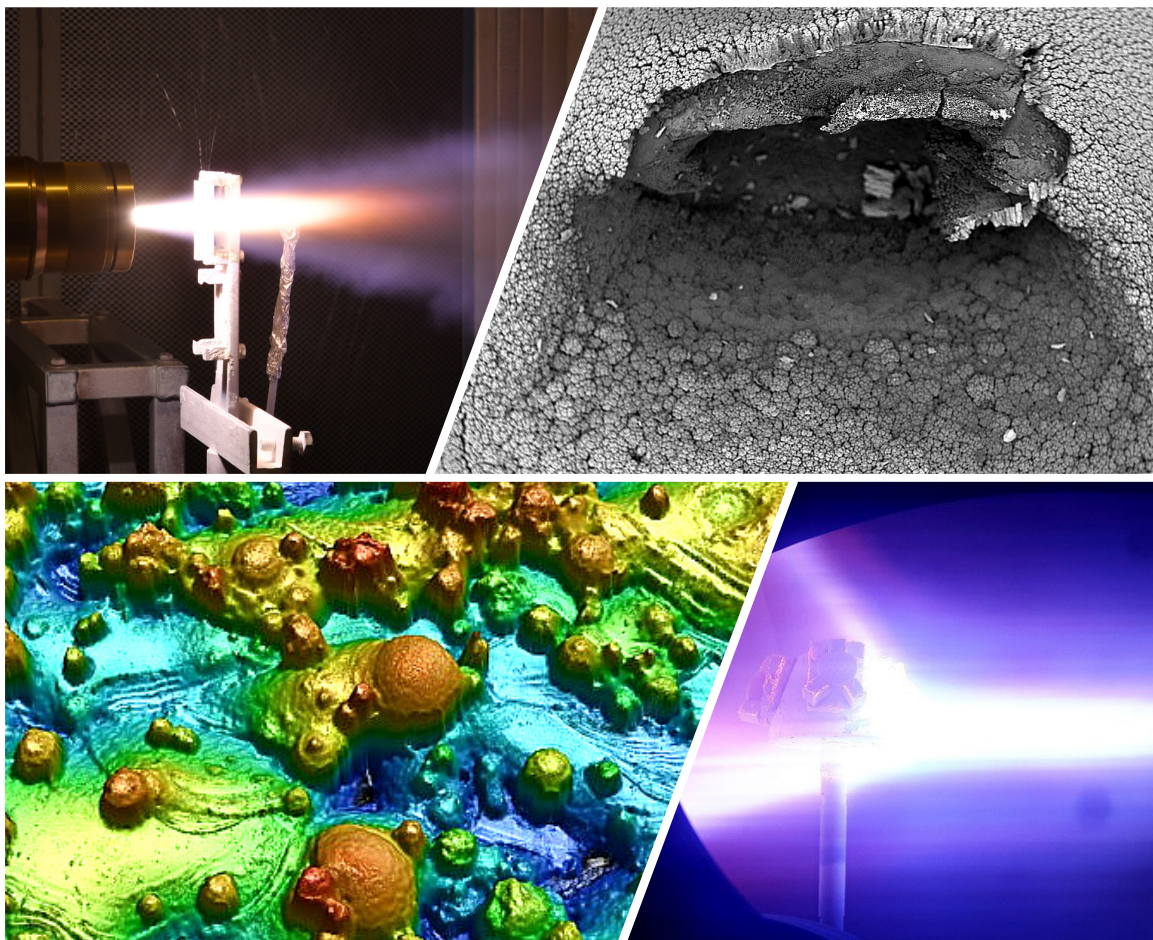




Entwicklung von Beschichtungsverfahren für die Herstellung von Wärmedämmschichten auf additiv gefertigten Komponenten

Martin Johannes Rüßmann

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 687

ISBN 978-3-95806-877-3

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institute of Energy Materials and Devices (IMD)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IMD-2)

Entwicklung von Beschichtungsverfahren für die Herstellung von Wärmedämmschichten auf additiv gefertigten Komponenten

Martin Johannes Rüßmann

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

Band / Volume 687

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-877-3

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 2026

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 687

D 294 (Diss. Bochum, Univ. 2025)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-877-3

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

Der Schutz von metallischen Brennkammerwänden und Hochtemperaturschaufeln in Flugzeugturbinen durch keramische Wärmedämmschichten (WDS) und Luftfilmkühlung ist entscheidend für die Steigerung der Effizienz und Lebensdauer der Turbine. Eine weitere Verbesserung des Wirkungsgrads erfordert die Erhöhung der Gaseintrittstemperatur, was die Entwicklung optimierter WDS-Systeme und Kühlkonzepte notwendig macht. Additive Fertigungstechnologien ermöglichen die Herstellung strömungsoptimierter Kühllöcher, die durch Kompressorluft während des Betriebs der Turbine eine isolierende Luftschicht auf der heißen WDS-Oberfläche bilden und so vor den heißen Brenngasen schützen. Für die Gewährleistung eines kontinuierlichen Luftfilms dürfen die Kühllöcher jedoch nicht durch die Haftvermittlerschicht (Bondcoat) oder die Deckschicht (Topcoat) blockiert werden. Da das nachträgliche Öffnen komplexer Geometrien mit mechanischen Verfahren oder Lasertechnologie aufwendig und kostenintensiv ist, erfordert dies die Entwicklung geeigneter Beschichtungsverfahren, die eine Blockierung der Kühllöcher vermeiden.

Diese Arbeit untersucht verschiedene Bondcoat-Verfahren, bei denen das CoNiCrAlY-Material durch High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) und Vakuum-Plasma-Spritzen (VPS) aufgebracht wurde. Es konnte gezeigt werden, dass die Blockierung beim HVOF-Prozess durch Anpassung des Spritzwinkels zwischen Brenner und Substrat verringert werden kann. Zudem wurden oxidationsbeständige Aluminium-Nickel-Diffusionsschichten auf Nickelbasislegierungen mittels Pack-Cementation-Verfahren erzeugt, wodurch eine Blockierung vermieden werden konnte. In weiteren Schritten erfolgte die Beschichtung der Proben mit Suspensions-Plasma-Spritzen (SPS) und Plasma-Spray-Physical Vapor Deposition (PS-PVD). Es wurde festgestellt, dass beim SPS-Verfahren eine geeignete Vorbehandlung der Oberfläche, wie Sandstrahlen, erforderlich ist, um eine stabile Anbindung der keramischen Deckschicht zu gewährleisten. Die Ergebnisse zeigten zudem, dass das PS-PVD-Verfahren besonders geeignet ist, die Kühllöcher freizuhalten, da es zu einer effektiven Abscheidung aus der Gasphase kommt und der Großteil des Plasmagasstroms über die Kühllöcher strömt. Dies führt dazu, dass der Schichtaufbau im Wesentlichen außerhalb der Kühllöcher erfolgt. Zudem konnte sowohl experimentell als auch durch Simulationen nachgewiesen werden, dass das SPS-Verfahren im Vergleich zum Atmosphärischen Plasma Spritzen (APS) ein reduziertes Blockieren ermöglicht. Dies wird durch die Anpassung der Spritzparameter, wie beispielsweise der Spritzdistanz oder der Gesamtgasflussrate, sowie durch den Kühlluftdruck erzielt. Thermische Zyklertests belegten zudem, dass mit SPS- und PS-PVD-Verfahren Schichten erzeugt werden können, die eine vergleichbare oder sogar verbesserte Lebensdauer im Vergleich zu APS-Schichten auf Substraten mit Kühllöchern aufweisen.

Dieses Forschungsprojekt wurde im Rahmen von LuFo von der Bundesrepublik Deutschland, Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages (FKZ: 20T1702) sowie von der Rolls-Royce Deutschland Ltd & Co KG finanziell unterstützt.

Abstract

The protection of metallic combustion chamber walls and high-temperature blades in aircraft turbines by ceramic thermal barrier coatings (TBC) and air film cooling is crucial for increasing the efficiency and service life of the turbine. A further improvement in efficiency requires an increase in the gas inlet temperature, which necessitates the development of optimized WDS systems and cooling concepts. Additive manufacturing technologies facilitate the production of flow-optimized cooling holes, which form an insulating layer of air on the hot WDS surface using compressor air during turbine operation, thus protecting it from the hot combustion gases. However, to ensure a continuous air film, the cooling holes must not be blocked by the bonding agent layer (bond coat) or the top coat. The subsequent opening of complex geometries using mechanical processes or laser technology is time-consuming and cost-intensive, necessitating the development of suitable coating processes that avoid blocking the cooling holes.

As part of this study, the propensity for blockage of several bond coat production techniques was assessed, including thermal spraying of a CoNiCrAlY alloy material using the High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) process and vacuum plasma spraying (VPS). It was determined that the blocking issue in the HVOF process can be mitigated by modifying the spray angle between the torch and the substrate. Additionally, oxidation-resistant nickel-aluminide diffusion layers were produced on nickel-based alloys using the pack-cementation process, which effectively prevented blocking. Subsequent steps involved the coating of the samples using suspension plasma spraying (SPS) and plasma spray physical vapor deposition (PS-PVD). It was determined that the SPS process necessitates suitable pre-treatment of the surface, such as sandblasting, to ensure stable bonding of the ceramic top layer. The results also demonstrated that the PS-PVD process is particularly effective in maintaining the cooling holes free, as it results in effective deposition from the gas phase, with most of the plasma gas flowing around the cooling holes. Moreover, both experimental and simulation-based evidence demonstrated that the SPS process can achieve reduced blockage compared to the APS process. In addition, it has been proven both experimentally and through simulations that the SPS process enables reduced blockage compared to atmospheric plasma spraying (APS). This is achieved by adjusting the spray parameters, such as the spray distance or the total gas flow rate, as well as the cooling air pressure. Thermal cycling tests have also shown that SPS and PS-PVD processes can be used to produce coatings with a comparable or even improved service life compared to APS coatings on substrates with cooling holes.

This research project was financially supported within the framework of LuFo by the Federal Republic of Germany, Federal Ministry of Economics and Climate Protection, based on a resolution of the German Bundestag (FKZ: 20T1702) and by Rolls-Royce Deutschland Ltd & Co KG.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen.....	4
2.1	Flugzeugturbinen	4
2.1.1	Wirkungsgrad des Brayton-Zyklus.....	5
2.1.2	Wärmestrom durch WDS und Effekt durch Luftkühlung	7
2.1.3	Verschiedene Kühllochgeometrien und Effekt durch das Blockieren.....	10
2.2	Additive Fertigung von Nickelbasislegierungen	12
2.3	Wärmedämmschichtsysteme und Materialien	13
2.3.1	Bondcoat-Material	14
2.3.2	Topcoat-Material.....	15
2.4	Thermische Spritzverfahren	16
2.4.1	Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF)	16
2.4.2	Vakuum-Plasmaspritzen (VPS)	17
2.4.3	Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)	17
2.4.4	Suspensions Plasmaspritzen (SPS).....	18
2.4.5	Plasma Spray - Physical Vapor Deposition (PS-PVD)	26
2.5	Nickelaluminid-Diffusionsschichten hergestellt mit pack cementation und out-of-pack cementation	27
2.5.1	Herstellung und Funktion der Pulverkomponenten	28
2.5.2	Einflussfaktoren auf das Schichtwachstum	29
2.5.3	Mikrostrukturen der Diffusionsschichten	30
2.5.4	Vor- und Nachteile der Diffusionsschichten im Vergleich zu gespritzten Bondcoats	32
2.6	Schädigungsmechanismen eines Wärmedämmschichtsystems	33
2.6.1	Spannungen	33
2.6.2	Spannungskonzentrationen an Lochstrukturen	37
2.6.3	Einfluss der Mikrostruktur auf die Spannungen.....	40
2.6.4	Schädigung durch CMAS-Material.....	41
3	Material und Methoden	43
3.1	Substrate.....	43
3.1.1	Haynes 230	43
3.1.2	Haynes 282	44
3.1.3	C263.....	46
3.2	Thermische Spritzverfahren	47

3.2.1	Hochgeschwindigkeitsflammspritzen - High Velocity Oxygen Fuel (HVOF)	47
3.2.2	Vakuum-Plasmaspritzen (VPS)	48
3.2.3	Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)	48
3.2.4	Suspensions-Plasmaspritzen (SPS)	49
3.2.5	Plasma Spray - Physical Vapor Deposition (PS-PVD)	51
3.3	Pack cementation und Out-of-pack cementation	52
3.3.1	Pack cementation	52
3.3.2	Out-of-pack cementation	54
3.3.3	Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte	55
3.4	Material- und Schichtcharakterisierung	55
3.4.1	Partikelgrößenanalyse mittels statischer Lichtstreuung	55
3.4.2	Viskositätsmessung	55
3.4.3	Röntgendiffraktometrie	56
3.4.4	Konfokale Lasermikroskopie	56
3.4.5	Rasterelektronenmikroskopie	57
3.4.6	Abscheideeffizienz	59
3.4.7	Oberflächenrauheit mittels Tastspitzengerät	59
3.4.8	Blockierverhältnis (BR)	60
3.4.9	Wasserpermeationstest zur Ermittlung des Blockierens	61
3.5	Thermozyklisierung	62
3.5.1	Ofenzykliser-Tests	62
3.5.2	Burner-Rig-Tests	63
3.5.3	CMAS-Tests	64
3.6	Simulationen	65
3.6.1	Computational-Fluid-Dynamic (CFD-) Simulationen mit Ansys Fluent	65
3.6.2	Finite-Elemente-Methode (FEM) mit Ansys Mechanical	67
4	Ergebnisse und Diskussion	69
4.1	ALM-Substrate: Topographie und Oberflächenrauheit	69
4.1.1	Haynes 230	69
4.1.2	Haynes 282	69
4.2	Bondcoat-Mikrostruktur und Vergleich des Blockierverhaltens zwischen HVOF und VPS	70
4.2.1	HVOF Bondcoats	70
4.2.2	VPS Bondcoats	74
4.3	Nickelaluminid-Diffusionsschichten	76
4.3.1	Thermodynamische Betrachtungen zum Herstellungsprozess	76
4.3.2	Charakterisierung der hergestellten Diffusionsschichten	78
4.4	Vergleich des Blockierverhaltens von APS-, SPS- und PS-PVD-Schichten auf Substraten unterschiedlicher Kühllochgeometrien	85
4.5	Untersuchung des Blockierverhaltens der APS-Schichten	87
4.5.1	Standard-gespritzte APS-Schichten	87
4.5.2	Variation des Spritzwinkels zwischen Brenner und Substrat	89

4.6	Untersuchung des Blockierverhaltens der SPS-Schichten.....	90
4.6.1	Standard-gespritzte SPS-Schichten	90
4.6.2	Parametervariationen zum SPS-Prozess zur Reduktion des Blockierens	93
4.6.3	SPS-Schichten hergestellt auf alitierten Substraten	100
4.6.4	Simulationen des Ablenkverhaltens von Partikeln im SPS-Prozess vor Substraten mit und ohne Kühllöcher	103
4.7	Untersuchung des Blockierverhaltens der PS-PVD-Schichten.....	119
4.7.1	Standard-90°-gespritzte PS-PVD-Schichten.....	119
4.7.2	PS-PVD-Schichten auf alitierten C263-Substraten mit zylindrischen Kühllöchern.....	121
4.8	Untersuchung von Defekten in den PS-PVD-Schichten und Optimierung	123
4.9	Alternative Bestimmung des Blockierverhaltens mittels Wasserpermeation	126
4.9.1	Theoretische Betrachtung der Permeabilität durch Kühlkanäle.....	126
4.9.2	Experimentelle Untersuchung der Permeabilität unbeschichteter und beschichteter Proben	127
4.10	Ofenzyklrier-Tests von APS- und SPS-WDS-Systemen auf ALM-Substraten mit und ohne Kühllöcher.....	130
4.10.1	Lebensdauer der APS- und SPS-WDS-Systeme	130
4.10.2	Versagensmechanismen der im Ofen zyklrierten Proben	131
4.10.3	Spannungssituation bei einer flachen Substratgeometrie und einer Geometrie mit Kühllöchern	134
4.11	Burner-Rig-Versuche an APS-, SPS- und PS-PVD-WDS-Systemen auf ALM- Substraten mit und ohne Kühllöcher	142
4.11.1	Lebensdauer der im Burner-Rig zyklrierten Proben	142
4.11.2	Versagensmechanismen der im Burner-Rig zyklrierten Proben	143
4.12	Burner-Rig-Versuche an APS-, SPS- und PS-PVD-WDS mit zusätzlichem CMAS-Auftrag.....	148
4.12.1	Lebensdauer der APS-, SPS- und PS-PVD Systeme.....	148
4.12.2	Versagensmechanismen der im CMAS-Test zyklrierten Proben	149
5	Zusammenfassung und Ausblick	153
6	Literaturverzeichnis	157
7	Abbildungsverzeichnis	171
	Danksagung	181
	Lebenslauf	182
	Anhang	183

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
8YSZ	Mit 8 mol% Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
BC	Bondcoat/ Haftvermittlerschicht
arb. Un.	Willkürliche Einheit (engl. Arbitrary units)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (eng. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
engl.	Englisch
Gew.	Gewicht
HVOF	High Velocity oxygen fuel
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
IDZ	Interdiffusionszone
IEK	Institut für Energie- und Klimaforschung
kum	kummulativ
NLPM	Norm Liter pro Minute
rel.	Relativ
PS-PVD	Plasma-Spray Physical Vapor Deposition
REM	Rasterelektronenmikroskop
SPS	Suspensionsplasmaspritzen
TAK/CTE	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
TC	Topcoat
VPS	Vakuumplasmaspritzen
WDS/TBC	Wärmedämmschicht/ Thermal barrier coating
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X-Ray Diffraction)
YSZ	Yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
$\partial c / \partial x$	mol / m^4	Konzentrationsgradient
a	-	Aktivität
c	mol / m^3	Konzentration
D	m^2 / s	Diffusionskoeffizient
d	m	Netzebenenabstand
G	J	Gibbs-Energie / Freie Enthalpie
G^0	J	Gibbs-Energie unter Standardbedingungen
H	J	Enthalpie
p	Pa	Druck
P	W	Leistung
R	$\text{J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$	Universelle Gaskonstante
S	J / K	Entropie
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
η_{gt}		Wirkungsgrad der Vergaserturbine
η_{pt}		Turbinenwirkungsgrad
η_{c}		Kompressorwirkungsgrad

1 Einleitung und Zielsetzung

Seit Jahrzehnten ist es das Ziel der Luftfahrtforschung, effizientere und leistungsfähigere Flugzeugtriebwerke zu entwickeln (Padture, 2016 [1]). Dies führt zu härteren Betriebsbedingungen, die durch höhere Temperaturen und thermomechanische Belastungen charakterisiert sind (Padture, 2016 [1]). Um die Komponenten zu schützen, sind fortschrittliche Materialien für Wärmedämmschichten (WDS) sowie eine optimierte Filmkühlung, beispielsweise mit Luft, erforderlich. Die Luft aus dem Kompressor wird durch ein System von Kühllöchern geleitet, um die Oberflächen der WDS zu kühlen und deren Beständigkeit zu erhöhen. Das Ziel des optimierten Designs der Kühllöcher ist es, mit minimalem Luftverbrauch eine maximale Kühlwirkung zu erzielen. So steht mehr Luft zur Verrichtung von Arbeit in der Turbine zur Verfügung, was die Effizienz erhöht.

Bei der Herstellung der Schichtsysteme wird zunächst eine metallische MCrAlY ($M = \text{Ni, Co} + \text{Ni, Fe}$) - Haftvermittlerschicht (Bondcoat) abgeschieden, gefolgt von einer keramischen Deckschicht (Topcoat) aus wärmeisolierendem, Yttriumoxid-teilstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ). Standardprozesse, wie das atmosphärische Plasma Spritzen (APS) bergen jedoch das Risiko, die Kühllöcher zu blockieren (Rigney et al., 1997 [1]). Durch teilblockierte Löcher wird der Luftstrom in den heißen Gasstrom abgelenkt, und es bildet sich kein isolierender Luftfilm an der Oberfläche. Dies kann zu einer Überhitzung der WDS-Oberfläche und einem vorzeitigen Versagen der Schichten führen. Um dies zu vermeiden, müssen die Löcher nachträglich mechanisch aufgebohrt werden (Jerby & Thompson, 2004 [2]). Alternativ werden in der Industrie die Kühlkanäle nach der Beschichtung mittels Laserbohren hergestellt (Guinard et al., 2015 [4]). Dies kann jedoch Defekte wie Spritzer, Delaminationen oder Mikrorisse verursachen (Voisey & Clyne, 2004 [5], Gao et al., 2020 [6], Ebrahimzade et al., 2019 [7]). Zudem ist die Geometrie der Löcher vom Laser abhängig. Die mechanische Öffnung und das Laserbohren sind zeitaufwendig, kostenintensiv und bergen das Risiko von Schädigungen in den Schichten.

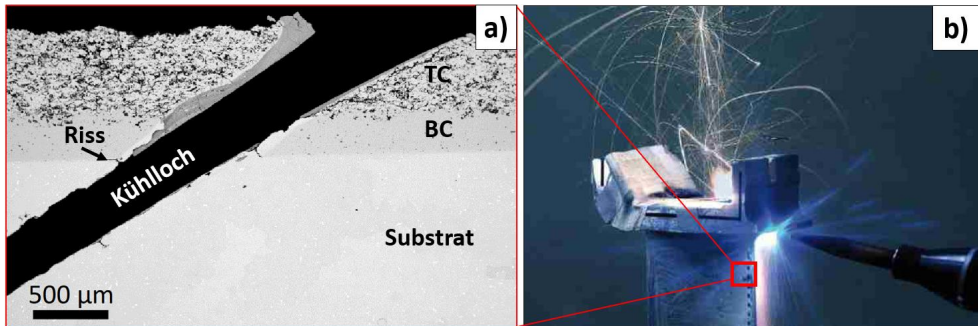


Abbildung 1 a) REM-Querschnitt einer lasergebohrten Kühlbohrung (nach Ebrahimzade et al., 2019 [7]) b) Laserbohren durch eine Turbinenschaufel (nach Beck, 2011 [8])

Neue Technologien wie das Additive Layer Manufacturing (ALM) mit dem Direct Metal Laser Melting (DMLM) Verfahren ermöglichen die schichtweise Herstellung komplexer Bauteile und damit strömungsoptimierte Kühlkanäle. Zusätzliche Vertiefungen an den Öffnungen der Kühllöcher können das Blockieren beim Beschichten reduzieren, können aber beim APS-Verfahren durch Schichtdickenvariationen immer noch zu einer teilweisen Verstopfung der Kühllöcher führen.

Aus diesem Grund wurden alternative Beschichtungsverfahren wie das Suspensions-Plasma-Spritzen (SPS) und das Plasma-Spray-Physical-Vapor-Deposition (PS-PVD) Verfahren erprobt. Beim SPS-Verfahren werden (sub-)mikrometergroße Partikel in Form einer Suspension in den Plasmagasstrom transportiert. Aufgrund ihrer geringen Größe und ihrer niedrigen Massenträgheit können diese Partikel dem vor dem Substrat abgelenkten Gasstrom folgen und so potenziell ein Verstopfen der Löcher verhindern. Dies wurde beispielsweise nach der Beschichtung von Turbinenschaufeln beobachtet (Bernard et al., 2017 [9]).

Ähnlich wie beim EB-PVD-Verfahren erfolgt beim PS-PVD-Prozess die Beschichtung durch Verdampfen des Materials, wobei das Schichtwachstum durch Kondensation stattfindet. Im Gegensatz zum EB-PVD-Verfahren wird jedoch ein Plasmagasstrom verwendet, der ebenfalls abgelenkt werden kann. Dadurch besteht auch hier die Möglichkeit, das Blockieren der Lochstrukturen zu verhindern, was in ersten Versuchen vielversprechend war (vgl. Vardelle et al., 2016 [10]).

Da beim SPS- und PS-PVD-Verfahren das Schichtmaterial abgelenkt werden kann, ist auch eine Abscheidung außerhalb des direkten Sichtbereichs des Plasmabrenners möglich - dieser Prozess wird als „Non-line-of-sight-deposition“ bezeichnet. Die Auswirkungen auf die Abscheidung in den Kühlkanälen sind jedoch noch nicht umfassend untersucht.

Ziel dieser Arbeit war es, additiv gefertigte Substrate mit komplexer Kühllochstruktur zu beschichten, wobei eine minimale Blockierung angestrebt wurde, ohne die Temperaturwechselbeständigkeit zu beeinträchtigen. Zusätzlich war es ein Ziel, die Abscheidung von Partikeln oder Kondensat aus den Gasströmungen besser zu verstehen und Beschichtungsparameter zu identifizieren, die das Blockieren der Kühllöcher reduzieren oder verhindern.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Kapitel 2 bietet eine Darstellung der grundlegenden Aspekte der Themen, die in dieser Arbeit behandelt werden. Kapitel 3 bietet eine Zusammenfassung der eingesetzten Materialien, der experimentellen Methoden, der Charakterisierungsmethoden und der Simulationsmethoden. Kapitel 4 enthält die Ergebnisse und deren Diskussion. Dort wird im ersten Abschnitt eine Analyse der Schichtherstellung, des Blockierens sowie der Mikrostrukturen der unterschiedlichen Bondcoats und der APS-, SPS- und PS-PVD-WDS-Systeme vorgenommen. Der zweite Abschnitt beinhaltet die Lebensdauertests, zu denen Ofenzyklertests, Burner-Rig-Tests sowie Burner-Rig-Tests mit zusätzlichem CMAS-Auftrag gehören. Zum Schluss erfolgt in Kapitel 5 eine Zusammenfassung der Ergebnisse, ergänzt um abschließende Bemerkungen.

2 Grundlagen

2.1 Flugzeugturbinen

Turbinen sind Kraftmaschinen, welche potenzielle oder chemische Energie in kinetische oder elektrische Energie umwandeln. Sie kommen entweder stationär in Gas-, Wasser- und Dampfturbinen zur Stromproduktion oder dynamisch in Flugzeugtriebwerken zum Einsatz. Die Wärmeenergie, die durch die Verbrennung eines Kerosin-Luftgemischs entsteht, wird in Flugzeugtriebwerken zur Umwandlung in mechanische Energie verwendet.

