

Abscheidung kolumnarer Wärmedämmschichten mittels Suspensionsplasmaspritzen (SPS) und Plasma Spray – Physical Vapor Deposition (PS-PVD) Prozesse

Jana Joeris

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 628

ISBN 978-3-95806-752-3

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

Abscheidung kolumnarer Wärmedämmschichten mittels Suspensions- plasmaspritzen (SPS) und Plasma Spray – Physical Vapor Deposition (PS-PVD) Prozesst

Jana Joeris

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

Band / Volume 628

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-752-3

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 2024

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 628

D 294 (Diss. Bochum, Univ., 2023)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-752-3

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

In dieser Arbeit werden kolumnare Wärmedämmschichten mit dem Suspensionsplasmaspritzverfahren (SPS) und Plasma Spray-Physical Vapor Deposition (PS-PVD) Prozess hergestellt. Für die industrielle Anwendung ist die Erhöhung der Lebensdauer der Schichten ein wichtiges Ziel. Dazu wird durch das Einbringen einer oxiddispersionsverstärkten (ODS) Schicht der thermische Ausdehnungskoeffizient von Metall und Keramik angeglichen, wodurch die radialen Spannungen in der Wärmedämmschicht reduziert werden können. Des Weiteren wird die Lebensdauer durch eine Voroxidation des Bondcoats mit Bildung einer Aluminiumoxidschicht verlängert.

Zu Beginn der Arbeit werden die Material- und Prozessparameter für die Beschichtungsprozesse evaluiert. Ziel ist die Herstellung von kolumnaren Mikrostrukturen, die eine hohe Kolumnendichte besitzen. Beim SPS-Prozess wird die Mikrostruktur dabei maßgeblich durch die Förderrate der Suspension beeinflusst. Eine zu hohe Förderrate erhöht die Porosität der Schicht um ein Vielfaches und senkt die Abscheidungseffizienz deutlich. Kolumnare Strukturen lassen sich nur schwer herstellen. Um kolumnare Strukturen zu erzeugen, muss die Zerstäubung der Suspension und das Aufschmelzen der agglomerierten Partikel optimiert werden. Dies wird erreicht, indem die Plasmagaszusammensetzung und -menge optimiert wird. Für den SPS-Prozess wird eine hohe Kolumnendichte erzielt, wenn as.sprayed Bondcoats mit einer hohen Anzahl an Rauheitsspitzen verwendet werden, wobei für den PS-PVD-Prozess polierte Oberflächen benötigt werden. Die evaluierten Parameter werden anschließend verwendet, um Zylinder und Thermozyklieberproben aus IN738 und CMSX-4 zu beschichten.

Thermozyklieberproben werden verwendet, um die Temperaturwechselbeständigkeit der Wärmedämmschichten zu untersuchen. Neben der Mikrostruktur des Topcoats hat die Zusammensetzung der Bondcoats einen Einfluss auf die Lebensdauer. Durch die Verwendung von ODS-Schichten, kann die Beständigkeit der Schichten verbessert werden. Vielversprechende Ergebnisse lassen sich durch die Voroxidation der Bondcoats erzielen. Durch eine Wärmebehandlung der Bondcoats vor dem Beschichten des Topcoats, wird eine thermisch gewachsene Oxidschicht (TGO) gebildet, die es ermöglicht die Lebensdauer von SPS-Schichten um ein Vielfaches zu erhöhen. Dadurch lassen sich erstmalig einlagige SPS-Schichten erzeugen, die vergleichbare Lebensdauern mit anderen Beschichtungsverfahren haben.

Die vorliegenden Arbeiten wurden im Rahmen des Sonderforschungsbereichs Transregio 103 „Vom Atom zur Turbinenschaufel“ durchgeführt.

Abstract

In this work, columnar thermal barrier coatings are prepared by suspension plasma spraying (SPS) and plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD) process. For industrial applications, increasing the lifetime of the coatings is an important aim. For this purpose, the thermal expansion coefficient of metal and ceramic is equalized by introducing an oxide dispersion strengthened (ODS) layer, which can reduce the radial stresses in the thermal barrier coating. Furthermore, the service life is extended by pre-oxidation of the bond coat with formation of an aluminum oxide layer.

At the beginning of the work, the material and process parameters for the coating processes are evaluated. The objective is to produce columnar microstructures that have a high column density. In the SPS process, the microstructure is significantly affected by the feed rate of the suspension. Too high feeding rates increases the porosity of the coating strongly and significantly reduce the deposition efficiency. Columnar structures are then difficult to produce. To deposit columnar structures, the atomization of the suspension and the melting of the agglomerated particles must be optimized. This is achieved by optimizing the plasma gas composition and quantity. For the SPS process, a high column density is achieved when as.sprayed bondcoats with a high number of roughness peaks are used, whereas polished surfaces are required for the PS-PVD process. The evaluated parameters are then used to coat cylinders and thermal cycle samples of IN738 and CMSX-4.

Thermal cycling samples are used to investigate the thermal shock resistance of the thermal barrier coatings. In addition to the microstructure of the topcoat, the composition of the bondcoats has an impact on their durability. By using ODS layers, the lifetime of the thermal barrier coating (TBC) can be improved. Promising results can be achieved by pre-oxidation of the bondcoats. By heat-treating the bondcoats before coating the topcoat, a thermally grown oxide (TGO) layer is formed, which makes it possible to increase the lifetime of SPS coatings significantly. This makes it possible for the first time to produce single-layer SPS coatings that have comparable lifetimes to other coating processes.

The present work was carried out within the framework of the Collaborative Research Center SFB/Transregio 103 "From the atom to the turbine blade".

1 Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	3
2	Grundlagen	6
2.1	Gasturbinen und Flugzeugturbinen	6
2.2	Aufbau eines Wärmedämmschichtsystems	8
2.2.1	Substratmaterial	9
2.2.2	Bondcoat	11
2.2.3	Thermisch gewachsene Oxidschicht (TGO).....	12
2.2.4	Topcoat	13
2.2.5	Versagensmechanismen einer Wärmedämmschicht	14
2.3	Plasmaspritzprozesse	23
2.3.1	Plasma.....	24
2.3.2	Plasma Spray - Physical Vapor Deposition (PS-PVD)	26
2.3.3	Electron Beam - Physical Vapor Deposition (EB-PVD).....	28
2.3.4	Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)	29
2.3.5	Axiales Suspensionsplasmaspritzen (SPS).....	31
3	Charakterisierungsmethoden	38
3.1.1	Partikelgrößenverteilung	38
3.1.2	Viskosität	40
3.1.3	Oberflächenspannung	40
3.1.4	Röntgendiffraktometrie (XRD) und Diffraktometrie unter streifendem Einfall (GIXRD)	41
3.1.5	Raman-Spektroskopie.....	42
3.1.6	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	43
3.1.7	Konfokale Laserscanning-Mikroskopie	44

3.1.8	Bildanalyse zur Porositätsbestimmung (Fiji)	44
3.1.9	Indentationsversuche (Mikroindenter)	45
3.1.10	Thermische Zyklisierung (Burner Rig).....	46
4	Experimentelle Methoden	49
4.1	Einsatzmaterialien	49
4.2	Probenvorbereitung für das thermische Spritzen.....	52
4.2.1	Probenvorbereitung: SPS.....	52
4.2.2	Probenvorbereitung: PS-PVD	53
4.2.3	Vorbereitung von Thermozyklierproben	55
4.2.4	Vorbereitung komplex geformter Proben.....	56
4.3	Prozessparameter für das thermische Spritzen	57
4.3.1	Axiales Suspensionsplasmaspritzen (SPS).....	57
4.3.2	Plasma Spray Physical Vapor Deposition (PS-PVD) – Prozess.....	59
5	Ergebnisse und Diskussion Teil 1: Untersuchung von Prozess- und Materialparametern	60
5.1	Suspensionsplasmaspritzen	60
5.1.1	Einfluss des Bondcoats.....	60
5.1.2	Einfluss der Brennerleistung	66
5.1.3	Einfluss von Partikelgröße, Feststoffgehalt und Förderrate	70
5.2	Plasma Spray – Physical Vapor Deposition	76
5.3	Beschichtung komplexer Bauteile	80
6	Ergebnisse und Diskussion Teil 2: Lebensdaueruntersuchung von kolumnaren Wärmedämmschichten	82
6.1	Thermozyklierproben	82
6.2	Vergleich des SPS und PS-PVD Prozesses	111
7	Zusammenfassung & Ausblick.....	113
	Abbildungsverzeichnis	122

Tabellenverzeichnis 127

Lebenslauf 132

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
BSE	Rückstreuelektronen (engl. Backscattered Electrons)
CMSX-4	Cannon Muskegon Single crystal - Materialbezeichnung Einkristall- legierung der Firma Cannon Muskegon
CTE	Thermischer Ausdehnungskoeffizient (engl. Coefficient of Thermal Expansion)
DVC	Vertikal gerissen und dicht (engl. Dense Vertically Cracked)
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl. Electron Backscatter Diffraction)
EP-PVD	Elektronenstrahlverdampfer (engl. Electron Beam Physical Vapor Deposition)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X- Ray Spectroscopy)
engl.	englisch
FZJ	Forschungszentrum Jülich
Gew.-%	Gewichtsprozent
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel spray (Hochgeschwindigkeitsflammsprit- zen)
IA	Bildanalyse (engl. Image Analysis)
IEK	Institut für Energie- und Klimaforschung
IN738	„IN“ Inconel 738 - Materialbezeichnung
MIP	Quecksilberporosimetrie (engl. Mercury Intrusion Porosimetry)
MCrAlY	M= Ni,Co..CrAlY; häufig verwendete Legierungen
ODS	engl. Oxide Dispersion Strengthened - oxiddispersionsverstärkt
PS-PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung mittels Plasmaspritzen (engl. Plasma Spray Physical Vapor Deposition)
RE	Rückstreuelektron
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen

SLPM	Norm Liter pro Minute (engl. Standard Litre Per Minute)
SPS	engl. Suspension Plasma Spraying - Suspensionsplasmaspritzen
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop (engl. Scanning Transmission Electron Microscope)
TBC	Wärmedämmschicht (engl. Thermal Barrier Coating)
TGO	Thermisch gewachsene Oxidschicht
Vol. %	Volumenprozent
VPS	engl. Vacuum Plasma Spraying - Vakuumplasmaspritzen
WDS	Wärmedämmschicht - engl. Thermal Barrier Coating (TBC)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X-Ray Diffraction)
XX %	Feststoffanteil in Gew.-%
YSZ	Yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid

1 Einleitung und Zielsetzung

Insbesondere mit Blick auf die Energie- und Klimapolitik ist es für den Forschungsbereich von Flugzeug- und Gasturbinen unerlässlich die Prozesseffizienz und Lebensdauer von Turbinen zu optimieren. Bereits seit vielen Jahren wird daran geforscht, den Einsatzmaterialien für den Turbinenbau eine höhere Temperaturstabilität zu verleihen. Durch eine Erhöhung der Turbineneinlasstemperatur kann der thermische Wirkungsgrad der Turbinen und die Leistung der Turbinen verbessert werden, was sich wiederum positiv auf den Ressourcenverbrauch auswirkt. Durch die Entwicklung neuer Legierungen wie zum Beispiel dem Einkristall der 2. Generation, konnte die Temperaturstabilität des Grundmaterials einer Turbine seit den 70er Jahren bis heute, von 800°C auf nahezu 1000°C erhöht werden. Durch das zusätzliche Auftragen von Wärmedämmschichten kann die Gastemperatur innerhalb der Turbine sogar auf über 1500°C erhöht werden, da diese den Grundwerkstoff vor Schäden durch hohe Temperaturen schützt. Dennoch ist die Lebensdauer der Wärmedämmschichten oft der limitierende Faktor für die Einsatzdauer der Turbine, weshalb diese durch weitere Forschung stetig optimiert wird.

Um die Beständigkeit der Wärmedämmschichten in den harschen Umgebungen einer Turbine zu verbessern, werden neue Konzepte erstellt, die einen Anstieg der Lebensdauer der Turbine ermöglichen. Ursache für das Versagen der Schichten ist besonders die unterschiedlich große thermische Ausdehnung der einzelnen Schichten eines Wärmedämmschichtsystems. Der Bondcoat und das Substrat bestehen jeweils aus metallischen Komponenten und haben einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zum keramischen Topcoat. In einem Wärmedämmschichtsystem, wird die Dehnung innerhalb der Schichtebene (axial) durch das Substrat bestimmt, sodass nach Relaxation beim Abkühlen Druckspannungen im Topcoat induziert werden und beim Aufheizen Zugspannungen. Senkrecht zur Grenzfläche (radial) entstehen auf den Rauheitsspitzen des Bondcoats ebenfalls Spannungen im Topcoat. Beim Aufheizen steht der Topcoat unter Druckspannung und beim Abkühlen unter Zugspannung. Zusätzlich werden Diffusions- und Oxidationsvorgänge durch die thermische Belastung der Turbine vorangetrieben, sodass mit der Betriebszeit eine Oxidschicht an der Bondcoat/Topcoat-Grenzfläche heranwächst. Diese sogenannte thermisch gewachsene Oxidschicht (TGO) verstärkt mit zunehmender Dicke die Spannungen in der Schicht. Zum einen verursacht das Wachstum der Oxidschicht Spannungen aufgrund der Volumenzunahme (Pakseresht et al., 2022). Zum anderen ist der Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Bondcoat und Oxidschicht noch stärker ausgeprägt. Um die Spannungen durch die thermisch

gewachsene Oxidschicht und die induzierten Spannungen aufgrund der unterschiedlich großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu reduzieren, werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt, die folgend erläutert werden.

Ein Ansatz dieser Arbeit ist die Verwendung von zusätzlichen Zwischenschichten in der Wärmedämmschicht. Konventionelle Schichten bestehen aus Substrat, Bondcoat und Topcoat. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine oxiddispersionsverstärkte Schicht (ODS) auf den Bondcoat beschichtet. Das ODS-Pulver wird über Mechanisches Legieren hergestellt und besteht aus CoNiCrAlY -Pulver und Al_2O_3 . Durch die Anreicherung mit Al_2O_3 erhält der ODS-Bondcoat einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der zwischen dem des Bondcoats und Topcoats liegt. Bei thermischer Belastung ist der Unterschied in der Ausdehnung der Schichten verringert, wodurch die Spannungen in der Schicht reduziert und die Lebenszeit verlängert wird.

Ein weiterer Ansatz zur Verlängerung der Lebenszeit von Wärmedämmschichten ist die Voroxidation von Bondcoats. Substrate werden mit einem Bondcoat beschichtet und in Argon wärmebehandelt. Dadurch entsteht bereits vor der Abscheidung des Topcoats eine TGO auf der Bondcoat-Oberfläche. Oxidschichten besitzen ein parabolisches Wachstum, was bedeutet, dass die Schicht mit fortschreitender Oxidationszeit langsamer wächst. Die Volumenzunahme ist folglich zu Beginn der Oxidation größer. Wird der Topcoat auf die bereits gewachsene Oxidschicht beschichtet, sind die Spannungen, die durch die Volumenzunahme der TGO im Topcoat entstehen geringer, da die schnellwachsende Phase des Oxidwachstums bereits abgeschlossen ist. Auf diese Weise sollen die Spannungen in der Schicht verringert und die Lebenszeit der Wärmedämmschicht verbessert werden.

In der Industrie werden Wärmedämmschichten mit unterschiedlichen Verfahren und Ausgangsmaterialien hergestellt. Dadurch können Schichten mit verschiedenen Mikrostrukturen und Eigenschaften hergestellt werden. Die Herstellung kolumnarer Schichten erfolgt beispielsweise über die Gasphasenabscheidung (EB-PVD). Lamellare Schichten werden mit dem atmosphärischen Plasmaspritzverfahren (APS) erzeugt. Mit beiden Verfahren lassen sich Schichten herstellen, die lange Lebensdauern aufweisen. Besonders kolumnare Schichten zeichnen sich durch hohe Dehnungstoleranz und Langlebigkeit aus. Um kolumnare Mikrostrukturen abzuscheiden, stehen noch weitere vielversprechende Verfahren, wie das Suspensionsplasmaspritzen (SPS) und das Plasma Spray – Physical Vapor Depositon (PS-PVD) Verfahren zur Verfügung. Dennoch sind die Lebensdauern von SPS-Schichten im Vergleich zu APS-Schichten deutlich geringer. Ziel dieser Arbeit ist es, das SPS-Verfahren konkurrenzfähig zum APS-Ver-

fahren zu machen und die Lebensdauer dieser Schichten zu verbessern. Dazu werden verschiedene Parameterstudien durchgeführt, in denen sowohl eine intensive Untersuchung von Prozessparametern als auch von Materialparametern erfolgt. Zusätzlich werden die Ergebnisse der SPS und PS-PVD-Schichten im Anschluss verglichen, um beide Verfahren zur Abscheidung kolumnarer Schichten zu bewerten.

Da die Untersuchungen dieser Arbeit an Flachproben durchgeführt werden, Leitschaufeln einer Turbine jedoch eine komplexe Geometrie aufweisen, werden die Versuchsergebnisse im weiteren Verlauf dieser Arbeit auf Zylinderproben übertragen. Hierbei wird untersucht, ob trotz der Krümmung der Probe eine Übertragung der Parameter erfolgen kann.

2 Grundlagen

2.1 Gasturbinen und Flugzeugturbinen

Die Entwicklung und Erforschung von stationären Gasturbinen erfolgte bereits im 19. Jahrhundert (Lechner et al., 2019), während die ersten Flugzeugturbinen erst im darauffolgenden, 20. Jahrhundert entwickelt wurden (Rick, 2013). Beide Gasturbinen lassen sich dem Bereich der thermischen Wärmekraftmaschinen zuordnen. Deren Hauptaufgaben bestehen darin, durch Zufuhr von thermischer oder chemischer Energie und einer ablaufenden Verbrennungsreaktion, die zugeführte Energie in mechanische oder elektrische Energie umzuwandeln. (Rick, 2013) Während stationäre Gasturbinen bei hoher Temperatur primär kontinuierlich belastet werden, durchlaufen Flugzeugturbinen unterschiedliche Lastzustände, was zu unterschiedlichen Anforderungen an die jeweiligen Bauteile führt.

Bei stationären Gasturbinen handelt es sich um ortsfeste Verbrennungsmaschinen für den Bereich der Energietechnik. Sie werden kontinuierlich durchströmt, besitzen eine hohe Leistungsdichte und können Wirkungsgrade von über 40 % erreichen. Flugzeugturbinen hingegen werden für die Antriebstechnik gebaut und sind nicht ortsgebunden. Diese müssen gerade mit Hinblick auf Energieeinsparung und Ressourcenschonung gewichtssparend und effizient konstruiert werden. Flugzeugturbinen erreichen thermische Wirkungsgrade von bis zu 48 %. Die Entwicklung beider Turbinen fokussiert sich auf die Steigerung der Effizienz. Die Effizienz lässt sich zum Beispiel durch den thermischen Wirkungsgrad beschreiben.

Der thermische Wirkungsgrad einer Gasturbine (siehe Formel (1)) beschreibt das Verhältnis von „Wirkung“ und „Einsatz, also das Verhältnis von entstehender Nutzarbeit (die als Leistung dargestellt wird) zu eingesetzter Wärmemenge:

$$\eta_{th} = \frac{|P|}{\dot{Q}_{zu}} = \frac{\dot{Q}_{zu} - |\dot{Q}_{ab}|}{\dot{Q}_{zu}} \quad (1)$$

Hauptkomponenten einer Gasturbine sind Verdichter, Brennkammer und die Turbine mit ihrer Turbinenbeschaufelung (Lechner et al., 2019), (Rick, 2013). Es gibt stationäre Leitschaufeln, die die Strömungsführung und- umlenkung beeinflussen und Laufschaufeln, die zusätzlich rotieren. Beim Betrieb der Gasturbine wird Luft in den Verdichter eingeleitet und der Brennkammer zugeführt. Dort läuft nach der Zugabe eines Brennstoffes eine Verbrennungsreaktion ab, bei der Wärme freigesetzt wird. Die erzeugte Wärme wird in der Turbine in Arbeit umgewandelt. Dieser Arbeitsprozess ist auch als Joule-Prozess oder Brayton-Prozess bekannt. Unter Vernachlässigung von Wärmeverlusten gliedert er sich in die isentrope Verdichtung (2), isobare Wärmezufuhr (3), isentrope Entspannung (4) und isobare Rückführung (5) (siehe Abbildung 1).

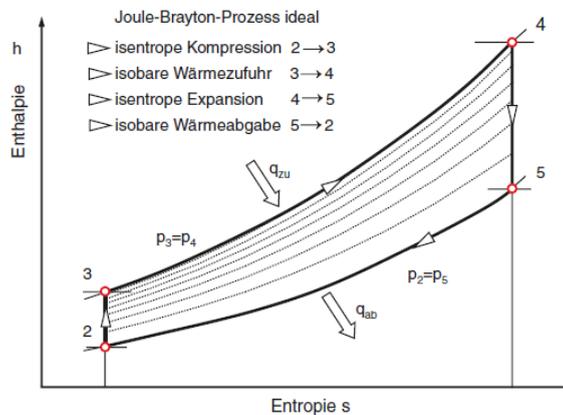


Abbildung 1: Enthalpie-Entropie-Diagramm des idealen Joule-Brayton-Prozess (Rick, 2013)

Im Bereich der zivilen und militärischen Luftfahrtindustrie werden überwiegend sogenannte Bypass-Turbofan-Triebwerke eingesetzt (Rick, 2013). Durch die stetige Weiterentwicklung der Turbinen konnten die Brennstoffverbräuche verbessert und die Turbineneinlasstemperatur erhöht werden (siehe Abbildung 2).

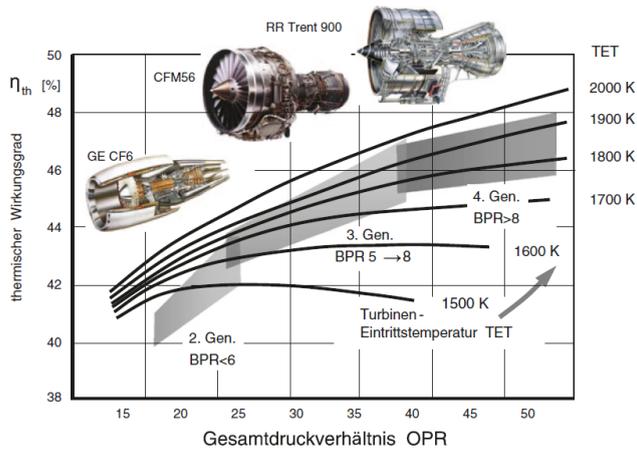


Abbildung 2: Entwicklung des thermischen Wirkungsgrads und Turbineneinlasstemperatur (TET) von Bypass-Turbofan-Triebwerken unterschiedlicher Generationen (Rick, 2013)

2.2 Aufbau eines Wärmedämmschichtsystems

Eine Wärmedämmschicht (TBC) ist ein Mehrschichtsystem und besteht in der Regel aus mehreren Einzelschichten und reduziert die Wärmeeinbringung auf das Substrat (siehe Abbildung 3). Grundwerkstoff ist eine Nickelbasissuperlegierung, die mit einem Bondcoat beschichtet wird. Hauptaufgabe des Bondcoats ist die Anbindung zwischen Substrat und Topcoat zu verbessern und das Substrat vor Korrosion und Oxidation zu schützen. Die oberste Schicht besteht im Gegensatz zum Bondcoat und Substrat aus Keramik und reduziert die Wärmeübertragung auf das Substrat maßgeblich, sodass sich bei einer Temperaturbelastung der Wärmedämmschicht ein Temperaturgradient im System einstellt (siehe Abbildung 3). Wird die Wärmedämmschicht hohen Temperaturen ausgesetzt, entsteht an der Grenzfläche zwischen Bondcoat und Topcoat aufgrund von Diffusions- und Oxidationsvorgängen eine thermisch gewachsene Oxidschicht (TGO). (Clarke et al., 2012)

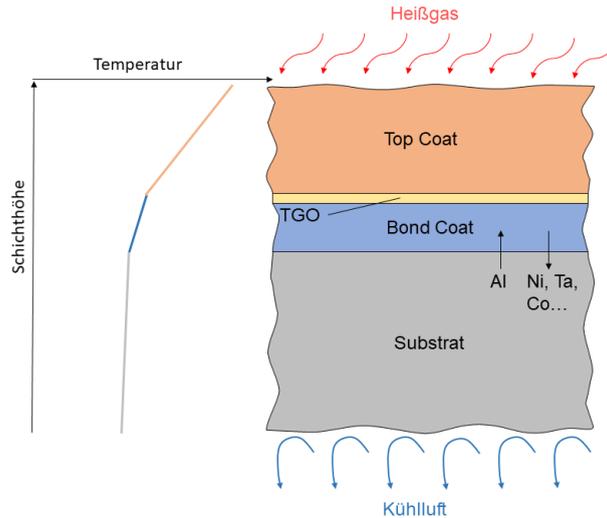


Abbildung 3: Schematischer Aufbau einer Wärmedämmschicht, nach (Clarke et al., 2012)

2.2.1 Substratmaterial

Materialien, die in Gasturbinen eingesetzt werden, müssen den Betriebsbedingungen standhalten und den Anforderungen entsprechen. Dazu zählen insbesondere eine hohe Temperaturbelastbarkeit aufgrund der hohen Betriebstemperaturen, hohe Kriechfestigkeit aufgrund der auf die Turbinenschaufeln wirkenden Fliehkräfte, geringe Dichte zur Einsparung von Gewicht sowie gute Oxidations- und Korrosionseigenschaften (Ashby et al., 1986). Für die Herstellung von Turbinenschaufeln kann auf eine große Bandbreite an Substratmaterialien zurückgegriffen werden. Typischerweise werden zur Herstellung der Komponenten Nickelbasis-Superlegierungen verwendet, die sich vornehmlich in ihrer chemischen Zusammensetzung und dem Gefüge unterscheiden. Als Basis dieser Legierungen dienen Nickel oder Kobalt, die mit verschiedenen Legierungselementen wie Eisen, Chrom, Molybdän, Wolfram, Niob, Tantal, Titan, Aluminium, Yttrium und weiteren Elementen versetzt werden. (Gottstein, 2014)

Eine Übersicht über die Zusammensetzung verschiedener Nickelbasis-Superlegierungen und die dazugehörigen Materialbezeichnungen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Nickelbasis-Superlegierungen mit dazugehöriger chemischer Zusammensetzung in Gew.-%

Handelsname	Ni	Co	Cr	Mo	W	Nb	Ta	Ti	Al
Inconel 738	Bal.	8 - 9	15 - 17	1,5 - 2	2,2 - 3	0,6 - 1,2	1,5 - 2	3 - 3,8	0,2 - 0,8
CMSX-4		5	6,5	0,6	6	x	6,5	1	5,6

Die Hauptbestandteile einer Nickelbasislegierung sind im Wesentlichen zwei Phasen, wozu die kubisch flächenzentrierte γ -Matrix und die γ' -Phase zählen, die zur Ausscheidungshärtung beiträgt. Durch die Wärmebehandlung des Materials kann Form, Anordnung Größe und Verteilung der γ' -Phase eingestellt werden. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Substrats ergeben sich Unterschiede der mechanischen Eigenschaften, der thermischen Stabilität, sowie der chemischen Beständigkeit. (Heine et al., 2014).

Durch das Zulegieren verschiedener Elemente, können gewünschte Eigenschaften der Legierung eingestellt werden. Chrom und Aluminium verbessern beispielsweise den Oxidations- und Korrosionsschutz der Legierung. Aluminium bildet eine dichte Al_2O_3 -Deckschicht, die den weiteren Oxidationsvorgang verlangsamen kann. Chrom verbessert den Schutz gegenüber Heißkorrosion (Bose, 2018). Des Weiteren zeichnen sich Nickelbasislegierungen besonders durch Ihre hohe Temperaturstabilität aus (Gottstein, 2014), was wiederum für die Erhöhung des Wirkungsgrades einer Turbine eine essenzielle Eigenschaft ist.

Turbinenschaufeln sind im Betrieb hohen mechanischen Belastungen durch Fliehkräfte ausgesetzt, was zu einem Kriechen des Materials führt. Durch einen hohen Anteil an γ' -Ausscheidungen im Gefüge und eine an die γ -Phase angepasste Größe der Ausscheidungen können die Kriecheigenschaften der Legierung optimiert werden. Zudem führt der Betrieb der Turbine zu thermischen Belastungen mit zusätzlichem korrosivem Angriff der Bauteile durch Verbrennungsgase (Heine et al., 2014). Zur Auswahl stehen poly- oder einkristalline Legierungen wie zum Beispiel die Legierung mit dem Handelsnamen CMSX-4 (siehe Tabelle 1). CMSX-4 ist eine Einkristall-Legierung der 2. Generation, die einen γ' -Anteil von bis zu 70 Vol.-% enthält (Henderson et al., 1998).

2.2.2 Bondcoat

Das Aufbringen eines Bondcoats ist notwendig, um das Substrat vor Verschleiß, wie zum Beispiel Erosion, Abrieb und Korrosion zu schützen. Des Weiteren verbessert der Bondcoat die Haftwirkung von Substrat und Topcoat und wird als Zwischenschicht auf dem Substrat abgeschieden. Der Bondcoat ist eine metallische Schicht, die typischerweise aus einem $M\text{CrAlY}$ Pulver hergestellt wird, wobei M das Basismaterial des Pulvers (Nickel oder Kobalt) darstellt. Soll eine besonders gute Korrosionsbeständigkeit erreicht werden, eignen sich Pulver auf Kobaltbasis. Durch die Verwendung eines Pulvers auf Nickelbasis erhält das Material eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit. Das Legierungselement Yttrium erhöht die Haftfestigkeit der Oxidschicht. Eine verbesserte Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit kann zusätzlich durch den Einsatz von Chrom erzielt werden. (Heine et al., 2014)

Oxiddispersionsverfestigter (ODS) Bondcoat

ODS-Bondcoats werden verwendet, um die unterschiedlich großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Topcoat und Bondcoat auszugleichen. Dazu wird eine Zwischenschicht eingesetzt, dessen Ausdehnungskoeffizient zwischen dem von Keramik- und Metallschicht liegt. Dadurch werden bei thermischer Belastung des Schichtsystems weniger Spannungen erzeugt und die Lebenszeit verlängert (Vorkötter et al., 2022). Oxiddispersionsverfestigte Legierungen werden über einen hochenergetischen Mahlprozess, dem sogenannten „mechanischen Legieren“, hergestellt. Bei diesem Prozess erfolgt die Homogenisierung bis auf atomare Ebene. Zu Beginn des Mahlvorganges werden die duktilen Partikel elongiert, während die spröden Partikel zerbrechen und zum Teil bereits von duktilen Partikeln umschlossen werden. Für die Herstellung von ODS-Bondcoats für diese Arbeit werden ein duktiles Bondcoat-Pulver und ein sprödes Al_2O_3 -Pulver verwendet. Der Mahlvorgang ist in fünf Einzelschritte unterteilt und ist in Abbildung 4 dargestellt. Durch Kaltverschweißungsvorgänge beider Phasen entstehen Partikelagglomerate, wodurch die Partikelgröße zunimmt. In diesem Prozessschritt steigt die Härte der Partikelverbunde an. Durch weitere Krafteinwirkung kommt es zu einer äquiaxialen Partikelverformung mit abnehmender Partikeldicke, wobei sich lamellare Strukturen in den Partikeln bilden. Durch wiederholtes Aufbrechen und Kaltverschweißen wird die Partikelgröße im Mittel reduziert. Mit der Zeit stellt sich eine statistische Verteilung der Verschweiß- und Aufbruchvorgänge ein, wodurch die Partikel maximal verfestigen und in Bereichen mit hohen Spannungen verschweißen und aufbrechen. Nach einer spezifischen Mahldauer, die abhängig von den mechanischen Eigenschaften der Einsatzmaterialien ist, stellt sich ein Gleichgewicht

zwischen Kaltverschweiß- und Aufbruchvorgängen ein. Die mittlere Partikelgröße ist ab diesem Zeitpunkt nahezu konstant. Der hochenergetische Mahlprozess erzeugt kurzzeitige Temperaturerhöhungen im Material, die Diffusionsvorgänge vorantreiben können und zur Bildung verschiedener Phasen oder Oxidation führen können. Zur Vermeidung derartiger Vorgänge können Attritoren wassergekühlt und in inerter Atmosphäre betrieben werden (Schatt et al., 2006). Der hohe Anteil an Mahlgut und eine geeignete Größe der Mahlkugeln ermöglicht einen hohen Energieeintrag in den Mahlprozess. Geeignete Mühlen sind Schwing-, Kugel- und Planetenkugelmühlen sowie Attritoren, die im Falle der ODS-Bondcoat-Herstellung verwendet werden.

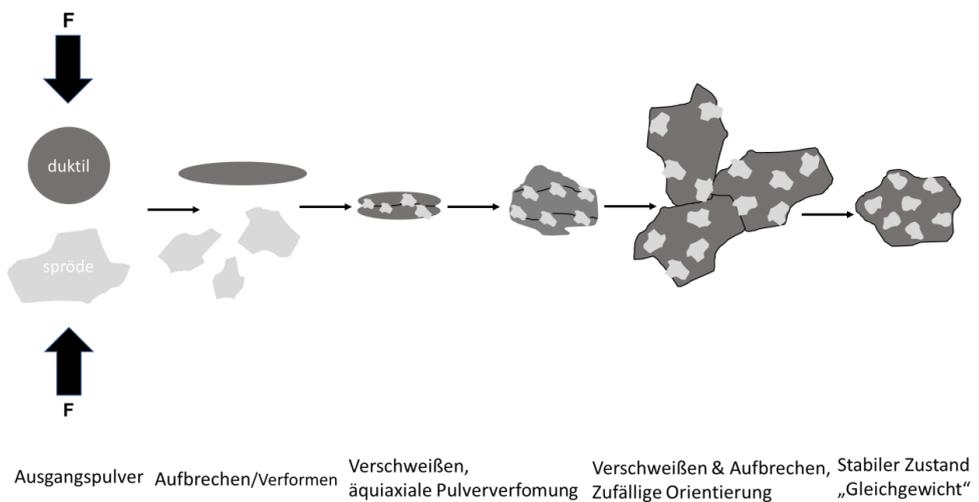


Abbildung 4: Mechanisches Legieren zur Herstellung von ODS-Bondcoats

2.2.3 Thermisch gewachsene Oxidschicht (TGO)

Durch thermische Beanspruchung des Bondcoats, Diffusionsvorgänge zwischen Bondcoat und Substrat und aufgrund von Luftkontakt bildet sich eine Deckschicht zwischen Bondcoat und Topcoat aus, die sogenannte thermisch gewachsene Oxidschicht (TGO) (Clarke et al., 2012). Das Wachstum und die Zusammensetzung der TGO hängen von der Temperatur in der Turbine, der Dauer der Temperaturbelastung und der chemischen Zusammensetzung des Bondcoats ab. An der Grenzfläche zwischen Bondcoat und Topcoat entsteht aufgrund der Diffusion einzelner Elemente und Sauerstoffkontakt eine TGO mit häufig parabolischem Wachstum, wobei der Volumenzuwachs zur Entstehung von Wachstums-Spannungen in der Schicht führt (siehe Kapitel 2.2.5) (Liu et al., 2016). Bei dem Oxidationsprozess dient das Aluminium des

Bondcoats als Reservoir für die ablaufende Reaktion, bei der hauptsächlich Al_2O_3 gebildet wird. Durch den unterschiedlich großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von TGO und Substrat kann es während einer thermischen Belastung des Systems zu einer Rissbildung in der TGO kommen, wodurch weiteres Aluminium in Kontakt zu Sauerstoff gelangt und oxidiert, bis dieses im Bondcoat verarmt ist (Bose, 2018). Kommt es zu einer Verarmung an Aluminium im Bondcoat, können weitere Elemente mit dem Sauerstoff reagieren. Mit zunehmender Al-Verarmung des Bondcoats können sich weitere Ni,Cr,-Oxide und Mischoxide bilden (Niranatlumpong et al., 2000), die ein frühzeitiges Versagen des Bondcoats verursachen können. (Street et al., 2010) An der Grenzfläche von Topcoat und Bondcoat bilden sich Mischoxide, da die Diffusion durch Chromoxid schneller verläuft als durch die Al_2O_3 -Schicht. Einige Studien zeigen jedoch auch, dass ein vorzeitiges Wachstum der TGO durch Voroxidation des Bondcoats die Lebenszeiten von Wärmedämmschichten erhöhen kann (Liu et al., 2004), (Nijdam et al., 2006).

2.2.4 Topcoat

Der Topcoat dient als Isolationsschicht, um das Substrat vor hoher Temperaturbelastung und vor Korrosion zu schützen. Üblicherweise wird der Topcoat aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) hergestellt. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass eine Dotierung mit 4 Mol-% (4YSZ) Y_2O_3 notwendig ist (siehe Abbildung 5), um beim Abkühlen die martensitische Phasenumwandlung von tetragonaler zu monokliner Kristallstruktur zu vermeiden (Kiemle, 2017), da diese mit einer Volumenzunahme der festen Phase einhergeht und zu einem frühzeitigen Versagen der Wärmedämmschicht führen würde.

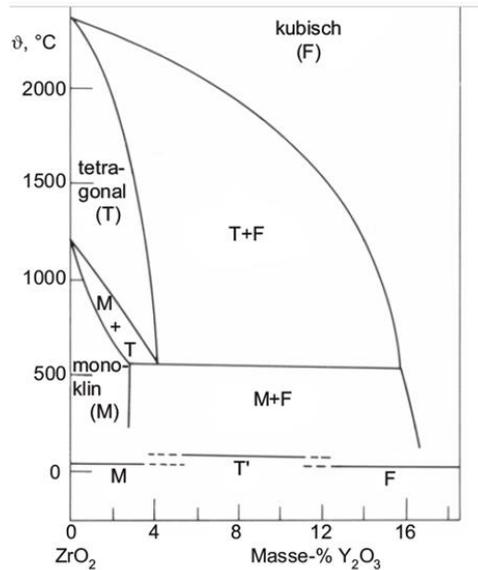


Abbildung 5: ZrO_2 - Y_2O_3 Phasendiagramm (Bürgel et al., 2011)

2.2.5 Versagensmechanismen einer Wärmedämmschicht

Während des Einsatzes der verschiedenen Bauteile in Turbinen zum Beispiel als Leitschaufeln, sind diese hohen thermomechanischen Belastungen ausgesetzt. Die Belastung der Bauteile führt nach einer bestimmten Nutzungsdauer zu einem Versagen. Typischerweise ist das Versagen als Delamination oder Rissentwicklung in der Beschichtung detektierbar. Hauptursachen für das Versagen der Schicht sind Phasenumwandlungen, thermische Spannungen, Korrosion, Erosion, Sintern, unterschiedlich große thermische Ausdehnungskoeffizienten (CTE) und das Wachsen einer thermischen gewachsenen Oxidschicht TGO. Ein Überblick über die verschiedenen Versagensmechanismen gibt Abbildung 6.

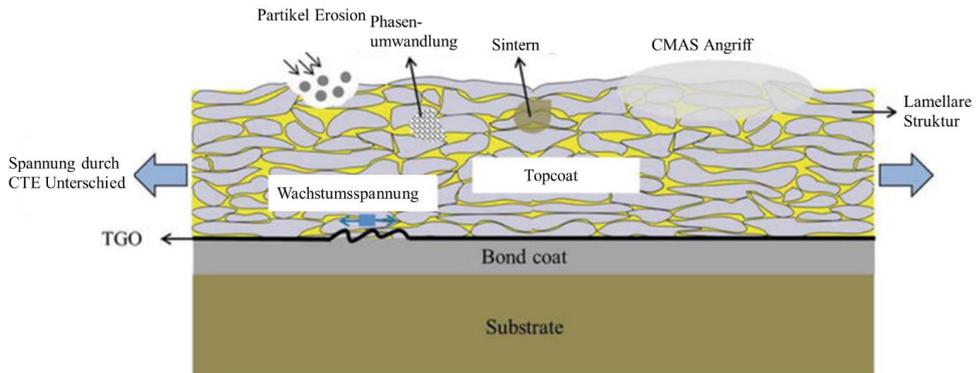


Abbildung 6: Versagensmechanismen einer Wärmedämmschicht, nach (Qu et al., 2020)

Phasenumwandlung

Zirkonoxid (ZrO_2) kann als kubische, monokline oder tetragonale Phase vorliegen. Die Phasenumwandlungen finden beim Aufheizen und Abkühlen des Materials statt (siehe Abbildung 7). Die martensitische Phasenumwandlung umfasst die Umwandlung von der tetragonalen zur monoklinen Phase. Diese führt zu einer Volumenausdehnung von 4 – 5 %. Durchläuft das System diese Umwandlungsstufe, werden Spannungen im System aufgebaut, die zum Versagen der Schicht führen können. Eine Dotierung mit 6 – 8 Gew.-% Y_2O_3 kann die tetragonale Phase beim Abkühlen stabilisieren und eine Volumenänderung beim Abkühlen des Materials verhindern (Vaßen, 2004).



Abbildung 7: Phasenumwandlungen von ZrO_2

Thermisch induzierte Spannungen

Thermisch induzierte Spannungen entstehen während des Beschichtungsprozesses des Topcoats durch den Temperaturabfall der schmelzflüssigen Phase beim Auftreffen auf das deutlich kühlere Substrat. Während des Beschichtungsprozesses liegt ein Temperaturunterschied zwischen Substrat und injiziertem Pulver vor, der je nach Prozessbedingungen unterschiedlich groß sein kann. Die Kühlung des Substrats vergrößert beispielsweise den Temperaturunterschied.

Trifft das geschmolzene Einsatzmaterial auf das Substrat wird es in kurzer Zeit auf Probertemperatur abgeschreckt, was zu einem schnellen Schrumpfen und Erstarren der keramischen Phase führt. Das Auftreffen weiterer Schmelztropfen auf die bereits erstarrte Keramiksicht behindert das Schrumpfen der auftreffenden Tropfen durch die darunterliegende Schicht, wodurch Zugspannungen in der Schicht entstehen. Durch die hohen Spannungen können sich Risse in der Schicht bilden. (Fauchais et al., 2012)

CTE Mismatch

Eine Wärmedämmschicht besteht standardmäßig aus einem metallischen Substrat, einem metallischen Bondcoat und einem keramischen Topcoat. Die metallischen Schichten (Bondcoat und Substrat) haben im Vergleich zur keramischen Schicht (Topcoat) einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten (CTE). Wird der Schichtverbund aufgeheizt und abgekühlt, dehnen sich die Schichten mit höherem CTE stärker aus beziehungsweise schrumpfen stärker, was zur Entstehung von Spannungen im System führt (Rabiei et al., 2000). Nach dem Beschichtungsprozess kühlt die Schicht ab und steht aufgrund der unterschiedlich großen CTEs unter Spannung. Diese Spannung lässt sich folgendermaßen abschätzen (siehe Formel (2)):

$$\Delta\varepsilon_{th} = \int_{T_2}^{T_1} (\alpha_1(T) - \alpha_2(T)) dT \quad (2)$$
$$\sigma_{th}(T) \approx \Delta\varepsilon_{th} E(T)$$

$\sigma_{th}(T)$ stellt die durch die Fehlpassung des CTE entstandene Spannung dar, α ist der CTE der jeweiligen Schicht, $E(T)$ ist der E-Modul der Beschichtung, T_1 ist die Beschichtungstemperatur und T_2 die Temperatur während des Abkühlens (Qu et al., 2020), (Zhou et al., 2017). Eine Darstellung der Spannungszustände während der Heiz- und Kühlphasen beim thermischen Zyklieren ist in Abbildung 8 dargestellt.

