nicht. Aus diesem Grund können sie für die weiteren Teile dieser Arbeit nicht verwendet werden. Die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe, im Besonderen der Versuch bei 80 mm, scheinen vielversprechender. Die Porosität liegt zwar mit 6,1-8,1 % über den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe, die Schichten sind dafür aber fast vollständig kristallin. Da die in der letzten Versuchsreihe erstellten Strukturen eine sehr poröse und auch von Rissen durchzogene Mikrostruktur aufwiesen, sind sie ebenfalls weniger geeignet als die Schichten der zweiten Versuchsreihe. Aus diesem Grund ist die Parameterkombination mit 80 mm und einem Gasdurchfluss von $2 \cdot Q_{HVAPS}$ für weitere Optimierungen ausgewählt worden.

7.3 Optimierung der Schichtqualität durch Erhöhung der Nettoleistung

In einer weiteren Versuchsreihe ist untersucht worden, ob die Erhöhung der Nettoleistung zu einer geringeren Porosität führt, ohne den kristallinen Charakter der in 7.2 ausgewählten Schicht (HA4) zu verlieren. Durch die höhere Nettoleistung sollte mehr Energie auf den Partikel übertragen werden, was einen höheren Aufschmelzgrad zur Folge hätte. Die weiter aufgeschmolzenen Partikel könnten dann beim Auftreffen auf dem Substrat ein dichteres Gefüge bilden. Hierzu ist in einem ersten Schritt die Stromstärke von 450A auf 480A erhöht worden. Die Mikrostruktur dieser Schicht ist in Abbildung 55a dargestellt und ist vergleichbar mit der Struktur von HA4. Die Porositätsbestimmung und XRD-Analyse ergab eine Porosität von ca. 7,9 % und eine Kristallinität von 92 %. Es scheint also, dass eine Erhöhung der Stromstärke von 30 A nicht ausreicht, um eine dichtere Struktur zu erzeugen, da der Aufschmelzgrad der Partikel vergleichbar scheint mit dem in HA4.

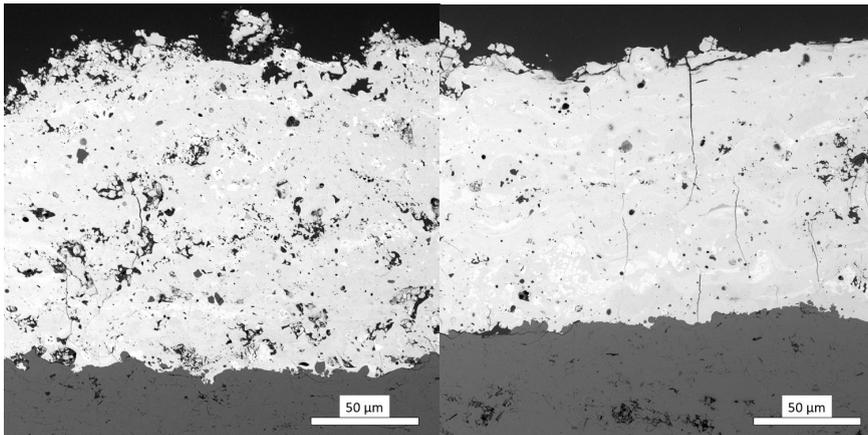


Abbildung 55: Mikrostrukturbilder der HVAPS-Versuche mit erhöhter Nettoleistung: durch Erhöhung des Arbeitsstroms auf 480 A (a) und Erhöhung des Heliumanteil von 0 auf 20% (b).

In einem weiteren Schritt ist die Prozessgaszusammensetzung von einem reinem Argongas zu einem Argon:Helium-Gemisch mit einem Verhältnis von 80:20 verändert worden. Einer der Gründe für diese Änderung bestand darin, dass Helium im Vergleich zu Argon eine höhere Wärmeleitfähigkeit aufweist. Diese hat zur Folge, dass dem zur Ionisierung genutzte Lichtbogen mehr Energie entzogen wird als in einem reinen Argon-Prozessgas. Hierdurch wird der Lichtbogen eingeschnürt, was eine Erhöhung des Widerstands hervorruft. Einhergehend mit diesem Widerstand muss demnach eine höhere Spannung angelegt werden, um den Lichtbogen aufrecht zu erhalten. Hierdurch wird dem Prozess mehr Energie zugeführt als bei einem vergleichbaren Prozess mit Argon als Prozessgas [153, 154].

Das Ergebnis des Versuches mit Argon:Helium-Gemisch ist in Abbildung 55b dargestellt. Es ist mit einer Porosität von 2,3 % deutlich dichter als die HA4-Schicht. Jedoch sank die gemessene Kristallinität auf 85 % ab. Mit der Veränderung des Prozessgases scheint die auf die Partikel übertragene Energie angestiegen zu sein, sodass ein größeres Partikelvolumen aufgeschmolzen werden konnte. Auf diese Weise kann die niedrigere Porosität und gleichzeitig gesunkene Kristallinität erklärt werden. Mit diesem Ergebnis konnte das Ziel erreicht werden, eine dichte Schicht mit niedriger Porosität und hohen kristallinen Anteilen zu kreieren. Jedoch zeigte sich, dass die verwendete Düse mit einem geringeren Durchmesser ($0,66 \cdot \epsilon_0$) den höheren Temperaturen nicht lange standhalten kann und bereits nach diesen beiden Versuchen soweit verschlissen war, dass sie ausgetauscht werden musste. Aus diesem Grund musste ein anderer Weg gefunden werden, die Porosität weiter herabzusenken.

7.4 Optimierung der Schichtqualität durch Verringerung der Partikelgröße

Da eine Erhöhung der Nettoleistung nicht ohne Schädigung der Düse umsetzbar war, ist in einer letzten Versuchsreihe untersucht worden, inwiefern durch die Verwendung kleinerer Pulverpartikel die Porosität abgesenkt werden könnte. Hierzu ist, wie zuvor bei den HVOF-Versuchen, die Primärpartikelgröße auf 25 μm herabgesenkt worden. Dabei ist man, wie bei den HVOF-Versuchen, den Kompromiss eingegangen, die Porosität auf Kosten der Kristallinität zu senken. Die dabei entstandene Mikrostruktur ist in Abbildung 56 dargestellt. Die Porosität dieser Schicht liegt mit $3,34\% \pm 0,85\%$ im Zielbereich ($<5\%$). Wie in der HVOF-Versuchsreihe mit kleinen Partikeln konnte ein Abfall der Kristallinität festgestellt werden. Jedoch ist der Abfall nicht so gravierend, da die Kristallinität bei ca. 86 % lag. Es scheint also, dass die kleinen Partikel weiter aufschmelzen und der verbleibende kristalline Anteil geringer ist. Der im Vergleich zu HA4 größere geschmolzene Anteil führt zu der geringeren Porosität, da sich die eintreffenden Partikel besser verbinden können. Neben diesen Schichteigenschaften können auch senkrechte Risse in der Mikrostruktur beobachtet werden, die an die amorphen Schichten im HVAPS-DOE (HA1-HA3) erinnern.

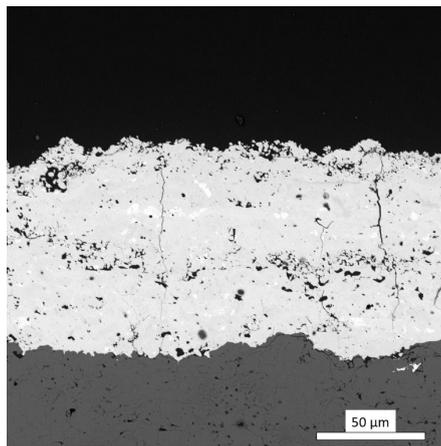


Abbildung 56: Mikrostruktur des HVAPS-Versuches mit verringerter Partikelgröße.

Die Ergebnisse dieser letzten Optimierung haben gezeigt, dass der gewünschte Grenzfall annähernd bestimmt werden konnte, bei dem die Partikel weit genug aufschmelzen, um eine dichte Schicht zu bilden, ohne die Kristallinität zu weit herabzusenken. Für die weiteren Teile dieser Arbeit sind daher Schichten verwendet worden, die mit einer Primärpartikelgröße von 25 μm bei einem Spritzabstand von 80 mm und einem Argondurchfluss von $2 \cdot Q_{\text{HVAPS}}$ aufgetragen wurden.

8 Entwicklung und Optimierung von VLPPS gespritzten Deckschichten

8.1 Ziel der Entwicklung von VLPPS-Schichten

Neben der Möglichkeit, die Kristallinität einer Schicht durch nicht vollkommen aufgeschmolzene Partikel zu erhalten, gibt es auch weitere Wege, dies für unbehandelte (engl. „as-sprayed“) Schichten zu gewährleisten. So ist es möglich, mit dem Niederdruckplasmaspritzen (engl. Very Low Pressure Plasmaspraying, VLPPS) fast vollständig kristalline Schichten zu erzeugen, indem die Substrattemperatur längere Zeit im Bereich der Rekristallisationstemperatur gehalten wird. Die anschließende Abkühlung auf Raumtemperatur kann in diesem Prozess so eingestellt werden, dass die Schichten Zeit haben, Spannungen abzubauen [68]. In atmosphärischen Verfahren, wie APS und HVOF, können diese hohen Substrattemperaturen nur bedingt angewandt werden, da das verwendete SiC des Substrats oder das Silizium der Haftvermittlerschicht stark oxidieren würden. Diese Oxidation wird beim VLPPS durch das herrschende Vakuum verhindert. Ausgehend von den Spritzparametern von Bakan et al. [68] ist in einer Vorversuchsreihe untersucht worden, ob die Risshäufigkeit durch eine Variation der Stromstärke zwischen 1800 A und 2400 A, ausgehend von 2100 A, gesenkt werden kann. Dieser Parameter wurde dabei als erstes untersucht, da die Stromstärke einen direkten Einfluss sowohl auf die Partikel- als auch auf die Substrattemperatur und damit auf das Abkühlverhalten der Schicht ausübt. Da keine Veränderung der Risshäufigkeit festgestellt werden konnte, sind in einem anschließenden DOE die Integration einer Haltezeit bei ca. 1000°C sowie die Abkühlrate variiert worden. Auf diese Weise sollte es der Schicht ermöglicht werden, Spannungen durch Relaxation (5 min. Haltezeit) abzubauen oder die durch die Abkühlung eingebrachten Spannungen mit angepassten Kühlkurven geringer zu gestalten. Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchsreihen musste die Porosität (ca. 2 %) und die Kristallinität (ca. 97 %) nicht weiter optimiert werden. In dem gesamten DOE sind anders als zuvor bei den HVAPS und HVOF-Versuchsreihen SiC/SiC-CMCs als Substrate verwendet worden.

8.2 Statistische Versuchsplanung VLPPS

Die 2x2 Versuchsmatrix ist in Tabelle 22 dargestellt. So werden in diesem DOE das Zusammenspiel einer bzw. keiner Haltezeit bei ca. 1050 °C und zwei unterschiedlichen Abkühlraten untersucht. Die unterschiedlichen Abkühlraten werden durch die stufenweise Herabsetzung des Brennerstroms eingestellt. Für eine Abkühlrate von ca. 30 K/min wurde die Stromstärke um 100 A/min reduziert, während sie für eine Abkühlrate von ca. 60 K/min um 200 A/min reduziert wurde. Die Werte der Abkühlraten sind in vorangegangenen Vorversuchen bestimmt worden, indem Pyrometerkurven mit unterschiedlichen Stromänderungen abgeglichen wurden. Die Schichten sind auf mit einer Si-Haftvermittlerschicht versehenen 25x25x3 mm CMC-Substraten aufgetragen worden.

Tabelle 22: Variierte Prozessparameter im VLPPS-DOE

Haltezeit \ Abkühlrate	60 K/min	30 K/min
	5 min. Haltezeit	V1
Keine Haltezeit	V3	V4

Die Querschliffbilder der einzelnen DOE-Versuche sind in Abbildung 57 dargestellt. Alle vier Schichten weisen nach der Porositätsmessung und der Rietveldanalyse eine ähnliche Morphologie auf. So liegt die Porosität zwischen $1,8 \% \pm 0,6 \%$ und $2,3 \% \pm 0,8 \%$ und die Kristallinität bei 95-97 %. Da eine lineare Regression und die Auswertung dieser Ergebnisse zu keinen neuen Erkenntnissen geführt hätte, ist für dieses DOE darauf verzichtet worden. Die Rissdichte ist bei V1, V3 und V4 vergleichbar niedrig. Auf der gesamten untersuchten Fläche des Querschliffes konnte lediglich ein einzelner vertikaler Riss festgestellt werden. Lediglich V2 fällt aus diesem Raster, da bei der Untersuchung dieser Schicht wesentlich mehr vertikale Risse beobachtet werden konnten.

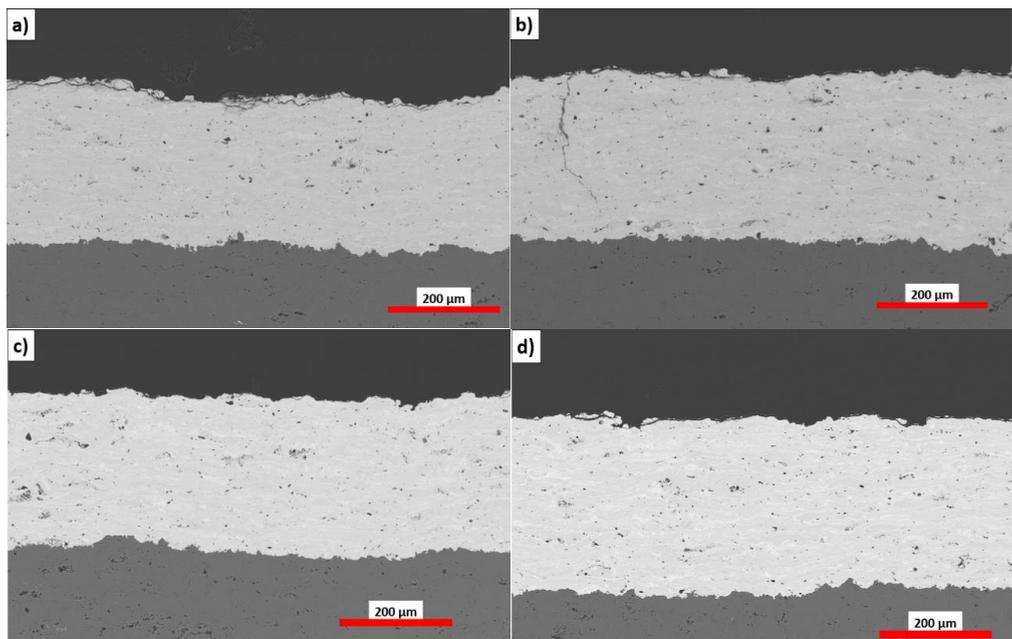


Abbildung 57: Mikrostrukturbilder der DOE-Versuche mit dem VLPPS-Verfahren mit variiertes Haltezeit und Abkühlkurve: V1(a), V2 (b), V3 (c), V4 (d).

Bei der Betrachtung der Temperaturgegebenheiten fällt auf, dass genau dieser Versuch mit einer 5-minütigen Haltezeit und der langsameren Abkühlrate den hohen Temperaturen am längsten ausgesetzt war. Es scheint, dass in diesem Fall, entgegen der eingangs aufgestellten Hypothese, nicht das geringste Spannungsniveau sondern das höchste in den Schichten vorliegt. Es wird vermutet,

dass dieses hohe Spannungsniveau durch die sich stärker ausdehnenden metallenen Halter in die Schicht induziert wird und so die höhere Risshäufigkeit hervorruft. Da in V2 der metallene Halter den hohen Temperaturen von mehr als 1000°C am längsten ausgesetzt ist, wird er in diesem Fall auch am weitesten aufgeheizt und dehnt sich am stärksten aus. Das Vorhandensein einer geringeren Anzahl von Rissen in den anderen Proben deutet darauf hin, dass die induzierten Spannungen hier niedriger sind, was auch mit der geringeren Verweilzeit bei hohen Temperaturen (>1000 °C) korreliert.

Der Einsatz der Parameterkonfiguration V2 wird nicht weiterverfolgt, da das Ziel, die Risshäufigkeit zu minimieren, nicht erreicht werden konnte. Eine weitere Selektion der verbleibenden Schichten V1, V3 und V4 ist aufgrund der geringen Unterschiede nicht möglich. Daher musste ein weiteres Kriterium angewandt werden, um die Prozessparameterkonfiguration für die weiteren Versuchsreihen auszuwählen. Da es so scheint, dass eine lange Verweilzeit bei Temperaturen von mehr als 1000°C zu einer erhöhten Risshäufigkeit führt, ist Parametersatz V3 ausgewählt worden, um in weiteren Verfahren erprobt zu werden. Dieser Parametersatz ist den hohen Temperaturen am kürzesten ausgesetzt.

Neben den aufgetragenen YbDS-Schichten konnte beobachtet werden, dass bei allen Schichten die Haftvermittlerschicht von dem CVD-behandelten Substrat teilweise delaminierte (Abbildung 58). Eine mögliche Erklärung für das Ablösen der Haftvermittlerschicht könnte die Beschaffenheit der Oberfläche des CMC nach der CVD-Versiegelung sein. So konnten auf diesen Oberflächen eine große Anzahl an Siliziumkristalliten beobachtet werden. Die Oberflächen der CMCs sind vor der Beschichtung mit der Siliziumhaftvermittlerschicht mit einem Schleifpapier bearbeitet worden, um diese Kristallite zu entfernen. Dies war jedoch nur im bedingten Umfang möglich, da eine gründliche Entfernung zur Beschädigung der Siliziumversiegelung und des darunter liegenden CMCs geführt hätte. Da die Kristallite jedoch nur einen geringen Widerstand gegen das Abschleifen erkennen ließen, wird angenommen, dass sie eine niedrige Anbindung aufweisen. Aus diesem Grund könnten die verbliebenden Siliziumkristalle eine Schwachstelle an der Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht darstellen. Dies hätte zur Folge, dass die Spannungen, induziert durch eine unterschiedliche thermische Ausdehnung von Substrat und Schichten während des Aufheizens, die Grenzflächenzähigkeit überstiegen und zu einem teilweisen Ablösen der Haftvermittlerschicht geführt haben. Aus diesem Grund wurden VLPPS-Schichten auf diesen CMC-Substraten in dieser Arbeit entsprechend des Projektplanes zwar thermozyklisch getestet. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Ergebnisse für optimierte Substrate nicht repräsentativ sind.

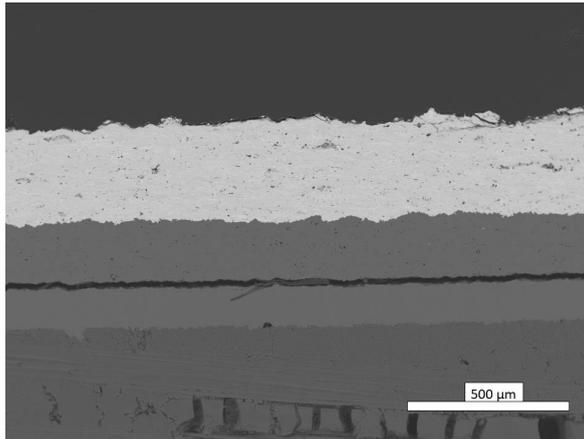


Abbildung 58: Beispiel einer VLPPS Probe mit durchgehendem Riss an der CVD/Haftvermittlerschicht-Grenzfläche.

9 Isotherme Zyklisierung der entwickelten Schutzschichten

Mit den drei optimierten Verfahren sind Schichten aus YbDS und YbMix2 (50 % MS, 50 % DS) auf ein mit einer Siliziumhaftvermittlerschicht versehenes CMC-Substrat aufgetragen worden. Diese Schichten sind entsprechend Kapitel 4.3.3.4 in einem Ofen isotherm bei 1200 °C über insgesamt 100 Stunden zyklisiert worden. Zum Abgleich sind zusätzlich Schichten dieser beiden Materialien mittels APS auf weitere Substrate aufgetragen und mit den anderen Schichten auf ihre thermische Wechselbeständigkeit erprobt worden. Im folgenden Kapitel sind lediglich die zyklisierten Proben dargestellt. Es wird jedoch Bezug genommen auf den Ausgangszustand der Schichten, der in den vorhergehenden Kapiteln dokumentiert und besprochen wurde.

Die zyklisierten APS-Schichten sind in Abbildung 59 dargestellt. Die Schichten weisen eine Porosität zwischen 1 % und 2 % auf, sind jedoch von langen vertikalen Segmentierungsrissen durchzogen, die die gesamte Deckschicht durchziehen. Da diese Segmentierungsrisse bereits in den hier nicht gezeigten unbehandelten Schichten zu beobachten waren, kann angenommen werden, dass die Zyklisierung nicht zur Entstehung beigetragen hat. Neben den Segmentierungsrissen konnten an der Grenzfläche ebenfalls Risse beobachtet werden, die teilweise mit den vertikalen Rissen verbunden sind. Diese Risse konnten vor der Zyklisierung nicht in den Schichten beobachtet werden. Die Entstehung dieser neueren Risse könnte zum Teil in eingebrachten Spannungen aufgrund einer Volumenänderung in der Schicht begründet liegen. Diese tritt auf, da die großenteils amorph gespritzten APS-Schichten während der Zyklisierung weiter rekristallisieren, was durch vergleichbare Ergebnisse von Weyant et al. [133] unterstützt wird.

Eine Rietveldanalyse der Deckschicht zeigte, dass die YbDS-Schicht ca. 25 % YbMS- und die YbMix2-Schicht ca. 67 % YbMS enthält. Dieser, im Vergleich zur Spritzpulverzusammensetzung, höhere YbMS-Anteil kann durch eine Siliziumverflüchtigung während des Auftragens mittels APS erklärt werden. In diesen erhöhten Monosilikatanteilen könnte ein weiterer Grund für die beobachteten Risse liegen. So liegt der thermische Ausdehnungskoeffizient von YbMS, wie in Kapitel 5.1 gezeigt, weit über dem des SiC. Während der Zyklisierung dehnen sich Schicht und Material beim Aufheizen unterschiedlich weit aus was zu Kompressionsspannungen im Schichtsystem führt. Beim Abkühlen ziehen sich beide wieder unterschiedlich schnell zusammen was Zugspannungen in das Schichtsystem induziert. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass zwischen Schicht und Substrat ein positives ΔCTE herrscht. Die beim Abkühlen, aufgrund der sich schneller zusammenziehenden Deckschicht, induzierten Zugspannungen können zur Rissentstehung beitragen.