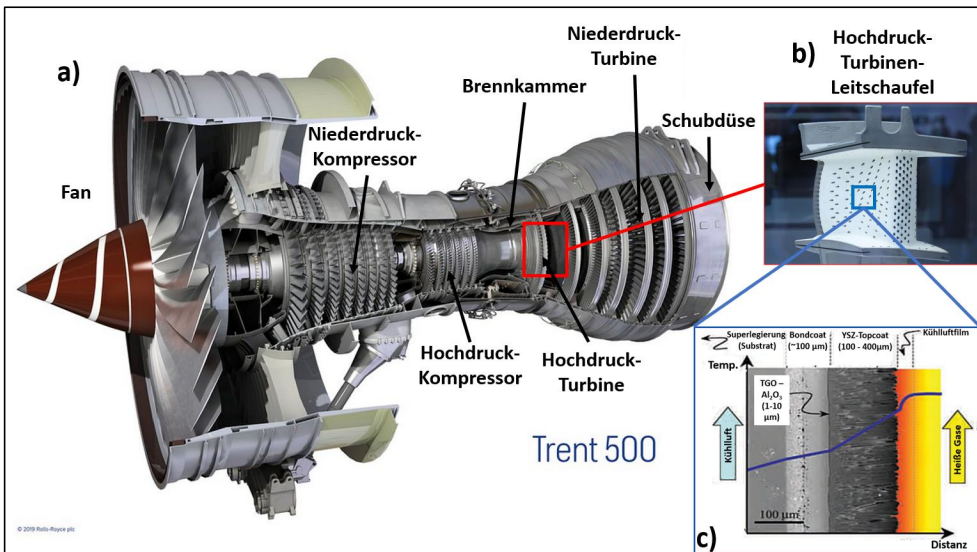


Abbildung 2 a) Aufbau eines Flugzeugtriebwerks des Typs Trent 500 nach (nach Rolls Royce, 2019 [11]) b) Beispiel einer Turbinenschaufel mit Kühlöffnungen (nach Cleynen, 2013 [12]) c) SEM-Querschnitt eines WDS-Systems mit EB-PVD Topcoat und Temperaturgradienten durch diese (nach Padture et al., 2002 [13])

Eine Flug-Gasturbine setzt sich aus einem Fan, Verdichtern/Kompressoren, einer Brennkammer, einer Turbine und einer Schubdüse zusammen, siehe **Abbildung 2**. Die vom Fan angesaugte Luft wird im Verdichter komprimiert und danach in der Brennkammer bei hohem Druck und hoher Temperatur zusammen mit Treibstoff verbrannt. Infolgedessen steigen sowohl die Temperatur als auch die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstroms an. Daraufhin wird dieser

Teil seiner Energie mit einer Turbine in Rotationsenergie der Turbinenschaufeln umgewandelt, die unter anderem zum Antrieb des Verdichters verwendet wird. Daraufhin wird der Gasstrom unter hohem Druck durch eine Düse geleitet, was einen Teil des Vorschubs erzeugt. Den Hauptanteil des Vorschubs erzeugt der Mantelstrom, der vom Fan abgeleitet wird und zwischen Turbine und äußerer Triebwerksverkleidung nach hinten strömt (Rick, 2013 [14]).

2.1.1 Wirkungsgrad des Brayton-Zyklus

Der Prozess wird auf thermodynamischer Ebene unter Verwendung des Joule-Kreisprozesses bzw. Brayton-Prozesses beschrieben. Der thermische Wirkungsgrad η wird als Verhältnis von nutzbarer Arbeit zu eingesetzter Energie definiert (Gl. 1). Es zeigt sich, dass der Wirkungsgrad allein eine Funktion des Druckverhältnisses ist (Gl. 2) (Strauß, 2009 [15]). Der Isentropenexponent κ beschreibt das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck (c_p) bzw. konstantem Volumen (c_v) und ist abhängig von den für den Prozess verwendeten Gasen.

Die vier Prozessschritte während des Zyklus sind wie in **Abbildung 3** dargestellt: isentrope Kompression (1-2), isobare Wärmezufuhr (2-3), isentrope Expansion (3-4), isobare Wärmeabfuhr (4-1) (Strauß, 2009 [15]).

$$\text{Gl. 1. } \eta_{\text{th}} = \frac{W_{\text{Nutzbar}}}{q_{\text{zu}}} = \frac{q_{\text{zu}} - |q_{\text{ab}}|}{q_{\text{zu}}} = 1 - \frac{|q_{\text{ab}}|}{q_{\text{zu}}}$$

$$\text{Gl. 2. } \eta_{\text{th}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_4}{T_3} = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = 1 - \left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

$$\text{mit } \kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

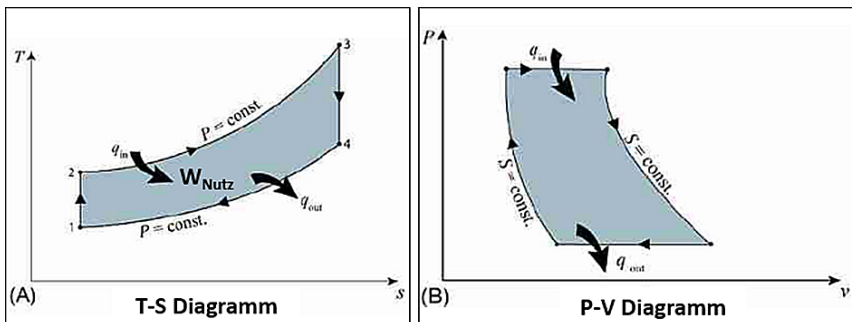


Abbildung 3 (A) T-S Diagramm und (B) P-V Diagramm eines idealen Brayton Zyklus (nach Guillon, 2009 [16])

Gl. 2 gilt unter der Annahme, dass die Verdichtung und Entspannung der Gase isentrop erfolgen. Werden jedoch verlustbehaftete Verdichtung und Entspannung betrachtet, dann wird

der Wirkungsgrad des Brayton-Prozesses zusätzlich eine Funktion der Turbineneintrittstemperatur (vgl. **Abbildung 4**). Daher sollte man für einen hohen thermischen Wirkungsgrad möglichst eine hohe Turbineneintrittstemperatur mit einem hohen Druckverhältnis kombinieren. Es ist zu beachten, dass es für jede gegebene Turbineneintrittstemperatur ein optimales Druckverhältnis gibt (Siehe Pfeil in vgl. **Abbildung 4**). Da die zur Kühlung verwendete Luft nicht am Kreisprozess teilnimmt, kann sich der thermische Wirkungsgrad reduzieren (Lechner & Seume, 2010 [17]). Andererseits ermöglicht die Luftkühlung höhere Verbrennungstemperaturen, was wiederum den Wirkungsgrad erhöhen würde. Infolgedessen stellt eine Filmkühlung weiterhin eine vorteilhafte Option dar. Die maximalen Temperaturen werden jedoch durch die Hochtemperatureigenschaften der verwendeten Nickel-Superlegierungen begrenzt. Daher erfolgt eine Beschichtung der Komponenten, insbesondere der Brennkammerwand und der Turbinenschaufeln, mit keramischen Wärmedämmschichten. Eine weitere Steigerung der Effizienz konnte durch eine zusätzliche Schichtkühlung mittels gebohrter Kühllöcher erzielt werden. Während des Betriebes wird die vom Fan abgeleitete Luft zu den heißen Komponenten transportiert und über Kühllöcher auf die Oberfläche der WDS verteilt. Im Verlauf der vergangenen Jahrzehnte wurden sowohl verbesserte Turbinenmaterialien, Wärmedämmschichten als auch Kühlsysteme entwickelt, welche die Möglichkeit bieten, die Verbrennungstemperaturen zu erhöhen und dadurch die Effizienz der Turbine zu steigern (Padture, 2016 [1]), siehe **Abbildung 5**.

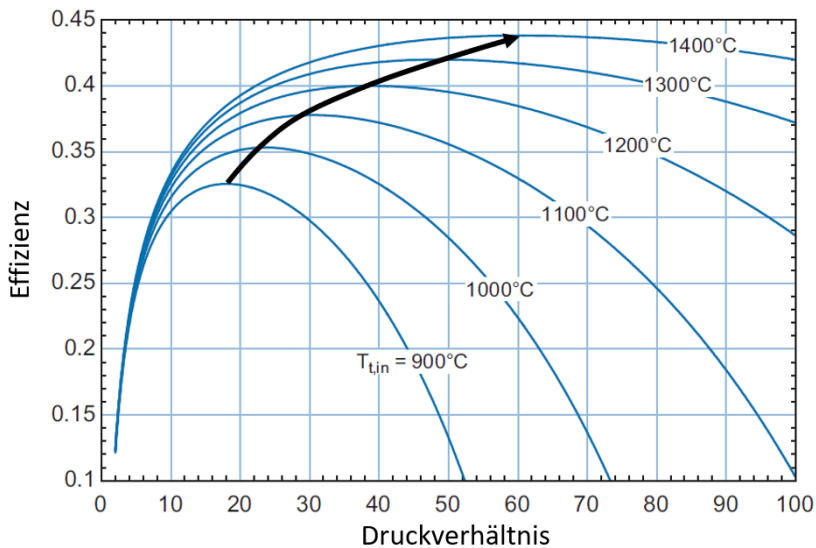


Abbildung 4 Effizienz einer Gasturbine als Funktion des Druckverhältnisses für verschiedene Turbineneintrittstemperaturen (nach Klein & Nellis, 2011 [18]). $T_{\text{Umgebung}} = 20^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$, Methan als Brennstoff, $\eta_{\text{gt}} = 0,88$, $\eta_{\text{pt}} = 0,82$, $\eta_{\text{c}} = 0,85$ (siehe Abkürzungsverzeichnis). Der Pfeil deutet auf die Entwicklung der Maxima hin

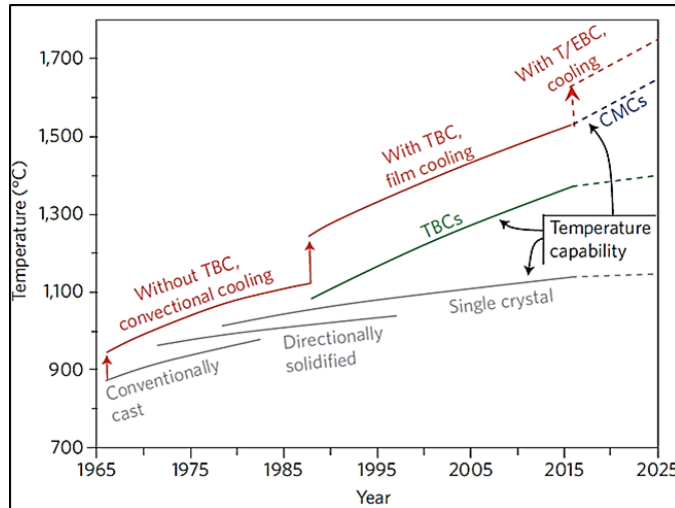


Abbildung 5 Die Entwicklung und Projektion der Temperaturbeständigkeit von Superlegierungen auf Ni-Basis (grau), TBC (grün, grobe Schätzungen) und CMC (blau, grobe Schätzungen) für Gasturbinenmotoren und maximal zulässige Gastemperaturen mit Kühlung (rot, grobe Schätzungen) (nach Padture, 2016 [1])

2.1.2 Wärmestrom durch WDS und Effekt durch Luftkühlung

a) Wärmestrom durch WDS

Der Wärmestrom vom heißen Gas zum Metall ist entscheidend für die Lebensdauer der Turbinen-Komponenten (Tinga et al., 2007 [19]). Er erfolgt grundsätzlich über Wärmestrahlung, Wärmeleitung und Konvektion. Die Wärmestrahlung, die durch den Verbrennungsprozess in der Brennkammer erzeugt wird, wird von den Materialien der Brennkammerwand sowohl absorbiert als auch reflektiert. Sie ist daher entscheidend für den Wärmestrom (Q/t) (Zieland et al., 1971 [20]). Da dieser Effekt gemäß dem Stefan-Boltzmann-Gesetz proportional zur vierten Potenz der Temperatur ist (vgl. Gl. 3), gewinnt er mit steigenden Verbrennungstemperaturen zunehmend an Bedeutung.

Gl. 3. $Q = \sigma \cdot e \cdot A \cdot T^4$ mit σ = Stefan-Boltzmann Konstante, e = Emissivität (0-1), A = Oberfläche, T = Temperatur

Der Wärmetransport erfolgt neben der Wärmestrahlung auch durch Konvektion an der Oberfläche der Wärmedämmschicht (WDS). Er wird in Gl. 4 definiert. Der Parameter $h_{\text{Konvektion}}$ steht für den Wärmeübergangskoeffizienten ($W/m^2 \cdot K$) und A der Wärmeaustauschfläche (m^2).

Gl. 4. $Q = h_{\text{Konvektion}} \cdot A \cdot (T_{\text{Gasstrom}} - T_{\text{Oberfläche}})$

Im Anschluss findet der Transport im Wesentlichen durch Wärmeleitung (siehe **Gl. 5**) durch die Wärmedämmschicht zum Metallsubstrat statt. (vgl. **Abbildung 6**).

Gl. 5. $Q = k_{TBC} \cdot A \cdot (T_{\text{Gasstrom}} - T_{\text{Metall}})$

Mit k_{TBC} = Wärmeleitfähigkeit der WDS (W/m·K), A = Fläche (m²)

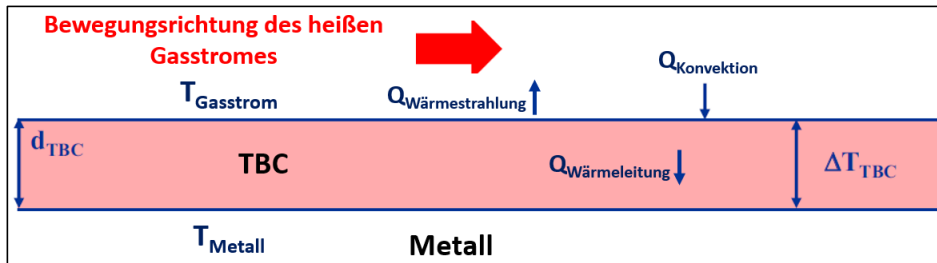


Abbildung 6 Wärmestrom (Q) im System Gas-TBC-Metall ohne zusätzliche Kühlung (nach Eldridge et al., 2016 [21])

Die Konvektion und Wärmeleitung zeigen, dass für einen optimalen Schutz des Metalls ein Temperaturgradient notwendig ist, wie in **Gl. 6** dargestellt. Dies erfordert einen niedrigen Wärmeübergangskoeffizienten ($h_{\text{Konvektion}}$), eine relativ dicke Schicht (d_{TBC}) und eine geringe thermische Leitfähigkeit der WDS (k_{TBC}).

Gl. 6. Thermischer Schutz: $T_{\text{Gasstrom}} - T_{\text{Metall}} = q \cdot \left[\frac{1}{h_{\text{Konvektion}}} + \frac{d_{TBC}}{k_{TBC}} \right]$

b) Wärmestrom durch WDS mit zusätzlicher Luftkühlung

Ein Kühlluftstrom, der über eine Kühlbohrung zur Oberfläche transportiert wird, verdrängt den Heißgasstrom. Dadurch entsteht idealerweise ein haftfähiger Kühlluftfilm auf der Oberfläche, siehe **Abbildung 7**.

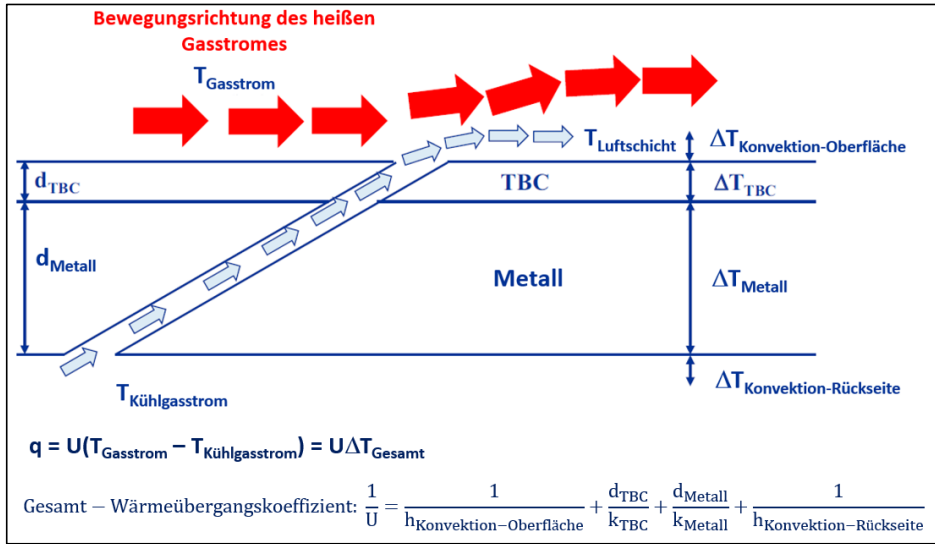


Abbildung 7 Wärmeübergang durch eine Turbinenschaufel mit Luftkühlung (nach Eldridge et al., 2016 [21])

Dieser reduziert die Oberflächentemperatur, indem der konvektive Wärmetransport des Heißgases zur Oberfläche reduziert wird. Dabei kann eine Kühleffektivität definiert werden, welche ein Maß dafür ist, wie effektiv das Kühlsystem die Wärme abführt (vgl. Gl. 7).

Um eine Verdrängung des Heißgases durch den Kühlluftstrom zu gewährleisten, muss das „Blowing Ratio“ (Gl. 8) einen ausreichend hohen Wert aufweisen (Zhang et al., 2020 [22]). Ein zu hohes Blowing Ratio hingegen führt dazu, dass der Luftstrom von der Oberfläche abhebt und in den Heißgasstrom eindringt. Dies hat zur Folge, dass die Schutzwirkung des Luftstromes an der TBC-Oberfläche abnimmt, im Extremfall sogar ausbleibt.

Gl. 7. Kühleffektivität $\Phi = \frac{T_{\text{Gasstrom}} - T_{\text{Metall}}}{T_{\text{Gasstrom}} - T_{\text{Kühlgasstrom}}}$

Gl. 8. Blowing ratio $M = \frac{\rho_{\text{Luft}} \cdot v_{\text{Luft}}}{\rho_{\text{Gas}} \cdot v_{\text{Gas}}}$

Ein Vergleich der Beiträge von Wärmedämmschicht und Kühlung durch eine Luftschicht ergibt nach Eldridge et al., 2016 [21] folgendes:

Gl. 9. $\Phi_{\text{TBC}} = \frac{\frac{d_{\text{TBC}}}{k_{\text{TBC}}}}{\frac{1}{h_{\text{Konvektion-Oberfläche}}^{\text{eff}}} + \frac{d_{\text{TBC}}}{k_{\text{TBC}}} + \frac{d_{\text{Metall}}}{k_{\text{Metall}}} + \frac{1}{h_{\text{Konvektion-Rückseite}}}}$

Gl. 10. $\Phi_{\text{Luftschicht}} = \frac{\frac{1}{h_{\text{Konvektion-Oberfläche}}^{\text{eff}}}}{\frac{1}{h_{\text{Konvektion-Oberfläche}}^{\text{eff}}} + \frac{d_{\text{TBC}}}{k_{\text{TBC}}} + \frac{d_{\text{Metall}}}{k_{\text{Metall}}} + \frac{1}{h_{\text{Konvektion-Rückseite}}}}$

Die Gleichungen **Gl. 9** und **Gl. 10** demonstrieren die gegenseitige Beeinflussung von TBC und Luftfilmkühlung. Die Abkühlung der Luftschicht reduziert den durch Konvektion übertragenen Wärmestrom (q), da der effektive Wärmeübergangskoeffizient $h_{\text{Konvektion-Oberfläche}}$ verringert wird. Dies resultiert in einem geringeren Temperaturgradienten (ΔT_{TBC}). Die wärmeisolierende TBC zwischen Kühlluft und zu kühlender Oberfläche verringert jedoch die Effektivität der Luftfilmkühlung. Dementsprechend ist die kombinierte Kühlwirkung immer geringer als die Summe der Kühlwirkung des alleinigen TBC-Schutzes und der Luftfilmkühlung (Eldridge et al., 2016 [21]). Daher ist es entscheidend, eine optimale Balance zwischen Luftkühlung und TBC zu erreichen.

2.1.3 Verschiedene Kühllochgeometrien und Effekt durch das Blockieren

Die Kühlluft wird durch bis zu hunderten Löchern (Dupuy et al., 2021 [23]) mit einem Durchmesser von 0,3 bis 5 mm geleitet, um einen kontinuierlichen Luftfilm über die gesamte Turbinenschaufeloberfläche zu erzeugen (Machno, 2019 [24]). Sie weisen in der Regel eine zylindrische oder fächerförmige Gestalt auf (siehe **Abbildung 8**) und werden beispielsweise durch Funkenerosionsbohren (EDD) hergestellt (Unune et al., 2019 [25]). Die fächerförmigen Löcher zeigen eine bessere Kühlwirkung als die zylindrischen Löcher (Goldstein et al., 1974 [26]). Dies liegt daran, dass der Kühlluftstrom weniger in den heißen Hauptgasstrom eindringt und die Ausdehnung durch den diffusen Austritt an der Oberfläche zunimmt (Thole et al, 1998 [27]).

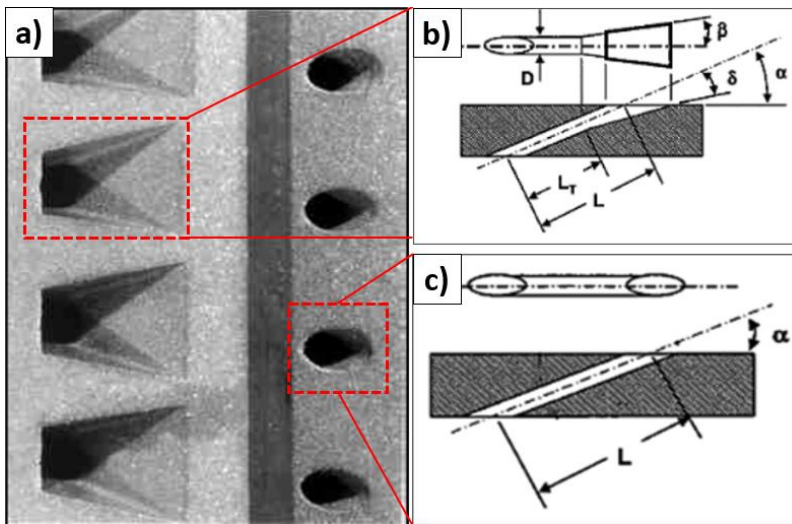


Abbildung 8 a) Fächerförmige und zylindrische Kühllöcher hergestellt mit Funkenerodieren (EDM) nach Bunker, 2000 [28] b) Querschnitt von fächerförmigen b) und zylindrischen c) Kühllochern mit Parametern wie Neigungswinkel (α), Länge L und Durchmesser D (nach Zhang et al. 2020 [28])

Der Austrittsbereich des Kühllochs kann durch die Beschichtung der Kühlkanäle mit einem metallischen Bondcoat und einem keramischen Topcoat teilweise blockiert werden (Bunker, 2000 [28]). Selbst im Betrieb der Turbine kann sich im Auslassbereich des Kühllochs Staub, Sand oder vulkanische Asche ansammeln (Cheng-xiong et al., 2014 [29]), (Kim et al., 1993 [30]). Dadurch kann der Kühlluftstrom in den Hauptgasstrom umgeleitet werden, was zu einer Erhöhung der Temperatur auf der TBC-Oberfläche führt (Cheng-xiong et al., 2014 [29]). Außerdem ist es notwendig, den Druck bzw. das Blowing ratio (Gl. 8) zu erhöhen, um die Kühlluftstromdurchflussrate konstant zu halten, wenn der Durchmesser verringert wird. Dies resultiert in einer Abnahme der Kühleffektivität, wenn die Verstopfung der Kühlöcher zunimmt, siehe **Abbildung 9** (Zhang et al., 2022 [31]), (Bunker, 2000 [28]).

Idealerweise sollten die Kühlkanäle mit einem flachen Winkel konstruiert werden, sodass der Kaltluftstrom beim Austritt aus der Kühlöffnung auf der Oberfläche verbleibt. Außerdem muss eine schädliche Blockierung durch die Ablagerung von Partikeln wie Staub, Sand und Vulkansche vermieden werden.

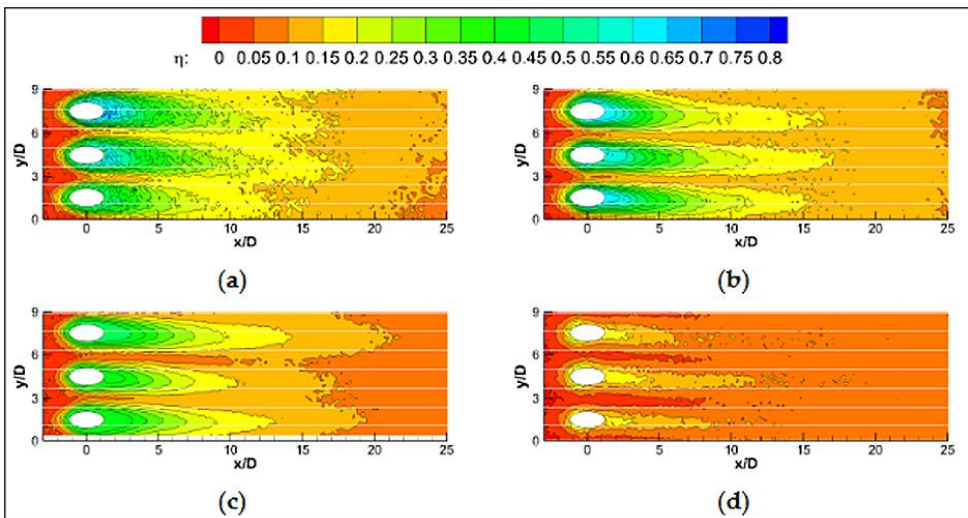


Abbildung 9 Abnahme der Kühleffektivität mit Zunahme des Blockierens (BR = Schichtdicke/Durchmesser des Lochs) durch eine TBC-Beschichtung auf einer Turbinenschaufel während eines Windtunnel-Tests. Für ein konstantes Blowing ratio = 0,7 mit a) BR = 0 (kein Blockieren), b) BR = 0,2, c) BR = 0,5, d) BR = 0,8 (nach Zhang et al., 2022 [30])

2.2 Additive Fertigung von Nickelbasislegierungen

Nickel ist ein wichtiges Industriemetall, welches insbesondere als Legierungselement in Guss-eisen, Eisenlegierungen, Stählen, Nichteisen- sowie Nickelbasislegierungen korrosions- und hitzebeständige Anwendungen ermöglicht (Davis, 2000 [32]). Die Herstellung der Legierungen erfolgt in der Regel durch Gießen, Schmieden oder pulvermetallurgische Verfahren (Davis, 2000 [32]). Gusslegierungen sind durch eine grobe Mikrostruktur, Makroseigerung, Porosität und Mikroschrumpfung gekennzeichnet, was die Herstellung von Bauteilen mit komplexen Geometrien erschwert (Ramakrishnan & Dinda, 2019 [33]). Additive Fertigungsverfahren gewinnen daher zunehmend an Bedeutung für die Industrie, da sie die Möglichkeit bieten, Bau-teile mit komplexen Geometrien in kurzer Zeit und mit geringem Materialeinsatz herzustellen (Graybill et al., 2018 [34]). Das Direct Metal Laser Melting (DMLM) Verfahren, auch als Powder Bed Fusion oder Selective Laser Melting bezeichnet, stellt ein vielversprechendes Verfahren im Bereich der laserbasierten additiven Fertigung dar, welches sich zur Produktion komplexer Metallbauteile eignet (Babu et al., 2019 [35], Sanchez et al. 2021 [36]). Im Anschluss an die Erstellung eines CAD-Modells wird Metallpulver durch einen fokussierten Laserstrahl aufgeschmolzen. Infolgedessen bildet sich ein lokaler Schmelzpool, der anschließend erstarrt. In der Folge bewegt sich die Arbeitsplatte und eine neue Lage aus Pulver wird aufgetragen. Der Prozess wird wiederholt, sodass Schicht für Schicht das konstruierte Objekt entsteht (Graybill et al., 2018 [34], Thompson et al., 2015 [37]). Der Aufbau ist in **Abbildung 10** dargestellt. Die mit diesem Verfahren hergestellten Legierungen weisen eine ähnliche, wenn nicht sogar bessere mechanische Festigkeit im Vergleich zu konventionell hergestellten Legierungen auf (Smith et al., 2023 [38]). Die additiv gefertigten Proben von Haynes 282 Nickelbasis-Legierungen wiesen im Vergleich zu den gegossenen Gegenstücken eine signifikant höhere Streckgrenze und Zug-festigkeit auf, was mit der fein-kristallinen dendritischen Mikrostruktur bei gleichzeitig niedriger Porosität erklärt wurde (Sitek et al., 2022 [39]). Durch eine geeignete Wärmebehandlung können zum Teil einkristalline Mikrostrukturen erzeugt werden, welche eine verbesserte Lebensdauer bei thermischen Tests bei hohen Temperaturen zeigen können (Meid et al., 2019 [40]).