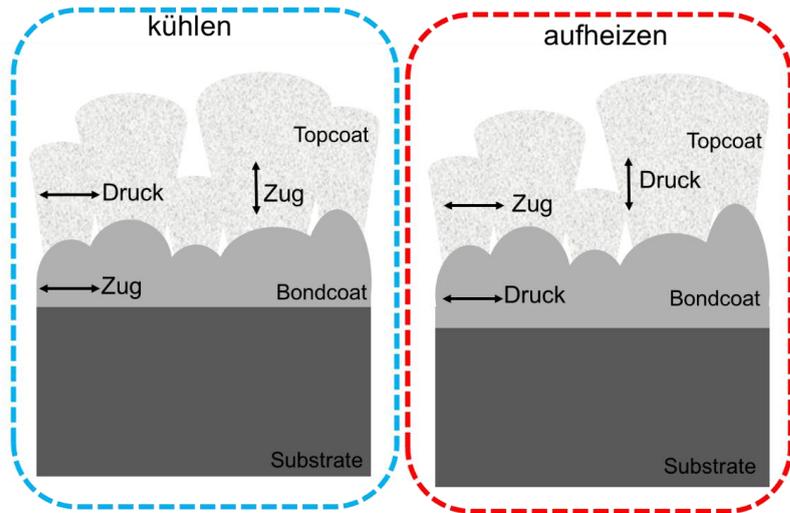


Abbildung 8: Spannungszustand einer TBC während der Heiz- und Kühlphasen aufgrund der unterschiedlichen CTE der einzelnen Schichten

Während des Aufheizens der Schicht unterliegt das System im isothermen Zustand Druckspannungen im Bondcoat und im Substrat in axialer Richtung, während im Topcoat Zugspannungen aufgebaut werden. Grund hierfür ist die größere Ausdehnung des Metalls im Vergleich zur Keramik. In radialer Richtung entstehen besonders oberhalb der Rauheitsspitzen des Bondcoats lokale Druckspannungen im Topcoat. Grund hierfür ist, dass sich die Metallschicht stärker ausdehnt und somit Druck auf die darüberliegende Keramik ausübt. Beim Abkühlen der Spannungen kommt es zu einer Spannungsumkehr in der Schicht. Bondcoat und Substrat schrumpfen schneller als der Topcoat. Auf den Rauheitsspitzen des Bondcoats werden Zugspannungen in radialer Richtung im Topcoat erzeugt. In axialer Richtung liegt der Topcoat unter Druckspannung und der Bondcoat unter Zugspannung (Vaßen, 2004). In Abhängigkeit der Mikrostruktur sind die Spannungen im System unterschiedlich hoch (siehe Abbildung 9)

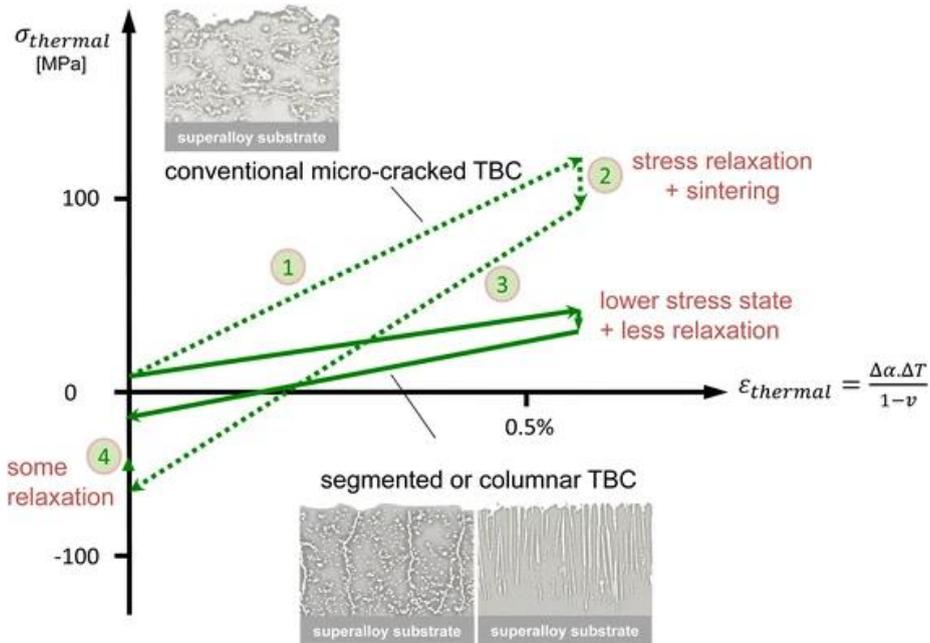


Abbildung 9: Spannungszustand einer TBC in Abhängigkeit der Temperatur (Bakan et al., 2017)

Beim Aufheizen der Schicht nehmen die Zugspannungen im Topcoat aufgrund der größeren Ausdehnung des Substrats zu. Der Spannungsanstieg ist in Abbildung 9 durch Linie eins markiert. Bei hohen Temperaturen beginnt der Topcoat zu sintern und Spannungen relaxieren. Die Relaxation führt zum Abbau von Spannungen und ist in Abbildung 9 durch die Linie zwei gekennzeichnet. Das Sintern der Probe führt hingegen zu einer größeren Steigung während des Abkühlvorganges (Abbildung 9, Linie drei). Beim Abkühlen der Schicht werden die Zug- in Druckspannungen umgewandelt. Beide Vorgänge führen zu einer erhöhten Druckspannung in der Schicht bei Raumtemperatur (Abbildung 9, Linie vier). Aufgrund der höheren Dehnungstoleranz von segmentierten und kolumnaren Schichten im Vergleich zu lamellaren Schichten, sind die maximalen Zug- und Druckspannungen im Topcoat geringer. (Bakan et al., 2017)

Der Einsatz der TBCs in Turbinen führt zu einer ständigen Wechselbelastung zwischen Heiz- und Kühlphasen. Dies führt dazu, dass sich Zug- und Druckspannungen kontinuierlich auf- und abbauen. In kolumnaren SPS Topcoats sind die Spannungen beim Abkühlen in radialer Richtung auf den Rauheitsspitzen des Bondcoats Zugspannungen, in den Tälern liegen Druckspannungen vor. Durch die poröse Mikrostruktur und insbesondere die vertikalen Risse

und Spalten zwischen den einzelnen Kolonnen sind die Druckspannungen in den Tälern kleiner als im Vergleich zu APS-Schichten. Dadurch können sich in SPS-Schichten auf den Rauheitsspitzen Risse bilden, die sich ungehindert ausbreiten können (Zhou, 2019). Durch den Wechsel von Zug- und Druckspannungen durch thermische Wechselbelastung können sich die Risse im Laufe der Zeit in der Schicht verlängern und verbinden, was zur Delamination des Topcoats führt (siehe Abbildung 10).

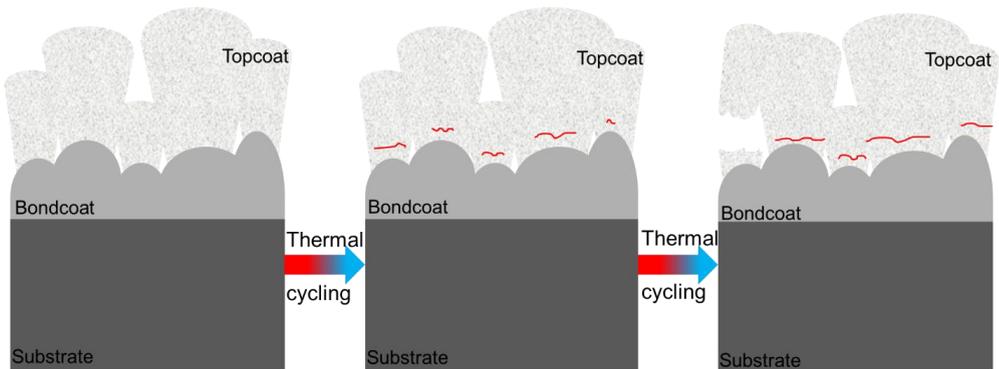


Abbildung 10: Rissentstehung und -ausbreitung in einer kolumnaren TBC durch thermische Wechselbelastung

TGO

Durch das Einbringen von Wärme in die Wärmedämmschicht während des Betriebs der Turbine laufen Diffusionsvorgänge in der Schicht ab. Aus dem Bondcoat diffundiert Aluminium an die Grenzfläche zum Topcoat, wo es in Kontakt mit sauerstoffhaltiger Luft gerät. Die meisten Bondcoats besitzen einen ausreichend hohen Aluminiumgehalt, wodurch sich eine Aluminiumoxidschicht an der Grenzfläche bildet (Clarke et al., 2012). Die Schicht kann neben α - Al_2O_3 auch aus θ - Al_2O_3 , Spinell, weiteren Mischoxiden oder Chromoxid bestehen.

Das Wachstum der TGO führt zu einer Volumenzunahme und zur Bildung von Spannungen im System und ist somit eine Hauptursache für das Versagen von Wärmedämmschichten (Miller, 1987). Durch das Wachstum der Schicht werden große Druckspannungen erzeugt (Qu et al., 2020), (Pakseresht et al., 2022), (Z. J. Zhou et al., 2017).

In lamellaren APS-Schichten führt das Wachstum der TGO dazu, dass beim Abkühlen der Schicht in radialer Richtung Zugspannungen auf den Rauheitsspitzen im Bondcoat entstehen, die proportional zur TGO-Dicke ansteigen. Infolgedessen entstehen an der Bondcoat/TGO Grenzfläche Risse, die sich verbinden, ausbreiten und zu einem Abplatzen der Schicht führen.

Zusätzlich führt der höhere CTE des Bondcoats ($16 - 18 \cdot 10^{-6}/K$) im Vergleich zum CTE der TGO ($6,5 - 8,9 \cdot 10^{-6}/K$) zu unterschiedlich großer Ausdehnung der einzelnen Schichten und verursacht dadurch einen Anstieg der Zugspannungen an den Rauheitsspitzen im Topcoat, das die Rissentstehung und -ausbreitung fördert (Zhou et al., 2022). Bei Erreichen einer systemabhängigen Dicke der TGO (Vaßen et al., 2009) werden die radialen Spannungen an den Rauheitsspitzen in Druckspannungen umgewandelt. Grund für die Spannungsumkehr ist der geringere CTE der TGO im Vergleich zum CTE des Topcoats. Ab einer gewissen Schichtdicke der TGO dominieren die Spannungen, die durch die unterschiedlich großen CTEs von Topcoat und TGO entstehen und der Einfluss der unterschiedlichen großen CTEs von Topcoat und Bondcoat vernachlässigbar klein wird (Rabiei et al., 2000). Risse entstehen hauptsächlich im Topcoat an der Grenzfläche zur TGO, was darauf zurückschließen lässt, dass das Wachstum der TGO Spannungen induziert, die für das Versagen der Schicht verantwortlich sind (Zhou et al., 2022).

APS-Schichten haben beim Versagen der Wärmedämmschicht während der thermischen Zyklierung in der Regel eine TGO-Schichtdicke von etwa $8 \mu m$ (Vorkötter et al., 2019). Bei kolumnaren SPS-Schichten, die auf einem rauen Bondcoat im as-sprayed Zustand abgeschieden werden, tritt das Versagen der Schichten bereits bei einer TGO-Dicke von $2-3 \mu m$, also weit vor dem Erreichen der kritischen TGO-Dicke, auf. Die TGO trägt dadurch wenig bis gar nicht zum Versagen der kolumnaren SPS-Schicht bei (Zhou, 2019). Die Rauheit der Oberfläche führt jedoch dazu, dass hohe out-of-plane-Spannungen in der Schicht erzeugt werden (Clarke et al., 1999),(Zhou et al., 2017):

$$\sigma^N \sim \frac{2(\sigma^{th} + \sigma^{ox})h_{TGO}}{R}$$

R entspricht dem lokalen Radius der Rauheitsspitzen, h_{TGO} der Dicke der TGO, σ^{th} der Spannung, die durch die unterschiedlich großen CTEs von TGO und TBC entstehen und σ^{ox} der Druckspannung der TGO.

TGO-Wachstum wird in der Regel als Hauptursache für das Versagen von Wärmedämmschichten benannt. Arbeiten, in denen das TGO-Wachstum durch eine Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre vor der Beschichtung des Topcoats herbeigeführt wurde, zeigen positive Auswirkungen auf die Lebensdauer. Liu et al. (Liu et al., 2004) haben gezeigt, dass die gezielte Voroxidation eines CoNiCrAlY Bondcoats die Lebensdauer von EB-PVD-Schichten erhöhen kann. Die Bondcoat-Oberfläche wurde vor der Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre ($p(O_2) = 10^{-8}$) durch polieren oder schleifen vorbehandelt. Zusätzlich wurden

Bondcoats im as-sprayed Zustand verwendet. Für alle verwendeten Bondcoats konnte die Lebensdauer der Wärmedämmschicht durch Voroxidation verbessert werden. Die höchste Lebensdauer erreichen polierte Proben (Liu et al., 2004). Bei PS-PVD-Schichten führt die Voroxidation des Bondcoats zu einer verstärkten Bildung von Yttrium-Aluminaten an der Bondcoat Grenzfläche, die die Anbindung zwischen Bondcoat und Topcoat verbessert (Rezanka et al., 2014). Die Kolumnen haben zusätzlich eine hohe Dehnungstoleranz, so dass ein Versagen der Schichten an der TGO/BC-Grenzfläche einsetzt (siehe Abbildung 11). Auch bei APS-Schichten kann die gezielte Voroxidation des Bondcoats die Lebensdauer der Wärmedämmschicht erhöhen. Durch eine Voroxidation kann die Wachstumsrate der TGO reduziert werden und der Zeitraum, in dem stetiges Wachstum der TGO stattfindet verlängert werden, wodurch die Lebenszeit der APS-Schicht verbessert wird (Chen et al., 2008).

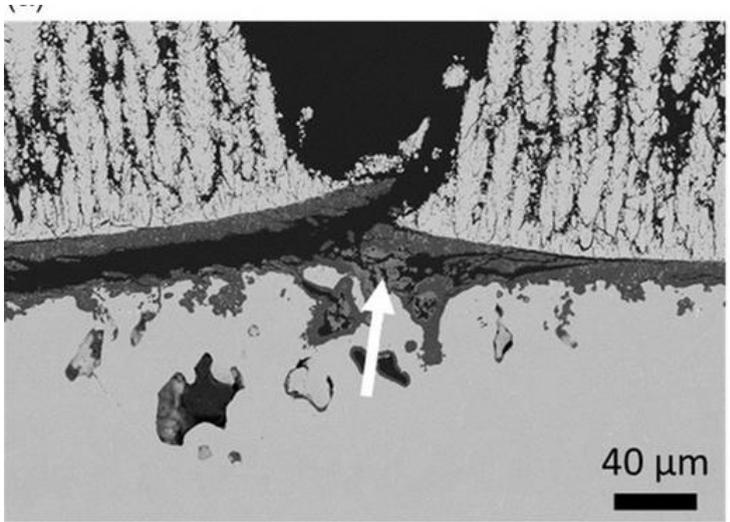


Abbildung 11: Querschnitt einer thermisch zyklerten PS-PVD Wärmedämmschicht (Mauer et al., 2016)

Korrosion und Erosion

Erosion und Korrosion entstehen durch den Kontakt der Wärmedämmschicht mit geschmolzenem Salz, Asche, Sand und Fremdkörperpartikeln aus der Luft. Diese gelangen während des Betriebs der Turbine aus der Umgebungsluft in die Turbine und verursachen dort Schäden. Erosion der Wärmedämmschicht wird im Wesentlichen durch zwei Hauptschädigungsmechanismen erzeugt:

1. oberflächennahe Rissbildung oder seitliche Rissbildung durch kleine Partikel
2. Beschädigung durch große Fremdkörper (FOD)

Der Schweregrad der Erosion und die Auswirkung auf den Schädigungsmechanismus wird vornehmlich durch die Größe der aufprallenden Partikel, die Mikrostruktur der Schicht (EB-PVD-Schichten haben zum Beispiel höhere Erosionsbeständigkeit), Geschwindigkeit und Dichte der auftreffenden Partikel, Temperatur der auftreffenden Partikel (fest oder geschmolzen) und den Aufprallwinkel der Fremdkörper bestimmt.

Treffen kleine Partikel auf die Oberfläche des Topcoats entstehen oberflächennahe Risse in der Schicht. Mehrere einzelne Risse können sich verbinden, ausbreiten und zu einem Abplatzen der Schicht führen.

Verdichtungsschäden sind eine Kombination aus oberflächennahen Schäden durch kleine Partikel und FOD-Schäden durch große Partikel. Beim Verdichtungsschaden werden mehrere Kolumnen gleichzeitig durch den Aufprall von Partikeln verdichtet.

FOD tritt auf, wenn große Partikel mit geringer Geschwindigkeit auf die Schicht treffen. Der Aufprall der Partikel führt zu einer plastischen Verformung der einzelnen Kolumnen, die in das Substrat beziehungsweise den Bondcoat gedrückt werden. Neben der Verformung können auch Rissbildung durch Verdichtung und eine Durchbiegung der Kolumnen entstehen.

Korrosion wird vielfach durch den Angriff der Schicht durch geschmolzenes Salz oder Kalzium-Magnesium-Aluminium-Silikate (CMAS) verursacht. Alkali- und Erdalkalisulfate befinden sich in der von der Turbine angesaugten Luft und bilden einen flüssigen Salzfilm auf der Oberfläche der Wärmedämmschicht bei Temperaturen zwischen 700°C und 925°C und führen zu einer Oxidation oder Korrosion der Komponenten. Die Zusammensetzung der Salze wird durch Luftverschmutzungen, Kühlmittel und Verbrennungsreaktionen beeinflusst. Bei der Verbrennung des Kraftstoffs in der Turbine können SO₂ und SO₃ (durch Oxidation des SO₂) entstehen. Durch Kontakt mit Wasserdampf und NaCl kann sich Na₂SO₄ bilden, was sich auch bei hohen Temperaturen als flüssiges Salz auf den Turbinenkomponenten ablagern kann. Der Angriff auf die Wärmedämmschicht führt zu einer Sulfidierung und Oxidation. Dies führt zu einem Aufbrechen der Wärmedämmschicht und beschleunigtem Ausbreiten des Salzes bis zum metallischen Substrat. Die schmelzflüssigen Salze diffundieren durch Risse und Poren erst durch den Topcoat und verursachen bei Kontakt mit dem Bondcoat und Topcoat chemische Reaktionen. Im Topcoat kann diese zu einer beschleunigten Sinterung oder tetragonalen Phasenumwandlung mit Volumenausdehnung und Spannungsaufbau in der Schicht führen. (Pakseresht et al., 2022)

Zusätzlich ermöglichen Porosität und Risse in der Schicht das Eindringen des schmelzflüssigen CMAS in den Topcoat und verursachen eine Yttrium-Verarmung. Erstarrt das CMAS während der Abkühlung der Turbine, sinkt die Dehnungstoleranz des Topcoats aufgrund der Erstarrung des CMAS zur Glasphase und Bildung der monoklinen Phase (aufgrund des Y-Mangels). (Krämer et al., 2006), (Pakseresht et al., 2022)

Sintern

Wärmedämmschichten sind durch den Einsatz in Turbinen hohen Temperaturen ausgesetzt, was zu ablaufenden Sinterprozessen in der keramischen Schicht führt. Treibende Kraft für das Sintern ist die Verringerung der freien Oberflächenenergie. Der Sintervorgang der Keramik führt zur Veränderung der mechanischen Eigenschaften und Mikrostruktur der Schicht. Durch die Ausheilung von Mikrorissen und die Schrumpfung von Poren wird die freie Oberfläche reduziert und zeitgleich die Steifigkeit der Schicht erhöht (Thompson et al., 1999). Zusätzlich kommt es zu einem Kornwachstum in der Schicht. Das Elastizitätsmodul (E-Modul) der Schicht kann ansteigen und die Dehnungstoleranz der Schicht verringern. Die Porosität der Schicht nimmt deutlich ab. Durch die Versteifung der Keramik und die Eigenspannungen der Schicht können sich Risse leichter ausbreiten und zur Delamination der Schicht führen (Pakseresht et al., 2022).

2.3 Plasmaspritzprozesse

Thermische Spritzprozesse sind etablierte Prozesse für die industrielle Herstellung von Oberflächenbeschichtungen, durch die sich bestimmte Oberflächeneigenschaften einstellen lassen. Mit thermischen Spritzprozessen können verschiedene Materialien durch thermische Energie partiell oder vollständig geschmolzen oder verdampft werden und sich als Schicht auf einer Oberfläche anlagern. Die Variation verschiedener Prozessparameter ermöglicht den Einsatz einer großen Bandbreite an Materialien für das thermische Spritzen. Thermische Spritzverfahren liefern genug Energie, um sowohl metallische als auch keramische Materialien aufzuschmelzen und so einen Schichtaufbau auf verschiedenen Komponenten und für verschiedene Anwendungen zu ermöglichen. Zu den gängigen Verfahren zählen Flammgespritzverfahren, Lichtbogenspritzen und Plasmaspritzverfahren. Zur Beschichtung von Komponenten für Gasturbinen eignen sich besonders Flammgespritz- und Plasmaspritzprozesse. Mit beiden Verfahren lassen sich Schichten herstellen, deren Hauptziel die thermische Isolation, Reparatur von Komponenten oder der Korrosionsschutz sind (Fauchais et al., 2014), (Tucker, 2013). Im Wesentlichen unterscheiden sich die einzelnen Plasmaspritzprozesse durch die Einsatzmaterialien (fest/flüssig,

metallisch/keramisch) und die Atmosphäre (Luft, Vakuum). Einen Überblick über die gängigsten Plasmaspritzprozesse liefert Tabelle 2.

Tabelle 2: Überblick über die gängigen Plasmaspritzprozesse

Prozess	Abkürzung	Einsatzmaterial	Atmosphäre
Atmosphärisches plasmaspritzen	APS	Pulver Keramik	Luft
Suspensionsplasmaspritzen	SPS	Suspension Keramik	Luft
Vakuumplasmaspritzen	VPS, LPPS PS-PVD	Pulver Keramik, Metall	Inertgas/Vakuum (bis zu 2 mbar)

2.3.1 Plasma

Plasmen bestehen aus Elektronen, Atomen, Ionen und neutralen Molekülen, die sich im Grundzustand oder angeregten Zustand befinden, wobei die Gesamtladung des Plasmas neutral ist. Beim thermischen Plasma wird, zum Beispiel durch einen Gleichstromlichtbogen, externe Energie zugeführt. Bei ausreichend hoher Energie, dissoziieren Moleküle mit anschließender Ionisation und erzeugen ein leitfähiges Plasma. Die Ionisierungsenergien (12,06 bis 15,76 eV) liegen für alle Gase (außer Helium) nahe beieinander. Die Ionisierung ist dadurch für alle Gase außer Helium bei Atmosphärendruck bei einer Temperatur von etwa 15000 K abgeschlossen. Dissoziation ist bereits bei geringeren Temperaturen abgeschlossen, da die Dissoziationsenergien (4,59 bis 9,76 eV) deutlich geringer sind. Für die Ionisierung molekularer Gase ist mehr Energie notwendig als für einatomige Gase, da sowohl Ionisationsenergie als auch Dissoziationsenergie benötigt werden (Fauchais et al., 2014),(Bürgel et al., 2011). Bei der Rekombination der Ladungsträger hinter dem Lichtbogen werden große Wärmemengen freigesetzt.

Die Plasmagaszusammensetzung beim Plasmaspritzen hat großen Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften, wie zum Beispiel die Plasmagasgeschwindigkeit, spezifische Enthalpie, (siehe Abbildung 12), Viskosität, Temperatur und Wärmeleitfähigkeit. Die molekulare Viskosität des Plasmas hängt stark von der Zusammensetzung des Plasmagases ab. Stickstoff und Argon haben eine ähnlich hohe Viskosität. Wasserstoff hat eine geringere Viskosität, jedoch sinkt die Viskosität des Gasgemisches bis zu einer Wasserstoffzugabe von

30 Vol.-% kaum. Beim Suspensionsplasmaspritzen wird eine Mischung aus Argon, Wasserstoff und Stickstoff zur Erzeugung eines Plasmas verwendet (Fauchais et al., 2014).

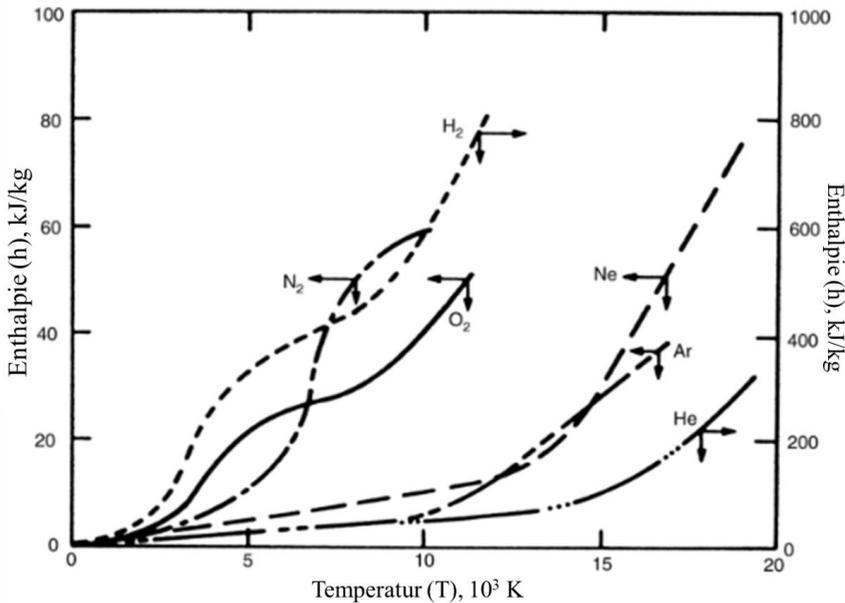


Abbildung 12: Spezifische Enthalpie von Plasmagasen in Abhängigkeit von der Temperatur (Davis, 2004)

Der Vergleich der spezifischen Enthalpie der drei Gase zeigt, dass Argon die kleinste spezifische Enthalpie und Wasserstoff die höchste spezifische Enthalpie besitzt (siehe Abbildung 12). Dies bedeutet, dass mehr Energie aufgebracht werden muss, um Wasserstoff in den plasmaförmigen Aggregatzustand zu überführen. Durch die höhere spezifische Enthalpie von Wasserstoff und Stickstoff gegenüber Argon wird das Aufschmelzen der Partikel im Plasma erleichtert (Mihm, 2017). Die thermische Leitfähigkeit des Plasmas hat Einfluss auf die Wärmeübertragung auf die Einsatzmaterialien für das thermische Spritzen.

Befinden sich Partikel im Plasma erfolgt ein Wärme- und Impulsaustausch mit dem Plasma, das zu einem Aufheizen und Beschleunigen der Partikel führt. Die Übertragung der Wärme vom Plasma auf die Partikel erfolgt über Konvektion, Strahlung und Wärmeleitung. Die Übertragung der Wärme setzt sich aus verschiedenen Termen zusammen:

$$\dot{Q}_{zu} = \dot{Q}_{Partikel} + \dot{Q}_{Strahlung} \quad (3)$$

Der erste Term beschreibt die Wärmeübertragung auf die Partikeloberfläche. Hierbei ist $\alpha_{Partikel}$ der Wärmeübergangskoeffizient der Partikel:

$$\dot{Q}_{zu} = \alpha_{Partikel} * A_{Partikel} * (T_{Plasma} - T_{Partikel}) \quad (4)$$

Der zweite Term beschreibt den Wärmestrom im Partikel:

$$\dot{Q}_{Partikel} = m_{Partikel} * c_{Partikel} * \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

Der letzte Term bestimmt die Wärmestrahlung der Partikeloberfläche. Dabei ist ε der Emissionsgrad und σ die Stefan-Boltzmann-Konstante:

$$\dot{Q}_{Strahlung} = \varepsilon * \sigma * A_{Partikel} * T_{Partikel}^4 \quad (6)$$

Die Wärmeübertragung hängt von der Größe der Partikel ab.

Zum Aufschmelzen der Partikel ist eine ausreichend hohe Verweilzeit der Partikel im Plasmastrahl notwendig. Die Verweilzeit setzt sich dabei aus dem Verhältnis von Länge des Plasmastrahls zu Beschleunigung der Partikel zusammen. Größere Partikel haben aufgrund der kleineren Beschleunigung eine höhere Verweilzeit im Plasmastrahl als kleine Partikel (Mihm, 2017). Eine Veränderung der Plasmagaszusammensetzung führt dazu, dass sich die Partikelgeschwindigkeiten verändern (Joulia et al., 2014) und ebenfalls die Verweilzeiten der Partikel im Plasma beeinflusst werden.

2.3.2 Plasma Spray - Physical Vapor Deposition (PS-PVD)

Der PS-PVD Prozess lässt sich der Gruppe der Plasmaspritzprozesse unter sehr geringen Drücken (LPPS = low-pressure plasma spray) zuordnen. Mit diesen Prozessen können gleichmäßige und dünne Schichten auf großen Flächen von bis zu einem Quadratmeter erzeugt werden. Die Kombination aus geringem Kammerdruck und hoher Leistung ermöglicht es, Schichten auf verschiedene Art und Weise herzustellen. So können die Einsatzmaterialien aus der flüssigen Phase und/oder der Dampfphase abgeschieden werden und unterschiedliche Mikrostrukturen erzeugen. Möglich ist die Herstellung lamellarer und kolumnarer Strukturen. Für die Erzeugung kolumnarer Strukturen ist die Abscheidung des Einsatzmaterials aus der Dampfphase notwendig, was zusätzlich non-line-of-sight (nicht im Sichtkontakt) Beschichtungen ermöglicht. Beim PS-PVD Prozess wird pulverförmiges Einsatzmaterial durch ein Hochenergie-Plasma bei geringem Kammerdruck (1 mbar) verdampft und aus der Dampfphase auf dem Sub-

strat abgeschieden. Der niedrige Druck in der Beschichtungskammer reduziert die Ionisierungstemperatur und begünstigt dadurch hohe Ionisierungsraten, wobei Elektronen und Ionen im Plasmastrahl rekombinieren.

Ein Vorteil des PS-PVD Verfahrens ist, dass die Abscheidung kolumnarer Strukturen möglich ist. Diese weisen eine hohe Dehnungstoleranz auf und erhalten dadurch eine höhere Temperaturstabilität. Typischerweise gehen besonders PVD hergestellte Schichten mit hohen Kosten einher. Jedoch können mit dem PS-PVD Verfahren hohe Abscheidungsrate erreicht, komplexe Geometrien beschichtet und beispielsweise Kühlkanäle freigehalten werden, das die Kosten reduzieren kann. (Vardelle et al., 2016)

Wie bereits erwähnt, werden kolumnare Strukturen aus der Gasphase abgeschieden. Das Wachstum der Kolumnen lässt sich nach He et al. (He et al., 2019) in drei Stufen unterteilen (siehe Abbildung 13)

1. Äquiaxiales Wachstum
2. Konkurrierendes Wachstum
3. Bevorzugtes Wachstum

Äquiaxiales Wachstum beschreibt das Wachstum der Kolumnen in der ersten Stufe, bei der sich durch Keimbildung eine Schicht an der Grenzfläche zum Bondcoat aus zufällig gerichteten Körnern entwickelt. Das Material lagert sich aus der gasförmigen Phase als Atome oder Moleküle oder als Cluster im Nanobereich ab. Die Keimbildungsrate auf der Substratoberfläche hängt im Wesentlichen von der Abscheiderate und der Substrattemperatur ab. Eine hohe Keimbildungsrate führt zur Bildung vieler feiner Körner. Ein großer Temperaturunterschied zwischen Substrat und Dampfphase führt zu einer Unterkühlung der verdampften Phase, was zur Keimbildung auf dem Substrat führt. Einzelne Keime verbinden sich und fördern das Kristallwachstum.

In der zweiten Stufe transformieren sich die einzelnen Körner in längliche, stängelförmige Körner. Keimbildung wird in dieser Phase durch Kornwachstum abgelöst. Konkurrierendes Wachstum entsteht mit zunehmendem Radius der einzelnen Körner ohne feste kristallographische Orientierung. Die Mikrostruktur wird maßgeblich durch die Prozessparameter beeinflusst, die wiederum Einfluss auf die Abscheidungsmechanismen (Shadowing-Effekt, Oberflächendiffusion oder Massendiffusion) nehmen.

In der dritten Stufe wachsen einzelne elongierte Körner zu großen Kolumnen auf. Der Durchmesser der einzelnen Körner nimmt deutlich zu und die Kolumnen wachsen entlang einer

bevorzugten kristallographischen Orientierung. Bewegt sich der Plasmapbrenner weiterhin über die Probe überwiegt durch den Temperatureintrag die Diffusion der Atome und die Keimbildung wird gehemmt.

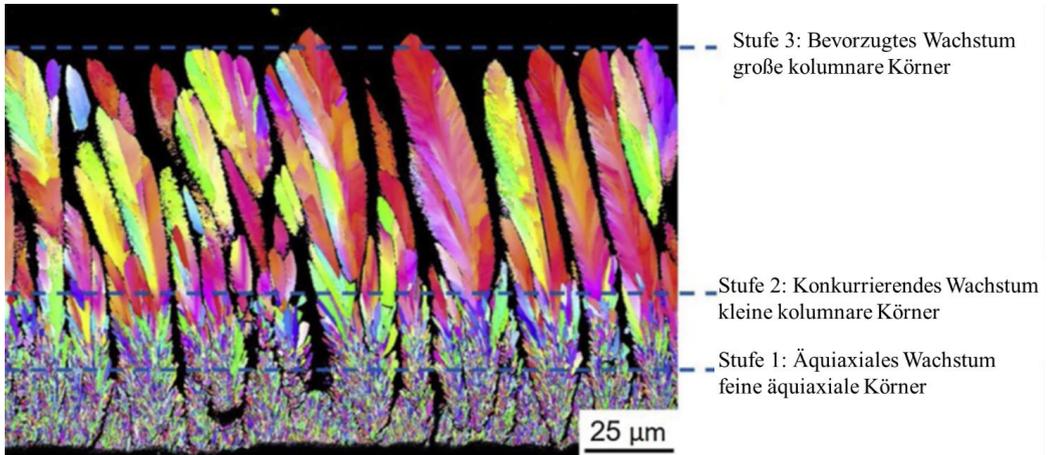


Abbildung 13: Wachstumsmechanismus kolumnarer Strukturen beim PS-PVD Prozess, nach (He et al., 2019)

2.3.3 Electron Beam - Physical Vapor Deposition (EB-PVD)

Das Elektronenstrahlverdampfen (engl.=EB-PVD, electron beam physical vapor deposition) ist ein etabliertes Verfahren zur Beschichtung von Turbinenkomponenten wie zum Beispiel Schaufeln einer Gasturbine. Bei diesem Verfahren werden Elektronen von einer Glühkatode emittiert und in einem elektrischen Feld beschleunigt. Als Anode fungiert ein Kupfertiegel, der mit dem zu verdampfenden Einsatzmaterial befüllt ist. Durch Magnete kann die Flugbahn der Elektronen so eingestellt werden, dass diese in Richtung Anode beschleunigt werden. Die auftreffenden Elektronen erzeugen Leistungen zwischen 2 und 25 kW, je nach Brenner können jedoch auch deutlich höhere Leistungen erzielt werden (> 200 kW) (Bose, 2018). Damit die Anode den hohen Leistungen standhält und nicht beschädigt wird, wird diese wassergekühlt. Mit diesem Verfahren können neben niedrigschmelzenden Metallen auch hochschmelzende Metalle wie zum Beispiel Platin, Wolfram oder Tantal verdampft und auf einem Bauteil abgeschieden werden (Lake et al., 2009). Die zu beschichtenden Bauteile werden über dem Tiegel fixiert. Da dieser Prozess in Vakuum (ca. 10^{-4} Torr) stattfindet, sind die freien Weglängen der Dampfmoleküle sehr groß, sodass Kollisionen einzelner Partikel selten auftreten. Die Partikel werden somit nicht abgelenkt und treffen auf direktem Wege auf die Komponenten und bilden

eine Beschichtung. Um die Adhäsion zwischen Bauteil und Beschichtung zu verbessern, Diffusionsvorgänge zu fördern und Keimwachstum zu unterstützen, werden die Komponenten auf ca. 1050°C vorgewärmt. Des Weiteren ist vor dem Beschichten eine Vorbehandlung der Bondcoat-Oberfläche durch Polieren notwendig, um die Oberflächenrauigkeit auf 1 – 3 μm zu reduzieren und eine bessere Anbindung des Topcoats zu ermöglichen. Vor dem Abscheiden des Topcoats erfolgt eine Voroxidation des Bondcoats, die zu einem Wachstum einer dichten Al_2O_3 -Schicht führt, die Sauerstoffdiffusion in den Bondcoat und Oxidation des Bondcoats (Zhang, 2011) und das Aufrumpeln des Bondcoats verhindert und somit die Temperaturwechselfähigkeit verbessert (Li et al., 2021).

Herkömmliche TBCs, die mit dem EB-PVD-Verfahren hergestellt werden haben kolumnare Mikrostrukturen (Abbildung 14), die sich durch eine gute Wärmeleitfähigkeit und hohe Dehnungstoleranz auszeichnen. Die einzelnen Kolumnen sind Einkristalle und wachsen in eine bevorzugte kristallographische Richtung. An den Randbereichen der einzelnen Kolumnen bildet sich eine federartige Struktur aus, die um 45 – 60° zu den Kolumnen geneigt ist.

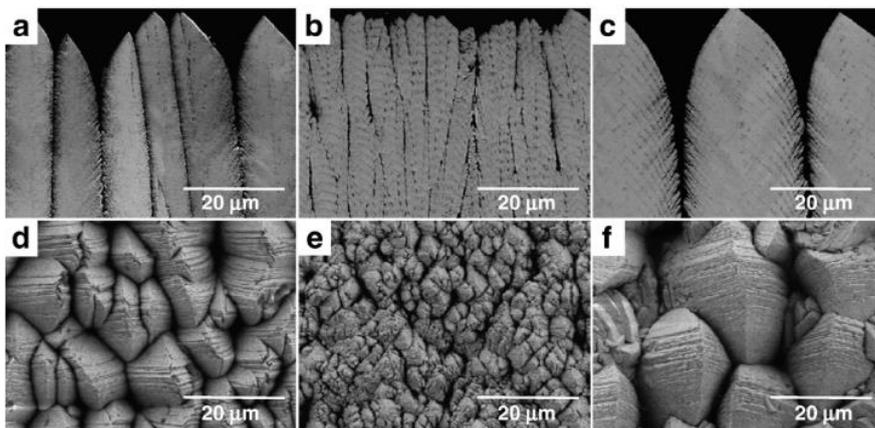


Abbildung 14: Kolumnare Mikrostrukturen von EB-PVD-Schichten (Renteria et al., 2006)

2.3.4 Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)

Atmosphärisches Plasmaspritzen ist ein Überbegriff für alle Plasmaspritzprozesse, die nicht in kontrollierter Atmosphäre, sondern an Luft durchgeführt werden. Je nach gewähltem Brenner, lassen sich beim APS sowohl keramische als auch metallische Pulver verwenden und für die Beschichtung verschiedener Komponenten nutzen. Für die Herstellung keramischer YSZ-

Wärmedämmschichten wird ein DC-Brenner verwendet (siehe Abbildung 15), bei dem zwischen einer Wolframkathode und Anode ein Lichtbogen gezündet wird. Durch die Ionisation der Plasmagase (Ar, He, N₂ oder H₂) wird ein Plasma erzeugt, das Temperaturen über 10000 K erreicht. Das Pulver wird radial in die Plasmaflamme injiziert und dort partiell oder vollständig aufgeschmolzen. (Metco, 2022)

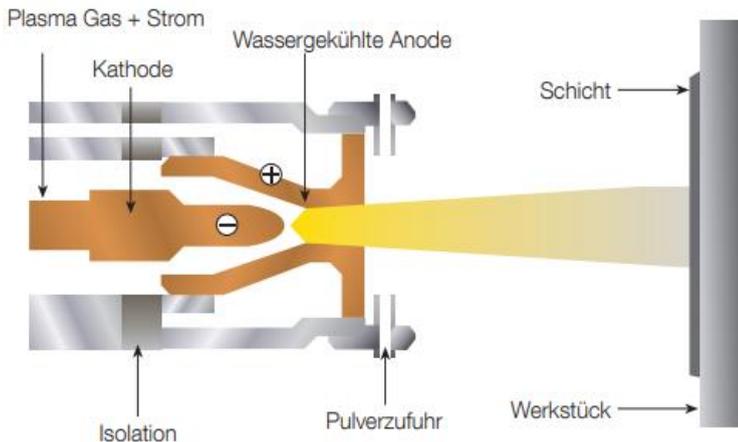


Abbildung 15: Aufbau eines DC-Brenners für das atmosphärische Plasmaspritzen (Metco, 2022)

Mit dem APS-Spritzprozess lassen sich lamellare (siehe Abbildung 16), vertikal gerissene (DVC, engl. = dense vertically cracked) oder kolumnare Strukturen erzeugen. Die Erzeugung kolumnarer Strukturen wiederum ist ausschließlich mit dem Suspensionsplasmaspritzprozess möglich und wird in 2.3.5 erklärt. DVC und lamellare Mikrostrukturen werden durch Verwendung eines pulverförmigen Einsatzmaterials und meist radialer Injektion in die Plasmaflamme erzeugt. Dabei schmelzen die Partikel zumindest partiell auf, treffen auf das Substrat auf und bilden eine Schicht. Da der Prozess in sauerstoffhaltiger Atmosphäre durchgeführt wird, können die Materialien durch den Sauerstoffkontakt oxidieren. Die Oxidation des Materials und Bildung von Oxideinschlüssen in der Schicht, erfolgt jedoch nur beim Beschichten mit metallischen Materialien.

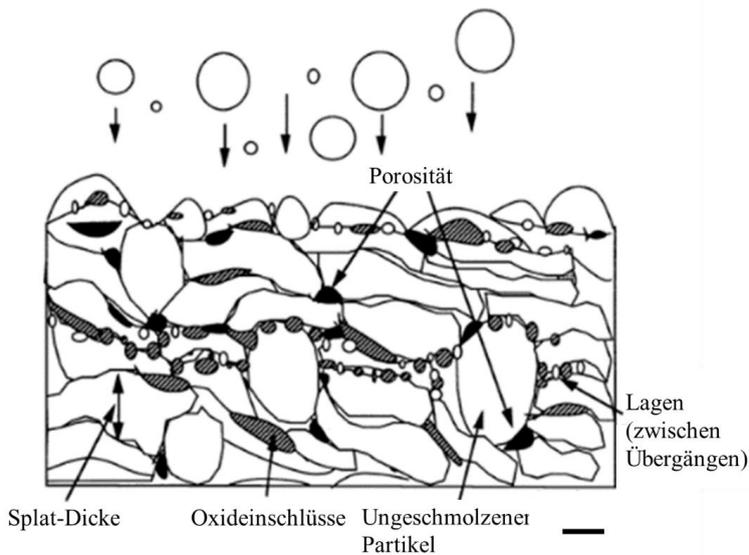


Abbildung 16: Lamellare Mikrostruktur (Davis, 2004)

Lamellare Mikrostrukturen entstehen, wenn flüssige Tropfen, sogenannte „Splats“, auf das Substrat auftreffen, abflachen und erstarren. Viele einzelne Tropfen verbinden sich beim Erstarren und bilden eine Schicht, die eine lamellare Struktur hat. Zwischen einzelnen Splats können feste Partikel eingeschlossen werden, die nicht oder nur partiell geschmolzen sind und die Porosität der Schicht beeinflussen. (Davis, 2004)

2.3.5 Axiales Suspensionsplasmaspritzen (SPS)

Mikro- und nanostrukturierte Beschichtungen zeichnen sich besonders durch ihre guten mechanischen, chemischen und thermischen Eigenschaften aus und sind besonders interessant für die industrielle Anwendung. Mit dem Suspensionsplasmaspritzprozess können, wie beim PS-PVD oder EB-PVD Verfahren kolumnare, mikro- oder nanostrukturierte Schichten abgeschieden werden. Vorteil des SPS-Prozesses sind jedoch deutlich geringere Prozesskosten und hohe Auftragsraten. Ein weiterer Unterschied ist die Verwendung von flüssigen Einsatzmaterialien, üblicherweise wasser- oder ethanolbasierte Suspensionen mit zum Beispiel 4 mol.-% Yttrium teilstabilisiertem ZrO_2 (4YSZ). Die Suspensionen werden beispielsweise über eine peristaltische Pumpe befördert und ins Plasmagas ($Ar/N_2/H_2$) eingeleitet. Neben der axialen Einleitung

der Suspension in das Plasma, kann auch, abhängig vom gewählten Prozess, eine radiale Einleitung erfolgen. Am Brennerausgang treffen Suspension, Zerstäubergas und Plasmagas aufeinander, was zu einer Zerstäubung des Suspensionsstrahls in feine Tropfen führt.