Jedoch scheinen die eingebrachten Spannungen in diesem Fall nicht sehr groß zu sein, da trotz unterschiedlicher YbMS-Anteile und damit unterschiedlich hohen eingebrachten Spannungen, kein direkter Verhaltensunterschied zwischen den YbDS- und YbMix2-Schichten beobachtet werden kann. Eine Erklärung hierfür könnte darin liegen, dass sich Zugspannungen, die senkrecht zu den bereits von Rissen durchzogenen Schichten einwirken, nur begrenzt aufbauen können und somit größtenteils nicht die Rissbeständigkeit der Deckschicht überschreiten.

Trotz der niedrigen Porosität kann aufgrund des vorhandenen Rissnetzwerks angenommen werden, dass die Gasdichtigkeit nicht ausreichend ist, um das darunterliegende Substrat gegen Korrosion und Oxidation zu schützen. Dies wird durch die vom EDX festgestellte Bildung von SiO_2 an und um die Segmentierungs- bzw. Delaminationsrisse bestätigt. Die Risse an der Grenzfläche deuten auf eine lokale Ablösung der Schicht hin (Abbildung 57, rot markiert). Jedoch ist die Zeit bzw. die Art der Zyklierung nicht ausreichend, um die Schicht vollständig zu delaminieren.

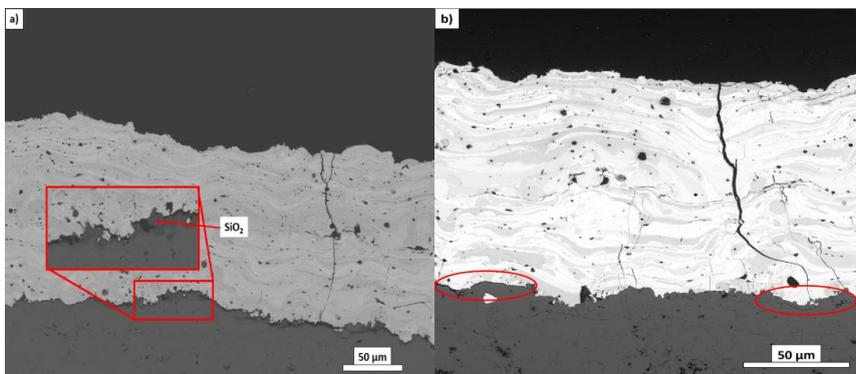


Abbildung 59: Mikrostrukturaufnahmen der isothermisch zyklerten YbDS- (a) und YbMix2- (b) APS-Schichten mit Delaminationsrisse und festgestelltem SiO_2 (rot markierte Bereiche).

Die mit HVAPS aufgetragenen Schichten zeigen eine im Vergleich zu den APS-Schichten abweichende Morphologie (Abbildung 60). Beide Schichten sind mit 5,04 %-8,16 % Porosität weniger dicht als die APS-Schichten. Jedoch sind die HVAPS-Schichten vor dem Zyklieren nur noch vereinzelt von kurzen vertikalen Rissen durchzogen. Des Weiteren zeigt nur die YbMix2-Schicht nach der Zyklierung mehrere kurze Risse an der Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht (Abbildung 60b, rot markiert), was durch den größeren Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen YbMix2 und Silizium bzw. SiC erklärt werden kann. Da im Vergleich zu den APS-Schichten eine geringere Risshäufigkeit in den HVAPS-gespritzten YbMix2-Schichten festgestellt und mit dem EDX nur noch vereinzelt SiO_2 an der Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht detektiert werden konnte, wird daraus gefolgert, dass die Gasdichtigkeit der mit HVAPS-gespritzten YbMix2-Schichten höher zu liegen scheint, als bei den beiden APS-Schichten. Da im gesamten

untersuchten Querschliff der YbDS-Probe kein Riss die Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht erreichte und dementsprechend auch kein SiO_2 an der Grenzfläche festgestellt werden konnte, kann demnach angenommen werden, dass die YbDS-Schicht ausreichend gasdicht ist, um das Substrat bzw. die Haftvermittlerschicht unter den Testbedingungen vor Oxidation und Korrosion zu schützen. Auch fällt auf, dass der Anteil an Monosilikat in den HVAPS-Schichten deutlich unter dem Niveau der APS-Schichten liegt. Eine Analyse der Phasenanteile zeigte, dass es beim HVAPS lediglich 5 % Monosilikat in der YbDS-Schicht und 42 % Monosilikat in der YbMix2-Schicht vorlagen, was der Zusammensetzung der Spritzpulver entspricht. Daher kann angenommen werden, dass es zu keiner starken Siliziumverflüchtigung während des Spritzvorganges kam. Jedoch könnte der vergleichsweise hohe Anteil an YbMS in den YbMix2-Schichten, wie bei den APS-Schichten, aufgrund der höheren Fehlanpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu der Schädigung an der Grenzfläche beigetragen haben.

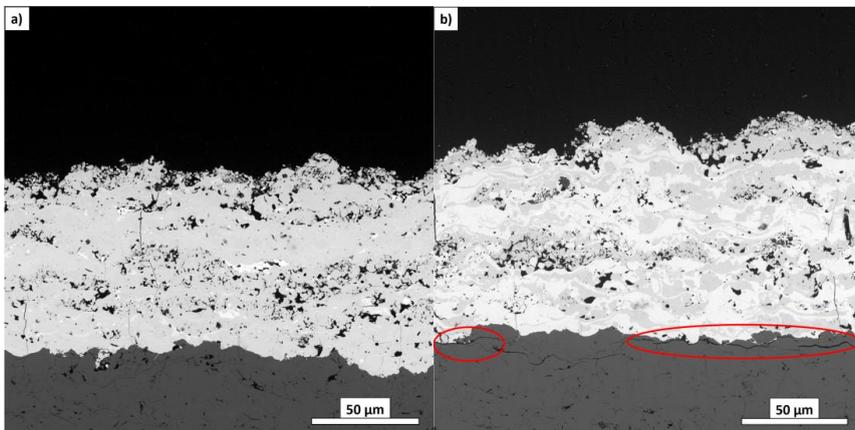


Abbildung 60: Mikrostrukturaufnahmen der isothermisch zyklerten YbDS- (a) und Ybmix2- (b) HVAPS-Schichten mit Delaminationsrissen und festgestelltem SiO_2 (rot markierte Bereiche).

Die zyklerten HVOF-Schichten sind in Abbildung 61 dargestellt. Sie sind mit 5,3 % -6,4 % Porosität etwas dichter als die HVAPS-Schichten. Im Vergleich zu den HVAPS-Schichten weisen die HVOF-Schichten noch weniger Segmentierungsrisse auf. Stattdessen konnten mehrere kurze vertikale Risse in unzyklerten Schichten beobachtet werden und nur die YbMix2-Schicht zeigte nach der Zyklierung zusätzliche Risse an der Grenzfläche. Trotz einer niedrigen Kristallinität von 15 % (YbDS) bzw. 22 % (YbMix2) vor der Zyklierung konnten keine längeren Risse in den zyklerten Proben wahrgenommen werden. Nach der Zyklierung betrug die Kristallinität beider Schichten 99 %. Dies deutet darauf hin, dass dieser kristalline Anteil ausreichte, um eine zusätzliche Rissentstehung während der Rekristallisation zu behindern. Ebenfalls könnten die höhere Dehnungstoleranz der poröseren HVOF-Schichten und die beobachteten kurzen Risse dazu beitragen,

dass die Schichten eine höhere Dehnung ertragen können, bevor es zu einer Überschreitung der Risszähigkeit kommt.

In der YbMix2-Schicht konnte, aufgrund des vorhandenen Rissnetzwerks, vereinzelt SiO_2 an der Grenzfläche festgestellt werden, während dies bei der YbDS-Schicht nicht der Fall war. Auf Basis dieser Beobachtungen kann festgestellt werden, dass die YbDS-Schicht ausreichend gasdicht ist, um das Substrat und die Haftvermittlerschicht vor Oxidation und Korrosion zu schützen. Wie bei den HVAPS-Schichten konnte kein mit einer Siliziumverflüchtigung einhergehender Anstieg des Monosilikanteils festgestellt werden. Er betrug für die YbDS-Schicht 5 % und für die YbMix2-Schicht 4 %, was den Monosilikanteilen in den Spritzpulvern entspricht. Somit erfüllt die mit HVOF aufgetragene YbDS-Schicht die Anforderungen an eine EBC am besten, da sie sehr dicht, gasdicht und von wenigen Rissen durchzogen ist. Es ist jedoch unter ökonomischen Gesichtspunkten darauf zu achten, dass 20 Übergänge und sehr feine Primärpartikel nötig waren, um die vorliegende Schicht zu erzeugen. Für eine vergleichbar dicke Schicht sind beim APS- bzw. HAVPS-Verfahren lediglich 2-3 Übergänge nötig gewesen.

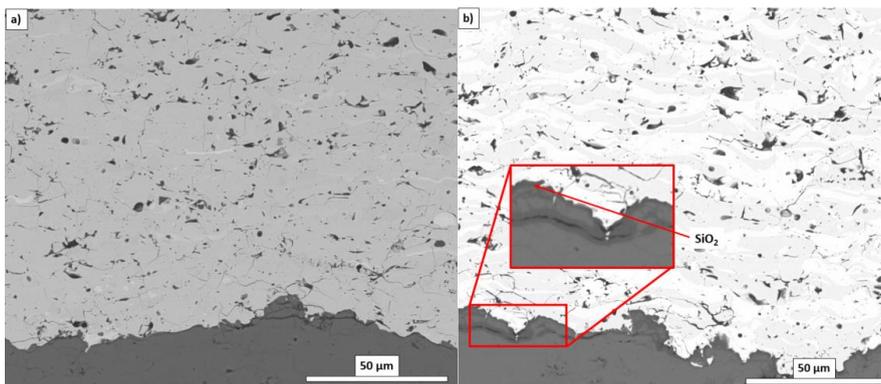


Abbildung 61: Mikrostrukturaufnahmen der isothermisch zyklisierten YbDS- (a) und YbMix2- (b) HVOF-Schichten mit Delaminationsrissen und festgestelltem SiO_2 (rot markierte Bereiche).

Die Mikrostrukturen der zyklisierten VLPPS-Schichten sind in Abbildung 62 dargestellt. Wie bereits in Kapitel 8 beobachtet, sind die VLPPS-Schichten vor der Zyklisierung sehr dicht (97 % - 98 %), fast vollständig kristallin (97 %) und nur von einzelnen vertikalen Rissen durchzogen. In der YbMix2-Schicht konnten dabei, aufgrund eines weniger mit dem CMC-Substrat übereinstimmenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten, mehr vertikale Risse festgestellt werden als in der YbDS-Schicht. Nach der Zyklisierung konnten in beiden Schichten keine Risse an der Grenzfläche beobachtet werden. Da kaum Spannungen durch die Rekristallisation eingebracht werden, kann ebenfalls daraus geschlossen werden, dass die VLPPS-Schichten, die durch die thermische Wechselbelastung eingebrachten Spannungen sehr gut tolerieren können, ohne dass es zu

Delaminationsrissen kommt. Wobei neben der homogenen Mikrostruktur auch die vorhandenen Risse dazu beitragen, dass die eingebrachten Spannungen relaxieren können.

Da nur in der YbMix2-Schicht einige der vertikalen Risse bis zur Haftvermittlerschicht reichten, ist auch nur in dieser Schicht vereinzelt eine SiO_2 -Bildung an der Grenzfläche beobachtet worden. Die Risse in der YbDS-Schicht reichten nicht bis zur Grenzfläche der Haftvermittlerschicht, was auch durch die nicht beobachtbare SiO_2 -Bildung gestützt wird. Die YbDS-Schicht ist damit die Schicht in der gesamten Versuchsreihe mit dem größten Schutzpotenzial gegen Oxidation und Korrosion.

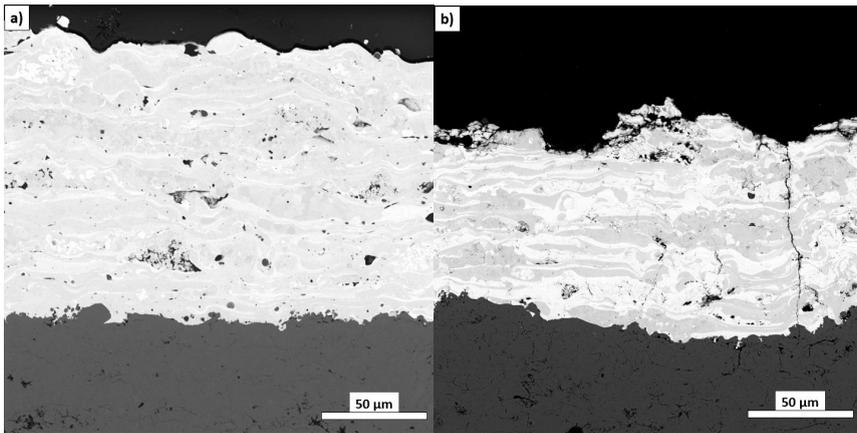


Abbildung 62: Mikrostrukturaufnahmen der isothermisch zyklerten YbDS- (a) und YbMix2- (b) VLPPS-Schichten.

Zusammenfassend zeigte diese Versuchsreihe, dass die drei optimierten Schichten, die mit den HVAPS-, HVOF- und VLPPS-Verfahren hergestellt wurden, den herkömmlichen APS-Schichten in den Punkten Anhaftung, Gasdurchlässigkeit und Zyklrierbeständigkeit ebenbürtig waren oder sogar verbesserte Eigenschaften aufwiesen. Im Besonderen die mit HVOF- und VLLPS-Verfahren hergestellten YbDS-Schichten zeigten eine verbesserte Anhaftung und eine deutlich geringere Anzahl von Segmentierungs- und Delaminationsrissen nach der Zyklrierung. Beim Vergleich der Materialien konnte festgestellt werden, dass die YbMix2-Schichten mehr Risse an der Grenzfläche aufwiesen als die YbDS-Schichten. Dies konnte durch einen größeren Unterschied des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht- und Substratmaterial und den damit einhergehenden größeren induzierten Spannungen während der Zyklrierung erklärt werden.

10 Verstärkung des Haftvermittler-Deckschicht-Grenzfläche durch Laserstrukturierung

10.1 Verwendete Laserstrukturen

Neben der Materialstudie und der Entwicklung bzw. Optimierung von thermisch gespritzten Schichten wurde versucht, die Anhaftung des Schichtverbunds untereinander durch die Laserstrukturierung der Haftvermittlerschicht zu verbessern. Abbildung 63 zeigt die Ergebnisse von Haftzugversuchen an unstrukturierten Siliziumhaftvermittlerschichten, die bei MTU Aero Engines in München durchgeführt wurden. Neben unbehandelten Proben (engl. „assprayed“) sind auch Proben im anbindungsgeglühten Zustand (3h, 1200 °C) getestet worden. Die Ergebnisse zeigten, dass die Haftvermittlerschichten mit mehr als 50 MPa bzw. knapp 80 MPa bereits eine sehr hohe Haftfestigkeit aufweisen und nicht weiter optimiert werden müssen. Daher ist statt der Substrat-Haftvermittlerschicht-Grenzfläche die Grenzfläche zwischen Deckschicht und Haftvermittlerschicht ausgewählt worden, um diese mittels gelaserten Strukturen zu verstärken.

Zur Steigerung der Adhäsion der Haftvermittlerschicht-Deckschicht-Grenzfläche (H/D) sind zwei verschiedene Strukturen (Gitter- und Punktstruktur) entwickelt und ablativ in eine Siliziumhaftvermittlerschicht eingebracht worden. Nach dem Strukturieren wurden die Oberflächen auf ihre Rauigkeit hin untersucht und mit unstrukturierten Probenkörpern verglichen. Auf die strukturieren und unstrukturierten Siliziumschichten ist anschließend eine YbDS-Deckschicht mit dem VLPPS-Verfahren aufgetragen worden, um im Anschluss die Auswirkung der jeweiligen Struktur auf die H/D-Grenzfläche zu erproben. Hierzu sind diese Schichtsysteme mit einem modifizierten Kakisawa-Test und einem Pull-off-Adhäsionstest untersucht worden.

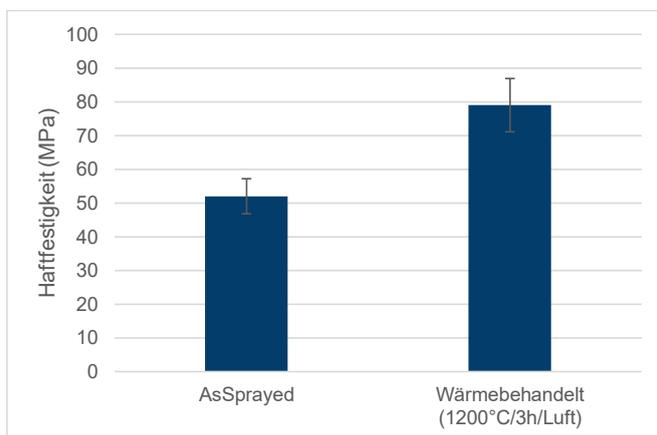


Abbildung 63: Ergebnisse der Haftfestigkeit von HVAPS-gespritzten Siliziumhaftvermittlerschichten mit (rechts) und ohne (links) Wärmebehandlung, ermittelt mittels eines Haftzugversuchs bei MTU Aero Engines.

10.2 Prozessparameterbestimmung

10.2.1 Punktstrukturen

Um die Morphologie von Punktstrukturen in der Siliziumhaftvermittlerschicht auf ihre Tiefe und Morphologie zu optimieren, fand eine Variation der Prozessparameter Laserleistung, Pulszahl, Schraffur-Wiederholung und Pulslänge statt. Ziel war es, einen Parametersatz zu finden, der zu einer starken Aufräumung der Oberfläche führt (erhöhter R_a Wert), gleichzeitig, aber nicht zu tiefe Strukturen in das Material einbringt, da Haftvermittlerschichten meist nicht dicker als 100-130 μm gestaltet werden. Eine Übersicht über den durchgeführten Versuchsplan ist in Tabelle 23 ersichtlich. So sind Leistung, Pulszahl und Schraffur-Wiederholung bei Pulslängen von 200 und 50 ns in je vier Variationen untersucht worden. Die in diesem Kapitel vorgestellten Versuche sind alle auf einem polierten Siliziumwafer mit einem Strukturabstand von 90 μm und einer Frequenz von 25 kHz durchgeführt worden

Tabelle 23: Versuchsplan zur Optimierung der Punktstrukturierung

Pulslänge	Leistung	Pulszahl	Pulswiederholung
ns	%		
200	1) 100 2) 75	1) 10 2) 20	1) 10 2) 20
	3) 50 4) 25	3) 30 4) 40	3) 30 4) 40
50	1) 100 2) 75	1) 10 2) 20	1) 10 2) 20
	3) 50 4) 25	3) 30 4) 40	3) 30 4) 40

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist zunächst in vier Schritten untersucht worden, inwieweit die Laserleistung in Kombination mit Pulslängen von 50 ns bzw. 200 ns die Tiefe und Morphologie einer Struktur beeinflusst. Dabei ist immer nur ein Puls auf die jeweilige Punktposition abgegeben worden. Hierbei entspricht 100 % einer Pulspeakleistung von 15 kW. Beispiele der mit einer Pulslänge von 200 ns erzeugten Strukturen sind in Abbildung 64a und b dargestellt, während die mittels Laserkonfokalmikroskopie ermittelten Rauigkeitswerte Tabelle 24 entnommen werden können. Durch den niedrigeren Energieeintrag zeigten die Ergebnisse, wie zu erwarten, dass die Tiefe der Struktur und daraus resultierend die Rauigkeit mit sinkender Leistung immer weiter abnimmt. Des Weiteren zeigte die Analyse der in Abbildung 64a und b gezeigten Strukturen, dass die Strukturen in der Mitte tiefer sind als am Rand. Diese Morphologie könnte durch die Energieverteilung im Puls selbst erklärt werden. Diese weist die Form einer Gausglocke mit einem Maximum in der Mitte auf. Auf diese Weise wird in der Mitte der beeinflussten Position mehr Material angeregt und aus dem Substrat entfernt. Auch kann in den Abbildungen der 200 ns Strukturen eine Ringstruktur um die tieferen Strukturmitten wahrgenommen werden. Dies deutet darauf hin, dass

die eingebrachte Energie in der Mitte nicht schnell genug abgeführt werden konnte und das Material durch eine Phasenexplosion an den Rand getragen wurde, wie sie auch von Rubhan et al. [155] beschrieben wird.

Beim Abgleich der Strukturen untereinander ist ein Unterschied zu den Ergebnissen der Versuche mit einer Pulslänge von 50 ns zu erkennen (Abbildung 64c und d). So kann beobachtet werden, dass die Rauigkeitswerte der 50 ns nur ca. 30% der Werte bei 200ns langen Pulsen entsprechen. Auch kann keine Vertiefung in der Mitte wahrgenommen werden. Eine mögliche Erklärung für diese Unterschiede im Ablationsverhalten könnte darin bestehen, dass die gemessene mittlere Leistung eines 50 ns Pulses mit 4,05 W nur 28 % der Leistung eines 200 ns Puls mit 14,09 W beträgt. Die unterschiedliche mittlere Leistung der Pulse kann durch die Pulsdauer erklärt werden. So kann sich der Laser bei einer Pulslänge von 200 ns länger, und damit höher, aufladen als bei einer Pulslänge von 50 ns. Diese Annahme wird durch die Arbeit von Gatzen et al. [102] unterstützt, in welcher sie ebenfalls eine größere Abrasion mit 200 ns Pulsen als mit 50 ns Pulsen nachwiesen. Generell zeigen die R_a -Werte in Tabelle 24, dass ein einzelner Puls pro Position nicht ausreicht, um eine Struktur zu erzeugen, die sich wesentlich von der Umgebung abhebt.