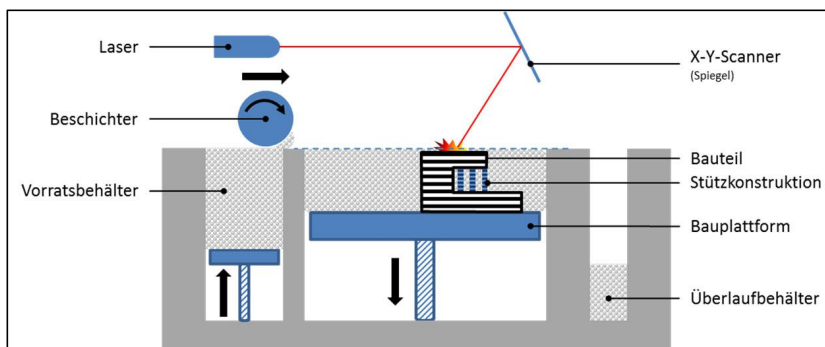


Abbildung 10 Schematische Darstellung des Laserstrahlschmelzens nach dem Pulverbettverfahren (BG ETEM, 2021 [41])

2.3 Wärmedämmschichtsysteme und Materialien

Wärmedämmschichtsysteme (WDS), auch als Thermal Barrier Coatings (TBCs) bezeichnet, stellen komplexe Mehrlagen-Schichtsysteme dar, welche durch ihre thermischen Isoliereigenschaften metallische Komponenten wie stationäre Leitschaufeln, rotierende Turbinenschaufeln und Brennkammereinbauten in Gasturbinen schützen (Clarke et al., 2012 [41]). Sie setzen sich aus mindestens einer metallischen Haftvermittlerschicht (Bondcoat) und einer keramischen Deckschicht (Topcoat) zusammen. Im Betrieb bildet sich, angetrieben durch hohe Temperaturen, Oxidations- und Diffusionsvorgänge, eine dünne thermisch gewachsene Oxidschicht (TGO) aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zwischen Bondcoat und Topcoat (Clarke et al., 2012 [42][41]). Der Aufbau ist in **Abbildung 11**.

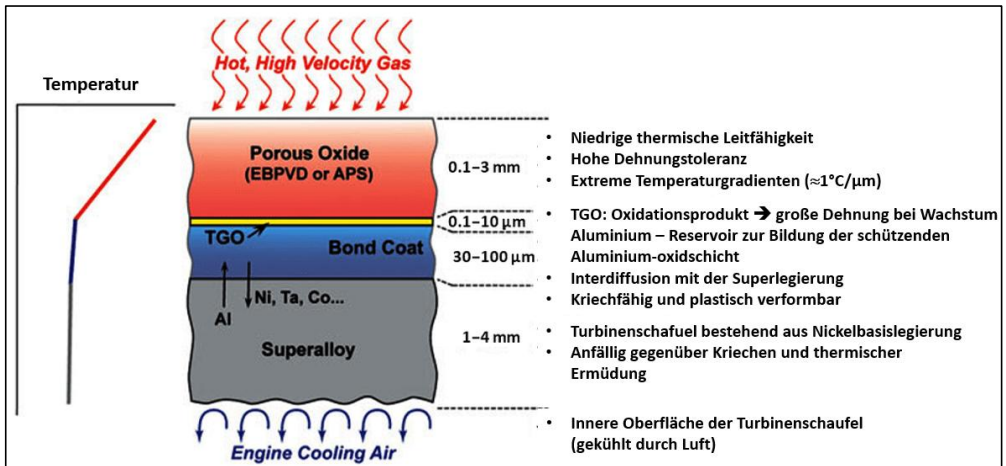


Abbildung 11 Schematischer Aufbau eines Wärmedämmschichtsystemes mit ungefähren Dicken der Schichten und Eigenschaften dieser (nach Clarke et al., 2012 [42])

2.3.1 Bondcoat-Material

Die Haftvermittlerschicht verbessert durch ihre raue Oberfläche die mechanische Haftung der keramischen Deckschicht (Fauchais, 2021 [43]). Andererseits kann es zu einer Konzentration von Spannungen an diesen Rauheitsspitzen bei thermischer Zyklierung kommen, was eine Rissbildung in der keramischen Deckschicht in der Nähe der Grenzfläche zum Bondcoat begünstigt (Ahrens et al., 2002 [44]). Des Weiteren gewährleistet sie die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit des Substrats (Fauchais, 2021 [43]).

Als Bondcoat-Material finden in der Regel nickelreiche Nickel-Aluminide oder MCrAlY-Legierungen ($M = \text{Ni, Co} + \text{Ni, oder Fe}$) Anwendung (Clarke et al., 2012 [42]). Die Oxidationsbeständigkeit ist auf die Funktion der β -NiAl-Phase als Aluminiumreservoir zurückzuführen, welches durch eine gezielte Wärmebehandlung gebildet werden kann (Ma & Schoenung, 2010 [45], Achar et al., 2004 [46]). Bei erhöhten Temperaturen erfolgt eine Diffusion des Aluminiums zur Grenzfläche zwischen Bondcoat und Topcoat, wo eine Reaktion mit den ankommenden Sauerstoffmolekülen stattfindet. Der Transport von Sauerstoff erfolgt zuvor durch die poröse keramische Deckschicht. In der Regel bildet sich eine schützende Alpha-Aluminiumoxidschicht, deren Wachstum von der Temperatur, der Zeit und der Aluminiumzufuhr abhängig ist (Padture et al., 2002 [13]). Der hier beschriebene Prozess lässt sich häufig durch ein parabolisches Gesetz beschreiben (Dong et al., 2014 [47]). Eine Zunahme der TGO sowie eine Interdiffusion mit Elementen des Substrats resultieren in einer Auflösung der aluminiumreichen β -NiAl-Phase, was eine Veränderung der Mikrostruktur der Bondcoat zur Folge hat. Dieser Prozess ist unter dem Begriff „ β -Phasenverarmung“ bekannt. Die Verarmung an Aluminium kann zum lokalen Versagen des TGO führen, da sich unter diesen Bedingungen schnell wachsende, nicht schützende Oxide wie Chromoxid und Spinell bilden können (Chen et al., 2008 [48], Chen et al., 2008 [49], Evans et al., 2001 [50]). Diese schnelle Oxidation der Haftschrift führt zu Spannungen in der Deckschicht, bedingt durch das Wachstum dieser (Clarke & Levi, 2003 [51]).

Neben den Hauptlegierungselementen Kobalt, Nickel, Chrom und Aluminium, welche eine Verbesserung des Widerstands gegen Heißkorrosion bewirken (Singh et al., 2005 [52]), werden in geringeren Mengen weitere reaktive Elemente (RE) wie Yttrium, Hafnium, Silizium oder Ruthenium zugesetzt. Diese Maßnahme zielt darauf ab, die Sauerstoffdiffusion und das Oxidwachstum zu kontrollieren sowie die Oxidationsbeständigkeit zu verbessern (Pint, 2003 [53]). Die Aufbringung der Bondcoats erfolgt typischerweise durch Flammsspritzen wie durch HVOF, atmosphärisches Plasmaspritzen oder Vakuumplasmaspritzen.

2.3.2 Topcoat-Material

Als keramisches Deckschichtmaterial für Gasturbinen wird typischerweise mit 7-8 Gewichtsprozent Yttriumoxid (Y_2O_3) teilstabilisiertes Zirkoniumoxid (ZrO_2), kurz 7-YSZ verwendet. Die Verwendung von reinem ZrO_2 ist nicht möglich, da dieses eine Reihe von Phasenumwandlungen durchläuft (vgl. **Abbildung 12**), die mit einer erheblichen Volumenänderung von 3–9 % verbunden sind und eine Rissbildung zur Folge haben können (Bürgel et al., 2011 [54]). Die Dotierung bedingt die Bildung einer metastabilen tetragonalen T'-Phase, welche sich nach dem Plasmaspritzen und schnellem Abkühlen ausbildet. Deren Zustandekommen ist im Phasendiagramm in **Abbildung 13** dargestellt (Bürgel et al., 2011 [54]). In dem tetragonalen Gitter ist ein Überschuss an Yttriumoxid vorhanden. Bei einer längeren Verweilzeit bei Temperaturen oberhalb von 1200 °C kommt es durch Diffusion des Y_2O_3 zur Bildung der tetragonalen und kubischen Gleichgewichtsphase (Ilavsky & Stalick, 2000 [55]). Im Zuge des Abkühlens erfolgt eine Umwandlung der tetragonalen Phase in die monokline Phase, was mit einer Volumenexpansion einhergeht und potenziell zu einer Schädigung der Schicht führt (Chevalier et al., 2009 [56]). Die kubische Phase ist ebenfalls unerwünscht, da sie eine niedrigere Bruchzähigkeit als die tetragonale Phase aufweist. Die kubische Phase erreicht lediglich eine Bruchzähigkeit $K_c \sim 1 \text{ MPam}^{0,5}$ (20 Gew. % YSZ), wohingegen die tetragonale Phase eine Bruchzähigkeit $K_c \sim 3 \text{ MPam}^{0,5}$ (7 Gew. % YSZ) aufweist (Virkar & Matsumoto, 1986 [57], Mercer et al., 2007 [58]). Dies kann sich ebenfalls negativ auf die Lebensdauer auswirken. Des Weiteren zeichnet sich das Material 7YSZ durch eine hohe Sinterresistenz, einen hohen Schmelzpunkt von 2700 °C sowie eine niedrige thermische Leitfähigkeit (Bulk: 2,6 W/mK, APS-Schicht mit Rissen und Poren: 0,7-1,4 W/mK) (Hasselman et al., 1987 [59], Pawlowski et al., 1985 [60]), einen im Vergleich zu anderen Keramiken relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), welcher nahe dem des Substrates ($14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) liegt (Cao et al., 2004 [61]).

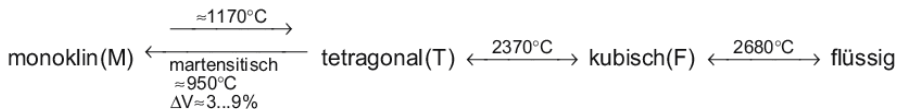
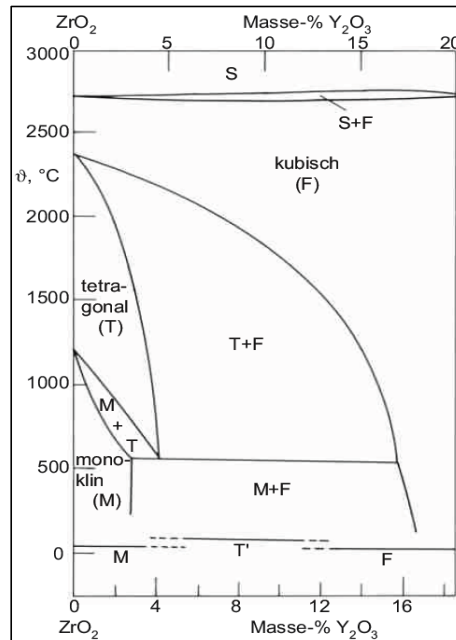


Abbildung 12 Phasenumwandlungen des Zirkoniumoxids (Bürgel et al., 2011 [54])

Abbildung 13 Phasendiagramm ZrO_2 – Y_2O_3 (Bürgel et al., 2011 [54])

2.4 Thermische Spritzverfahren

2.4.1 Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF)

Die Herstellung metallischer Haftvermittlerschichten erfolgt beispielsweise mittels des HVOF-Verfahrens. Bei diesem wird eine Mischung aus Wasserstoff, Propan oder Propylen und Sauerstoff in einer wassergekühlten Brennkammer entzündet und Verbrennungsgase zusammen mit dem axial injizierten Pulver unter hohem Druck durch eine Laval-Düse geleitet (Fauchais, 2021 [43]). Das heiße Gas kann hierbei Überschallgeschwindigkeit erreichen, was als Schock-Diamant im Gasstrom sichtbar ist. Die Temperatur der Partikel liegt oftmals unterhalb des Schmelzpunktes, sodass lediglich eine teilweise Aufschmelzung erfolgt. In der Folge treffen die Partikel mit hoher Geschwindigkeit (> 500 m/s) auf das Substrat (Kuroda et al., 2000 [62]). Dabei wird das Partikel plastisch deformiert und verdichtet das vorherige Material (Peening-Effekt), was zu erhöhten Druckspannungen innerhalb der Schichten führen kann (Kuroda et al., 1991 [62]). Gleichzeitig formt es eine dichte Schicht mit guter Anbindung an das Substrat. Um eine starke Oxidation zu vermeiden, kann der Einsatz von Mantelgasen wie beispielsweise Stickstoff in Betracht gezogen werden.

2.4.2 Vakuum-Plasmaspritzen (VPS)

Eine weitere Möglichkeit, metallische Bondcoats herzustellen, ist das Vakuum-Plasmaspritzen, bei dem unter niedrigem Umgebungsdruck (etwa 60 mbar) gespritzt wird. Das Fehlen von Luftwiderstand bedingt eine hohe Geschwindigkeit des VPS-Plasmastrahls (Scrivani et al., 2003 [63]). Dies führt zu einer hohen kinetischen Energie in Verbindung mit der Enthalpie des Plasmas. Dieser Umstand bildet optimale Bedingungen für die Erzeugung sehr dichter und oxidfreier Schichten (Scrivani et al., 2003 [63]).

2.4.3 Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)

Die Herstellung von metallischen Bondcoats oder keramischen Topcoats kann mittels des atmosphärischen Plasmaspritzverfahrens erfolgen, welches sich auch in der Industrie als weit verbreitetes Verfahren etabliert hat. Ein im Plasmabrenner zwischen Kathode und Anode ausgebildeter Lichtbogen ermöglicht ab Temperaturen von 7000-8000 Kelvin die Ionisierung des verwendeten Gases, beispielsweise Argon (Fauchais, 2021 [43]). Das resultierende Plasmagas ist eine Mischung von Molekülen, Atomen und Ionen in ihrem Grund- und angeregten Zustand (Fauchais, 2021 [43]). In der Regel wird ein schweres Primärgas wie Argon oder Stickstoff verwendet, wobei ein zusätzliches Sekundärgas wie Wasserstoff oder Helium als Sekundärgas eingesetzt wird. Dies dient der Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit des Plasmagases und ermöglicht ein besseres Aufschmelzen des Materials (Fauchais, 2021 [43]). Der heiße Gasstrom wird im Anschluss durch eine Düse geleitet und expandiert, wodurch eine Beschleunigung desselben erfolgt. Der Gasstrom schmilzt das beispielsweise extern radial eingeleitete Pulver auf und beschleunigt die Schmelztropfen zum Substrat hin. Beim Auftreffen der Tropfen auf das Substrat kommt es zu einer Verformung, sodass wie bei den zuvor beschriebenen Verfahren Fladen, sogenannte „Splats“, entstehen. Eine Stapelung dieser Fladen führt zu einer lamellaren Mikrostruktur mit Defekten wie Poren, nicht aufgeschmolzenen Partikeln und Mikrorissen (siehe **Abbildung 14**).

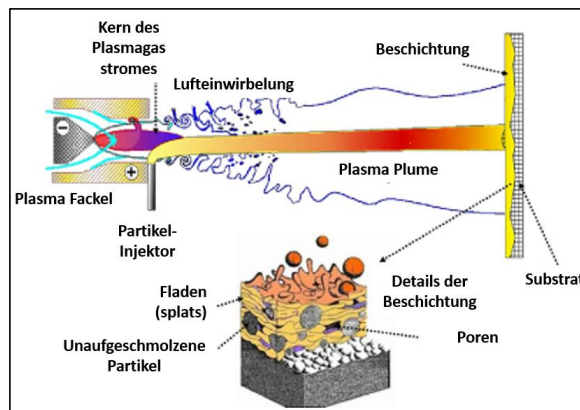


Abbildung 14 Schematisches Bild des Atmosphärischen Plasma Spritzens und Schichtaufbaus durch Stapelung von Fladen (Splats) (nach Fauchais, 2021 [43])

2.4.4 Suspensions Plasmaspritzen (SPS)

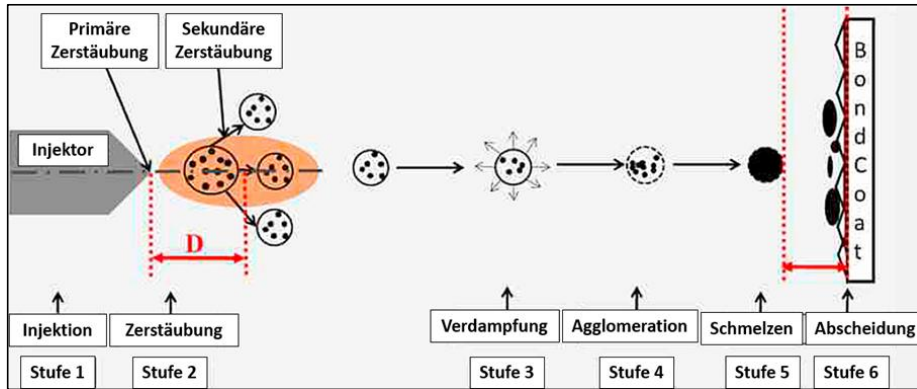


Abbildung 15 Vorgänge beim SPS-Prozess mit Injektion und Zerstäubung der Suspension, Verdampfung des Ethanols/Wassers, Agglomeration einzelner Partikel und Aufschmelzen, bis zur Abscheidung von Splats und Schichtaufbau (nach Ganvir et al., 2019 [64])

Beim Suspensionsplasmaspritzen erfolgt die Injektion nanometer- bis submikrometergroßer Pulverpartikel in Form einer Suspension durch eine Kapillare/Injektor in den Plasmagasstrom, wobei die Injektion entweder axial oder radial erfolgen kann (Fauchais, 2021 [43]). Die Suspension wird häufig durch einen Trägergasstrom primär in Tropfen zerstäubt, wobei die Tropfen aus vielen einzelnen oder agglomerierten Partikeln bestehen. Eine sekundäre Zerstäubung in feinere Tropfen erfolgt durch den Plasmagasstrom. In der Folge verdampft das Lösemittel, sodass eine Agglomeration und teilweise Aufschmelzung der Partikel erfolgt. Im Anschluss treffen die Schmelztropfen auf das Substrat und bilden dort kleine Splats aus, deren Durchmesser im Bereich von einigen hundert Mikrometern bis wenigen Mikrometern liegt und damit deutlich kleiner ist als beim APS-Prozess (Vaßen et al., 2010 [65], Mauer & Vaßen, 2020 [66]). Die einzelnen Prozessschritte sind in **Abbildung 15** zusammengefasst.

a) Zerstäubung

Die Zerstäubung der Suspension in Stufe 2 ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Einerseits spielen das Injektor-Design und die Strömungsbedingungen eine entscheidende Rolle, andererseits sind auch die thermo-physikalischen Eigenschaften der Suspension von Bedeutung. Diese umfassen unter anderem den Feststoffgehalt, die Dichte, die Oberflächenspannung sowie die dynamische Viskosität und das Gas-zu-Flüssigkeitsverhältnis (Fauchais, 2021 [43]). Das Aufbrechen der Suspension kann mit Hilfe der Weberzahl (**Gl. 11**) beschrieben werden, welche das Verhältnis aus der vom Zerstäubergas auf die Flüssigkeit ausgeübten Kraft zur Oberflächenspannung der Flüssigkeit beschreibt (Fauchais, 2021 [43]).

$$\text{Gl. 11. } We = \frac{\rho_g \cdot u_r^2 \cdot d_l}{\sigma_l}$$

Mit ρ_g = Dichte des Gases, u_r = Relative Geschwindigkeit zwischen Gas und Flüssigkeit, d_i = Durchmesser des Tropfens oder Gasstromes, σ_l = Oberflächenspannung

In der Konsequenz können kleine Tropfen durch einen dichten Gasstrom mit hoher Geschwindigkeit sowie Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenspannung erreicht werden. Aufgrund der niedrigeren Oberflächenspannung von Ethanol ($22 \cdot 10^{-3}$ N/m) gegenüber Wasser ($72 \cdot 10^{-3}$ N/m) eignet sich Ethanol besser zur Zerstäubung der Suspension in feine Tropfen (Fauchais, 2021 [43]). Ein weiterer Faktor, der die Zerstäubung beeinflusst, ist die Viskosität der Suspension. Diese wird in der Ohnesorge-Zahl in **Gl. 12** berücksichtigt (Fauchais, 2021 [43]).

$$\text{Gl. 12. } Oh = \frac{\mu_l}{\sqrt{\rho_l \cdot d_l \cdot \sigma_l}}$$

Mit μ_l = Dynamische Viskosität der Flüssigkeit, ρ_l = Dichte der Flüssigkeit, d_l = Durchmesser des Tropfens oder Gasstromes, σ_l = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

Die Viskosität ist dabei abhängig vom Feststoffgehalt der Suspension und zeigt eine Zunahme mit steigendem Feststoffgehalt. Eine geringere Viskosität ist dabei vorteilhaft, um kleinere Tropfendurchmesser zu erhalten (Mandato et al., 2012 [67]). Unter der Voraussetzung, dass die Relativgeschwindigkeit (u_r) zwischen dem Gasstrom und den Tropfen größer ist als die Geschwindigkeit der Tropfen, lässt sich der Tropfendurchmesser (d_d) mit folgender Formel (**Gl. 13**) abschätzen (Fauchais, 2021 [43]).

$$\text{Gl. 13. } d_d = \frac{8\sigma_l}{C_D \cdot \rho \cdot u_r^2}$$

Mit σ_l = Oberflächenspannung der Flüssigkeit, C_D = Strömungswiderstand, ρ = Dichte des Gasstromes

b) Partikel-Gasstrom Wechselwirkung

Die maßgeblichen Kräfte, die auf ein einzelnes Partikel im Gasstrom einwirken, sind die Trägheitskraft F_i (**Gl. 14**) und die Reibungswiderstandskraft F_D (**Gl. 15**). Die Trägheitskraft bezeichnet die Kraft, die ein Partikel aufgrund seiner Massenträgheit bei einer Geschwindigkeitsänderung erfährt. Des Weiteren können Reibungskräfte zwischen den Partikeln und den Gasmolekülen entstehen, welche zu einer Verlangsamung der Partikel führen können. Die Gewichtskraft F_g (**Gl. 16**) spielt lediglich bei relativ großen Partikeln bei niedrigen Gasgeschwindigkeiten eine Rolle (Fauchais, 2021 [43]).

$$\text{Gl. 14. } F_i = \frac{\pi \cdot d_p^3}{6} \cdot \rho_p \cdot \frac{du_p}{dt}$$

$$\text{Gl. 15. } F_D = \frac{\pi d_p^2}{6} \cdot C_D \cdot \frac{1}{2} \rho \cdot u_r^2$$

$$\text{Gl. 16. } F_g = \frac{\pi d_p^3}{6} \cdot \rho_p \cdot g$$

Das Gleichsetzen der Trägheitskraft und der Reibungswiderstandskraft ergibt die Bewegungsgleichung in **Gl. 17** (Delbos, C. et al., 2006 [68]).

$$\text{Gl. 17. } \frac{du_p}{dt} = \frac{18\mu_g}{\rho_p d_p^2} \cdot (u_g - u_p)$$

Mit u_p = axiale Geschwindigkeit des Partikels, u_g = axiale Geschwindigkeit des Gases, μ_g = dynamische Viskosität des Gases, ρ_p = Dichte des Partikels, d_p = Durchmesser des Partikels

Dies impliziert, dass insbesondere Partikel mit geringerem Durchmesser aufgrund ihrer geringeren Massenträgheit eine höhere Beschleunigung erfahren als Partikel mit größerem Durchmesser. Des Weiteren nimmt die Beschleunigung mit steigender Viskosität des Gasstroms zu.

Aufgrund der Verwendung von Partikeln mit Durchmessern im Mikrometer- bis Submikrometer-Bereich im SPS-Prozess kann der Thermophorese-Effekt eine entscheidende Rolle spielen. Die Thermophorese-Kraft wirkt bei steilen Temperaturgradienten auf die Partikel und bewirkt eine Ablenkung der Partikel nach außen in die kühleren Bereiche des Plasmagasstroms (Fauchais, 2021 [43]). Die Thermophorese-Kraft nach Talbot et al., 2006 [68], ist in **Gl. 18** bzw. **Gl. 19** dargestellt.

$$\text{Gl. 18. } F_{th} = -D_{T,p} \frac{1}{T} \nabla T$$

$$\text{Gl. 19. } D_{T,p} = \frac{6\pi d_p \mu^2 C_s (K + C_t Kn)}{\rho (1 + 3 C_m Kn) (1 + 2 K + 2 C_t Kn)}$$

Mit $D_{T,p}$ = Thermophorese-Koeffizient, Kn = Knudsen-Zahl ($2\lambda/d_p$), λ = mittlere freie Weglänge des Fluids/ Gases, $K = k/k_p$, k = Wärmeleitfähigkeit eines Fluids nur auf der Grundlage der Translationsenergie ($(15/4) \mu R$, k_p = thermische Leitfähigkeit des Partikels, $C_s = 1,17$, $C_t = 2,18$, $C_m = 1,14$, ρ = Gas dichte, T = lokale Gastemperatur, μ = dynamische Viskosität des Gases.

Die Beschreibung des Gasstroms, welcher z. B. ein Partikel umströmt, erfolgt mithilfe der dimensionslosen Reynoldszahl, welche das Verhältnis der Trägheitskraft F_i zu Reibungswiderstandskraft F_d bestimmt. Dabei gilt, dass ein höherer Wert der Reynoldszahl einen turbulent strömenden Gasstrom indiziert.

$$\text{Gl. 20. } Re = \frac{\rho u_r d_p}{\mu}$$

Mit ρ = Dichte des Gasstromes (kg/m^3), u_r = Relativgeschwindigkeit zwischen Gasstrom und Partikel (m/s), d_p = Durchmesser des Partikels (m), μ = Dynamische Viskosität des Fluids (Pa s)

$$\text{Gl. 21. } u_r = \sqrt{(u - u_p)^2 + (v - v_p)^2}$$

u = axiale Geschwindigkeit des Gasstromes, u_p = axiale Geschwindigkeit des Partikels, v = radiale Geschwindigkeit des Gasstromes und v_p = radiale Geschwindigkeit des Partikels

In Gell et al., 2008 [70] sowie Fauchais et al., 2015 [71] wurde ein 3-Zonen-Plasmagasmodell eingeführt, wie in **Abbildung 16a)** dargestellt. In **Abbildung 16b)** und **c)** sind jeweils Bilder des Axial-III-Brenners ohne und mit Suspension dargestellt. Die Unterteilung erfolgt anhand des Wärme- und Impulstransfers, welcher von Zone 1 nach Zone 3 abnimmt. Im Plasmagasstrom-Randbereich in Zone 3 ist die Fragmentation in kleinere Tropfen noch möglich, jedoch werden die kleinen Partikel nicht mehr komplett aufgeschmolzen. Zudem kommt es in diesem Bereich typischerweise zu Verwirbelungen und Turbulenzen und dem Eintrag von Umgebungsluft (Shigeta, 2016 [72]). Partikel mit niedriger Massenträgheit im Randbereich können mit den Verwirbelungen interagieren und deren Flugbahnen ändern (Fouxon, 2012 [73]).