Treibende Kraft für die Zerstäubung sind die durch das Plasma einwirkenden Scherspannungen auf die Tropfen/Suspension (Pawlowski, 2009). Diese Stufe wird „Break-up“ genannt. Mathematisch kann die Zerstäubung der Suspension in Tropfen über die Weber-Zahl We und Ohnesorge-Zahl Oh bestimmt werden. Die Weber-Zahl berücksichtigt dabei den Einfluss der Oberflächenspannung auf die Zerstäubung. Steigt die Oberflächenspannung, ist die Zerstäubung erschwert (Fauchais et al., 2012).

$$We = \frac{\rho_g u_r^2 d_l}{\sigma_l} \quad (7)$$

We ist abhängig von der Dichte des Zerstäubergases ρ_g , der relativen Geschwindigkeit zwischen Gas und Fluid u_r^2 , dem Partikeldurchmesser d_l und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ_l . Eine erleichterte Zerstäubung geht laut Formel (7) geht mit einer geringen Oberflächenspannung der flüssigen Phase einher. Bei Weberzahlen > 12 erfolgt das Aufbrechen der Tropfen zu kleineren Tropfen (Fauchais et al., 2015). Jeder Tropfen ist mit einer spezifischen Zahl an Feststoffpartikeln beladen, die abhängig von den Suspensionseigenschaften und der Zerstäubungsrate ist. Bei der Berechnung der Ohnesorge-Zahl (siehe Formel (8)) wird die Viskosität auf den Zerstäubungsvorgang berücksichtigt:

$$Oh = \frac{\mu_l}{\sqrt{\rho_l d_l \sigma_l}} \quad (8)$$

Eine geringere Viskosität fördert die Zerstäubung der Suspension (Fauchais & et al., 2012).

Nach dem Partikel „Break-up“ verdampft die flüssige Phase, während die Feststoffpartikel Agglomerate bilden (siehe Abbildung 17). Die agglomerierten Feststoffpartikel schmelzen im Plasmastrahl auf und scheiden sich aus der schmelzflüssigen Phase auf dem Substrat ab (Pawlowski, 2009).

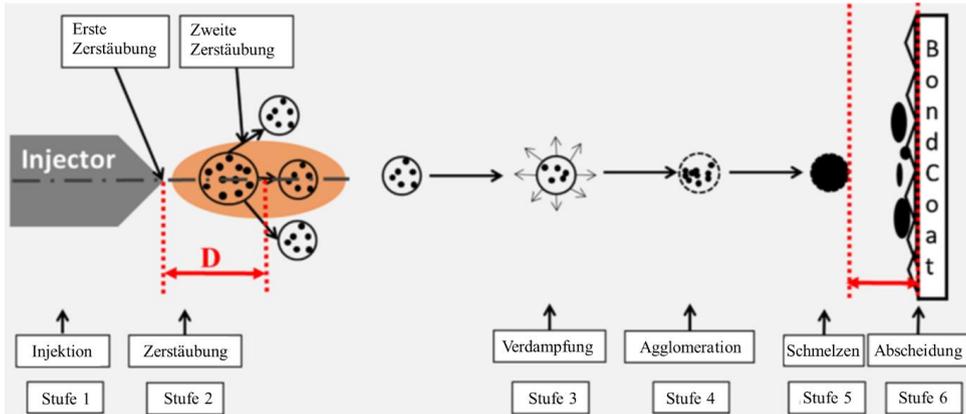


Abbildung 17: Verhalten von Suspensionstropfen im Plasmastrahl beim SPS, nach (Ganvir et al., 2019)

Partikelverhalten in der Suspension und im Plasma beim SPS

Die Flugbahn von Partikeln in einem Plasmagasstrom wird durch ihre Beschleunigung beeinflusst. Die Beschleunigung der Partikel hängt dabei von der auf sie ausgeübten Kraft ab und kann wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{du_p}{dt} = \frac{18\mu_g}{\rho_p d_p^2} * (u_g - u_p) \quad (9)$$

u_g und u_p sind die Geschwindigkeiten von Gas und Partikel, ρ_p spezifische Dichte der Partikel, d_p Partikeldurchmesser und μ_g die Viskosität des Gases. Die Beschleunigung der Partikel steigt mit einer Verringerung des Partikeldurchmessers und der spezifischen Masse der Partikel an. Der Partikelimpuls wird besonders stark durch die Trägheitskraft F_i , den Strömungswiderstand F_D und die Gravitationskraft F_g beeinflusst. Das Kräftegleichgewicht zwischen Trägheitskraft, Gravitationskraft und Strömungswiderstand setzt sich dabei folgendermaßen zusammen (Fauchais et al., 2014):

$$F_i = F_g + F_D \quad (10)$$

Mit

$$F_i = \frac{\pi d_p^3}{6} * \rho_p * \frac{du_p}{dt} \quad (11)$$

$$F_D = \frac{\pi d_p^2}{4} * C_D * \frac{1}{2} \rho * u_R^2 \quad (12)$$

$$F_g = \frac{\pi d_p^3}{6} * \rho_p * g \quad (13)$$

Die Gravitationskraft hat einen größeren Einfluss auf Partikel mit höherer Masse und geringer Partikelgeschwindigkeit. Der dimensionslose Widerstandsbeiwert C_D ist abhängig von der Reynoldszahl Re , die wiederum durch die Strömungsbedingungen im betrachteten System bestimmt wird. Sehr kleine Reynoldszahlen ($<0,2$) ergeben sich für Partikel mit kleinem Durchmesser. Dann herrscht ausschließlich Stokes'sche Bewegung im System (Mauer, 2019). Die Stokes Gleichung wird durch den folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$St = \frac{\rho_p d_p^2 v_p}{\mu_g l_{BL}} \quad (14)$$

Die Stokeszahl wird folglich durch die Dichte der Partikel ρ_p , Partikeldurchmesser d_p , Partikelgeschwindigkeit v_p , sowie durch die Viskosität des Plasmas μ_g und Dicke der Strömungsgrenzschicht l_{BL} bestimmt (Fauchais et al., 2015). Aufgrund der Trägheit großer Partikel, besitzen diese größere Stokeszahlen. Größere Stokeszahlen ($\gg 1$) wiederum bedeuten, dass die Ablenkung der Partikel mit dem Gasstrom abnimmt. Kleine Partikel folgen dem Plasmagas leichter (siehe Abbildung 18). Das Plasmagas wird kurz vor dem Aufprall auf die Substratoberfläche entschleunigt und parallel zur Substratoberfläche abgelenkt. Dies führt dazu, dass die Flugbahn kleiner Partikel ebenfalls parallel zur Substratoberfläche abgelenkt wird. Die Abscheidung auf dem Substrat kann dann auf Unebenheiten der Substratoberfläche erfolgen. Mit Fortschreiten des Beschichtungsvorganges werden die Unebenheiten überlagert und wachsen senkrecht zur Substratoberfläche. Hierdurch ergibt sich eine kolumnare Mikrostruktur des Gefüges beim SPS (Mauer, 2019).

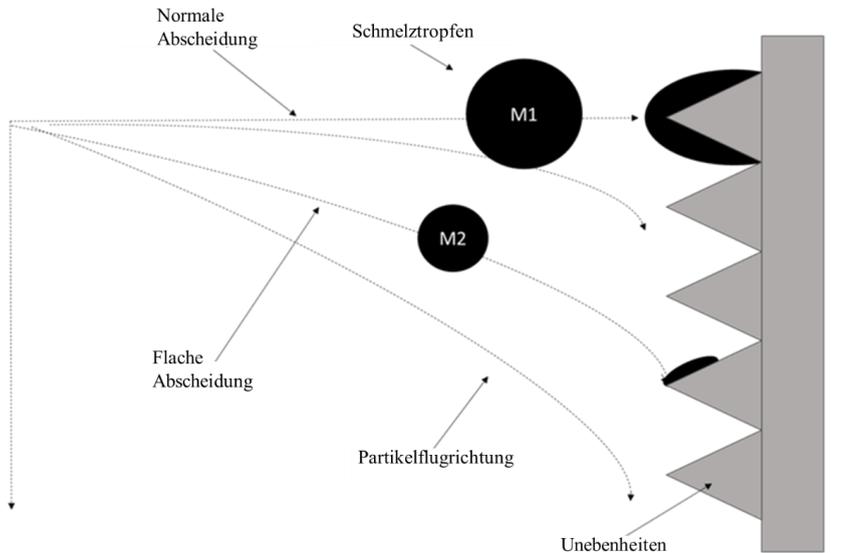


Abbildung 18: Flugbahn von Partikeln beim SPS in Abhängigkeit der Partikelgröße und deren Einfluss auf die Mikrostruktur, nach (Ganvir et al., 2019)

Für die Entstehung einer kolumnaren Mikrostruktur beim SPS ist folglich die Zerstäubung von Suspensionstropfen zu sehr kleinen Tropfen notwendig (Curry et al., 2015). Im Falle des SPS-Verfahrens, bei dem ein flüssiges Einsatzmaterial in heißes Plasmagas injiziert wird, muss zusätzlich der Einfluss der flüssigen Phase auf die Partikelentwicklung im Plasma berücksichtigt werden. Damit ausreichend Energie in den Prozess eingebracht wird und ein Abkühlen der Partikel im Gasstrom verhindert wird, muss das Plasmagas eine ausreichend hohe Enthalpie besitzen (Joulia et al., 2014), (Schlegel, 2016). Die Wärmeübertragung vom Plasmagas auf die Partikel hängt vom Wärmeübergangskoeffizienten des Gases, der Partikeloberfläche und der Gastemperatur ab. Ebenso ist die Verweilzeit der Partikel im Plasma wichtig, um einen ausreichenden Wärmeübertrag zwischen Plasma und Partikel zu erhalten. Die Verweilzeit wird dabei durch die Länge des Plasmajets und Partikelgeschwindigkeit bestimmt (Fauchais et al., 2014). Für das Suspensionsplasmaspritzen werden YSZ-Suspensionen auf Ethanol- oder Wasserbasis hergestellt. Das flüssige Einsatzmaterial muss bestimmte Anforderungen erfüllen, damit die Erzeugung von kolumnaren Mikrostrukturen möglich ist. Beim Einleiten der Suspension in das Plasma, wird diese durch die auftretenden Plasmakräfte und das Zerstäubergas in kleine Tropfen zerstäubt. Zur Abscheidung einer kolumnaren keramischen Wärmedämmschicht müssen

die Tropfen möglichst fein zerstäubt werden, um ein Mitreißen von Partikeln im Plasma zu erreichen und die Abscheidung dieser an Unebenheiten auf der Substratoberfläche zu erzielen. Die Beladung der einzelnen Tropfen mit Feststoffpartikeln hängt von der erzeugten Tropfengröße ab. Wird die Suspension in große Tropfen zerstäubt, oder ist der Feststoffgehalt der Suspension erhöht, steigt die Feststoffbeladung pro Partikel an. Nach dem Verdampfen des flüssigen Trägermediums im Plasma, bleiben die Feststoffpartikel zurück und bilden Agglomerate, die letztlich aufschmelzen. Die Größe der gebildeten Agglomerate wird dabei maßgeblich durch Tropfengröße und Tropfenladung bestimmt. Damit die Suspension zu kleinen Tropfen zerstäubt wird, muss die Viskosität und Oberflächenspannung möglichst gering sein.

Die Agglomeration von Partikeln führt zu einer Zunahme der Partikelgröße, die durch Van-Deer-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Partikeln verursacht werden. Bei ausreichend langem Kontakt zweier unpolarer Moleküle entsteht eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Partikeln. Um die Agglomeration der dispersen Phase zu verhindern, muss die Suspension mit einem organischen Dispergiermittel stabilisiert werden. Die organischen Moleküle legen sich auf die Partikeloberfläche und verursachen dadurch eine Partikelabstoßung. Neben der Agglomeration von Feststoffpartikeln muss ebenfalls die Sedimentation der festen Phase verhindert werden, um eine homogene Partikelverteilung zu erzielen (Mikolajek et al., 2015). Die treibenden Kräfte für das Absetzen von Feststoffpartikeln in einer Suspension sind Oberflächen- und Massenkräfte. Diese auf die Partikel wirkenden Kräfte verursachen eine fest-flüssig Phasentrennung. Bei sehr kleinen Partikeln kann die Beschleunigung vernachlässigt werden, sodass die Trägheitskraft als wirkende Kraft für die Sedimentation entfällt, weshalb sich ein Kräftegleichgewicht aus der Schwerkraft, Auftriebskraft F_A und Widerstandskraft F_W ergibt:

$$F_g = F_A + F_W \quad (15)$$

$$\frac{\pi}{6} d^3 \rho_P g = \frac{\pi}{6} d^3 \rho_F g + c_W \frac{\rho_F}{2} v^2 \frac{\pi}{4} d^2 \quad (16)$$

Wobei ρ_P die Dichte der Partikel, ρ_F die Dichte des Fluids, c_W der Reibbeiwert und v die Sinkgeschwindigkeit ist. Durch Auflösen der Formel (16) nach v kann die Sinkgeschwindigkeit für sphärische Partikel folgendermaßen berechnet werden:

$$v = \sqrt{\frac{4d_g(\rho_P - \rho_F)}{3c_W\rho_F}} \quad (17)$$

Wird ein sphärischer Partikel von einem Fluid umströmt, bildet sich hinter dem Partikel ein Strömungsfeld aus, das sich durch Berechnung der Reynoldszahl in turbulent und laminar unterteilen lässt:

$$Re = \frac{\rho_F d v}{\eta_F} \quad (18)$$

Mit η_F für die dynamische Viskosität des Fluids. Liegt eine schleichende Umströmung ($Re \ll 1$) vor, ergibt sich für den Reibbeiwert $c_w = 24/Re$. Die stationäre Sinkgeschwindigkeit v eines sphärischen Partikels bei laminarer Strömung (Christen, 2005) kann dann mit der Stokes-Gleichung berechnet werden:

$$v_{Stokes} = \frac{(\rho_P - \rho_F) g d^2}{18 \eta_F} \quad (19)$$

Die Sinkgeschwindigkeit hängt von der Dichte ρ des Fluids und der Partikel, des Partikeldurchmessers d und der Erdbeschleunigung g ab. Dieser Zusammenhang gilt ausschließlich für stark verdünnte Suspensionen (Mikolajek et al., 2015).

In Suspensionen mit geringen Feststoffgehalten können einzelne Partikel in den Nachlauf eines absinkenden Partikels gelangen und der Abwärtsbewegung mit erhöhter Geschwindigkeit folgen. Bei hohen Feststoffkonzentrationen verursacht das Absinken eines Partikelschwarms eine Aufwärtsbewegung der verdrängten Flüssigkeit. Die absinkenden Partikel werden gebremst, wodurch der Sedimentationsprozess verlangsamt wird (Draxler et al., 2014).

Die Sedimentation in einer kolloidalen Suspension wird weitestgehend durch die Brown'sche Bewegung der Partikel verhindert und wird durch Zusammenstöße in Folge einer zufälligen, ungerichteten Bewegung der Partikel hervorgerufen. Da sich kleine Partikel schneller bewegen als große Partikel, ist ebenfalls die Diffusionsgeschwindigkeit kleiner Partikel größer. Über den Diffusionskoeffizienten lassen sich folglich Rückschlüsse auf die Intensität der Brown'schen Bewegung ziehen. Der Diffusionskoeffizient D kann mit der Stokes-Einstein-Gleichung ausgedrückt werden:

$$D = \frac{k_B T}{3 \eta \pi d} \quad (20)$$

D hängt von der Boltzmannkonstante k_B , der Temperatur T , der Viskosität η und dem Partikeldurchmesser d ab. Gleichung (20) veranschaulicht, dass die Partikelgröße einen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit hat. Besteht eine Suspension aus kleinen Partikeln, dominiert die Brown'sche Bewegung gegenüber der Sinkgeschwindigkeit, sodass die Sedimentation verhindert werden kann (Mikolajek et al., 2015).

3 Charakterisierungsmethoden

Für die Verwendung keramisch basierter Suspensionen in thermischen Beschichtungsanlagen sind die Kenntnis über die Partikelgrößenverteilung und die Stabilität der Suspension, sowie die Viskosität und Oberflächenspannung wichtig. Um eine monomodale Partikelgrößenverteilung innerhalb der Suspension aufrecht zu erhalten, müssen physikalische Vorgänge wie Sedimentation und Agglomeration verhindert werden. Eine Kontrolle der Suspension vor dem Beschichtungsvorgang ist unabdinglich, um eine Reproduzierbarkeit des Prozesses zu gewährleisten und negative Auswirkungen auf den Beschichtungsprozess auszuschließen. Aus diesem Grund werden vor dem Beschichten der Proben die untenstehenden Charakterisierungsmethoden verwendet. Zusätzlich erfolgt nach dem Beschichten der Proben eine Analyse der Schichten mittels mikroskopischer Analysemethoden und der Software Fiji. Die thermische Beständigkeit der Wärmedämmschichten wird mit Burner Rigs überprüft.

3.1.1 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenbestimmung eines dispersen Stoffsystems ist ein Verfahren zur Bestimmung der Eigenschaften des Stoffsystems. Die Bestimmung der Partikelgrößen kann mittels optischer Verfahren, wie beispielsweise dem Streulichtverfahren erfolgen. Durch Streuung oder Absorption von Licht an einzelnen Partikeln oder Partikelschwärmen können Rückschlüsse auf die Partikelgröße geschlossen werden. Eine Lichtwelle mit einer bestimmten Wellenlänge λ wird beim Auftreffen auf einem Partikel mit dem Durchmesser d und dem Brechungsindex η partiell abgelenkt. Das Licht erfährt eine Richtungsänderung, wird gestreut. Im umgebenden Raum wird die Intensität I des gestreuten Lichts gemessen. Diese hängt von der Intensität des einfallenden Lichts I_0 , dem Streuwinkel θ , dem Polarisationswinkel Φ , dem Brechungsindex η , der Wellenlänge λ und der Partikelgröße d ab. Mittels Mie-Theorie kann die Intensitätsverteilung für kleine Partikel im Größenbereich von $0,02 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$ berechnet werden. Für Partikel, die größer als $2 \mu\text{m}$ sind erfolgt die Berechnung mittels Fraunhofer-Theorie. Neben der dynamischen und statischen Lichtstreuung steht zusätzlich die Ultraschallspektroskopie zur Partikelgrößenbestimmung zur Verfügung (Stieß, 2009). Die einzelnen Verfahren werden nachfolgend erklärt.

Dynamische Lichtstreuung

Zur Bestimmung der Partikelgröße für Partikel mit einer Größe von 1 nm bis $6 \mu\text{m}$ wird die dynamische Lichtstreuung verwendet. Im IEK-1 des Forschungszentrums Jülich steht dazu das

Gerät LB550 (Horiba, Japan) zur Verfügung. Bei diesem Messverfahren wird die Brown'sche Molekularbewegung der Partikel genutzt, um Rückschlüsse auf die Größenverteilung von suspendierten Partikeln zu treffen. Aufgrund der Molekularbewegung bewegen sich kleine Partikel schneller als große Partikel. Die Bewegung der Partikel verursacht eine Intensitätsschwankung des gestreuten Lichts (Stieß, 2009), sodass Änderungen des gebeugten Lichts über einen Zeitraum t hinweg analysiert werden können (Weber, 2010). Zur Bestimmung der Größenverteilung werden die Fluktuationen des Streulichts gemessen. Die Frequenz des Streulichts gibt folglich Aufschluss über die Partikelgröße. Das Verfahren der dynamischen Lichtstreuung ist jedoch nur für verdünnte Suspensionen anwendbar, da die Genauigkeit der Messung nur gegeben ist, wenn das Signal ohne Störung anderer Partikel vom Sensor detektiert werden kann (Stieß, 2009).

Statische Lichtstreuung

Mit Hilfe der statischen Lichtstreuung lässt sich ebenfalls die Größe von Partikeln bestimmen. Dazu werden die zu messenden Partikel mit Licht bekannter Intensität bestrahlt. Das Licht wird entweder absorbiert, reflektiert, gebeugt oder gebrochen. Übersteigt die Partikelgröße die Wellenlänge des Lichts um ein Vielfaches ($>20\mu\text{m}$), wird ein Großteil des einfallenden Lichts am Partikel gebeugt. Das führt dazu, dass kleine Beugungswinkel und große Intensitäten gemessen werden. Da in diesem Fall der Großteil des Lichts gebeugt und nicht gebrochen wird, wird kein Brechungsindex zur Bestimmung der Partikelgröße benötigt.

Für kleine Partikel ($<20\mu\text{m}$) ist zur Bestimmung der Partikelgröße ein Brechungsindex nötig, da das Licht am Partikel hauptsächlich gebrochen und nicht gebeugt wird. Im IEK-1 des Forschungszentrums Jülich steht zur Messung der Partikelgröße mittels statischer Lichtstreuung das Gerät LA950 (Horiba, Japan) zur Verfügung.

Ultraschallspektroskopie

Die Ultraschallspektroskopie ermöglicht die Partikelgrößenbestimmung für Partikel im Größenbereich zwischen 10 nm und 3 mm an Suspensionen mit einem Feststoffgehalt zwischen 0,1 Vol.-% und 50 Vol.-%. Bei diesem Messverfahren wird die Suspension mit unterschiedlichen Schallfrequenzen beschallt und die Abschwächung der Frequenz messtechnisch erfasst. Die Dämpfung des Schalls erfolgt beispielsweise durch Absorption im Fluid oder Streuung des Schalls an Partikeln. Die gemessene Schalldämpfung wird in einem Spektrum dargestellt und gibt Rückschluss über die Partikelgröße (Weber, 2010). Im IEK-1 wird zur Bestimmung der Partikelgröße mittels Ultraschallspektroskopie das Messgerät DT1200 (Dispersion Technology, USA) verwendet.

3.1.2 Viskosität

Mit Hilfe der Rheologie lassen sich die Fließeigenschaften von Stoffen beschreiben. Als Maß für die innere Reibung wird die Viskosität verwendet. Dabei muss zwischen dynamischer η und kinematischer ν Viskosität unterschieden werden. Die kinematische Viskosität berechnet sich aus der Dichte ρ :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (21)$$

Berechnet sich die dynamische Viskosität η aus der Fließgeschwindigkeit eines Mediums u , die durch eine angelegte Schubspannung τ und dadurch entstehende innere Reibung sowie Widerstand erzeugt wird. y ist die Ortskoordinate, wobei du/dy die Schergeschwindigkeit darstellt. Beschrieben wird die Abhängigkeit durch das Newton'sche Gesetz:

$$\tau = \eta \frac{du}{dy} \quad (22)$$

Allgemein betrachtet hängt die Viskosität von der Temperatur ab. Für Flüssigkeiten nimmt die Viskosität mit steigenden Temperaturen ab (Schlichting et al., 2005).

Für den Beschichtungsprozess ist es Ziel, möglichst kleine Tropfen zu erhalten. Dadurch kann die Flugbahn der Partikel parallel zur Substratoberfläche abgelenkt werden, sodass diese an Unebenheiten der Substratoberfläche abgeschieden werden und die Entstehung einer kolumnaren Mikrostruktur ermöglicht wird (Ganvir et al., 2019). Die Fragmentierung der Suspension in kleine Tropfen wird durch verschiedene physikalische Eigenschaften der Suspension beeinflusst. So bestimmen die Eigenschaften wie Partikelgröße, Dichte und Feststoffgehalt und die Eigenschaften des Trägermediums (Viskosität und Oberflächenspannung) die Tropfengröße der zerstäubten Suspension. Steigt die Viskosität des Trägermediums an, entstehen größere Tropfen (Mulhem et al., 2003), (Mulhem et al., 2006).

3.1.3 Oberflächenspannung

Um die Oberfläche einer Phase zu vergrößern, muss Arbeit aufgebracht werden. Als Oberflächenspannung wird die Arbeit bezeichnet, die aufgebracht werden muss, um die Oberfläche einer Flüssigkeit zu vergrößern.

Die Oberflächenspannung wirkt sich auf die Tropfengröße beim Zerstäubungsprozess einer Suspension aus. Eine Große Oberflächenspannung führt zur Bildung großer Tropfen. Kleine Tropfen können beispielsweise erzeugt werden, indem die Geschwindigkeit des Plasmagases beim Suspensionsplasmaspritzen erhöht wird (Aus der Wiesche et al., 2018). Die dynamische

Oberflächenspannung wurde mittels Blasendrucktensiometer (BPT Mobile, KRÜSS GmbH, Hamburg, Deutschland) bestimmt. Bei der Messung der Oberflächenspannung der Suspension wird eine Kapillare mit bekanntem Durchmesser d in der Suspension bei einer vorgegebenen Eintauchtiefe fixiert. Während der Messung werden Luftblasen am Kapillarausgang erzeugt. Der Innendruck der Blase p hängt vom Krümmungsradius r der Blase und der Oberflächenspannung σ ab:

$$p = \frac{2\sigma}{r} \quad (23)$$

Bei Entstehung der Blase nimmt der Radius der Luftblase am Kapillarausgang zu, bis eine maximale Blasengröße erreicht ist und nimmt dann wieder ab. Das Druckmaximum p_{max} ist erreicht, wenn der Radius der Blase maximal ist. In diesem Fall ist der Krümmungsradius der Blase so groß wie der Radius der Kapillare r_{Kap} . Die Oberflächenspannung σ berechnet sich aus dem maximalen Druck p_{max} und dem hydrostatischen Druck p_0 , der sich durch die Eintauchtiefe ergibt:

$$\sigma = \frac{(p_{max} - p_0)r_{Kap}}{2} \quad (24)$$

3.1.4 Röntgendiffraktometrie (XRD) und Diffraktometrie unter streifendem Einfall (GIXRD)

Die Röntgendiffraktometrie ist eine analytische Methode zur Analyse der Kristallstruktur. Bei diesem Verfahren trifft Röntgenstrahlung auf einen Kristall, wobei ein Teil der Strahlung den Kristall durchdringt und die restliche Strahlung am Kristall gestreut wird. Das monochromatische Licht wird hierbei am Kristallgitter des Festkörpers beziehungsweise den Elektronen der einzelnen Atome gebeugt. Die spezifischen Beugungsmuster geben Aufschluss über die Kristallstruktur und lassen sich einem Material zuordnen. Trifft also Röntgenstrahlung mit einer definierten Wellenlänge (zwischen $0,02 \text{ \AA}$ und 100 \AA) λ auf ein Kristallgitter, wird es an verschiedenen Netzebenen mit dem Abstand d unter dem Beugungswinkel θ reflektiert. Dies lässt sich mit folgender Formel mathematisch darstellen (Gottstein, 2014):

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (25)$$

Entwickelt wurde die obenstehende sogenannte Bragg-Gleichung bereits im 20. Jahrhundert von William Lawrence Bragg. Das Verfahren wird verwendet, um herauszufinden, welche Phasen im Bondcoat und Topcoat vorliegen. Außerdem kann analysiert werden, ob eine Phasenumwandlung des Topcoats während der thermischen Zyklierung stattgefunden hat.

Die Diffraktometrie unter streifendem Einfall (engl. Grazing incidents XRD = GIXRD) ist ein spezielles Verfahren der Röntgendiffraktometrie bei dem die Röntgenstrahlung mit einem flachen Einfallswinkel auf die Probe trifft. Dadurch wird lediglich ein kleines Volumen der Probenoberfläche analysiert, sodass die Messung Ergebnisse über die Phasenzusammensetzung dünner Schichten (oberflächennah) liefert. In dieser Arbeit wird das Verfahren verwendet, um die Phasenzusammensetzung der TGO zu ermitteln, ohne die Eigenschaften der darunterliegenden Schichten zu analysieren. Die Analyse wird mit einer Schrittweite von $0,0026^\circ$ bei einer Messzeit von 1s durchgeführt mit einem XRD des Typs D8 Discover (GIXRD, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland).

3.1.5 Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wird eine Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt, um unter anderem Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe zu erhalten. Dabei wird die Energie des Lichts auf die Materie übertragen. Das einfallende Licht wird an der Probe gestreut, wobei die Wellenlänge des Lichts von der Energie des Lichts abhängt und es bei der Übertragung der Energie zu einer Verschiebung der Wellenlänge zwischen gestreutem und einfallendem Licht kommt (Skoog et al., 1996). Der Unterschied der Wellenlänge des einfallenden und gestreuten Lichts wird als Raman-Streuung bezeichnet. Die Frequenzunterschiede zwischen eingestrahlttem Licht und gestreutem Licht sind charakteristisch für das Material und können so einem bestimmten Material zugeordnet werden.

Die Oberfläche des Bondcoats wird mittels Raman-Spektroskopie untersucht, um die Phasen der TGO zu analysieren. Dazu wird ein mit Bondcoat beschichtetes CMSX-4 Substrat im as-sprayed Zustand als Referenzprobe verwendet. Weitere Proben werden nach der Wärmebehandlung unter Argon und Vakuum untersucht. Für die Analyse der Phasen wird ein Raman-Mapping mit einem 532-nm-Laser ($\sim 2,5$ mW) und einem $2400\text{ l}\cdot\text{mm}^{-1}$ -Gitter erstellt. Die Aufnahme von insgesamt 3321 Spektren erfolgt über eine Gesamtfläche von $80\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$ und einer Schrittweite von $(x, y) = (1\text{ }\mu\text{m}, 1\text{ }\mu\text{m})$. Die Messzeit pro Spektrum beträgt eine Sekunde.

Zur Erstellung eines Einzelspektrum aus dem Mittelwert der Mehrfachspektren werden im Voraus Einflüsse, die durch kosmische Strahlung, der Normalisierung und der Hintergrundsubtraktion aus dem Spektrum entfernt.

3.1.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die mikroskopische Analyse der Wärmedämmschichten erfolgt unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops. Ziel ist es die Mikrostruktur zu analysieren und Bildaufnahmen für die Porositätsbestimmung zu erstellen. Bei dem Verfahren wird in einer Vakuumkammer ein Elektronenstrahl auf eine Probe fokussiert und rastert die gesamte Oberfläche der Probe ab. Die charakteristische Röntgenstrahlung eines REMs wird genutzt, um unter anderem die Elementzusammensetzung der Probe zu ermitteln. Dazu trifft der Elektronenstrahl auf ein Elektron der Probe und schlägt dieses aus seiner Position. Durch die Energiedifferenz, die sich durch die Belegung des freien Platzes eines höherenergetischen Elektrons ergibt, wird Röntgenstrahlung frei. Diese ist charakteristisch für ein Element und liefert somit Informationen über die Elementverteilung einer Probe. Der fokussierte Elektronenstrahl schlägt beim Abrastern der Oberfläche oberflächennahe Elektronen aus der Probe heraus, die als Sekundärelektronen detektiert werden und Informationen über Oberfläche der Probe liefern. Mit Hilfe der detektierten Sekundärelektronen (SE) können Oberflächentopografien dargestellt werden, da bei diesem Verfahren lediglich Informationen von wenigen Nanometern unterhalb der Oberfläche erfasst werden. Die Phasenverteilung einer Probe kann zum Beispiel mittels Rückstreuielektronen (BSE, engl. = backscattered electrons) untersucht werden. Rückstreuielektronen entstehen hauptsächlich durch die Wechselwirkung zwischen einfallendem Elektronenstrahl und dem Atomkernen der Probe. Die Stärke der rückgestreuten Elektronen ist abhängig von der Ordnungszahl der Elemente in der Probe und führt zu einem Materialkontrast im erzeugten Bild. Durch den Kontrast des erzeugten Bildes können weiter entfernte/abgeneigte (dunkel) und dem Detektor nächstehende/ausgerichtete Flächen (hell) unterschieden werden. Dies ermöglicht Unterscheidungen verschiedener Materialien. (Skoog et al., 1996), (Gottstein, 2014)

Die REM- und EDX-Analysen werden mit einem REM des Typs Zeiss Ultra 55 (Carl Zeiss Microscopy Deutschland GmbH, Oberkochen, Deutschland) und die REM-Analysen mit dem Hitachi TM3000 (Hitachi High-technologies Europe GmbH, Krefeld, Deutschland) durchgeführt.

3.1.7 Konfokale Laserscanning-Mikroskopie

Das konfokale Lasermikroskop verwendet Laser als Lichtquelle für die mikroskopische Untersuchung von Proben. Durch die Verwendung von konfokalen Lasermikroskopen können 3D-Profile und Oberflächenrauheiten ermittelt werden. Über eine Objektivlinse wird das Laserlicht fokussiert, auf die Probenoberfläche gelenkt und durch die Probe reflektiert. Das reflektierte Licht wird zur Objektivlinse zurückgeworfen und dort erneut fokussiert und umgelenkt, damit es auf das Lichtaufnahmeelement auftrifft. Das Lasermikroskop (Keyence VK9700 K & VK3000, Keyence Deutschland GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland) wird verwendet, um die Topographie verschiedener Proben zu analysieren.

3.1.8 Bildanalyse zur Porositätsbestimmung (Fiji)

Die Bestimmung der Porosität einer TBC-Schicht zählt zu den wesentlichen Charakterisierungsmethoden eines Schichtsystems, die besonders mit Hinblick auf die Beständigkeit einer Schicht ein wichtiger zu analysierender Faktor ist. Es gibt verschiedene quantitative Methoden, mit denen die Schichtporosität bestimmt werden kann. Neben Analysen, wie der Quecksilber-Intrusionsporosimetrie (MIP) oder der Archimedischen Porosimetrie, gibt es zusätzlich Methoden wie beispielsweise die Bildanalyse (IA), die mit der Software Fiji (Schindelin et al., 2012) durchgeführt werden kann. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, dass für die Berechnung der Porosität sowohl offene als auch geschlossene Porosität und Mikroporosität berücksichtigt wird. Zur Bestimmung der Porosität mittels Bildanalyse wird zuerst ein Querschliff der Probe erstellt, der metallographisch so aufbereitet wird, dass mittels REM-Bildaufnahmen bis zu einer Vergrößerung von x1000 erstellt werden können. Üblicherweise werden von jeder Probe 10 Bilder in verschiedenen Bereichen der Probe aufgenommen, um ein repräsentatives Ergebnis zu erhalten. Für jedes Bild wird zuerst der Maßstab festgelegt und der Datenbalken aus dem Bild entfernt, indem der zu analysierende Bereich freigeschnitten wird. Anschließend wird die REM-Aufnahme in ein binäres schwarz-weiß-Bild umgewandelt und der Schwellenwert manuell festgelegt, um die Porosität richtig zu kalkulieren und das Rauschen zu minimieren. Der zu messende Bereich sollte so gewählt werden, dass Defekte, die beispielsweise durch die Probenpräparation entstanden sind, nicht mit in die Berechnung der Porosität einbezogen werden. Die Größe des Messbereiches zur Porositätsberechnung sollte für alle Proben gleich groß sein. Der ausgewählte Messbereich sollte zudem nicht zu klein gewählt werden, um möglichst viele

Merkmale der Schicht mit in die Berechnung einzubeziehen. Um die Porosität der Schicht besser zu veranschaulichen, werden aus den einzelnen REM-Bildern Binärbilder erstellt. Dies ermöglicht den direkten optischen Vergleich der Porosität verschiedener Schichten.

3.1.9 Indentationsversuche (Mikroindenter)

Mikroindentierung wird eingesetzt um die Universal-, Vickers- oder Martenshärte eines Materials zu bestimmen. Neben den Härtewerten des Materials kann zeitgleich das Elastizitätsmodul E (E-Modul) oder auch Youngscher Modul genannt, bestimmt werden. Dieser beschreibt das Verhältnis von Spannung σ zu Dehnung ε :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (26)$$

Für die Bestimmung des E-Modul wird ein Prüfkörper mit bekannter Geometrie verwendet, der eine definierte Kraft auf die Oberfläche der Probe ausübt. Während der Messung wird ein sogenanntes Spannungs-Dehnungsdiagramm aufgenommen, das sich in einen elastischen und plastischen Bereich unterteilen lässt. Im elastischen Bereich kehrt das geprüfte Material nach der Ausübung der Kraft durch den Indenter in seine ursprüngliche Form zurück. Plastische Verformung beruht bei Metallen auf der Bewegung von Versetzungen, ist unumkehrbar und endet nach maximaler Dehnung des Materials mit dem Versagen der Probe oder durch das Zurückbleiben einer Vertiefung durch den Indenter. Bei Keramischen Werkstoffen führt die Belastung mit hoher Kraft weniger zur plastischen Verformung des Materials, sondern zum Bruch des Materials. Die Steigung der Messkurve im elastischen Bereich entspricht dem Elastizitätsmodul E . Nach dem Erreichen der maximalen Kraft des Prüfkörpers wird das Material entlastet, wodurch das elastisch verformte Volumen relaxiert. Die Verformung des Materials bleibt aufgrund der induzierten Spannungen durch den Prüfkörper bestehen. Zwischen verformten und nicht verformten Bereichen entstehen bei Entlastung Zugspannungen, die zur Entstehung von Rissen führen. Der E-Modul ist eine Materialkonstante mit der Einheit N/mm^2 (Salmang & Scholze, 2007).

Elastizitätsmodul und Härte sind wichtige mechanische Eigenschaften von TBCs, die in dieser Arbeit mit einem Vickers-Mikroindenter des Typs H-100 von Fischerscope (Helmut Fischer GmbH, Sindelfingen, Deutschland) ermittelt wurden. Alle Eindrücke wurden an metallografischen Querschnitten von in Epoxidharz eingebetteten Proben vorgenommen. Es wurde eine Last von 300 mN und 1000 mN aufgebracht. Nach der Indentation wurde automatisch ein effektiver Elastizitätsmodul von der Software des Messgeräts aus der Steigung der Messkurve

ermittelt. Der effektive Elastizitätsmodul E_{IT} setzt sich aus dem reduzierten Elastizitätsmodul E_r der gemessenen Probe und dem Elastizitätsmodul des Indenters E_i und der Poissonzahl der Probe ν_s und des Indenters ν_i zusammen und ist in der folgenden Gleichung (27) angegeben (Fischer-Cripps, 2004):

$$\frac{1}{E_{IT}} = \frac{1 - (\nu_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (\nu_i)^2}{E_i}} \quad (27)$$

wobei ν die materialspezifische Poissonzahl ist, für die für YSZ ein Wert von 0,3 (Giraud et al., 2008) angenommen wird. In ähnlicher Weise kann der Härtewert durch Aufbringen einer Kraft (P_{max}) auf eine bestimmte Fläche A gemessen werden. Der Härtewert H kann durch folgende Gleichung (28) ermittelt werden:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (28)$$

3.1.10 Thermische Zyklisierung (Burner Rig)

Die thermische Zyklisierung wird am IEK-1 mit sogenannten Burner Rigs (Brennerzyklisierständen) durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein Verfahren zur Bestimmung der Temperaturstabilität sowie der Temperaturwechselbeständigkeit einer Wärmedämmschicht. Mit dieser Methode wird ein thermischer Gradient in das System mit abfallender Temperatur von Probenoberfläche zu Probenrückseite eingebracht. Es ist ein geeignetes Verfahren, um die Lebenszeit der Wärmedämmschicht unter Bedingungen zu testen, die denen in einer realen Umgebung sehr nahekommen. Üblicherweise werden Laufschaufeln in einer Turbine innen auf der Substratseite gekühlt, während die Keramik im direkten Kontakt mit dem Heißgas ist. Hierdurch entsteht ein Temperaturgefälle im System, wie es auch bei der thermischen Zyklisierung der Fall ist.

CMSX-4 Substrate mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Dicker von 3 mm werden für die Versuchsdurchführung verwendet. Zur kontinuierlichen Temperaturkontrolle haben die Proben eine Bohrung, die eine Temperaturmessung des Substrats mittels Thermoelements ermöglicht. Die Temperatur der Probenoberfläche wird mit einem Infrarotpyrometer gemessen und aufgezeichnet. Um den Einfluss von Spannungen und das Versagen an Probenkanten zu minimieren, werden diese bei der Probenfertigung abgerundet. Die Zyklierstände werden mit einem Erdgas/Sauerstoff-Gemisch betrieben, mit dem eine Flamme erzeugt wird, die auf Probenoberfläche ausgerichtet wird und eine homogene Temperaturverteilung gewährleistet. Damit ein Temperaturgradient eingestellt werden kann, wird während der Heizphase die Rückseite

der Probe gleichzeitig gekühlt. Dadurch lässt sich eine Substrattemperatur von etwa 1050°C einstellen, während die Keramikoberfläche auf ca. 1400°C aufgeheizt wird. Nach der Heizphase mit einer Dauer von 5 Minuten (siehe Abbildung 19 a)), wird die Brennerflamme von der Oberfläche entfernt und es folgt ein Abkühlen der Probenrückseite und -vorderseite auf Raumtemperatur mit Druckluft für zwei Minuten (siehe Abbildung 19 b)). Daraus ergibt sich eine Zykluszeit von 7 Minuten pro Zyklus.

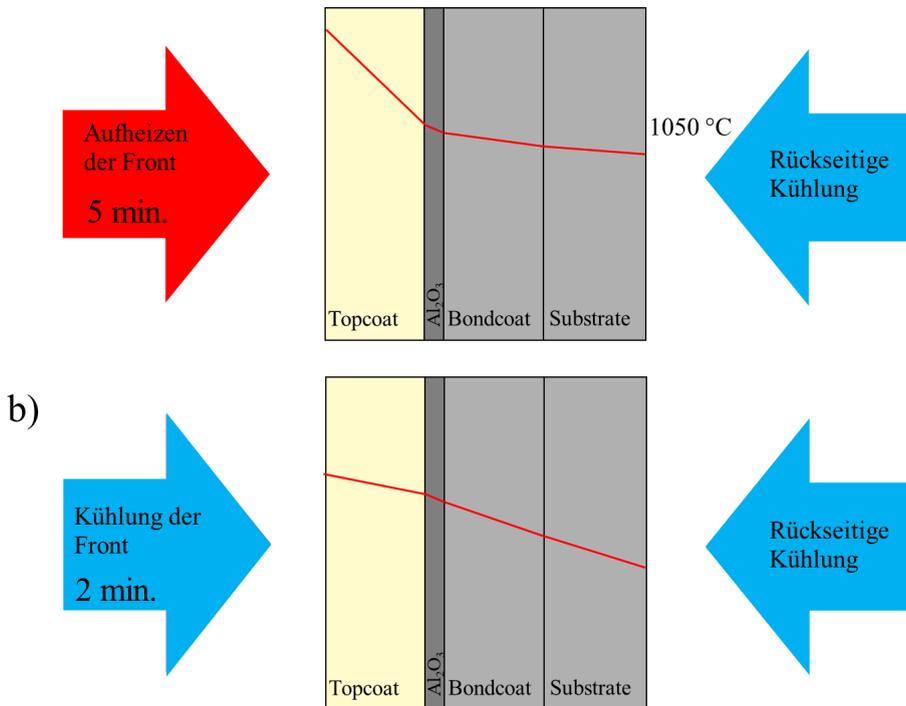


Abbildung 19: Schematischer Ablauf der Heizphase (a) und Kühlphase (b) der thermischen Zyklierung von Wärmedämmschichten mittels Burner Rig Tests

Der Emissionswert für die YSZ-Keramikschicht wird als eins angenommen. Die Berechnung der mittleren Bondcoat-Temperatur erfolgt nach der Versuchsdurchführung. Diese Temperatur berechnet sich aus der Oberflächentemperatur (~1400°C), der Substrattemperatur an der BC/Substrat-Grenzfläche (~1050°C), der Wärmeleitfähigkeit und Dicke des Bondcoats. Ein Versagen der Schicht liegt vor, wenn eine Delamination der Keramikoberfläche von 30 % vorliegt und ist als Abbruchkriterium der thermischen Zyklierung für alle Proben festgelegt. Des Weiteren weist ein Anstieg der Substrattemperatur auf ein Versagen des Topcoats hin, das wiederum durch die Temperaturmessung mittels Pyrometer sichtbar wird. Die Lebensdauer der

Schichten wird in Zyklen angegeben, wobei ein Zyklus aus einer Heiz- und Kühlphase (sieben Minuten) besteht.