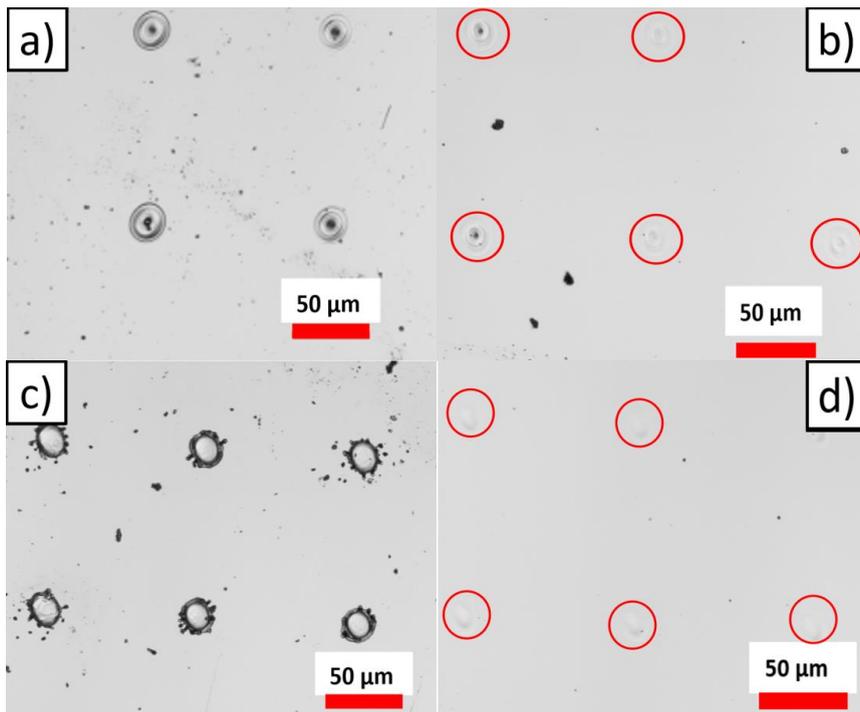


Abbildung 64: Aufsicht auf bearbeitete Bereiche eines polierten Si-Wafers. Sichtbar sind die Auswirkung der Laserleistung und Pulslänge auf die Morphologie von Punktstrukturen, die mit einer Pulslänge von 200 ns und (a) 100% bzw. 25% (b) der Spitzenleistung, sowie mit einer Pulslänge 50 ns und (c) 100% bzw. (d) 25% der Spitzenleistung erzeugt wurden. Aufgrund schlechter Wahrnehmbarkeit sind die Strukturen in b und d rot markiert.

Tabelle 24: Ergebnisse der Rauigkeitsmessung der Versuchsreihe Laserleistung

Pulslänge	Leistung			
	100	75	50	25
R_v (μm)				
ns	%	%	%	%
200	9	9	3	1
50	3	3	1	0
R_z (μm)				
200	11	10	5	2
50	6	6	2	1
R_a (μm)				
200	1	1	0	0
50	0,3	0	0	0

In einer zweiten Versuchsreihe ist die Auswirkung verschiedener Pulszahlen (10 bis 40) auf die Morphologie der erzeugten Strukturen und auf die Rauigkeit untersucht worden. In allen Versuchen sind die Strukturen mit 15 kW Peakleistung in den Siliziumwafer eingebracht worden. Beispiele für die Morphologie der Strukturen sind in Abbildung 65 dargestellt, während die ermittelten Rauigkeitswerte Tabelle 25 entnommen werden können. Wie zu erwarten steigt die Tiefe der Strukturen und die Rauigkeit mit einer höheren Pulszahl für beide Pulslängen an. Bei genauerer Betrachtung der Strukturen und deren Umgebung können zwei Dinge vermerkt werden. Zum einen können rund um die Strukturen spritzförmige Konturen beobachtet werden. Es ist anzunehmen, dass bei einer Strukturierung mit mehreren Pulsen pro Position am Boden der Struktur ein Schmelzbad entsteht. Wenn der Laser weiter auf diese Schmelze einwirkt, wird diese teilweise verdampft. Durch die schnelle Ausdehnung des Dampfes wird Schmelze aus der Struktur ausgeworfen, die sich spritzförmig um die Struktur legten und abkühlten. Diese Annahme wird durch die Arbeit von Gatzen et al. [102] unterstützt, die gezielt das Auswerfen von Material nutzen, um sehr raue „Blumenkohlstrukturen“ auf der Substratoberfläche zu erzeugen. Auffällig bei diesen Spritzern ist, dass sie vor allem auf der in den Abbildungen linken Seite der Strukturen auftreten. Die Erklärung für dieses Phänomen liegt darin, dass von der in den Bildern rechten Seite Argon eingeleitet wurde, um die Oxidation der Siliziumoberfläche zu verringern. Durch diese Strömung wird das herausgetragene Silizium auf die linke Seite der Strukturen gelenkt.

Eine weitere Beobachtung, die bei der Betrachtung von Abbildung 65 gemacht werden kann, ist, dass die Umgebung der mit einer Pulslänge von 200 ns eingebrachten Strukturen deutlich dunkler erscheint als die Umgebung der mit 50 ns Pulsen eingebrachten Strukturen. Des Weiteren erscheint die Umgebung um die Strukturen mit 10 Pulsen heller als die der Strukturen mit 40 Pulsen. Da alle Aufnahmen mit derselben Beleuchtung und demselben Kontrast aufgenommen wurden, kann von physikalischen Unterschieden der Oberflächenbeschaffenheit ausgegangen werden. Möglicherweise handelt es sich bei den dunkleren Bereichen um oxidiertes Substratmaterial. Dies liegt nahe, da mit 200 ns Pulsen im Vergleich zu 50 ns Pulsen mehr Material aufgeschmolzen und verdampft wird. Dieser Dampf reagiert mit dem verbleibenden Luftsauerstoff und setzt sich als Oxid um die Strukturen ab. Die Umgebung bei den Strukturen mit 40 Pulsen erscheint dabei dunkler als die Umgebung bei Strukturen mit 10 Pulsen, da hier im Vergleich mehr Material verdampft und wieder abgeschieden wird und sich so auch mehr SiO_2 bilden kann. In zukünftigen Versuchs- und Fertigungsaufbauten kann diese Oxidbildung durch Verbesserung der Schutzgasabschirmung weiter reduziert werden.

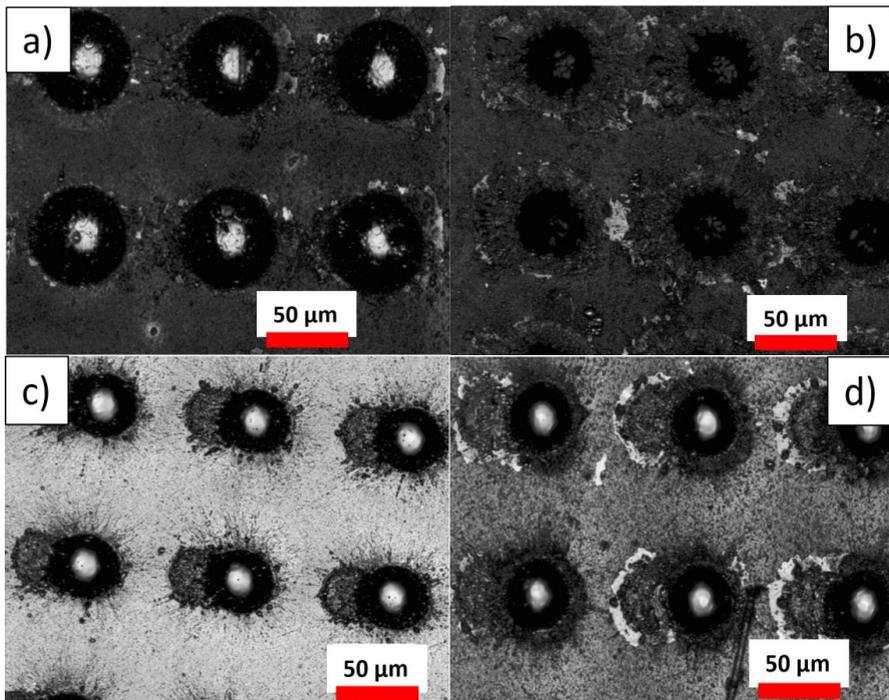


Abbildung 65: Auswirkung der Pulszahl auf die Morphologie einer Punktstruktur, die mit einer Pulslänge von 200 ns, 100% Peakleistung und 10 Pulsen (a) bzw. 40 Pulsen (b), sowie mit einer Pulslänge von 50 ns, 100% Peakleistung und 10 Pulsen (c) bzw. 40 Pulsen (d) erzeugt wurden.

Tabelle 25: Ergebnisse der Rauigkeitsmessung der Versuchsreihe Pulszahl

Pulslänge	Pulszahl			
	10	20	30	40
R_v (µm)				
ns				
200	57	95	155	200
50	10	43	57	61
R_z (µm)				
200	95	164	239	280
50	68	70	96	99
R_a (µm)				
200	22	51	65	79
50	7	13	19	31

In einer dritten Versuchsreihe ist untersucht worden, inwieweit sich die Struktur verändert, wenn man statt mit mehreren direkt aufeinander folgenden Einzelpulsen die Siliziumschicht mit dem Makiermodus der Schraffur-Wiederholungen strukturiert. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei dieser Art der Strukturierung eine längere Zeit zwischen dem Belichten derselben Position vergeht und daher die Pulsfrequenz keine Auswirkung auf die erstellte Struktur hat.

Bespiele der Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 66 und Tabelle 26 dargestellt. Optisch ähneln diese Versuche der ersten Versuchsreihe. So scheinen die Strukturen deutlich schwächer ausgeprägt zu sein, worauf auch die niedrigen R-Werte hindeuten. Des Weiteren kann keine Steigerung der Strukturtiefe und der Rauigkeit bei einer höheren Anzahl von Struktur-Wiederholungen festgestellt werden. Die niedrige Strukturtiefe sowie die nicht wahrnehmbare Steigerung dieser Tiefe könnten dadurch erklärt werden, dass das Material in der Struktur nicht so stark erhitzt wird, wie bei Strukturen mit mehreren Pulsen pro Punktposition. Da nur ein Puls auf die Position der Einzelstruktur abgegeben wird, hat das Material Zeit, um abzukühlen und zu erstarren. Auf diese Weise trifft der Laserstahl nach einem kompletten Programmdurchlauf nicht auf einen flüssigen Schmelzpool, sondern auf eine wieder erstarrte Schmelze in der Struktur. Dadurch wird bei jedem Durchgang immer nur ein im Vergleich zur vorherigen Versuchsreihe viel kleinerer Schmelzpool erzeugt, der auch die Umgebung im Vergleich zu der Mehrpulsreihe weniger stark aufheizt. Es wird nun angenommen, dass zwischen der ersten und der zehnten Strukturwiederholung die eingebrachte Struktur noch so flach ist, dass das Material aus dem kleineren Schmelzpool ausgetragen werden kann. Das Vorhandensein von Spritzern um die eigentliche Struktur bekräftigt

die Annahme, dass es zu einem Austrag von Material aus den Strukturen kam. Auch ist die Umgebung zu den Strukturen weniger stark verfärbt, was auf eine geringere Menge verdampftes Silizium und einhergehend damit auch einer geringeren Oxidbildung schließen lässt. Jedoch wird weiter angenommen, dass die die Struktur schließlich eine Tiefe erreicht, bei der das Material aus dem kleineren Schmelzpool nicht mehr aus der Struktur ausgetragen wurde, sondern sich wieder an den Wänden der Struktur anlagerte bzw. zurück in den Schmelzpool gelangte. Dies würde die unregelmäßige Form der mit 200 ns Pulsen eingebrachten Strukturen (Abbildung 66a und b) sowie die nicht weiter ansteigenden R-Werte erklären. Beim Vergleich der Strukturen untereinander scheint es, dass der Siliziumaustrag aus den mit 50 ns Pulsen erzeugten Strukturen noch geringer ist, da das Material gar nicht erst aus der Struktur geschleudert wird, sondern sich maximal ringartig an den Rändern der Struktur auftürmt (Abbildung 66c und d).

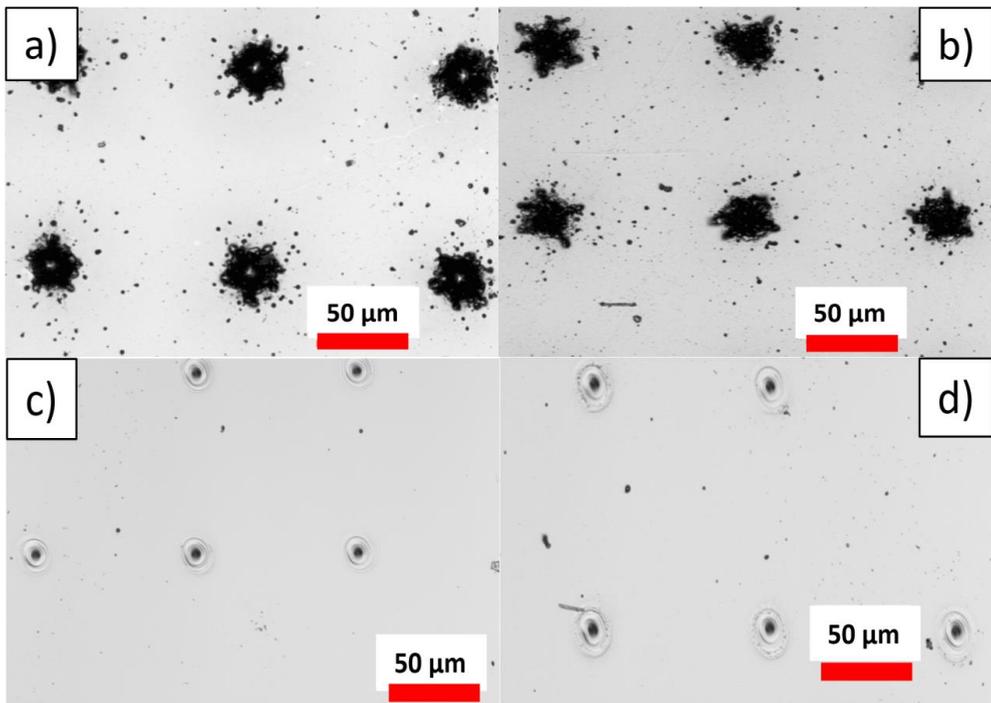


Abbildung 66: Auswirkung von Pulswiederholungen auf die Morphologie einer Punktstruktur, die mit einer Pulslänge von 200 ns, 100% Peakleistung und 10 Wiederholungen (a) bzw. 40 Wiederholungen (b), sowie mit einer Pulslänge von 50 ns, 100% Peakleistung und 10 Wiederholungen (c) bzw. 40 Wiederholungen (d) erzeugt wurden.

Tabelle 26: Ergebnisse der Rauigkeitsmessung der Versuchsreihe Schraffurwiederholungen

Schraffur- Wiederholungen	10	20	30	40
	R_v (µm)			
ns				
200	44	48	46	44
50	12	16	13	15
R_z (µm)				
200	84	71	70	97
50	16	19	15	18
R_a (µm)				
200	3	4	3	5
50	1	2	1	1

Nach der Analyse dieser drei Versuchsreihen sollte ein Parameterset ausgesucht werden, um es von den Siliziumwafern auf eine thermisch gespritzte Siliziumhaftvermittlerschicht zu übertragen. Mit Blick auf das Ziel, eine möglichst raue Oberfläche zu gestalten, ohne eine Strukturtiefe von 90 µm zu überschreiten, ist Parametersatz 1 der zweiten Versuchsreihe mit 200 ns Pulsdauer, 15 kW Peakleistung und 10 Pulsen pro Punktposition ausgewählt und übertragen worden.

Die auf eine Siliziumhaftvermittlerschicht übertragene Struktur ist beispielhaft in Abbildung 67 zusammen mit einer 3D-Abbildung dargestellt. Die strukturierte Oberfläche der Haftvermittlerschicht weist einen R_v Wert von 67µm, einen R_z Wert von 113 µm und einen R_a Wert von 25 µm auf. Durch den Vergleich dieser R-Werte mit denen einer unstrukturierten Haftvermittlerschicht (Tabelle 27) kann demnach gefolgert werden, dass die eingebrachte Struktur zu einer deutlichen Aufrauung der Haftvermittlerschicht geführt hat. Dabei überschreitet die Tiefe der Struktur nicht die Dicke einer herkömmlichen Haftvermittlerschicht von 100-130 µm. Um die Erhöhung der Haftfestigkeit zu überprüfen, sind mehrere strukturierte und unstrukturierte Substrate mit einer YbDS-APS-Schicht versehen und erprobt worden.

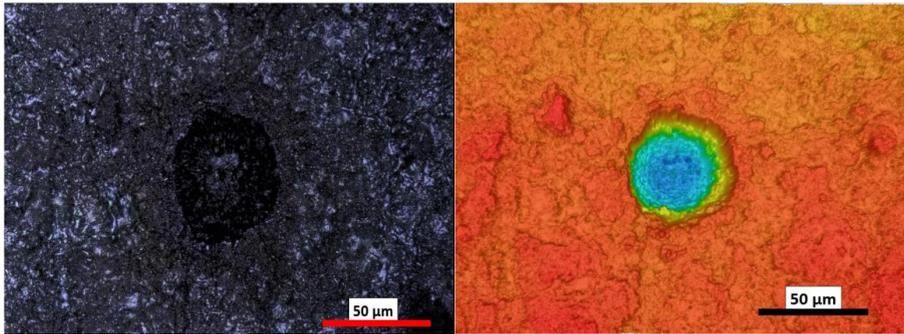


Abbildung 67: Mikroskopische Aufnahme (links) und 3D-Darstellung (rechts) der auf eine Siliziumhaftvermittlerschicht übertragene Punktstruktur.

10.2.2 Gitterstrukturen

Neben den Punktstrukturen sind auch Gitterstrukturen untersucht und entwickelt worden, um die Grenzflächenzähigkeit zwischen einer YbDS-Deckschicht und einer Siliziumhaftvermittlerschicht zu erhöhen. Bei diesen Strukturen werden bassinartige Strukturen aus dem Material herausgelasert, sodass vom Niveau der Haftvermittlerschicht ein gitterartiges Geflecht aus Stegen verbleibt (Abbildung 27). Die verwendeten Strukturierungsparameter können Tabelle 6 entnommen werden. Die beiden verwendeten Strukturen unterscheiden sich lediglich in der Breite der Stege. Diese betrug bei der Probe Strukturtest2 (ST2) 50 μm und bei der Probe Strukturtest3 (ST3) 200 μm . Diese beiden Strukturen sind mit einer unstrukturierten Probe (Strukturtest1, ST1) verglichen worden. Die Ergebnisse der R-Werte sowie 3D-Darstellungen dieser unstrukturierten bzw. mit Gitterstruktur versehenen Proben sind nachfolgend in Tabelle 27 bzw. in Abbildung 68 dargestellt. Wie zu erwarten ist die Rauigkeit aufgrund der modifizierten Oberfläche in ST2 und ST3 im Vergleich zur unstrukturierten Oberfläche angestiegen. So stieg R_a von 7 μm auf 11 μm . Ebenfalls ist eine Zunahme der maximalen Profilhöhe R_z und der Profiltiefe R_v zu beobachten.

Tabelle 27: Ergebnisse der Rauigkeitsmessung an den Strukturtests1 bis 3

Strukturtest	R_v	R_z	R_a
	μm	μm	μm
ST1 (unstrukturiert)	28	78	7
ST2 (50 μm Rand)	34	82	44
ST3 (200 μm Rand)	56	95	10

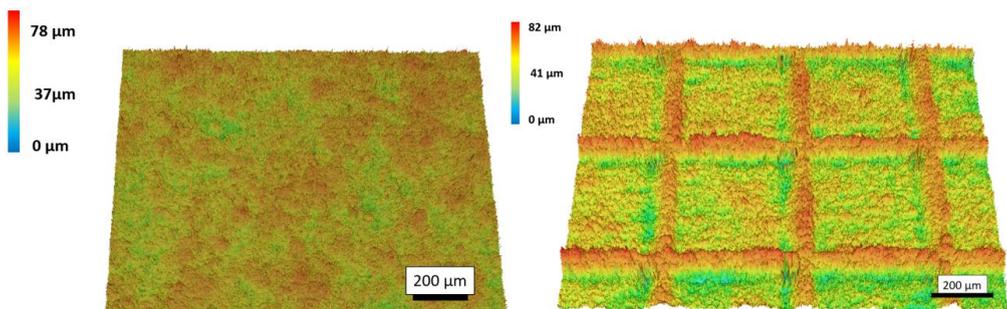


Abbildung 68: 3D-Darstellungen einer unstrukturierten (links) und einer mit einer Gitterstruktur (ST2) versehenen Siliziumhaftvermittlerschicht (rechts).

Bei der Betrachtung der R-Werte in Tabelle 27 fällt auf, dass eine Siliziumhaftvermittlerschicht bereits im Herstellungszustand vor der Texturierung eine recht hohe Rauigkeit aufweist und R_z

nur geringfügig durch die Strukturen zunimmt. Bei der Betrachtung der Linienprofile der unstrukturierten bzw. strukturierten Siliziumhaftvermittlerschicht in Abbildung 69 kann festgestellt werden, dass es bereits in der unstrukturierten Haftvermittlerschicht einige Peaks und Tiefen gibt, die diesen hohen R_z -Wert erklären. Im Vergleich mit der strukturierten Oberfläche (Abbildung 69b) treten diese Peaks jedoch nur einzeln auf, während die Strukturen regelmäßig eine Tiefe von ca. 100 μm erreichen. Somit kann angenommen werden, dass die R_z -Werte aufgrund dieser vereinzelten Peaks nicht repräsentativ für das Rauigkeitsprofil der überwiegenden Fläche der unstrukturierten Probenoberfläche sind und die eingebrachten Strukturen in den eine signifikante Erhöhung der Rauigkeit eine Vergrößerung der Oberfläche hervorrufen.

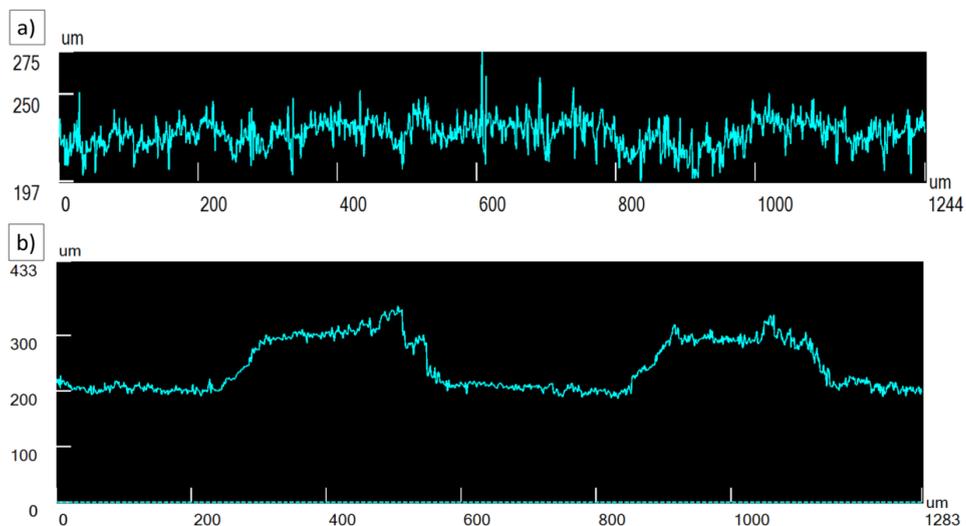


Abbildung 69: Mittels Konfokalmikroskopie aufgenommene Linienprofile einer unstrukturierten (ST1, a) und einer mit einer Gitterstruktur versehenen (ST3, b) Siliziumhaftvermittlerschicht.