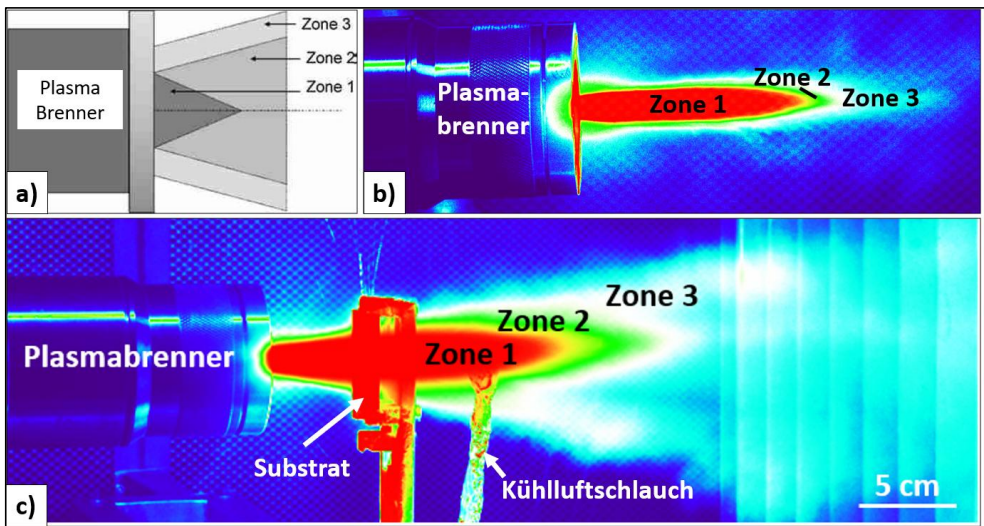


Abbildung 16a) Schematischer 3-Zonen-Aufbau eines Plasmagasstromes (modifiziert nach Fauchais et al., 2015 [71]) b) Reales Bild in Falschfarben eines SPS-Plasmagasstromes, gespritzt mit einem Axial-III-Plasmabrenner (Foto von H. Moitroux) c) Plasmagasstrom mit gespritzter Suspension neben einem Substrat (Foto von H. Moitroux)

Der Plasmagasstrom, der die aufgeschmolzenen Partikel beinhaltet, trifft senkrecht auf das Substrat und staut sich beim Auftreffpunkt. In der Folge wird der Strom parallel zur Substratoberfläche abgelenkt (Mauer & Vaßen, 2020 [66]). Dies resultiert in einer Reduktion der axialen Geschwindigkeit bei gleichzeitiger Erhöhung des statischen Drucks. Infolge von Reibungseffekten zwischen dem Gasstrom und der Oberfläche bildet sich eine Gasgrenzschicht (engl.: boundary layer) vor dem Substrat aus, welche mit den Partikeln im Plasmagasstrom interagiert. Partikel bzw. Schmelztropfen mit hoher Massenträgheit erfahren durch diese Schicht kaum eine Beeinflussung und schlagen nahezu senkrecht auf die Substratoberfläche auf. Partikel mit niedriger Massenträgheit werden vor dem Substrat abgelenkt und folgen dem Gasstrom parallel zur Substratoberfläche (Mauer & Vaßen, 2020 [66]). Dabei treffen sie beispielsweise seitlich auf Rauheitsspitzen. Durch nachfolgende

Ablagerung und Abschattungseffekte entstehen Kolumnen mit Lücken zwischen diesen (VanEvery et al., 2011 [74]).

Um eine Ablenkung der Partikel zu gewährleisten und ein Blockieren der Kühllöcher zu verhindern, ist es erforderlich, dass diese dem vor dem Substrat abgelenkten Gasstrom folgen können. Die dimensionslose Stokes-Zahl kann zur Beschreibung des Verhaltens der Partikel herangezogen werden, siehe **Gl. 22**. Sie beschreibt das Verhältnis der charakteristischen Zeit des Partikels (τ_{Partikel}) zu der des Gasstromes (τ_{Gasstrom}) (Mauer & Vaßen, 2020 [66]). Sie hilft dabei zu bestimmen, ob die Bewegung eines Partikels durch viskose Kräfte (niedrige Stokeszahl) oder durch Trägheitskräfte (hohe Stokeszahl) dominiert wird.

Die charakteristische Zeit des Partikels ist die Zeit, die ein Partikel benötigt, um auf die Änderung in der Strömung des umgebenen Fluids zu reagieren. Ein niedriger Wert bedeutet, dass die Partikel schnell auf die Änderungen des Gasstromes reagieren können. Dabei ist für ein Ablenken der Partikel eine Stokeszahl kleiner als eins notwendig, was durch einen niedrigen Partikeldurchmesser, niedrige Dichte des Partikels und hohe dynamische Viskosität des Gases möglich wird. Die charakteristische Zeit des Gasstroms stellt ein Maß für dessen Reaktionsfähigkeit auf Änderungen in der Strömung dar. Dabei ist für das Ablenken eine niedrige Geschwindigkeit des Gasstroms vorteilhaft, da dies eine dickere Gasgrenzschicht zur Folge hat. Für eine Stokes-Zahl größer als eins werden die Partikel nicht abgelenkt und treffen nahezu senkrecht auf die Probe.

$$\text{Gl. 22. } St = \frac{\tau_{\text{Partikel}}}{\tau_{\text{Gasstrom}}} = \frac{\rho_p \cdot d_p^2 \cdot v_g}{\mu_g \cdot \delta_{BL}}$$

Mit ρ_p = Dichte des Partikels, d_p = Durchmesser des Partikels, v_g = Geschwindigkeit des Gasstromes, μ_g = dynamische Viskosität des Gasstromes und δ_{BL} = Dicke der Gas-Grenzschicht vor dem Substrat

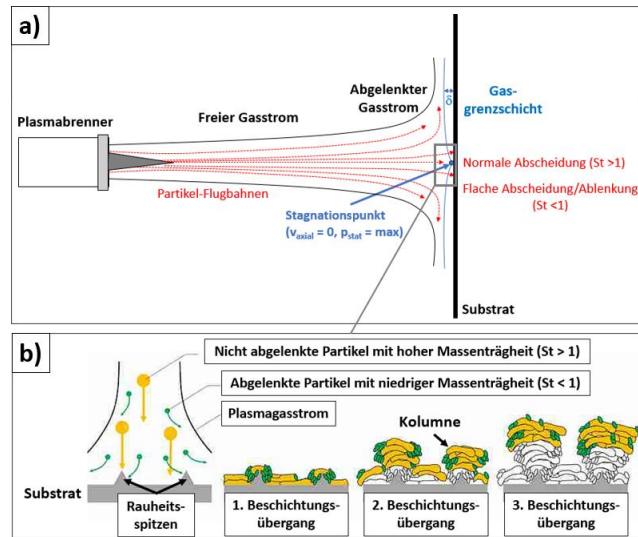


Abbildung 17 a) Schematisches Bild des Plasmagasstromes mit Partikelflugbahnen b) Bildung einer kolumnaren Mikrostruktur modifiziert nach (nach Bernard et al., 2017 [9])

Folglich kann abgeleitet werden, dass eine Ablenkung von Partikeln mittels kleinerer Durchmesser und niedrigerer Partikelgeschwindigkeiten erzielbar ist. Zudem lassen sich Partikel in Zone 2 und Zone 3 einfacher ablenken, da die Geschwindigkeit des Gasstroms nach außen hin abnimmt ebenso wie die Geschwindigkeit der Partikel.

c) Gasstrom-Substrat Wechselwirkung

Analog zum Partikel wirken aerodynamische Kräfte zwischen Gasstrom und Substrat, welche zu einer Stagnation und Ablenkung des Gasstroms führen und somit die charakteristische Zeit des Fluids beeinflussen. Die Größe dieser Kräfte ist von der Form und Größe des Substrats, der Geschwindigkeit, der Masse, der Viskosität und Kompressibilität des Gasstroms abhängig (Wang et al., 2007 [75]). Das Substrat weist einen Strömungswiderstand gegenüber dem senkrecht auftreffenden Gasstrom auf und kann ein starkes Abbremsen von diesem bewirken. Der Strömungswiderstand setzt sich aus dem Druckwiderstand und dem Reibungswiderstand zusammen. In Abhängigkeit von der Form des Substrats und der Anströmrichtung kann entweder der Druckwiderstand oder der Reibungswiderstand einen größeren Beitrag zum Strömungswiderstand leisten. Beide Effekte werden im Widerstandsbeiwert C_D aus **Gl. 23** berücksichtigt. Dieser ist sowohl abhängig von der Form des Objektes als auch von der Reynoldszahl. Die Form des Objektes hat einen entscheidenden Einfluss auf den Widerstandsbeiwert. Es kann festgehalten werden, dass eine stromlinienförmige Form zu einer Verringerung des Widerstandsbeiwerts führt. Zusätzlich wird der Widerstandsbeiwert durch eine Erhöhung der Reynoldszahl reduziert. Dies ist auf den Übergang in eine turbulente Strömung zurückzuführen, welcher zu einer Ablösung der Strömung von der Substratoberfläche führen kann.

$$\text{Gl. 23. } F_D = C_D \cdot A \cdot \frac{\rho \cdot v^2}{2}$$

Mit C_D = Widerstandsbeiwert des Objektes (Substrat), A = Referenzfläche (Substrat), ρ = Dichte des Gasstromes, v = Relativgeschwindigkeit zwischen Gasstrom und Substrat.

i) Druckwiderstand:

An der Stelle, an der der Gasstrom auf das Substrat trifft, staut sich der Gasstrom und es bildet sich ein Staudruck aus ($p_{\text{Gesamt}} = p_{\text{statisch}} + \frac{1}{2} \rho v^2$). Dieser wirkt senkrecht zur Oberfläche und steigt mit der Aufprallgeschwindigkeit des Gasstroms. Das Druckfeld verteilt sich radial über die Oberfläche und nimmt nach außen hin ab (Dolmaire et al., 2020 [76]). Der Druck stellt ein Maß für den Impuls der Gasmoleküle dar, sodass eine Veränderung der Druckverteilung eine Kraft auf den Körper erzeugt. Durch signifikante Druckunterschiede zwischen der Vorder- und Rückseite kommt es in der Regel zum Strömungsabriss und zur Bildung von Verwirbelungen auf der Rückseite des Körpers (Anderson, 2007 [77]).

ii) Reibungswiderstand und Bildung der Gas-Grenzschicht:

Der Reibungswiderstand sowie die Bildung der Gas-Grenzschicht resultieren aus der Tatsache, dass Gasmoleküle bei der Strömung über die Oberfläche haften bleiben. Die an der Oberfläche haftenden Moleküle werden bei ihren Zusammenstößen mit den Molekülen der Strömung verlangsamt. Dies resultiert in einer Verlangsamung der Strömung direkt über den Molekülen. Mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche nimmt die Anzahl der von der Oberfläche beeinflussten Kollisionen ab (Böswirth & Bschorer, 2012 [78]). Die Reibung führt zur Bildung von Schubspannungen (τ) an der Kontaktfläche zum Körper. Diese sind proportional zum Viskositätskoeffizienten (μ) und vertikalen Geschwindigkeitsgradienten (dv/dy), wie in Gl. 24 dargestellt (Anderson, 2007 [77], Böswirth & Bschorer, 2012 [78]).

$$\text{Gl. 24. } \tau = \mu \cdot \frac{dv}{dy}$$

Infolgedessen bildet sich in der Nähe der Oberfläche eine dünne Gasgrenzschicht, in der die Geschwindigkeit von null an der Oberfläche auf den Wert der freien Strömung von der Oberfläche weg ansteigt. Daher definiert diese die Grenze zwischen der viskosen Zone in der Nähe der Substratoberfläche und der Außenströmung, in der keine viskosen Reibungsverluste auftreten. Die Dicke dieser Gasgrenzschicht wird z. B. durch die Geschwindigkeit der Grenzschichtströmung definiert, bei der 99 % der Außenströmung erreicht werden (vgl. Anderson, 2007 [77]). Die Dicke folgt einer Wurzelfunktion und ist abhängig von der Reynoldszahl. Bei einer niedrigen Reynoldszahl überwiegen die viskosen Kräfte, sodass sich eine laminare Grenzschicht ausbildet. Der Verlauf der Dicke dieser Grenzschicht nach Blasius kann mit folgender Formel abgeschätzt werden (Schlichting & Gersten, 2006 [79]):

$$\text{Gl. 25. } \frac{\delta_{99}}{l} = \frac{5}{\sqrt{Re}} \cdot \sqrt{\frac{x}{l}}$$

Mit l = Plattenlänge, Re = Reynoldszahl, x = Lauflänge mit $x = 0$ als Startpunkt der Gasgrenzschicht

Bei einer bestimmten Länge x wird die Grenzschicht turbulent, was mit einer Zunahme der Grenzschichtdicke und der Wandschubspannung einhergeht, siehe **Abbildung 18** (Schlichting & Gersten, 2006 [79]). Eine Zunahme der Rauigkeit der Oberfläche führt zu einem früheren Übergang zu einer turbulenten Strömung (Anderson, 2007 [77]). Infolge der Verlangsamung des Gasstroms in der viskosen Zone manifestiert sich ein negativer Druckgradient ($dp/dx < 0$), wodurch eine Abtrennung der Gasgrenzschicht von der Oberfläche induziert wird (Anderson, 2007 [77]). Die Bildung der Gasgrenzschicht bedingt eine Verschiebung der Stromlinien der Hauptströmung von der Oberfläche. Die Größe dieser Verschiebung wird durch die Verdrängungsdicke δ^* bestimmt, siehe **Gl. 26**. Diese entspricht etwa einem Drittel der Grenzschichtdicke δ_{99} (Schlichting & Gersten, 2006 [79]).

Gl. 26. $\delta^* = \frac{1.72x}{\sqrt{Re_x}}$

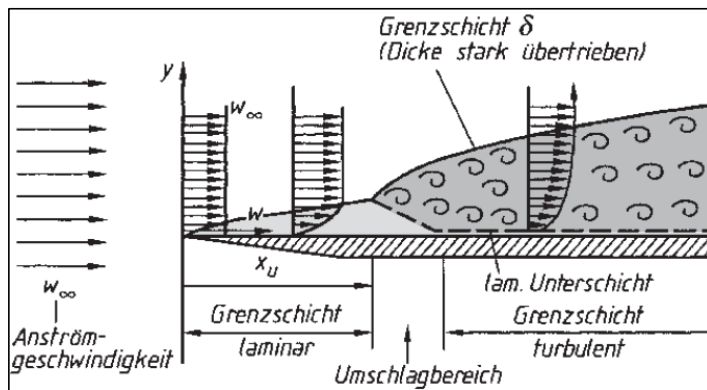


Abbildung 18 Laminare und turbulente Grenzschicht einer längsangeströmten Platte (Böswirth & Bschorer, 2012 [78])

Eine Erhöhung der Viskosität des Gasstroms kann das Ablenken der Partikel begünstigen. Die Erhöhung der Viskosität kann durch den Einsatz eines heißen Gasstroms mit einem hohen Anteil an Argon oder Helium erzielt werden, da die Viskosität von Argon bis ungefähr 13 000 Kelvin und von Helium bis 20 000 Kelvin zunimmt (Fauchais, 2021 [43]). Neben dem Faktor der Viskosität sind eine niedrige Gasgeschwindigkeit sowie eine strömungsgünstige Form des Substrats für eine Erhöhung der Gasgrenzschichtdicke förderlich.

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

Als zweite Alternative zu APS kombiniert das Plasma-Spray-Physical-Vapor-Deposition (PS-PVD)-Verfahren die Vorteile von zwei Technologien, nämlich EB-PVD und Plasmaspritzen. Das PS-PVD-Verfahren erzeugt ebenfalls kolumnare Strukturen, die denen des EB-PVD-Verfahrens ähneln. Des Weiteren ermöglicht es höhere Abscheideraten sowie potenzielle Kosteneinsparungen im Vergleich zu EB-PVD (Mauer et al., 2013 [80]). Beim PS-PVD-Verfahren erfolgt die Injektion eines feinen Pulvers mit einer Partikelgröße von einem bis dreißig Mikrometern in einen Hochleistungsplasmastrahl (bis zu 180 kW) bei niedrigem Arbeitsdruck (≤ 2 mbar) (Von Niessen & Gindrat, 2011 [81]). Die hohen Temperaturen, denen die Partikel ausgesetzt sind, führen zu deren Aufschmelzen und sogar Verdampfung vor der Abscheidung (Von Niessen & Gindrat, 2011 [81], Mauer, 2014 [82]). Die Abscheidung erfolgt primär durch Kondensation der verdampften Teilchen in der Gas-Grenzschicht des Substrats, wo eine Übersättigung wahrscheinlich ist (Mauer & Vaßen, 2020 [66]). Darüber hinaus können kugelförmige Partikel, die nicht verdampft, sondern geschmolzen und wieder erstarrt sind, in den Beschichtungen vorhanden sein (Hospach, 2012 [83]). Bei langen Spritzdistanzen und einem hohen Verdampfungsgrad können kolumnar-federartige Strukturen erzeugt werden. Aufgrund der Transportweise des Materials in der Dampfphase innerhalb des Stroms erfolgt eine Ablagerung in Bereichen, die für das Plasma zugänglich sind (Mauer et al., 2013 [80]). Dies erlaubt die Beschichtung von abgeschatteten Bereichen, einschließlich komplexer Geometrien wie Mehrfachturbinen-Schaufeln oder Doppelschaufeln (Von Niessen & Gindrat, 2011 [81]). Die effektive Möglichkeit der Ablenkung des Gasstroms sowie die Verwendung von Material in einer Dampfphase erlauben die Offenhaltung millimetergroßer Kühllöcher. Dies konnte an Triebwerkskomponenten demonstriert werden (Vardelle et al., 2016 [10]).

2.5 Nickelaluminid-Diffusionsschichten hergestellt mit pack cementation und out-of-pack cementation

Eine weitere Möglichkeit, Metalle vor Korrosion und Oxidation zu schützen, sind Diffusionsschichten, die mittels des Pack-Cementation-Verfahrens hergestellt werden können. Die erstmalige Erwähnung von Aluminidschichten, die auf diese Weise hergestellt wurden, findet sich in einem Patent von Van Aller, 1915 [84], und in einem Forschungsbericht von Allison und Hawkins, 1914 [85].

Dabei handelt es sich um einen Chemical-Vapor-Deposition-Prozess, bei dem das Metallsubstrat zusammen mit einer Pulvermischung (pack) in einem abgeschlossenen Behälter unter Schutzatmosphäre im Ofen erhitzt wird (Mevrel, 1986 [86]). Durch Reaktionen des Pulvers, Gasbildung und Diffusionsprozesse am und im Metallsubstrat erfolgt eine Anreicherung der Oberfläche mit Oxidbildnern wie Aluminium, Chrom, oder Silizium, welche eine schützende Oxidschicht bilden. Insbesondere das Anreichern von Nickelsuperlegierungen mit Aluminium (Aluminieren/Alitieren) ist etabliert, bei dem beispielsweise die β -NiAl-Phase hergestellt wird. Das Phasendiagramm in **Abbildung 19** veranschaulicht die verschiedenen Nickelaluminid-Phasen. Bei einem Aluminiumgehalt von fünfzig Prozent wird die Phase als stöchiometrische β -NiAl-Phase bezeichnet (Chandio, 2015 [87]). Bei einem höheren Aluminiumgehalt wird die Phase als hyperstöchiometrisch und bei einem niedrigeren Aluminiumgehalt als hypo-stöchiometrisch bezeichnet. Eine stöchiometrische Zusammensetzung ist dabei vorteilhaft, da sie eine bessere Oxidationsbeständigkeit bietet (Chandio, 2015 [87]).

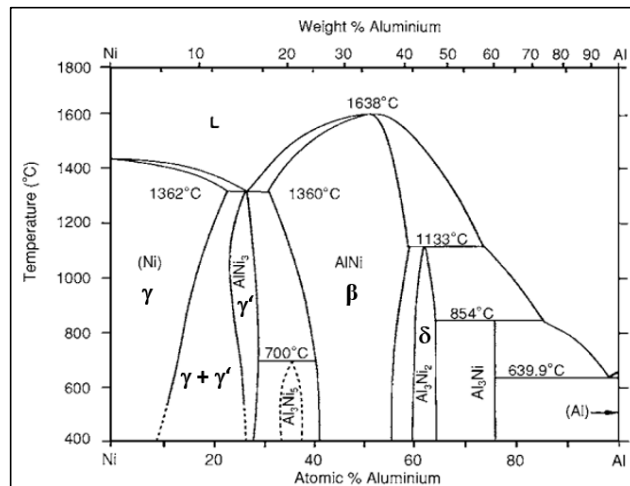


Abbildung 19 Phasendiagramm des Al-Ni-Systems mit den Phasen jeweils ergänzt nach (Lopez, 2002 [88])

Bei erhöhten Temperaturen in einer Luftatmosphäre bildet sich eine langsam wachsende α - Al_2O_3 -Schicht, welche das Metallsubstrat vor Oxidation schützt. Des Weiteren weist die Nickelaluminidphase eine hohe Schmelztemperatur sowie eine niedrige Dichte auf, weshalb sie

für Hochtemperaturanwendungen wie für Turbinenschaufeln verwendet wird (Chandio, 2015 [87], Levine, 1985 [89], Izumi, 2003 [90], Izumi, 2005 [91]). Für die Anwendung in Turbinenschaufeln wird die β -NiAl-Phase zusätzlich mit Platin dotiert, da dies die Poren an der TGO/BC-Grenzfläche und die Korrosion durch Schwefel reduziert und somit die Hochtemperaturbeständigkeit verbessert (Tawancy et al., 1995 [92]). Des Weiteren begünstigt das Platin die Bildung einer besser haftenden, schützenden, thermisch gewachsenen Aluminiumoxidschicht. (Das, 2013 [93]).

2.5.1 Herstellung und Funktion der Pulverkomponenten

Die eingesetzten Pulvermischungen enthalten einen Halid-Aktivator, ein Metall oder eine Metalllegierung als Ausgangsstoff (Donor) und inertes Füllmaterial, siehe **Tabelle 1**.

Die Funktion des Aktivators besteht in der Reaktion mit dem Donor-Material, wodurch beispielsweise Metallhalide gebildet werden, welche das gewünschte Metall zum Substrat transportieren. Der Partialdruck der Metallhalid-Gase spielt eine entscheidende Rolle beim Transport, da ein hoher Partialdruck zu einem verstärkten Transport der Metallhalide zur Substratoberfläche führt (Chandio, 2015 [87]). Das Füllmaterial, beispielsweise Aluminiumoxid, hat die Funktion, das Sintern bzw. die Agglomeration des metallischen Ausgangsstoffes zu verhindern (Bozza, 2014 [94], Bose, 2007 [95]). Die Aluminiumaktivität des Ausgangsstoffes bestimmt, welche Aluminid-Phasen sich bilden und welche Mikrostruktur die Diffusionsschicht aufweist. Durch die Wahl einer Binärlegierung, beispielsweise aus Chrom und Aluminium, besteht die Möglichkeit, die Aluminiumaktivität zu reduzieren und eine gleichzeitige Anreicherung von Chrom zu erzielen, sofern die Partialdrücke ihrer Halide vergleichbar sind (Kung, 1988 [96]). Die während des Prozesses ablaufenden Reaktionen sind in **Abbildung 20** zusammengefasst.

Tabelle 1 Übersicht der Pulverpaket-Zusammensetzung beim Alitieren (Chandio, 2015 [87])

Aktivator	NH ₄ Cl, NH ₄ F, AlF ₃ , NaCl, NaI
Ausgangsstoff/Donor	Al, Cr-Al
Füllmaterial	Al ₂ O ₃

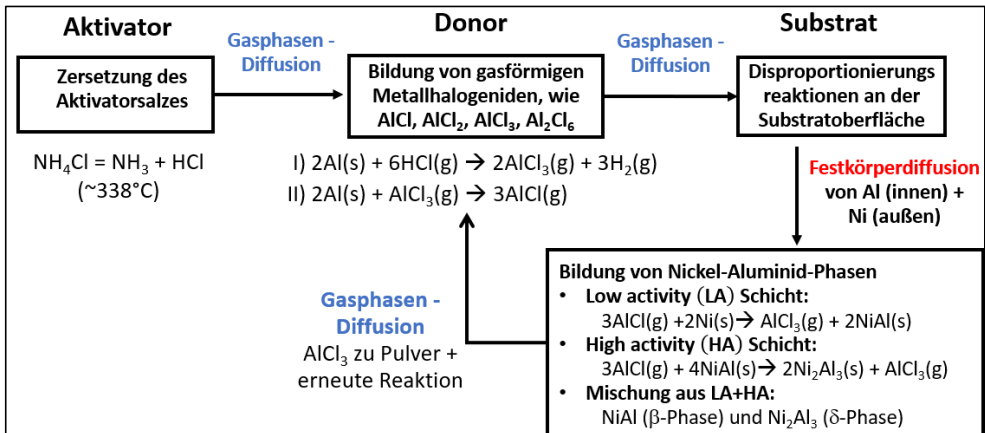


Abbildung 20 Übersicht über die Reaktionen, die während des Aluminier-Verfahrens ablaufen können. Erstellt aus (Chandio, 2015 [87]), (Thoma et al., 2011 [97])

2.5.2 Einflussfaktoren auf das Schichtwachstum

Die Zusammensetzung und Mikrostruktur der Aluminid-Diffusionsschicht sind grundsätzlich von der Pulverzusammensetzung, der Herstellungstemperatur und der Zeit abhängig (Chandio, 2015 [87]). Insbesondere die Aluminiumaktivität in Substrat und Donor bestimmt die Richtung der Diffusionsvorgänge. Die treibende Kraft hinter der Diffusion ist die Reduktion der freien Energie (Bargel, 2008 [98]). In den meisten praktischen Fällen bedeutet dies, dass ein Konzentrationsgradient besteht und die Diffusion von Bereichen höherer (Substratoberfläche) zu Bereichen niedrigerer Konzentration (Substratzentrum) erfolgt.

Der Materialfluss erfolgt gemäß dem ersten Fick'schen Gesetz, siehe **Gl. 27**.

$$\text{Gl. 27. } dm_A = -D \cdot \frac{dc_A}{dx} \cdot S \cdot dt$$

dm_A = Stoffmenge A, die bei einem Konzentrationsgefälle dc_A/dx in der Zeit dt durch eine rechtwinklig zur Diffusionsrichtung stehende Fläche S transportiert wird (Bargel, 2008 [98]). D ist der Diffusionskoeffizient und stellt ein Maß für das Wanderungsbestreben der Atomart A im Material dar, welches materialspezifisch ist (Bargel, 2008 [98]). Der Diffusionskoeffizient bestimmt neben dem Konzentrationsgradienten die Geschwindigkeit des Stofftransportes und ist temperaturabhängig (Bargel, 2008 [98]). Die resultierende Schichtdicke (x) kann mit folgender Gleichung abgeschätzt werden (Naji et al., 2014 [99][98]).

$$\text{Gl. 28. } x \sim \sqrt{D \cdot \Delta a \cdot t}$$

2.5.3 Mikrostrukturen der Diffusionsschichten

Die Mikrostrukturen der NiAl-Schichten werden beispielsweise, nach ihrer Al-Aktivität in Low-activity (LA) und High-activity (HA) unterschieden (Goward et al., 1971 [100]) und sind in **Abbildung 21** gezeigt.