4 Experimentelle Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit werden einkristalline CMSX-4 Substrate und polykristalline Inconel 738 (IN738) Substrate mit einem kolumnaren YSZ-Topcoat beschichtet. Zur Herstellung der Schichten werden das Suspensionsplasmaspritzen und der Plasma Spray – Physical Vapor Deposition Prozess verwendet. Neben Thermozyklrierproben werden zusätzlich Zylinderproben beschichtet.

4.1 Einsatzmaterialien

YSZ-Suspensionen werden aus YSZ-Pulvern und Ethanol hergestellt. Für die Produktion der Suspension wird agglomeriertes YSZ-Pulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von $d_{50} = 60 \mu\text{m}$ und einem molaren Y_2O_3 -Anteil von 3 Mol-% und 5 Mol-% (TZ-3Y, TZ-5Y, Tosoh Corporation, Tokio, Japan) zu einer 4-molaren, ethanolbasierten YSZ-Suspension, die einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-% besitzt, vermischt. Durch die Zugabe von Dispergiermitteln (PEI 1200, PEI 10000, Polysciences, Warrington, US) werden die Feststoffpartikel in der flüssigen Phase stabilisiert. Des Weiteren beeinflusst die Zugabe des PEI die Viskosität und die Partikelgrößenverteilung der Suspension maßgeblich, abhängig von der molaren Masse des PEI und der Konzentration des PEI in der Suspension. Durch den Mahlprozess auf einer Rollenbank mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 120/Min und einer Mahldauer von 24 Stunden wird eine homogenisierte Suspension mit einem mittleren Partikeldurchmesser von $d_{50} = 120 \text{ nm}$ erzeugt. Die Stabilität der suspendierten Partikel in der flüssigen Phase wird über Zeitstandversuche ermittelt. Dazu wird die Höhe der sedimentierten Feststoffphase beziehungsweise die Entmischung von fester und flüssiger Phase nach einer Zeit t gemessen und über einen Gesamtzeitraum von t_{Gesamt} analysiert. Nach jeder Messzeit t wird eine Probe entnommen und die Partikelgrößenverteilung gemessen. Stabile Suspensionen entmischen sich langsamer und bilden Agglomerate erst nach längeren Standzeiten. Die Ergebnisse der Zeitstandversuche haben herausgestellt, dass die Stabilität der Suspension nach einer Dauer von 40 Minuten nicht mehr gegeben ist, weshalb im Umgang mit Suspensionen auf eine kontinuierliche Durchmischung zu achten ist. Nach dieser Dauer beginnen die Feststoffpartikel zu sedimentieren und agglomerieren. Neben selbsthergestellten Suspensionen, die im folgenden FZJXX (FZJ= Forschungszentrum Jülich, XX = Feststoffanteil in Gew.-%) genannt werden, wurden zusätzlich kommerzielle und maßangefertigte YSZ-Suspensionen (Treibacher AuerCoat®, Treibacher Industrie AG,

Althofen, Österreich) verwendet, die sich in Feststoffgehalt und mittlerer Partikelgröße unterscheiden. Diese Suspensionen werden in dieser Arbeit TBLXX (Treibacher Large, XX = Feststoffanteil in Gew.-%) und TBSXX (Treibacher Small, XX = Feststoffanteil in Gew.-%) genannt. Die physikalischen Eigenschaften der Suspension (Partikelgröße, Viskosität und Oberflächenspannung) sind wichtige Parameter, die untersucht werden müssen, da diese die Zerstäubung der Suspension und die Mikrostruktur der Wärmedämmschicht beeinflussen. Eine detaillierte Erklärung zu den Charakterisierungsmethoden erfolgte in Abschnitt 3. Die in dieser Arbeit verwendeten Suspensionen und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften der YSZ-Suspensionen

Suspension	Feststoff [Gew.-%]	D ₅₀ [µm]	Oberflächenspannung [mN/m]	Viskosität [mPa·s]
TBL25	25	500	23	1,8
FZJ25	25	120	24	1,9
TBS25	25	200	22	1,62
TBS40	40	200	23	3,53

Als Zwischenschicht zur Spannungsreduzierung werden ODS-Bondcoats verwendet, die auf einem MCrAlY Bondcoat abgeschieden werden. Zur Herstellung des ODS-Pulvers wird Amdry 9954-Pulver mit jeweils 12,5 Gew.-% und 17,5 Gew.-% Al₂O₃ (MARTOXID® MR-70, Huber Martinswerk, Bergheim, Deutschland) vermischt. Das Pulvergemisch wird in den Transportbehälter der Mahlkammer des Attritors (Simoloyer CM01, ZoZ GmbH, Wenden, Deutschland) befüllt. Vom Transportbehälter aus fällt das Pulver nach dem Öffnen des Transportbehälters durch ein Sieb in die Mahlkammer. Die Mahlkammer und der Transportbehälter werden evakuiert und mit Argon geflutet, um eine Oxidation zu verhindern. Zusätzlich wird das Gehäuse der Mahlkammer mit Wasser gekühlt. Die Mahlparameter sind in Tabelle 4 dargestellt und orientieren sich an vergangenen Arbeiten (Vorkötter, 2021).

Tabelle 4: Mahlparameter für die ODS-Pulverherstellung, Mahlkammer 1 Liter, Pulvermenge 120 g, Kugelmenge 1200 g, Kugeldurchmesser 5 mm

Material	Mahldauer [Stunden]	Mahlparameter
12,5 Gew.-% Al ₂ O ₃ + Am-dry 9954	6	48 Zyklen → 1 Minute 550 U/Min 4 Minuten 870 U/Min
17,5 Gew.-% Al ₂ O ₃ + Am-dry 9954	6	48 Zyklen → 1 Minute 550 U/Min 4 Minuten 870 U/Min

Nachdem der Pulvermahlgang beendet ist, wird die Mahlkammer um 180° gedreht. Über einen Zeitraum von 60 Minuten wird das Pulver ausgemahlen und fällt durch ein Sieb zurück in den Transportbehälter. Anschließend kann die Pulverkammer mit Luft geflutet werden und das Pulver aus dem Transportbehälter entnommen werden. Das Pulver wird im Anschluss auf eine minimale Größe von 20 µm bis 56 µm abgesiebt. Das Absieben erfolgt in einer Siebmaschine (Retsch Vibro Sieving, Retsch GmbH, Haan, Deutschland) mit Analysesieben für 6 Stunden bei einer Amplitude von 40 %.

Zur Herstellung der Bondcoats werden der High Velocity Oxygen Fuel Prozess (HVOF) und der VPS-Prozess eingesetzt. Thermozyklertproben werden immer mit einem Amdry 9954/VPS Bondcoat und ein Teil der Proben zusätzlich mit einem ODS-Bondcoat beschichtet. HVOF Bondcoats werden ausschließlich für Untersuchungen in 5.1.1 genutzt. NiCoCrAlY-Bondcoats (Amdry 386, Oerlikon Metco), CoNiCrAlY-Bondcoats (Amdry 9954, Oerlikon Metco) und CoNiCrAlY/ODS-Bondcoats wurden mit dem VPS-Prozess unter Verwendung des F4-Brenners beschichtet. Bei einem Kammerdruck von 50 mbar, einer Stromstärke von 640 A, einer Spritzdistanz von 275 mm und unter Verwendung eines Plasmagasgemisches aus Argon und Wasserstoff werden die Bondcoat-Beschichtungen hergestellt. Die Bondcoats werden vor der Abscheidung des Topcoats einer Wärmebehandlung (Diffusionsglühen) unterzogen, die bei einer Temperatur von 1140°C für zwei Stunden unter Argon (1 atm) oder Vakuum (10⁻³ Pa) erfolgt.

PS-PVD- Beschichtungen werden aus agglomerierten YSZ-Pulvern hergestellt, die eine mittlere Partikelgröße von $d_{50} = 11,5 \mu\text{m}$ haben.

4.2 Probenvorbereitung für das thermische Spritzen

Für die Versuchsdurchführung werden zwei unterschiedliche Materialien und Probengeometrien verwendet. Zum einen werden Flachproben der Größe $25 \times 25 \times 3 \text{ mm}$ und Flachproben mit einer Dicke von 3 mm und einem Durchmesser von 30 mm benutzt, die aus Inconel 738 und der einkristallinen CMSX-4-Legierung durch Funkenerosion hergestellt werden. Zum anderen werden Zylinderproben mit einem Durchmesser von 10 mm aus Inconel 738 und CMSX-4 verwendet. Alle Proben werden mit einem VPS oder HVOF NiCoCrAlY/CoNiCrAlY (Amdry 386 oder Amdry 9954) Bondcoat beschichtet. Zusätzlich wird ein Teil der Proben mit einem VPS Bondcoat und einer zusätzlichen Schicht ODS Bondcoat beschichtet. Zur besseren Haftung von Bondcoat und Substrat werden die Substrate vor dem Beschichten des Bondcoats mit Al_2O_3 -Partikeln der Größe F36 gesandstrahlt. Nach dem Beschichten werden die etwa $150 \mu\text{m}$ dicken Bondcoats wärmebehandelt. Die Wärmebehandlung beziehungsweise das Diffusionsglühen wird durchgeführt, um die Anbindung von Bondcoat und Substrat zu verbessern. Bei Temperaturen von über 1050°C diffundieren Elemente zwischen Bondcoat und Substrat zur Grenzfläche, wodurch eine metallische Bindung zwischen beiden Schichten entsteht (Zhang, 2011). Nach der Wärmebehandlung werden weitere Analysen (Oberflächenrauigkeit, Phasenzusammensetzung) oder auch Oberflächenbehandlungen durchgeführt (schleifen und polieren), bevor die Beschichtung des Topcoats mit unterschiedlichen Beschichtungsprozessen erfolgt. Durch die Oberflächenbehandlung werden unterschiedliche Oberflächenrauheiten erzeugt, deren Einfluss auf die Mikrostruktur für den SPS und PS-PVD Prozess untersucht wird.

4.2.1 Probenvorbereitung: SPS

Für die Schichtherstellung mittels SPS werden $25 \times 25 \times 3 \text{ mm}$, $\varnothing 30 \times 3 \text{ mm}$ und Zylinderproben mit einem Durchmesser von $\varnothing 10 \text{ mm}$ und einer Länge von 80 mm verwendet. Als Grundmaterial werden IN738 Substrate und CMSX-4 Substrate genutzt

Hauptziel für den SPS-Prozess ist die Optimierung des kolumnaren Topcoats hinsichtlich der Zyklrierbeständigkeit, Kolumnendichte, Porosität und Abscheidungseffizienz. Zusätzlich erfolgt die Evaluierung eines geeigneten Bondcoats zur Erreichung dieser Ziele. Aus diesem Grund werden für den SPS-Prozess wärmebehandelte Substrate mit einem NiCoCrAlY oder

CoNiCrAlY-Bondcoat verwendet (Amdry 386 und Amdry 9954), der sich entweder im as-sprayed Zustand befindet oder durch Schleifen und Polieren vorbehandelt wird. SPS-Schichten werden zur Untersuchung des Einflusses von Brennerleistung (siehe Kapitel 5.1.2), Partikelgröße, Feststoffgehalt sowie Förderrate der Suspension (siehe Kapitel 5.1.3) auf die Schichteigenschaften ausschließlich auf as-sprayed Amdry 9954 VPS Bondcoats abgeschlossen.

Durch die Oberflächenbehandlung der verwendeten Bondcoats in Kapitel 5.1.1 wird die Rauheit (siehe Tabelle 8) und Topografie der Bondcoats (siehe Abbildung 21) verändert. Die Oberflächenbehandlung der Bondcoats erfolgt mit automatischen Schleif- und Poliermaschinen (ATM Saphir 550, ATM Qness GmbH, Mammelzen, Deutschland). Die Proben werden bei einer Umdrehung von 150 1/Min mit einem SiC-Schleifpapier der Korngröße #1200 für zwei Minuten geschliffen und im Anschluss mit einem SiC-Schleifpapier mit einer Körnung von #4000 eine Minute poliert. Das Sandstrahlen der Bondcoat-Oberfläche wird mit F36 Al_2O_3 -Partikeln durchgeführt. Sowohl für den VPS/386 Bondcoat als auch für den HVOF/9954 Bondcoat werden unterschiedliche Oberflächenbehandlung durchgeführt. Der VPS/9954 Bondcoat wird ausschließlich im as-sprayed Zustand verwendet.

4.2.2 Probenvorbereitung: PS-PVD

Für den PS-PVD Prozess werden die Bondcoats vor dem Beschichtungsprozess durch verschiedene Oberflächenbehandlungen vorbehandelt, um die Rauheit zu minimieren. Üblicherweise wird die Oberfläche von Flachproben mechanisch bearbeitet. Dazu werden die Proben mit der Substratrückseite auf einer Polierscheibe mit doppelseitigem Klebeband festgeklebt und auf der Schleif- und Poliermaschine (Saphir) im Gleichlauf bei 150 U/Min poliert, bis die Rauheitsspitzen der Oberfläche abgetragen sind und eine glänzende Substratoberfläche erkennbar ist. Im Mittel ergibt sich dabei ein Abtrag von etwa 50 μm . Damit der Polierschritt auf komplexe Geometrien übertragen werden kann und zudem eine hohe Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Oberflächenrauigkeiten polierter Proben gegeben ist, wird eine Versuchsreihe „Laserpolitur“ durchgeführt, bei der mit Hilfe eines Lasers die Oberfläche des Bondcoats geglättet werden soll.

Die Laserstrukturierung ist ein Verfahren, mit dem verschiedene Geometrien in die Oberfläche eines Werkstückes gebracht werden können. Die Behandlung der Oberfläche mit einem Laser verändert sowohl die Funktionalität als auch die Oberflächenbeschaffenheit des Bauteils. Durch einen pulsierenden Laser können gleichmäßige Geometrien in die Oberfläche eingebracht werden. Dies geschieht durch den hohen Energieeintrag des Lasers auf eine Position x ,

das zum punktuellen Aufschmelzen oder auch Verdampfen des Materials führen kann. Die Verwendung eines kontinuierlichen Lasers führt zu einem gleichmäßigen Energieeintrag auf die gesamte Probenoberfläche. Durch Variation der Scangeschwindigkeit und Mäandergröße kann der Temperatureintrag auf die Probenoberfläche verändert werden. Mit Hilfe eines kontinuierlichen Lasers soll in dieser Arbeit ein vollständiges Aufschmelzen der Probenoberfläche erfolgen. Durch die Erstarrung der Schmelzphase soll eine glatte Bondcoat-Oberfläche erzeugt werden. Hauptziel des Laserpolierens ist es, einen gleichmäßigen Abtrag der Rauheitsspitzen zu erzeugen, der die Oberflächenrauheit des Bondcoats reduziert und somit vergleichbare Rauheitswerte, wie bei mechanisch polierten Proben erzielt werden. Der Abtrag der Rauheitsspitzen beim Laserpolieren erfolgt dabei nicht durch einen mechanischen Abtrag, sondern eine „thermische Glättung“. Hierbei soll möglichst nur der oberflächennahe Bereich des Bondcoats, also die Rauheitsspitzen, angeschmolzen werden. Die Schmelzschicht erstarrt, nachdem der Laser über die Probe gefahren ist und hinterlässt eine glatte Oberfläche (siehe Abbildung 20).

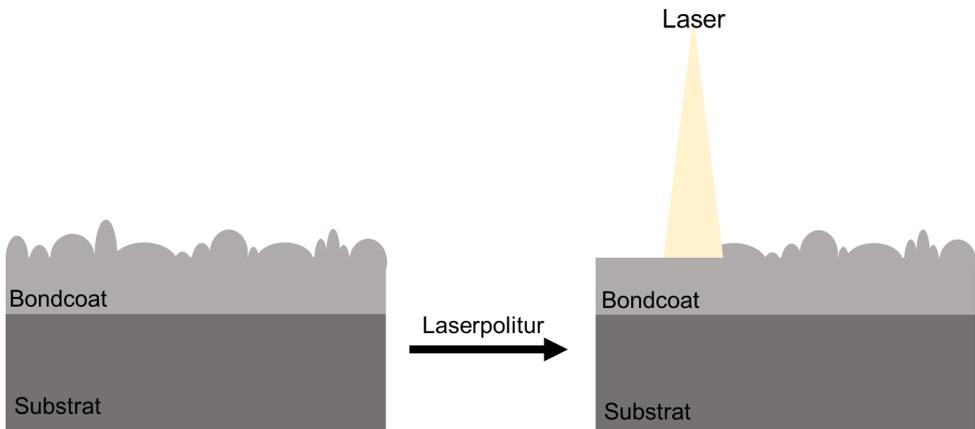


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Laserpolitur eines Bondcoats

Um die Oxidation des Schmelzpool zu verhindern, wird die „Laserpolitur“ in Argon durchgeführt. Für die Durchführung der Versuche wird eine Anlage zur Laserstrukturierung des Typs TruLaser Cell 3008 (Trumpf, Ditzingen, Germany) verwendet, der mit einem Nd:YAG Laser-TruFiber 400 (400 W, $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$) ausgestattet ist. Für die Versuchsreihe wird ein kontinuierlicher Laser verwendet, der die Probenoberfläche gleichmäßig und bei konstanter Leistung erhitzen soll. Die Parameter der einzelnen Versuchsreihen befinden sich in Tabelle 5. Die Bondcoats bestehen aus einem Amdry 9954 Pulver und werden mit dem HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) Verfahren hergestellt.

Tabelle 5: Parameter für die Laserpolitur von Amdry 9954 Bondcoats

Versuchsprotokoll	Laser	Leistung [W]	Scangeschwindigkeit [%]
LP1	kontinuierlich	400	100
LP2	kontinuierlich	200	50
LP3	kontinuierlich	100	100

4.2.3 Vorbereitung von Thermozyklrierproben

Zur Herstellung von Thermozyklrierproben werden Rundproben mit einem Probendurchmesser von 30 mm und einer Dicke von 3 mm aus einem einkristallinen CMSX-4 Substrat (110 mm x 110 mm) durch Funkenerosion herausgetrennt. Zur Einspannung der Proben wird die Kante mit einer Nut versehen. Für die Temperaturmessung während der thermischen Zyklisierung wird zusätzlich eine Bohrung für die Anbringung des Thermoelements in der Probe eingebracht.

Die Thermozyklrierproben werden vor der Beschichtung des Bondcoats mit F36 Al₃O₃-Partikeln sandgestrahlt. Dadurch wird die Anhaftung zwischen Bondcoat und Substrat verbessert. Die Amdry 9954 Bondcoats werden mit dem VPS-Prozess (F4-Brenner) hergestellt. Der Bondcoat wird im Anschluss durch einen Schleif- und Polierprozess vorbehandelt, um die Proben für die anschließende Beschichtung mit einem PS-PVD Topcoat vorzubereiten. Dazu wird ein SiC-Schleifpapier der Körnung #1200 verwendet und die Proben für zwei Minuten bei einem Gesamtanpressdruck von 20 N und einer Umdrehung von 150 1/Min (Gleichlauf) poliert. Der Schritt wird in Abhängigkeit der Proben bis zu 6 mal wiederholt (Rezanka, 2015). Aufgrund der schwierigen Reproduzierbarkeit der Oberflächenbehandlung, ist eine Anpassung der Anzahl der Polierschritte notwendig, bis ein ausreichend hoher Abtrag der Rauheitsspitzen erfolgt ist ($R_a < 0,2 \mu\text{m}$). Im Anschluss an die Oberflächenbehandlung wird die Thermozyklrierprobe mit einem PS-PVD YSZ Topcoat beschichtet ($\sim 400 \mu\text{m}$) und kann zur Evaluierung der Lebensdauer mittels Burner Rig getestet werden.

Thermozyklrierproben, die für den SPS-Prozess benötigt werden, benötigen keine Oberflächenbehandlung, sodass as-sprayed Amdry 9954 VPS Bondcoats verwendet werden können.

Die Bondcoats werden mit einem YSZ Topcoat beschichtet ($\sim 450 \mu\text{m}$) und werden im Anschluss thermisch zyklert. Nach der Thermozyklierung aller Proben erfolgt die Analyse der Proben.

4.2.4 Vorbereitung komplex geformter Proben

Komplex geformte Proben sind im Rahmen dieser Arbeit zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 10 mm. Die Proben werden durch Funkenerosion aus einem 110 mm x 110 mm CMSX-4 Block erodiert. Zusätzlich werden Zylinder aus IN738 verwendet. Für die Beschichtung mit einem Bondcoat werden die Proben mit F36 Al_2O_3 Partikel sandgestrahlt, um die Haftung des Bondcoats zu verbessern. Ausgangsmaterial für Bondcoat-Beschichtung ist das Amdry 9954 Pulver, das mit dem VPS-Prozess auf die Proben aufgebracht wird. Eine Verwendung der Proben für den SPS-Prozess erfordert keine Oberflächenbehandlung des Bondcoats. Proben, die im Anschluss mit einem PS-PVD Topcoat versehen werden, müssen durch Schleifen und Polieren der Bondcoat-Oberfläche vorbehandelt werden, um eine glatte Probenoberfläche zu erhalten. Die Proben werden dazu in einer Drehbank eingespannt und manuell poliert, bis eine glänzende Probenoberfläche vorliegt. Der Schleif- und Polierschritt erfolgt für jeweils 3,5 Minuten mit einem Schleifpapier der Körnung #800 und #1200.

Für die Abscheidung der keramischen Schicht auf Zylinderproben ist eine Rotation der Proben während des Beschichtens notwendig. Beim PS-PVD Prozess werden die Proben auf einem Drehtisch mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 1/Min beschichtet. Das Pyrometer wird auf den oberen Bereich der Probe (wärmster Bereich) ausgerichtet, um eine kontinuierliche Temperaturüberwachung zu ermöglichen. Die Proben werden 2 cm zur Plasmamitte versetzt ausgerichtet, um eine zu große Temperatureinwirkung des Plasmas zu verhindern. Ein Ausrichten der Proben zur Plasmamitte führt zu einem Aufschmelzen der Proben.

Für die Herstellung des Topcoats mit dem SPS-Prozess erfolgt die Beschichtung ebenfalls mit einer Rotation der Proben auf einem externen Drehtisch und einer Rotationsgeschwindigkeit von 1400 1/Min. Um eine Überhitzung der Proben zu vermeiden, erfolgt eine Frontkühlung der Proben über eine 2-Wege-Düse, sowie eine Kühlung der Probeneinspannung. Durch diese Maßnahmen können die Proben mittig im Plasmastrahl ausgerichtet werden.

4.3 Prozessparameter für das thermische Spritzen

Zur Herstellung kolumnarer Wärmedämmschichten werden zwei thermische Spritzprozesse verwendet. Für das Suspensionsplasmaspritzen werden as-sprayed Proben mit unterschiedlichen Bondcoats verwendet, auf denen der Topcoat abgeschieden wird. Das Einsatzmaterial ist eine YSZ-Suspension. Für den PS-PVD Prozess wird pulverförmiges Einsatzmaterial verwendet. Für jeden Prozess gibt es unterschiedliche Prozessparameter, die zur Herstellung der gewünschten Mikrostruktur verwendet werden können.

4.3.1 Axiales Suspensionsplasmaspritzen (SPS)

Zur Herstellung kolumnarer YSZ-Schichten beim SPS-Prozess wird ein 3-Kathoden-Brenner des Typs AxialIII der Firma Mettech eingesetzt. Der Brenner (Axial III, Northwest Mettech Corp., Kanada) ist so konzipiert, dass durch die Anordnung von drei Kathoden ein stabiles Plasma erzeugt werden kann und das Einsatzmaterial über eine Zweistoffzerstäuberdüse mittig in den heißen Bereich des Plasmas gefördert werden kann. Der Mantel der Injektionsdüse wird von einem Zerstäubergas (Argon) umströmt. Für die Förderung der Suspension vom Suspensionsbehälter zum Brennerausgang wird der Förderer Nanofeed350 der Firma Mettech verwendet. Das Fördersystem (Nanofeed 350, Northwest Mettech Corp., Kanada) ermöglicht eine gleichmäßige Förderung der Suspension und kann bei Bedarf die Kreislaufführung der Suspension zuschalten, um ein Absetzen und Agglomerieren der Suspension während der Beschichtungen in den Leitungen zu verhindern. Die Optimierung der Kolumnenbildung und Prozesseffizienz erfolgt durch die Auswahl und Analyse verschiedener Prozessparameter für den SPS-Prozess. In den einzelnen Parameterstudien wird die Zusammensetzung der Plasmagase variiert, wodurch sich Prozessleistungen von 80 kW bis 120 kW ergeben. Die Spritzdistanz liegt bei 70 mm oder 100 mm, die Robotergeschwindigkeit bei 500 mm/s oder 1000 mm/s und die Förderrate zwischen 30 ml/Min und 100 ml/Min. Die Stromstärke liegt in allen Versuchen bei 660A (3x220A) oder 750A (3x250A). Ein Überblick über die untersuchten Spritzparameter zur Beschichtung von Flachproben ist in Tabelle 6 gegeben.

Tabelle 6: Prozessparameter zur Herstellung kolumnarer Wärmedämmschichten auf Flachproben mittels SPS

Ar [Vol.-%]	75; 65
H ₂ [Vol.-%]	10
N ₂ [Vol.-%]	15; 25
Gasmenge [slpm]	300; 245; 200
Strom [A]	220; 250
Robotergeschwindigkeit [mm/s]	1000; 500
Spritzabstand [mm]	70; 100
Förderrate [ml/Min]	30 - 100
Suspension	TBL25; TBS25; TBS40; FZJ25

Damit die Prozessparameter von Flachproben auf Zylinderproben übertragen werden können, muss die Rotations- und Robotergeschwindigkeit in Abhängigkeit des Probendurchmessers berechnet werden, sodass der Materialauftrag pro Zeiteinheit für beide Probengeometrien vergleichbar bleibt. Zur Rotation der Proben wird ein externer Drehtisch in der Beschichtungskammer verbaut, der eine feste Rotationsgeschwindigkeit von 1400 U/Min besitzt. Pro Sekunde schafft der Tisch 23,3 Umdrehungen und für eine Umdrehung benötigt der Tisch 0,043 Sekunden. Da der Mäander zur Beschichtung der Flachproben 2 mm beträgt, muss der Roboter bei der Beschichtung von Zylinderproben in einer Zeit von 0,043 Sekunden eine Strecke von 2 mm zurücklegen. Daraus ergibt sich eine Robotergeschwindigkeit von 46,5 mm/s. In Abhängigkeit des Probendurchmessers d und der Umdrehungsgeschwindigkeit n kann die Oberflächengeschwindigkeit V_{OF} für Zylinderproben berechnet werden, die bei Flachproben bei 1000 mm/s und 500 mm/s liegt:

$$V_{OF} = \pi * d * n \quad (29)$$

$$V_{OF} = \pi * 10 \text{ mm} * 23,3 \frac{U}{s} \quad (30)$$

$$V_{OF} = 732 \text{ mm/s} \quad (31)$$

Die Oberflächengeschwindigkeit für Zylinderproben liegt mit 732 mm/s höher als für Flachproben. Durch eine Anpassung der Beschichtungszyklen kann jedoch die gewünschte Schichtdicke erzielt werden. Dazu wird die Schichtdicke pro Beschichtungsübergang der Referenzversuche der Zylinderproben berechnet und die benötigte Zyklenzahl folgender Versuche für die gewünschte Schichtdicke bestimmt.

4.3.2 Plasma Spray Physical Vapor Deposition (PS-PVD) – Prozess

Zur Herstellung der PS-PVD-Beschichtungen wird eine Anlage der Firma Oerlikon Metco verwendet. Die Anlage ist mit Vakuumpumpen ausgestattet, die es ermöglicht die Kammer auf bis zu 1 mbar zu evakuieren. Für die Herstellung keramischer, kolumnarer Wärmedämmschichten wird ein Einzelkathoden-Plasmabrenner des Typs O3CP der Firma Oerlikon verbaut. Für die etwa 400 μm dicken Beschichtungen mit YSZ wurde ein Parameterset ausgewählt. Lediglich für die Beschichtung von zylindrischen Proben muss ein weiterer Parameter (Rotationsgeschwindigkeit) berücksichtigt werden (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7: Prozessparameter zur Herstellung kolumnarer Wärmedämmschichten mittels PS-PVD

	Flachproben	Zylinder
Ar [slpm]	35	35
H ₂ [slpm]	60	60
He [slpm]	10	10
Strom [A]	2200	2200
Spritzabstand [mm]	1000	1000
Kammerdruck [mbar]	2	2
Rotationsgeschwindigkeit [1/Min]	x	500

5 Ergebnisse und Diskussion Teil 1: Untersuchung von Prozess- und Materialparametern

Zur Evaluierung geeigneter Parameter für den SPS und PS-PVD Prozess werden sowohl Prozess- als auch Materialparameter untersucht. Ziel ist die Herstellung kolumnarer Schichten, die sich in Kolumnendichte und Porosität unterscheiden und hohe Prozesseffizienzen erzielen.

5.1 Suspensionsplasmaspritzen

5.1.1 Einfluss des Bondcoats

Die Entstehung von kolumnaren Mikrostrukturen wird durch die Oberflächenrauigkeit und die Topografie des Bondcoats beeinflusst. Raue Bondcoat-Oberflächen sind für die Bildung einer kolumnaren Wärmedämmschicht unabdingbar (Ganvir, 2018). Inwieweit die Mikrostruktur des Bondcoats eine Rolle spielt, soll in dieser Arbeit gezielt untersucht werden. Die Topographieaufnahmen (siehe Abbildung 21) des Bondcoats zeigen, dass je nach Beschichtungsverfahren (VPS oder HVOF), eingesetztem Beschichtungspulver (Amdry 9954 oder Amdry 386) und der anschließenden Nachbehandlung des Bondcoats (z. B. Art der Herstellung, sandgestrahlt oder poliert) erhebliche Unterschiede in den Oberflächenstrukturen und der daraus resultierenden Rauigkeit erzielt werden können. Die Messung der gemittelten Rautiefe mit einem doppelseitigen berührungslosen Messsystem konnte zeigen, dass sich durch den Einsatz von Amdry 9954-Pulver die gemittelte Rautiefe gegenüber dem eingesetzten Amdry 386-Pulver steigern lässt. Eine weitere Steigerung der Rauheit kann erzielt werden, indem Schichten mit dem VPS-Verfahren appliziert werden. So kann eine maximale gemittelte Rautiefe von $R_A = 9,16 \mu\text{m}$ für as-sprayed Amdry 9954/VPS-Proben erzielt werden, die durch Sandstrahlen und Polieren auf $0,10 \mu\text{m}$ reduziert wird (siehe Tabelle 8), da durch die Oberflächenbehandlung ein Abtrag der Rauheitsspitzen erfolgt.

Tabelle 8: Durchschnittliche Rauheit R_a von Amdry 9954 VPS, Amdry 9954 HVOF und Amdry 386 VPS Bondcoat-Oberflächen, gemessen mit einem Lasermikroskop

Bondcoat	Rauheit	Rauheit	Rauheit
Oberflächen-	Amdry 9954 HVOF	Amdry 9954 VPS	Amdry 386 VPS
behandlung	R_a [μm]	R_a [μm]	R_a [μm]
Polieren	0,12	-----	0,1
Sandstrahlen	4,03	-----	3,85
As-sprayed	8,78	9,16	7,12

Die gemittelte Rautiefe von verschiedenen Bondcoats im as-sprayed-Zustand variiert geringfügig und ist nur bedingt geeignet, um den Einfluss auf das Kolumnenwachstum zu ermitteln, ohne weitere Parameter wie die Oberflächenstruktur der Bondcoats zu berücksichtigen. Neben der Bestimmung der gemittelten Rautiefe der Bondcoat-Oberfläche eines mit Amdry 9954 gespritzten und eines mit Amdry 386 gespritzten Bondcoats wurde eine Analyse des Oberflächenprofils (siehe Abbildung 21) mit Hilfe eines Laserkonfokalmikroskops durchgeführt. Die Ergebnisse in Abbildung 21 zeigen, dass mittels HVOF-Verfahren Oberflächen erzeugt werden können, die hauptsächlich aus runden Erhebungen bestehen (a), während das VPS-Verfahren Oberflächen generiert, die aus einzelnen scharfkantigen Rauigkeitsspitzen bestehen (b) und (c). Durch Sandstrahlen der Bondcoat-Oberfläche (d) werden derartige Rauigkeitsspitzen eingeebnet, was die Oberflächenrauheit verringert.

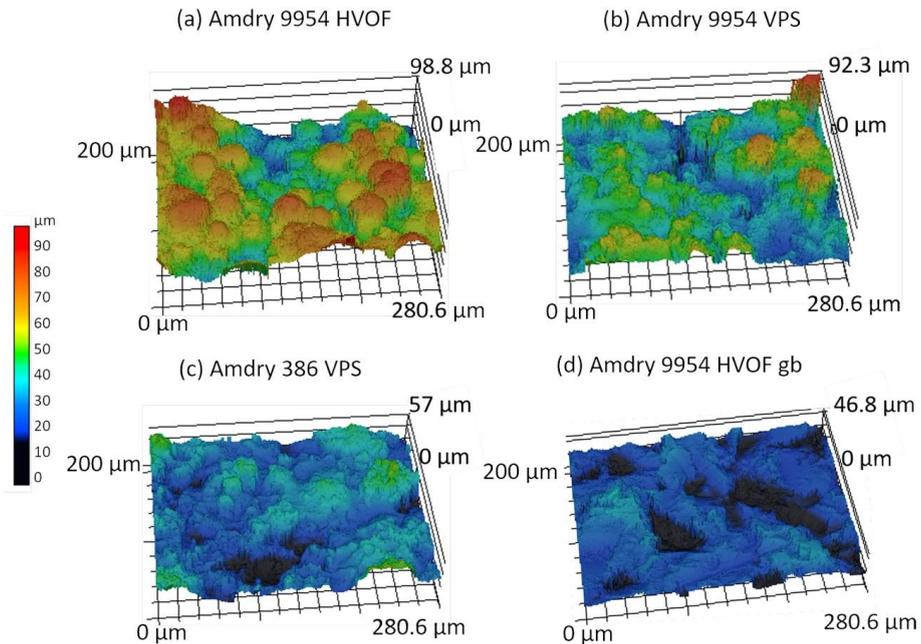


Abbildung 21: Topografie des Bondcoats in Abhängigkeit von Bondcoat-Pulver (Amdry 9954 und Amdry 386) und Spritzprozess (HVOF und VPS) (Joeris et al., 2022)

Je nach Oberflächenbeschaffenheit des Bondcoats ändert sich die Mikrostruktur der darauf applizierten SPS-Schicht. Alle Schichten wurden dabei mit gleichen Beschichtungsparametern hergestellt (siehe Tabelle 11). Es konnten dichte Strukturen mit vertikalen Rissen (DVC) sowie kolumnare Strukturen erzeugt werden (siehe Abbildung 22). Entscheidend für die Abscheidung einer kolumnaren Schicht ist eine raue Oberfläche, da sich an den Unebenheiten des Bondcoats Kolumnen bilden können (Ganvir, 2018). Die Pulver-Partikel bewegen sich entlang des Plasmastrahls und werden senkrecht zum Substrat beschleunigt und, abhängig von ihrer Partikelgröße, von den Plasmagas-Stromlinien parallel zur Oberfläche abgelenkt, bevor sie auf das Substrat auftreffen und sich auf den Rauigkeitsspitzen der Bondschicht ablagern (Ganvir et al., 2019). Wird die Oberflächenrauheit durch Polieren minimiert, entsteht mit dem SPS-Verfahren eine DVC-Mikrostruktur. Außerdem verschlechtert sich die Haftung zwischen Bondcoat und Topcoat, was zur Delamination an der Grenzfläche führen kann (siehe Abbildung 22a). Bei

Verwendung eines sandgestrahlten Bondcoats wird die Anzahl der Rauheitsspitzen durch Abrieb minimiert. Die Topografie und die gemittelte Rautiefe des Bondcoats werden erheblich beeinflusst. Infolgedessen besteht die Schicht c) und d) in Abbildung 22 hauptsächlich aus DVC- und kolumnaren Strukturen. Erst durch die Verwendung von as-sprayed Bondcoats e), f) und g) kann eine kolumnare Beschichtung erzeugt werden. Kolumnare Mikrostrukturen mit hoher Kolumnendichte und kleinem interkolumnaren Bereich werden für die TBC-Anwendung bevorzugt, da sie sich durch eine lange Lebensdauer aufgrund einer erhöhten Dehnungstoleranz auszeichnen (Kumar et al., 2021). Durch Polieren oder Sandstrahlen kann die Oberflächenrauigkeit verringert werden, was zu einer erschwerten Abscheidung von kolumnaren Schichten führt. Aus diesem Grund ist für die Abscheidung von kolumnaren Schichten mittels Suspensionsplasmaspritzen die Verwendung von Bondcoats im as-sprayed Zustand mit hoher Rauheit vorzuziehen. Im Allgemeinen sollte berücksichtigt werden, dass der gemittelte Mittenrauwert R_a als Vergleichswert für Schichten verwendet werden kann, die mit demselben Verfahren hergestellt wurden. Unterschiedliche Beschichtungsverfahren erzeugen jedoch Topografien (siehe Abbildung 21), die sich wiederum entsprechend auf die Mikrostruktur der abgeschiedenen Deckschicht auswirken (siehe Abbildung 22).

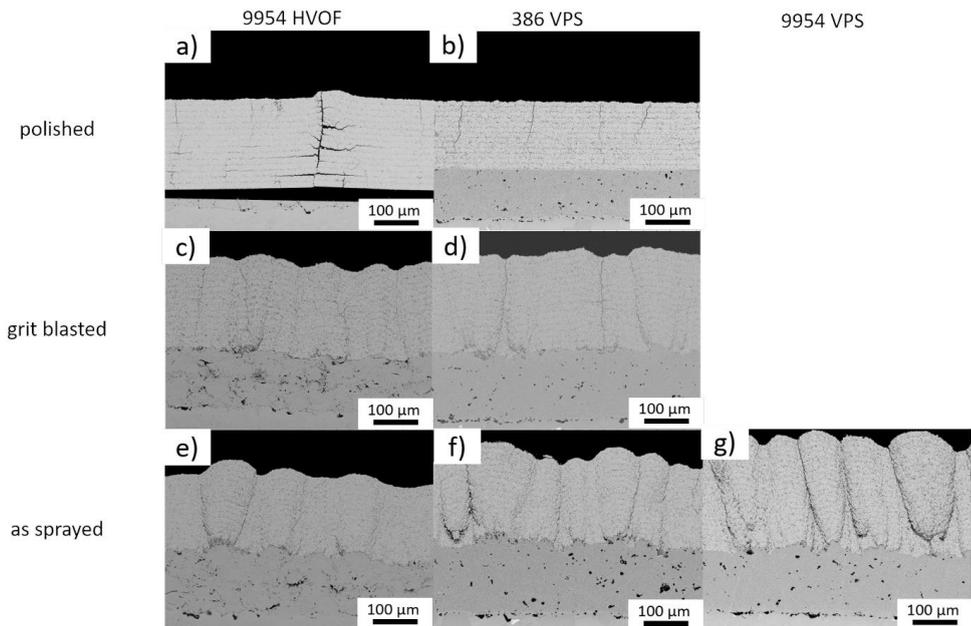


Abbildung 22: Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit des Bondcoats auf die Mikrostruktur beim SPS (Joeris et al., 2022)

Die Auftragseffizienz des Prozesses kann durch die Verwendung von as-sprayed Bondcoats verbessert werden (siehe Tabelle 9). Durch die Verwendung eines mittels VPS-Verfahren abgeschiedenen Bondcoats Amdry 9954 (g) kann sowohl die Abscheidungseffizienz (auf maximal 54 % als auch die Kolumnendichte auf 10/mm erhöht werden. Der Grund dafür ist, dass trotz vergleichbarer gemittelter Rautiefe die Anzahl der Rauigkeitsspitzen bei einem mit Amdry 9954 gespritzten VPS Bondcoat höher ist. Während mit Amdry 9954 gespritzte HVOF-Bondcoats (e) auf einer Länge von 520 μm sieben Rauheitsspitzen aufweisen, bemessen sich diese für mit Amdry 386 gespritzte VPS (f) und mit Amdry 9954 gespritzte VPS (g) Bondcoats auf acht und 14 Rauheitsspitzen (siehe Abbildung 22). Der Amdry 9954 VPS Bondcoat (g) weist somit die höchste Anzahl von Rauigkeitsspitzen für die Abscheidung von Kolumnen auf, was folglich deren Bildung begünstigt.

Tabelle 9: Porosität, Abscheidungsgrad und Kolumnendichte von Topcoats (FZJ 25-Suspension), die auf Amdry 386 VPS, Amdry 9954 VPS und Amdry 9954 HVOF im as-sprayed Zustand, durch Sandstrahlen und Polieren bearbeiteten Bondcoats abgeschieden wurden

Probe	Abscheidungs- effizienz [%]	Kolumnendichte [1/mm]	Topcoat Porosität [%]
f) Amdry 386, VPS as-sprayed	50	7	12
d) Amdry 386, VPS Grit blasted	48	5	9
b) Amdry 386, VPS polished	38	0	7
e) Amdry 9954, HVOF as-sprayed	48	6	9
c) Amdry 9954, HVOF Grit blasted	45	4	8
a) Amdry 9954, HVOF polished	38	0	4
g) Amdry 9954, VPS as-sprayed	54	10	7

Die in Tabelle 9 dargestellten Messergebnisse zeigen deutlich, dass mit abnehmender Oberflächenrauheit die Neigung zur Bildung von Kolumnen und die Effizienz des Prozesses abnehmen. Dies bedeutet, dass weniger Material auf dem zu beschichtenden Substrat abgeschieden wurde. Für die Abscheidung kolumnarer SPS-Schichten werden in den folgenden Versuchen

nur VPS-Bondcoats (g) mit ausreichend hoher Rauheit verwendet, da diese die besten Ergebnisse in Bezug auf Kolumndichte und Auftragseffizienz liefern. Eine Kolumndichte von 10/mm zeigt im Vergleich zu anderen Arbeiten akzeptable Werte. Zhou et al. (D. Zhou et al., 2017) erreichten Kolumndichten von 7/mm bis 9/mm für YSZ-SPS-Topcoats auf as-sprayed Bondcoats.

5.1.2 Einfluss der Brennerleistung

Die Brennerleistung wird beim Suspensionsplasmaspritzen hauptsächlich durch Anpassung des Stroms beeinflusst, aber auch durch Variation der Plasmagasmenge und Plasmagaszusammensetzung. Sowohl die Zusammensetzung des Plasmas als auch die Menge des Plasmagases werden in diesem Kapitel jeweils für verschiedene Versuche variiert. Durch die Erhöhung des Wasserstoffanteils von 15 Vol.-% auf 25 Vol.-% wird die Prozessnettoleistung von 105 kW auf 119 kW erhöht. Der Einfluss der Plasmagaszusammensetzung auf die Mikrostruktur ist in Abbildung 23 dargestellt. Die Schichten wurden mit der TBS40 Suspension hergestellt. Es ist erkennbar, dass sich in beiden Schichten Kolumnen bilden, die durch die Entstehung von Lagen eine hohe Porosität aufweisen (siehe Abbildung 23 b)). Die Erhöhung der Prozessleistung auf 119 kW führt dazu, dass sich die Porosität der Schicht von 18 % auf 13 % verringert. Dies deckt sich mit Literaturdaten, in denen ebenfalls eine Reduktion der Porosität durch Wasserstoffzugabe im Plasma beobachtet wurde (Dolmaire et al., 2021). Grund dafür ist die erhöhte Enthalpie. Die Partikel werden besser aufgeschmolzen und werden überwiegend aus der schmelzflüssigen Phase in der Schicht abgeschieden, was sich auf die Porosität auswirkt. Zusätzlich erhöht ein Anstieg des Wasserstoffanteil die Partikelgeschwindigkeit, was zu einer reduzierten Porosität führt (Dolmaire et al., 2021). Die Kolumndichte ist mit 10/mm in beiden Versuchen vergleichbar. Auf die Abscheidungseffizienz hat die erhöhte Leistung einen positiven Effekt, da ein Anstieg von 57 % auf 62 % zu verzeichnen ist.