10.3 Pull-off Adhäsionstest

Sowohl die Gitterstrukturen als auch die Punktstrukturen wurden mit einem Pull-off-Adhäsionstest auf ihre Fähigkeit erprobt werden, die Haftfestigkeit zu steigern. Jedoch stellte sich heraus, dass die Festigkeit der als Substrat verwendeten CMCs mit 1,5-2 MPa weit unterhalb der Haftfestigkeit der Schichten lag. Bei den durchgeführten Haftzugversuchen zeigte sich daher, dass alle Proben nicht an einer Schichtgrenzfläche, sondern im CMC-Substrat versagten (Abbildung 70). Aus diesem Grund kann mit den derzeit verwendeten Substraten keine Aussage über die Steigerung der Haftfestigkeit durch die eingebrachten Strukturen mittels Haftzugversuch getroffen werden.

In zukünftigen Versuchsreihen sollte daher entweder auf ein mechanisch stabileres Substratmaterial, wie z.B. monolithisches SiC, gewechselt werden oder die Festigkeit der CMCs grundlegend

verbessert werden. Im Zeitraum dieser Arbeit wurden letztlich andere Testverfahren und zu testende Eigenschaften genutzt, um eine Aussage über die Beeinflussung der Schichthaftung durch die eingebrachten Strukturen zu erhalten. Die Wahl fiel dabei auf den von Kakisawa et al. [81] entwickelten Grenzflächenzähigkeitstest, da dieser erlaubte, speziell die modifizierte Grenzfläche mit einer einfachen Probengeometrie zu erproben.



Abbildung 70: Pull-Off-Haftzugtest mit abgelöster CMC-Lage.

10.4 Grenzflächenzähigkeitstest nach Kakisawa

Die Grenzflächenzähigkeit, sowie die Änderung dieser Eigenschaft mittels in die Siliziumhaftvermittlerschicht eingebrachten Gitterstrukturen (Abbildung 27), ist mithilfe eines modifizierten Kakisawa-Tests untersucht worden. Die Berechnung der Grenzflächenzähigkeit Γ erfolgte über Formel 41 aus der zum Zeitpunkt des Rissfortschritts aufgebrachtene Last P , der Länge der Nut L , der Ersatzsteifigkeit $E'I$, der Breite b (3 mm) sowie dem Werkzeugwinkel θ ($8,8^\circ$). Die Messwerte sowie die Ergebnisse sind zusammen mit ihren Fehlerbreiten in Tabelle 28 zusammengefasst. Dabei kann festgestellt werden, dass die Grenzflächenzähigkeit durch die Strukturierungen von $8,62 \text{ J/m}^2$ auf $13,8 \text{ J/m}^2$ bzw. $14,7 \text{ J/m}^2$ um etwa 70 % angehoben wird. Die Grenzflächenzähigkeit der Probe mit unstrukturierter Grenzfläche ($8,6 \pm 4,7 \text{ J/m}^2$) liegt, wenn man die Standardabweichung aus der Mehrfachauswertung mit einbezieht, im Bereich anderer publizierter Arbeiten (4 J/m^2) [81]. Die Höhe dieser Fehlerbreite kann auf die größeren Messabweichungen der kritischen Lasten P und der Nutlängen L zurückgeführt werden. Daraus kann gefolgert werden, dass die unstrukturierten Proben eine weniger homogene Anhaftung aufweisen als die strukturierten Proben. Neben der erhöhten Grenzflächenzähigkeit spricht auch das homogene Versagen für eine Strukturierung der Oberfläche, da Bauteile und deren Beschichtungen mit einer höheren Genauigkeit ausgelegt werden können.

Tabelle 28: Experimentell bestimmte Aufbiegung, Last, Nutlänge, Ersatzsteifigkeit und Grenzflächenzähigkeit für ST1 bis ST3

Probe	h_A	h_B	η_0	E'I	Last (P)	Nutlänge (L)	Grenzflächenzähigkeit (Γ)
	μm	μm	μm	Nm^2	N	μm	J/m^2
ST1 (unstrukturiert)	287 ± 23	292 ± 21	367 ± 14	0,01	$3,59 \pm 1,37$	1900 ± 190	$8,62 \pm 4,7$
ST2 (50 Rand μm)	272 ± 21	270 ± 16	344 ± 18	0,01	$4,89 \pm 0,82$	1585 ± 88	$14,7 \pm 3,41$
ST3 (200 Rand μm)	271 ± 17	262 ± 16	337 ± 18	0,01	$4,55 \pm 1,09$	1669 ± 34	$13,8 \pm 5,38$

Die Mikrostrukturaufnahmen der Grenzflächen aller drei Proben (ST1 bis ST3) vor der Erprobung sind in Abbildung 71 dargestellt. Die Aufnahmen zeigen, dass alle drei Haftvermittleroberflächen ohne größere Poren und Risse mit dem Deckschichtmaterial YbDS bedeckt sind. Dies bedeutet, dass keine direkt ersichtliche Schwachstelle an der Grenzfläche nach der Beschichtung auszumachen ist. Beim Höhenvergleich der Strukturen mit dem Linienprofil (Abbildung 69b) kann festgestellt werden, dass das Beschichtungsverfahren zu einer Teilerosion der Strukturen geführt hat. Da die Höhe der Stege statt 100 μm nur ca. 30 μm beträgt, sollte diese starke Erosion bei weiteren Versuchen berücksichtigt werden. Des Weiteren kann in den bassinartigen Strukturen eine Mikrorauigkeit beobachtet werden, die im Vergleich zur Rauigkeit der unstrukturierten Grenzflächen größer ist. Daher kann angenommen werden, dass auch diese Mikrorauigkeit zusammen mit den Gitterstegen zu einer verbesserten Anhaftung der Schichten führt.

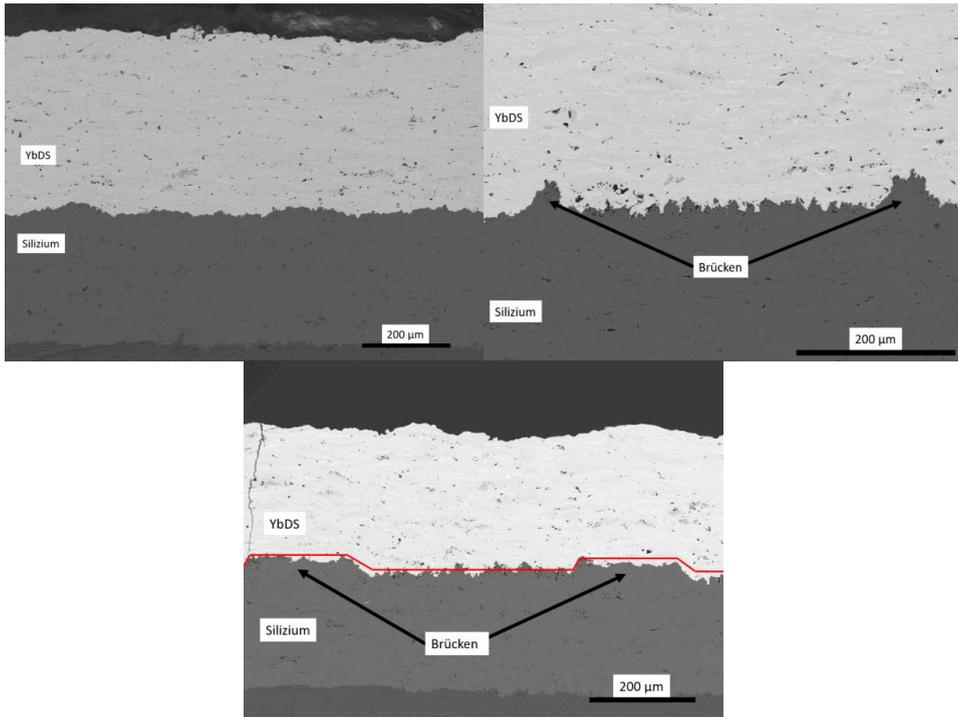


Abbildung 71: Mikrostrukturaufnahmen der H/D-Grenzfläche der Proben ST1 (links), ST2 (rechts) und ST3 (unten) vor dem Grenzflächenzähigkeitstest.

Die Grenzflächen und Rissverläufe in einer strukturierten (ST3) und in einer unstrukturierten (ST1) Probe nach dem Grenzflächenzähigkeitstest sind in Abbildung 72 dargestellt. Bei der Betrachtung der Rissverläufe fällt auf, dass die Risse der Orientierung der Grenzfläche folgen, die eigentliche Delamination aber, um ca. 10-20 µm versetzt, innerhalb der Haftvermittlerschicht verläuft. Bei der Analyse des Rissverlaufs der unstrukturierten Probe ist zu beobachten, dass der Riss zunächst der Grenzfläche folgt, für eine kurze Distanz in die Deckschicht abknickt und anschließend wieder auf das vorherige Niveau in der Haftvermittlerschicht zurückkehrt. Hingegen kann bei den strukturierten Proben beobachtet werden, dass der Riss anfangs parallel zur Orientierung der Grenzfläche verläuft und beim Auftreffen auf eine Gitterstrukturierung bevorzugt durch die Deckschicht stößt. Durch diese Beobachtungen kann festgestellt werden, dass die aus den Messergebnissen berechneten Werte die Grenzflächenzähigkeit nicht im vollen Umfang widerspiegeln. Stattdessen kann angenommen werden, dass es sich bei den ermittelten Werten eher um die Risszähigkeit des Bereichs um die Grenzfläche handelt.

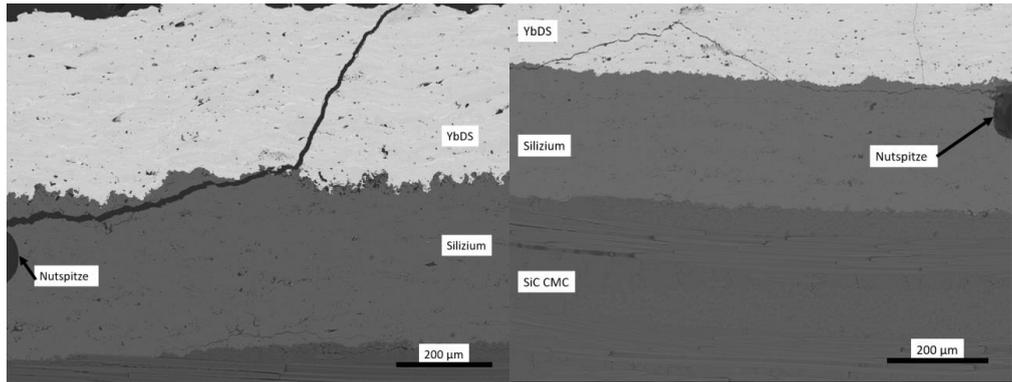


Abbildung 72: Grenzflächen und Rissverläufe einer strukturierten (links) und einer unstrukturierten (rechts) Probe nach dem Grenzflächenzähigkeitstest.

Für ein besseres Verständnis der Versagensmechanismen ist in einer strukturierten Probe der Riss soweit belastet worden, dass eine vollständige Delamination der Schicht auftrat. Die Rissflächen beider Hälften dieser Probe sind in Abbildung 73 dargestellt. Das Auftreten verschiedener Kontraste, die durch das EDX als dunkelgraues Silizium und als hellgraue YbDS identifiziert wurden, deutet darauf hin, dass der Riss durch die beiden Schichtmaterialien Silizium und YbDS verläuft. Auch wird angenommen, dass der Riss zumindest teilweise der strukturierten Grenzfläche folgt, da der in den rot markierten Bereichen zu beobachtete Kontrastwechsel (Abbildung 73a) sowie eine Wellenstruktur (Abbildung 73b) auf einen Rissverlauf an der Grenzfläche innerhalb der Basins hindeutet.

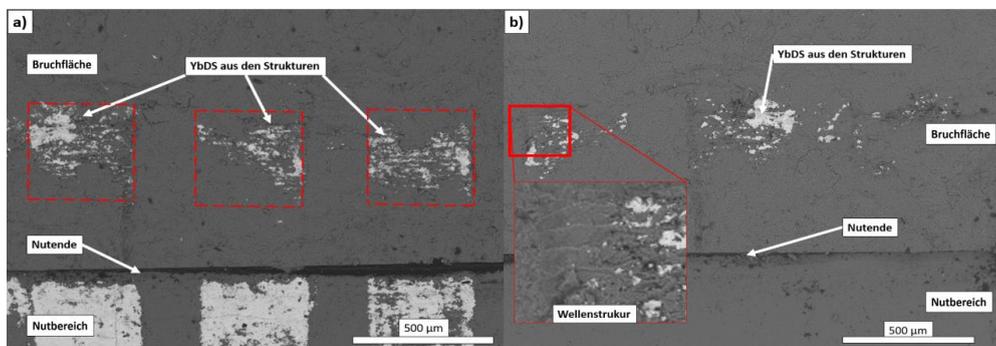


Abbildung 73: Bruchflächen der Schichtseite (a) und der Substratseite (b) einer vollständig delaminierten, nach ST3 strukturierten Probe des Kakisawatests mit rotmarkierten Positionen der bassin- bzw. wellenartigen Strukturen.

Die Unterschiede in den gemessenen Werten zwischen den unstrukturierten und den strukturierten Proben können durch mehrere Einflüsse erklärt werden. Ein erster Einfluss auf die hier gewonnenen Ergebnisse könnte in einem hohen kohäsiven Versagensanteil zu finden sein. So versagen die unstrukturierten Proben bevorzugt durch einen kohäsiven Bruch in der Siliziumhaftvermittlerschicht.

Dies deutet darauf hin, dass die Grenzflächenzähigkeit auch bei den unstrukturierten Proben so hoch ist, dass sie über der Risszähigkeit der beiden Schichtmaterialien liegt. Der Riss in der Nähe der strukturierten Grenzfläche wiederum scheint durch beide Schichtmaterialien zu verlaufen.

Es wird daher angenommen, dass die Risszähigkeit in den strukturierten Proben teilweise dadurch erhöht wird, dass der Riss aufgrund der Strukturgeometrien im Bassin zum Teil in die YbDS-Schicht abgelenkt wird, wobei der Rissfortschritt durch die YbDS-Schicht mehr Energie benötigt als durch das Silizium. Diese Annahme wurde getroffen, da in den Mikrostrukturaufnahmen der unstrukturierten Probe (Abbildung 72b) beobachtet werden konnte, dass der Riss bevorzugt durch die Siliziumschicht verlief und selbst nach einem Abknicken in die YbDS-Deckschicht wieder in die Siliziumschicht zurückkehrte.

Eine weitere Erklärung liegt in den Strukturen begründet. Auch wenn der Riss nicht durchgehend der Grenzfläche folgt, kann angenommen werden, dass der Rissfortschritt in den strukturierten Proben durch die Brücken an die Grenzfläche geführt wird, deren Risszähigkeit über der Risszähigkeit der beiden Schichtmaterialien liegt. Zusätzlich kann angenommen werden, dass der Rissfortschritt entlang der Grenzfläche durch eine bessere mechanische Verankerung erschwert wird, was die höheren berechneten Werte der strukturierten Proben zum Teil miterklären würde. Die These, dass der Riss zumindest teilweise der Grenzfläche folgt, wurde nach der Betrachtung der Bruchflächen in Abbildung 73a und b aufgestellt. So scheint der häufige Kontrastwechsel in diesen rot markierten Bereichen darauf hinzudeuten, dass der Riss der Mikrorauigkeit in den bassinartigen Strukturen folgt. Auch die wellenartige Struktur im rotmarkierten Bereich der Abbildung 73b, die dem Verlauf der Mikrorauigkeit ähnelt, bekräftigt die Vermutung, dass der Riss teilweise der Grenzfläche folgt und somit die Schicht teils adhäsiv versagt. Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass adhäsives Versagen bei den strukturierten Proben in den bassinartigen Strukturen auftritt, jedoch derzeit nicht an den Brücken nachgewiesen werden kann.

Auch ein Zusammenwirken von mehreren der hier genannten Mechanismen ist wahrscheinlich, da nach der Beurteilung der Abbildung 72 und Abbildung 73 nicht von einem rein adhäsiven oder einem rein kohäsiven Versagen ausgegangen werden kann. Generell scheint die Grenzflächenzähigkeit bei allen drei Proben so hoch zu sein, dass sie über der Risszähigkeit der anliegenden Materialien liegt. Diese Schlussfolgerung kann gezogen werden, da andernfalls der Riss nach Erreichen der Grenzfläche dieser folgen würde, falls dieser Weg einen geringeren Energieaufwand erfordern würde. Nach Kim et al. [83] führt das Einbringen von Strukturen zu dem hier beobachteten Verhalten, welches sie als „Mixed Mode“-Versagen bezeichnen. Auch sie sind der Ansicht, dass die verbesserte Grenzflächenzähigkeit dazu führt, dass der Riss teilweise entlang der Grenzfläche

und teilweise durch das Material verläuft, je nachdem in welcher Richtung weniger Energie für den Rissfortschritt aufgebracht werden muss. Kromer et al. [32] zeigten in ihrer Arbeit, dass in diesem Fall die Gesamtenergie nicht nur von der Rissfortschrittsenergie für eine adhäsiven Bruchfläche, sondern auch von einem kohäsiven Anteil abhängt. Kim et al. [83] vertreten die Meinung, dass dieses Mischversagen einen höheren Widerstand aufweist als ein rein adhäsives oder rein kohäsives Versagen an einer Grenzfläche. Unter der Annahme, dass in einem Schichtsystem entweder die Risszähigkeit der Schicht oder die Grenzflächenzähigkeit höher ist, führen Kim et al. die Erhöhung im darauf zurück, dass im Mixed-Mode nicht nur die schwächere Zähigkeit, sondern auch ein Anteil der höheren Zähigkeit einwirkt. Somit muss eine höhere kritische Spannung aufgebracht werden, um den Riss voranzutreiben, als bei dem jeweiligen reinen Versagensarten. Somit könnte das Auftreten des Mixed-Mode Versagen, in Kombination mit der hohen Grenzflächenzähigkeit, eine weitere Erklärung für die höheren ermittelten Werte der strukturierten Proben liefern.

Zum derzeitigen Zeitpunkt kann nicht mit Sicherheit bestimmt werden, welche der genannten Erklärungen auf den hier vorliegenden Fall zutrifft. Daher sollte in weiteren Versuchsreihen mit unterschiedlichen, jedoch präzisen Nutplatzierungen verschiedene Spannungsspitzen in den Schichtsystemen hervorgerufen werden. Auf diese Weise könnten verschiedene Versagensmodi initiiert und deren Rissverläufe dann mit den hier diskutierten Ergebnissen verglichen werden. Auf diese Weise könnten genauere Einblicke in das unterschiedliche Versagensverhalten von unstrukturierten und strukturierten Proben gewonnen und verifiziert werden, welche der hier aufgestellten Hypothesen zutrifft.

11 Beschichtung von Kantengeometrien

In einer abschließenden Versuchsreihe sollten die in den vorherigen Versuchsreihen gewonnenen Erkenntnisse von den bisherig genutzten flachen Substraten auf eine 3D-Geometrie übertragen werden. Diese Geometrie, bestehend aus monolithischem SiC, wurde so gestaltet, dass sie der Kante einer Turbinenschaufel ähnelte (Abbildung 74). Es ist zu beachten, dass es sich bei der in Abbildung 74 gezeigten Probe um eine Doppelprobe handelt und immer nur eine Hälfte beschichtet wurde. Somit besteht eine Probe aus drei Flächen, die in unterschiedlichen Winkeln zueinanderstehen (Abbildung 75). Im Folgenden wird dieser Probenkörper als Kantengeometrie bezeichnet.

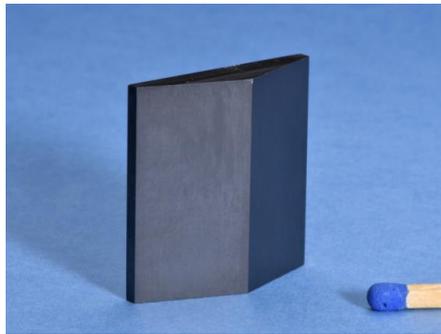


Abbildung 74: unbeschichtetes Kantensubstrat.

Herausforderungen bei diesem Beschichtungsprozess lagen darin, auf allen drei Flächen eine gleichmäßige Schicht aufzutragen, da der Schichtaufbau vom Aufprallwinkel der Partikel beeinflusst wird und auf den der Beschichtung benachbarten Bereichen unterschiedliche Schichtmorphologien entstehen können. Des Weiteren soll verhindert werden, dass es an den Kanten zu einer Riss- oder Spaltbildung kommt. Aus diesem Grund sind die Kantengeometrien auf zwei verschiedene Arten beschichtet worden, die in Abbildung 75 dargestellt sind. Variante 1 zeichnet sich dadurch aus, dass die drei Oberflächen jeweils senkrecht beschichtet werden. Auf diese Weise soll auf allen drei Oberflächen eine ähnliche Schichtmorphologie eingestellt werden. Jedoch bestand bei dieser Variante die Gefahr von Spalten oder ausgeprägten Rissen an den Kanten. Aus diesem Grund ist in Variante 2 der Beschichtungsprozess so angepasst worden, dass nicht die vordere Fläche, sondern die Kanten in einem 45° Winkel beschichtet wurden, um auf diese Weise einer Spaltbildung an diesen Kanten vorzubeugen. Generell sind die Schichten bei beiden Varianten mit jeweils 3 Übergängen aufgetragen worden. Neben dem EBC-Schichtsystem sind auch die in Kapitel 10 entwickelten Punktstrukturen auf die Kantengeometrie übertragen worden.

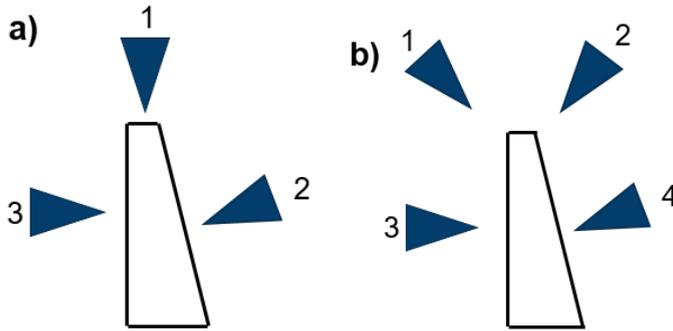


Abbildung 75: Beschichtungsvarianten 1 (a) und 2 (b) für das Auftragen von Schichten auf der Kantengeometrie.