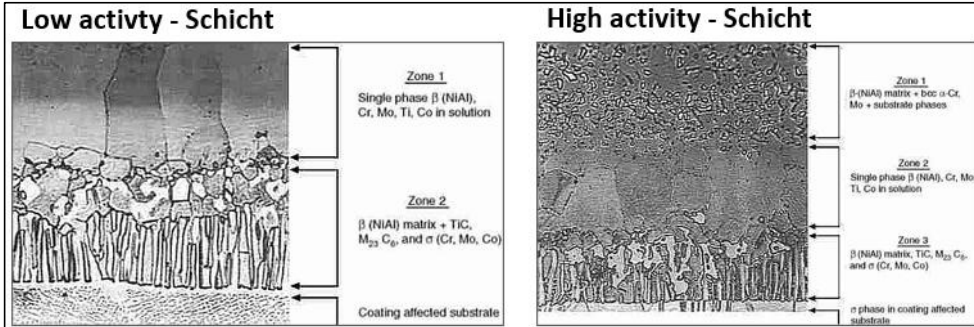


Abbildung 21 Low-and High activity NiAl-Schicht (nach Wärmebehandlung) hergestellt in einer Nickelsuperlegierung (In738) (nach Goward et al., 1971 [100])

a) Low-Activity-Schicht

Für Low-Activity-Schichten werden zum Beispiel Binärlegierungen aus Chrom und Aluminium verwendet, in denen die Al-Aktivität reduziert ist (Stern, 1996 [101]). Der Dampfdruck der Aluminiumhalide ist niedriger, weshalb höhere Temperaturen von 1000-1150°C benötigt werden. Die erhöhten Temperaturen resultieren in einer verstärkten Diffusion von Nickel, welches nach außen diffundiert und mit dem ankommenden Aluminium zu einer nickelreichen (hypostöchiometrischen) β -NiAl-Phase reagiert (Stern, 1996 [101]). In dieser Phase weist Nickel die höchste Diffusivität auf (Shankar et al., 1978 [102]). Neben Nickel diffundieren weitere Elemente aus dem Substrat in die Diffusionsschicht und verbleiben im Mischkristall oder fallen aus (Thoma et al., 2011 [97], Stern, 1996 [101]). Die Diffusion von Nickel nach außen führt zum Ausfallen von Legierungselementen, die zuvor im Mischkristall vorhanden waren. Diese blockartigen MC- oder $M_{23}C_6$ -Typ-Carbide ($M = Ti, Nb, Mo, W, Hf, Ta$) bilden sich nahe der ursprünglichen Oberfläche aus (Stern, 1996 [101]). Durch die Diffusion von Nickel und Kohlenstoff bildet sich eine Interdiffusionszone. Die Bildung von Karbiden erfolgt sowohl aus der Hauptlegierung als auch aus der Degeneration von Karbiden unterhalb der Beschichtung. Der Kohlenstoff reagiert mit den Refraktärmetall-Legierungselementen in der an Nickel verarmten Zone und scheidet Karbide vom Typ MC aus (Stern, 1996 [101]).

Der Vorteil dieses Schichttyps besteht darin, dass keine spröde δ - Ni_2Al_3 -Phase entsteht und damit eine nachträgliche Wärmebehandlung entfällt (Chandio, 2015 [87]). Das Wachstum der Schicht nach außen ermöglicht die Umschließung von Pulverpartikeln durch die Schicht. In der Nähe der ursprünglichen Oberfläche entstehen zusätzlich Kirkendall-Poren. Diese Poren bilden sich im Metall unterhalb der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat durch Kondensation des Gegenstroms von Leerstellen (Stern, 1996 [101]). Der Ausgleich der ungleichen

Ströme von Nickel, welches nach außen, und Aluminium, welches nach innen diffundiert, führt zur Bildung dieses Porensystems (Stern, 1996 [101]). Diese sind nachteilig für einen effektiven Korrosionsschutz.

b) High-Activity-Schicht

Bei Verwendung von Aluminiumpulver als Ausgangsmaterial und ausreichender Menge an Aktivatorgas ist die Aluminiumaktivität an der Oberfläche hoch und die Diffusion von Aluminium erfolgt zum Substrat, wie beispielsweise einer Nickelbasislegierung (Stern, 1996 [101]). Dadurch wächst die Diffusionsschicht nach innen. Die hohe Aluminiumaktivität erlaubt die Verwendung von niedrigeren Temperaturen von 700 bis 900 °C. Nickel aus der Nickellegierung reagiert an der Oberfläche mit Aluminium zu NiAl (β -Phase) und Ni_2Al_3 (δ -Phase). Chrom und Molybdän welche zuvor im Mischkristall mit Nickel waren, scheiden aus und bilden MC-Karbid-Partikel, welche reich an refraktären Elementen sind (Stern, 1996 [101]). Die Wachstumsrate der Schicht ist dabei abhängig von der Diffusionsrate von Aluminium in der Al-reichen δ - Al_3Ni_2 -Phase (Stern, 1996 [101]).

Die δ -Phase ist jedoch spröde und wird durch eine nachfolgende Wärmebehandlung bei Temperaturen von über tausend Grad und unter Abwesenheit einer Al-Quelle in eine Al-reiche (hyperstöchiometrische) β -Phase umgewandelt. Dabei diffundiert das Aluminium aus der aluminiumreichen δ -Phase weiter nach innen, während gleichzeitig vermehrt Nickel vom Substrat nach außen diffundiert (Stern, 1996 [101]). Die Diffusion von Nickel nach außen führt zum einen zur Ausscheidung von Legierungselementen, die zuvor im Mischkristall vorhanden waren, und zum anderen zur Bildung einer Interdiffusionszone (Das et al., 1998 [103]). Die Phasen in dieser Zone sind typischerweise angereichert mit Elementen wie Chrom, Molybdän und Wolfram. Zwischen der äußeren Diffusionsschicht und der Interdiffusionszone bildet sich eine weitere Zone, die dann aus der β -AlNi-Phase besteht. Die Korngröße ist höher und enthält weniger refraktäre Ausscheidungen (Chandio, 2015 [87]).

Der Vorteil dieser Herstellungsmethode besteht in einem hohen Aluminiumgehalt in der Diffusionsschicht, einer geringen Einlagerung von Pulverpartikeln sowie der Abwesenheit von Kirkendall-Poren (Chandio, 2015 [87]).

2.5.4 Vor- und Nachteile der Diffusionsschichten im Vergleich zu gespritzten Bondcoats

Der Vorteil der Diffusionsschichten liegt in ihrer günstigen Herstellung, da z. B. mehrere Teile gleichzeitig alitiert werden können (Mevrel, 1986 [86]). Durch die sich bildenden Gasphasen können komplexe Substratgeometrien, sowie Kühlkanäle gleichmäßig beschichtet werden (Mevrel, 1986 [86]). Um Pulverreste in Kühllöchern zu vermeiden, können sogenannte out-of-pack-cementation-Aufbauten verwendet werden, bei denen das Pulver vom Substrat räumlich getrennt ist (Thoma, 2011 [97]). Die Diffusionsschichten besitzen eine gute Anbindung an das Substrat, da sie Teil des Substrates sind (Mevrel, 1986 [86]). Als Nachteile sind die Abhängigkeit von der Substratzusammensetzung sowie die Sprödigkeit unterhalb der Übergangstemperatur zu nennen (Eskner, 2004 [104]).

Im Vergleich dazu bieten die gespritzten Bondcoats/Deckschichten (engl.: overlay coatings) eine bessere Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit auch bei höheren Temperaturen. Die MCrAlX (M= Ni, Co, Fe, X = Y, Si, Ta, Hf) - Legierungssysteme können zudem durch Auswahl geeigneter Legierungselemente für die jeweilige Anwendung angepasst werden (Eskner, 2004 [104], Nicholls, 1998 [105]). Die genannten Materialsysteme sind in **Abbildung 22** dargestellt.

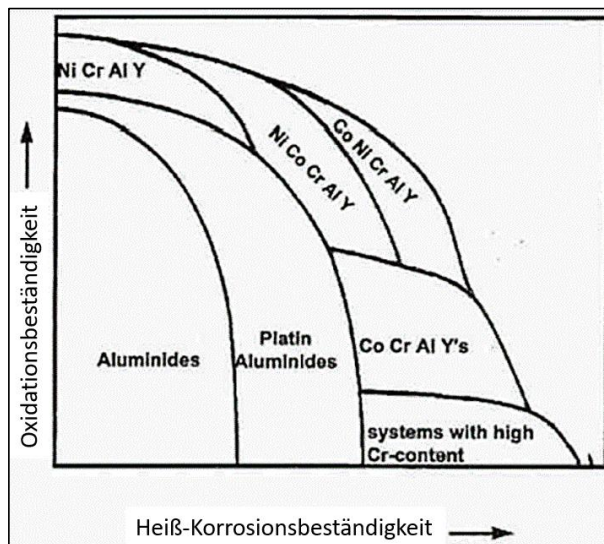


Abbildung 22 Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit verschiedener Materialien (nach Nicholls, 1998 [105])

2.6 Schädigungsmechanismen eines Wärmedämmschichtsystems

Im Betrieb sind Komponenten, die mit Wärmedämmschichten beschichtet sind, extremen Temperaturen, Temperaturänderungen und Spannungsbedingungen ausgesetzt. Sie müssen zudem die Fähigkeit aufweisen, mehrere tausend Starts und Landungen sowie industrielle Gasturbinen bis zu 30.000 Betriebsstunden auszuhalten (Padture et al., 2002 [13]). Die wesentlichen Schädigungsmechanismen sind Rissbildung und Rissausbreitung, welche durch Spannungen verursacht werden, die durch eine thermische Fehlanpassung zwischen Metall und Keramik entstehen. Zudem spielt die Oxidation der Metalle eine entscheidende Rolle, insbesondere das Wachstum der TGO-Schicht an der Haftvermittlerschicht. Des Weiteren ergeben sich kontinuierliche Modifikationen der Zusammensetzung, Mikrostruktur, Grenzflächenmorphologie sowie der Eigenschaften des Wärmedämmschichtsystems (Padture et al., 2002 [13]). Diese sind das Resultat einer komplexen Wechselwirkung verschiedener Prozesse, darunter Diffusion, Oxidation, Phasenumwandlungen, elastische und plastische Verformung, Kriechverformung, thermische Ausdehnung, Wärmeleitung und Absorption von Wärmestrahlung, Bruch, Materialermüdung und Sintern (Padture et al., 2002 [13]).

2.6.1 Spannungen

Der Begriff „Spannung“ bezeichnet eine Kraft (F), die auf eine äußere oder innere Oberfläche (A) eines Körpers wirkt. Dies kann eine reversible, elastische oder irreversible, plastische Verformung z. B. in Form einer Dehnung zur Folge haben. Im Rahmen dieser Betrachtung wird ausschließlich der elastische Fall analysiert. Die Proportionalitätskonstante (E) zwischen Spannung und Verformung wird als Elastizitätsmodul bezeichnet. Dieser Zusammenhang ist im Hooke'schen Gesetz zusammengefasst (vgl. **Gl. 29**). Für den Bereich kleiner Spannungen gilt der lineare Zusammenhang, während er sich für große Spannungen zu einem komplexen, nichtlinearen Zusammenhang ändert (Gross & Marx, 2012 [106]).

Gl. 29. $\sigma = E \cdot \varepsilon$

Die Beschreibung von Spannungen in einem Körper erfolgt durch die Zerlegung des Körpers in kleine Volumenelemente, auf welche die Kräfte wirken. Die Volumenelemente erfahren unter dem Einfluss der Spannungen Deformationen (Gross & Marx, 2012 [106]). Betrachtet man die auf ein Flächenelement ΔA wirkende Kraft ΔF , so lässt sich diese in eine Normalkomponente ΔF_n und zwei zueinander senkrecht stehende Tangentialkomponenten ΔF_{t1} und F_{t2} aufteilen (Gross & Marx, 2012 [105]). Dies ist in **Abbildung 23 a**) dargestellt. Die mit der Normalkomponente assoziierte Spannung $\Delta F_n/\Delta A$ wird als Normalspannung bezeichnet, während die beiden Tangentialkomponenten $\Delta F_{t1}/\Delta A$ und $\Delta F_{t2}/\Delta A$ als Schubspannungen klassifiziert werden. Im Falle von Normalspannungen wirkt die Kraft senkrecht zur Fläche, während sie bei Schubspannungen parallel zur Fläche wirkt. Der Spannungszustand eines kleinen würfelförmigen Volumenelements wird durch neun Größen beschrieben, wobei für jede Seite des Würfels drei Kraftkomponenten berücksichtigt werden (vgl. **Abbildung 23 b**)). Der Spannungszustand wird folglich mit einem Spannungstensor beschrieben (vgl. **Gl. 30**).

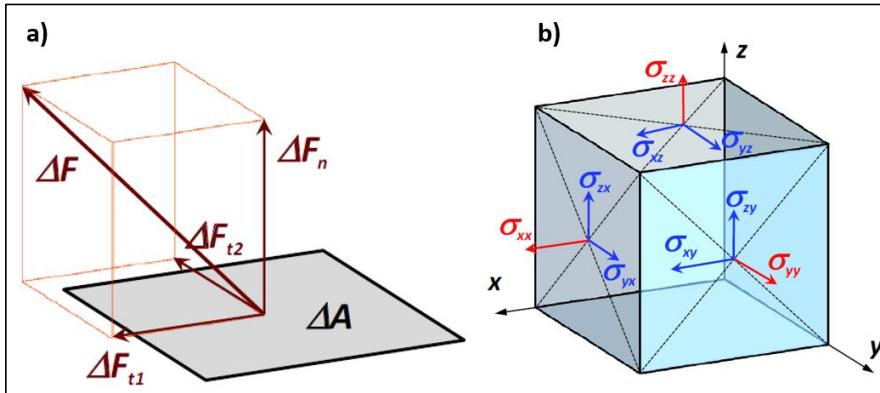


Abbildung 23 a) Kraft mit Normal- und zwei Tangentialkomponenten, welche auf ein Flächenelement ΔA wirken **b)** Spannungskomponenten mit Normalspannungen (rot) und Schubspannungen (blau) (Gross & Marx, 2012 [106])

$$\text{Gl. 30. } \hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad \sigma_{ij} = \frac{\text{Kraftkomponente in } i\text{-Richtung}}{\text{Fläche mit Normalkomponente in } j\text{-Richtung}}$$

Eine Zug- bzw. Druckbelastung liegt vor, wenn die Schubspannungen verschwinden und die Kraft gleichmäßig am Körper angreift. Die Biegung erfolgt durch eine nicht gleichmäßig verteilte Zug- bzw. Druckbelastung, wodurch eine ungleichmäßige Verformung resultiert. Eine Scherung manifestiert sich, wenn lediglich die Schubspannungen wirken, d. h., die Kräfte parallel zur Oberfläche wirken (Gross & Marx, 2012 [106]).

Eine durch eine Koordinatentransformation bewirkte Drehung des Koordinatensystems führt zu einer Änderung der Werte des Tensors, welcher jedoch den gleichen Spannungszustand beschreibt. Durch eine Drehung des Koordinatensystems werden die Schubspannungen null und es lassen sich die Hauptspannungen σ_1 , σ_2 , σ_3 ermitteln (vgl. Gl. 31). Hierbei handelt es sich um die maximalen (σ_1), mittleren (σ_2) und minimalen Normalspannungen (σ_3), die für das Versagen der spröden Keramiken von Bedeutung sind. Dabei gilt $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$.

$$\text{Gl. 31. } \hat{\sigma}' = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix}$$

a) Spannungen durch thermische Fehlanpassungen

Die mehrschichtigen TBC-Systeme sind während des Betriebs wiederholten Zyklen des schnellen Aufheizens und Abkühlens während des Hoch- und Runterfahrens von Turbintriebwerken sowie einer längeren Exposition bei erhöhten Temperaturen während des Betriebs ausgesetzt. Aufgrund der differierenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen der

dünnen Keramikschrift und dem Substrat kommt es zu Dehnungen (vgl. **Gl. 32-Gl. 34**) und damit zu Spannungen in der Schicht. Die Gesamtdehnung setzt sich unter anderem aus der Summe der thermischen Dehnung und der elastischen Dehnung zusammen. Unter der Voraussetzung eines Kräftegleichgewichtes (**Gl. 35**) zwischen Substrat und Topcoat kann die axiale In-Plane-Spannung des Topcoats bestimmt werden (vgl. **Gl. 36**) (Martena et al., 2006 [107]):

$$\text{Gl. 32. } \varepsilon_{\text{Sub}}^{\text{el}} - \varepsilon_{\text{TC}}^{\text{el}} = -(\varepsilon_{\text{Sub}}^{\text{th}} - \varepsilon_{\text{TC}}^{\text{th}})$$

Die elastischen Dehnungen sind:

$$\text{Gl. 33. } \varepsilon_{\text{Sub}}^{\text{el}} = \frac{1-\nu_{\text{Sub}}}{E_{\text{Sub}}} \cdot \sigma_{\text{Sub}} \quad \varepsilon_{\text{TC}}^{\text{el}} = \frac{1-\nu_{\text{TC}}}{E_{\text{TC}}} \cdot \sigma_{\text{TC}}$$

Die Gesamt-thermische Dehnung ist:

$$\text{Gl. 34. } \varepsilon_{\text{Thermisch}} = \Delta\alpha\Delta T = (\alpha_{\text{Sub}} - \alpha_{\text{TC}}) \cdot (T - T_{\text{Ref}})$$

Durch das Kräftegleichgewicht ergibt sich:

$$\text{Gl. 35. } \sigma_{\text{Sub}} \cdot h_{\text{Sub}} + \sigma_{\text{TC}} \cdot h_{\text{TC}} = 0$$

Löst man nach σ_{Sub} auf und setzt **Gl. 35** in **Gl. 32** ein, kann durch Umformen die Spannung σ_{TC} in der Schicht bestimmt werden. Hier kann unter der Annahme, dass $h_{\text{TC}}/h_{\text{Sub}} \ll 1$ ist, die Gleichung vereinfacht werden, woraus folgt:

$$\text{Gl. 36. } \sigma_{\text{TC}} = \frac{E_{\text{TC}}(\alpha_{\text{Sub}} - \alpha_{\text{TC}}) \cdot \Delta T}{(1 - \nu_{\text{TC}})}$$

Mit α_{Sub} = CTE des Substrates, α_{TC} = CTE der Topcoat, T = Temperatur, T_{Ref} = Referenz-Temperatur (spannungsfrei) und ν_{TC} = Poissonzahl der Topcoat

Es entstehen Spannungen in der Schicht, da diese mechanisch mit dem Substrat verklammert ist und dadurch einen Widerstand gegenüber der thermischen Ausdehnung aufweist. Die daraus resultierende Einschränkung bedingt eine äußere Kraft auf den Körper, welche eine Kraft innerhalb des Körpers erzeugt, die diese ausgleicht. Dies führt zu den beschriebenen Spannungen. Die resultierende Kraft, welche durch die Interaktion der Beschichtung und des Substrats erzeugt wird, ist jeweils gleich groß und entgegengesetzt. Dies führt zu der Entstehung eines unausgewogenen Moments (Matejicek & Sampath, 2003 [108]). Das Biegemoment wird durch eine Krümmung des Verbundes aus Beschichtung und Substrat kompensiert (vgl. **Abbildung 24**). Die Krümmung ist gemäß Stoney (1909) [109] unter der Voraussetzung einer geringen Schichtdicke im Verhältnis zur Substratdicke proportional zur Spannung in der Schicht und umgekehrt proportional zur Substratdicke im Quadrat. Der Krümmungsradius lässt sich folglich durch Messungen ermitteln, um Rückschlüsse auf die Spannungen in der Schicht zu gewinnen.

In Bezug auf Keramiken wie YSZ lässt sich festhalten, dass während des Heizprozesses Zugspannungen entstehen, welche nach Relaxation der Spannungen in Druckspannungen beim

Abkühlen übergehen. Dies ist auf den niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten der Keramik zurückzuführen.

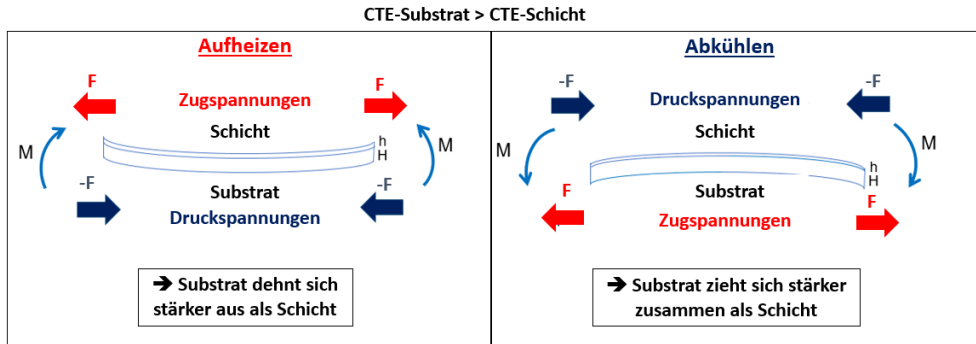


Abbildung 24 Schematische Darstellung der Krümmungsänderung bei thermischer Beanspruchung von Beschichtung und Substrat (erstellt aus Matejicek & Sampath, 2003 [108], und Rezania, 2016 [110]).

b) Spannungen durch Krümmungseffekte und Spannungsinversion durch das TGO-Wachstum

Eine weitere, den Spannungszustand betreffende Einflussgröße ist die gekrümmte Substratoberfläche. Während des Abkühlens manifestieren sich in der Keramikschicht Druckspannungen in der Ebene. Die gekrümmte Oberfläche bedingt zusätzliche Zugspannungen in radialer Richtung bzw. senkrecht zur Grenzfläche, welche die Bildung von Rissen entlang der Grenzfläche zwischen Bondcoat und Topcoat fördern können (Vaßen, 2004 [111]). Diese sind gemäß Evans et al., 1983 [112], für eine glatte Oberfläche umgekehrt proportional zum Radius eines z. B. zylinderförmigen Substrats (vgl. Gl. 37).

$$\text{Gl. 37. } \sigma_{\text{radial}}(\text{Grenzfläche}) = \frac{E_{\text{TC}} \cdot \Delta \varepsilon \cdot d_{\text{TC}}}{2(1 - \nu_{\text{TC}}) \cdot R}$$

Mit E_{TC} = E-Modul der Topcoat, ε = Dehnung, d_{Schicht} = Schichtdicke der Topcoat, ν_{TC} = Poissonzahl der Topcoat, R = Radius des zylinderförmigen Substrates

Die Rauheit der Oberfläche führt beispielsweise zu erhöhten radialen Zugspannungen an den Rauheitsspitzen eines sinusförmigen Oberflächenprofils (Ahrens et al., 2002 [44]). Dabei zeigt sich, dass die Spannungen mit der Amplitude und der Frequenz der Rauheitsspitzen ansteigen (Ahrens et al., 2002 [44]).

Erst das Wachstum der TGO-Schicht und die damit verbundenen Spannungen führen jedoch zum Versagen der Schicht, welches in der Spannungs-Inversions-Theorie zusammengefasst ist (Vaßen et al., 2001 [113]). Zur Modellierung des Krümmungseffekts und der Spannungen an Rauheitsspitzen und Rauheitstälern an der BC-TC-Grenzfläche wird z. B. ein Zylindermodell herangezogen. (vgl. **Abbildung 25**). Das System durchläuft einen Abkühlprozess, der mit einem spannungsfreien Zustand beginnt. Infolgedessen kommt es zu einer stärkeren Kontraktion des Metalls gegenüber der keramischen Deckschicht, was zu Zugspannungen in der Keramik in der

Nähe der Grenzfläche führt. Dies kann zu einer weiteren Öffnung der Risse und einer Bewegung in Richtung Rauheitstal führen. Aufgrund der vorliegenden Druckspannungen ist ein weiteres Wachstum der Risse nicht möglich. Infolge des Wachstums der thermisch gewachsenen Aluminiumoxidschicht erfolgt eine Reduktion der Kontraktion der Bondcoat-Schicht, bedingt durch einen niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten im Vergleich zu YSZ. Des Weiteren kommt es zu einer stärkeren Kontraktion der YSZ-Schicht, was zu Zugspannungen im Rauheitstal und Druckspannungen an den Rauheitsspitzen führt. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass sich die Risse weiter ausbreiten und mit anderen Rissen vereinigen, was letztlich zum Versagen der Schicht führt.

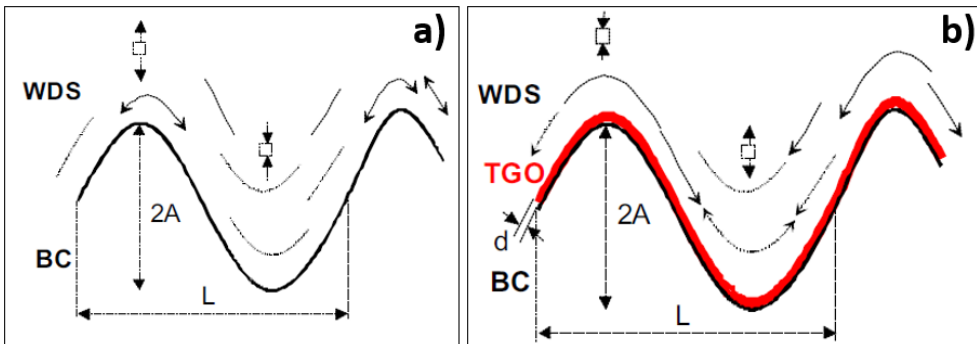


Abbildung 25 a) Spannungen an einer sinusförmigen Bondcoat-Topcoat-Grenzfläche mit Amplitude A und Wellenlänge L während des Abkühlens b) Spannungsinversion nach Wachstum einer TGO-Schicht während des Abkühlens (Vaßen et al., 2001 [113])

2.6.2 Spannungskonzentrationen an Lochstrukturen

Die in den Metallkomponenten vorhandenen Kühllöcher können als Oberflächenunregelmäßigkeiten betrachtet werden, an denen potenziell Spannungskonzentrationen auftreten können (Liang et al. 2014 [114]). Die genannten Konzentrationen resultieren aus lokalen Unregelmäßigkeiten wie Kratzern, Rissen oder abrupten Änderungen der Geometrie des Substrats, beispielsweise Kerben, Filets und Ecken. Dies resultiert in einem signifikanten Spannungsgradienten in einem kleinen, lokal begrenzten Bereich. In der Konsequenz kommt es zu einer Modifikation des Spannungsfeldes sowie einer Neuverteilung der Spannungen, was eine Zunahme der Spannungen in den Konzentrationsbereichen zur Folge hat, welche die Durchschnittswerte übersteigen kann (Warren & Richard, 2000 [115]). Dies ist in **Abbildung 26** gezeigt. Das Ausmaß der Spannungskonzentrationen lässt sich durch einen Faktor K_t (Gl. 38) quantifizieren, welcher die maximalen Spannungen ($\sigma_{\max}$) an den Löchern (mit Durchmesser d) zu den lochfernen Spannungen (σ_{nom}) in Beziehung setzt (Warren & Richard, 2000 [115]). Bei einer endlichen Breite (W) der Platte muss die Änderung des Querschnittes in σ_{nom} berücksichtigt werden. Der Faktor $(W/(W-d))$ beschreibt die prozentuale Veränderung des Querschnitts und wird mit der anliegenden Spannung multipliziert.