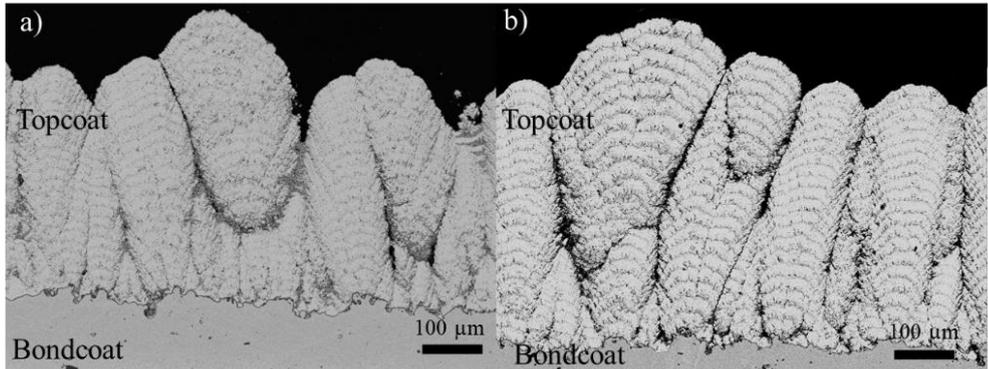


Abbildung 23: REM-Aufnahme am Querschnitt einer Wärmedämmschicht. Einfluss der Plasmagaszusammensetzung auf die Mikrostruktur beim SPS unter Verwendung eines Gasgemisches ($\text{Ar}/\text{N}_2/\text{H}_2$) aus 75/10/15 zur Herstellung der Probe WDS 4850 a) und 65/10/25 zur Herstellung der Probe WDS 4858 b)

Die Plasmagasmenge, die beim SPS-Prozess verwendet wird, beeinflusst die Zerstäubung der Suspension und nimmt damit Einfluss auf die Tropfengröße. Die Tropfengröße wird durch das Verhältnis von Massendurchfluss (Suspension) zu Gasdurchfluss (Plasmagas) bestimmt (Wozniak, 2003), wobei das Trägergas einen zusätzlichen Effekt auf die Zerstäubung hat. Hohe Zerstäubergasraten und hohe Plasmagasdurchflüsse zerstäuben die Suspension in kleinere Tropfen. Eine Minimierung der Plasmagasmenge oder Erhöhung der Suspensionsförderrate vergrößert wiederum die Oberfläche der zerstäubten Tropfen. Die Tropfengröße bestimmt die Partikelanzahl, weshalb größere Tropfen mehr Feststoffpartikel beinhalten. Dies führt dazu, dass größere Partikelagglomerate entstehen, die Einfluss auf die Flugbahn und das Aufschmelzen der Partikel und die Mikrostruktur haben.

In Abbildung 24 ist der Einfluss der Plasmagasmenge und Zerstäubergasmenge auf die abgesehene Mikrostruktur beim SPS zu sehen. Der Standardparameter beim SPS beinhaltet eine Zerstäubergasmenge von 15 slpm unter Verwendung der TBS40 Suspension. In Versuch a) und b) (siehe Abbildung 24) wurde die Zerstäubergasmenge konstant bei 15 slpm gehalten und die Plasmagasmenge von 300 slpm a) auf 245 slpm b) reduziert. Die Reduktion der Plasmagasmenge führt dazu, dass sich die Porosität, insbesondere innerhalb des interkolumnaren Bereiches, deutlich erhöht (siehe Abbildung 24 d) und e)). Sphärische Partikel, die aufgeschmolzen und wiedererstartet sind werden verstärkt in der Schicht abgeschieden. Die Schicht-

porosität steigt von 11 % auf 18 % an. Zur Veranschaulichung der Porosität wurden Binäraufnahmen mittels Fiji erstellt. In den Binärbildern (siehe Abbildung 24 d) – f)) wird die Porosität weiß dargestellt, während dichte Bereiche schwarz erscheinen. In den porösen Bereichen sind einzelne schwarze Punkte zu erkennen. Dies sind Partikel, die vor der Abscheidung auf dem Substrat erstarrt sind und deshalb rund erscheinen. In Versuch c) (siehe Abbildung 24) wurde die Menge des Zerstäubergases auf 30 slpm erhöht, was dazu führt, dass die Porosität innerhalb der Kolumnen mit 9,66 % vergleichsweise gering ist und sich horizontale Risse ausbilden (siehe Abbildung 24 f)). Der interkolumnare Raum ist teilweise mit YSZ gefüllt, sodass die Kolumnen nicht freistehend sind, sondern im direkten Kontakt zum umgebenden Material stehen. Die Kolumnendichte ist mit 10/mm in allen Versuchen vergleichbar.

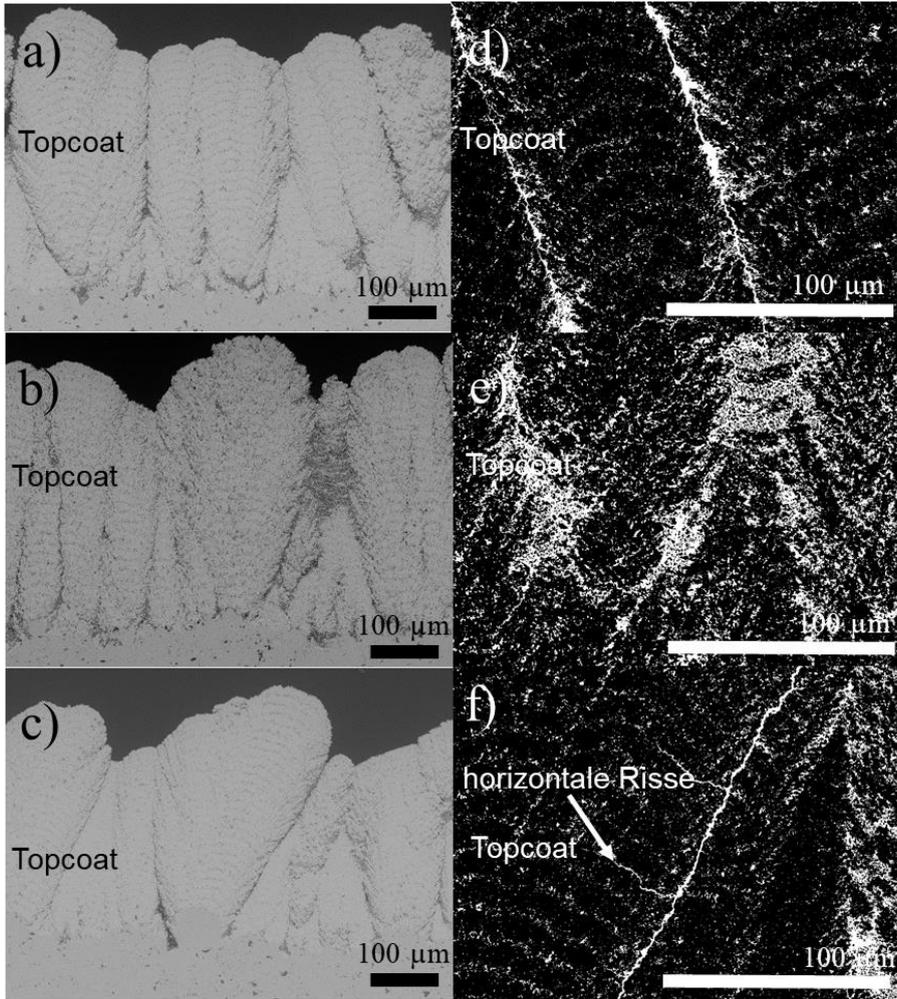


Abbildung 24: REM-Aufnahme am Querschnitt einer Wärmedämmschicht. Einfluss der Plasmagasmenge auf die Mikrostruktur beim SPS-Prozess, bei Verwendung einer Gasmenge von 300 slpm und 15 slpm Trägergas a) und d), 245 slpm und 15 slpm Trägergas b) und e) und 300 slpm c) und f) und 30 slpm Trägergas. Darstellung der Mikrostruktur (links, x300) und dazugehörigen Binärbildern zur Veranschaulichung der Schichtporosität (rechts, x1000).

Die Ausbildung dichter Schichten und die damit eingehenden horizontalen Risse in der Schicht stellen womöglich einen negativen Effekt auf die Zyklierbeständigkeit dar, da sich besonders die bereits bestehenden Risse ausbreiten und verbinden können und zu einem Ablösen der Schicht führen. Der Einfluss der Schichtporosität auf die Zyklierbeständigkeit folgt in Kapitel 6.

5.1.3 Einfluss von Partikelgröße, Feststoffgehalt und Förderrate

Für die Evaluation geeigneter Parameter für das Suspensionsplasmaspritzen werden der Einfluss der Partikelgröße der Suspension, der Feststoffgehalt der Suspension und der Einfluss der Förderrate auf die Mikrostruktur untersucht. Um den Einfluss der Partikelgröße zu untersuchen, wird eine Beschichtung aus einer TBL25 und TBS25 Suspension hergestellt (siehe Abbildung 25). Die Gesamtporosität der Schicht liegt bei der Verwendung einer Suspension mit einem d_{50} von 500 nm bei 10,2 % a) und der Verwendung einer Suspension mit einem d_{50} von 200 nm bei 9,9 %. Jedoch nimmt die Porosität im interkolumnaren Bereich beziehungsweise die Ausbildung dieses Bereiches unter Verwendung der feineren Suspension zu (siehe Abbildung 25 f)). Bei Verwendung der TBL25 Suspension ist der interkolumnare Bereich zum Großteil dicht gefüllt mit Schichtmaterial. Die Porosität innerhalb der Kolumnen ist jedoch reduziert, was dafürspricht, dass die Partikel besser aufschmelzen, erst nach dem Auftreffen auf das Substrat erstarren und entstehende Lücken in der Schicht schließen. Die Kolumendichte ist in beiden Proben mit 12/mm a) und 11/mm b) vergleichbar. Die Prozesseffizienz wird durch die Partikelgröße kaum beeinflusst und liegt bei 65 % für Versuch a) und 62 % für Versuch d).

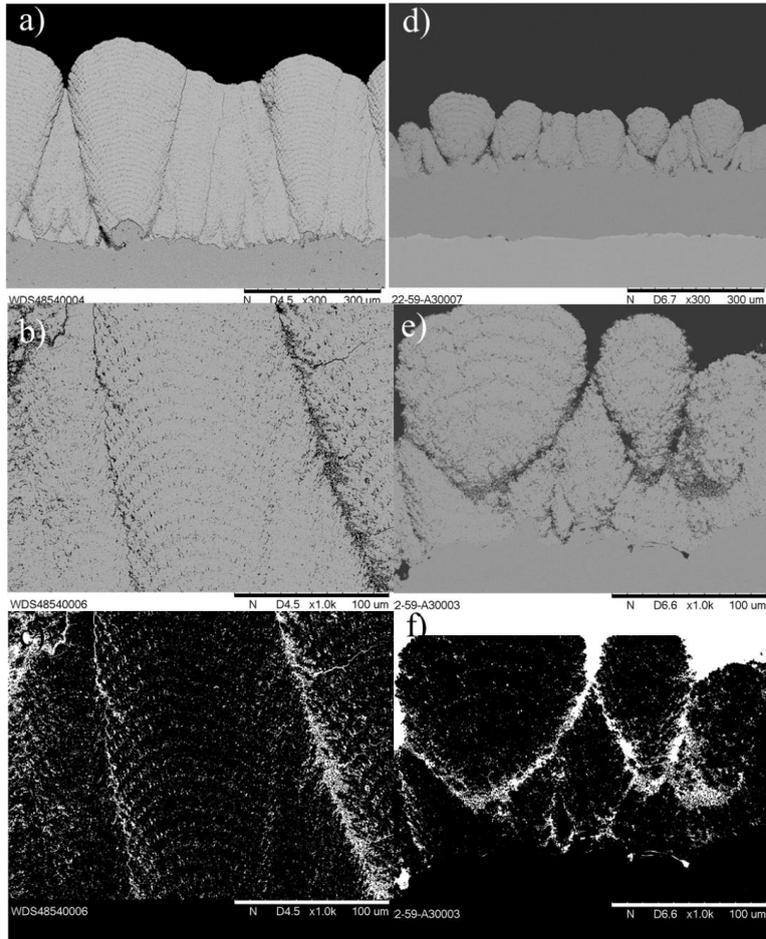


Abbildung 25: REM-Aufnahme am Querschnitt einer Wärmedämmschicht. Einfluss der Partikelgröße einer YSZ-Suspension mit 25 Gew.-% Feststoffanteil und einem mittleren Partikeldurchmesser von 500 nm TBS25 a) - c) und 200 nm TBS200 d) – f) auf die Mikrostruktur. Darstellung der Mikrostruktur b) und e), x1000) und dazugehörige Binärbilder zur Veranschaulichung der Schichtporosität c) und f), x1000).

Der Feststoffanteil der Suspension variiert zwischen 25 Gew.-% und 40 Gew.-% und beeinflusst die Eigenschaften der abgeschiedenen SPS-Schicht (siehe Abbildung 26). Sowohl mit der 25 Gew.-% Suspension (TBS25) als auch mit der 40 Gew.-% Suspension (TBS40) werden kolumnare Schichten mit hoher Prozesseffizienz erzeugt. Dennoch ist die Abscheidungseffizienz

unter Verwendung der TBS25 Suspension mit 60 % höher als die der TBS40 Suspension (57 %). Die Kolumnendichte ist in beiden Versuchen hoch ($> 11/\text{mm}$). Auffällig ist jedoch, dass bei der Verwendung der TBS40 Suspension ein hoher Anteil an sphärischen Partikeln im interkolumnaren Bereich abgeschieden wird (siehe Abbildung 26 b) und c)). Dies bedeutet, dass ein hoher Anteil der Partikel vor dem Auftreffen auf dem Substrat erstarrt und eine hohe Porosität erzeugt. Auch in den Kolumnen selbst werden mit jedem Beschichtungsübergang sphärische Partikel abgeschieden, die als „Lagen“ erkennbar sind und die Porosität erhöhen (siehe Abbildung 26 c)). Dies wird beim Vergleich der Porosität beider Schichten deutlich. Während mit der TBS25 Suspension eine Schicht mit einer Porosität von 9,9 % erzeugt wird, ist die Porosität der TBS40 Schicht mit 18,6 % nahezu doppelt so hoch. Mit einem höheren Feststoffgehalt in der Suspension sinkt die Abscheidungseffizienz von 60 % auf 57 % leicht ab.

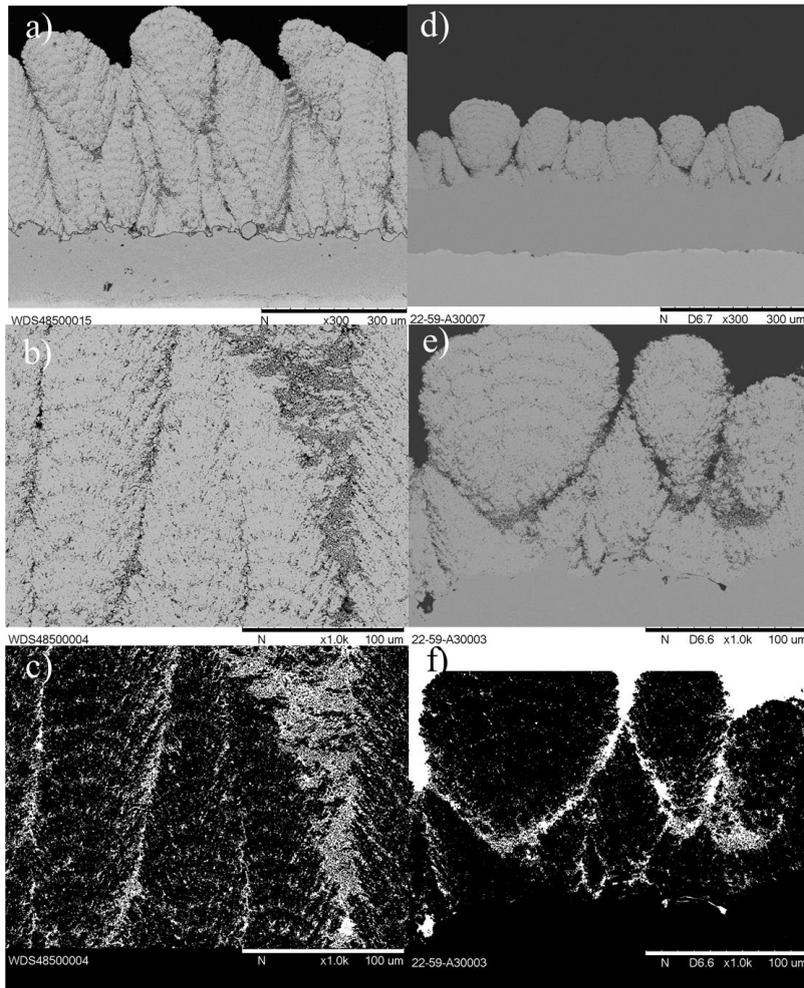


Abbildung 26: REM-Aufnahme am Querschnitt einer Wärmedämmschicht. Einfluss des Feststoffanteils einer YSZ-Suspension mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 500 nm und einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% a) - c) und 25 Gew.-% d) - f) auf die Mikrostruktur. Darstellung der Mikrostruktur (b) und e), x1000) und dazugehörige Binärbilder zur Veranschaulichung der Schichtporosität ((c) und f), x1000).

Die Mikrostruktur scheint durch die Partikelgröße und den Feststoffgehalt nicht stark beeinflusst zu werden, was sich mit Untersuchungen von Ganvir et al. (Ganvir et al., 2019) deckt. Dort wurde kein größerer Einfluss von Partikelgröße und Feststoffgehalt auf die Mikrostruktur

festgestellt. In dieser Arbeit zeigt sich, dass lediglich die Porosität bei Verwendung von Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt ansteigt. Kolumnen können jedoch in allen Fällen erzeugt werden.

Neben der Partikelgröße und dem Feststoffgehalt wird des Weiteren der Einfluss der Suspensionsfördertrate auf die Mikrostruktur untersucht. Dazu wird die TBS40, TBS25 und TBL25 Suspension mit einer Fördertrate von 50ml/Min und 100 ml/Min verspritzt. Mit geringen Fördertraten können unter Verwendung aller Suspensionen Kolumnen erzeugt werden (siehe Abbildung 27 a) bis c)). Die Einstellung erhöhter Fördertraten hingegen erschwert die Abscheidung kolumnarer Strukturen deutlich (siehe Abbildung 27 d) bis f)). Bei hoher Fördertrate von 100 ml/Min können lediglich bei Verwendung der Suspensionen mit einem Feststoffanteil von 25 Gew.-% Kolumnen entstehen (siehe Abbildung 27 e) und f)). Jedoch nimmt die Breite des Interkolumnaren Bereiches zu und erreicht Breiten von bis zu 100 μm . Die Dicke der einzelnen Kolumnen sinkt von 220 μm c) auf $< 75 \mu\text{m}$ f). Die Bildung von Lagen in den Kolumnen ist sowohl für die Versuche mit der TBS40 Suspension als auch für alle Versuche mit hoher Fördertrate verstärkt. Die Porosität wird ebenfalls maßgeblich durch die Fördertrate beeinflusst. Durch die Verwendung hoher Fördertraten steigt die Porosität in allen Schichten an. Das Verwenden hoher Fördertraten benötigt mehr Energie, um das Material aufzuschmelzen und die Porosität zu reduzieren. Für die TBS40 Suspension steigt die Porosität von 18,8 % auf 43 % Für die TBS25 Suspension steigt diese von 9,9 % auf 34 % und für die TBL25 von 10 % auf 24 %. Besonders hoch ist der Einfluss auf die Abscheidungseffizienz. Durch eine Erhöhung der Fördertrate von 50 ml/Min auf 100 ml/Min wird die Effizienz für TBS40 (a) und b) von 57 % auf 37 % reduziert. Für TBS25 reduziert sie sich von 62 % auf 35 % und für TBL25 von 65 % auf 34 %.

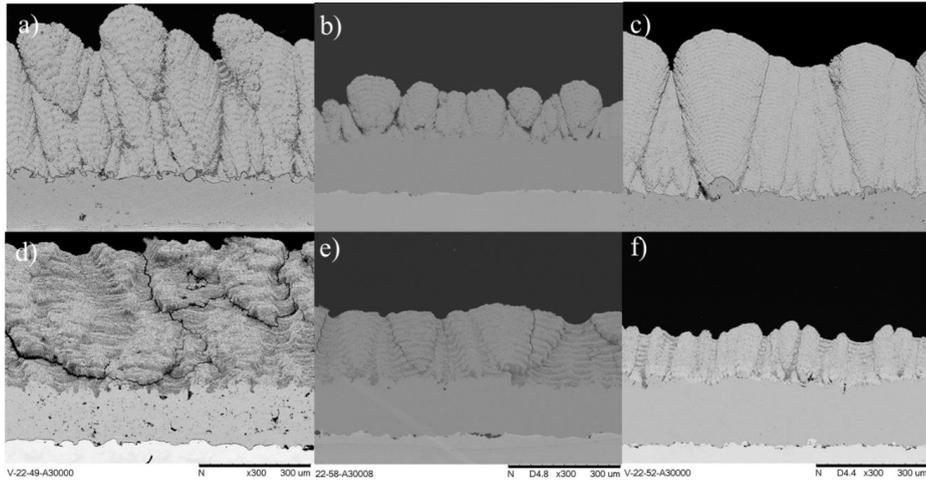


Abbildung 27: REM-Aufnahme am Querschnitt einer Wärmedämmschicht. Einfluss der Förderrate auf die Mikrostruktur beim SPS bei Verwendung der TBS40 (a) und d)), TBS25 (b) und e)) und TBL25 (c) und f)) Suspension und Förderraten von 50 ml/Min a) - c) und 100 ml/Min d) – f)

Aus den Ergebnissen lässt sich die Entstehung kolumnarer Mikrostrukturen erklären.

Abhängig von der Partikelgröße der agglomerierten Partikel im Plasmastrahl ergeben sich unterschiedliche Mikrostrukturen. Zur Erzeugung von Kolumnen, sind kleine Agglomerate notwendig. Kleine Agglomerate entstehen, wenn nur wenige Partikel pro Suspensionstropfen vorhanden sind, die in Kontakt kommen können und ein Agglomerat bilden. Wenige Partikel pro Tropfen sind wiederum vorhanden, wenn bei gleichem Feststoffgehalt, die Partikelgröße höher ist. Besonders die Kombination aus kleiner Partikelgrößenverteilung und hohem Feststoffgehalt erleichtert die Bildung großer Agglomerate. Hohe Förderraten führen ebenfalls zu einer verschlechterten Zerstäubung und Bildung großer Agglomerate. Große Agglomerate verhindern die Bildung von Kolumnen. Die großen Agglomerate befinden sich hauptsächlich im Zentrum des Plasmas. Zum Randbereich hin, nimmt die Partikelgröße ab. Bewegt sich das Plasma über die Probe, werden zuerst Partikel aus dem Randbereich abgeschieden, die aufgrund der geringeren Temperatur im Randbereich wiedererstart sind. Gefolgt wird die Abscheidung von geschmolzenen Partikeln, die sich näher zur Plasmamitte befinden. Zuletzt scheiden Partikel aus der Plasmamitte auf dem Substrat ab. Diese Partikel sind vollständig geschmolzen. Im Übergangsbereich zwischen Plasmamitte und Randbereich des Plasmas befinden sich kleinere und

größere geschmolzene oder partiell geschmolzene Partikel, die abhängig von ihrer Größe, unterschiedliche Flugbahnen haben.

Die Kolumnen werden durch kleine Partikel aus dem Rand- und Übergangsbereich erzeugt. Der interkolumnare Bereich wird ausschließlich aus großen geschmolzenen Partikeln aus der Plasmamitte und teilweise geschmolzenen größeren Partikeln aus dem Übergangsbereich erzeugt. Die porösen Lagen der Kolumnen entstehen durch partiell geschmolzene Partikel, während die dichten Bereiche aus geschmolzenen kleinen Partikeln aus dem Rand- und Übergangsbereich und Partikeln der Plasmamitte bestehen. Die Anzahl der Lagen korreliert mit der Anzahl der Übergänge. Bei x Übergängen, beträgt die Anzahl der Lagen $x-1$.

Es werden folglich Partikel aus allen Plasmabereichen in Kolumnen abgeschieden, jedoch nur Partikel aus der Plasmamitte und große Partikel aus dem Übergangsbereich im interkolumnaren Bereich. Folglich entstehen die interkolumnaren Bereiche ausschließlich, wenn eine große Anzahl an großen Agglomeraten im Plasma vorhanden ist.

5.2 Plasma Spray – Physical Vapor Deposition

Zur Abscheidung kolumnarer Strukturen muss die Reduktion der Bondcoat-Oberflächenrauheit durch einen Polierschritt erfolgen. Hierzu wurden verschiedene Prozesse untersucht, die eine Abrasion der Rauheitsspitzen ermöglichen sollen. Neben dem Laserpolieren werden zusätzlich Proben mittels Schleifen bearbeitet. Im Anschluss wird untersucht, inwieweit die Oberflächenbehandlung Einfluss auf die Mikrostruktur nimmt.

Da das Polieren des Bondcoats für flache Proben mit einfacher Geometrie angewendet wurde (Rezanka, 2015), ergeben sich bei der Übertragung der Anwendung auf Proben mit komplexer Geometrie und Rundungen, Probleme. So ist der Abtrag beim Gleitschleifen an konvexen und konkaven Flächen unterschiedlich, wobei Kanten zum Teil abgerundet wurden (Rezanka, 2015). Kanten und Rundungen müssen nach der Politur auf einer automatischen Schleifmaschine per Hand manuell nachpoliert werden, was zu einem ungleichmäßigen Materialabtrag führen kann, und die Reproduzierbarkeit und gleichbleibende Qualität des Polierschrittes erschwert. Aus diesem Grund wird untersucht, ob sich die Laserpolitur als Verfahren zur Oberflächenbehandlung eignet.

Die Versuchsparameter befinden sich in Tabelle 5. In Versuch LP1 kann die Probenoberfläche aufgeschmolzen werden (siehe Abbildung 28). Der Argondurchfluss, der auf die Probe gerichtet ist, schiebt jedoch die entstandene Schmelze auf und verhindert dadurch die Bildung einer geschlossenen Schmelzoberfläche. Ein weiteres Problem ist, dass die Verwendung der maximalen Leistung (400 Watt) des kontinuierlichen Lasers dazu führt, dass die Keramikunterlage, die sich unterhalb der Probe befindet, vom Laserstrahl durchtrennt wird, da der Laser seitlich ein Stück über die Probe hinausfährt. Dies ist notwendig, da die Scangeschwindigkeit des Lasers auf der gesamten Probenoberfläche konstant sein soll. Der Umkehrpunkt des Lasers und das daraus resultierende Abbremsen der Scangeschwindigkeit liegt neben der Probe. Aufgrund von großer Hitzeentwicklung kann sich das Substrat verbiegen.

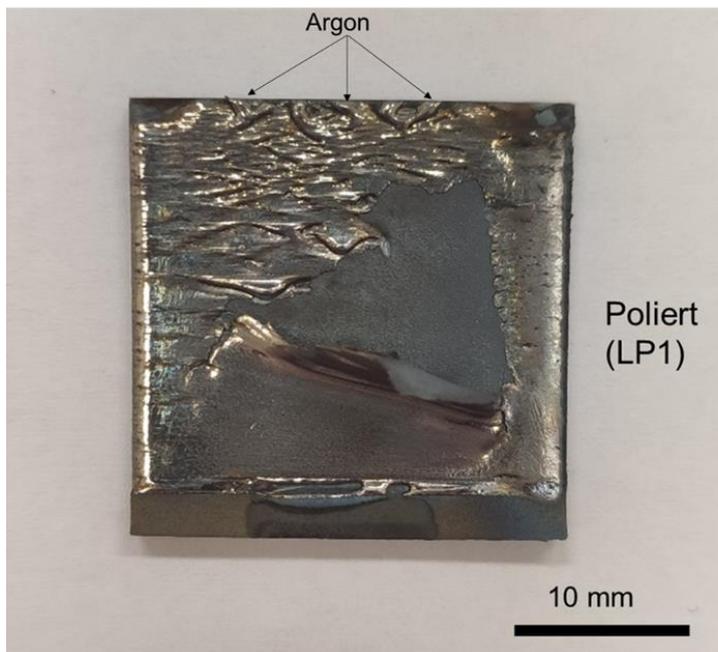


Abbildung 28: Laserpolitur mit 400 Watt und 100 % Scangeschwindigkeit (LP1)

Damit eine zu große Hitzeentwicklung vermieden werden kann, wurde die Laserleistung in Folgeversuchen auf 200 W und 100 W reduziert. Für den Versuch LP2 (siehe Abbildung 29) wurde die Leistung des Lasers auf 200 W und die Scangeschwindigkeit auf 50 % reduziert. Wie in Versuch LP1, ist es auch hier möglich, die Oberfläche des Bondcoats anzuschmelzen. Jedoch entsteht auch in diesem Versuch keine glatte Schmelzoberfläche. Zusätzlich ist die Hitzeent-

wicklung auf der keramischen Unterlage zu groß. Abhilfe könnte eine leitfähige Unterlage verschaffen, die eine punktuelle Überhitzung verhindert. Im letzten Versuch LP3 (siehe Abbildung 29) der Versuchsreihe wurde die Leistung auf 100 W reduziert und die Scangeschwindigkeit auf 100 % maximiert. In diesem Versuch war kein ebenflächiges Aufschmelzen des Bondcoats erkennbar. Der Bondcoat erscheint oberflächlich leicht angeschmolzen und aufgerollt, wobei das Aufrollen vermutlich eine Folge des auf die Probe gerichteten Argongases zu sein scheint.

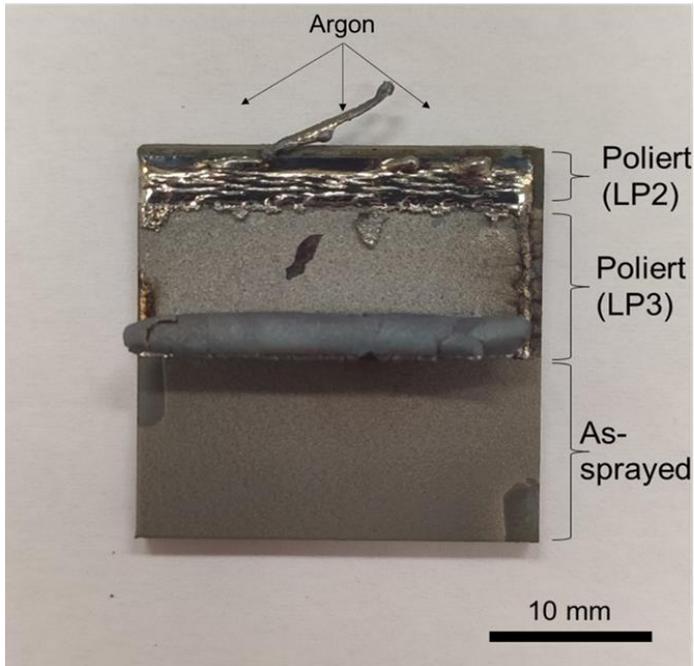


Abbildung 29: Laserpolitur mit 200 Watt und 50 % Scangeschwindigkeit (LP2) und 100 Watt und 100 % Robotergeschwindigkeit (LP3)

Die Versuche zeigen, dass es möglich ist die Oberfläche des Bondcoats anzuschmelzen. Die Wahl geeigneter Parameter muss in weiteren Versuchen untersucht und evaluiert werden. Zusätzlich hat sich herausgestellt, dass ein Argondurchfluss von 20 l/Min, der benötigt wird, um eine Oxidation der Schmelze beziehungsweise des Bondcoats zu verhindern, zu einem Aufschieben und Auftürmen des Schmelzpool führt. In weiteren Versuchen muss folglich versucht werden, den Durchfluss nicht direkt auf die Probenoberfläche zu leiten und trotzdem eine Oxidation zu verhindern.

In einem zweiten Verfahren erfolgte eine Politur der Thermozyklrierproben mittels automatischer Schleif- und Poliermaschinen. Hierdurch kann die Rauheit der Bondcoat-Oberfläche von ca. 9 μm auf weniger als 0,2 μm reduziert werden. Zusätzlich zu polierten Bondcoats werden as-sprayed Bondcoats verwendet, die im Anschluss mit einem PS-PVD Topcoat beschichtet werden (siehe Abbildung 30). Mit einem as-sprayed Bondcoat können zwar Kolumnen gebildet werden, jedoch ergeben sich zwischen den einzelnen Kolumnen zum Teil große Lücken, in denen kein oder nur wenig YSZ abgeschieden wird. Durch die Politur der Oberfläche wird die Kolumnenbildung verbessert, sodass sich die Kolumnendichte von 17/mm auf $> 35/\text{mm}$ erhöht.

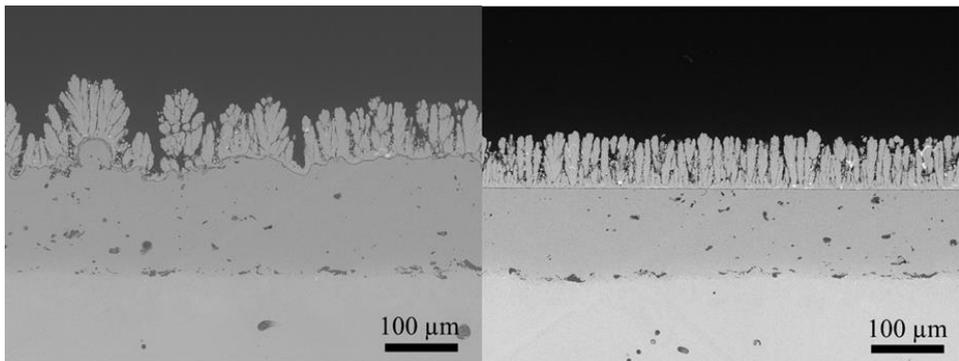


Abbildung 30: Einfluss der Oberflächenrauheit des Bondcoats auf die Mikrostruktur des Topcoats beim PS-PVD-Prozess

Nach dem Polieren der Bondcoat-Oberfläche (siehe Abbildung 31) wurde der kolumnare Topcoat abgeschieden. Die beschichteten Thermozyklrierproben wurden daraufhin in den Burner Rig-Zyklrierständen thermisch zyklert, bis die Schicht versagt. Ein Versagen ist durch eine Delamination der Oberfläche von mindestens 30 % definiert. Aufgrund der zu hohen Zyklrierbeständigkeit der Proben, wurden jedoch Versuche nicht bis zum Versagen durchgeführt, sodass Abplatzungen lediglich am Probenrand vorlagen (siehe Abbildung 31).

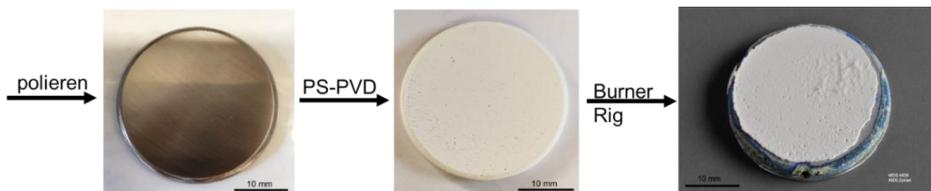


Abbildung 31: Probenvorbereitung, -beschichtung und -zyklrierung von Thermozyklrierproben für den PS-PVD Prozess

5.3 Beschichtung komplexer Bauteile

Zur Beschichtung von komplexen Probengeometrien (Zylinder) werden die Prozessparameter von Flachproben (SPS und PS-PVD) verwendet, um die Ergebnisse auf komplexen Bauteilen zu reproduzieren (siehe Abbildung 32). In Abbildung 32 ist zu erkennen, dass eine durchgehende Beschichtung der Zylinderproben möglich ist, ohne Abplatzungen auf der Oberfläche zu erhalten. Allerdings führt besonders die Beschichtung des Bondcoats aufgrund der hohen Temperaturen auf der Substratoberfläche zu einer erhöhten Temperaturbelastung des Materials (siehe Abbildung 33).

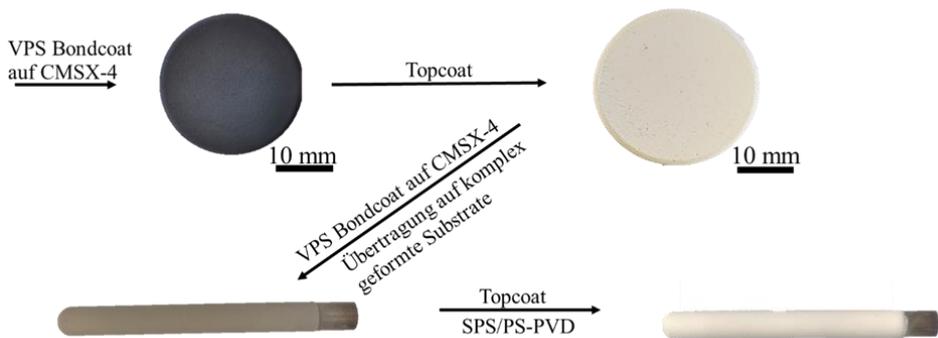


Abbildung 32: Beschichtung von zylindrischen Proben mittels PS-PVD Prozess

In Abbildung 33 zeigt sich, dass die Bondcoat-Beschichtung von Zylinderproben zu einer Verfärbung der Oberfläche führen kann a). Ursache für die Verfärbung ist möglicherweise die Positionierung der Proben in der Plasmamitte. Der Temperaturübertrag auf die Probe ist in dieser Position erhöht und aufgrund der Dicke der Proben (\varnothing 10 mm) steigt die Probentemperatur rapide an, sodass es zu einer Zersetzung des Materials kommen kann, was zu einer Verfärbung der Oberfläche führt. Das seitliche Versetzen der Probe zur Plasmamitte ermöglicht eine Beschichtung der Proben mit Bondcoats, ohne eine kritische Temperatur zu übersteigen. Die Probeneroberfläche b) ist dadurch vergleichbar zu Standard-Bondcoats von Flachproben (siehe Abbildung 33).



Abbildung 33: Einfluss der Überhitzung von Zylinderproben beim PS-PVD Prozess

Nach dem Beschichten des Bondcoats mit anschließender Politur der Oberfläche wird der Topcoat beschichtet. Auch für Zylinderproben kann eine kolumnare Mikrostruktur erzielt werden (siehe Abbildung 34). Im Bereich der Probeneinspannung wird durch die Abschirmung der Probe nur eine geringe Schichtdicke erzielt (siehe Abbildung 34), dennoch ist die Mikrostruktur über die gesamte Probenlänge kolumnar.

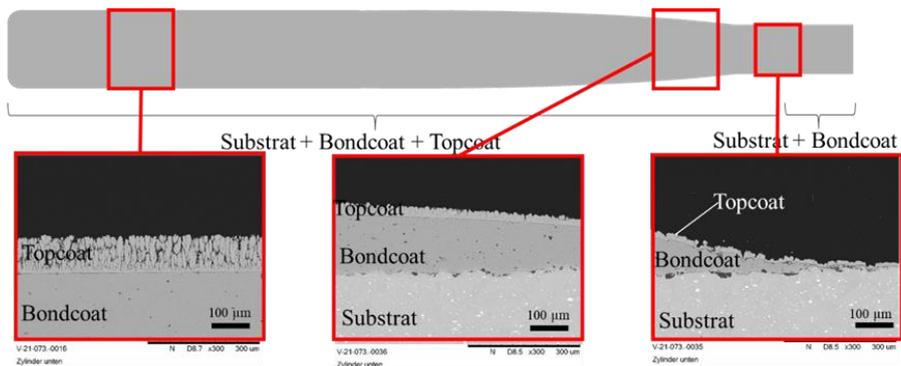


Abbildung 34: Kolumnare Mikrostruktur auf einer komplexen Probe (Zylinder)

6 Ergebnisse und Diskussion Teil 2: Lebensdaueruntersuchung von kolumnaren Wärmedämmschichten

Zur Untersuchung der Temperaturbelastbarkeit und Temperaturwechselbeständigkeit der Wärmedämmschichten werden Burner Rig Versuche durchgeführt. Dazu werden Beschichtungen mit den in Kapitel 5 ausgewählten Parametern hergestellt. Die Thermozyklrierproben werden sowohl mit dem SPS-Verfahren als auch mit dem PS-PVD-Verfahren beschichtet. Die Bondcoats der Proben werden in verschiedenen Atmosphären wärmebehandelt.

6.1 Thermozyklrierproben

Thermozyklrierproben bestehen aus einem einkristallinen CMSX-4-Substrat und einem Am-dry 9954 Bondcoat. Ein Teil der Proben wurde zusätzlich mit ODS-Pulver beschichtet. Die Wärmebehandlung wurde in Argon oder unter Vakuum durchgeführt, bevor der Topcoat beschichtet wurde. Bei einer Wärmebehandlung in Argon erfolgte die Voroxidation des Bondcoats unter Bildung einer TGO auf der Bondcoat-Oberfläche. Die Bestimmung der qualitativen Phasenzusammensetzung der Bondcoat-Oberfläche wurde durchgeführt, um die Phasen und deren Anteil in der gebildeten Oxidschicht auf der Bondcoat-Oberfläche zu analysieren. Zum Nachweis der kontrollierten Oxidation während der Wärmebehandlung des Materials wurden drei verschiedene Arten von Proben analysiert. Um sicherzustellen, dass nicht bereits während des Abscheidungsprozesses des VPS-Bondcoats eine Oxidation des Bondcoats stattgefunden hat, wurde zunächst eine Probe mit einem as-sprayed Bondcoat, die nicht wärmebehandelt wurde, als Referenzsystem für die Phasenanalyse verwendet (siehe Abbildung 35). Das Referenzsystem zeigt, dass nach dem Spritzen der Bondcoats keine Oxidbildung sichtbar ist. Auf der Oberfläche sind ausschließlich Metallphasen vorhanden, die der elementaren Zusammensetzung des verwendeten Am-dry 9954-Pulvers entsprechen. Da Bondcoat-Pulver auf Kobaltbasis als Beschichtungsmaterial verwendet wurde, bestimmt Co mit 75 Gew.-% den höchsten Anteil der Phasen. AlCo ist mit einem Anteil von 25 Gew.-% in der Probe nachweisbar.

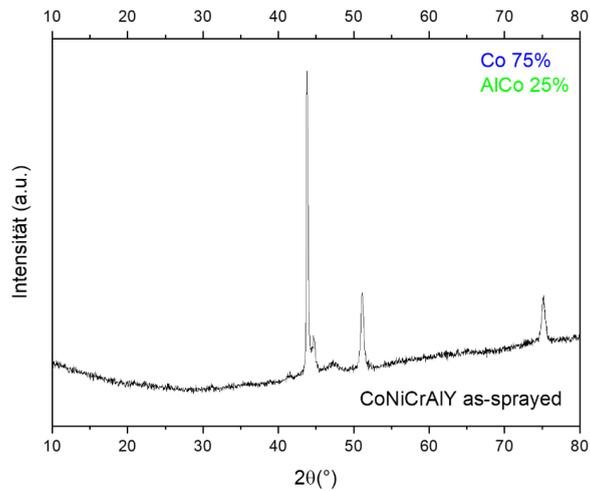


Abbildung 35: XRD-Analyse eines as-sprayed Amdry 9954 Bondcoats (Referenzprobe) zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung

Die Phasenzusammensetzung der wärmebehandelten Proben (siehe Abbildung 36 und Abbildung 37) zeigen, dass sich bei der Wärmebehandlung sowohl unter Argon als auch unter Vakuum Aluminiumoxid gebildet hat. Allerdings ist der Anteil an Aluminiumoxid in den unter Argon wärmebehandelten Proben (siehe Abbildung 37) mit 28 Gew.-% deutlich höher als in den Vakuum-wärmebehandelten Proben (siehe Abbildung 36), die einen Aluminiumoxidanteil von 8 Gew.-% aufweisen.