Mit diesen beiden Varianten sind die Kantengeometrien zunächst mit einer Siliziumhaftvermittlerschicht unter Einsatz des HVAPS und den in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Parametern beschichtet worden. Hierzu ist ein neuer Probenhalter genutzt worden, da eine optimale Probenpositionierung mit den zuvor genutzten Klammerhaltern nicht möglich war. Erste Versuche zeigten jedoch, dass die Anbindung der Schichten am Substrat nicht ausreichend war und sich Teile der Schicht vom Substrat lösten (Abbildung 76).



Abbildung 76: Siliziumablösungen auf den ersten beschichteten Kantengeometrien.

Diese Ablösungen konnten bei Versuchen festgestellt werden, bei denen die auf die Kantengeometrie angepasste metallene Halterung verwendet wurde. Diese hat im Vergleich zu den zuvor genutzten Klammerhaltern eine größere Kontaktfläche mit der Probe. Es wird angenommen, dass durch diese größere Kontaktfläche die Wärme in einem vergleichsweise größeren Maße abgeführt wird, was zu einem starken Temperaturgefälle im Probenkörper und später im Schichtsystem führt. Die mit einem starken Temperaturgradienten eingebrachten Spannungen könnten die Ablösungen der Schicht begründen. Diesem Problem ist durch eine Erhöhung der Halter- und Substrattemperatur begegnet worden. Hierzu ist die frontale Probenkühlung von 5 bar auf 2 bar sowie die Robotergeschwindigkeit ($0,5 \cdot \Lambda_1$) reduziert worden. Die mit diesen Parametern beschichteten

Proben wiesen keine Ablösungen auf (Abbildung 77a). Die Substrattemperatur stieg durch die Parameteränderung bei der Siliziumbeschichtung von 200 °C auf ca. 370 °C an. Auf diese Siliziumhaftvermittlerschicht ist eine YbDS-Schicht mit dem APS-Verfahren und den in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Prozessparametern aufgetragen worden (Abbildung 77b). Die Substrattemperatur bei dieser Beschichtung lag für beide Varianten zwischen 850 °C und 950 °C. Beide Beschichtungen sind sowohl mit Variante 1 als auch Variante 2 durchgeführt worden und erscheinen eben und gleichmäßig. Dabei konnten makroskopisch keine Unterschiede zwischen den beiden Schichten festgestellt werden.

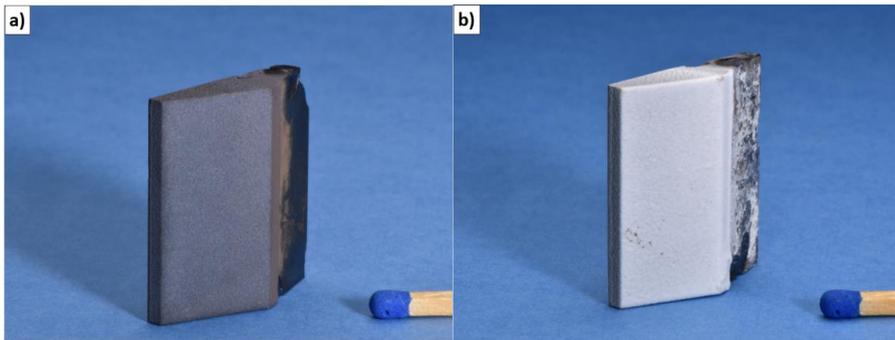


Abbildung 77: Eine mit Silizium (a) und YbDS (b) bei hohen Substrattemperaturen beschichtete Kantengeometrie.

Die Mikrostrukturen der mit Variante 1 und 2 beschichteten Proben sind in Abbildung 78 dargestellt, wobei im Falle von Variante 2 ein strukturiertes Substrat in Abbildung 78b zu sehen ist. Es ist zu erkennen, dass mit beiden Varianten geschlossene Schichten ohne eine Spaltbildung an den Kanten erzeugt werden konnten, wobei die Schichten auf den verschiedenen Flächen unterschiedliche Dicken aufweisen. Die Haftvermittlerschichten auf den Längsseiten sind bei beiden Varianten mit 240-260 µm etwa gleich dick. Auf der Stirnfläche der Probe jedoch ist bei beiden Varianten eine dünnere Haftvermittlerschicht wahrzunehmen. Die Dicke liegt bei Variante 1 bei ca. 50 µm und bei Variante 2 bei ca. 80 µm. Die Tendenz der dünneren Schicht auf der Stirnfläche setzt sich auch bei den Deckschichten fort. Während sie auf den Seiten zwischen 250 und 310 µm dick ist, ist sie auf der Stirnfläche bei beiden Varianten zwischen 110 und 140 µm dick.

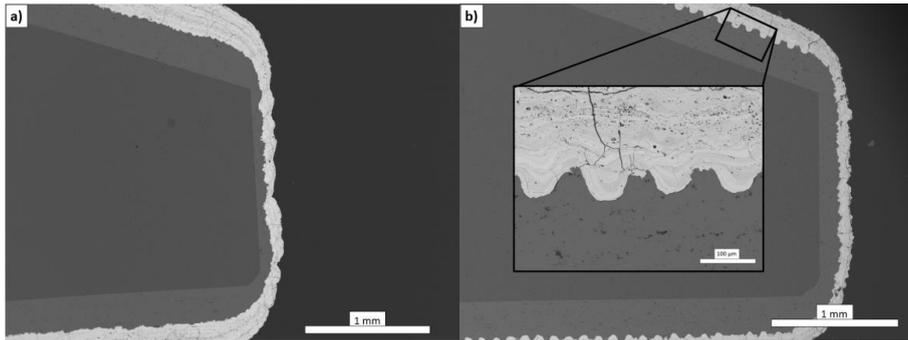


Abbildung 78: Mikrostrukturen der übertragenen Schichtsysteme nach Variante 1 (a) und nach Variante 2 mit strukturierter Haftvermittlerschicht (b).

Die Dicke der Deckschicht nimmt dabei in einem geringeren Maße ab als die Dicke der Haftvermittlerschicht. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der unterschiedliche Untergrund, auf den die jeweilige Schicht aufgetragen wurde. So ist zum einen die Rauigkeit der Haftvermittlerschicht höher als die des glatten SiCs, was die Anhaftung von Splats auf der Oberfläche erleichtert. Des Weiteren kann die Siliziumschicht, aufgrund ihrer geringeren Wärmeleitfähigkeit, schlechter Wärme abführen als das SiC-Substrat, was durch die unterschiedlichen Substrattemperaturen während des Spritzens bestätigt wird. Ist die Substrattemperatur bei der Siliziumbeschichtung bei ca. 300 °C, steigt sie bei der YbDS-Beschichtung auf bis zu 850°C an. Auf dem viel heißeren Substrat können sich die Splats besser ausbreiten und anbinden. Die Temperatur, die sich während der Beschichtung an der Oberfläche aufbaut, hängt neben den gewählten Prozessparametern wie Spritzabstand und Stromstärke sowie der Wärmeleitfähigkeit von Schicht und Substrat auch von dem Wärmewiderstand zur Abführung in das darunter liegende Volumen und der Auslegung der Mäander ab. Da sich die Mäander an den Längsseiten überlappen und somit diese Flächen weiter aufheizen, kann angenommen werden, dass sich die Splats besser auf den Flächen der Längsseiten abscheiden können als auf der Stirnfläche, die nur mit einem einzelnen strichförmigen vertikalen Mäander vorheizt und beschichtet wird.

Generell wird, wie zu erwarten, deutlich weniger Material durch den einzelnen vertikalen Übergang auf dem Substrat abgeschieden als durch den flächendeckenden Mäander, welcher auf den Längsseiten verwendet wurde. Um eine gleichmäßigere Schichtdicke auf allen drei Flächen zu generieren, könnte die Anzahl der vertikalen Übergänge in den einzelnen Varianten erhöht werden. Auch scheint die Auftragung mit Variante 2 etwas dickere Schichten auf der Stirnfläche zu ermöglichen, was durch die Erhöhung der vertikalen Übergänge von einem (Position 1, Abbildung 75a) auf zwei (Positionen 1 und 2, Abbildung 75b) erklärt werden kann.

Bei der Betrachtung der Porosität der Deckschichten können kaum Unterschiede festgestellt werden. Sie liegt für die beiden Schichten zwischen 5,2 % und 6,1 %, wobei die mit Variante 2 erstellte Deckschicht die etwas höhere Porosität aufweist. Des Weiteren sind beide Deckschichten von einigen Segmentierungsrissen durchzogen (Abbildung 78). Eine mögliche Erklärung hierfür mag in der sehr hohen Substrattemperatur (850 °C) liegen, die nach Guo et al. [138] maßgeblich zur Bildung dieser Risse durch die Splaterstarrung und -abkühlung beitragen.

Wie in Abbildung 78b zu erkennen, ist die Übertragung der entwickelten Punktstrukturen auf die seitlichen Flächen möglich. Hierzu sind die Probenkörper durch eine Halterung parallel zum Laser ausgerichtet worden. Die eingebrachten Strukturen weisen eine Tiefe von 45 - 55 µm auf, was im angestrebten Bereich von 50 - 60 µm liegt. Des Weiteren kann in der Abbildung beobachtet werden, dass die Strukturen vollkommen vom Deckschichtmaterial ausgefüllt werden und keine Risse oder Poren an der Grenzfläche ausgemacht werden können. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass dort keine Schwachstellen vorliegen, die die Grenzflächenrisszähigkeit herabsetzen. Die vordere Kante konnte bisher nicht strukturiert werden, da sie aufgrund ihrer Größe und Lage nur unzureichend auf den Laser auszurichten war. Daher ist eine optimierte Halterung notwendig, um auch die Stirnseite mit der Struktur zu versehen. Inwieweit die Strukturen zu einer besseren Beständigkeit der Deckschicht an der Kante führen, müsste in zukünftigen Versuchen erprobt werden.

12 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von schützenden Schichten für SiC/SiC-CMCs. Diese sogenannten EBCs sollen in einer Hochtemperaturflugzeugturbine zum Einsatz kommen und dort die CMC-Bauteile vor korrosiven Einflüssen von Wasserdampf und CMAS schützen. Dabei müssen diese Schichten bestimmte Merkmale aufweisen, um einen effektiven Schutz zu gewährleisten. Eine gute Schutzwirkung kann tendenziell dann erzielt werden, wenn die aufgetragene Schicht möglichst dicht und rissfrei gestaltet wird und eine hohe Resistenz gegen die korrosiven Atmosphären aufweist. Des Weiteren zielte die Entwicklung der Schichten darauf ab, sie möglichst spannungsarm zu gestalten. Besonders kristalline seltene Erdsilikatschichten mit ihren an den Substratwerkstoff angepassten Wärmeausdehnungskoeffizienten und einer guten Phasenstabilität bis zu hohen Temperaturen weisen die erforderlichen Eigenschaften auf, um eine hohe Einsatzzeit der Schichten zu ermöglichen. Neben diesen Eigenschaften verbessert auch eine gute Anhaftung die Schutzwirkung einer EBC. Um eine optimierte EBC zu entwickeln ist, in dieser Arbeit jede dieser Eigenschaften beleuchtet worden.

In einem ersten Schritt sind mit Hilfe einer Materialstudie aus einer Auswahl von Silikaten, Oxiden, Titanaten und Hafnaten zwei Werkstoffe identifiziert worden, welche die vielversprechendsten thermo-chemischen und thermo-mechanischen Eigenschaften aufweisen. Hierbei stellte sich heraus, dass sich die untersuchten Titanate und Hafnate aufgrund ihrer niedrigen Temperaturstabilität und einem unpassenden Wärmeausdehnungskoeffizienten nicht für einen Einsatz als EBC für eine SiC-CMC eignen. Die Analyse der verbleibenden Ytterbium- und Yttriumsilikate ergab zunächst keine gravierenden Unterschiede, die eine weitere Eingrenzung der Werkstoffe ermöglichte. Aus diesem Grund sind diese verbleibenden Werkstoffe zusammen mit drei Mischungen aus Ytterbiumdi- und -monosilikat in einem CMAS-Reaktionstest miteinander verglichen worden. Hierbei stellte sich heraus, dass die Ytterbiumsilikate eine bessere Resistenz gegen die CMAS-Korrosion aufwiesen als die jeweiligen Yttriumsilikate. Diese höhere Resistenz konnte unter anderem durch eine geringere Reaktivität mit dem CMAS erklärt werden. Auch zwischen Mono- und Disilikaten konnte ein Unterschied festgestellt werden, da die Monosilikate im Vergleich eine ca. doppelt so hohe Resistenz aufwiesen. Dieses Verhalten konnte insofern erklärt werden, dass die Monosilikate, mit einem höheren Anteil an seltenen Erdionen, mehr CMAS neutralisieren können als eine gleichgroße Menge Disilikat. In dieser Versuchsreihe ist besonders das Verhalten der Mischmaterialien hervorzuheben. Vor allem YbMix2 (50:50) und YbMix3 (33:66) zeigten nicht nur einen an den CMC angenäherten Wärmeausdehnungskoeffizienten, sondern auch eine stark verbesserte Resistenz gegen die CMAS-Korrosion. So lag die Resistenz dieser beiden Materialien

über dem Niveau des vielversprechendsten reinen Silikats (YbMS). Unter der Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind die Werkstoffe YbDS und YbMix2 für die weiteren Entwicklungen als Schichtmaterialien ausgewählt worden.

In darauffolgenden Experimentalreihen sind diese Werkstoffe mit dem APS-, dem HVPAS-, dem HVOF- und dem VLPPS-Verfahren auf einem mit einer Siliziumschicht versehenen SiC-Substrat aufgetragen worden. Das Ziel dieser Versuchsreihen war es, mit den verschiedenen thermischen Beschichtungsverfahren dichte und gleichzeitig möglichst kristalline Schichten abzuscheiden. Hierzu sind mittels der statistischen Versuchsplanung Prozessparameter im HVAPS-, HVOF- und VLPPS-Prozess variiert und deren Auswirkungen auf das Schichtgefüge untersucht worden. Zum Abgleich mit bereits entwickelten Schichten sind APS-Schichten aus beiden Werkstoffen aufgetragen und ebenfalls geprüft worden.

In den HVOF-Versuchen ist neben dem Einfluss von Gasfluss und der Gasstöchiometrie auch untersucht worden, ob mit Wasserstoff oder Methan als Brennergas qualitativ bessere Schichten erzeugt werden konnten. Es stellte sich heraus, dass die übertragene Wärme bei den methangetriebenen Versuchen höher war, was zu einem erhöhten Aufschmelzgrad und damit zu einer niedrigeren Schichtporosität führte.

Mit Methan als Brennstoff sind in einem 3x3-DOE die Auswirkung von Brenngasmenge und Stöchiometrie untersucht und bewertet worden. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigten, dass alle Schichten fast vollständig kristallin vorlagen. Vor allem die Schichten bei hohen und mittleren Gasflüssen wiesen eine geringe Porosität auf. Jedoch zeigten genau diese Schichten Anzeichen von Schichtablösungen von der darunter liegenden Haftvermittlerschicht. Diese Schwachstelle sollte durch ein weiteres Aufschmelzen der Partikel korrigiert werden. Hierzu ist die Partikelgröße der Spritzpulver auf ca. 25µm verringert und der Spritzabstand auf 350 mm erhöht worden. Auf diese Weise konnte die Porosität auf 3 - 4 % herabgesenkt und die Anhaftung verbessert werden. Allerdings sank auch die Kristallinität von ca. 92 % auf ca. 22 % ab. Dieser Schritt war jedoch notwendig, um eine gute Anhaftung der Schichten am darunter liegenden Substrat zu gewährleisten.

Mit dem HVAPS-Verfahren ist ebenfalls ein 3x3-DOE durchgeführt worden, um die Auswirkungen verschiedener Spritzabstände und Gasmengen zu evaluieren. Die Ergebnisse zeigten einen großen Einfluss des Gasflusses und einen geringeren, aber wahrnehmbaren Einfluss des Spritzabstandes. So stieg die Schichtporosität mit steigendem Gasfluss und Spritzabstand an. Gleichzeitig sinkt das ermittelte Flächengewicht mit der Erhöhung der beiden Prozessparameter. Beides deutet

auf einen geringeren Aufschmelzgrad bzw. eine geringere Verdichtung hin. Auch wenn die dichtesten Schichten im HVAPS-DOE bei dem herkömmlichen Gasdurchfluss (Q_{HVAPS}) zu beobachten waren, konnten diese Schichten im weiteren Verlauf der Arbeit nicht berücksichtigt werden, da sie nach dem Auftragen fast vollständig amorph vorlagen. Dies war, im Hinblick auf das Ziel der Erzeugung einer kristallinen Schicht, unzureichend und führte zum Ausschluss dieser Schichten. Stattdessen sind die Parameter 80 mm Spritzabstand und doppelter Gasfluss ($2 \cdot Q_{HVAPS}$) ausgewählt worden, da die mit diesen Parametern erzeugte Schicht fast vollständig kristallin (93 %) und wenig porös (6,5 %) vorlag. Auch bei diesem Prozess ist versucht worden durch eine Reduktion der Primärpartikelgröße die Porosität weiter herabzusetzen. Auf diese Weise konnten Schichten mit einer Porosität von 5,5 % und einem hohen kristallinen Schichtanteil (85 %) erzeugt werden. Diese YbDS Schicht entspricht damit den Zielparametern einer möglichst dichten und kristallinen Schicht.

Die mit dem VLPPS-Verfahren gespritzten Schichten entsprachen bereits vor der Optimierung einigen Zielgrößen, da sie mit 97 % annähernd kristallin sind und eine geringe Porosität von nur 2 % aufweisen. Da jedoch die VLPPS-Schichten meist von vertikalen Rissen durchzogen waren, zielte die Optimierung in dieser Arbeit nicht auf eine Erhöhung der Dichte oder der Kristallinität, sondern auf eine Verringerung der Risshäufigkeit ab, um dadurch die Gasdichtigkeit zu gewährleisten. Hierzu sind in vier Versuchen die Abkühlkurve und die Rekristallisationszeit während des Prozesses variiert worden. Mit Hilfe dieser Versuche konnte die Rissdichte leicht reduziert und somit ein annähernd perfektes EBC-System erstellt werden. Jedoch erschwerte die aufwendige und teure Anlagentechnik eine Umsetzung der Schichten im industriellen Maßstab.

Die entwickelten und optimierten YbDS- und YbMix2-Schichten sind mit Hilfe von thermischen Zyklertests auf ihre Temperaturwechselbeständigkeit unter realitätsnahen Bedingungen hin erprobt und verglichen worden. Dabei zeigte sich, dass die in dieser Arbeit optimierten Schichten meist eine bessere Temperaturwechselbeständigkeit aufwiesen als die verbreiteten APS-Schichten. Jedoch muss angemerkt werden, dass dies hauptsächlich für die YbDS-Schichten und nicht für die YbMix2-Schichten galt. Die YbMix2-Schichten zeigten aufgrund eines schlechter zum CMC-Substrat passenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten, wie die APS-Schichten, erste Delaminationsrisse an der Grenzfläche.

Neben den thermo-chemischen und thermo-mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe und der Morphologie der Schichten spielt auch die Anhaftung an dem jeweiligen Untergrund eine wichtige Rolle. Durch ein strukturiertes Aufrauen der Haftvermittlerschicht sollte die Anhaftung der Deckschicht durch eine stärkere mechanische Verzahnung verbessert werden. Da die sehr harten und

spröden Materialien SiC oder Silizium sich nicht durch herkömmliche Methoden aufrauen lassen, ist die Oberfläche der Siliziumhaftvermittlerschicht mit einem gepulsten Makierlaser bearbeitet worden. In mehreren Versuchsreihen sind hierfür eine Punktstruktur und eine Gitterstruktur entwickelt und auf eine Siliziumhaftvermittlerschicht übertragen worden.

Die Erprobung der entwickelten Strukturen mittels Pull-Off-Test war nicht möglich, da sich herausstellte, dass die Festigkeit der CMCs mit weniger als 3 MPa deutlich unterhalb der Haftzugfestigkeit der Schichten lag. Aus diesem Grund sind die Gitterstrukturen stattdessen mit einem modifizierten Kakisawa-Test am National Institute for Material Science (Tsukuba, Japan) auf ihre Grenzflächenzähigkeit hin untersucht worden. Der Vorteil dieser Methode lag unter anderem darin, eine spezifische Grenzfläche zu analysieren, wobei die geringe Festigkeit des Substrates eine Erprobung nicht verhinderte. Die Analyse der Testergebnisse zeigte, dass die entstandenen Risse nicht durchgehend der Grenzfläche folgten. Somit ist zu berücksichtigen, dass die ermittelten Werte eher die Risszähigkeit der Region um die Grenzfläche darstellten. Dennoch zeigten die Ergebnisse einen klaren Trend, indem sie eine Steigerung der berechneten Werte von bis zu 70 % bei den strukturierten Haftvermittlerschichtproben im Vergleich zu unstrukturierten Proben nachwiesen.

Der letzte Teil dieser Arbeit behandelte die Übertragung eines EBC-Systems, bestehend aus einer Siliziumhaftvermittlerschicht und einer YbDS-Deckschicht, sowie der entwickelten Punktstruktur von den bisherigen flachen Substraten auf eine Kantengeometrie. Mit Hilfe von zwei verschiedenen Spritzprogrammen und einer angepasster Substratkühlung konnte die simulierte Schaufelkante mit dem EBC-System versehen werden. Ebenfalls konnte die entwickelte Punktstruktur auf die Haftvermittlerschicht übertragen werden.

Mit Blick auf die Zukunft sollten verschiedene Ansätze dieser Arbeit intensiviert und adaptiert werden. So sollten in die Materialstudie weitere Werkstoffe aufgenommen werden. Hierbei wären z.B. die Synthetisierung und der Einsatz von Erbiumsilikaten zu empfehlen. Diese könnten ähnlich gute Eigenschaften wie die Lutetiumsilikate aufweisen und gleichzeitig, aufgrund eines niedrigeren Kaufpreises, wirtschaftlich rentabler sein. Die CMAS-Forschung sollte dahingehend fortgesetzt werden, dass weitere MS-DS-Silikatmischungen auf ihre CMAS-Resistenz hin untersucht werden. Dies könnte weitere Einblicke in das unterschiedliche Verhalten von reinen und gemischten Silikaten ermöglichen.

In Hinblick auf die HVOF- und HVAPS-Schichtentwicklung sollten weitere Versuchsreihen durchgeführt werden, bei denen im besonderen Gastemperatur und -geschwindigkeit im Fokus stehen. Auf diese Weise könnte eine Parameterkonfiguration ermittelt werden, bei der Porosität

und Kristallinität in einem optimierten Verhältnis zueinander auftreten. Hierzu könnte die Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit und –temperatur mit Hilfe alternativer Messverfahren beitragen. Ebenfalls könnte untersucht werden, wie Spritzpulver mit unterschiedlicher Morphologie (agglomeriert, sprühgetrocknet) den Strukturaufbau der Schichten beeinflussen. Zusätzlich sollten die entwickelten Schichten auf flachen und Kantensubstraten mit Hilfe weiterer thermischer Zyklieverfahren untersucht und erprobt werden. Auf diese Weise könnten die Proben z.B. im Burner-Rig-Test unter realitätsnahen Bedingungen auf ihre Temperaturwechselbeständigkeit untersucht werden.