Gl. 38. $K_t = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\text{nom}}}$

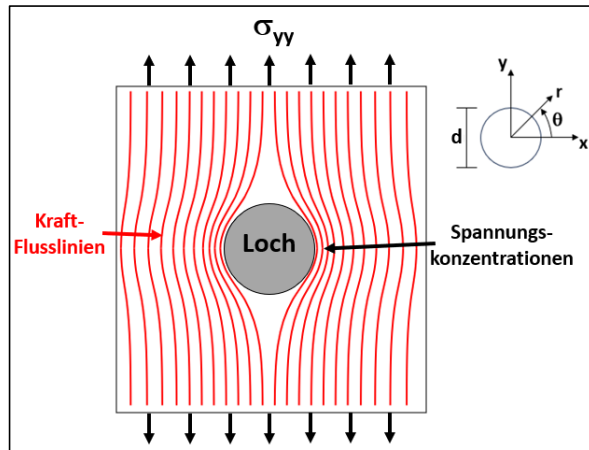


Abbildung 26 Kraft-Fluss-Diagramm bei einer Platte mit Loch unter uniaxialer Belastung. Kraft-flusslinien (rot) mit minimalem Abstand zueinander zeigen Spannungskonzentrationen an den Löchern. Kartesisches/radiales Koordinatensystem (rechts oben) nach [116]

Ernst Gustav Kirsch zählt zu den ersten Wissenschaftlern, die sich 1898 mit linear elastischen Lösungen für Spannungskonzentrationen an runden Löchern in einer Platte auseinandersetzten (Kirsch, 1898 [117]). Unter der Voraussetzung einer uniaxialen Zugbelastung der Platte sowie der Annahme einer unendlichen Breite der Platte im Vergleich zum Lochdurchmesser ergeben sich die Spannungskonzentrationen von $K_t = 3$ in tangentialer Richtung bei $\theta = 0^\circ$ und 180° . Radialspannungen und Schubspannungen sind an der Lochkante hingegen null, da es sich um eine freie Kante handelt. Die Spannungskonzentrationsfaktoren in Tangentialrichtung für verschiedene Belastungsfälle sind in **Abbildung 27** zusammengefasst. Die Spannungskonzentrationen hängen dabei in hohem Maße von dem jeweiligen Belastungstyp ab.

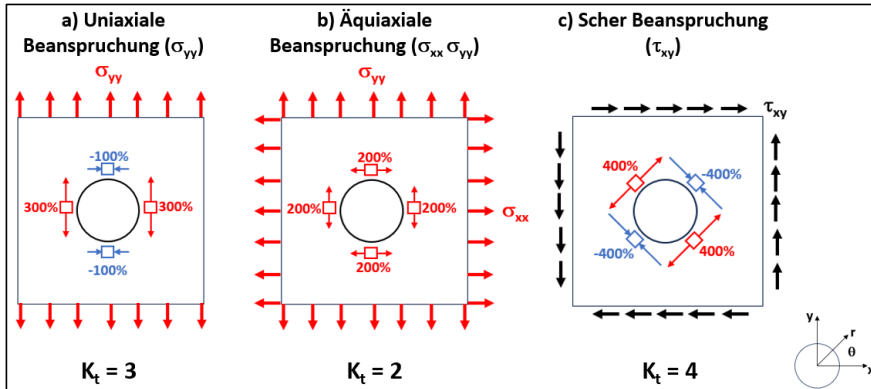


Abbildung 27 Spannungskonzentrationsfaktoren in tangentialer Richtung (θ) für unterschiedliche Belastungen einer Platte mit Loch, modifiziert nach [116].

Eine Veränderung der Form der Löcher bedingt eine Modifikation der Spannungsverteilung in deren Umfeld. Zudem werden die Löcher durch Effekte wie sich ändernde Seitenverhältnisse und Krümmungsradien beeinflusst. Die Spannungskonzentrationsfaktoren für unterschiedliche Formen, wie beispielsweise Löcher oder Kerben, sind in entsprechenden Tabellen aufgeführt (Pilkey et al., 2020 [118]).

Im Rahmen thermischer Zyklertests eines WDS-Systemes auf einem metallischen Substrat mit Loch/Löchern ist jedoch keine externe Last vorhanden, welche die Spannungskonzentrationen hervorrufen könnte. In diesem Fall resultieren die Spannungen aus dem unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien. Diese entspricht in etwa einer äquiaxialen Beanspruchung, wie in **Abbildung 27b)** dargestellt ist.

Die Geometrieefekte, die durch die Kühllochform bedingt sind, spielen eine entscheidende Rolle bei der Entstehung von Spannungskonzentrationen im Schichtsystem. Dies wird in Studien, wie der von Jiang et al., 2017 [119], hervorgehoben. Die freien Kanten der Löcher weisen ähnliche Eigenschaften wie die Kanten der Proben auf, einschließlich Spannungskonzentrationen normal (σ_z) zur BC-TC-Grenzfläche und Schubspannungen (τ_{rz}) in der Nähe der Kanten (Jiang et al., 2017 [119], Chiu et al., 2022 [120]). Dies kann zu einer bevorzugten Rissausbreitung in diesen Bereichen, zu Delaminationen oder Abplatzungen der Keramikbeschichtung führen. In einer weiteren Studie führten Jiang et al., 2019 [121] Ofenzyklertests an APS-WDS-Systemen durch, die auf scheibenförmigen Substraten mit unterschiedlich großen Löchern gespritzt wurden. Die Resultate der Untersuchungen demonstrierten, dass sich Oberflächenrisse in der APS-Deckschicht und Grenzflächenrisse an den Lochrändern manifestierten. Die Koexistenz beider Rissarten resultierte in lokalen Abplatzungen um das Loch herum und einer insgesamt reduzierten Lebensdauer im Vergleich zu einer Probe ohne Löcher. Des Weiteren konnte nachgewiesen werden, dass eine Zunahme der Lochgröße eine Erhöhung der lokalen Spannungen und der Risslänge zur Folge hatte.

Ebrahimzade et al., 2019 [7], untersuchten das Oxidationsverhalten von WDS-beschichteten Proben mit lasergebohrten Löchern. Dabei begünstigten Defekte wie Risse an den Grenzflächen BC-TC und Substrat-BC, die bereits nach dem Bohren vorhanden waren, eine stärkere Oxidation in den Löchern, Rissausbreitung und ein vorzeitiges Versagen des Schichtsystems.

2.6.3 Einfluss der Mikrostruktur auf die Spannungen

Die Rissausbreitung wird durch die gespeicherte elastische Energie in den Schichten angetrieben, welche mit der Energiefreisetzungsrate (G) im ebenen Belastungsfall beschrieben werden kann (Cherepanov et al., 1979 [122]). Diese ist in **Gl. 39** dargestellt. Die Energiefreisetzungsrate ist proportional zur Schichtdicke, zum Quadrat der Dehnungen in der Schicht und umgekehrt proportional zum E-Modul. Bei Überschreitung eines kritischen Wertes kommt es zur Rissausbreitung in der Wärmedämmschicht (Bleck, 2011 [123]).

$$\text{Gl. 39. } G = \frac{E_{\text{Schicht}} \cdot \varepsilon_{\text{Schicht}}^2 \cdot d_{\text{Schicht}}}{2(1 - \nu_{\text{Schicht}}^2)}$$

Mit E_{Schicht} = E-modul der Schicht, $\varepsilon_{\text{Schicht}}$ = Dehnung der Schicht, d_{Schicht} = Schichtdicke, ν_{Schicht} = Poissonzahl der Schicht

Daher kann durch eine gezielte Optimierung der Mikrostruktur, d. h. durch niedrigere Schichtdicken und eine porösere Struktur, die Energiefreisetzungsrate reduziert und die Lebensdauer erhöht werden (Bakan & Vaßen, 2017 [124]). Als entscheidende Einflussfaktoren erweisen sich dabei die Defektarchitektur, die spezielle lamellare Struktur sowie das Vorhandensein von Diskontinuitäten wie Poren, Mikrorissen, Mikroriss-Grenzen und Splat-Grenzen. Dies ermöglicht ein Kriechen des Materials bei hohen Temperaturen durch interlamellares Gleiten, was zur Relaxation der Spannungen in der Schicht führen kann (Traeger et al., 2003 [125]). Ebenso können vertikale Segmentierungsrisse oder kolumnare Strukturen in Schichten durch SPS oder PS-PVD hergestellt werden, wobei die vorhandenen Kolumnenlücken eine gewisse Dehnungstoleranz ermöglichen, da sich die Kolumnen ungehindert in diese Lücken ausdehnen können. Dies resultiert in geringeren Spannungen während des Aufheizens und Abkühlens (vgl. **Abbildung 28**). Bei einer längeren Verweilzeit bei hohen Temperaturen kommt es zum Sintern der Keramik, was eine Erhöhung des E-Moduls und damit der Triebkraft für Rissausbreitung zur Folge hat.

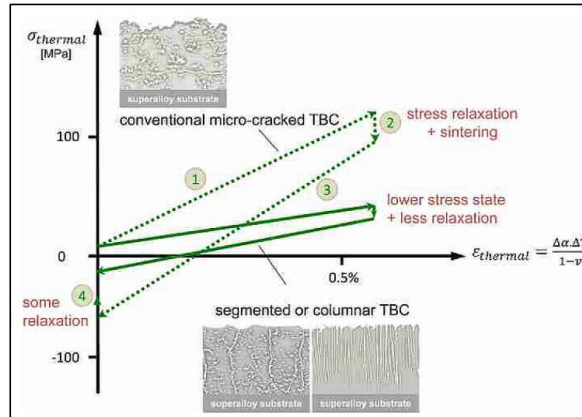


Abbildung 28 Entwicklung des Spannungszustandes einer Wärmedämmschicht in Abhängigkeit der Temperatur und verschiedener Mikrostrukturen (Bakan & Vaßen, 2017 [124])

2.6.4 Schädigung durch CMAS-Material

Ein weiterer Schädigungsmechanismus der Wärmedämmschichtsysteme sind Silikate, die von Sand, Staub und Asche stammen und über die Ansaugluft in die Turbine gelangen. Bei Temperaturen über 1200 °C erfolgt ein Aufschmelzen des Materials. Die Silikatschmelze, welche typischerweise aus Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid und Siliziumoxid (kurz: CMAS) besteht, weist eine gute Benetzbarkeit gegenüber Oberflächen von Oxidkeramiken auf (Li et al., 2019 [126]). Die Infiltration erfolgt durch Kapillarkräfte in Poren und inter- sowie intralamellaren Rissen der Keramikschichten (Krämer et al., 2006 [127], Zhao et al., 2014 [128]). Nach dem Abkühlen und Verfestigen des Materials ist eine Zunahme der Dichte und Steifigkeit der Schicht zu verzeichnen (Xia et al., 2019 [129]). Eine erneute thermische Beanspruchung führt aufgrund der thermischen Fehlanpassung, die sich aus einem niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten und einer erhöhten Steifigkeit ergibt, zu erhöhten Druckspannungen beim Abkühlen. Diese begünstigen die Rissbildung und Rissfortpflanzung, was zum Absplittern („Chipping“) von Teilen der Schicht bzw. zum kompletten Abplatzen (Spallation) dieser führt (Mack et al., 2017 [130]). Des Weiteren werden an den Korngrenzen der YSZ-Schicht chemische Lösungsvorgänge beobachtet, bei denen diese in der Silikatschmelze gelöst wird (Naraparaju et al., 2014 [131]). In der Folge kann das in der Schmelze gelöste Zirkoniumoxid und Yttriumoxid in Form von Yttriumoxid verarmten Zirkoniumoxids an den Korngrenzen der angegriffenen YSZ-Partikel als tetragonales Zirkoniumoxid abgeschieden werden, welches während der Abkühlphase in die monokline Phase umgewandelt wird (Vidal-Setif et al., 2012 [132], Morelli et al., 2020 [133]). Dies resultiert in einer Volumenausdehnung von etwa vier bis fünf Prozent, was das Risiko der Delamination weiter erhöht (Vidal-Setif et al., 2012 [132]).

Für kolumnare EB-PVD-Schichten existieren vereinfachte Modelle, welche die Infiltration der CMAS-Schmelze in die Porenstruktur beschreiben (Zhao et al., 2014 [127]). So ist die Geschwindigkeit v , mit der die CMAS-Schmelze durch die poröse Struktur fließen kann, durch das Darcy-Gesetz (**Gl. 40**) gegeben.

$$\text{Gl. 40. } v = \frac{\kappa}{\mu} \cdot \left(\frac{\Delta p}{L} \right)$$

Mit κ = Permeabilität des porösen Körpers, μ = Viskosität des Fluids, Δp = Druckabfall und L = Dicke des durchströmten Objektes

Im Falle von Kolumnen kann die Permeabilität κ mit dem Carman-Kozeny-Modell beschrieben werden, bei dem eine Reihe verschlungener zylinderförmiger Kapillaren mit Radius r angenommen wird (Zhao et al., 2014 [127]). Diese ist in **Gl. 41** definiert.

$$\text{Gl. 41. } \kappa \approx \frac{r^2}{8\tau^2} \cdot \phi$$

Mit τ = Tortuositätsfaktor und ϕ = Porenanteil

Die Infiltration der CMAS-Schmelze erfolgt durch die Kapillarwirkung, wobei der Druckunterschied die Permeation in interkolumnare Lücken antreibt. Dieser kann mit einem Modell einer zylindrischen Leitung beschrieben werden vgl. **Gl. 42** (Gennes et al., 2004 [134], Zhao et al., 2014 [127]).

$$\text{Gl. 42. } \Delta p = \frac{2\sigma_{\text{CMAS}(\text{fl})}}{r} \cdot \cos\theta$$

Mit $\sigma_{\text{CMAS}(\text{fl})}$ wird die Oberflächenspannung der flüssigen CMAS-Schmelze bezeichnet, r steht für den Radius der interkolumnaren Lücke und θ für den Kontaktwinkel (die gute Benetzung der CMAS-Oxide mit der WDS führt zu $\cos\theta \rightarrow 1$.)

3 Material und Methoden

3.1 Substrate

3.1.1 Haynes 230

Bei den Substraten handelt es sich um mischkristallhärtende Nickelbasislegierungen (Ni-Cr-W-Mo) vom Typ Haynes® 230®. Das Gefüge besteht aus γ -Nickel-Mischkristallen mit zusätzlichen Legierungselementen, siehe **Tabelle 2**. Die Besonderheit der Legierung ist, dass sie im Wesentlichen aus Wolfram als Legierungselement besteht. Es ist ein langsam diffundierendes Element und erhöht die Kriechfestigkeit bei hohen Temperaturen (Klarstrom, 2013 [135]). Bei dieser mischkristallverfestigten Legierung bilden sich typischerweise primäre wolframreiche kugelförmige M_6C -Karbide und sekundäre $M_{23}C_6$ -Karbide an den Korngrenzen und im Korn. Dadurch werden Versetzungen blockiert und die Kriechfestigkeit verbessert (Klarstrom, 2013 [135]). Der Schmelzpunkt der Legierung liegt zwischen 1301 und 1371°C (Materialdatenblatt Haynes Int., 2024).

Die Substrate dieses Typs wurden additiv mittels Direct Metal Laser Melting (DMLM) hergestellt. Ein Teil der Substrate wies nicht durchgehende Kühlkanäle mit komplexer Geometrie auf. Die Abmessungen betrugen 50 x 50 x 1,2 mm³ (vgl. **Abbildung 29a**) und wurden in kleinere Teile von (25 x 25 x 1,2 mm³) gesägt. Sie haben folgende nominale Zusammensetzung:

Tabelle 2 Nominale Zusammensetzung einer Haynes 230 Legierung (Haynes Int.)

Element	Ni	Cr	W	Co	Fe	Mo	Mn	Si	Nb	Al	Ti	C	La	B
Gew. %	57 Bal.	22	14	5 max.	3 max.	2	0,5	0,4	0,5 max.	0,3	0,1 max.	0,1	0,02	0,015 max.

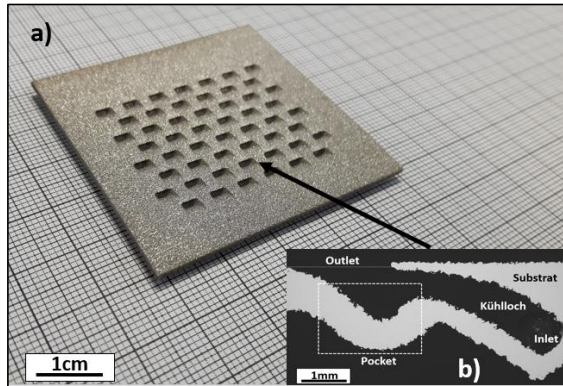


Abbildung 29 a) Bild des additiv gefertigten Substrates des Typs Haynes 230 **b)** REM-Bild eines Längsschliffes durch ein Kühlloch

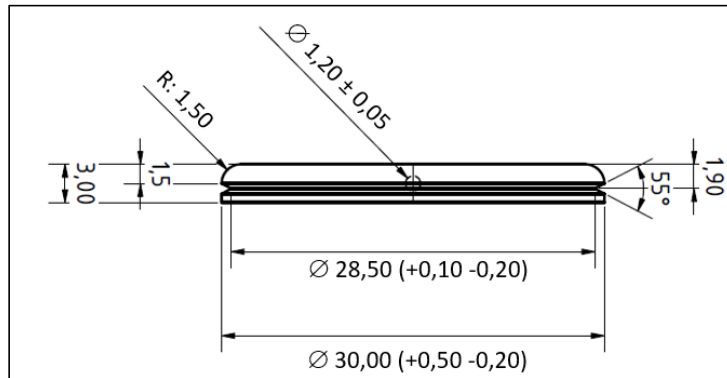
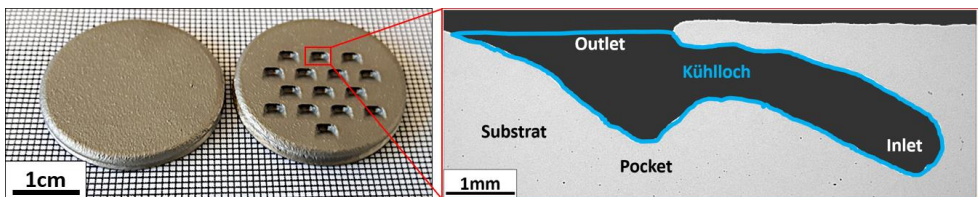
3.1.2 Haynes 282

Im Rahmen der Experimente wurden Mischkristall- und -Ausscheidungshärtende Haynes ®282®-Ni-Basis-Legierungen eingesetzt. Bei dieser bilden sich γ' -Phasen $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, welche die Festigkeit verbessern (Klarstrom, 2013 [135]). Die Legierung wird typischerweise bei Temperaturen von 1107 bis 1149°C geglüht, um eine optimale Korngröße von ASTM 4 – 4,5 zu erreichen, was eine Verbesserung der Kriechfestigkeit zur Folge hat (Klarstrom, 2013 [135]). Eine Wärmebehandlung, die nach der Beschichtung mit Bondcoats erfolgte, bestand aus zwei Schritten. Im ersten Schritt erfolgt eine Wärmebehandlung von zwei Stunden bei einer Temperatur von 1010°C, bei der oberhalb der Solvustemperatur der γ' -Phase (997°C) zunächst M_{23}C_6 -Karbide an den Korngrenzen gebildet werden, welche die Kriechfestigkeit verbessern (Klarstrom, 2013 [135]). Im zweiten Schritt wird eine Temperatur von 788°C für acht Stunden gehalten, um die γ' -Phase auszubilden. Zusätzlich können sich Ti-reiche MC-Karbide und Karbonitride ausbilden (Klarstrom, 2013 [135]). Der Schmelzpunkt der Legierung liegt bei 1300-1375°C (Materialdatenblatt Haynes Int., 2024).

Diese wurden mittels des DMLM-Verfahrens additiv gefertigt und wiesen eine Coupon-Form mit einer Kerbe für die Halterung eines Burner-Rig-Tests und einem Bohrloch für ein Thermoelement auf (vgl. **Abbildung 30**). Hier waren ebenfalls Proben mit und ohne Kühllöcher vorhanden, welche einen Durchmesser von 30 Millimetern und eine Dicke von 3 Millimetern aufwiesen (siehe **Abbildung 31**).

Tabelle 3 Nominale Zusammensetzung einer Haynes 282-Legierung (Haynes Int.)

Element	Ni	Cr	Co	Fe	Mo	Mn	Si	Al	Ti	C	B
Gew. %	57 Bal.	20	10	1,5 max.	8,5	0,3 max	0,15 max.	1,5	2,1	0,06	0,005

**Abbildung 30** Geometrie der Substrate für Burner-Rig-Tests**Abbildung 31 a)** Bild des additiv gefertigten Substrates des Typs Haynes 282 **b)** REM-Bild eines Längsschliffes durch ein Kühlloch

3.1.3 C263

Bei der Legierung C-263® handelt es sich um eine ausscheidungshärtende Nickelbasislegierung (Ni-Cr-Co). Bei dieser scheiden sich $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ (γ' -Phase) und Karbide aus und verbessern so die Kriechfestigkeit und Hitzebeständigkeit (Ezugwu et al., 2003 [136]). Die Schmelztemperatur liegt bei 1300-1355°C (Materialdatenblatt Haynes Int., 2024). Die Bleche wurden für die Experimente ebenfalls in Segmente von 25 x 25 x 1,5 mm³ geschnitten (vgl. **Abbildung 32**).

Tabelle 4 Nominale Zusammensetzung einer C263-Legierung (Haynes Int.)

Element	Ni	Cr	Co	Fe	Mo	Mn	Si	Al	Ti	C	B
Gew. %	52 Bal.	20	10	0,7	6	0,4	0,2	0,6	2,4	0,06	0,005

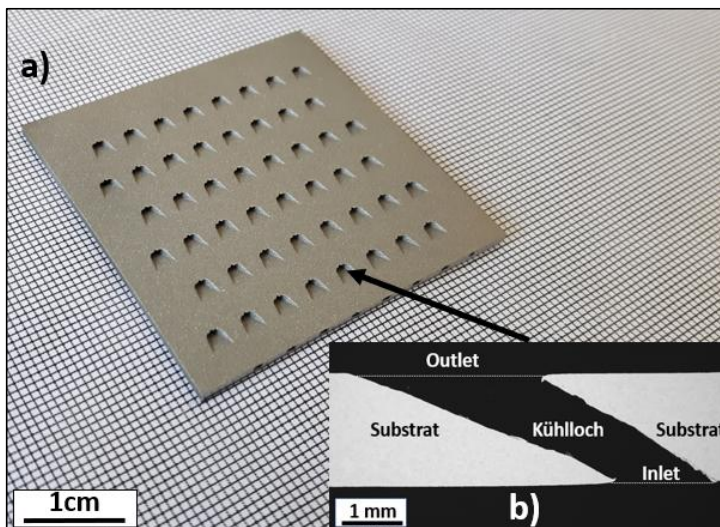


Abbildung 32 a) Bild der Bleche des Legierungstyps C263 **b)** REM-Bild eines Längsschliffes durch ein Kühlloch

Die Haynes 282- und C263-Substrate wurden vor der Beschichtung mit einer Bondcoat mit Aluminoxid-Sandstrahlgut (F22 oder F36) mit einem Druck von 2,5 bar behandelt. Dies diente dazu, die Adhäsion der Bondcoats zu verbessern. Im Anschluss wurden diese im Ultraschallbad gereinigt.

3.2 Thermische Spritzverfahren

3.2.1 Hochgeschwindigkeitsflammspritzen - High Velocity Oxygen Fuel (HVOF)

Ein Sechs-Achsen-Roboter (ABB IRB2400, Zürich, Schweiz), ausgestattet mit einem DJ2600 Gasbrennstoff-HVOF-Brenner (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz), wurde zum Spritzen der Haftvermittlerschicht verwendet. Beim Schichtmaterial handelte es sich um CoNiCrAlY-Pulver Amdry 9954 (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) mit einer Partikelgröße von 11 bis 63 μm und d_{50} von 30 μm . Die verwendeten Prozessgase bestanden aus einem Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff, wobei Stickstoff als Mantelgas diente. Der Spritzabstand wurde auf 200 mm eingestellt und auf die Mitte des Substrats ausgerichtet. Eine Zusammenfassung der Spritzparameter findet sich in **Tabelle 5**. Um zu vermeiden, dass direkt in die Kühllöcher gespritzt wird, wurden unterschiedliche Spritzwinkel zwischen Brenner und Substrat getestet, indem die Neigung des Probestischs angepasst wurde, wie in **Abbildung 33** dargestellt. Die Dicke der Haftvermittlerschicht lag in einem Bereich von 150 bis 200 μm . Für das PS-PVD-Verfahren wurden bewusst dickere Schichten hergestellt, da die Oberflächen vor der PS-PVD-Abscheidung poliert werden mussten, um ein homogenes Wachstum der Kolumnen zu ermöglichen. Nach Herstellung der Bondcoats auf den Haynes 282-Zyklrierproben wurden diese im Vakuumofen wärmebehandelt. Diese Vorgehensweise dient dazu, die Schichthaftung durch zusätzliche Interdiffusion zu verstärken und das gewünschte Gefüge zu erhalten (Bürgel et al., 2011 [54]).

Tabelle 5 HVOF-Spritzparameter

Prozessgase	H ₂ , N ₂ , O ₂
Gasflussrate (NI/min)	630/460/165
Spritzdistanz (mm)	200
Robotergeschwindigkeit (mm/s)	500
Pulverfördertrate (g/min)	40
Trärgas (N ₂) (NI/min)	20
Spritzwinkel (°)	90/79/68/45

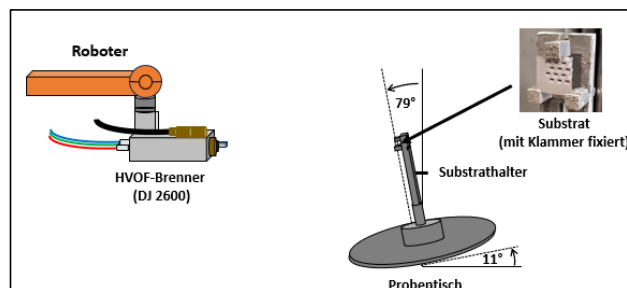


Abbildung 33 Schematischer Versuchsaufbau der HVOF-Experimente

3.2.2 Vakuum-Plasmaspritzen (VPS)

Auch hier wurde das CoNiCrAlY-Pulver des Typs Amdry 9954 (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) mit einer Partikelgröße von 11 bis 63 μm und einer d_{50} von 30 μm verwendet. Die Herstellung erfolgte mittels einer Oerlikon Metco LPPS-TF Multicoat-Anlage (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) in Kombination mit dem Einzel-Kathoden-F4-VB-Brenner (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) unter Verwendung einer 7-mm-Düse. Im Rahmen des Versuchs V-22-026-F4 wurde eine simultane Beschichtung zweier Proben vorgenommen. Eine Probe wurde mit einem 79°-Winkel zwischen Brenner und Substrat gespritzt, indem die Metallklammern angepasst wurden. Dabei wurden dieselben Parameter verwendet, die in (Mauer, 2017 [137]) beschrieben sind und in **Tabelle 6** zusammengefasst werden.