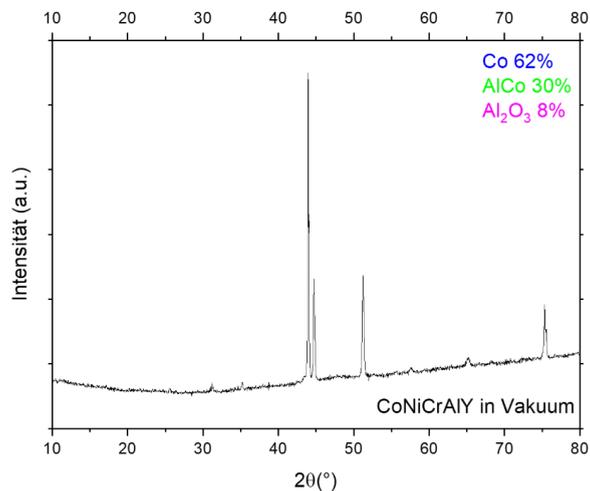


Abbildung 36: XRD-Analyse eines unter Vakuum wärmebehandelten Amdry 9954 Bondcoats zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung

Auch der Anteil der AlCo-Phase sinkt von 30 Gew.-% auf 12 Gew.-% und der Co-Anteil von 62 Gew.-% auf 28 Gew.-%, wenn die Wärmebehandlung in Argon durchgeführt wird (siehe Abbildung 37).

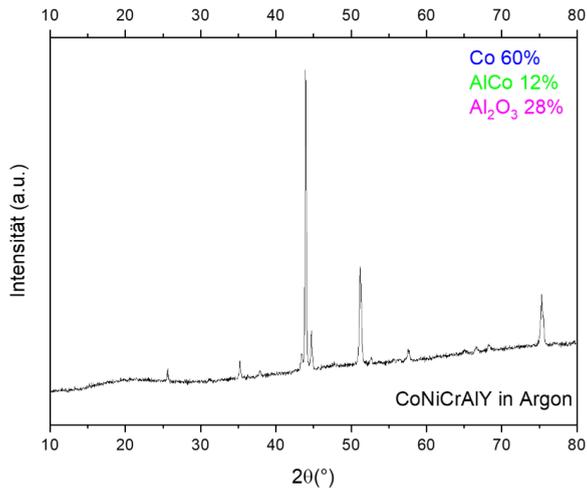


Abbildung 37: XRD-Analyse eines in Argon wärmebehandelten Amdry 9954 Bondcoats zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung

Da es sich bei der TGO um eine dünne Schicht mit einer Dicke von weniger als 10 μm handelt (siehe Abbildung 39), wurde als oberflächensensitive Messmethode die Raman-Spektroskopie verwendet, um die Phasenzusammensetzung der TGO-Oberfläche zu ermitteln, wobei der Einfluss des Bondcoats aus der Analyse ausgeschlossen wird. Hinsichtlich der Oxidation der verschiedenen wärmebehandelten Substrate stimmen die EDX- und Raman-Ergebnisse überein. Mit beiden Messmethoden kann gezeigt werden, dass die Proben beim Beschichtungsprozess (as-sprayed Zustand vor der Wärmebehandlung) keine Oxidphasen gebildet haben. Die Messung der nicht wärmebehandelten metallischen CoNiCrAlY-Oberfläche konnte kein Raman-Signal detektieren (siehe Abbildung 38), was auf die fehlende oder geringe Polarisierbarkeit von Metallen zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu zeigte die Oberfläche der CoNiCrAlY-Legierung nach einer Wärmebehandlung im Vakuum oder in Argon mehrere Raman-Signale,

was auf einen Oxidationsprozess der Legierung hinweist. Die in Argon und im Vakuum behandelten Proben zeigen vergleichbare Messsignale und weisen nur vernachlässigbar kleine Unterschiede auf. Die Proben zeigen Signale bei 201, 236, 276, 308, 318, 335, 335, 387, 419, 435, 480, 512, 525, 560, 573, 604, 652, 698, 756, 781, 810, 836, und 910 cm^{-1} . Zum Nachweis der Signale wurde ein YAlO_3 -Pulver als Referenz gemessen. Das Pulver weist ein ähnliches Spektrum auf, so dass YAlO_3 (YAP) sehr wahrscheinlich die Hauptoxidphase ist, die während des Oxidationsprozesses auf der CoNiCrAlY -Oberfläche entsteht. Die Raman-Signale von YAlO_3 unterhalb von 250 cm^{-1} können auf die Translationsbewegung des YO_{12} -Dodekaeders zurückgeführt werden, während das AlO_6 -Oktaeder keinen Beitrag zu dieser Bewegung leistet. Der Wellenzahlbereich von 250 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} wird der Rotationsbewegung des YO_{12} -Dodekaeders mit Beiträgen des AlO_6 -Oktaeders zugeschrieben. Höhere Wellenzahlen als 300 cm^{-1} gehören hauptsächlich zu den Biegemoden des AlO_6 -Oktaeders (Hernández-Rodríguez et al., 2017). Zwischen den verschiedenen CoNiCrAlY -Spektren und dem YAlO_3 -Referenzspektrum sind Unterschiede in einigen Signalen zu beobachten, jedoch hauptsächlich im Bereich von 190 cm^{-1} bis etwa 350 cm^{-1} , der den Wellenzahlbereich aller Schwingungsmoden von YAlO_3 abdeckt (Hernández-Rodríguez et al., 2017). Die Ursache für diese marginalen Unterschiede könnten geringfügige Verunreinigungen oder Dotierungen der YAlO_3 -Phase durch die Elemente der CoNiCrAlY -Legierung während der Oxidation sein.

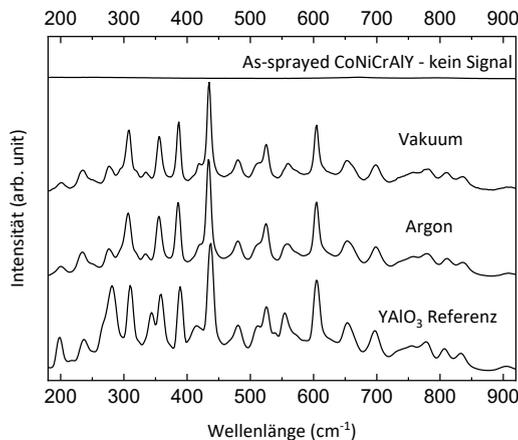


Abbildung 38: Raman Spektroskopie eines Amdry 9954 VPS Bondcoats, ohne Wärmebehandlung (as-sprayed), mit Wärmebehandlung in Vakuum und Argon und eine Referenzmessung von YAlO_3 -Pulver

Abhängig von der Wachstumsrate der TGO-Schicht können verschiedene Arten von Oxiden gebildet werden (Nijdam et al., 2006). Bevorzugt ist die Bildung einer reinen α - Al_2O_3 -Schicht, die mit kleinen Wachstumsraten hergestellt werden kann. Insbesondere entsteht diese Schicht bei geringen Sauerstoffpartialdrücken während der Wärmebehandlung (Nijdam et al., 2005). Die Wachstumsrate wiederum hängt vom Sauerstoffgehalt der Umgebung während der Wärmebehandlung ab. In Atmosphären mit hohem Sauerstoffgehalt erfolgt die Oxidschicht-Bildung innerhalb eines kurzen Zeitraums im Vergleich zu Atmosphären mit geringerem Sauerstoffgehalt.

Die Elementverteilung von TGO, Topcoat und Bondcoat wird untersucht, um die Bildung und Zusammensetzung der Oxidschicht zu klären (siehe Abbildung 39).

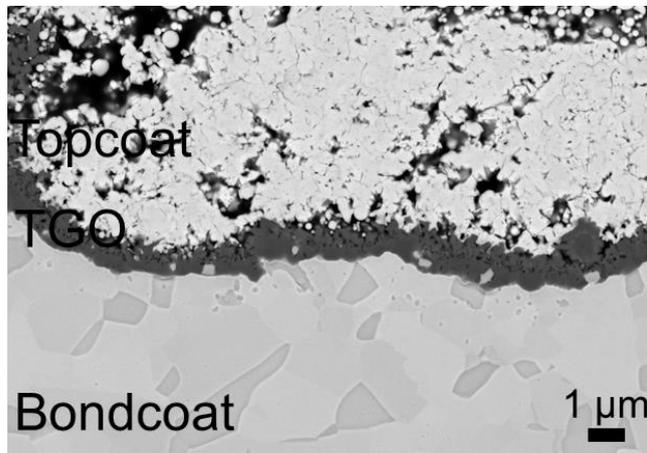


Abbildung 39: REM-Aufnahme einer Wärmedämmschicht mit Topcoat, TGO und Bondcoat, die zur Analyse der Phasenzusammensetzung mittels EDX verwendet wird. Die Wärmebehandlung des Bondcoats ist in Argon erfolgt; Wachstum einer TGO auf der Bondcoatoberfläche

Die Bondcoats wurden vor der Beschichtung des Topcoats in Argon wärmebehandelt, wodurch sich auf der Bondcoatoberfläche eine TGO mit einer Dicke von 2 μm bildet (siehe Abbildung 39). Amdry 9954 besteht aus einer 2-Phasen-Mikrostruktur, die eine β -NiAl-Phase und eine γ -Ni/Co-Phase enthält. (Giese et al., 2019). EDX-Messungen zeigen, dass sich β -NiAl-Ausscheidungen und auch eine chromhaltige Phase im Bondcoat befinden (siehe Abbildung 40). In der TGO wird hauptsächlich Al_2O_3 detektiert, was dafürspricht, dass sich eine TGO gebildet hat, die hauptsächlich aus Aluminium besteht und sich wenig, bis keine Mischoxide

gebildet haben. Im Topcoat (YSZ) ist Yttrium homogen verteilt, während sich in der TGO an der TGO/BC-Grenzfläche ein fein verteilter Anteil Yttrium und an der TGO/TC-Grenzfläche großflächigere Anreicherungen Yttrium ansammeln. Dies ist aller Wahrscheinlichkeit nach Yttrium-Aluminium-Perowskit (YAP), das sich oberflächennah in der TGO bildet und ebenfalls mittels Raman-Spektroskopie detektiert wurde (siehe Abbildung 38). In Studien zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens von Bondcoats wurde ebenfalls festgestellt, dass sich Yttrium an der Oberfläche anlagert, Y_2O_3 bildet und mit Aluminiumoxid zu $Y_3Al_5O_{12}$ reagiert (Nijdam et al., 2005). Die Bildung der YAP-Phase verbessert die Anbindung der TGO, führt jedoch zu einer Verarmung des Bondcoats an Yttrium. Ist eine kritische Yttriumkonzentration im Bondcoat erreicht, kann die Schicht versagen. Zusätzlich ist die Wachstumsrate der YAP-Phase hoch (Toscano et al., 2006).

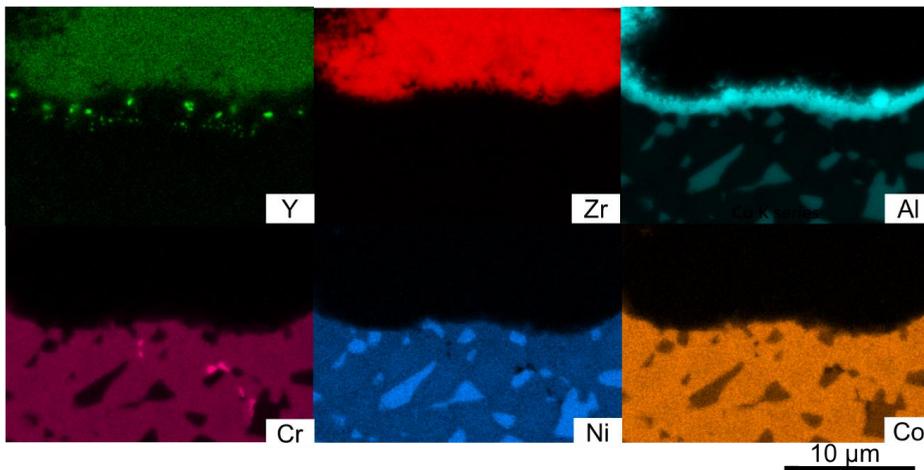


Abbildung 40: EDX-Analyse einer Wärmedämmschicht bestehend aus Bondcoat, TGO und Topcoat. Amdry 9954 Bondcoat wurde in Argon wärmebehandelt

Mittels Raman-Spektroskopie konnte in den Argon-wärmebehandelten Proben neben der α - Al_2O_3 -Phase zusätzlich YAP gefunden wird, was sich mittels XRD-Analyse nicht detektieren lässt. Auch die EDX-Analyse zeigt eine Verteilung von Yttrium-haltigen Bereichen in der TGO. Es ist davon auszugehen, dass die Bildung von YAP hauptsächlich an der Oberfläche der TGO erfolgt und somit ausschließlich mit oberflächensensitiven Messmethoden wie der Raman-Spektroskopie messbar ist. Ein weiterer Grund für die fehlende Detektierbarkeit von YAP mittels XRD kann die zu geringe Konzentration der Phase im Messbereich sein. Alle Messmethoden (GIXRD, EDX und Raman) zeigen eindeutig, dass as-sprayed Bondcoats keine

Oxidphasen enthalten und erst durch die Wärmebehandlung unter Argon eine Voroxidation mit TGO-Bildung des Bondcoats erfolgt. Proben, die unter Vakuum wärmebehandelt wurden, zeigen ebenfalls eine Oxidation einzelner Elemente, jedoch zu einem geringeren Anteil. Im REM lässt sich keine TGO-Bildung erkennen, weshalb davon auszugehen ist, dass lediglich einzelne Bereiche auf der Bondcoat-Oberfläche oxidieren, jedoch keine Deckschichtbildung erfolgt. Die Oxidation erfolgt ausschließlich im oberflächennahen Bereich, weshalb lediglich mittels Raman-Spektroskopie Phasen detektiert werden. Die detektierten Phasen in Vakuum- und Argonwärmebehandelten Proben sind identisch. Der Einfluss der Voroxidation auf die Zyklierbeständigkeit wird im weiteren Verlauf mit Hilfe von Burner-Rig-Tests untersucht.

Zyklierbeständigkeit von kolumnaren Beschichtungen

Die Bestimmung der thermischen Zyklierbeständigkeit der Wärmedämmschichten erfolgt unter Berücksichtigung verschiedener Parameter, wie zum Beispiel der Zusammensetzung der Bondcoats, der Mikrostruktur und Schichtporosität und der Einfluss der Wärmebehandlung (unter Argon mit TGO-Bildung oder unter Vakuum ohne TGO-Bildung). ODS-Bondcoats mit Al_2O_3 -Gehalten von 17,5 Gew.-% (siehe Abbildung 41) und Al_2O_3 -Gehalten von 12,5 Gew.-% werden unter Argon wärmebehandelt, was eine Voroxidation mit Bildung einer TGO-Schicht zur Folge hat. Einlagige Wärmedämmschichten (ausschließlich Amdry 9954-Bondcoat) werden ebenfalls unter Argon wärmebehandelt. Eine Referenzprobe mit einem Amdry 9954-Bondcoat wird in Vakuum wärmebehandelt. Im Anschluss wird ein SPS-YSZ-Topcoat auf den wärmebehandelten Proben abgeschieden. Tabelle 13 liefert einen Überblick über die verwendeten SPS-Beschichtungsparameter. Die Schichtdicke der ODS-Bondcoats beträgt etwa 30 μm (siehe Abbildung 41, b)), der darunterliegende Amdry 9954-Bondcoat ist 145 μm dick. Daraus ergibt sich eine Gesamtdicke des Bondcoats von etwa 175 μm . Einlagige Amdry 9954-Bondcoats haben Schichtdicken von 100 μm bis 145 μm . Die TGO-Dicke liegt im Ausgangszustand in allen Thermozyklertests unterhalb einer Schichtdicke von 2 μm . Die YSZ-Topcoat-Dicken liegen zwischen 450 μm und 500 μm . Einen Überblick über die Lebensdauern der einzelnen Schichten befindet sich in Tabelle 12.

Die Lebensdaueruntersuchung der SPS-Wärmedämmschichten mit ODS-Zwischenschicht zeigt, dass mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 17,5 Gew.-% eine Delamination der Schicht nach 920 Zyklen (107 Stunden) einsetzt. Die delaminierte Oberfläche weist eine bläuliche Verfärbung auf, was typisch für das sogenannte „blue failure“ ist und typischerweise bei einem Versagen

der Schicht im Bondcoat auftritt. In der Arbeit von Vorkötter et al. (Vorkötter et al., 2022) haben ODS-Bondcoats ein vergleichbares Erscheinungsbild nach der thermischen Zyklisierung aufgezeigt. In diesem Fall wird die blaue Verfärbung auf die Bildung von Kobaltoxiden zurückgeführt (W. Li et al., 2022). Die Delamination verläuft sowohl mittig auf der Probenoberfläche als auch in den Randbereich der Probe. Die Querschnitte der zyklisierten Proben (siehe Abbildung 41, d) bis f)) zeigen, dass die Risse, die zum Ablösen des Topcoats führen, entlang der TC/TGO Grenzfläche laufen. Typischerweise versagen kolumnare Wärmedämmschichten im Topcoat (Zhou, 2019).

Ursache für das Versagen an der TC/TGO Grenzfläche kann die Entstehung von schnellwachsenden Oxiden in der TGO sein, da das Wachstum dieser Oxide hohe Spannungen erzeugt (Evans, 2011). Durch die Anreicherung mit Al_2O_3 kann eine chemische Reaktion zwischen Yttrium aus dem Bondcoat und Al_2O_3 ablaufen und aufgrund des erhöhten Al_2O_3 -Anteils zu einer Yttrium-Verarmung des Bondcoats führen. Der Yttrium-Mangel in der Oxidschicht führt zu einer erhöhten Sauerstoffdiffusion entlang der Kongrenzen der Oxidschicht und möglicherweise zur Bildung von Spinellen, die die Lebenszeit der Schicht verkürzen (Vorkötter, 2021).

Die radialen Spannungen, die aufgrund der CTE-Unterschiede von Topcoat und Bondcoat auf den Rauheitsspitzen des Bondcoats entstehen und zu einer erhöhten Spannung im Topcoat führen, werden durch den angepassten CTE von Topcoat und Bondcoat reduziert, weshalb die Lebensdauer der Schicht verlängert wird (Vorkötter, 2021).

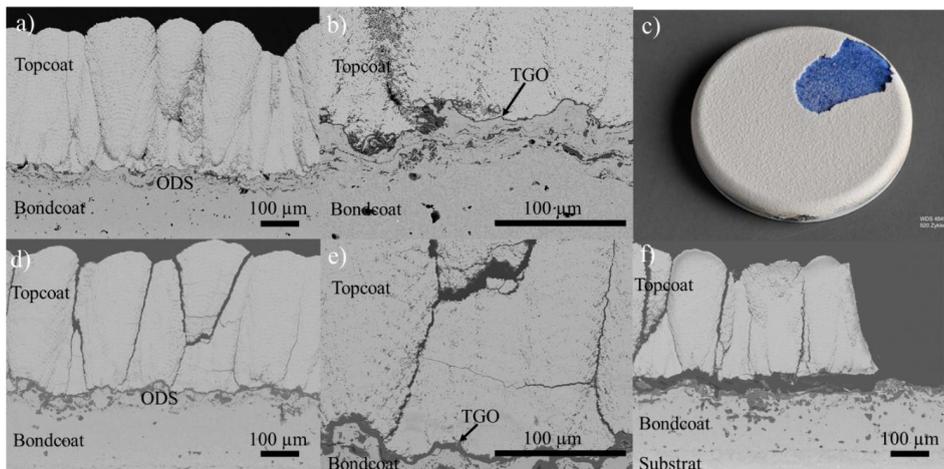


Abbildung 41: Querschnitt der Probe WDS 4846 a), b) vor der thermischen Zyklisierung und Delamination der Oberfläche der Probe WDS 4849 c) – f) nach der

thermischen Zyklisierung der Probe mit 17,5 Gew.-% ODS-Bondcoats und TBL25 Suspension

Bei der thermischen Zyklisierung von WDS-Proben, die eine ODS-Zwischenschicht mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 12,5 Gew.-% haben (siehe Abbildung 42), setzt das Versagen der Probe durch Delamination der Oberfläche im Randbereich der Probe nach 1784 Zyklen (208 Stunden) ein. Die Lebensdauer der ODS-Proben kann um 94 % erhöht werden, wenn der Al_2O_3 -Gehalt der ODS-Schicht von 17,5 Gew.-% auf 12,5 Gew.-% reduziert wird. In vergangenen Studien konnte durch die Verwendung einer ODS-Zwischenschicht mit 10 Gew.-% Al_2O_3 eine Lebensdauer von 1699 Zyklen (198 Stunden) erreicht werden (Vorkötter et al., 2022). Die Zyklisierbeständigkeit von 10 Gew.-% (Vorkötter et al., 2022) und 12,5 Gew.-% Al_2O_3 -ODS-Proben zeigt vergleichbare Werte, wobei die Proben dieser Arbeit (12,5 Gew.-% Al_2O_3) zusätzlich voroxidiert wurden. Ein höherer Al_2O_3 -Gehalt von 17,5 Gew.-%, führt zu einem frühzeitigen Versagen der Wärmedämmschicht durch eine verringerte Oxidationsbeständigkeit des Bondcoats (Vorkötter, 2021). Unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Arbeit stellt sich heraus, dass Al_2O_3 -Gehalte von 17,5 Gew.-% oder höher (Vorkötter, 2021) zu einer Reduktion der Zyklisierbeständigkeit führen. Neben dem bereits erwähnten „blue failure“ ist in der 12,5 Gew.-% Al_2O_3 -ODS-Probe zusätzlich „white failure“ erkennbar (siehe Abbildung 42), was auf ein Versagen der Probe im Topcoat deutet und somit eine weiße Bruchfläche sichtbar wird. Der Querschnitt in Abbildung 42 d) zeigt, dass der Riss entlang der TGO/TC-Grenzfläche verläuft. In den Tälern des Bondcoats sind Anhaftungen des Topcoats an der TGO zurückgeblieben sind. Rabiei (Rabiei et al., 2000) zufolge, führt das Wachstum der TGO zur Entstehung von Rissen im Randbereich der Rauheitsspitzen. Durch die unterschiedlichen großen CTEs, breiten sich die Risse beim Abkühlen der Schicht aus. In diesem Fall bleiben ebenfalls Anhaftungen des Topcoats in den Tälern des Bondcoats zurück.

Die TGO-Dicke liegt bei der ODS-Probe mit 17,5 % Al_2O_3 bereits nach 920 Zyklen bei 6 – 12 μm . Diese TGO-Dicke wird bei Proben mit höherer Lebenszeit (siehe Abbildung 46) erst nach einer Zyklenzahl von deutlich mehr als > 2000 Zyklen erreicht. Dies spricht dafür, dass die Oxidationsbeständigkeit der ODS-Probe deutlich verringert ist und es zu einem schnellen TGO-Wachstum kommt, was wiederum ein frühzeitiges Versagen zur Folge hat. Diese Beobachtungen konnten ebenfalls in vergangenen Arbeiten gemacht werden (Vorkötter, 2021).

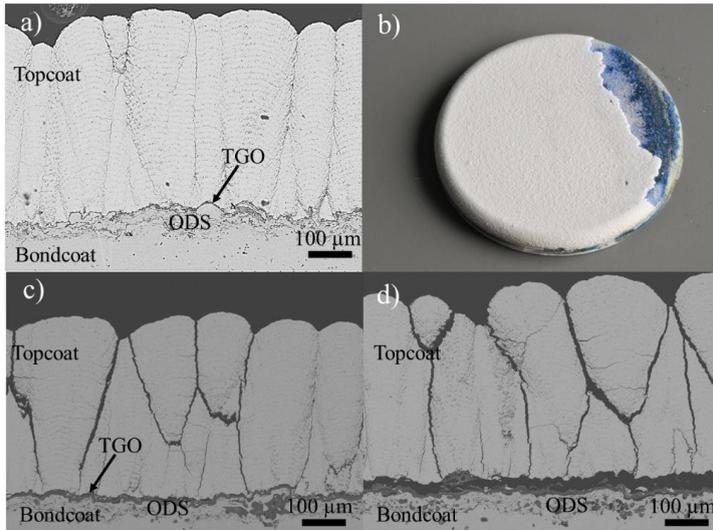


Abbildung 42: Querschnitt der Probe WDS 4862 a) vor der thermischen Zyklierung und Delamination der Oberfläche der Probe WDS 4863 b) und Querschnitt nach der thermischen Zyklierung der Probe mit 12,5 Gew.-% ODS-Bondcoats und TBL25 Suspension d)

Weiterhin erfolgt die Untersuchung einlagiger Wärmedämmschichten, die ausschließlich aus einem Amdry 9954 Bondcoat und einem YSZ-SPS-Topcoat bestehen als Referenzsystem zu ODS-Proben. Die Beschichtungs- und Suspensionsparameter der ODS-Proben (siehe Abbildung 41 und Abbildung 42) und einlagigen Proben (Abbildung 43) wurden konstant gehalten. Die Wärmebehandlung des Bondcoats erfolgte für alle Proben in Argon. Für einlagige Proben ergeben sich Lebenszeiten von 1567 Zyklen (183 Stunden). Dies bedeutet, dass im Vergleich zu 12,5 Gew.-% Al_2O_3 -ODS-Proben die Lebenszeit um 13 % reduziert wird. Die YSZ-Schicht delaminiert in der Mitte der Probenoberfläche und weist wieder sowohl „white“ als auch „blue“ failure auf. Der Riss verläuft entlang der TGO/TC-Grenzfläche, wobei Reststücke des Topcoats in den Tälern des Bondcoats verklammert sind und nicht abplatzen (siehe Abbildung 43 e)).

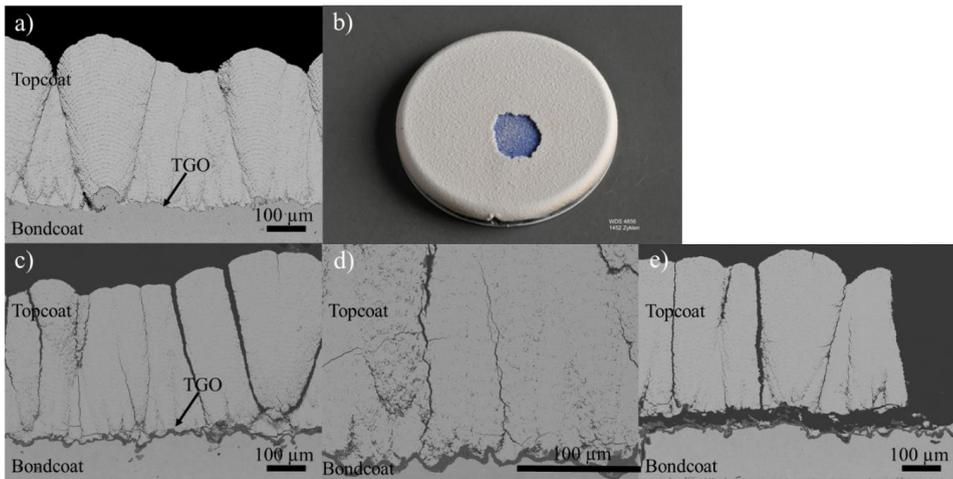


Abbildung 43: Querschnitt der Probe WDS 4854 a) vor der thermischen Zyklierung und Delamination der Oberfläche der Probe WDS 4856 b) und Querschnitt nach der thermischen Zyklierung der Probe mit TBL25 Suspension e)

Der Versagensmechanismus der 12,5 Gew.-% Al_2O_3 -ODS-Probe und der einlagigen Standardprobe ist vergleichbar. Bei der ODS-Probe wird durch die Reduktion des thermischen Ausdehnungskoeffizienten die Fehlpassung der CTEs der einzelnen Schichten reduziert, was eine verringerte radiale Spannungsentwicklung auf den Rauheitsspitzen des Bondcoats zur Folge hat (Vorkötter, 2021). Durch die Voroxidation der Proben in Argon wird eine dichte und gleichmäßige α - Al_2O_3 -Schicht auf der Bondcoat-Oberfläche gebildet, die eine Sauerstoffdiffusion zum Bondcoat stört und die Entstehung weiterer Mischoxide oder Spinelle unterdrückt oder verzögert. Da hauptsächlich die Bildung von schnellwachsenden Oxiden wie zum Beispiel NiAl_2O_4 , oder $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ an der TGO-Oberfläche (Nijdam et al., 2006) zu einem frühzeitigen Versagen der Wärmedämmschicht führt, die voroxidierte TGO-Oberfläche jedoch ausschließlich aus Al_2O_3 und Yttrium-Aluminaten besteht, kann für die in dieser Arbeit untersuchten Wärmedämmschichten eine verlängerte Lebensdauer erzielt werden.

Der direkte Vergleich der Zyklierbeständigkeiten (siehe Abbildung 44) von ODS-Schichten und einlagigen Schichten, die in Argon wärmebehandelt wurden zeigt, dass durch die Zugabe von 12,5 Gew.-% Al_2O_3 in die ODS-Schicht eine Erhöhung der Lebensdauer von bis zu 14 % im Vergleich zum Referenzsystem mit 0 Gew.-% Al_2O_3 -Gehalt möglich ist. Eine Verringerung der Lebensdauer um 33 % im Vergleich zum Referenzsystem wird hingegen erreicht, wenn

ODS-Schichten mit 17,5 Gew.-% Al_2O_3 verwendet werden. Für die Versuche mit 0 Gew.-% und 17,5 Gew.-% ist die Streuung der Ergebnisse gering und die Beständigkeit der Schichten während der thermischen Zyklisierung vergleichbar. Für die Probe mit 12,5 Gew.-% kann keine Streuung ermittelt werden, da lediglich eine Probe thermisch zyklisiert wurde.

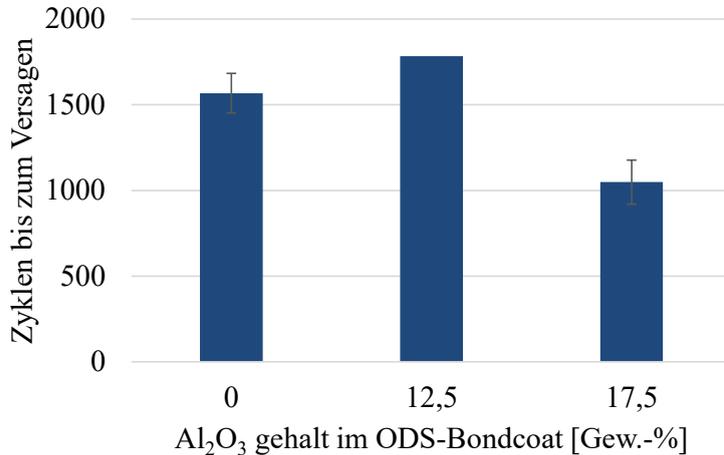


Abbildung 44: Zyklrierbeständigkeit von WDS-Proben mit ODS-Zwischenschicht und WDS-Proben ohne ODS-Zwischenschicht und einer Wärmebehandlung des Bondcoats in Argon

Die Proben, die im vorherigen Abschnitt beschrieben wurden (siehe Abbildung 43), wurden mit den gleichen Beschichtungsparameter hergestellt, wie die Proben im folgenden Abschnitt (siehe Abbildung 46) und unterscheiden sich ausschließlich im Feststoffgehalt der Suspension, der für die Proben in Abbildung 46 auf 40 Gew.-% erhöht wurde. In Abbildung 46 b) zeigt sich eindeutig, dass sich auf der Bondcoat-Oberfläche während der Wärmebehandlung in Argon eine TGO gebildet hat. Dies führt zu einer Aluminium-Verarmung des Bondcoats, das ausschließlich in der β -Phase (NiAl) des Bondcoats vorzufinden ist (Mauer et al., 2016). Die Dicke der verarmten β -Zone liegt im Mittel bei etwa $15 \mu\text{m}$ nach der Wärmebehandlung in Argon. Nach dem Zyklisieren erhöht sich die Dicke der Verarmungszone auf etwa $80 \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 45). Beim Unterschreiten einer kritischen Al-Konzentration im Bondcoat, werden anstatt der langsam wachsenden Al_2O_3 -Schicht schnellwachsende Spinelle gebildet. Dadurch entstehen Risse in der TGO, die zu einem Abplatzen der Schicht führen (Renusch et al., 2008). In Abbildung 45 scheint der Bondcoat nicht vollständig an Aluminium verarmt zu sein, da sich die Verarmungszone auf maximal $80 \mu\text{m}$ ausgebreitet hat.

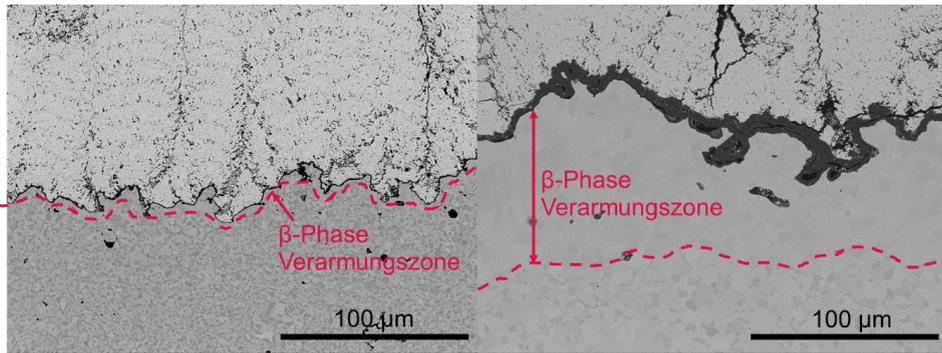


Abbildung 45: Dicke der β -Verarmungszone nach der Wärmebehandlung des Bondcoats in Argon (links, WDS 4854) und nach der thermischen Zyklierung der Wärmedämmschicht (rechts, WDS 4855)

Die thermisch zyklerte Probe delaminiert in den Randbereichen des Topcoats und „buckling“ (Aufrumpeln) tritt in der Probenmitte auf. Das „buckling“ in der Probenmitte liegt in dem Bereich, indem das Thermoelement in der Probe platziert ist. Die Aufwölbung wurde womöglich durch Oxidation des Thermoelements verursacht. In vorherigen Arbeiten trat das Versagen der kolumnaren Wärmedämmschichten in der Probenmitte auf (Vorkötter et al., 2022), diese Beobachtungen können nicht bestätigt werden, da das Abplatzen des Topcoats sowohl im Randbereich als auch in der Probenmitte erfolgt. Die delaminierte Oberfläche weist erneut „blue failure“ auf, was durch eine CoO-Bildung verursacht werden kann. Der Feststoffgehalt der Suspension wirkt sich bei sonst gleichbleibenden Parametern besonders auf die Schichtporosität und Abscheidung sphärischer Partikel im Topcoat aus (siehe Kapitel 5.1.3). Die Porosität der Schicht wirkt sich neben der Leitfähigkeit auch auf den E-Modul und die Härte der Schicht aus (Zhou et al., 2017), (Ganvir et al., 2018). Wird der Suspensionsfeststoffgehalt erhöht steigt gleichzeitig die Porosität des Topcoats an. In Abbildung 46 a) ist erkennbar, dass die Schicht eine deutlich ausgeprägte Interporosität zwischen den einzelnen Spritzübergängen aufweist, was in Form von einzelnen porösen Lagen in der Schicht erkennbar ist, die parallel zur Oberfläche verlaufen. Besonders im interkolumnaren Bereich (Bereich zwischen zwei einzelnen Kolumnen) entstehen ausgeprägte poröse Bereiche mit verstärkter Lagenbildung. Die TGO-Dicke aller as-sprayed Proben, die in Argon wärmebehandelt wurden liegt bei etwa 1 μm . Die thermische Zyklierung hat zu einem TGO-Wachstum geführt, sodass die TGO beim Versagen der Wärmedämmschicht eine Dicke von 5 – 10 μm aufweist (siehe Abbildung 46b) und e)). Auch

bei den Proben in Abbildung 46 verläuft der Riss entlang der TGO/TC-Grenzfläche mit vereinzelt Anhaftungen des Topcoats in den Tälern der TGO. Zusätzlich verläuft in einigen Bereichen der Riss durch die TGO.

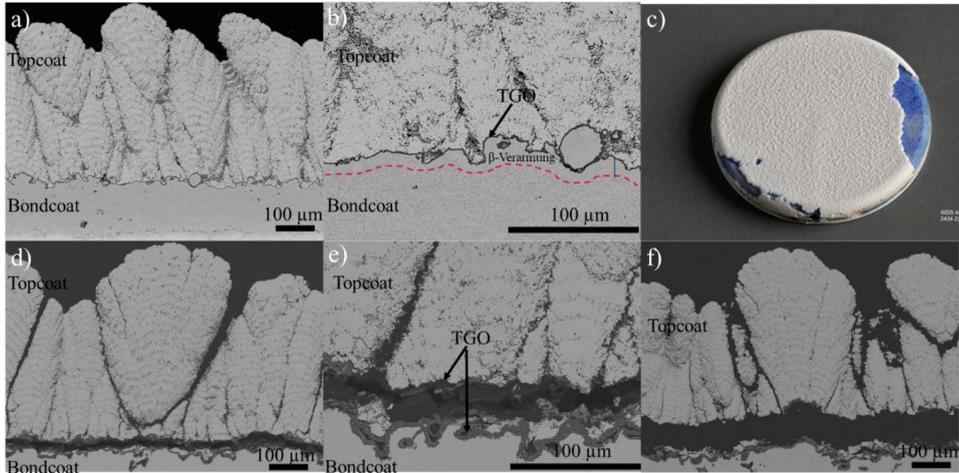


Abbildung 46: Querschnitt der Probe WDS 4850 a), b) vor der thermischen Zyklisierung und Delamination der Oberfläche der Probe WDS 4851 c) und Querschnitt nach der thermischen Zyklisierung der Probe mit TBS40 Suspension f)

Die Zyklrierbeständigkeit der Topcoats, die aus einer 40 Gew.-% YSZ-Suspension hergestellt wurden liegt bei 2377 Zyklen (277 Stunden) (siehe Abbildung 47) und ist damit um 52 % im Vergleich zu Wärmedämmschichten, die aus 25 Gew.-% YSZ-Suspensionen hergestellt wurden, gestiegen. Die Zyklenzahlen der Proben zeigen nur eine geringe Streuung.

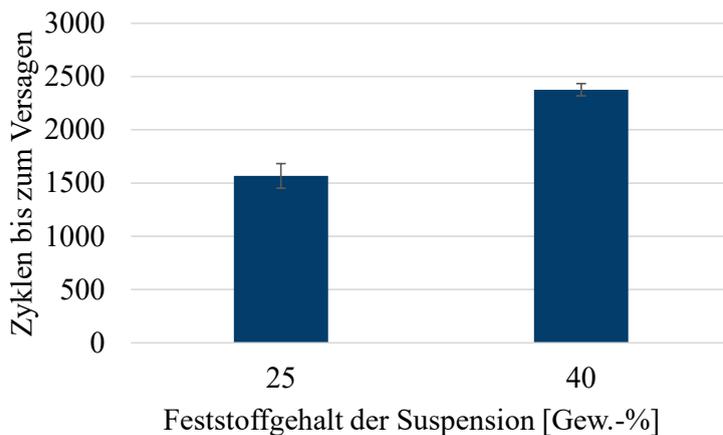


Abbildung 47: Zyklrierbeständigkeit von Wärmedämmschichten in Abhängigkeit des Feststoffgehalts der YSZ-Suspension

Durch eine erhöhte Brennerleistung soll die Wärmeübertragung auf die Partikel und das Aufschmelzen der Partikel verbessert werden. Dazu wird eine 40 Gew.-%-Suspension bei einer Prozess-Nettoleistung von 120 kW anstatt 105 kW (Standardparameter) gespritzt. Die erhöhte Leistung wird durch einen Anstieg des Wasserstoffanteils im Plasmagas von 15 Vol.-% auf 25 Vol.-% erreicht. In Abbildung 48 ist zu sehen, dass die Porosität innerhalb der Kolumnen zu einer Lagenbildung führt. Die interkolumnar abgeschiedenen Partikel, die in Abbildung 46 vorhanden waren, können jedoch durch einen Anstieg der Prozessleistung verhindert werden. Das Versagen der Proben ist vergleichbar, da die Delamination der Oberfläche im Randbereich auftritt und ein „blue Failure“ vorliegt. Wie in Abbildung 46 auch, verläuft der Riss entlang der TGO/TC-Grenzfläche und durch die TGO hindurch, mit Keramikanhaftungen in den TGO-Tälern (siehe Abbildung 48 e und f)). In Abbildung 47 f) ist deutlich erkennbar, dass der Riss entlang der TGO/TC-Grenzfläche oberhalb der Rauheitsspitzen des Bondcoats verläuft und dadurch Topcoat-Anhaftungen in den Tälern des Bondcoats verbleiben.

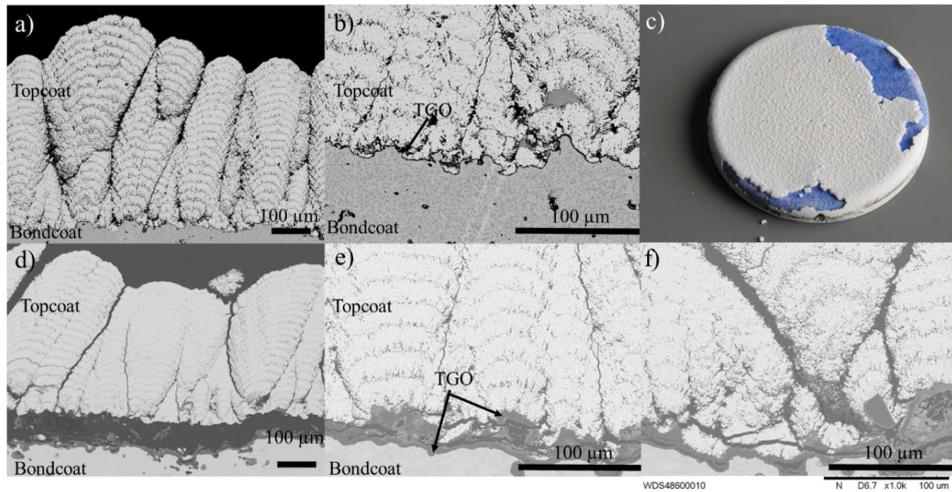


Abbildung 48: Querschnitt der Probe WDS 4858 a), b) vor der thermischen Zyklisierung und Delamination der Oberfläche der Probe WDS 4860 c) und Querschnitt nach der thermischen Zyklisierung der Probe mit TBS40 Suspension und erhöhter Leistung e)

Auf die Zyklierbeständigkeit der Wärmedämmschichten hat das Einbringen der erhöhten Leistungen in den Beschichtungsprozess und die daraus resultierende weniger poröse Mikrostruktur, einen negativen Einfluss. Die Lebensdauer der Proben sinkt um 38 % auf 1486 Zyklen (173 Stunden) (siehe Abbildung 49). Da für die Versuche mit erhöhter Leistung lediglich eine Probe zyklisiert wurde, kann keine Streuung berechnet werden. Die Abweichungen der Probe mit einer Plasmagaszusammensetzung von 75/10/15 % sind jedoch gering, die Zyklenzahlen zeigen vergleichbare Werte.