Des Weiteren sollten die entwickelten Punkt- und Gitterstrukturen auf ihre Haftzugfestigkeit, sowohl auf den flachen, als auch auf den Kantensubstraten weiter untersucht werden. Auf diese Weise könnte ein weiteres Beurteilungskriterium für die Auswirkungen der eingebrachten Strukturen auf die Anhaftung gewonnen werden. Auch wäre eine Studie zur weiteren Verringerung der Substratoxidation während der Laserbehandlung von Interesse. Zusätzlich wird angeraten, die Untersuchung der Grenzflächenzähigkeit mit Hilfe des Kakisawa-Tests zu intensivieren. Durch eine gezielte Positionierung der Nut könnten verschiedene Versagensmodi angeregt werden. Auf diese Weise könnten weitere Einblicke über das Festigkeits- und Risszähigkeitsverhalten der H/D-Grenzfläche und deren Umgebung gewonnen werden.

In einem letzten Schritt sollten die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse genutzt werden, die entwickelten Schichten und Strukturen auf eine Turbinenschaufel zu übertragen, um das Up-Scaling abzuschließen. Auf diese Weise könnte die Eignung der entwickelten Schichten unter realen Betriebsbedingungen überprüft werden.

13 Literatur

1. Heine B. *Nickelbasis-Superlegierungen für Flugzeugantriebe aus metallkundlicher Sicht*; RWTH Aachen, **2018**.
2. Koff, B. *Spanning the globe with jet propulsion*; In 21st Annual Meeting and Exhibit. 21st Annual Meeting and Exhibit, Arlington, VA, U.S.A., **30 April 1991 - 02 May 1991**; American Institute of Aeronautics and Astronautics: Reston, Virginia, 04301991.
3. Strauß, K. *Kraftwerkstechnik. Zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen, 6.*; aktualisierte Aufl., Softcover; Springer: Berlin, **2013**, ISBN 3642325823.
4. Klein, S.A.; Nellis, G. *Thermodynamics*; Cambridge University Press: Cambridge, **2012**, ISBN 978-0-521-19570-6.
5. H. Pitch. *Vorlesungsskript Thermodynamik I - Kapitel 5.1*; RWTH Aachen Institut für Technische Verbrennung, Sommersemester **2012**.
6. Costil, S.; Lukat, S.; Langlade, C.; Coddet, C. *Surface modification of ceramic matrix composites induced by laser treatment*; Applied Surface Science **2008**, 255, 2425–2432, doi:10.1016/j.apsusc.2008.07.109.
7. Vaßen, R.; Jarligo, M.O.; Steinke, T.; Mack, D.E.; Stöver, D. *Overview on advanced thermal barrier coatings*; Surface and Coatings Technology **2010**, 205, 938–942, doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.151.
8. Munro, R.G. *Material Properties of a Sintered α -SiC*; Journal of Physical and Chemical Reference Data, 26(5), 1195–1203 **1997**, doi:10.1063/1.556000.
9. Mukai, K.; Li, Z.; Fang, L. *Measurement of the Densities of Nickel-Based Ternary, Quaternary and Commercial Alloys*; Materials Transactions. **2004**, 45, 2987–2993, doi:10.2320/matertrans.45.2987.
10. SAE. *Composite materials handbook Volume 5. Ceramic matrix composites*; SAE Soc of automotive Eng.: [S.l.], 2017, ISBN 978-0-7680-7815-2.
11. Kochendörfer, R.; Krenkel, W. *Möglichkeiten und Grenzen faserverstärkter Keramiken*; In Keramische Verbundwerkstoffe; Krenkel, W., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, **2002**; pp 1–22, ISBN 9783527607310.
12. Schäfer, W.; Vogel, W.D. *Faserverstärkte Keramiken hergestellt durch Polymerinfiltration*; In Keramische Verbundwerkstoffe; Krenkel, W., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, **2002**; pp 76–94, ISBN 9783527607310.
13. Leuchs, M.; Mühlratzer, A. *CVI-Verfahren zur Herstellung faserverstärkter Keramik - Herstellung, Eigenschaften, Anwendungen*; In Keramische Verbundwerkstoffe; Krenkel, W.,

- Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, **2002**; pp 95–121, ISBN 9783527607310.
14. Sheldon, B.W.; Sun, E.Y.; Nutt, S.R.; Brennan, J.J. *Oxidation of BN-Coated SiC Fibers in Ceramic Matrix Composites*; Journal of the American Ceramic Society **1996**, 79, 539–543, doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08163.x.
 15. DiCarlo, J.A.; Yun, H.-M. *Non-oxide (Silicon Carbide) Fibers*; In Handbook of Ceramic Composites; Bansal, N.P., Ed.; Springer US, **2005**; pp 33–52, ISBN 978-1-4020-8133-0.
 16. Göring, J.; Hackemann, S.; Schneider, H. *Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe: Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen*; In Keramische Verbundwerkstoffe; Krenkel, W., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, **2002**; pp 122–148, ISBN 9783527607310.
 17. Bansal N. P.; Lemon, J.; *Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology*; John Wiley & Sons, Inc; Hoboken, NJ, USA; **2014**; ISBN: 9781118832998
 18. Krenkel, W., Ed.; *Keramische Verbundwerkstoffe*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, **2002**, ISBN 9783527607310.
 19. Lamon, J. *Chemical Vapor Infiltrated SiC/SiC Composites (CVI SiC/SiC)*; In Handbook of Ceramic Composites; Bansal, N.P., Ed.; Springer US, **2005**; pp 55–76, ISBN 978-1-4020-8133-0.
 20. Kelly, A. *Comprehensive composite materials*; Elsevier: Amsterdam, **2006**, ISBN: 0080429939.
 21. Mainzer, B.; FRIEß Martin; Jemmali, R.; Koch, D. *Development of polyvinylsilazane-derived ceramic matrix composites based on Tyranno SA3 fibers*; Journal of the ceramic society of Japan **2016**, 124, 1035–1041, doi:10.2109/jcersj2.16107.
 22. Hillig, W.B. *Melt Infiltration Approach to Ceramic Matrix Composites*; Journal of the American Ceramic Society **1988**, 71, C-96-C-99, doi:10.1111/j.1151-2916.1988.tb05840.x.
 23. Kopeliovich, D. *Advances in the manufacture of ceramic matrix composites using infiltration techniques*; Advances in Ceramic Matrix Composites; Elsevier, 2014; pp 79–108, ISBN 9780857091208.
 24. Hönig, S.; Süß, F.; Jain, N.; Jemmali, R.; Behrendt, T.; Mainzer, B.; Koch, D. *Evaluation of preparation and combustion rig tests of an effusive cooled SiC/SiCN panel*; International Journal of Applied Ceramic Technology **2020**, 139, 325, doi:10.1111/ijac.13501.
 25. Nickel, K.G. *Corrosion of non-oxide ceramics*; Ceramics International **1997**, 23, 127–133, doi:10.1016/S0272-8842(96)00008-9.

26. Nasiri, N.A.; Patra, N.; Ni, N.; Jayaseelan, D.D.; Lee, W.E. *Oxidation behaviour of SiC/SiC ceramic matrix composites in air*; Journal of the European Ceramic Society **2016**, *36*, 3293–3302, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.051.
27. Jacobson, N.S.; Opila, E.J.; Fox, D.S.; Smialek, J.L. *Oxidation and Corrosion of Silicon-Based Ceramics and Composites**. Material Science Forum **1997**, 251-254, 817–832, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.251-254.817.
28. Zhao, S.; Zhou, X.; Yu, J.; Mummery, P. *Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of PIP-SiC/SiC composites*; Materials Science and Engineering: A **2013**, *559*, 808–811, doi:10.1016/j.msea.2012.09.027.
29. Opila, E.J., Robinson, R.C., Cuy, M.D., Gray, H.R. *High Temperature Corrosion of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Water Vapor*; 2002.
30. Gaskell, D.R. *An introduction to transport phenomena in materials engineering*; Macmillan Pub. Co: New York, 1992, ISBN 0023407204.
31. Spitsberg, I.; Steibel, J. *Thermal and Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC CMCs in Aircraft Engine Applications**; International Journal of Applied Ceramic Technology **2004**, *1*, 291–301, doi:10.1111/j.1744-7402.2004.tb00181.x.
32. Mack, D.E.; Wobst, T.; Jarligo, M.O.D.; Sebold, D.; Vaßen, R. *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, doi:10.1016/j.surf-coat.2017.04.071.
33. Jackson, R.W.; Zaleski, E.M.; Poerschke, D.L.; Hazel, B.T.; Begley, M.R.; Levi, C.G. *Interaction of molten silicates with thermal barrier coatings under temperature gradients*; Acta Materialia **2015**, *89*, 396–407, doi:10.1016/j.actamat.2015.01.038.
34. Turcer, L.R.; Krause, A.R.; Garces, H.F.; Zhang, L.; Pature, N.P. *Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcia-magnesia-aluminosilicate (CMAS) glass: Part I, $YAlO_3$ and $\gamma\text{-}Y_2Si_2O_7$* ; Journal of the European Ceramic Society **2018**, *38*, 3905–3913, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.021.
35. Turcer, L.R.; Krause, A.R.; Garces, H.F.; Zhang, L.; Pature, N.P. *Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcia-magnesia-aluminosilicate (CMAS) glass: Part II, $\beta\text{-}Yb_2Si_2O_7$ and $\beta\text{-}Sc_2Si_2O_7$* ; Journal of the European Ceramic Society **2018**, *38*, 3914–3924, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.010.

36. Stolzenburg, F.; Johnson, M.T.; Lee, K.N.; Jacobson, N.S.; Faber, K.T. *The interaction of calcium–magnesium–aluminosilicate with ytterbium silicate environmental barrier materials*; Surface and Coatings Technology **2015**, 284, 44–50, doi:10.1016/j.surfcoat.2015.08.069.
37. Ahlborg, N.L.; Zhu, D. *Calcium–magnesium aluminosilicate (CMAS) reactions and degradation mechanisms of advanced environmental barrier coatings*; Surface and Coatings Technology **2013**, 237, 79–87, doi:10.1016/j.surfcoat.2013.08.036.
38. Padture, N.P. *Advanced structural ceramics in aerospace propulsion*; Nature Materials **2016**, 15, 804–809, doi:10.1038/nmat4687.
39. Lee, K.N. *Environmental Barrier Coatings for SiCf/SiC. Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology*; pp 430–448.; in *Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology*; Bansal N. P.; Lemon, J.; John Wiley & Sons, Inc; Hoboken, NJ, USA; **2014**; ISBN: 9781118832998
40. Richards, B.T.; Wadley, H.N.G. *Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings*. Journal of the European Ceramic Society **2014**, 34, 3069–3083, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.027.
41. Xu, Y.; Hu, X.; Xu, F.; Li, K. *Rare earth silicate environmental barrier coatings: Present status and prospective*; Ceramics International **2017**, 43, 5847–5855, doi:10.1016/j.ceramint.2017.01.153.
42. Lee, K.N.; Fox, D.S.; Bansal, N.P. *Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics*. Journal of the European Ceramic Society **2005**, 25, 1705–1715, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.12.013.
43. Robinson, R.C.; Smialek, J.L. *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, doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02004.x.
44. Lee, K.N.; Fox, D.S.; Eldridge, J.I.; Zhu, D.; Robinson, R.C.; Bansal, N.P.; Miller, R.A. *Upper Temperature Limit of Environmental Barrier Coatings Based on Mullite and BSAS*; Journal of the American Ceramic Society **2003**, 86, 1299–1306, doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03466.x.
45. Jayaseelan, D.D.; Ueno, S.; Ohji, T.; Kanzaki, S. *Sol–gel synthesis and coating of nanocrystalline Lu₂Si₂O₇ on Si₃N₄ substrate*; Materials Chemistry and Physics **2004**, 84, 192–195, doi:10.1016/j.matchemphys.2003.11.028.

46. Zhong, X.; Niu, Y.; Li, H.; Zeng, Y.; Zheng, X.; Ding, C.; Sun, J. *Microstructure evolution and thermomechanical properties of plasma-sprayed Yb₂SiO₅ coating during thermal aging*; Journal of the American Ceramic Society **2017**, 100, 1896–1906, doi:10.1111/jace.14690.
47. Tian, Z.; Zheng, L.; Wang, J.; Yang, J.; Yang, G.; Wang, J. *Damage Tolerance and Extensive Plastic Deformation of β -Yb₂Si₂O₇ from Room to High Temperatures*; Journal of the American Ceramic Society **2015**, 98, 2843–2851, doi:10.1111/jace.13702.
48. Zhu, D. *Advanced Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC Ceramic Matrix Composite Turbine Components*; In Engineered ceramics: Current status and future prospects; Ohji, T., Singh, M., Eds.; Wiley: Hoboken, New Jersey, 2016; pp 187–202, ISBN 9781119100430.
49. Sun, Z.; Zhou, Y.; Wang, J.; Li, M. *Thermal Properties and Thermal Shock Resistance of γ -Y₂Si₂O₇*; Journal of the American Ceramic Society **2008**, 91, 2623–2629, doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02470.x.
50. van Roode, M.; Price, J.R.; Stala, C. *Ceramic Oxide Coatings for the Corrosion Protection of Silicon Carbide*; Journal of Engineering for Gas Turbines and Power **1993**, 115, 139–147, doi:10.1115/1.2906668.
51. Bakan, E.; Mack, D.E.; Mauer, G.; Vaßen, R.; Troczynski, T. *Gadolinium Zirconate/YSZ Thermal Barrier Coatings: Plasma Spraying, Microstructure, and Thermal Cycling Behavior*; Journal of the American Ceramic Society **2014**, 97, 4045–4051, doi:10.1111/jace.13204.
52. Sun, Z.; Zhou, Y.; Wang, J.; Li, M. *Y₂Si₂O₇, α -Machinable Silicate Ceramic: Mechanical Properties and Machinability*; Journal of the American Ceramic Society **2007**, 90, 2535–2541, doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01803.x.
53. Bondar, I.A. *Rare-earth silicates*; Ceramics International **1982**, 8, 83–89, doi:10.1016/0272-8842(82)90022-0.
54. Al Nasiri, N.; Patra, N.; Horlait, D.; Jayaseelan, D.D.; Lee, W.E.; Smialek, J. *Thermal Properties of Rare-Earth Monosilicates for EBC on Si-Based Ceramic Composites*; Journal of the American Ceramic Society **2016**, 99, 589–596, doi:10.1111/jace.13982.
55. Pidol, L.; Viana, B.; Kahn-Harari, A.; Ferrand, B.; Dorenbos, P.; van Eijk, C.W.E. *Scintillation and thermoluminescence properties of Lu₂Si₂O₇: Ce³⁺ crystals*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **2005**, 537, 256–260, doi:10.1016/j.nima.2004.08.021.
56. Tang, X.; Gao, Y.; Chen, H.; Luo, H. *Hydrothermal synthesis of lutetium disilicate nanoparticles*; Journal of Solid State Chemistry **2012**, 188, 38–43, doi: 10.1016/j.jssc.2012.01.049.

57. Eaton, H.E.; Linsey, G.D. *Accelerated oxidation of SiC CMC's by water vapor and protection via environmental barrier coating approach*; Journal of the European Ceramic Society **2002**, *22*, 2741–2747, doi:10.1016/S0955-2219(02)00141-3.
58. Harder, B.J.; Almer, J.D.; Weyant, C.M.; Lee, K.N.; Faber, K.T. *Residual Stress Analysis of Multilayer Environmental Barrier Coatings*; Journal of the American Ceramic Society **2009**, *92*, 452–459, doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02888.x.
59. AKSAF, İ.A.; PASK, J.A. *Stable and Metastable Equilibria in the System SiO₂-Al₂O₃*; Journal of the American Ceramic Society **1975**, *58*, 507–512, doi:10.1111/j.1151-2916.1975.tb18770.x.
60. Patnaik, P. *Handbook of inorganic chemicals*; McGraw-Hill: New York, NY, 2003, ISBN 0-07-049439-8.
61. Donovan, E.P.; Spaepen, F.; Turnbull, D.; Poate, J.M.; Jacobson, D.C. *Heat of crystallization and melting point of amorphous silicon*; Applied Physics Letter **1983**, *42*, 698–700, doi:10.1063/1.94077.
62. Olesinski, R.W.; Abbaschian, G.J. *The C–Si (Carbon-Silicon) system*; Bulletin of Alloy Phase Diagrams **1984**, *5*, 486–489, doi: 10.1007/BF02872902.
63. Ma, X.; Li, C.; Zhang, W. *The thermodynamic assessment of the Ti–Si–N system and the interfacial reaction analysis*; Journal of Alloys and Compounds **2005**, *394*, 138–147, doi:10.1016/j.jallcom.2004.09.027.
64. Xu, Y.; Li, J. *Preparation and molten salt corrosion research of composite environmental barrier coatings of Lu₂Si₂O₇ and Lu₂SiO₅*; Materials Research Innovations **2014**, *18*, S4-958-S4-962, doi:10.1179/1432891714Z.000000000874.
65. Ueno, S.; Ohji, T.; Lin Hua-Tay. *Designing lutetium silicate environmental barrier coatings for silicon nitride and its recession behavior in steam jets*; Journal of Ceramic Processing Research. **2006**, *7*, 20–23.
66. Ueno, S.; Ohji, T.; Lin, H.-T. *Recession behavior of a silicon nitride with multi-layered environmental barrier coating system*; Ceramics International **2007**, *33*, 859–862, doi:10.1016/j.ceramint.2006.01.012.
67. Lee, K.N. *Current status of environmental barrier coatings for Si-Based ceramics*; Surface and Coatings Technology **2000**, *133-134*, 1–7, doi:10.1016/S0257-8972(00)00889-6.
68. Bakan, E.; Marcano, D.; Zhou, D.; Sohn, Y.J.; Mauer, G.; Vaßen, R. *Yb₂Si₂O₇ Environmental Barrier Coatings Deposited by Various Thermal Spray Techniques: A Preliminary Comparative Study*; Journal of Thermal Spray Technique **2017**, *26*, 1011–1024, doi:10.1007/s11666-017-0574-1.

69. Ramasamy, S.; Tewari, S.N.; Lee, K.N.; Bhatt, R.T.; Fox, D.S. *Slurry based multilayer environmental barrier coatings for silicon carbide and silicon nitride ceramics — II. Oxidation resistance*; Surface and Coatings Technology **2010**, 205, 266–270, doi:10.1016/j.surfcoat.2010.07.048.
70. J.R. Davis & Associates; ASM International. *Handbook of thermal spray technology*; ASM International: Materials Park, OH, **2004**, ISBN 0871707950.
71. Fauchais, P.L.; Heberlein, J.V.R.; Boulos, M.I. *Thermal Spray Fundamentals*; Springer US: Boston, MA, **2014**, ISBN 978-0-387-28319-7.
72. Terolabsurface. *Was ist thermisches Spritzen*, **2020**. <https://www.terolabsurface.com/loesungen/thermisches-spritzen/>.
73. Raoelison, R.N.; Xie, Y.; Sapanathan, T.; Planche, M.P.; Kromer, R.; Costil, S.; Langlade, C. *Cold gas dynamic spray technology: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date*; Additive Manufacturing **2018**, 19, 134–159, doi:10.1016/j.addma.2017.07.001.
74. Mutter, M.G. *Herstellung thermisch gespritzter Schichten mit optimierten Spannungseigenschaften*; Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, Verlag: Jülich, **2016**, ISBN 3958062008.
75. F. S. Technologies. *Thermal Spray Technology*. Information Brochure.
76. Ranz, W.E.; Marshall, W.R. *Evaporation from drops: Part I. Chemical Engineering Progress*; **1952**, 48, 141–146.
77. Jadidi, M.; Moghtadernejad, S.; Dolatabadi, A. *A Comprehensive Review on Fluid Dynamics and Transport of Suspension/Liquid Droplets and Particles in High-Velocity Oxygen-Fuel (HVOF) Thermal Spray. Coatings*; **2015**, 5, 576–645, doi:10.3390/coatings5040576.
78. Vaßen, R.; Rauwald, K.-H.; Guillon, O.; Aktaa, J.; Weber, T.; Back, H.C.; Qu, D.; Gibe-meier, J. *Vacuum plasma spraying of functionally graded tungsten/EUROFER97 coatings for fusion applications*; Fusion Engineering and Design **2018**, 133, 148–156, doi:10.1016/j.fusengdes.2018.06.006.
79. Salimijazi, H.R.; Coyle, T.W.; Mostaghimi, J. *Vacuum plasma spraying: A new concept for manufacturing Ti-6Al-4V structures*; Journal of Metals **2006**, 58, 50–56, doi:10.1007/s11837-006-0083-z.
80. Griffith, A.A. *The Phenomena of Rupture and Flow in Solids*; Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A **1921**, 163–198.

81. Kakisawa, H.; Nishimura, T. *A method for testing the interface toughness of ceramic environmental barrier coatings (EBCs) on ceramic matrix composites (CMCs)*; Journal of the European Ceramic Society **2018**, 38, 655–663, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.032.
82. Kakisawa, H. private communication, **2020**.
83. Kim, W.S.; Lee, J.J. *Interfacial fracture toughness measurement and improvement for composite/metal interfaces*; ICCM International Conferences on Composite Materials **2009**, pp. 1-10.
84. Hegemann, D. *Plasma Polymer Deposition and Coatings on Polymers*; In Comprehensive materials processing; Hashmi, S., van Tyne, C.J., Batalha, G.F., Button, S.T., Cameron, D., Yilbas, B., Bassim, N., Masood, S., Rahman, M., Krauss, G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2014; pp 201–228, ISBN 9780080965338.
85. Wolfe, D.; Eden, T. *Cold spray particle deposition for improved wear resistance*. In The cold spray materials deposition process: Fundamentals and applications; Champagne, V.K., Ed.; Woodhead; CRC Press: Cambridge, Boca Raton, **2007**; pp 264–301, ISBN 9781845691813.
86. Langer, J.; Hoffmann, M.J.; Guillon, O. *Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina*; Acta Materialia **2009**, 57, 5454–5465, doi:10.1016/j.actamat.2009.07.043.
87. Gadelmawla, E.S.; Koura, M.M.; Maksoud, T.M.A.; Elewa, I.M.; Soliman, H.H. *Roughness parameters*; Journal of Materials Processing Technology **2002**, 123, 133–145, doi:10.1016/S0924-0136(02)00060-2.
88. DIN EN ISO 4287:2010-07 (**2010**): Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit (ISO 4287:1997 + Cor 1:1998 + Cor 2:2005 + Amd 1:**2009**); Deutsche Fassung EN ISO 4287:1998 + AC:2008 + A1: Beuth-Verlag, Berlin, **2010**
89. Gatzen, C.; Mack, D.E.; Guillon, O.; Vaßen, R. *Surface roughening of Al₂O₃ /Al₂O₃ -ceramic matrix composites by nanosecond laser ablation prior to thermal spraying*; Journal of Laser Applications **2019**, 31, 22018, doi:10.2351/1.5080546.
90. Zhu, Q.; He, W.; Chen, L.; Zhu, J.; Hao, W. *Interfacial toughness evaluation of thermal barrier coatings by bending test*; Theoretical and Applied Mechanics Letters **2018**, 8, 3–6, doi:10.1016/j.taml.2017.09.007.