Tabelle 6 VPS-Spritzparameter

Prozessgase	Ar, H ₂
Gasflussrate (Nl/min)	50/9
Spritzdistanz (mm)	275
Robotergeschwindigkeit (mm/s)	440
Pulverförderrate (g/min)	40
Spritzwinkel (°)	90/79
Kammerdruck (mbar)	60
Bruttoleistung (kW)	44

3.2.3 Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)

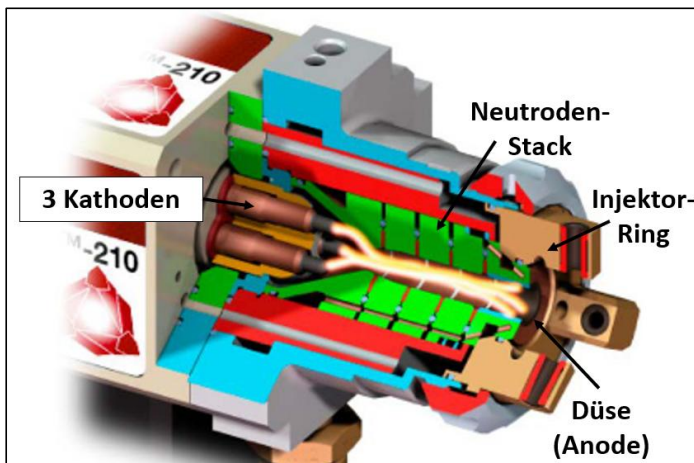


Abbildung 34 Schematischer Aufbau des TriplexPro 210 Plasmaspritzers (nach Oerlikon Metco Produkt-Datenblatt, 2024)

Ein TriplexPro 210-Brenner (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) mit einer neun Millimeter-Düse wurde zum Spritzen der Standard-APS-YSZ-Topcoats verwendet. Dieser ist ein kaskadierter 3-Kathoden-Brenner mit radialer Pulverinjektion (vgl. **Abbildung 34**). Es wurde ein Argon-Helium-Plasma verwendet. Als Ausgangsmaterial wurde das 7-8 Gewichtsprozent teilstabilisierte YSZ-Pulver Metco 204NS (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) mit einer Partikelgrößenverteilung zwischen 11 und 125 Mikrometer und einem d_{50} -Wert von 56 μm gewählt. Während des Spritzens wurde gleichzeitig eine Vorderseitenkühlung mit zwei Luftdüsen mit insgesamt vier bar Druck eingesetzt. Der Spritzwinkel von 70° wurde analog zu den Bondcoats durch eine entsprechende Neigung des Tisches eingestellt.

Tabelle 7 APS-Spritzparameter

Prozessgase	Ar, He
Gasflussrate (NI/min)	46/4
Spritzdistanz (mm)	200
Robotergeschwindigkeit (mm/s)	500
Pulverförderrate (g/min)	29
Trärgas (Ar) (NL/min)	2
Spritzwinkel (°)	90/70
Bruttoleistung (kW)	37

3.2.4 Suspensions-Plasmaspritzen (SPS)

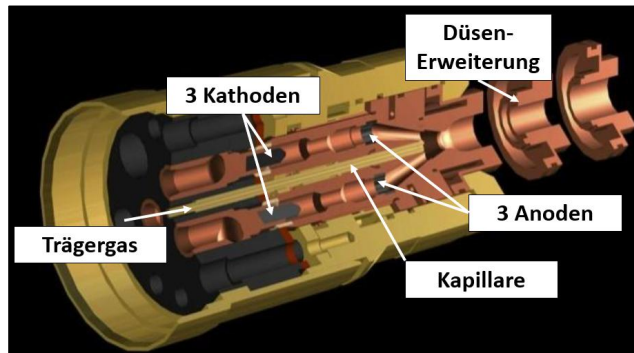


Abbildung 35 Schematischer Aufbau des Axial-III-Brenners (nach Mettech-Produkt-Datenblatt, 2024)

Für die SPS- Topcoat-Beschichtungen wurde ein Axial-III™ der Firma Mettech (Northwest Mettech Corp., North Vancouver, Kanada) mit einer 3/8-Zoll-Düse verwendet (vgl. **Abbildung 35**). Der Axial-III-Brenner stellt eine patentierte Drei-Kathoden-Plasmbrenner-Konstruktion mit

axialer Injektion der Suspension dar. Die Konvergenz von drei Plasmagasströmen, welche durch drei unabhängige Gleichstrom-Lichtbögen erzeugt werden, resultiert im Inneren des Brenners in einem einheitlichen Plasmagasstrom. Als Prozessgase wurden Argon, Wasserstoff und Stickstoff verwendet. Während des Spritzens wurde beim Substrat eine Rückseitenkühlung von 2,5 bar eingestellt. Eine Zusammenfassung der relevanten Prozessparameter findet sich in **Tabelle 8**.

Die in den Studien verwendeten YSZ-Suspensionen stammten von der Treibacher AG (Althofen, Österreich). Die erste Suspension wies einen Feststoffgehalt von 40 Gewichtsprozent sowie einen d_{50} -Wert von 200 nm auf, während die zweite Suspension einen Feststoffgehalt von 25 Gewichtsprozent und einen d_{50} -Wert von 500 nm aufwies. Diese sind zusammen mit ihren Eigenschaften in **Tabelle 9** zusammengefasst.

Die Förderung der Suspensionen erfolgte mittels des kommerziellen Flüssigkeitszufuhrsystems NanoFeed 350 (Northwest Mettech Corp., North Vancouver, Kanada). Vor der Verwendung der Suspensionen wurde eine Homogenisierung über mehrere Stunden auf einer Rollbank durchgeführt, um sedimentiertes Material mit der Flüssigphase zu durchmischen. Im Anschluss wurde die Suspension unter Verwendung eines Siebes (Maschenweite: 45 μm) in einen Förderbehälter gegossen, von wo aus sie mittels Teflonschläuchen mit Zulauf und Ablauf gefördert wurde. Im Anschluss wurde die Suspension mittels eines Magnetrührers (800 U/min) homogenisiert, um eine Sedimentation zu verhindern. Des Weiteren wurde ein In-line-Filter mit einer Maschenweite von 40 μm im Kreislauf verwendet, welcher sich an der Ventilkreuzung zwischen Brenner und Suspensionsförderer befand. Diese Maßnahme sollte mögliche Agglomerate zerkleinern. Für die Experimente wurde eine Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,5 Millimetern verwendet. Das Trägergas (Argon) wurde mit einer Förderrate von 15 NI/min durch die Kapillare geleitet, um diese zu kühlen und die Suspension zu zerstäuben.

Tabelle 8 SPS-Spritzparameter

Prozessgase	Ar, N ₂ , H ₂
Gasflussrate (NI/min)	225/30/45
Spritzdistanz (mm)	70
Robotergeschwindigkeit (mm/s)	1000
Förderrate (g/min)	13, 24
Spritzwinkel (°)	90/70
Bruttoleistung (kW)	103

Tabelle 9 Eigenschaften der verwendeten Suspensionen

Suspension	Feststoffgehalt (Gew.-%)	Partikelgröße d_{50} (μm)	Viskosität (mPa s)	Oberflächenspannung (mN/m)
Treibacher Auercoat®	25 (verdünnt)	0,127	5,12	-
Treibacher Auercoat®)	40	0,2	3,53*	23*
Treibacher Auercoat® YSZ 25E T1	25	0,5	1,88	22*

* Übernommen von Joeris, 2023 [138]

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

In Bezug auf die PS-PVD-Schichten wurde dieselbe Anlage verwendet, die bereits für die VPS-Bondcoats zum Einsatz kam. Der Arbeitsdruck in der Kammer wurde jedoch auf 2 mbar reduziert und während der Beschichtung konstant gehalten. Die Abscheidung der Schichten erfolgte unter Verwendung eines O3CP-Einzelkathodenbrenners (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz), welcher mit einem Argon-Helium-Plasmagasgemisch betrieben wurde. Als kommerzielles YSZ-Pulver wurde Metco 6700 (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) verwendet. Der Partikelgrößenbereich erstreckte sich von 1 bis 30 μm mit einem d_{50} -Wert von 10 μm (Materialdatenblatt, Oerlikon Metco). Die Injektion des Pulvers erfolgte mittels zweier Injektoren und zweier Pulverförderer radial in die Düse. Vor dem Spritzen wurden die Haftvermittlerschichten auf eine durchschnittliche Rauheit (R_a , μm) von weniger als zwei Mikrometern poliert. Zur Optimierung der Adhäsion wurde die Bondcoat-Oberfläche vor dem Spritzen der keramischen Deckschichten durch einen zusätzlichen Sauerstofffluss während des Vorheizens oxidiert (Rezanka, 2014 [139]). Die in dieser Studie verwendeten Spritzparameter wurden aus (Mauer, 2014 [82]) übernommen und sind in **Tabelle 10** aufgeführt.

Tabelle 10 PS-PVD-Spritzparameter

Prozessgase	Ar, He
Gasflussrate (NL/min)	35/60
Spritzdistanz (mm)	1000
Robotergeschwindigkeit (mm/s)	30
Förderrate (g/min)	2x8
Bruttoleistung (kW)	107

3.3 Pack cementation und Out-of-pack cementation

3.3.1 Pack cementation

In der Arbeit wurden sowohl Diffusionsschichten in der additiv gefertigten Haynes-230-Legierung als auch Haynes 282 hergestellt. Eventuelle Beschichtungen in den Kühlkanälen bzw. Bohrungen wurden nicht beabsichtigt, jedoch in Kauf genommen. Darüber hinaus wurden bereits alitierte Legierungen des DECHEMA-Forschungsinstituts (Frankfurt am Main, Deutschland) mit SPS und PS-PVD beschichtet.

a) Substratvorbereitung

Für die Versuche wurden Haynes 230-Substrate mit Kühllöchern in Scheibenform mit einem Durchmesser von 14 Millimetern geschnitten bzw. quadratische Proben ($20 \times 20 \text{ mm}^2$) verwendet. Zur Oberflächenaktivierung wurden die Proben vor den Versuchen glattpoliert, indem sie mit der Probenrückseite mit einem Heißklebewachs auf Metallzylinder geklebt wurden und dann mit der halbautomatischen Schleifmaschine (ATM-Saphir 550, ATM Qness GmbH, Mammelzen, Deutschland) mit 800-Grit-SiC-Papier bearbeitet wurden. Für die Haynes 282-Legierung wurden zudem weitere Oberflächenbehandlungen wie Sandstrahlen vor oder nach der Alitierung getestet.

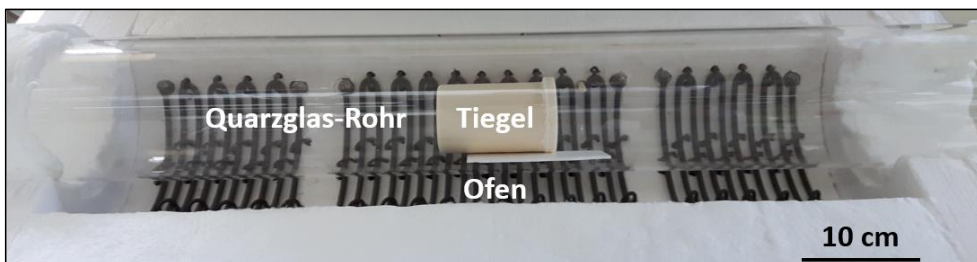
b) Pulvervorbereitung

Als Aktivator-Material wurde Ammoniumchlorid-Pulver (Sigma Aldrich, Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland) verwendet. Eine Chrom-Aluminium-Legierung (GfE Metalle und Materialien GmbH, Nürnberg, Deutschland) im Verhältnis 70 zu 30 Gew.-Prozent lag in Form eines Granulats kleiner fünf Millimeter vor. Das Material wurde über einen Zeitraum von 21 Stunden mittels Taumelmischer und Zirkoniumdioxid-Kugeln zerkleinert. Der d_{50} -Wert des Pulvers betrug dann $9,6 \text{ }\mu\text{m}$. Als inertes Füllmaterial wurde Aluminiumoxid-Pulver (Huber-Martinswerk GmbH, Bergheim, Deutschland) verwendet. Alle Pulver wurden gesiebt (Maschenweite $< 150 \text{ }\mu\text{m}$) und insgesamt 80 Gramm abgewogen, siehe **Tabelle 11**. Das Pulverpaket wurde in einer PE-Flasche für eine Stunde in einem Taumelmischer durchmischt. Anschließend wurde das Pulver zusammen mit einem oder zwei Substraten in einen Aluminiumoxidtiegel gegeben und mit einem Deckel verschlossen. Der Bereich zwischen Tiegelwand und Deckel wurde mit einem aluminiumoxidbasierenden Zement (Ceramabond Typ 569, Kager Industrieprodukte GmbH, Dietzenbach, Deutschland) abgedichtet, um das Entweichen der Gase zu vermeiden. Der Zement trocknete eine Stunde an Luft und anschließend zwei Stunden im Trockenofen. Trocknungsrisse wurden nachträglich mit etwas Zement verschlossen und bei Luft getrocknet.

Tabelle 11 Zusammensetzung des verwendeten Pulverpaketes für die Pack cementation Versuche

Funktion	Formel	Körnung	Anteil
Aktivator	NH_4Cl	< 150 μm	1 Gew.-%
Ausgangsstoff (Al-Quelle)	Cr-Al		20 Gew.-%
Inertes Füllmaterial	Al_2O_3		79 Gew.-%

Der gefüllte Tiegel wurde horizontal in ein Quarzglasrohr in die Mitte geschoben, welches in einem horizontal gelagerten Rohrofen (Serie RS 12/500/13, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Deutschland) positioniert war, siehe **Abbildung 36**. Ein kontinuierlicher Argon-Gasstrom durchströmte das Rohr, während die Temperatur mit einem Ni-CrNi-Thermoelement und einem Temperaturlatenlogger (Almemo 2690-8A, Ahlborn Mess- und Regelungstechnik GmbH, Holzkirchen, Deutschland), welches in einem Quarzglasstab steckte, aufgezeichnet wurde.

**Abbildung 36** Aufbau des Pack Cementation mit Tiegel im Quarzglasrohr

Das Ofenprogramm ist in **Abbildung 37** gezeigt. Im Rahmen der Versuche wurde die Heizrate von 10 K/min auf 8 K/min reduziert, um die Reaktionsrate und Gasentwicklung zu verlangsamen. Im Anschluss an die Versuche wurden die Substrate in Wasser und in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Bei den Proben wurde eine nachfolgende Wärmebehandlung bei 1100 °C für eine Stunde in Argon-Atmosphäre oder im Vakuum durchgeführt.

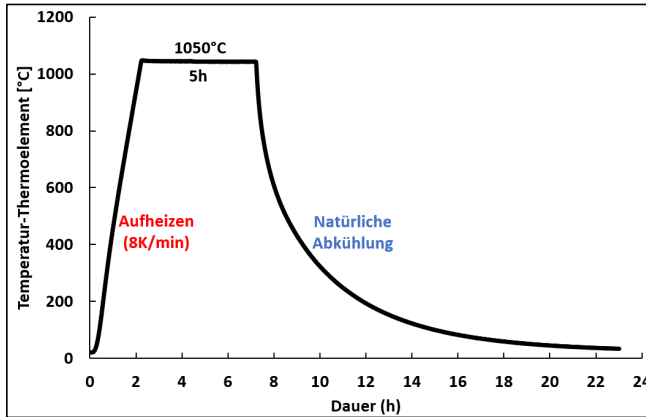


Abbildung 37 Verwendetes Ofen-Programm für die Pack-Cementation-Versuche

3.3.2 Out-of-pack cementation

In einem experimentellen Aufbau wurde ein sogenannter Out-of-pack-cementation-Aufbau verwendet, bei dem eine räumliche Trennung des Substrats vom Pulver erfolgt. Ein „Sandwich“-Aufbau, wie er von Priest, 2015 [140] beschrieben wurde, wurde dazu verwendet (vgl. **Abbildung 38**). Zur räumlichen Trennung wurde poröses Aluminiumoxidpapier mit einer Dicke von 0,3 Millimetern und einer Dichte von $0,7 \text{ g/cm}^3$ verwendet (APA-3, Zircar Ceramics, Inc., Florida, USA). Die Porosität, berechnet aus der Dichte des Materials, ist etwa 82 Prozent. Das Haynes-282-Substrat wurde an der Nut mit einem Nickeldraht umwickelt und an einem zentralen Aluminiumoxidring befestigt. Eine Abdeckung erfolgte mit je einem Aluminiumoxidpapier auf jeder Seite. Im Anschluss erfolgte die Abdeckung mit je einem Aluminiumoxidpapier auf jeder Seite. Das Substrat wurde jeweils außen mit einem dünnen Aluminiumoxidring eingeklemmt und mit dem Nickeldraht fixiert. Eine Strahlbehandlung sowie eine Politur des Substrats wurden nicht durchgeführt. Stattdessen wurde lediglich eine Reinigung im Ultraschallbad vorgenommen. Die Vorbereitung des Pulvers sowie das Ofenprogramm wurden in identischer Weise wie bei den Versuchen zur Pack-Cementation gewählt.

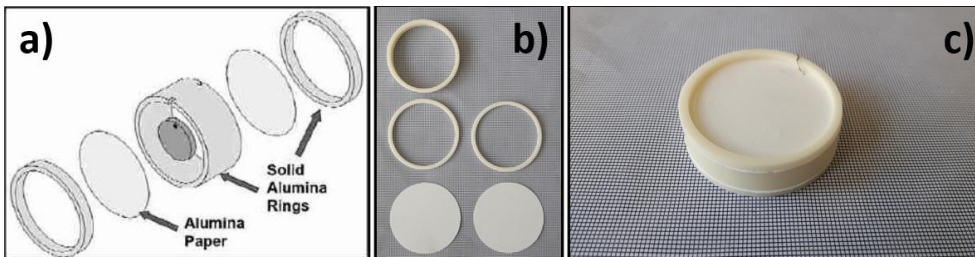


Abbildung 38 a) Schematisches Bild des Out-of-pack-cementation-Aufbaus (nach Priest & Zhang, 2015 [140]) b) Bestandteile des Aufbaus, wie Aluminiumoxidringe und Aluminiumoxidpapier c) Gesamtaufbau

3.3.3 Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte

Die Berechnung der Aluminium-Aktivität im Pulvergemisch erfolgte in Kapitel 4.3.1 mit dem FactSage 8.3 Educational Version (GTT-Technologies, Herzogenrath, Deutschland) Equilib-Modul, einem Gibbs-Energie-Minimierungswerkzeug von FactSage®. Das Modul ist in der Lage, die Konzentrationen derjenigen chemischen Spezies zu berechnen, die sich bei einer Reaktion oder einer teilweise erfolgten Reaktion bestimmter Elemente oder Verbindungen einstellen, um einen Zustand des chemischen Gleichgewichts zu erreichen (Bale et al., 2009 [141]).

3.4 Material- und Schichtcharakterisierung

3.4.1 Partikelgrößenanalyse mittels statischer Lichtstreuung

Die Partikelgrößen der verwendeten Pulver und Suspensionen wurden mit dem Gerät LA950 (Horiba Ltd, Kyoto, Japan) mittels statischer Lichtstreuung bestimmt. Dabei werden die Partikel mit Licht bekannter Intensität bestrahlt, welches entweder transmittiert, absorbiert, reflektiert, gebeugt oder gebrochen wird. Infolgedessen manifestieren sich charakteristische, winkelabhängige Muster, bei denen Licht von den Partikeln in spezifische Richtungen bevorzugt gebeugt bzw. gestreut wird. Der Streuwinkel und die Intensität sind dabei von der Größe der involvierten Partikel abhängig und werden von einem Detektor aufgezeichnet. Bei einer Partikelgröße, die die Wellenlänge des Lichts um ein Vielfaches übersteigt, kommt es zu einer Beugung des Lichts an den Partikeln. Dies führt zu geringen Beugungswinkeln und hohen Intensitäten, die eine Messung ermöglichen. In diesem Fall ist kein Brechungsindex erforderlich, da der größte Teil des Lichts gebeugt und nicht gebrochen wird. Für diese erfolgt eine Auswertung nach der Fraunhofer-Theorie. Für kleinere Partikel hingegen ist ein Brechungsindex erforderlich, da das Licht hauptsächlich gebrochen und nicht gebeugt wird. Diese werden dann nach der Mie-Theorie ausgewertet.

3.4.2 Viskositätsmessung

Die Viskosität ist ein Maß für den Widerstand eines Fluids gegen das Fließen und kann z. B. mit einem Rheometer (MCR 301, Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) gemessen werden. Zur Messung der Viskosität der Suspensionen wird ein Profil mit verschiedenen Scherraten vorgegeben und die jeweilige Schubspannung gemessen. Die dynamische Viskosität wird dann in der Software nach dem allgemeinen Viskositätsgesetz für ein newtonsches Fluid aus der Schubspannung (τ) und Scherrate ($\dot{\gamma}$) bestimmt.

Gl. 43. $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$

3.4.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (englisch: X-ray diffraction, XRD) stellt eine analytische Methode zur Bestimmung der Kristallstruktur, der Phasenzusammensetzung oder von Spannungen dar. Die Beugung eines typischerweise monochromatischen Röntgenstrahls an den Elektronen der Atome innerhalb eines Kristallgitters wird registriert, wobei die gebeugte Strahlung mit einem Detektor aufgezeichnet wird. Die Beugung an mehreren Atomen kann zu einer konstruktiven bzw. destruktiven Interferenz der Signale führen. Für das Auftreten einer konstruktiven Interferenz muss der Gangunterschied ($2d \cdot \sin \theta$) ein ganzzahliges Vielfaches (n) der Wellenlänge (λ) sein (Gross & Marx, 2012 [106]). Diese Voraussetzung ist in der Bragg-Gleichung (Gl. 44) zusammengefasst.

$$\text{Gl. 44. } 2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

Der Beugungswinkel $2d \cdot \sin(\theta)$ ist proportional zur Wellenlänge λ und wird von material- und strukturspezifischen Faktoren wie den Gitterabständen (d) und der Zahl der Elektronen der Atome im Gitter beeinflusst. Des Weiteren ist die Methode stark abhängig vom Gefüge der Probe, wodurch eine Vorzugsorientierung von Kristalliten in der Struktur zu erhöhten Intensitäten einzelner Ebenen führen kann. Um dies zu vermeiden, werden in der Regel Pulver verwendet. Die Analyse wurde mit einem D4 Endeavour (Bruker, Karlsruhe, Deutschland) durchgeführt, wobei eine Cu-Anode mit $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Strahlung zum Einsatz kam. Es wurde eine Bragg-Brentano-Geometrie verwendet, wobei eine Schrittweite von $0,002^\circ$ in 2θ mit einer Messzeit von 0,75 Sekunden pro Schritt für einen Winkelbereich von 10° bis 80° realisiert wurde.

3.4.4 Konfokale Lasermikroskopie

Das konfokale Lasermikroskop basiert auf der Verwendung eines Lasers als Lichtquelle. Die Verwendung monochromatischen Lichts erlaubt eine wesentlich präzisere Festlegung des Fokus, da die chromatische Aberration eliminiert wird. Die Fokusebene kann mit Hilfe eines beweglichen Spiegels im Scanbereich verfahren werden, wodurch sich die Möglichkeit bietet, Höheninformationen in Form von zusätzlichen Aufzeichnungen zu generieren. Die Verknüpfung von Lichtbild und Spiegel-/Fokusebenenposition mit dem Lichtmikroskopbild erlaubt eine detaillierte Analyse der aufgenommenen Daten. Für die Aufnahmen dieser Arbeit wurde ein Lasermikroskop VK-9710 von Keyence (Neu-Isenburg, Deutschland) verwendet.

3.4.5 Rasterelektronenmikroskopie

a) Theorie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird ein Elektronenstrahl im Vakuum auf die zu untersuchende Probe beschleunigt. Im Rahmen der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe kommt es unter anderem zur Bildung von Sekundärelektronen (SE), Rückstreuungselektronen (RE), Augerelektronen (AE) sowie charakteristischer Röntgenstrahlung. Die Detektion und Quantifizierung der dabei freigesetzten Sekundärelektronen erlaubten die Erzeugung hochauflösender Bilder sowie die Visualisierung von Oberflächenstrukturen. Die Rückstreuungselektronen liefern Informationen bezüglich der Phasenverteilung, welche einen Materialkontrast ergeben. Elemente mit hoher Ordnungszahl zeigen eine signifikante Rückstreuung, was in der Abbildung als helle Bereiche erkennbar ist. Zur Charakterisierung der Elementzusammensetzung der Probe wird die charakteristische Röntgenstrahlung herangezogen, deren Energie charakteristisch ist für die in der Probe enthaltenen Elemente. Die Auswertung erfolgt unter Zuhilfenahme der energiedispersiven Röntgenstrahlanalyse (energy dispersive X-ray analysis, EDX). Im Rahmen der Experimente wurde die Methode eingesetzt, um anhand von Querschliffen die Schichtdicke, Porosität, Kolumnendichte sowie das Blockieren der Kühllöcher zu untersuchen.

Für die Untersuchungen wurden ein REM des Typs Zeiss Ultra 55 (Carl Zeiss Microscopy Deutschland GmbH, Oberkochen, Deutschland) sowie ein Hitachi TM3000-Tisch-Rasterelektronenmikroskop (Hitachi, Tokio, Japan) verwendet.

b) Probenpräparation

Für die Analyse der Mikrostruktur wurden Quer- bzw. Längsschnitte der Proben angefertigt. Die Proben wurden unter Vakuum mit dem zweikomponentigen Epoxidharz Epoxy 2000 (Cloeren Technology GmbH, Wegberg, Deutschland) eingebettet. Im Rahmen dessen wurde der Druck variiert, um eine optimierte Infiltration in die Kühllöcher zu gewährleisten. Des Weiteren wurde die Einbettform zunächst lediglich bis zur Hälfte befüllt und der Vakuumdruck variiert. Nach einer Aushärtezeit von zwei Tagen wurden die eingebetteten Proben mit einer automatischen Trennmaschine, dem Modell Discotom 100 (Firma Struers GmbH, Ballerup, Dänemark), gesägt. Im Anschluss an das Sägen wurden die Proben, welche keine Kühllöcher aufwiesen, mit der Schleifmaschine Saphir 500 (ATM GmbH, Mammelzen, Deutschland) unter Verwendung von SiC-Schleifpapier (Cloeren Technology GmbH, Wegberg, Deutschland) und unterschiedlicher Körnung (240, 400, 800, 1200) bearbeitet. Um eine exakte Bearbeitung der Kühllöcher zu gewährleisten, wurde für die Substrate mit Kühllöchern eine manuelle Schleifbearbeitung in einem Einzelprobenhalter durchgeführt. Vor der Politur wurden die Proben mit einer Läppscheibe und einer Diamantpaste mit einer Körnung von 6 μm sowie einem Lubrikanten für einen Zeitraum von fünf Minuten bearbeitet, um eine ebene Probenoberfläche zu erzeugen. In der Folge wurde eine Politur mit Poliertüchern und Diamantpaste (6 μm , 3 μm , 1 μm) vorgenommen, wobei jede Politurstufe fünf Minuten andauerte. Im Anschluss erfolgte

eine Politur mit einer leicht ätzenden SiO_2 -Suspension (50 nm) über einen Zeitraum von 30 Sekunden.

c) Bild-Analyse

Die Dicke der Beschichtung wurde auf der gesamten Oberfläche beurteilt, indem zehn REM-Bilder mit derselben 150-fachen Vergrößerung aufgenommen wurden. Die Quantifizierung der Dicke des TC erfolgte unter Zuhilfenahme der Open-Source-Bildanalysesoftware Fiji-ImageJ. In einem ersten Schritt wurden die niedrigste und die höchste Dicke der Schicht in jedem Bild gemessen. Im Anschluss wurde für jedes Bild das arithmetische Mittel berechnet. Als Fehler wurde die Standardabweichung berücksichtigt. Die Porosität wurde durch Analyse von zehn Bildern, die bei 1.000-facher Vergrößerung aufgenommen wurden, bestimmt. Im nächsten Schritt wurden die Poren durch Bandpass-Filter und Thresholding hervorgehoben. Die Kolumnendichte wurde mittels Bilder bei 150-facher Vergrößerung bestimmt, bei denen eine 1 mm lange Linie in die Mitte der Schicht gelegt wurde. Die Anzahl der Kolumnen wurde anhand der Kolumnenlücken bestimmt, wobei eine abgezogen wurde. Dies liegt daran, dass pro Kolumne zwei Lücken vorhanden sind.

d) Politur der Bondcoat für den PS-PVD-Prozess

Nach der Wärmebehandlung wurden die Bondcoats zunächst mit einer Gleit-Schleifmaschine (Eco-mini wet, Otec GmbH, Straubenhardt-Conweiler, Deutschland) geschliffen, um insbesondere die Rauheit an den abgerundeten Rändern der Probe zu reduzieren. Der Abtrag erfolgt dabei stets vom Rand zum Zentrum der Probe. Um einen übermäßigen Abtrag der Ränder zu verhindern, wurden die Proben nach der Bearbeitung der Ränder auf Metallzylinder mit einem Heißklebewachs geklebt und mit der Schleifmaschine Saphir 500 feingeschliffen. Als Schleifmittel wurde SiC -Papier der Körnung 1200 verwendet, um die Rauheit im Zentrum der Probe zu reduzieren. Es wurde ein zeitlich verkürztes Rezept nach Rezanka, 2015 [142], verwendet und ist in **Tabelle 12** zusammengefasst.