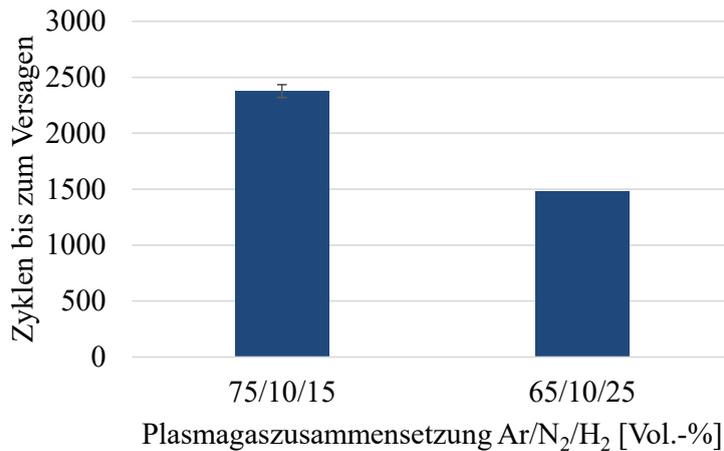


Abbildung 49: Zyklrierbeständigkeit von Wärmedämmschichten in Abhängigkeit von der Prozessnettoleistung beim SPS

Wie bereits in Kapitel 5.1.3 diskutiert, scheinen poröse Schichten eine geringere Neigung zur Rissentstehung zu besitzen. Die Ergebnisse der Zyklertests unterstützen nun diese Untersuchungen, da poröse Schichten eine bessere Zyklrierbeständigkeit aufweisen. In Studien wurde bereits gezeigt, dass Schichten mit höherer Porosität und geringen E-Modul eine höhere thermische Belastbarkeit aufweisen (Vaßen et al., 2009). In porösen Schichten sind die Spannungen geringer, da durch die poröse Struktur Energie abgebaut werden kann und die Spannungen in der Schicht reduziert werden (Chidambaram Seshadri et al., 2016). Dies führt dazu, dass die Temperaturbelastbarkeit und -wechselbeständigkeit verbessert wird.

Um den positiven Einfluss einer Voroxidation auf die Lebensdauer der Wärmedämmschichten zu verstärken, wird ein direkter Vergleich der Zyklrierbeständigkeit einer in Argon wärmebehandelten Probe mit TGO-Bildung (siehe Abbildung 51b)) und einer in Vakuum wärmebehandelten Probe (siehe Abbildung 51 a)) erstellt. Die Material- und Prozessparameter beider Proben sind identisch. Die Wärmebehandlung des Bondcoats unter Vakuum führt dazu, dass sich keine TGO auf der Bondcoat-Oberfläche ausbildet (siehe Abbildung 51 c)), während die Probe, die in argonhaltiger Atmosphäre wärmebehandelt wurde, eine TGO auf der Bondcoat-Oberfläche bildet (siehe Abbildung 51 d)). Vergangene Studien haben gezeigt, dass kolumnare

SPS-Wärmedämmschichten, die eine Standardwärmebehandlung in Vakuum ohne Voroxidation erhalten, einige Mikrometer über der TGO, also im Topcoat selbst versagen (Zhou, 2019). Durch das Voroxidieren der Bondcoats in Argon läuft der Riss, der beim thermischen Zyklieren der Proben entsteht, jedoch nicht mehr durch den Topcoat, sondern entlang der TGO/TC-Grenzfläche (siehe Abbildung 43). Nur in den Tälern der TGO verklammern sich einzelne Reststücke des Topcoats. Die Ursache für die unterschiedlichen Versagensmechanismen kann auf das TGO-Wachstum zurückgeführt werden. Das parabolische Wachstum der TGO (Niranatlumpong et al., 2000), (Liu et al., 2016) führt dazu, dass zu Beginn des Oxidwachstums hohe Wachstumsraten erreicht werden. Die Volumenzunahme ist in diesem Anfangsstadium folglich größer. Bei einer Dauer der Wärmebehandlung der Bondcoats von 18 Stunden und einer Dicke der TGO von etwa 1 μm nach der Wärmebehandlung liegt die Wachstumsgeschwindigkeit bei etwa 0,05 μm pro Stunde. Die Dicke der TGO-Schichten nach der thermischen Zyklierung ist in Abbildung 50 dargestellt. Hier liegt die Wachstumsrate der TGO bei 0,09 μm pro Stunde bei der Probe mit der geringsten Lebensdauer und bei 0,02 μm pro Stunde bei der Probe mit der höchsten Lebensdauer.

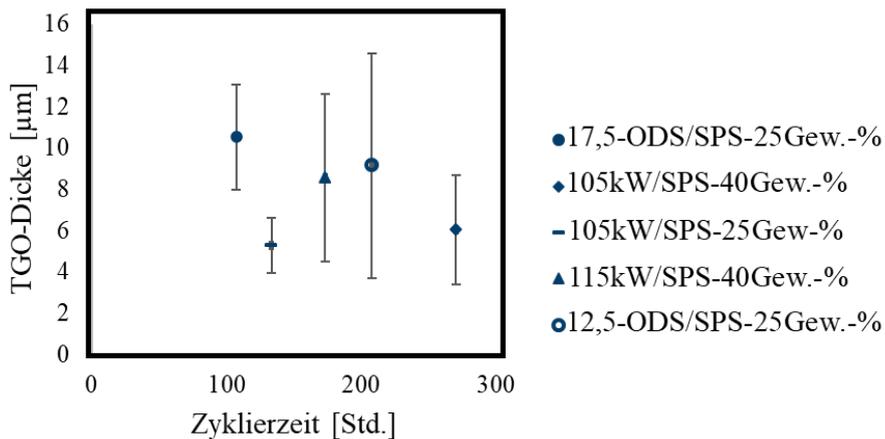


Abbildung 50: Dicke der TGO in Abhängigkeit von der Zyklierzeit

Mit zunehmender Zeit nimmt die Wachstumsrate der Oxidschicht ab. Wird der Bondcoat nicht voroxidiert, beginnt das TGO-Wachstum erst während der thermischen Zyklierung. Es entsteht eine neue Zwischenschicht, zwischen Bondcoat und Topcoat. Durch die hohe Volumenzunahme zum Beginn der Wachstumsphase der TGO wirken besonders im Anfangsstadium

hohe Spannungen auf den Topcoat. Übersteigen diese Wachstums-Spannungen einen Grenzwert, kann der Topcoat versagen. Wird der Bondcoat voroxidiert, kann die TGO als freie Schicht auf der Bondcoat-Oberfläche wachsen ohne auf eine darüber liegende Schicht (Topcoat) zu wirken. Wird der Topcoat auf die bereits entstandene TGO beschichtet, erfolgt während des thermischen Zyklierens der Proben nur noch ein verlangsamtes Wachstum der TGO, da das schnellwachsende Anfangsstadium bereits während der Voroxidation abgeschlossen wurde. Dies führt dazu, dass die Wachstumsspannungen im Topcoat geringer sind. Wahrscheinlicher ist, dass mit fortschreitender TGO-Dicke der CTE-Unterschied von Topcoat und TGO einen größeren Einfluss nimmt und es aufgrund dessen zu einem Versagen an der Grenzfläche kommt.

In Abbildung 51 sind die Mikrostrukturen der WDS-Proben im as-sprayed Zustand und die Delamination der Oberfläche nach der thermischen Zyklierung der Proben zu sehen. In diesem Versuch wurde der Bondcoat der Probe a) in Vakuum wärmebehandelt und Probe b) in Argon. Die Wärmebehandlung in Argon führt zum Wachstum einer TGO-Schicht.

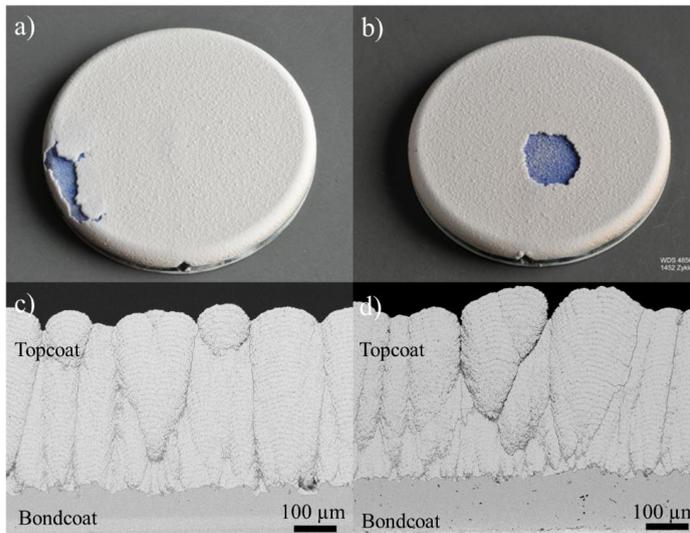


Abbildung 51: Probenoberfläche der WDS-Proben nach der thermischen Zyklierung von Proben, dessen Bondcoat-Wärmebehandlungen unter Vakuum WDS 4867 a) und Argon WDS 4854 b) durchgeführt wurden; SEM Aufnahme des Querschnitts vor der thermischen Zyklierung WDS 4866 c) und WDS 4856 d)

Die Voroxidation der Proben in Argon hat einen positiven Einfluss auf die Lebensdauer der Schicht. Die Zyklierbeständigkeit konnte durch das Voroxidieren des Bondcoats um 53 %, auf 1567 Zyklen (183 Stunden) erhöht werden (siehe Abbildung 52). Auch ein Vergleich der Zyklenzahlen zu vorherigen Studien (Zhou, 2019) zeigt, dass die Voroxidation die thermische Belastbarkeit der Wärmedämmschichten verbessert und ein Versagen der Proben in verschiedenen Bereichen der Schicht auftritt. Ohne Voroxidation versagen die Proben im Topcoat (Zhou, 2019), (Kumar et al., 2021), während voroxidierte Proben an der TGO/TC-Grenzfläche (siehe Abbildung 43) oder in der TGO (siehe Abbildung 48) versagen.

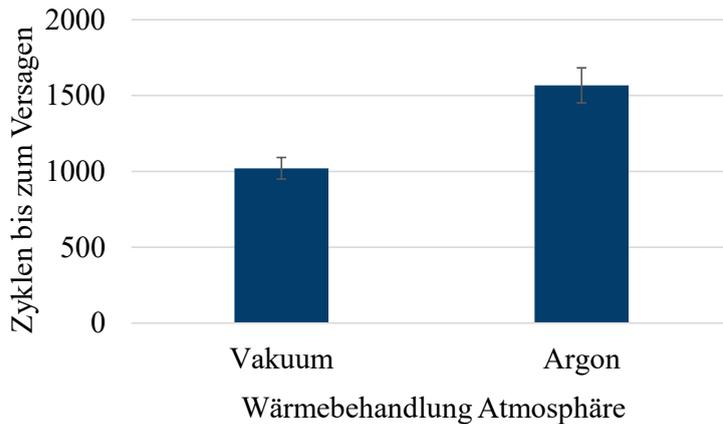


Abbildung 52: Zyklierbeständigkeit von YSZ-SPS-Proben dessen Bondcoat-Wärmebehandlung unter Vakuum (WDS 4866) und Argon (WDS 4856) durchgeführt wurde

Die Voroxidation der Proben in Argon, die mit dem Wachstum der TGO-Schicht einhergeht, verändert das Versagensbild der Proben. Ohne Voroxidation versagen SPS-Schichten meist im Topcoat und bereits vor der Spannungsumkehr, die durch TGO-Wachstum verursacht wird. Die Druckspannungen in den Tälern sind durch die Porosität geringer, sodass sich Risse, die sich aufgrund von Zugspannungen auf den Rauheitsspitzen bilden, ungestört ausbreiten können (Zhou et al., 2019). Für den Vergleich eines Systems ohne Voroxidation und mit Voroxidation (siehe Abbildung 53) ergeben sich unterschiedliche Zeitspannen zwischen Beginn der thermischen Zyklierung (t_0) und dem Zeitpunkt der Spannungsumkehr durch TGO-Wachstum (t_1 , t_{v1}). Da sich durch die Voroxidation bereits eine TGO gebildet hat, tritt die Spannungsumkehr zu einem früheren Zeitpunkt auf (t_{v1}) als bei einer nicht voroxidierten Probe (t_1) auf. Es ist somit

möglich, dass sich keine Risse auf den Rauheitsspitzen bilden und ausbreiten können, da der Zeitraum bis zur Spannungsumkehr durch die Voroxidation verkürzt wird. Die Lebensdauern der Proben verlängern sich und die Risse entstehen in den Tälern und breiten sich von den dort weiter aus, da die Täler nun unter Zugspannung stehen. Die Risse verlaufen von den Tälern entlang oder durch die TGO. Ein ähnliches Versagensbild trat in den Arbeiten von Renusch et al. auf. Dort konnte gezeigt werden, dass unter anderem das Versagen der Proben durch thermische Alterung aufgrund von TGO-Wachstum und Sintern des YSZ oder durch Al-Verarmung des Bondcoats verursacht wird. In beiden Fällen tritt das Risswachstum an der TGO/TC-Grenzfläche oder in der TGO auf (Renusch et al., 2008). Durch das Wachstum der TGO können Risse an den Randbereichen der Rauheitsspitzen entstehen, da sich durch die Volumenzunahme der TGO in diesem Bereich hohe Zugspannungen (parallel zur Grenzfläche) entwickeln (Evans, 2011). Beim Abkühlen der Probe können sich Risse ausbreiten und verbinden. Die Risse laufen auf den Rauheitsspitzen entlang der TGO/TC-Grenzfläche, wenn die TGO eine kritische Dicke beim Versagen der Proben aufweist (Rabiei et al., 2000).

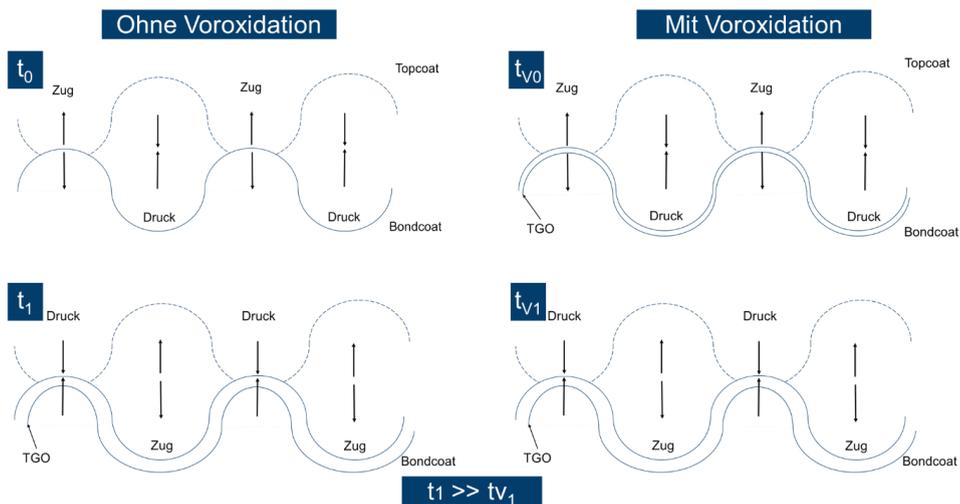


Abbildung 53: Zeitlicher Verlauf der radialen Spannungsänderung in einer Wärmedämmschicht während der thermischen Zyklierung mit (rechts) und ohne (links) Voroxidation (Joeris et al.; 2023)

Der Vergleich der Versagenscharakteristika aller Zyklierungsproben ist in Tabelle 10 dargestellt. Der Bereich der Delamination ist in allen Proben unterschiedlich und zufällig. Überwiegend

tritt das Versagen jedoch im Randbereich auf. Ebenso tritt in allen Proben „blue failure“ auf und zusätzlich in weiteren Proben „white failure“. Die Risse verlaufen in allen Proben entlang der TGO/TC-Grenzfläche oder durch die TGO. Das Versagensbild unterscheidet sich damit zu vergangenen Ergebnissen, in denen SPS-Schichten im Topcoat versagen (Zhou, 2019). Die höchste Lebenszeit kann durch die Verwendung der TBS40 Suspension erreicht werden, mit der poröse, kolumnare Strukturen mit hoher Interporosität erzeugt werden.

Tabelle 10: Charakteristik des Versagens der SPS-Wärmedämmschichten

Proben	Abweichung der Lebensdauer zur Referenz [%]	Delamination	Versagen	Rissverlauf
Referenz (Vakuum)	-----	Randbereich & buckling in Probenmitte	blue & white	Topcoat (D. Zhou, 2019)
25 Gew.-%	+39	Mitte	blue & white	TC/TGO Grenzfläche, Topcoat
17,5% ODS	-10	Mitte & Rand	blue	TC/TGO Grenzfläche
12,5% ODS	+74	Rand	blue & white	TC/TGO Grenzfläche
40 Gew.-%	+132	Rand	blue & white	Topcoat, TGO
40 Gew.-% und 120 kW	+45	Rand	blue	TC/TGO Grenzfläche TGO

Die thermisch zyklerten Wärmedämmschichten wurden zusätzlich mit Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden von den Proben jeweils vor und nach der thermischen Zyklierung Mikroindenter-Messungen durchgeführt. Zusätzlich wurde die Porosität der Proben ermittelt. Der Zusammenhang von Elastizitätsmodul und Porosität vor und nach der thermischen Zyklierung ist in Abbildung 54 dargestellt. Wie bereits zahlreich in der

Literatur berichtet geht eine erhöhte Porosität der Schicht mit einem verringerten E-Modul einher (Ahrens et al., 2004). Auch die Ergebnisse der Messungen in Abbildung 54 bestätigen diesen Zusammenhang. So hat die Probe WDS 4850-4853 eine hohe Porosität mit 18 % und einen E-Modul von 120 GPa im as-sprayed Zustand. Die Probe WDS 4846-4849 hat eine Porosität von 9 % und einen E-Modul von 170 GPa. Eine Erhöhung der Porosität um den Faktor 2 geht in diesem Fall mit einer Reduktion des E-Moduls um 34 % einher. Die Porosität der Proben liegt vor den thermischen Zyklisierung zwischen 8 % und 18 %. Eine hohe Anfangsporosität führt dazu, dass die Porosität der Probe sehr stark abnimmt (-42 %) und zeitgleich der höchste Anstieg des E-Modul zu verzeichnen ist (+48 %). Proben mit erhöhter Porosität haben eine erhöhte Sinterneigung. Das Sintern des YSZ-Topcoats führt zu einer Versteifung der Schicht (Cheng et al., 2019). Die Mikrostruktur erfährt somit durch das verstärkte Sintern eine größere Änderung (Aranke et al., 2019). Bei ähnlich hoher Porosität (WDS 4846 – 4846 und WDS 4854 – 4857) ist auch der E-Modul vergleichbar. Jedoch nimmt die Porosität bei der Probe WDS 4854 – 4857 um 13 % mehr ab und der E-Modul um 19 % mehr zu. Beide Schichten wurden mit gleichen Beschichtungsparametern hergestellt, aber die Probe WDS 4854 – 4857 wurde deutlich länger zyklisiert (~ 600 Zyklen) was zu einer längeren Temperatureinwirkung und verstärkten Sinterung der Probe geführt hat.

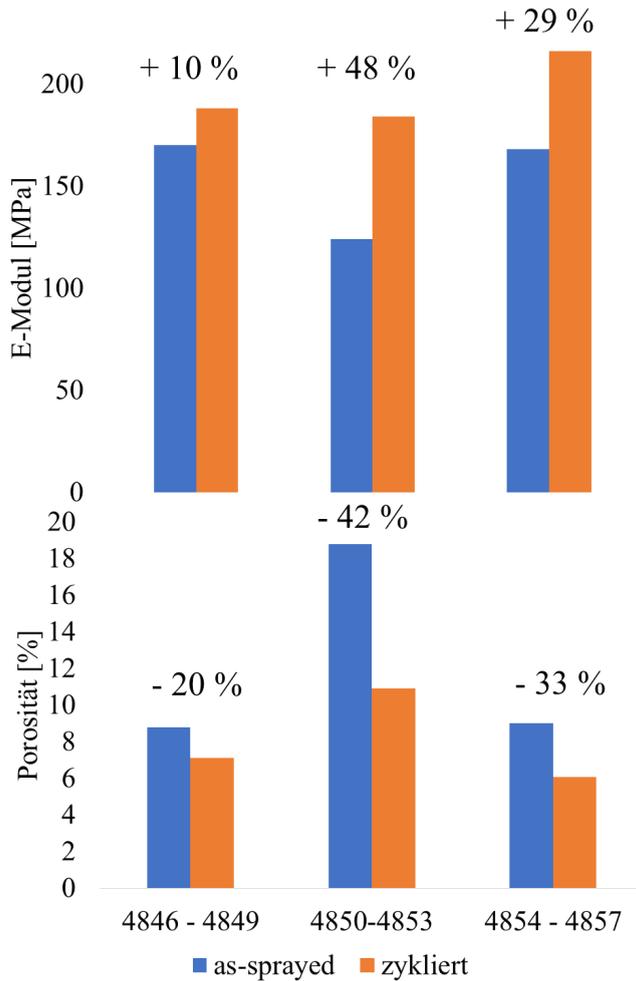


Abbildung 54: Einfluss der thermischen Zyklierung von Wärmedämmschichten auf den Elastizitätsmodul und die Porosität

In Abbildung 55 ist der Zusammenhang zwischen E-Modul, Porosität und Zyklrierbeständigkeit abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die Porosität sowohl auf den E-Modul der Schicht als auch auf die Zyklenzahl bei der thermischen Zyklierung der Proben einen Einfluss hat. WDS 4867 und WDS 4848 haben beide eine Porosität von 8,7 %, einen E-Modul von ~ 170 GPa und erreichen eine Zyklenzahl von 1021 und 1048. Die Probe WDS 4854 hat ebenfalls einen E-Modul von 170 GPa und eine Porosität von 9 %, aber eine mit 1567 Zyklen eine um 53 % höhere Zyklrierbeständigkeit. Grund dafür ist, dass Probe WDS 4867 nicht voroxidiert

wurde und somit während der Zyklisierung durch das TGO-Wachstum höhere Spannungen in die Schicht eingebracht werden. Probe WDS 4848 ist eine ODS-Probe mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 17,5 % und hat aus diesem Grund eine geringere Oxidationsbeständigkeit, was zu einem frühzeitigen Versagen der Probe führt. Die höchste Zyklenzahl (2376) wird für Probe WDS 4850 erzielt. Diese Probe hat mit 18 % die höchste Porosität und den kleinsten E-Modul (124 GPa). Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass sowohl das Voroxidieren der Proben als auch eine erhöhte Porosität der Schicht einen lebensverlängernden Effekt hat. Studien haben gezeigt, dass eine hohe Porosität vorteilhaft für den E-Modul ist, jedoch die Bruchzähigkeit der Schichten verschlechtert (Dwivedi et al., 2014), die als Hauptkriterium zur Beurteilung der Zyklierbeständigkeit herangezogen wird (Zhou, 2019). Des Weiteren wird die Resistenz gegenüber eines thermischen Schocks herabgesetzt (Ganvir et al., 2018). Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch deutlich, dass eine hohe Porosität vorteilhaft für die Zyklierbeständigkeit ist. Des Weiteren führt die Voroxidation des Bondcoats zu einem Anstieg der Lebenszeit. Die Modifikation oder Vorbehandlung des Bondcoats hat also ebenfalls einen großen Einfluss auf die Performance der Proben bei der thermischen Zyklisierung. In der Literatur finden sich Quellen, die ähnliche Beobachtungen gemacht haben. Dort konnte gezeigt werden, dass die Mikrostruktur des Topcoats einen geringeren Einfluss auf die Lebenszeit der Proben hat, als der Bondcoat (Gupta et al., 2020). Das verschiebt den Fokus in der Optimierung der Schichten vom Topcoat zum Bondcoat, wobei in dieser Arbeit gezeigt wurde, dass beide Schichten die Lebenszeit beeinflussen (Voroxidation und Porosität) und wichtige Parameter sind.

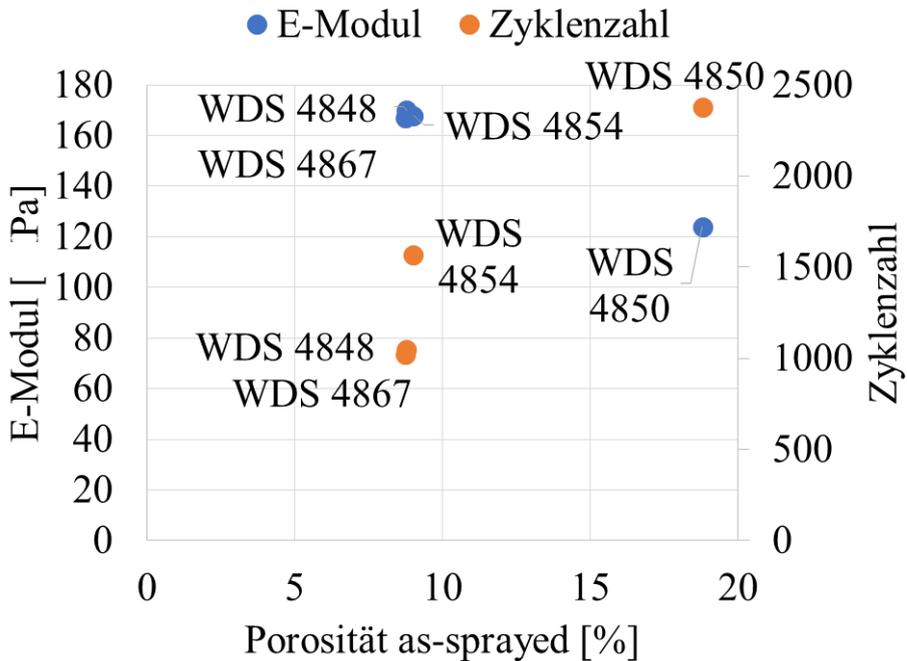


Abbildung 55: Elastizitätsmodul und Zyklieberstandigkeit in Abhängigkeit von der Schichtporosität der SPS-Wärmedämmschichten

Bei der Gegenüberstellung der Zyklenzahlen der SPS-WDS-Proben (siehe Abbildung 56) zeigt sich, dass insbesondere das Voroxidieren und Erhöhen der Schichtporosität einen großen Einfluss auf die Lebenszeit der Schicht haben. In diesem Fall können die Zyklenzahlen um den Faktor 1,8 und 1,7 verbessert werden. Auch im Vergleich zu vorherigen Studien von Vorkötter et al. (Vorkötter et al., 2022) ist durch die Voroxidation eine Verbesserung der Lebenszeit um den Faktor 1,7 erreicht worden. Des Weiteren hat die Verwendung der einkristallinen CMSX-4 Substrate einen Einfluss auf die Zyklieberstandigkeit. Vorkötter (Vorkötter, 2021) hat in seiner Arbeit kolumnare Wärmedämmschichten auf IN738 abgeschieden und eine Zyklieberstandigkeit von 218 Zyklen erreicht. Durch einen Wechsel von IN738 auf CMSX-4 verbessert sich die Lebenszeit auf 950 Zyklen (siehe Abbildung 56) und somit um den Faktor 4,4.

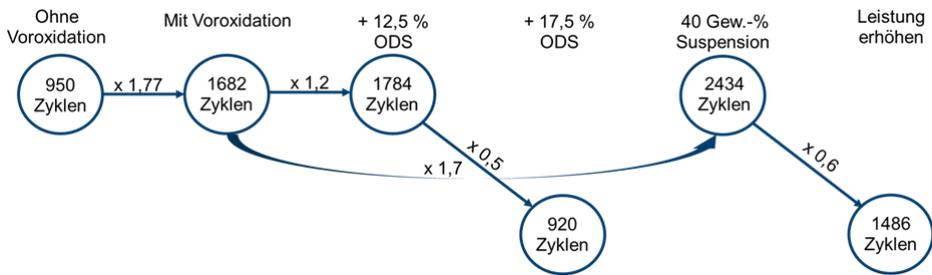


Abbildung 56: Einfluss von Material- und Prozessparametern auf die Lebensdauer der WDS-Proben bei Verwendung eines CMSX-4 Substrats und kolumnaren SPS-Topcoats

Wird die Zyklenzahl der WDS-Proben über die reziproke Bondcoat-Temperatur aufgetragen, zeigt sich, dass besonders die porösen Proben, die mit einer TBS40 Suspension hergestellt wurden, eine deutlich höhere Zyklrierbeständigkeit haben (siehe Abbildung 57). Je weiter links die Probe im Diagramm liegt, desto höher war die Temperaturbelastung des Bondcoats und damit die Oxidation während der thermischen Zyklrierung. Dies vergrößert die Spannungen in der Schicht, da der Einfluss, der durch die CTE-Unterschiede entsteht, verstärkt wird. Dies verringert die Zyklrierbeständigkeit für einen Großteil der Proben.

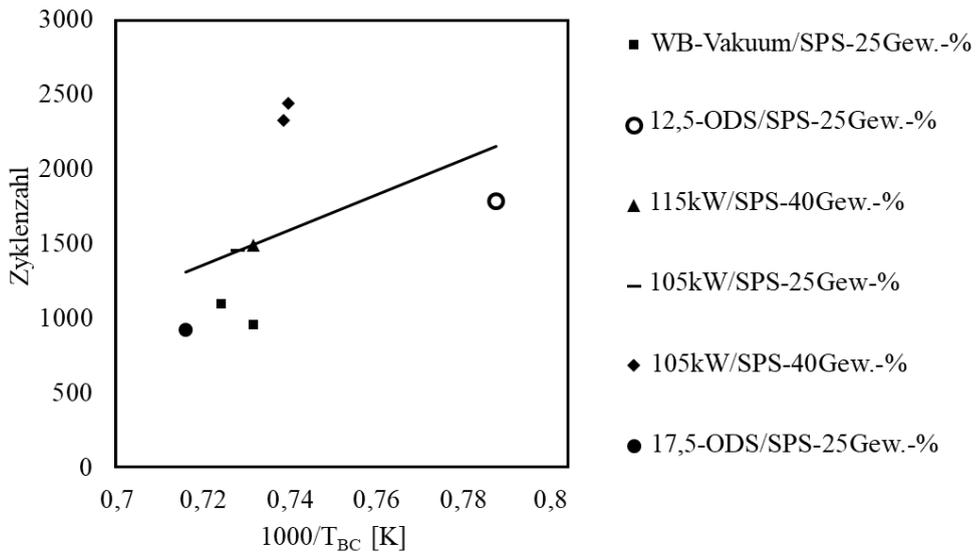


Abbildung 57: Zyklenzahl der SPS WDS-Proben über die reziproke Bondcoat-Temperatur

Aus den vorliegenden Ergebnissen lassen sich verschiedene Versagensmechanismen für kolumnare Wärmedämmschichten feststellen. Zum einen kann die Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten, durch das Einbringen einer ODS-Zwischenschicht, die Lebensdauer der Wärmedämmschichten verlängern. Hauptgrund für ein frühzeitiges Versagen konventioneller Systeme sind die in 2.2.5 erklärten radialen Spannungen auf den Rauheitsspitzen des Bondcoats, die in einem Schichtsystem mit unterschiedlich großer Ausdehnung oder Schrumpfung der einzelnen Schichten beim Aufheizen oder Kühlen des Schichtsystems entstehen. Liegen die CTEs der einzelnen Schichten in einer vergleichbaren Größenordnung, werden die radialen Spannungen beim thermischen Zyklieren reduziert und die Lebensdauer der Schicht erhöht sich. Allerdings erfolgt die Anpassung der CTEs durch das Einbringen einer Oxidphase in den Bondcoat. Dies hat zur Folge, dass mit steigendem Oxidgehalt zwar der CTE des Bondcoats näher an dem CTE der keramischen Phase liegt, jedoch auch der Sauerstoffeintrag in den Bondcoat erhöht wird, was zu einer verringerten Oxidationsbeständigkeit führt (Vorkötter, 2021).

Bei der thermischen Zyklierung von PS-PVD Proben musste die Zyklierung nach einer Zyklenzahl von 4500 abgebrochen werden, da kein Versagen der Schicht eingetreten ist. Lediglich im Randbereich ist ein Teil des Topcoats delaminiert, jedoch deutlich weniger als 30 % der Oberfläche (siehe Abbildung 58). Der Querschnitt der Probe WDS 4839 zeigt, dass sich der Topcoat vermutlich beim Einbetten und Trennen der Proben abgelöst hat. Die TGO ist eine gleichmäßige Schicht mit einer konstanten Dicke ($5\ \mu\text{m}$) und ohne Bildung von schnellwachsenden Mischoxiden. Die Voroxidation führt womöglich dazu, dass die TGO, die sich während der Wärmebehandlung in Argon bildet, eine erhöhte Oxidationsbeständigkeit der Probe bewirkt.

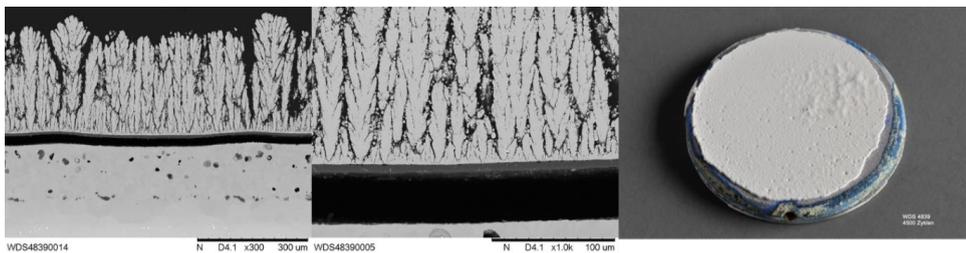


Abbildung 58: Querschnitt der Probe WDS 4839 a), b) nach thermischen Zyklierung ohne Delamination der Oberfläche c) einer PS-PVD-Probe nach 4500 Zyklen

Nach 1000 Zyklen liegt die Dicke der TGO bei $5\ \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 59) und ist damit geringer als die TGO-Dicken ($6 - 12\ \mu\text{m}$) von SPS-ODS Proben (17,5 Gew.-%, Abbildung 44), die nach 920 Zyklen versagen.

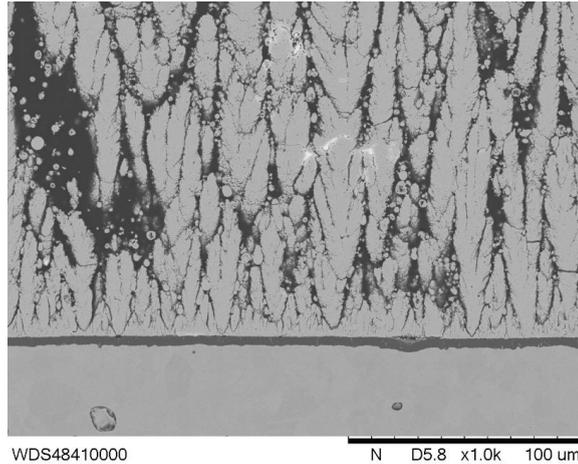


Abbildung 59: Querschnitt einer PS-PVD Probe nach einer festgelegten Zyklenzahl von 1000

6.2 Vergleich des SPS und PS-PVD Prozesses

Ein Vergleich der Zyklierbeständigkeit von SPS und PS-PVD Proben zeigt, dass die PS-PVD eine deutliche bessere Performance vorzeigen, da sie Lebenszeiten erreichen, die mit deutlich über 4000 Zyklen nahezu doppelt so hoch sind, wie die Lebenszeiten von SPS-Proben (siehe Abbildung 60).

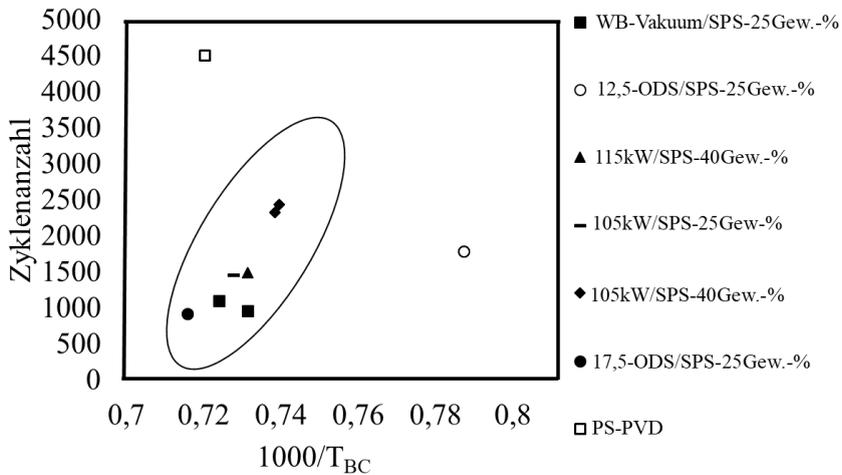


Abbildung 60: Zykluszahl der SPS und PS-PVD WDS-Proben über die inverse/reziproke Bondcoat-Temperatur

Die Ergebnisse zeigen insbesondere, dass die PS-PVD-Proben eine bessere Oxidationsbeständigkeit haben, da das Wachstum der TGO deutlich langsamer und gleichmäßiger verläuft als bei SPS-Proben (siehe Abbildung 61). Dennoch liefern die SPS-Proben vielversprechende Ergebnisse, da die Lebensdauern der Schichten drastisch erhöht werden konnten und so für die industrielle Anwendung interessant sind.

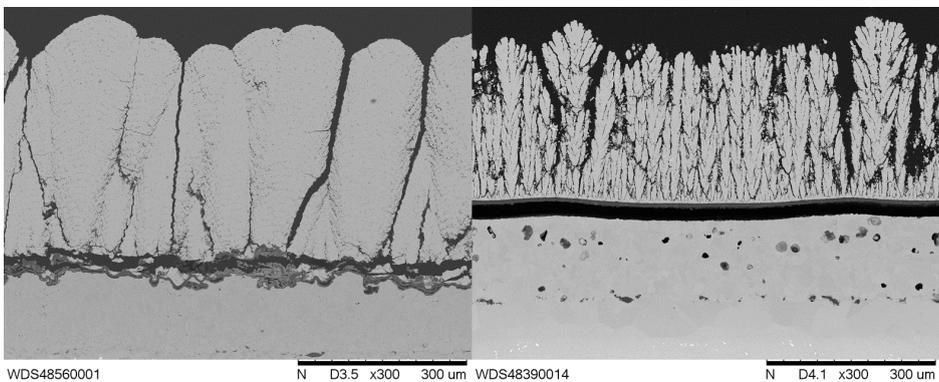


Abbildung 61: Vergleich des TGO-Wachstums einer SPS und PS-PVD Probe nach der thermischen Zyklisierung

7 Zusammenfassung & Ausblick

Das Versagen von SPS-Schichten beginnt sowohl im Zentrum der Probenoberfläche als auch in den Randbereichen der Probenoberfläche, sodass sich kein einheitliches Versagensbild für die Delamination der Wärmedämmschicht ergibt. In der Arbeit von Vorkötter (Vorkötter et al., 2019) konnte die Rissentstehung ausschließlich im Zentrum der Probenoberfläche beobachtet werden. Die Rissentstehung und Rissausbreitung von voroxidierten SPS und PS-PVD-Proben verläuft an der TGO/TC-Grenzfläche oder in der TGO. SPS-Proben ohne Voroxidation versagen hingegen im Topcoat (Zhou, 2019). Oft wird die kritische TGO-Schichtdicke als Ursache für das Versagen von Wärmedämmschichten gesehen. Es wird davon ausgegangen, dass sich bei Erreichen der kritischen Schichtdicke Zug- in Druckspannungen in der TGO umwandeln und zur Delamination der Wärmedämmschicht führen (Vaßen, 2004). SPS-Schichten erreichen jedoch in vergangenen Untersuchungen die kritische Schichtdicke nicht, sondern versagen deutlich früher (Zhou, 2019). Das Voroxidieren der Bondcoats erhöht die Lebensdauer der SPS-Schicht um ein Vielfaches, wodurch auch die Dicke der TGO beim Versagen der Schicht größer wird. Vieles deutet darauf hin, dass es verschiedene Ursachen für die erhöhte Zyklierbeständigkeit der voroxidierten Proben gibt. Zu den lebensverlängernden Faktoren zählen:

- Verringerte Zeitspanne zwischen Beginn der thermischen Zyklierung und Spannungsumkehr durch TGO-Wachstum
- Verringerte Wachstumsspannungen durch langsames TGO-Wachstum

Ursache für ein Versagen der SPS-Schichten bei hohen Zyklenzahlen können eine Al-Verarmung und dadurch verursachte Bildung schnellwachsender Oxide sein. Außerdem ist es möglich, dass die Yttrium-Verarmung des Bondcoats durch YAP-Bildung die Lebenszeit negativ beeinflusst.

Untersuchungen haben gezeigt, dass sich eine höhere Schichtporosität negativ auf die Lebenszeit von Wärmedämmschichten auswirkt (Ganvir et al., 2018). Im Rahmen dieser Arbeit hat sich herausgestellt, dass die Porosität einen positiven Einfluss auf die Lebensdauer der Schichten hat. Insbesondere bei der Verwendung von Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt oder bei der Verwendung von hohen Förderraten steigt die Porosität maßgeblich an (bis zu Faktor 2).

Die Abscheidungseffizienz beim SPS erreicht Werte von über 60 % und zeichnet sich somit als vielversprechendes Verfahren für die industrielle Anwendung aus. Durch die Verwendung von Amdry 9954/VPS-Bondcoats, die eine höhere Oberflächenrauheit im Vergleich zu anderen Bondcoats besitzen, kann die Effizienz positiv beeinflusst werden. Auch eine erhöhte Prozessleistung verbessert die Effizienz aufgrund der verbesserten Zerstäubung der Suspension in Tropfen (durch höheren Plasmagasdurchfluss) und Aufschmelzens der Partikel (kein Abprallen von Oberfläche durch erstarrte Partikel). Die Partikelgröße und der Feststoffgehalt der Suspension haben nur einen geringen Einfluss auf die Abscheidungseffizienz. Die Förderrate hingegen beeinflusst die Abscheidungseffizienz am stärksten, denn hohe Förderraten erschweren das Abscheiden der Partikel auf dem Substrat. Grund dafür ist, dass die benötigte Energie zum Aufschmelzen der Partikel größer wird und sich größere Partikelagglomerate aufgrund der erschwerten Zerstäubung bilden. Wird die Energie nicht erhöht, reicht diese nicht aus, um die Partikel aufzuschmelzen, sodass diese bereits vor dem Aufprall auf dem Substrat erstarren und abprallen.

Für den SPS-Prozess kann eine maximale Zyklenzahl von nahezu 2400 Zyklen erreicht werden, während PS-PVD-Proben Zyklenzahlen von über 4500 erreichen, ohne zu versagen. Durch die Voroxidation des Bondcoats steigt die Oxidationsbeständigkeit der Schicht, indem sich eine gleichmäßige und dichte TGO ausbildet, die eine verlangsamte Volumenzunahme während der Zyklisierung zeigt. Aufgrund der hohen Kosten des PS-PVD Prozessen und der Komplexität der Anlagen, sind die Ergebnisse der SPS-Proben jedoch konkurrenzfähig und vielversprechend für weitere Untersuchungen und die industrielle Anwendung. Das Ziel der Arbeit war es, SPS-Schichten herzustellen, die vergleichbare Lebenszeiten zu APS-Schichten haben. Letztendlich übertreffen die in dieser Arbeit hergestellten SPS-Schichten die Zyklenzahlen von Standard-APS-Schichten (etwa 1700 Zyklen bei CMSX-4/APS-Schicht in Vorkötter et al., 2019). Durch die Verwendung einer ODS-Zwischenschicht kann die Zyklierbeständigkeit von SPS-Schichten auch verbessert werden, jedoch ist die Herstellung von ODS-Pulver aufwendig und teuer und die Lebenszeit kürzer als bei voroxidierten Proben. Für weitere Untersuchungen sollte das Oxidwachstum während der Wärmebehandlung über die Zeit analysiert werden, um zu untersuchen, welche Phasen entstehen. In weiteren Untersuchungen könnte das Oxidationsverhalten des Bondcoats über die Zeit analysiert werden, um herauszufinden welche Phasen gebildet werden und ob es eine ideale Dicke der voroxidierten TGO gibt, um die Lebenszeit der Schicht zu

verbessern. Mit Hilfe von Synchrotron- oder Raman-Messungen können die Spannungszustände in APS und SPS (mit und ohne Voroxidation) untersucht und verglichen werden.