91. Oliveira Teixeira, P.H. de; Reis, A.G.d.; Janssen, A. *Effect of Solid-State Laser Parameters on the Surface's Topography Formation During Texturization of Hard Metal Cutting Tools*; Journal of Aerospace Technology and Management. **2015**, 7, 63–69, doi:10.5028/jatm.v7i1.411.
92. Preuss, S.; Späth, M.; Zhang, Y.; Stuke, M. *Time resolved dynamics of subpicosecond laser ablation*. Applied Physics Letter; **1993**, 62, 3049–3051, doi:10.1063/1.109135.
93. Rudolph, P. *Physikalische Chemie der Laser-Material-Wechselwirkung mit Ba-Al- Borosilikatglas, AlN, SiC, SiC-TiC-TiB₂*; Freie Universität Berlin, Berlin, **2002**.
94. Kannatey-Asibu, E. *Principles of laser materials processing*; Wiley: Hoboken, N.J, **2009**, ISBN 9780470459195.
95. Nolte, S.; Schrepel, F.; Dausinger, F., Eds.; *Ultrashort pulse laser technology. Laser sources and applications*; Springer: Cham, **2016**, ISBN 9783319176598.
96. Matthias, E.; Reichling, M.; Siegel, J.; Kding, O.W.; Petzoldt, S.; Skurk, H.; Bizenberger, P.; Neske, E. *The influence of thermal diffusion on laser ablation of metal films*; Applied Physics Letter A; **1994**, 58, 129–136, doi:10.1007/BF00332169.
97. Guillon, O.; Gonzalez-Julian, J.; Dargatz, B.; Kessel, T.; Schierning, G.; Räthel, J.; Herrmann, M. *Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments*; Advanced Engineering Materials. **2014**, 16, 830–849, doi:10.1002/adem.201300409.
98. Munir, Z.A.; Anselmi-Tamburini, U.; Ohyanagi, M. *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method*; Journal of Material Science; **2006**, 41, 763–777, doi:10.1007/s10853-006-6555-2.
99. Laptev, A.M.; Bram, M.; Vanmeensel, K.; Gonzalez-Julian, J.; Guillon, O. *Enhancing efficiency of field assisted sintering by advanced thermal insulation*; Journal of Materials Processing Technology **2018**, 262, 326–339, doi:10.1016/j.jmatprotec.2018.07.008.
100. Oliver, W.C.; Pharr, G.M. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*; Journal of Material Research. **1992**, 7, 1564–1583, doi:10.1557/JMR.1992.1564.
101. Giordano, D.; Russell, J.K.; Dingwell, D.B. *Viscosity of magmatic liquids: A model*; Earth and Planetary Science Letters **2008**, 271, 123–134, doi:10.1016/j.epsl.2008.03.038.
102. Gatzen, C.S. *Entwicklung von korrosionsstabilen Schutzschichten für oxidische Faserverbundwerkstoffe*; Ruhr-Universität Bochum, 2019.

103. Kim, I.J.; Lee, K.S.; Cao, G.Z. *Low Thermal Expansion Behavior of ZrTiO₄-Al₂TiO₅ Ceramics Having High Thermal Durability between 750 and 1400°C*. KEM **2002**, 224-226, 819–824, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.224-226.819.
104. Jin Kim, I.; Cao, G. *Low thermal expansion behavior and thermal durability of ZrTiO₄-Al₂TiO₅-Fe₂O₃ ceramics between 750 and 1400 °C*; Journal of the European Ceramic Society **2002**, 22, 2627–2632, doi:10.1016/S0955-2219(02)00126-7.
105. Parker, F.J.; Rice, R.W. *Correlation between Grain Size and Thermal Expansion for Aluminum Titanate Materials*; Journal of the American Ceramic Society; **1989**, 72, 2364–2366, doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06091.x.
106. Latzel, S.; Vaßen, R.; Stöver, D. *New Environmental Barrier Coating System on Carbon-Fiber Reinforced Silicon Carbide Composites*; Journal of Thermal Spray Technique; **2005**, 14, 268–272, doi:10.1361/10599630523854.
107. Kirchner, H.P. *Thermal Expansion Anisotropy of Oxides and Oxide Solid Solutions*; Journal of the American Ceramic Society; **1969**, 52, 379–386, doi:10.1111/j.1151-2916.1969.tb11959.x.
108. Merz, K.M.; Brown, W.R.; Kirchner, H.P. *Thermal-Expansion Anisotropy of Oxide Solid Solutions*; Journal of the American Ceramic Society; **1962**, 45, 531–536, doi:10.1111/j.1151-2916.1962.tb11052.x.
109. Koo, W.H.; Jeong, S.M.; Choi, S.H.; Baik, H.K.; Lee, S.M.; Lee, S.J. *Water Vapor Barrier Properties of Transparent SnO₂ -SiO_x Composite Films on Polymer Substrate*; Journal of Physical Chemistry B; **2004**, 108, 18884–18889, doi:10.1021/jp047617d.
110. Toledo-Antonio, J.A.; Gutiérrez-Baez, R.; Sebastian, P.J.; Vázquez, A. *Thermal stability and structural deformation of rutile SnO₂ nanoparticles*. Journal of Solid State Chemistry **2003**, 174, 241–248, doi:10.1016/S0022-4596(03)00181-6.
111. Lu, M.-H.; Xiang, H.-M.; Feng, Z.-H.; Wang, X.-Y.; Zhou, Y.-C.; Smialek, J. *Mechanical and Thermal Properties of Yb₂SiO₅: A Promising Material for T/EBCs Applications*; Journal of the American Ceramic Society **2016**, 99, 1404–1411, doi:10.1111/jace.14085.
112. Abdul-Aziz, A.; Bhatt, R.T. *Modeling of thermal residual stress in environmental barrier coated fiber reinforced ceramic matrix composites*; Journal of Composite Materials; **2012**, 46, 1211–1218, doi:10.1177/0021998311414950.
113. Zhou, Y.-C.; Zhao, C.; Wang, F.; Sun, Y.-J.; Zheng, L.-Y.; Wang, X.-H.; White, M. *Theoretical Prediction and Experimental Investigation on the Thermal and Mechanical Properties of Bulk β-Yb₂Si₂O₇*; Journal of the American Ceramic Society; **2013**, 96, 3891–3900, doi:10.1111/jace.12618.

114. Sun, Z.; Li, M.; Zhou, Y. *Thermal properties of single-phase Y_2SiO_5* ; Journal of the European Ceramic Society; **2009**, 29, 551–557, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.026.
115. Fukuda, K.; Matsubara, H. *Thermal Expansion of δ -Yttrium Disilicate*; Journal of the American Ceramic Society; **2004**, 87, 89–92, doi:10.1111/j.1551-2916.2004.00089.x.
116. Sun, Z.; Wang, J.; Li, M.; Zhou, Y. *Mechanical properties and damage tolerance of Y_2SiO_5* ; Journal of the European Ceramic Society; **2008**, 28, 2895–2901, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.04.029.
117. Tian, Z.; Zheng, L.; Wang, J.; Wan, P.; Li, J.; Wang, J. *Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of RE_2SiO_5 ($RE = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, \text{ and } Y$) for environmental and thermal barrier coating applications*; Journal of the European Ceramic Society; **2016**, 36, 189–202, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.013.
118. Grant, K.M.; Krämer, S.; Seward, G.G.E.; Levi, C.G. *Calcium-Magnesium Alumino-Silicate Interaction with Yttrium Monosilicate Environmental Barrier Coatings*; Journal of the American Ceramic Society; **2010**, 93, 3504–3511, doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03916.x.
119. Jang, B.-K.; Feng, F.-J.; Suzuta, K.; Tanaka, H.; Matsushita, Y.; Lee, K.-S.; Ueno, S. *Corrosion behavior of volcanic ash and calcium magnesium aluminosilicate on Yb_2SiO_5 environmental barrier coatings*. Journal of the Ceramic Society of Japan; **2017**, 125, 326–332, doi:10.2109/jcersj2.16211.
120. Zhao, H.; Richards, B.T.; Levi, C.G.; Wadley, H.N.G. *Molten silicate reactions with plasma sprayed ytterbium silicate coatings*; Surface and Coatings Technology; **2016**, 288, 151–162, doi:10.1016/j.surfcoat.2015.12.053.
121. Jiang, F.; Cheng, L.; Wang, Y. *Hot corrosion of RE_2SiO_5 with different cation substitution under calcium–magnesium–aluminosilicate attack*; Ceramics International; **2017**, 43, 9019–9023, doi:10.1016/j.ceramint.2017.04.045.
122. Liu, J.; Zhang, L.; Liu, Q.; Cheng, L.; Wang, Y. *Calcium–magnesium–aluminosilicate corrosion behaviors of rare-earth disilicates at 1400°C*; Journal of the European Ceramic Society; **2013**, 33, 3419–3428, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.030.
123. Poerschke, D.L.; Shaw, J.H.; Verma, N.; Zok, F.W.; Levi, C.G. *Interaction of yttrium disilicate environmental barrier coatings with calcium-magnesium-iron alumino-silicate melts*; Acta Materialia; **2018**, 145, 451–461, doi:10.1016/j.actamat.2017.12.004.
124. Stokes, J.L.; Harder, B.J.; Wiesner, V.L.; Wolfe, D.E. *High-Temperature thermochemical interactions of molten silicates with $Yb_2Si_2O_7$ and $Y_2Si_2O_7$ environmental barrier coating materials*; Journal of the European Ceramic Society; **2019**, 39, 5059–5067, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.051.

125. Summers, W.D.; Poerschke, D.L.; Park, D.; Shaw, J.H.; Zok, F.W.; Levi, C.G. *Roles of composition and temperature in silicate deposit-induced recession of yttrium disilicate*; *Acta Materialia*; **2018**, 160, 34–46, doi:10.1016/j.actamat.2018.08.043.
126. Summers, W.D.; Poerschke, D.L.; Taylor, A.A.; Ericks, A.R.; Levi, C.G.; Zok, F.W. *Reactions of molten silicate deposits with yttrium monosilicate*; *Journal of the American Ceramic Society*; **2020**, 103, 2919–2932, doi:10.1111/jace.16972.
127. Wolf, M.; Mack, D.E.; Guillon, O.; Vaßen, R. *Resistance of pure and mixed rare earth silicates against calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS): A comparative study*. *Journal of the American Ceramic Society*; **2020**, doi:10.1111/jace.17328.
128. Poerschke, D.L.; Jackson, R.W.; Levi, C.G. *Silicate Deposit Degradation of Engineered Coatings in Gas Turbines: Progress Toward Models and Materials Solutions*; *Annual Review of Materials Research*; **2017**, 47, 297–330, doi:10.1146/annurev-matsci-010917-105000.
129. Krause, A.R.; Senturk, B.S.; Garces, H.F.; Dwivedi, G.; Ortiz, A.L.; Sampath, S.; Padture, N.P. *2ZrO₂ Y₂O₃ Thermal Barrier Coatings Resistant to Degradation by Molten CMAS: Part I, Optical Basicity Considerations and Processing*; *Journal of the American Ceramic Society*; **2014**, 97, 3943–3949, doi:10.1111/jace.13210.
130. Duffy, J.A.; Ingram, M.D. *An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept*; *Journal of Non-Crystalline Solids*; **1976**, 21, 373–410, doi:10.1016/0022-3093(76)90027-2.
131. Duffy, J.A. *Optical basicity analysis of glasses containing trivalent scandium, yttrium, gallium and indium*; *Physics and Chemistry of Glasses (Physics and Chemistry of Glasses)* **2005**, 500–504.
132. Felsche, J. *The crystal chemistry of the rare-earth silicates*; In *Rare Earths*; Dunitz, J.D., Hemmerich, P., Ibers, J.A., Jørgensen, C.K., Neilands, J.B., Nyholm, R.S., Reinen, D., Williams, R.J.P., Eds.; Society of Glass Technology: Berlin, Heidelberg, **1973**; pp 99–197, ISBN 978-3-540-06125-0.
133. Weyant, C.M.; Faber, K.T. *Processing–microstructure relationships for plasma-sprayed yttrium aluminum garnet*; *Surface and Coatings Technology*; **2008**, 202, 6081–6089, doi:10.1016/j.surfcoat.2008.07.008.
134. Gordon S.; McBride B.J. *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications I. Analysis*; Cleveland, OH, United States, **1994**.

135. Oberste Berghaus, J.; Marple, B.R. *High-Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Suspension Spraying of Mullite Coatings*; Journal of Thermal Spray Technique; **2008**, 17, 671–678, doi:10.1007/s11666-008-9219-8.
136. Bakan, E.; Mauer, G.; Sohn, Y.; Koch, D.; Vaßen, R. *Application of High-Velocity Oxygen-Fuel (HVOF) Spraying to the Fabrication of Yb-Silicate Environmental Barrier Coatings*. Coatings; MDPI Coatings; **2017**, 7, 55, doi:10.3390/coatings7040055.
137. Fu, Y.; Peng, T.; Yang, D.; Sun, C.; Chen, Y.; Gao, Y. *HVOF sprayed Al–Cu–Cr quasicrystalline coatings from coarse feedstock powders*; Surface and Coatings Technology; **2014**, 252, 29–34, doi:10.1016/j.surfcoat.2014.05.003.
138. Guo, H.B.; Vaßen, R.; Stöver, D. *Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings with high segmentation crack density*; Surface and Coatings Technology; **2004**, 186, 353–363, doi:10.1016/j.surfcoat.2004.01.002.
139. Pfeiffer, W.; Wenzel, J. *Shot Peening of Brittle Materials - Status and Outlook*; Material Science Forum; **2010**, 638-642, 799–804, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.638-642.799.
140. Bagherifard, S.; Fernández Pariente, I.; Ghelichi, R.; Guagliano, M.; Vezzù, S. *Effect of Shot Peening on Residual Stresses and Surface Work-Hardening in Cold Sprayed Coatings*; KEM; **2009**, 417-418, 397–400, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.417-418.397.
141. Zhou, Z.; Shang, J.; Chen, Y.; Liang, X.; Shen, B.; Zhang, Z. *Synchronous Shot Peening Applied on HVOF for Improvement on Wear Resistance of Fe-based Amorphous Coating*; Coatings; **2020**, 10, 187, doi:10.3390/coatings10020187.
142. Cheng, D.; Xu, Q.; Tapaga, G.; Lavernia, E.J. *A numerical study of high-velocity oxygen fuel thermal spraying process. Part I: Gas phase dynamics*; Metallurgical and Materials Transactions A; **2001**, 32, 1609–1620, doi:10.1007/s11661-001-0139-1.
143. Picas, J.A.; Punset, M.; Baile, M.T.; Martín, E.; Forn, A. *Effect of oxygen/fuel ratio on the in-flight particle parameters and properties of HVOF WC-CoCr coatings*; Surface and Coatings Technology; **2011**, 205, S364-S368, doi:10.1016/j.surfcoat.2011.03.129.
144. Cheng, D.; Xu, Q.; Lavernia, E.J.; Trapaga, G. *The effect of particle size and morphology on the in-flight behavior of particles during high-velocity oxyfuel thermal spraying*; Metallurgical and Materials Transactions B **2001**, 32, 525–535, doi:10.1007/s11663-001-0037-3.
145. Sampath, S.; Jiang, X. *Splat formation and microstructure development during plasma spraying: deposition temperature effects*; Materials Science and Engineering: A; **2001**, 304-306, 144–150, doi:10.1016/S0921-5093(00)01464-7.

146. Gottstein, G. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde. Mit 28 Tabellen, 3. Aufl.*; Springer: Berlin, **2007**, ISBN 9783540711049.
147. Espinosa, J.R.; Vega, C.; Valeriani, C.; Frenkel, D.; Sanz, E. *Heterogeneous versus homogeneous crystal nucleation of hard spheres*; *Soft Matter*; **2019**, *15*, 9625–9631, doi:10.1039/c9sm01142k.
148. Wu, Y.; Lin, P.; Xie, G.; Hu, J.; Cao, M. *Formation of amorphous and nanocrystalline phases in high velocity oxy-fuel thermally sprayed a Fe–Cr–Si–B–Mn alloy*; *Materials Science and Engineering: A*; **2006**, *430*, 34–39, doi:10.1016/j.msea.2006.05.095.
149. An, Q.; Luo, S.-N.; Goddard, W.A.; Han, W.Z.; Arman, B.; Johnson, W.L. *Synthesis of single-component metallic glasses by thermal spray of nanodroplets on amorphous substrates*; *Applied Physics Letter*; **2012**, *100*, 41909, doi:10.1063/1.3675909.
150. Jungblut, S.; Dellago, C. *Heterogeneous Crystallization on Pairs of Pre-Structured Seeds*; *Journal of Physical Chemistry B*; **2016**, *120*, 9230–9239, doi:10.1021/acs.jpcc.6b06510.
151. Laramy, C.R.; Fong, L.-K.; Jones, M.R.; O'Brien, M.N.; Schatz, G.C.; Mirkin, C.A. *Understanding nanoparticle-mediated nucleation pathways of anisotropic nanoparticles*; *Chemical Physics Letters*; **2017**, *683*, 389–392, doi:10.1016/j.cplett.2017.01.050.
152. Li, L.; Kharas, B.; Zhang, H.; Sampath, S. *Suppression of crystallization during high velocity impact quenching of alumina droplets: Observations and characterization*; *Materials Science and Engineering: A*; **2007**, *456*, 35–42, doi:10.1016/j.msea.2006.11.132.
153. Aubreton, J.; Elchinger, M.F.; Rat, V.; Fauchais, P. *Two-temperature transport coefficients in argon–helium thermal plasmas*; *Journal of Physics D: Applied Physics*; **2004**, *37*, 34–41, doi:10.1088/0022-3727/37/1/007.
154. Murphy, A.B. *Transport Coefficients of Hydrogen and Argon–Hydrogen Plasmas*; *Plasma Chemistry and Plasma Processing*; **2000**, *20*, 279–297, doi:10.1023/A:1007099926249.
155. Rubahn, H.-G.; Balzer, F. *Laseranwendungen an harten und weichen Oberflächen, 1. Aufl.*; Teubner: Wiesbaden; **2005**, ISBN 9783519004905.

14 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Baugruppen eines Flugzeugtriebwerks [1].	3
Abbildung 2: Temperatur- und Druckverlauf in einem Flugzeugtriebwerk, angelehnt an [1].	3
Abbildung 3: (links) Effizienz einer Turbine in Abhängigkeit vom Druckverhältnis für verschiedene Turbineneintrittstemperaturen, (rechts) vereinfachte Darstellung des Joule-Prozesses (gestrichelt) sowie der Verlauf eines realen Prozesses angelehnt an [3], [4] und [5].	4
Abbildung 4: Charakterisierende Stichworte für faserverstärkte Kunststoffe, faserverstärkte keramische Werkstoffe und für Massivkeramik [11].	6
Abbildung 5: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von CMCs im Vergleich zu monolithischer Keramik [12].	6
Abbildung 6: Vorgänge bei Rissausbreitung in faserverstärkter Keramik [12].	7
Abbildung 7: Massenänderung und Oberflächenabtrag von SiC bei 1200°C und 90% Wasserdampf, angelehnt an [31].	11
Abbildung 8: Zeitlicher Ablauf der Entwicklung von Turbinenwerkstoffen, -kühlungen und -beschichtungen zur Erhöhung der Einsatztemperatur, angelehnt an [38].	12
Abbildung 9: Parameter für die Herstellung von Environmental Barrier Coatings, angelehnt an [39].	13
Abbildung 10: Vergleich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Oxiden und Silikaten im Vergleich mit SiC und Si ₃ N ₄ [39].	13
Abbildung 11: Verflüchtigung für SiC, Mullit und BSAS bei 1500°C, p(H ₂ O)=0,5 atm und P _{total} =1 atm [39].	14
Abbildung 12: REM-Aufnahme eines Reaktionsprodukts einer BSAS-Schicht mit einem SiC-CMC (T = 1300°C, p _{H₂O} = 0.9 atm, P _{total} = 1 atm and v = 2.2 cm/s) [44].	14
Abbildung 13: Aufbau eines EBC-Schichtsystems der dritten Generation, angelehnt an [41].	15
Abbildung 14: Prinzip des thermischen Spritzens und des daraus resultierenden Schichtaufbaus, angelehnt an [72].	18
Abbildung 15: Übersicht über die Unterteilung der verschiedenen thermischen Beschichtungsverfahren und der eingesetzten Materialien, angelehnt an [71].	19
Abbildung 16: Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten verschiedener thermischer Beschichtungsverfahren, angelehnt an [75].	20
Abbildung 17: Vickershärteeindruck mit eingezeichnetem Durchmesser des Eindrucks (2c) und mittlerer Risslänge (a).	25
Abbildung 18: Skizze des originalen Grenzflächenrissfestigkeitstest [82].	26
Abbildung 19: Skizze einer Grenzähigkeitsprobe mit eingetragenen Kennwerten vor (links) und nach dem Test (rechts), angelehnt nach [81].	26
Abbildung 20: Skizze eines adhäsiven (a), eines kohäsiven (b) und eines Mischversagens (c) von Schichten angelehnt an [83].	27
Abbildung 21: Definition von R _a [88].	28
Abbildung 22: Definition der Werte R _z , R _{max} und R _t [88].	29
Abbildung 23: Darstellung der Prozesse, die während der Laserablation auftreten in Abhängigkeit der Pulsdauer [91].	31
Abbildung 24: Aufbau eines FAST-Graphitwerkzeuges [99].	38
Abbildung 25: Skizzierter Aufbau des adaptierten Kakisawatests [82].	42
Abbildung 26: Skizze des Kräftegleichgewichts zwischen Probe und Werkzeug kurz vor der Rissentstehung unter Vernachlässigung der Reibungsanteile [82].	42
Abbildung 27: Skizze der verwendeten Gitterstrukturen für den Grenzflächenähigkeitsstest.	46
Abbildung 28: Darstellung der XRD Analyse von YbDS (a), YbMS (b), YDS (c) und YMS (d) vor und nach einer Wärmebehandlung bei 1200°C für 4h in Kontakt mit SiC.	49
Abbildung 29: Darstellung der XRD-Analyse von SnO ₂ (a) und Zr ₂ TiO ₄ /Al ₂ TiO ₅ (b) vor und nach einer Wärmebehandlung bei 1200°C für 4h in Kontakt mit SiC.	50

Abbildung 30: Gefüge der gesinterten Knopfproben aus YDS (links) und YMS (rechts) mit einer Porosität von unter 2%..... 51

Abbildung 31: REM-Aufnahmen der mit 200 mN eingebrachten Vickers-Eindrücke mit ungleich verteilten Rissen (links) und abgeplatzten Flächen (rechts). 52

Abbildung 32: REM-Bilder und XRD-Phasenanalysen der Ytterbiumdisilikat- (a, c) und -monosilikatproben (b, d) vor dem CMAS-Reaktionstest, sowie die EDX-Analysen von P1 und P2 (e, f). 56

Abbildung 33: REM-Bilder und XRD-Phasenanalysen der YbDS-YbMS-Mischproben YbMix1 (a, c) und YbMix3 (b, d) vor dem CMAS-Reaktionstest, sowie die EDX-Analysen von P1 und P2 (e, f). 57

Abbildung 34: REM-Bilder der reinen Ytterbiumsilikatproben nach einem 8-stündigem CMAS-Reaktionstest bei 1400°C: YbDS (a, b) und YbMS (c, d). An P1-P4 sind EDX Analysen durchgeführt worden (Ergebnisse in Abbildung 42). 58

Abbildung 35: REM-Bilder der reinen Yttriumsilikatproben nach einem 8-stündigem CMAS-Reaktionstest bei 1400°C: YDS (a, b) und YMS (c, d). An P1-P4 sind EDX-Analysen durchgeführt worden (Ergebnisse in Abbildung 43). 59

Abbildung 36: Gemessene SiO₂-Aktivität (rot) und kalkulierte Yb₂O₃-Aktivität (blau), angelehnt an [36]. 62

Abbildung 37: REM-Bilder der gemischten Ytterbiumsilikatproben nach einem 8 stündigem CMAS-Reaktionstest bei 1400°C: YbMix1 (a, b), YbMix2 (c, d) und YbMix3 (e, f). An P1-P4 sind EDX Analysen durchgeführt worden (Ergebnisse in Abbildung 42). 65

Abbildung 38: YbDS- (a) und YbMS- (b) Agglomerate in einer YbMix3-Probe nach dem 8 stündigem CMAS-Reaktionstest bei 1400°C..... 66

Abbildung 39: Skizze des Reaktionsmechanismus zwischen CMAS und den YbMix-Proben. .. 67

Abbildung 40: REM-Aufnahme von verbleibendem YbMS an der Grenzfläche zwischen Apatit und Substrat..... 68

Abbildung 41: XRD-Phasenanalysen der sieben verschiedenen Materialien nach dem CMAS-Reaktionstest: YbDS (a), YbMS (b), YDS (c), YMS (d) und YbMix1 (e) repräsentativ für die Yb-Mischungen. 69

Abbildung 42: EDX-Analysen der vier in Abbildung 34 und Abbildung 37 gekennzeichneten Punkte der Ytterbiumsilikatproben (YbDS, YMS, YbMix1-3) nach dem CMAS-Reaktionstest: im verbleibendem CMAS (P1), in der Reaktionsschicht (P2), an der Grenzfläche (P3) und im verbleibendem Substrat (P4). 70

Abbildung 43: EDX-Analysen der vier in Abbildung 35 gekennzeichneten Punkte der Yttriumsilikaten (YDS und YMS) nach dem CMAS-Reaktionstest: im verbleibendem CMAS (P1), in der Reaktionsschicht (P2), an der Grenzfläche (P3) und im verbleibendem Substrat (P4). 71

Abbildung 44: Mikrostrukturaufnahme einer Beispielschicht mit hohem Anteil an nicht aufgeschmolzenen Partikeln (a) sowie einer Vergrößerung mit rot markierten Merkmalen dieser Schicht (b). 73

Abbildung 45: Mikrostrukturbilder der H₂ getriebenen HVOF -Versuche mit einem Gasdurchfluss von 0,45 · Q_{HVOF} und unterschiedlichen H₂:O₂-Verhältnissen: 2,5:1 (a), 3:1(b), 3,5:1 (c) und 4:1 (d). 75

Abbildung 46: Mikrostrukturbilder der DOE-Versuche mit dem HVOF-Verfahren (Methan) mit einem O₂: CH₄-Verhältnis von 1,5:1 und den Gasflüssen 0,6 (a), 0,45 (b) und 0,3 (c) · Q_{HVOF}. .. 79

Abbildung 47: Mikrostrukturbilder der DOE-Versuche mit dem HVOF-Verfahren (Methan) mit einem O₂: CH₄-Verhältnis von 2:1 und den Gasflüssen 0,6 (a), 0,45 (b) und 0,3 (c) · Q_{HVOF}. 79

Abbildung 48: Mikrostrukturbilder der DOE-Versuche mit dem HVOF-Verfahren (Methan) mit einem O₂: CH₄-Verhältnis von 2,5:1 und den Gasflüssen 0,6 (a), 0,45 (b) und 0,3 (c) · Q_{HVOF}. .. 81

Abbildung 49: 3D-Darstellung der linearen Regression der HVOF-DOE-Ergebnisse. 82

Abbildung 50: Mikrostruktur des HVOF-Versuches mit verringerter Partikelgröße (25 µm). 84

Abbildung 51: Mikrostrukturbilder der DOE-Versuche, die mit dem HVAPS-Verfahren mit dem herkömmlichen Gasfluss (Q_{HVAPS}) und 80 mm (a), 120 mm (b) und 160 mm (c) Spritzabstand hergestellt wurden. 86

Abbildung 52: Mikrostrukturbilder der DOE-Versuche, die mit dem HVAPS-Verfahren mit doppeltem Gasfluss ($2 \cdot Q_{HVAPS}$) und 80 mm (a), 120 mm (b) und 160 mm (c) Spritzabstand hergestellt wurden. 88

Abbildung 53: Mikrostrukturbilder der DOE-Versuche die mit dem HVAPS-Verfahren mit dem Dreifachen Gasfluss ($3 \cdot Q_{HVAPS}$) und 80 mm (a), 120 mm (b) und 160 mm (c) Spritzabstand hergestellt wurden. 91

Abbildung 54: 3D-Darstellung der linearen Regression der Porosität (links) und des Flächengewichts (rechts) des HVAPS-DOE. 93

Abbildung 55: Mikrostrukturbilder der HVAPS-Versuche mit erhöhter Nettoleistung: durch Erhöhung des Arbeitsstroms auf 480 A (a) und Erhöhung des Heliumanteil von 0 auf 20% (b). 94

Abbildung 56: Mikrostruktur des HVAPS-Versuches mit verringerter Partikelgröße. 95

Abbildung 57: Mikrostrukturbilder der DOE-Versuche mit dem VLPPS-Verfahren mit variiertes Haltezeit und Abkühlkurve: V1(a), V2 (b), V3 (c), V4 (d). 97

Abbildung 58: Beispiel einer VLPPS Probe mit durchgehendem Riss an der CVD/Haftvermittlerschicht-Grenzfläche. 99

Abbildung 59: Mikrostrukturaufnahmen der isothermisch zyklerten YbDS- (a) und YbMix2- (b) APS-Schichten mit Delaminationsrissen und festgestelltem SiO_2 (rot markierte Bereiche). 101

Abbildung 60: Mikrostrukturaufnahmen der isothermisch zyklerten YbDS- (a) und Ybmix2- (b) HVAPS-Schichten mit Delaminationsrissen und festgestelltem SiO_2 (rot markierte Bereiche). 102

Abbildung 61: Mikrostrukturaufnahmen der isothermisch zyklerten YbDS- (a) und YbMix2- (b) HVOF-Schichten mit Delaminationsrissen und festgestelltem SiO_2 (rot markierte Bereiche). . 103

Abbildung 62: Mikrostrukturaufnahmen der isothermisch zyklerten YbDS- (a) und YbMix2- (b) VLPPS-Schichten. 104

Abbildung 63: Ergebnisse der Haftfestigkeit von HVAPS-gespritzten Siliziumhaftvermittlerschichten mit (rechts) und ohne (links) Wärmebehandlung, ermittelt mittels eines Haftzugversuchs bei MTU Aero Engines. 105

Abbildung 64: Aufsicht auf bearbeitete Bereiche eines polierten Si-Wafers. Sichtbar sind die Auswirkung der Laserleistung und Pulslänge auf die Morphologie von Punktstrukturen, die mit einer Pulslänge von 200 ns und (a) 100% bzw. 25% (b) der Spitzenleistung, sowie mit einer Pulslänge 50 ns und (c) 100% bzw. (d) 25% der Spitzenleistung erzeugt wurden. Aufgrund schlechter Wahrnehmbarkeit sind die Strukturen in b und d rot markiert. 107

Abbildung 65: Auswirkung der Pulszahl auf die Morphologie einer Punktstruktur, die mit einer Pulslänge von 200 ns, 100% Peakleistung und 10 Pulsen (a) bzw. 40 Pulsen (b), sowie mit einer Pulslänge von 50 ns, 100% Peakleistung und 10 Pulsen (c) bzw. 40 Pulsen (d) erzeugt wurden. 109

Abbildung 66: Auswirkung von Pulswiederholungen auf die Morphologie einer Punktstruktur, die mit einer Pulslänge von 200 ns, 100% Peakleistung und 10 Wiederholungen (a) bzw. 40 Wiederholungen (b), sowie mit einer Pulslänge von 50 ns, 100% Peakleistung und 10 Wiederholungen (c) bzw. 40 Wiederholungen (d) erzeugt wurden. 111

Abbildung 67: Mikroskopische Aufnahme (links) und 3D-Darstellung (rechts) der auf eine Siliziumhaftvermittlerschicht übertragene Punktstruktur. 113

Abbildung 68: 3D-Darstellungen einer unstrukturierten (links) und einer mit einer Gitterstruktur (ST2) versehenen Siliziumhaftvermittlerschicht (rechts). 114

Abbildung 69: Mittels Konfokalmikroskopie aufgenommene Linienprofile einer unstrukturierten (ST1, a) und einer mit einer Gitterstruktur versehenen (ST3, b) Siliziumhaftvermittlerschicht. 115

Abbildung 70: Pull-Off-Haftzugstest mit abgelöster CMC-Lage. 116

Abbildung 71: Mikrostrukturaufnahmen der H/D-Grenzfläche der Proben ST1 (links), ST2 (rechts) und ST3 (unten) vor dem Grenzflächenzähigkeitstest. 118

Abbildung 72: Grenzflächen und Rissverläufe einer strukturierten (links) und einer unstrukturierten (rechts) Probe nach dem Grenzflächenzähigkeitstest. 119

Abbildung 73: Bruchflächen der Schichtseite (a) und der Substratseite (b) einer vollständig delaminierten, nach ST3 strukturierten Probe des Kakisawatests mit rotmarkierten Positionen der bassin- bzw. wellenartigen Strukturen..... 119

Abbildung 74: unbeschichtetes Kantensubstrat. 122

Abbildung 75: Beschichtungsvarianten 1 (a) und 2 (b) für das Auftragen von Schichten auf der Kantengeometrie. 123

Abbildung 76: Siliziumablösungen auf den ersten beschichteten Kantengeometrien. 123

Abbildung 77: Eine mit Silizium (a) und YbDS (b) bei hohen Substrattemperaturen beschichtete Kantengeometrie. 124

Abbildung 78: Mikrostrukturen der übertragenen Schichtsysteme nach Variante 1 (a) und nach Variante 2 mit strukturierter Haftvermittlerschicht (b). 125

15 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaften nicht-oxidischer und oxidischer CMCs [17,18]..... 7

Tabelle 2: Überblick über einige EBC- und CMC-Materialien mit ihren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Schmelzpunkten. 16

Tabelle 3: Porosität und Rauigkeitswerte des SiC-CMCs SKT FU12141 33

Tabelle 4: Porosität und Rauigkeitswerte des SiC-CMCs hergestellt am DLR Stuttgart 34

Tabelle 5: Pulverlieferanten der verwendeten Materialien..... 35

Tabelle 6: Laserprozessparameter zur Ablation der verwendeten Gitterstrukturen..... 46

Tabelle 7: Literatur und Ergebniswerte der Dilatometriemessungen im Bereich RT bis 1200°C für alle acht Werkstoffe 47

Tabelle 8: Ergebnisse der mechanischen Kennwertanalyse der seltenen Erdsilikate 52

Tabelle 9: Beispiele für experimentelle Parameter verschiedener CMAS-Studien 54

Tabelle 10: Dilatometrieergebnisse aller reinen und gemischten seltenen Erdsilikate 55

Tabelle 11: Reaktionsschichtdicken der sieben im CMAS-Reaktionstest erprobten Materialien 71

Tabelle 12: Mit CEA berechnete Gasgeschwindigkeit bzw. -temperatur bei 1 bar Umgebungsdruck sowie die ermittelte Schichtporosität in Abhängigkeit vom Gasfluss 74

Tabelle 13: Mit CEA berechnete Gasgeschwindigkeit bzw. -temperatur bei 1 bar Umgebungsdruck sowie die ermittelte Schichtporosität in Abhängigkeit der Gasstöchiometrie. 75

Tabelle 14: Variierte Prozessparameter des methanbetriebenen HVOF-DOE..... 76

Tabelle 15: Mit CEA berechnete Gasgeschwindigkeit bzw. -temperatur bei 1 bar Umgebungsdruck sowie die ermittelte Schichtporosität der Versuchsreihe HM1-HM3 mit einer CH₄:O₂-Brenngasverhältnis von 1,5:1..... 77

Tabelle 16: Mit CEA berechnete Gasgeschwindigkeit bzw. -temperatur bei 1 bar Umgebungsdruck sowie die ermittelte Schichtporosität der Versuchsreihe HM4-HM6 mit einem CH₄:O₂-Brenngasverhältnis von 2:1..... 80

Tabelle 17: Mit CEA berechnete Gasgeschwindigkeit bzw. -temperatur bei 1 bar Umgebungsdruck sowie die ermittelte Schichtporosität der Versuchsreihe HM7-HM9 mit einer CH₄:O₂-Brenngasverhältnis von 2,5:1..... 82

Tabelle 18: Variierte Prozessparameter im HVAPS-DOE 85

Tabelle 19: Mit CEA berechnete Gasgeschwindigkeit bzw. -temperatur bei 1 bar Umgebungsdruck sowie die ermittelte Schichtporosität bzw. das berechnete Flächengewicht der Versuchsreihe HA1-HA3 mit Standardgasdurchfluss (Q_{HVAPS}) 87

Tabelle 20: Mit CEA berechnete Gasgeschwindigkeit bzw. -temperatur 1 bar Umgebungsdruck sowie die ermittelte Schichtporosität bzw. das berechnete Flächengewicht der Versuchsreihe HA1-HA3 mit doppeltem Gasdurchfluss ($2 \cdot Q_{HVAPS}$) 89

Tabelle 21: Mit CEA berechnete Gasgeschwindigkeit bzw. -temperatur bei 1 bar Umgebungsdruck sowie die ermittelte Schichtporosität bzw. das berechnete Flächengewicht der Versuchsreihe HA1-HA3 mit dem Dreifachen Gasdurchfluss ($3 \cdot Q_{HVAPS}$) 92

Tabelle 22: Variierte Prozessparameter im VLPPS-DOE 97

Tabelle 23: Versuchsplan zur Optimierung der Punktstrukturierung 106

Tabelle 24: Ergebnisse der Rauigkeitsmessung der Versuchsreihe Laserleistung 108

Tabelle 25: Ergebnisse der Rauigkeitsmessung der Versuchsreihe Pulszahl 110

Tabelle 26: Ergebnisse der Rauigkeitsmessung der Versuchsreihe Schraffurwiederholungen.. 112

Tabelle 27: Ergebnisse der Rauigkeitsmessung an den Strukturtests1 bis 3 114

Tabelle 28: Experimentell bestimmte Aufbiegung, Last, Nutlänge, Ersatzsteifigkeit und Grenzflächenfähigkeit für ST1 bis ST3 117

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlichst für die Unterstützung so vieler Menschen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt haben und ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Auch bedanke ich mich bei MTU Aero Engines für die Möglichkeiten und die Kooperation bei diesem Promotionsprojekt

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Robert Vaßen und meinem Betreuer Daniel Mack, die mich nicht nur in dieser Zeit begleitet haben, sondern mir auch immer mit Rat und Erfahrung zur Seite standen. Des Weiteren bedanke ich mich bei Martin Bram, dass er in der Prüfungskommission als Zweitprüfer meiner Doktorarbeit fungierte. Auch möchte ich mich für das viele gewonnene Wissen bei Georg Mauer, Emine Bakan, Jochen Fiebig, Christoph Vorkötter, Caren Gatzen, Denise Koch, Sylvain Badie, Apurv Dash und Moritz Kindelmann bedanken. In vielen Diskussionen konnten so einige spannende Erklärungen für meine Ergebnisse gefunden werden.

Für die Unterstützung bei der Ausführung der zahlreichen Experimente möchte ich mich bei den Kollegen Karl-Heinz Rauwald, Ralf Laufs, Frank Kurze, Martin Tandler, Hiltrud Moitroux, Sigrid Schwartz-Lückge, Mark Kappertz, Marie-Theres Gerhards, Yoo Jung Sohn, Doris Sebold und Andrea Hilgers bedanken.

In einem Institut voller verrückter Chemiker und Physiker danke ich Jana Joeris für einen amüsanten Beistand unter Ingenieuren.

Bei Sandra Schädel, Vicky Tirtey und Stephan Weitz möchte ich für die vielen Organisationen und Hilfestellungen in allen bürokratischen Angelegenheiten bedanken.

Da das Leben in diesen drei Jahren nicht nur aus Arbeit bestand, bedanke ich mich herzlichst bei Sabrina Ecker, Walter Scheld, Melina Poll, Theresa Go, Ralf Steinert und David Udomsilp für viele humorvolle Mittagspausen, Gespräche und Spieleabende sowie für spannende und stressreduzierende Fußball- und Boulderflüge.

For a fantastic stay and the great help during my stay in Tsukuba I want to thank Hideki Kakisawa. Thank you for this marvellous experience.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie und im Besonderen meiner brillanten Frau Anna. Ohne ihre Hilfe und Unterstützung wären viele Dinge schiefgelaufen und das Leben weniger bunt.

Auch wenn sie hier in einzelnen Kategorien aufgeführt sind, haben alle genannten dazu beigetragen diese fantastischen drei Jahre Promotion mitzugestalten. Vielen Dank!



Markus Dietmar Wolf

07. August 1991 in Heidelberg

E-Mail m.wolf@fz-juelich.de

Ausbildung

11/2017 – 01/2021

Wissenschaftlicher Mitarbeiter/ Promotionsstudent 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 Schutzschichten für nicht-oxidische Faserverbundwerkstoffe

10/2014 – 03/2017

Studium des Werkstoffingenieurwesens, Master of Science, RWTH Aachen
Schwerpunkte: Werkstofftechnik der Metalle, Oberflächentechnik
Masterarbeit: Vergleichende Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften zweier hochmanganhaltiger TWIP-Warmbandstähle
Abschlussnote: sehr gut (1,5)

10/2011 – 09/2014

Studium des Werkstoffingenieurwesens, Bachelor of Science, RWTH Aachen
Abschlussnote: gut (2,3)

Bis 2011

Gymnasium Wilnsdorf
Allgemeine Hochschulreife, Abiturnote: gut (2,2)

Band / Volume 515

Modeling and validation of chemical vapor deposition for tungsten fiber reinforced tungsten

L. Raumann (2020), X, 98, XXXVIII pp

ISBN: 978-3-95806-507-9

Band / Volume 516

Zinc Oxide / Nanocrystalline Silicon Contacts for Silicon Heterojunction Solar Cells

H. Li (2020), VIII, 135 pp

ISBN: 978-3-95806-508-6

Band / Volume 517

Iron isotope fractionation in arable soil and graminaceous crops

Y. Xing (2020), X, 111 pp

ISBN: 978-3-95806-509-3

Band / Volume 518

Geophysics-based soil mapping for improved modelling of spatial variability in crop growth and yield

C. Brogi (2020), xxi, 127 pp

ISBN: 978-3-95806-510-9

Band / Volume 519

Measuring and modelling spatiotemporal changes in hydrological response after partial deforestation

I. Wiekenkamp (2020), xxxvii, 276 pp

ISBN: 978-3-95806-512-3

Band / Volume 520

Characterization of Root System Architectures from Field Root Sampling Methods

S. Morandage (2020), xxii, 157 pp

ISBN: 978-3-95806-511-6

Band / Volume 521

Generation Lulls from the Future Potential of Wind and Solar Energy in Europe

D. S. Ryberg (2020), xxvii, 398 pp

ISBN: 978-3-95806-513-0

Band / Volume 522

Towards a Generalized Framework for the Analysis of Solar Cell Performance based on the Principle of Detailed Balance

B. J. Blank (2020), iv, 142 pp

ISBN: 978-3-95806-514-7

Band / Volume 523

A Robust Design of a Renewable European Energy System Encompassing a Hydrogen Infrastructure

D. G. Çağlayan (2020), xxii, 312 pp

ISBN: 978-3-95806-516-1

Band / Volume 524

Control and Optimization of a Lorentz Force Based Actuator System for External Flow

M. F. Seidler (2020), xii, 136 pp

ISBN: 978-3-95806-518-5

Band / Volume 525

ETV Online Tagung 2020

Industrielle Groß- und Hochtemperaturwärmepumpen im Energiesystem

D. Stolten, G. Markowz (Hrsg.) (2020), ca. 71 pp

ISBN: 978-3-95806-519-2

Band / Volume 526

Atmospheric Trace Gas Measurements Using Chemical Ionisation Time-of-Flight Mass Spectrometry

Y. Li (2020), xi, 110 pp

ISBN: 978-3-95806-520-8

Band / Volume 527

Uranium accumulation in agricultural soils as derived from long-term phosphorus fertilizer applications

Y. Sun (2020), XII, 136 pp

ISBN: 978-3-95806-521-5

Band / Volume 528

Entwicklung von Schutzschichten für nicht-oxidische Faserverbundwerkstoffe

M. Wolf (2021), VI, 150, 2 pp

ISBN: 978-3-95806-524-6

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter

<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 528
ISBN 978-3-95806-524-6