Literaturverzeichnis

- Ahrens, M., Lampenschurf, S., Vaßen, R., & Stöver, D. (2004). Sintering and creep processes in plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 13(3), 432–442. <https://doi.org/10.1361/10599630420434>
- Aranke, O., Gupta, M., Markocsan, N., Li, X. H., & Kjellman, B. (2019). Microstructural Evolution and Sintering of Suspension Plasma-Sprayed Columnar Thermal Barrier Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 28(1–2), 198–211. <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0778-z>
- Ashby, M. F., & Jones, D. R. H. (1986). *Ingenieurwerkstoffe Einführung in ihre Eigenschaften und Anwendungen* (1st ed.). Springer Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-642-93292-2>
- Aus der Wiesche, S., & Joos, F. (2018). *Handbuch Dampfturbinen Grundlagen, Konstruktion, Betrieb* (1st ed.). Springer Vieweg Wiesbaden.
- Bakan, E., & Vaßen, R. (2017). Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes, and Properties. *Journal of Thermal Spray Technology*, 26(6), 992–1010. <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0597-7>
- Bose, S. (2018). Thermal Barrier Coatings (TBCs). In *High Temperature Coatings*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804622-7.00007-3>
- Boulos, M. I., Fauchais, P., & Pfender, E. (2013). *Thermal Plasmas Fundamentals and Applications*. Springer US.
- Bürgel, R., Jürgen Maier, H., Niendorf, T., Bürgel, R., Jürgen Maier, H., & Niendorf, T. (2011). Handbuch Hochtemperatur- Werkstofftechnik Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen. In *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*. https://doi.org/10.1007/978-3-8348-9907-1_2
- Chen, W. R., Wu, X., Marple, B. R., Lima, R. S., & Patnaik, P. C. (2008). Pre-oxidation and TGO growth behaviour of an air-plasma-sprayed thermal barrier coating. *Surface and Coatings Technology*, 202(16), 3787–3796. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.01.021>
- Cheng, Z., Yang, J., Shao, F., Zhong, X., Zhao, H., Zhuang, Y., Ni, J., & Tao, S. (2019). Thermal stability of YSZ coatings deposited by plasma spray-physical vapor deposition. *Coatings*, 9(8), 1–11. <https://doi.org/10.3390/coatings9080464>
- Chidambaram Seshadri, R., Dwivedi, G., Viswanathan, V., & Sampath, S. (2016). Characterizing Suspension Plasma Spray Coating Formation Dynamics through Curvature Measurements. *Journal of Thermal Spray Technology*, 25(8), 1666–1683. <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0460-2>
- Christen, D. S. (2005). Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik. In *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. <https://doi.org/10.1007/b138137>
- Clarke, D. R., & Pompe, W. (1999). Critical radius for interface separation of a compressively stressed film from a rough surface. *Acta Materialia*, 47(6), 1749–1756. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00078-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00078-6)
- Clarke, David R., Oechsner, M., & Pature, N. P. (2012). Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bulletin*, 37(10), 891–898. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.232>
- Curry, N., VanEvery, K., Snyder, T., Susnjar, J., & Bjorklund, S. (2015). Performance testing of suspension plasma sprayed thermal barrier coatings produced with varied suspension parameters. *Coatings*, 5(3), 338–356. <https://doi.org/10.3390/coatings5030338>
- Davis, J. R. (2004). *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International.
- Dolmaire, A., Hartikainen, E., Goutier, S., Béchade, E., Vardelle, M., Geffroy, P. M., & Joulia,

- A. (2021). Benefits of Hydrogen in a Segmented-Anode Plasma Torch in Suspension Plasma Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 30(1–2), 236–250. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01134-2>
- Draxler, J., & Siebenhofer, M. (2014). *Verfahrenstechnik in Beispielen Problemstellungen, Lösungsansätze, Rechenwege*.
- Dwivedi, G., Viswanathan, V., Sampath, S., & Shyam, A. (2014). Fracture Toughness of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Ceramics: Influence of Processing, Microstructure, and Thermal Aging. *Journal of the American Ceramic Society*. <https://doi.org/10.1111/jace.13021>
- Evans, H. E. (2011). Oxidation failure of TBC systems: An assessment of mechanisms. *Surface and Coatings Technology*, 206(7), 1512–1521. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.053>
- Fauchais, P. L., Heberlein, J. V. R., & Boulos, M. I. (2014). Thermal Spray Fundamentals. In *Thermal Spray Fundamentals*. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-68991-3>
- Fauchais, P., & Vardelle, A. (2012). Solution and Suspension Plasma Spraying of Nanostructure Coatings. *Advanced Plasma Spray Applications*. <https://doi.org/10.5772/34449>
- Fauchais, P., Vardelle, M., Goutier, S., & Vardelle, A. (2015). Key Challenges and Opportunities in Suspension and Solution Plasma Spraying. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 35(3), 511–525. <https://doi.org/10.1007/s11090-014-9594-5>
- Fischer-Cripps, A. C. (2004). *Nanoindentation*. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5943-3_4
- Ganvir, A. (2018). *Design of Suspension Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings* (Issue 20). <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1209589/FULLTEXT01.pdf>
- Ganvir, A., Calinas, R. F., Markocsan, N., Curry, N., & Joshi, S. (2019). Experimental visualization of microstructure evolution during suspension plasma spraying of thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(2–3), 470–481. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.023>
- Ganvir, A., Joshi, S., Markocsan, N., & Vassen, R. (2018). Tailoring columnar microstructure of axial suspension plasma sprayed TBCs for superior thermal shock performance. *Materials and Design*, 144, 192–208. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.011>
- Giese, S., Neumeier, S., Amberger-Matschkal, D., Bergholz, J., Vaßen, R., & Göken, M. (2019). Microtensile creep testing of freestanding MCrAlY bond coats. *Journal of Materials Research*, 1–10. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.169>
- Giraud, S., & Canel, J. (2008). Young's modulus of some SOFCs materials as a function of temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(1), 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.05.009>
- Gottstein, G. (2014). Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Foreword. In *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* (4th ed., Vol. 40, Issues 5–6). Springer Vieweg. <https://doi.org/10.1002/mawe.200800482>
- Gupta, M., Musalek, R., & Tesar, T. (2020). Microstructure and failure analysis of suspension plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 382(December 2019), 125218. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125218>
- He, W., Mauer, G., Sohn, Y. J., Schwedt, A., Guillon, O., & Vaßen, R. (2019). Investigation on growth mechanisms of columnar structured YSZ coatings in Plasma Spray-Physical Vapor Deposition (PS-PVD). *Journal of the European Ceramic Society*, 39(10), 3129–3138. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.003>
- Heine, V. P. B., & Aalen, H. T. W. (2014). Nickelbasis-Superlegierungen für Flugzeugantriebe aus metallkundlicher Sicht. *WOTech Technical Media*, 1–8. <https://doi.org/10.7395/2014/Heine1>

- Henderson, P., & Komenda, J. (1998). A metallographic technique for high temperature creep damage assessment in single crystal alloys. *Proceedings of the ASME Turbo Expo*, 5. <https://doi.org/10.1115/98-GT-488>
- Hernández-Rodríguez, M. A., Monteseuro, V., Lozano-Gorrín, A. D., Manjón, F. J., González-Platas, J., Rodríguez-Hernández, P., Muñoz, A., Lavín, V., Martín, I. R., & Rodríguez-Mendoza, U. R. (2017). Structural, Vibrational, and Elastic Properties of Yttrium Orthoaluminate Nanoperovskite at High Pressures. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(28), 15353–15367. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04245>
- Joeris, J., Tiwari, A., Brinckmann, S., Kurze, F., Guillon, O., & Vaßen, R. (2022). Evaluation of major factors influencing the TBC topcoat formation in axial suspension plasma spraying (SPS). *Int J Appl Ceram Technol.*, 1–12. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/ijac.14288>
- Joeris J, Scheld WS, Uhlenbruck S, Sohn YJ, Sebold D, Guillon O, Vaßen R. (2023) Preparation of Highly Durable Columnar Suspension Plasma Spray (SPS) Coatings by Pre-Oxidation of the CoNiCrAlY Bondcoat. *Coatings.*; 13(9):1575. <https://doi.org/10.3390/coatings13091575>
- Joulia, A., Duarte, W., Goutier, S., Vardelle, M., Vardelle, A., & Rossignol, S. (2014). Tailoring the Spray Conditions for Suspension Plasma Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 24(1–2), 24–29. <https://doi.org/10.1007/s11666-014-0184-0>
- Kiemle, T. (2017). *Einfluss externer Spannungen auf Phasenumwandlungen in tetragonalem Zirconiumdioxid*.
- Krämer, S., Yang, J., Levi, C. G., & Johnson, C. A. (2006). Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) deposits. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(10), 3167–3175. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01209.x>
- Kumar, N., Gupta, M., Mack, D. E., Mauer, G., & Vaßen, R. (2021). Columnar Thermal Barrier Coatings Produced by Different Thermal Spray Processes. *Journal of Thermal Spray Technology*, 30(6), 1437–1452. <https://doi.org/10.1007/s11666-021-01228-5>
- Lake, M., & Boes, M. (2009). *Oberflächentechnik in der Kunststoffverarbeitung : Vorbehandeln, Beschichten, Funktionalisieren und Kennzeichnen von Kunststoffoberflächen*. HANSER.
- Lechner, C., & Seume, J. (2019). *Stationäre Gasturbinen* (3.). Springer Vieweg.
- Li, S., Xu, M. M., Zhang, C. Y., Bao, Z. B., Yang, Y. F., Zhu, S. L., & Wang, F. H. (2021). Effect of pre-oxidation on the failure mechanisms of EB-PVD thermal barrier coatings with (Ni,Pt)Al bond coats. *Corrosion Science*, 193. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109873>
- Li, W., Li, Z., An, G., Cheng, B., Song, Q., Sun, J., Vaganov, V., Wang, C., & Goransky, G. (2022). Isothermal Oxidation TGO Growth Behaviors of Laser-Remolten LZO/YSZ Thermal Barrier Coatings. *Coatings*, 12(2). <https://doi.org/10.3390/coatings12020107>
- Liu, X., Wang, T., Li, C., Zheng, Z., & Li, Q. (2016). Microstructural evolution and growth kinetics of thermally grown oxides in plasma sprayed thermal barrier coatings. *Progress in Natural Science: Materials International*, 26(1), 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.01.004>
- Liu, Y., & Sohn, Y. H. (2004). *Effects of Bond Coat Surface Roughness and Pre-Oxidation on the Thermal Cycling Lifetime of Thermal Barrier Coatings* (E. Lara-Curzio & M. J. Readey (eds.)). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470291191.ch60>
- Mauer, G, Jarligo, M. O., Marcano, D., Rezanka, S., And, D. Z., & Vaßen, R. (2016). Recent developments in plasma spray processes for applications in energy technology. *Journal of Physics: Conference Series*, 755(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/011001>

- Mauer, Georg. (2019). Numerical Study on Particle–Gas Interaction Close to the Substrates in Thermal Spray Processes with High-Kinetic and Low-Pressure Conditions. *Journal of Thermal Spray Technology*, 28(1–2), 27–39. <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0810-3>
- Metco, S. (2022). *Einführung Thermisches Spritzen*. May.
- Mihm, S. (2017). *Methodik und ganzheitliche {Prozessoptimierung} zur {Effizienzsteigerung} des atmosphärischen {Plasmaspritzens} von {Wärmedämmschichten}*. https://www.db-thueringen.de/receive/dbt_mods_00032892
- Mikolajek, M., Friederich, A., Bauer, W., & Binder, J. R. (2015). Funktioneller Tintenstrahl Druck keramischer Dickschichten: Druckprozess und Suspensionsanforderungen Dickschichten: Druckprozess und Suspensions-. In *DKG-Handbuch: Technische Keramische Werkstoffe* (Issue September). <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3860.2963>
- Miller, R. A. (1987). Current status of thermal barrier coatings - An overview. *Surface and Coatings Technology*, 30(1), 1–11. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(87\)90003-X](https://doi.org/10.1016/0257-8972(87)90003-X)
- Mulhem, B., Fritsching, U., Schulte, G., & Bauckhage, K. (2003). Effect of solid particle characteristics on suspension atomization. *Atomization and Sprays*, 13(2–3), 321–343. <https://doi.org/10.1615/atomizspr.v13.i23.100>
- Mulhem, B., Schulte, G., & Fritsching, U. (2006). Solid-liquid separation in suspension atomization. *Chemical Engineering Science*, 61(8), 2582–2589. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.11.035>
- Nijdam, T. J., Jeurgens, L. P. H., Chen, J. H., & Sloof, W. G. (2005). On the microstructure of the initial oxide grown by controlled annealing and oxidation on a NiCoCrAlY bond coating. *Oxidation of Metals*, 64(5–6), 355–377. <https://doi.org/10.1007/s11085-005-8532-6>
- Nijdam, T. J., Marijnissen, G. H., Vergeldt, E., Kloosterman, A. B., & Sloof, W. G. (2006). Development of a pre-oxidation treatment to improve the Adhesion between thermal barrier coatings and NiCoCrAlY bond coatings. *Oxidation of Metals*, 66(5–6), 269–294. <https://doi.org/10.1007/s11085-006-9036-8>
- Nijdam, T. J., & Sloof, W. G. (2006). Combined pre-annealing and pre-oxidation treatment for the processing of thermal barrier coatings on NiCoCrAlY bond coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(7 SPEC. ISS.), 3894–3900. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.253>
- Niranatlumpong, P., Ponton, C. B., & Evans, H. E. (2000). Failure of protective oxides on plasma-sprayed NiCrAlY overlay coatings. *Oxidation of Metals*, 53(3), 241–258. <https://doi.org/10.1023/a:1004549219013>
- Pakseresht, A., Sharifianjazi, F., Esmailkhanian, A., Bazli, L., Reisi Nafchi, M., Bazli, M., & Kirubaharan, K. (2022). Failure mechanisms and structure tailoring of YSZ and new candidates for thermal barrier coatings: A systematic review. *Materials and Design*, 222, 111044. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111044>
- Pawlowski, L. (2009). Suspension and solution thermal spray coatings. *Surface and Coatings Technology*, 203(19), 2807–2829. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.005>
- Qu, Z., He, R., & Fang, D. (2020). Stress among the APS-Prepared TBCs: Testing and Analysis. *Methods for Film Synthesis and Coating Procedures*, 1, 1–21. <https://doi.org/10.5772/intechopen.85789>
- Rabiei, A., & Evans, G. A. (2000). Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings Author links open overlay panelARabieiaA.GEvansb. *Acta Materialia*, 48(15), 3963–3976. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00171-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00171-3)
- Renteria, A. F., Saruhan, B., Schulz, U., Raetzer-Scheibe, H. J., Haug, J., & Wiedenmann, A.

- (2006). Effect of morphology on thermal conductivity of EB-PVD PYSZ TBCs. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 2611–2620. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.05.003>
- Renusch, D., Schorr, M., & Schütze, M. (2008). The role that bond coat depletion of aluminum has on the lifetime of APS-TBC under oxidizing conditions. *Materials and Corrosion*, 59(7), 547–555. <https://doi.org/10.1002/maco.200804137>
- Rezanka, S., Mauer, G., & Vaßen, R. (2014). Improved thermal cycling durability of thermal barrier coatings manufactured by PS-PVD. *Journal of Thermal Spray Technology*, 23(1–2), 182–189. <https://doi.org/10.1007/s11666-013-9971-2>
- Rezanka, Stefan. (2015). *Abscheidung von Wärmedämmschichtsystemen mit dem Plasma Spray-Physical Vapor Deposition- (PS-PVD-) Prozess – Untersuchung des Prozesses und der hergestellten Schichten* (Vol. 5, Issue 3).
- Rick, H. (2013). *Gasturbinen und Flugantriebe Grundlagen, Betriebsverhalten und Simulation*. Springer Vieweg.
- Salmang, & Scholze. (2007). *Keramik*.
- Schatt, W., & Kieback, K. W. B. (2006). Pulvermetallurgie Technologien und Werkstoffe. In *Pulvermetallurgie*. https://doi.org/10.1007/978-3-540-68112-0_4
- Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E., Kaynig, V., Longair, M., Pietzsch, T., Preibisch, S., Rueden, C., Saalfeld, S., Schmid, B., Tinevez, J. Y., White, D. J., Hartenstein, V., Eliceiri, K., Tomancak, P., & Cardona, A. (2012). Fiji: An open-source platform for biological-image analysis. In *Nature Methods* (Vol. 9, Issue 7). <https://doi.org/10.1038/nmeth.2019>
- Schlegel, N. (2016). *Untersuchungen zu suspensionsplasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen*.
- Schlichting, H., & Gersten, K. (2005). *Grenzschicht-Theorie* (Vol. 10). Springer.
- Skoog, D. A., & Leary, J. . (1996). *Instrumentelle Analytik* (1st ed.). Springer Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-662-07916-4>
- Stieß, M. (2009). Mechanische Verfahrenstechnik Partikeltechnologie 1. In *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1* (p. 498). <https://doi.org/10.1007/978-3-540-32552-9>
- Street, W. (2010). *Mohit Gupta* (Issue June).
- Thompson, J. A., & Clyne, T. W. (1999). The Stiffness of Plasma Sprayed Zirconia Top Coats in TBCs. *Thermal Spray 1999: Proceedings from the United Thermal Spray Conference*, 83836(March), 835–840. <https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc1999p0835>
- Toscano, J., Vaßen, R., Gil, A., Subanovic, M., Naumenko, D., Singheiser, L., & Quadackers, W. J. (2006). Parameters affecting TGO growth and adherence on MCrAlY-bond coats for TBC's. *Surface and Coatings Technology*, 201(7 SPEC. ISS.), 3906–3910. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.247>
- Tucker, R. C. (2013). Thermal spray technology. In *Japanese Journal of Tribology* (Vol. 5a, Issue 11). ASM International.
- Vaen, R., Giesen, S., & Stöver, D. (2009). Lifetime of plasma-sprayed thermal barrier coatings: Comparison of numerical and experimental results. *Journal of Thermal Spray Technology*, 18(5–6), 835–845. <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9389-z>
- Vardelle, A., Moreau, C., Akedo, J., Ashrafizadeh, H., Berndt, C. C., Berghaus, J. O., Boulos, M., Brogan, J., Bourtsalas, A. C., Dolatabadi, A., Dorfman, M., Eden, T. J., Fauchais, P., Fisher, G., Gaertner, F., Gindrat, M., Henne, R., Hyland, M., Irissou, E., ... Vuoristo, P. (2016). The 2016 Thermal Spray Roadmap. *Journal of Thermal Spray Technology*, 25(8), 1376–1440. <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0473-x>
- Vaßen, R. (2004). *Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in*

stationären und Flug-Gasturbinen.

- Vorkötter, C., Hagen, S. P., Pintsuk, G., Mack, D. E., Virtanen, S., Guillon, O., & Vaßen, R. (2019). Oxide Dispersion Strengthened Bond Coats with Higher Alumina Content: Oxidation Resistance and Influence on Thermal Barrier Coating Lifetime. *Oxidation of Metals*, 92(3–4), 167–194. <https://doi.org/10.1007/s11085-019-09931-z>
- Vorkötter, C. (2021). *Aluminiumoxiddispersionsverstärkte Haftvermittlermaterialien in Wärmedämmschichtsystemen* (Vol. 488).
- Vorkötter, Christoph, Mack, D. E., Zhou, D., Guillon, O., & Vaßen, R. (2022). Effect of Low-CTE Oxide-Dispersion-Strengthened Bond Coats on Columnar-Structured YSZ Coatings. *Coatings*, 12(3), 1–11. <https://doi.org/10.3390/coatings12030396>
- Weber, H. (2010). *Nanotechnologie in der Lebensmittelindustrie: zum Kenntnisstand nanoskaliger Wirkstoffcarrier in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien*. Behr.
- Wozniak, G. (2003). *Zerstäubungstechnik Prinzipien, Verfahren, Geräte*. Springer Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-642-55835-1>
- Zhang, D. (2011). Thermal barrier coatings prepared by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD). *Thermal Barrier Coatings*, 3–24. <https://doi.org/10.1533/9780857090829.1.3>
- Zhou, D. (2019). *Columnar Structured Thermal Barrier Coatings Deposited by Axial Suspension Plasma Spraying* (Vol. 456).
- Zhou, D., Guillon, O., & Vaßen, R. (2017). Development of YSZ thermal barrier coatings using axial suspension plasma spraying. *Coatings*, 7(8). <https://doi.org/10.3390/coatings7080120>
- Zhou, D., Mack, D. E., Gerald, P., Guillon, O., & Vaßen, R. (2019). Architecture designs for extending thermal cycling lifetime of suspension plasma sprayed thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 45(15), 18471–18479. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.065>
- Zhou, Y., Yang, L., & Zhu, W. (2022). *Thermal Barrier Coatings: Failure Theory and Evaluation Technology*. Springer Singapore. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-981-19-2723-2>
- Zhou, Z. J., Li, C. P., Chen, G. F., Hua, X., & Li, Y. (2017). Thermomechanical and thermal gradient mechanical fatigue lifetime of thermal barrier coating systems. *Materials Science Forum*, 898 MSF, 1524–1531. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.898.1524>

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Enthalpie-Entropie-Diagramm des idealen Joule-Brayton-Prozess (Rick, 2013)	7
Abbildung 2:	Entwicklung des thermischen Wirkungsgrads und Turbineneinlasstemperatur (TET) von Bypass-Turbofan-Triebwerken unterschiedlicher Generationen (Rick, 2013)	8
Abbildung 3:	Schematischer Aufbau einer Wärmedämmschicht, nach (Clarke et al., 2012)	9
Abbildung 4:	Mechanisches Legieren zur Herstellung von ODS-Bondcoats.....	12
Abbildung 5:	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ Phasendiagramm (Bürgel et al., 2011).....	14
Abbildung 6:	Versagensmechanismen einer Wärmedämmschicht, nach (Qu et al., 2020)	15
Abbildung 7:	Phasenumwandlungen von ZrO ₂	15
Abbildung 8:	Spannungszustand einer TBC während der Heiz- und Kühlphasen aufgrund der unterschiedlichen CTE der einzelnen Schichten.....	17
Abbildung 9:	Spannungszustand einer TBC in Abhängigkeit der Temperatur (Bakan et al., 2017)	18
Abbildung 10:	Rissentstehung und- ausbreitung in einer kolumnaren TBC durch thermische Wechselbelastung.....	19
Abbildung 11:	Querschnitt einer thermisch zyklerten PS-PVD Wärmedämmschicht (Mauer et al., 2016).....	21
Abbildung 12:	Spezifische Enthalpie von Plasmagasen in Abhängigkeit von der Temperatur (Davis, 2004).....	25
Abbildung 13:	Wachstumsmechanismus kolumnarer Strukturen beim PS-PVD Prozess, nach (He et al., 2019).....	28
Abbildung 14:	Kolumnare Mikrostrukturen von EB-PVD-Schichten (Renteria et al., 2006)	29

Abbildung 15:	Aufbau eines DC-Brenners für das atmosphärische Plasmaspritzen (Metco, 2022).....	30
Abbildung 16:	Lamellare Mikrostruktur (Davis, 2004).....	31
Abbildung 17:	Verhalten von Suspensionstropfen im Plasmastrahl beim SPS, nach (Ganvir et al., 2019).....	33
Abbildung 18:	Flugbahn von Partikeln beim SPS in Abhängigkeit der Partikelträgheit und deren Einfluss auf die Mikrostruktur, nach (Ganvir et al., 2019).....	35
Abbildung 19:	Schematischer Ablauf der Heizphase (a) und Kühlphase (b) der thermischen Zyklisierung von Wärmedämmschichten mittels Burner Rig Tests.....	47
Abbildung 20:	Schematische Darstellung der Laserpolitur eines Bondcoats.....	54
Abbildung 21:	Topografie des Bondcoats in Abhängigkeit von Bondcoat-Pulver (Amdry 9954 und Amdry 386) und Spritzprozess (HVOF und VPS) (Joeris et al., 2022).....	62
Abbildung 22:	Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit des Bondcoats auf die Mikrostruktur beim SPS (Joeris et al., 2022)	63
Abbildung 23:	REM-Aufnahme am Querschnitt einer Wärmedämmschicht. Einfluss der Plasmagaszusammensetzung auf die Mikrostruktur beim SPS unter Verwendung eines Gasgemisches (Ar/N ₂ /H ₂) aus 75/10/15 zur Herstellung der Probe WDS 4850 a) und 65/10/25 zur Herstellung der Probe WDS 4858 b).....	67
Abbildung 24:	REM-Aufnahme am Querschnitt einer Wärmedämmschicht. Einfluss der Plasmagasmenge auf die Mikrostruktur beim SPS-Prozess, bei Verwendung einer Gasmenge von 300 slpm und 15 slpm Trägergas a) und d), 245 slpm und 15 slpm Trägergas b) und e) und 300 slpm c) und f) und 30 slpm Trägergas. Darstellung der Mikrostruktur (links, x300) und dazugehörigen Binärbildern zur Veranschaulichung der Schichtporosität (rechts, x1000).....	69
Abbildung 25:	REM-Aufnahme am Querschnitt einer Wärmedämmschicht. Einfluss der Partikelgröße einer YSZ-Suspension mit 25 Gew.-% Feststoffanteil und einem mittleren Partikeldurchmesser von 500 nm TBL25 a) - c) und 200 nm TBS25 d) – f) auf die Mikrostruktur. Darstellung der Mikrostruktur (b)	

	und e), x1000) und dazugehörige Binärbilder zur Veranschaulichung der Schichtporosität ((c) und f), x1000).	71
Abbildung 26:	REM-Aufnahme am Querschnitt einer Wärmedämmschicht. Einfluss des Feststoffanteils einer YSZ-Suspension mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 500 nm und einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% a) - c und 25 Gew.-% d) – f) auf die Mikrostruktur. Darstellung der Mikrostruktur (b) und e), x1000) und dazugehörige Binärbilder zur Veranschaulichung der Schichtporosität ((c) und f), x1000).	73
Abbildung 27:	REM-Aufnahme am Querschnitt einer Wärmedämmschicht. Einfluss der Förderrate auf die Mikrostruktur beim SPS bei Verwendung der TBS40 (a) und d)), TBS25 (b) und e)) und TBL25 (c) und f)) Suspension und Förderraten von 50 ml/Min a) - c) und 100 ml/Min d) – f)	75
Abbildung 28:	Laserpolitur mit 400 Watt und 100 % Scangeschwindigkeit (LP1)	77
Abbildung 29:	Laserpolitur mit 200 Watt und 50 % Scangeschwindigkeit (LP2) und 100 Watt und 100 % Robotergeschwindigkeit (LP3).....	78
Abbildung 30:	Einfluss der Oberflächenrauheit des Bondcoats auf die Mikrostruktur des Topcoats beim PS-PVD-Prozess	79
Abbildung 31:	Probenvorbereitung, -beschichtung und -zyklisierung von Thermozyklisproben für den PS-PVD Prozess	79
Abbildung 32:	Beschichtung von zylindrischen Proben mittels PS-PVD Prozess	80
Abbildung 33:	Einfluss der Überhitzung von Zylinderproben beim PS-PVD Prozess....	81
Abbildung 34:	Kolumnare Mikrostruktur auf einer komplexen Probe (Zylinder).....	81
Abbildung 35:	XRD-Analyse eines as-sprayed Amdry 9954 Bondcoats (Referenzprobe) zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung	83
Abbildung 36:	XRD-Analyse eines unter Vakuum wärmebehandelten Amdry 9954 Bondcoats zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung	84
Abbildung 37:	XRD-Analyse eines in Argon wärmebehandelten Amdry 9954 Bondcoats zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung	84
Abbildung 38:	Raman Spektroskopie eines Amdry 9954 VPS Bondcoats, ohne Wärmebehandlung (as-sprayed), mit Wärmebehandlung in Vakuum und Argon und eine Referenzmessung von $YAlO_3$ -Pulver	85
Abbildung 39:	REM-Aufnahme einer Wärmedämmschicht mit Topcoat, TGO und Bondcoat, die zur Analyse der Phasenzusammensetzung mittels EDX	

	verwendet wird. Die Wärmebehandlung des Bondcoats ist in Argon erfolgt; Wachstum einer TGO auf der Bondcoatoberfläche	86
Abbildung 40:	EDX-Analyse einer Wärmedämmschicht bestehend aus Bondcoat, TGO und Topcoat. Amdry 9954 Bondcoat wurde in Argon wärmebehandelt..	87
Abbildung 41:	Querschnitt der Probe WDS 4846 a), b) vor der thermischen Zyklisierung und Delamination der Oberfläche der Probe WDS 4849 c) – f) nach der thermischen Zyklisierung der Probe mit 17,5 Gew.-% ODS-Bondcoats und TBL25 Suspension	89
Abbildung 42:	Querschnitt der Probe WDS 4862 a) vor der thermischen Zyklisierung und Delamination der Oberfläche der Probe WDS 4863 b) – d) nach der thermischen Zyklisierung der Probe mit 12,5 Gew.-% ODS-Bondcoats und TBL25 Suspension	91
Abbildung 43:	Querschnitt der Probe WDS 4854 a) vor der thermischen Zyklisierung und Delamination der Oberfläche der Probe WDS 4856 b) – e) nach der thermischen Zyklisierung der Probe mit TBL25 Suspension	92
Abbildung 44:	Zyklisierbeständigkeit von WDS-Proben mit ODS-Zwischenschicht und WDS-Proben ohne ODS-Zwischenschicht und einer Wärmebehandlung des Bondcoats in Argon.....	93
Abbildung 45:	Dicke der β -Verarmungszone nach der Wärmebehandlung des Bondcoats in Argon (links, WDS 4854) und nach der thermischen Zyklisierung der Wärmedämmschicht (rechts, WDS 4855)	94
Abbildung 46:	Querschnitt der Probe WDS 4850 a), b) vor der thermischen Zyklisierung und Delamination der Oberfläche der Probe WDS 4851 c) – f) nach der thermischen Zyklisierung der Probe mit TBS40 Suspension.....	95
Abbildung 47:	Zyklisierbeständigkeit von Wärmedämmschichten in Abhängigkeit des Feststoffgehalts der YSZ-Suspension.....	96
Abbildung 48:	Querschnitt der Probe WDS 4858 a), b) vor der thermischen Zyklisierung und Delamination der Oberfläche der Probe WDS 4860 c) – e) nach der thermischen Zyklisierung der Probe mit TBS40 Suspension und erhöhter Leistung	97
Abbildung 49:	Zyklisierbeständigkeit von Wärmedämmschichten in Abhängigkeit von der Prozessnettoleistung beim SPS.....	98
Abbildung 50:	Dicke der TGO in Abhängigkeit von der Zyklisierzeit.....	99

Abbildung 51:	Querschnitt der WDS-Proben, deren Bondcoat-Wärmebehandlungen unter Vakuum a) und Argon b) durchgeführt wurden, vor der thermischen Zyklisierung WDS 4866 c) und WDS 4856 d) und nach der thermischen Zyklisierung WDS 4867 a) und WDS 4854 b)	100
Abbildung 52:	Zyklrierbeständigkeit von YSZ-SPS-Proben dessen Bondcoat-Wärmebehandlung unter Vakuum und Argon durchgeführt wurde	101
Abbildung 53:	Zeitlicher Verlauf der radialen Spannungsänderung in einer Wärmedämmschicht während der thermischen Zyklisierung mit (rechts) und ohne (links) Voroxidation	102
Abbildung 54:	Einfluss der thermischen Zyklisierung von Wärmedämmschichten auf den Elastizitätsmodul und die Porosität	105
Abbildung 55:	Elastizitätsmodul und Zyklrierbeständigkeit in Abhängigkeit von der Schichtporosität der SPS-Wärmedämmschichten	107
Abbildung 56:	Einfluss von Material- und Prozessparametern auf die Lebensdauer der WDS-Proben bei Verwendung eines CMSX-4 Substrats und kolumnaren SPS-Topcoats.....	108
Abbildung 57:	Zyklenzahl der SPS WDS-Proben über die reziproke Bondcoat-Temperatur	109
Abbildung 58:	Querschnitt der Probe WDS 4839 a), b) nach thermischen Zyklisierung ohne Delamination der Oberfläche c) einer PS-PVD-Probe nach 4500 Zyklen	110
Abbildung 59:	Querschnitt einer PS-PVD Probe nach einer festgelegten Zyklenzahl von 1000.....	111
Abbildung 60:	Zyklenzahl der SPS und PS-PVD WDS-Proben über die inverse/reziproke Bondcoat-Temperatur	112
Abbildung 61:	Vergleich des TGO-Wachstums einer SPS und PS-PVD Probe nach der thermischen Zyklisierung	112

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Nickelbasis-Superlegierungen mit dazugehöriger chemischer Zusammensetzung	10
Tabelle 2:	Überblick über die gängigen Plasmaspritzprozesse	24
Tabelle 3:	Physikalische Eigenschaften der YSZ-Suspensionen.....	50
Tabelle 4:	Mahlparameter für die ODS-Pulverherstellung, Mahlkammer 1 Liter, Pulvermenge 120 g, Kugelmenge 1200 g, Kugeldurchmesser 5 mm	51
Tabelle 5:	Parameter für die Laserpolitur von Amdry 9954 Bondcoats.....	55
Tabelle 6:	Prozessparameter zur Herstellung kolumnarer Wärmedämmschichten auf Flachproben mittels SPS.....	58
Tabelle 7:	Prozessparameter zur Herstellung kolumnarer Wärmedämmschichten mittels PS-PVD	59
Tabelle 8:	Durchschnittliche Rauheit R_a von Amdry 9954 VPS, Amdry 9954 HVOF und Amdry 386 VPS Bondcoat-Oberflächen, gemessen mit einem Lasermikroskop	61
Tabelle 9:	Porosität, Abscheidungsgrad und Kolumnendichte von Topcoats (FZJ 25-Suspension), die auf Amdry 386 VPS, Amdry 9954 VPS und Amdry 9954 HVOF im as-sprayed Zustand, durch Sandstrahlen und Polieren bearbeiteten Bondcoats abgeschieden wurden.....	65
Tabelle 10:	Charakteristik des Versagens der SPS-Wärmedämmschichten.....	103
Tabelle 11:	SPS-Beschichtungsparameter zur Untersuchung der Abhängigkeit zwischen Bondcoat und Mikrostruktur	129
Tabelle 12:	Lebensdauer der Wärmedämmschichten, die mit SPS und PS-PVD beschichten wurden	130
Tabelle 13:	SPS-Beschichtungsparameter der thermisch zyklerten WDS-Proben	131

Anhang

Tabelle 11: SPS-Beschichtungsparameter zur Untersuchung der Abhängigkeit zwischen Bondcoat und Mikrostruktur

Probe	Suspension	Plasma [%), - menge [slpm]	Spritzdis- tanz [mm]/ - geschwin- digkeit [mm/s]	Bondcoat	Strom [A]
a)	25 Gew.-% FZJ	75/10/15, 245	70/1000	HVOF/9954 poliert	250
b)	25 Gew.-% FZJ	75/10/15, 245	70/1000	VPS/386 po- liert	250
c)	25 Gew.-% FZJ	75/10/15, 245	70/1000	HVOF/9954 sandgestrahlt	250
d)	25 Gew.-% FZJ	75/10/15, 245	70/1000	VPS/386 sandgestrahlt	250
e)	25 Gew.-% FZJ	75/10/15, 245	70/1000	HVOF/9954 as-sprayed	250
f)	25 Gew.-% FZJ	75/10/15, 245	70/1000	VPS/386 as- sprayed	250
g)	25 Gew.-% FZJ	75/10/15, 245	70/1000	VPS/9954 as- sprayed	250

Tabelle 12: Lebensdauer der Wärmedämmschichten, die mit SPS und PS-PVD beschichten wurden

System	Probe	Bondcoat-Temperatur [°C]	Zyklenzahl	Wärmebehandlung	ODS-Schicht
SPS	WDS 4866	1367	950	Vakuum	0 Gew.-%
SPS	WDS 4865	1381	1092	Vakuum	0 Gew.-%
SPS	WDS 4863	1270	1784	Argon	12,5 Gew.-%
SPS	WDS 4860	1367	1486	Argon	0 Gew.-%
SPS	WDS 4857	1361	1682	Argon	0 Gew.-%
SPS	WDS 4856	1374	1452	Argon	0 Gew.-%
SPS	WDS 4855	1367	1145	Argon	0 Gew.-%
SPS	WDS 4852	1354	2319	Argon	0 Gew.-%
SPS	WDS 4851	1352	2434	Argon	0 Gew.-%
SPS	WDS 4849	1397	920	Argon	17,5 Gew.-%
SPS	WDS 4848	1386	1177	Argon	17,5 Gew.-%
PS-PVD	WDS 4843	1367	1000	Argon	12,5 Gew.-%
PS-PVD	WDS 4842	1366	1000	Argon	12,5 Gew.-%
PS-PVD	WDS 4840	1375	1179	Argon	0 Gew.-%
PS-PVD	WDS 4839	1388	4500	Argon	0 Gew.-%

Tabelle 13: SPS-Beschichtungsparameter der thermisch zyklerten WDS-Proben

Probe	Suspension [Gew.-%]	D₅₀ Suspension [µm]	Plasma [%]	Spritzdistanz [mm]	Roboter-geschwindigkeit [mm/s]	Förder-rate [ml]
WDS 4846 – 4849	25	500	75/10/15	70	1000	50
WDS 4850 - 4853	40	200	75/10/15	70	1000	50
WDS 4854 - 4857	25	500	75/10/15	70	1000	50
WDS 4858 - 4861	40	200	65/10/25	70	1000	50
WDS 4862 - 4864	25	500	75/10/15	70	1000	50
WDS 4865 - 4867	25	500	75/10/15	70	1000	50

Danksagung

Meine Dissertation wäre ohne die Unterstützung und Ermutigung vieler Menschen nicht möglich gewesen, und ich möchte die Gelegenheit nutzen, mich bei ihnen zu bedanken.

Zuallererst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Robert Vaßen danken. Seine fachkundige Anleitung und Unterstützung während des gesamten Forschungsprozesses waren von unschätzbarem Wert. Ich habe viel gelernt und bin dankbar für die Gelegenheit, an diesem Projekt gearbeitet zu haben.

Ich möchte auch meine Kollegen und Mitwissenschaftler erwähnen, die mich mit wertvollen Einblicken und Diskussionen bereichert haben. In guten und schlechten Zeiten haben mir besonders meine Kollegen Maike, Ah-Ram, Jens, Walter, Emine, Frank (1 und 2), Vicky, Sigrid und Sven beigegeben und die Zeit am Institut zu einer ganz besonderen gemacht. Ich bin froh euch kennengelernt zu haben und danke euch für eure Unterstützung und Bescherung wundervoller Erinnerungen.

Ich danke Dr. Doris Sebold für die Erstellung zahlreicher Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen und Elementanalysen, Dr. Yoo Jung Sohn für die Durchführung von Materialcharakterisierungen, Volker Bader für die Wärmebehandlungen meiner Proben, Martin Tandler und Dr. Daniel Mack für die Durchführung von Zyklertests, Andrea Hilgers für die Analyse zahlreicher Proben, Frank Kurze und Karl-Heinz Rauwald für die Unterstützung an den Beschichtungsanlagen.

Schließlich danke ich allen, die auf verschiedene Weisen dazu beigetragen haben, diese Dissertation Wirklichkeit werden zu lassen. Diese Dissertation ist das Ergebnis einer gemeinsamen Anstrengung, und ich bin zutiefst dankbar für all die Unterstützung, die ich auf meinem Weg erhalten habe.

Ein herzlicher Dank geht auch an meine Familie, insbesondere an meinen Vater Josef und meine Schwester Jenny. Für ihre bedingungslose Unterstützung und ihren Glauben an mich, ihre Liebe und Ermutigung und die nötige Stärke, die sie mir gegeben haben, um diese Reise anzutreten und erfolgreich zu bestreiten.

Ein ganz besonderer Dank geht an Simon, der mich bedingungslos unterstützt hat und Höhen und Tiefen mit mir durchlebt hat. Er hat mir den Mut und die Motivation gegeben, diese Arbeit erfolgreich zu beenden.

In Erinnerung an Ellen, Mark und Ralf.

Vielen Dank.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Vorname, Name	Jana Joeris
Geburtstag	03.07.1993
Geburtsort	Würselen

Berufserfahrung

08/2019 – 11/2022	Doktorandin IEK-1, Forschungszentrum Jülich GmbH
04/2016 – 03/2018	Studentische Hilfskraft Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen

Ausbildung

10/2019 – 05/2023	Promotionsstudium an der Ruhr-Universität Bochum an der Fakultät für Maschinenbau
04/2017 – 06/2019	Master of Science an der RWTH Aachen im Fach Werkstoffingenieurwesen
12/2018 – 06/2019	Masterarbeit am Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen
10/2012 – 04/2017	Bachelor of Science an der RWTH Aachen im Fach Werkstoffingenieurwesen
03/2016 – 05/2016	Bachelorarbeit am Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen

Band / Volume 615

Polluter group specific emission optimisation for regional air quality analyses using four-dimensional variational data assimilation

P. M. Backes (2023), xxi, 115 pp

ISBN: 978-3-95806-717-2

Band / Volume 616

Effect of organic soil amendments on increasing soil N retention and reducing N losses from agricultural soils

Z. Li (2023), XI, 134 pp

ISBN: 978-3-95806-721-9

Band / Volume 617

Radiolytic Stability of BTBP-, BTPPhen- and DGA-based Ligands for the Selective Actinide Separation by Solvent Extraction

H. Schmidt (2023), ca. 200 pp

ISBN: 978-3-95806-723-3

Band / Volume 618

Na₅YSi₄O₁₂-type Na⁺ superionic conductors for solid-state batteries

A. Yang (2023), X, 150 pp

ISBN: 978-3-95806-731-8

Band / Volume 619

Development of industry-scalable processes for nanocrystalline silicon oxide in silicon heterojunction solar cells

D. Qiu (2023), 202 pp

ISBN: 978-3-95806-734-9

Band / Volume 620

Photonic Sintering of Garnet-Based Solid-State Batteries

W. S. Scheld (2024), XII, 153 pp

ISBN: 978-3-95806-737-0

Band / Volume 621

Ceria-based composites for application in Oxygen transport membranes

L. Fischer (2024), xiii, 216 pp

ISBN: 978-3-95806-739-4

Band / Volume 622

Investigations of Air Quality Aspects with the Urban Climate Model PALM4U

R. Wegener, U. Javed, R. Dubus, and D. Klemp (2024), 93 pp

ISBN: 978-3-95806-741-7

Band / Volume 623

The Chemical Budget of Radicals and Reaction Mechanisms of the Atmospheric Oxidation of Monoterpenes Investigated in the Atmospheric Simulation Chamber SAPHIR

Y. S. Pang (2024), VI, 158 pp
ISBN: 978-3-95806-742-4

Band / Volume 624

Optimizing spectral electrical impedance tomography technology for improved subsurface characterization

H. Wang (2024), xxix, 113 pp
ISBN: 978-3-95806-744-8

Band / Volume 625

On a multi-spectral method for measuring aerosol properties, suitable for operation on iagos passenger aircraft

P. Weber (2024), ca 123 pp
ISBN: 978-3-95806-746-2

Band / Volume 626

Modellierung der flächendifferenzierten Grundwasserneubildung für Schleswig-Holstein

Endbericht

I. McNamara, B. Tetzlaff, T. Wolters, F. Wendland (2024), 96 pp
ISBN: 978-3-95806-748-6

Band / Volume 627

Modeling orographic gravity waves from source to termination to improve parameterization schemes in climate models

S. Rhode (2024), xii, ii, 138 pp
ISBN: 978-3-95806-750-9

Band / Volume 628

Abscheidung kolumnarer Wärmedämmschichten mittels Suspensionsplasmaspritzen (SPS) und Plasma Spray – Physical Vapor Deposition (PS-PVD) Prozess

J. Joeris (2024), vii, 133 pp
ISBN: 978-3-95806-752-3

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 628
ISBN 978-3-95806-752-3

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