Tabelle 12 Verwendete Parameter für den Gleitschleifprozess

Schleifkörper	Material	Funktion	Dauer
Abgeschrägte Zylinder der ZS 7/15	Keramik	Schleifen	5h
PX 10	Kunststoff	Polieren	3h
KX 10	Kunststoff	Polieren	3h

3.4.6 Abscheideeffizienz

Die Abscheideeffizienz für die verschiedenen Spritzprozesse wurde mit **Gl. 45** bestimmt. Diese beschreibt, wie viel des theoretisch geförderten Materials auf der Probe als Schicht abgeschieden wurde. Dabei entspricht m_{Schicht} der Masse der Schicht, $d_{\text{Mäander}}$ dem Mäanderabstand, v_{Robot} der Robotergeschwindigkeit, F_{Pulver} der Pulverfördertrate, A_{Probe} der Probenfläche und $N_{\text{Überfahrten}}$ der Zahl an Überfahrten. Für die SPS-Schichten wurde die Pulverfördertrate aus der Dichte und dem Volumen bestimmt.

$$\text{Gl. 45. Abscheideeffizienz (AE)} = \frac{m_{\text{Schicht}} \cdot d_{\text{Mäander}} \cdot v_{\text{Robot}}}{F_{\text{Pulver}} \cdot A_{\text{Probe}} \cdot N_{\text{Überfahrten}}}.$$

3.4.7 Oberflächenrauheit mittels Tastspitzengerät

Die Oberflächeneigenschaften, wie Sauberkeit und Rauheit des Substrates spielen eine wichtige Rolle bei der Anhaftung der thermisch gespritzten Schichten und können ein Grund für vorzeitiges Versagen dieser sein (Fauchais, 2021 [43]). Daher wurde die Rauheit mittels Tastspitzengerät und Lasermikroskop untersucht. Bei der Oberfläche wird unterschieden in Oberflächenprofil, Formdefekte, Welligkeit und Rauheit und in folgender Grafik gezeigt (vgl. **Abbildung 39**).

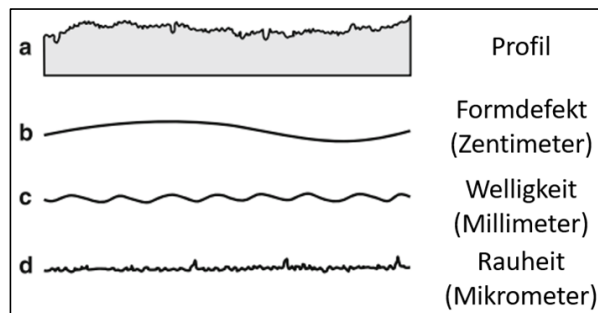


Abbildung 39 Definitionen einer Oberfläche: a) Profil, b) Formdefekt, c) Welligkeit, d) Rauheit (nach Fauchais, 2021 [43] und Montavon, 1997 [143]).

Die Rauheit beschreibt die vertikalen Abweichungen einer realen Oberfläche von ihrer idealen Form und ist umso größer, je größer diese Abweichungen sind (Fauchais, 2021 [43]). Sie kann in Form von Wellen niedriger Wellenlänge und hoher Frequenz beschrieben werden. Dementsprechend kann die Welligkeit mit größeren Wellenlängen und niedriger Frequenz dargestellt werden. Um diese voneinander zu trennen, wird ein Cut-off-Filter λ_c verwendet, welcher die entsprechende Wellenlänge vom Profil herausfiltert. Zur Betrachtung der Rauheit werden die langwelligen Komponenten entfernt und bei der Welligkeit die kurzwelligen Komponenten. Die Rauheit und Welligkeit können beispielsweise mit Tastspitzengeräten oder optisch mit optischen Geräten wie Lasern erfasst werden.

Eine Möglichkeit, die Rauheit der Oberfläche zu erhöhen, sind Sandstrahlverfahren bei denen beispielsweise scharfe, eckige Aluminiumoxidpartikel mit hoher Geschwindigkeit auf diese treffen (Fauchais, 2021 [43]). Das Resultat sind Rauheitsspitzen, Unebenheiten und eine größere effektive Oberfläche, an denen auftreffende Schmelztropfen haften können (Fauchais, 2021 [43]). Die Strahlgut-Partikel brechen dabei teils auf, prallen ab oder werden durch den Aufprall nachfolgender Partikel in die Oberfläche eingebettet. Die Reste auf der Oberfläche können die Diffusion zwischen Substrat und Schicht oder Benetzungseigenschaften der auftreffenden Schmelztropfen beeinflussen, während einschlagende Partikel Druckspannungen in den metallischen Substraten bewirken (Fauchais, 2021 [43]), (Varacalle, 2006 [144]). Die Oberflächenrauheit wurde mit dem Tastspitzengerät in Form von mehreren Linienmessungen ($L_t = 17,5\text{mm}$) untersucht. Dabei wurde ein Cut-off-Filter λ_c von 2,5 mm eingestellt und die Werte R_a , R_z und R_{max} direkt am Gerät ausgelesen und notiert.

3.4.8 Blockierverhältnis (BR)

Das Blockierverhalten wurde anhand von REM-Bildern von Querschliffen untersucht. Dazu wurden Bilder bei niedrigster, 40-facher Vergrößerung mit dem Tisch-REM TM3000 aufgenommen. Der Loch-Bereich wurde mit der Bildanalyse-Software ImageJ ausgeschnitten und die Gesamt-Fläche bestimmt (vgl. **Abbildung 40**). Darauf wurde die Fläche des Bondcoat und des Topcoat durch Filtern der REM-Bilder bestimmt und ins Verhältnis zur unbeschichteten Lochfläche gesetzt (vgl. **Gl. 46**). Da durch Variation der Beschichtungsparameter sich eine unterschiedliche Abscheideeffizienz und Anzahl an Überfahrten ergeben würde, wurde dieses Verhältnis mit der durchschnittlichen Schichtdicke außerhalb der Kühllöcher normalisiert und ein Blockierverhältnis (BR) bestimmt (vgl. **Gl. 47**). Zum Vergleich müssen die Kühllöcher bis zum Zentrum poliert werden und eine vergleichbare Kühllochfläche haben, weshalb die Proben von Hand geschliffen wurden.

$$\text{Gl. 46. Blockierte Lochfläche} = \frac{\text{Fläche des Schichtmaterials (mm}^2\text{)}}{\text{Fläche des Lochs (mm}^2\text{)}} (\%)$$

$$\text{Gl. 47. Blockierverhältnis (BR)} = \frac{\text{Blockierte Lochfläche (\%)}}{\text{Durchschnittliche Schichtdicke (\mu m)}} \left(\frac{\%}{\mu m} \right)$$

Zur Auswertung wurden Querschliffe mit mindestens zwei Kühllöchern verwendet und der Fehler nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz mit Summation der Relativfehler angewendet.

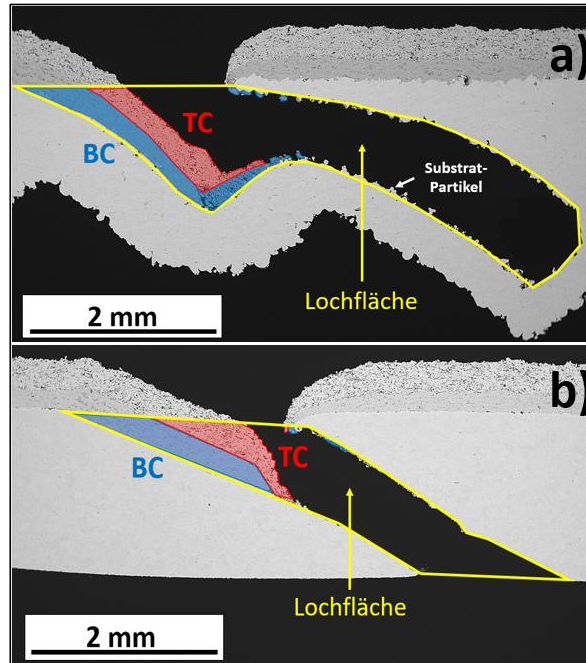


Abbildung 40 Beispiel einer Bildanalyse an REM-Bildern mit Kühlöffnungen zur Bestimmung des Blockieverhältnisses BR. a) Markierte Lochfläche am Beispiel der Haynes 230-Substrate und b) C263-Substrate mit Fläche der Bondcoat (blau) und Topcoat (rot)

3.4.9 Wasserpermeationstest zur Ermittlung des Blockierens

Zur Ermittlung der Permeabilität der Substrate mit Kühlöffnungen wurde ein eigens dafür angefertigter Aufbau verwendet. Die ermittelten Werte fungieren als Indikator für eine mögliche Blockierung der Substrate nach der Beschichtung mit Bond- und Topcoat. Zu diesem Zweck wurden Haynes-230-Substrate in Quadrate ($25 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$) gesägt, auf einen Metallzylinder geklebt und die Rückseite mittels Schleifpapiers und einer Schleifmaschine geschliffen, um die Kühlöffnungen zu öffnen. Im Anschluss wurde ein Messfeld mit Tesafilm abgeklebt, um eine exakte Anzahl von 14 Löchern zu definieren. Zunächst wurden die unbeschichteten Substrate dreimal getestet und ausgewertet. Im Anschluss erfolgte die Beschichtung mit Bondcoat und Topcoat, woraufhin eine erneute dreimalige Messung durchgeführt wurde.

Der Aufbau ist in **Abbildung 41 a)** dargestellt. Der Versuchsaufbau umfasst ein Polymerrohr, einen Aufsatz mit der zu untersuchenden Probe, ein Becherglas sowie eine Waage. Im nächsten Schritt wird die zu untersuchende Probe in den Aufsatz gelegt und mit Gummiringen und Knete abgedichtet (vgl. **Abbildung 41 b)**). Dies soll gewährleisten, dass das Wasser ausschließlich durch die vorgesehenen Öffnungen und nicht um die Probe herum fließt. Während des Versuchs wird Wasser vom Wasserhahn über einen Schlauch in das Polymerrohr geleitet. Der Strahlregler wird so weit aufgedreht, dass die Wasserhöhe einen halben Meter über der Probe

(Druck $\sim 0,05$ bar) konstant bleibt, und manuell reguliert. Das Wasser wird in einem Becherglas, welches auf einer Waage (Präzisionswaage T572-49-A, Kern GmbH, Balingen, Deutschland) steht, aufgefangen und die Masse über eine Verbindung zu einem Computer mittels eines Programms (Kern – Balance Connection Version 4.2.4, Kern GmbH, Balingen, Deutschland) aufgezeichnet.

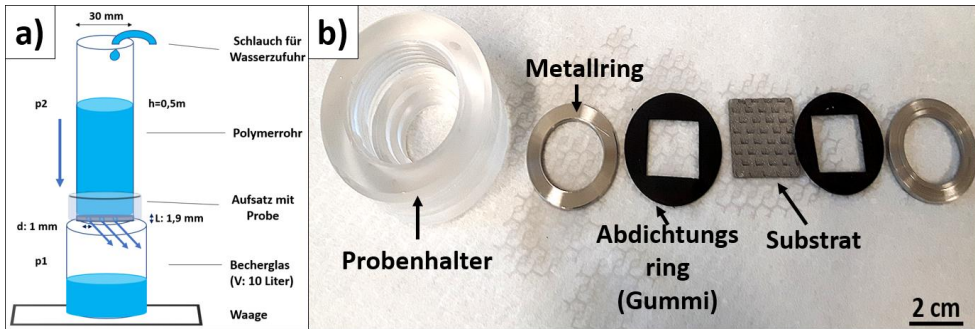


Abbildung 41 a) Aufbau des Flüssigkeitspermeations-Prüfstandes b) Probenhalter mit Substrat und Abdichtungsringen

3.5 Thermozyklierung

3.5.1 Ofenzyklrier-Tests

Im Rahmen der Untersuchung wurden die Proben einem thermischen Zyklus unterzogen, wobei ein kontinuierlicher Strom von synthetischer Luft (4 NI/min N_2 , 1 NI/min O_2) aufrechterhalten wurde. Die Proben wurden auf zwei Probenhaltern positioniert und automatisch in einen vorgewärmten Ofen geschoben. Die Proben wurden einer Temperatur von 1100°C ausgesetzt, welche für einen Zeitraum von zwei Stunden konstant gehalten wurde. In der Folge wurden die Proben automatisch aus dem Ofen gefahren und fünfzehn Minuten lang mit einem Ventilator abgekühlt. Die Proben wurden so lange zyklert, bis mindestens 30 % der Beschichtung abgeplatzt waren. Vor und nach dem Test wurden Fotografien der Proben angefertigt. Die Temperatur wurde mit drei Thermoelementen überwacht, die an jedem Probenhalter und einem im oberen Teil des Ofens angebracht waren. Der Durchschnitt des Temperaturverlaufs aus den drei Thermoelementen für einen thermischen Zyklus ist in **Abbildung 42** dargestellt.

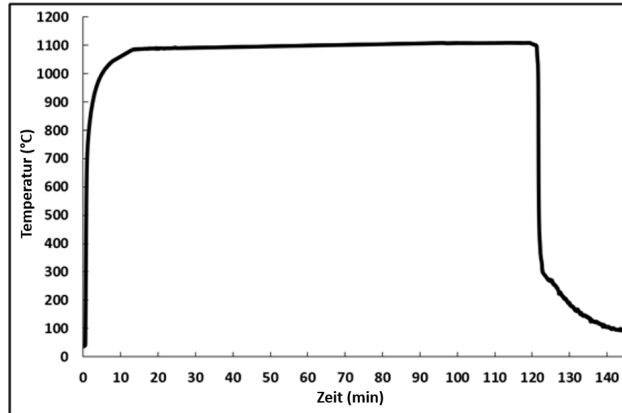


Abbildung 42 Durchschnittlicher Temperaturverlauf eines Zyklus aus Temperaturdaten von drei Thermoelementen innerhalb des Ofens (je ein Thermoelement bei den Proben und ein Thermoelement im oberen Bereich des Ofens)

Tabelle 13 Übersicht der im Ofen zyklerten Proben (jeweils drei pro Geometrie)

Herstellung	Spritzwinkel	Substrat	Geometrie	
APS	90°	Haynes 282	Flach	Kühllöcher
APS	70°		Flach	Kühllöcher
SPS	90°		Flach	Kühllöcher
SPS	70°		Flach	Kühllöcher

3.5.2 Burner-Rig-Tests

Die Temperaturwechselbeständigkeit der Proben wurde mittels Burner-Rig -Tests untersucht. Im Rahmen des Tests wurde ein thermischer Gradient zwischen der Vorder- und Rückseite der Probe erzeugt. Die Oberflächentemperatur wurde mit einem Pyrometer (Emissivität = 1) ermittelt, während ein Thermoelement innerhalb der Probe die Temperatur registrierte. Für die Versuche wurde ein Gemisch aus Erdgas und Sauerstoff verwendet. Die Flamme erzeugte eine Temperatur von 1.400 °C auf der Keramikoberfläche, während die Rückseite gekühlt wurde, sodass dort 1.050 °C erreicht wurden. Die Proben wurden fünf Minuten geheizt und im Anschluss wurde der Brenner zur Seite gefahren, sodass die Keramikoberfläche für einen Zeitraum von zwei Minuten mit Druckluft gekühlt wurde. Jeder Zyklus umfasste eine Heiz- und Kühlphase und dauerte insgesamt sieben Minuten. Die Tests wurden entweder beendet, sobald 30 % der Oberfläche beschädigt waren, oder wenn die Abweichung des thermischen Gradienten mehr als 50°C betrug.

Tabelle 14 Übersicht der in den Burner-Rig getesteten Proben (jeweils zwei pro Geometrie)

Herstellung	Spritzwinkel	Substrat	Geometrie	
APS	90°	Haynes 282	Flach	Kühllöcher
SPS	90°		Flach	Kühllöcher
SPS	70°		Flach	Kühllöcher
PS-PVD	70°		Flach	Kühllöcher
PS-PVD	70°		Flach	Kühllöcher

3.5.3 CMAS-Tests

Im Rahmen weiterer Tests wurde die Calcium-Magnesium-Aluminium-Silikat-(CMAS)-Beständigkeit der APS-, SPS- und PS-PVD-Schichten untersucht. Dabei wurde eine Lösung mit einem Feststoffgehalt von 0,5 Gewichtsprozent mit einer Rate von einem Gramm pro Minute auf die Keramikoberfläche gespritzt, während ein thermischer Gradient zwischen der Keramikoberfläche und der Probenrückseite vorlag. Dies entspricht einer niedrigen Förderrate, wohingegen der Feststoffgehalt relativ hoch ist (vgl. Mack et al., 2017 [130]). Diese experimentellen Parameter erlauben eine schnelle Degradation der Schichten sowie einen direkten Vergleich der Schichtsysteme. Die chemische Zusammensetzung wies einen Anteil von 45 mol-% SiO₂, 33 mol-% CaO, 13 mol-% Al₂O₃ und 9 mol-% MgO auf. Der thermische Gradient wurde, wie bei den regulären Burner-Rig-Tests, mittels Gasbrennerflamme und Kühlluft eingestellt. Die Temperatur auf der Oberfläche betrug 1300°C, während die Temperatur am Substrat 1050°C erreichte. Wie bei den regulären Burner-Rig-Tests wurden die Proben je Zyklus fünf Minuten aufgeheizt und darauf zwei Minuten abgekühlt. Die Probensysteme wurden jeweils 50 Zyklen getestet, um dann eine etwaige Schädigung der Schichtsysteme zu untersuchen.

Die Auswertung erfolgte mittels Bildanalyse mit ImageJ, welche auf Basis von CMOS-Kamera-Bildern durchgeführt wurde, die in jedem Schritt des Heiz- und Kühlprozesses aufgenommen wurden (vgl. **Abbildung 43**). Zur verbesserten Sichtbarmachung der Degradation wurde die Verwendung von Falschfarben vorgenommen. Während des Abkühlungsprozesses ist das Abblättern der Schicht (Chipping) zu beobachten, dessen Beginn durch die Bilder bestimmt wurde (vgl. **Abbildung 43 b**). Zusätzlich wurde der Zyklus bestimmt, bei dem die Haftvermittlerschicht erreicht wurde. Die Schädigungen wurden nach den Versuchen mit REM-Bildern von Querschliffen untersucht.

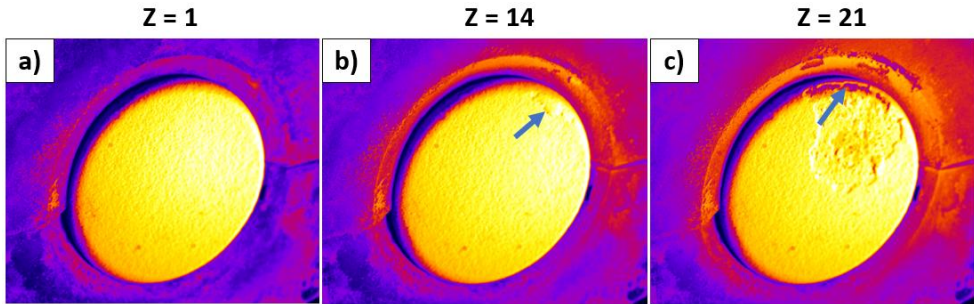


Abbildung 43 CMOS-Kamera-Bilder (Falschfarben) aufgenommen während des Abkühlens. b) Beginn des Chippings (durch Pfeil markiert) c) Degradation bis zur Bondcoat

Tabelle 15 Übersicht der in den Burner-Rig + CMAS getesteten Proben (jeweils zwei pro Geometrie)

Herstellung	Spritzwinkel	Substrat	Geometrie
APS	90°	Haynes 282	Flach
SPS	90°		Flach
SPS	70°		Flach
PS-PVD	70°		Flach
PS-PVD	70°		Flach

3.6 Simulationen

3.6.1 Computational-Fluid-Dynamic (CFD-) Simulationen mit Ansys Fluent

Ein wesentlicher Schritt in der numerischen Simulation von CFD-Prozessen ist die Erstellung eines CAD-Modells und Gitters, auch als „Meshing“ bezeichnet. Der zu untersuchende Bereich wird in eine Vielzahl kleiner Zellen unterteilt, welche als Grundlage für die nachfolgenden Berechnungen dienen. Die kleinsten unterteilten Bereiche des Gitters stellen die Elemente dar, welche aus einer Gruppe von Knoten bestehen und eine geometrische Form wie Dreiecke, Vierecke (in zwei Dimensionen) oder Tetraeder bzw. Hexaeder (in drei Dimensionen) bilden. Das Verhalten des Fluids wird innerhalb jedes Elements durch numerische Gleichungen beschrieben. Die Eigenschaften des Fluids, darunter Geschwindigkeit, Druck und Temperatur, werden an den Knoten berechnet und über das gesamte Element integriert. Die Berechnungen basieren auf den Navier-Stokes-Gleichungen, welche die Bewegung, den Druck und die Temperatur des Fluids beschreiben. Die Bewegung der Teilchen, die auftretenden Kräfte sowie deren Wechselwirkungen werden mithilfe numerischer Methoden simuliert. Die Resultate

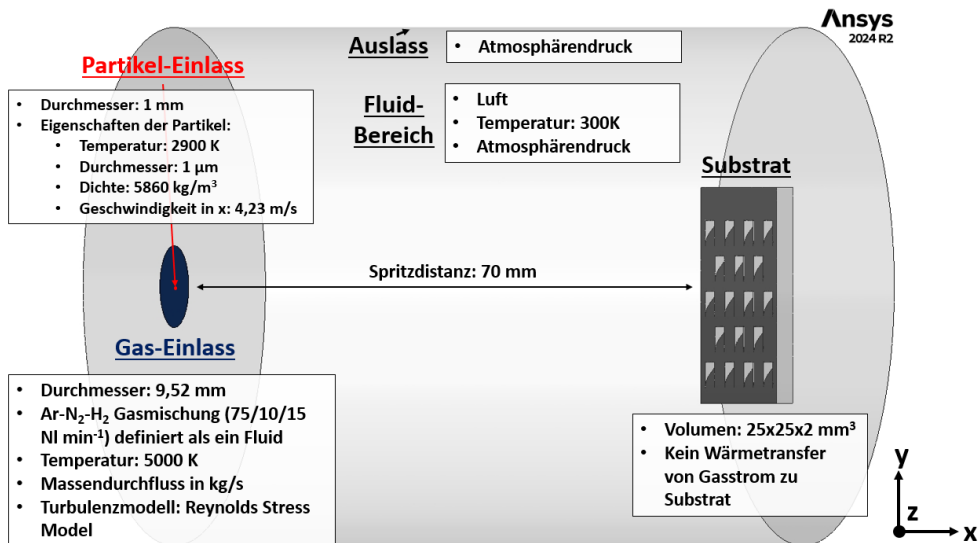
liefern detaillierte Informationen über Geschwindigkeit, Druck und Temperatur des Fluids, wie zum Beispiel eines Gasstroms, der senkrecht auf ein Substrat auftrifft. Für die Fluidsimulationen wurde das Programm Ansys Fluent (Ansys 2024 R2, Ansys Inc., Canonsburg, USA) verwendet.

Die thermodynamischen Eigenschaften des Plasmagasstroms wurden mit der Software CEA2 der NASA bestimmt. Die Berechnung der chemischen Gleichgewichtsproduktkonzentrationen erfolgt unter Berücksichtigung einer beliebigen Menge an Reaktanten. Im Anschluss werden die thermodynamischen und transportrelevanten Eigenschaften des Produktgemischs bestimmt. Die Ergebnisse wurden in Form einer User-Defined-Function in die Ansys-Fluent-Simulationen integriert.

a) Annahmen

- Es wird ein stationärer Zustand des Gasstromes betrachtet, welcher im lokalen chemischen und thermodynamischen Gleichgewicht ist und dem idealen Gasgesetz folgt
- Die thermodynamischen und Transporteigenschaften sind im Wesentlichen abhängig von der Temperatur und sind nicht druckabhängig
- Ionen und freie Elektronen werden vernachlässigt
- Ethanol wird ebenfalls vernachlässigt
- Das Trägergas wird nicht berücksichtigt
- Gravitation spielt keine Rolle
- Es werden vollständig aufgeschmolzene runde Partikel verwendet

b) Geometrie und Grenzbedingungen



3.6.2 Finite-Elemente-Methode (FEM) mit Ansys Mechanical

Im Rahmen der weiteren Untersuchung der Spannungen an den Kühlbohrungen wurden Finite-Elemente-Berechnungen mit Ansys 2023 R2 durchgeführt. Den Modell-Schichten wurden unterschiedliche thermische und mechanische Eigenschaften zugewiesen, wie in **Tabelle 16** dargestellt. Hierbei wurde lediglich die APS-Deckschicht betrachtet, da die Modellierung einer kolumnaren Struktur für die SPS-Schicht einen umfangreichen Aufwand erfordern würde. Auf die Schichten wurde ein Abkühlungsprofil des Ofenzykliertests angewendet, welches mit Thermoelementen aufgezeichnet wurde. Die resultierenden Spannungen wurden mit einem statischen Strukturlöser berechnet. Zur Ermittlung der Spannungen in der Ebene wurden darüber hinaus zweidimensionale achsensymmetrische Modelle der Geometrien erstellt (vgl. **Abbildung 44**). Dies sollte ebenfalls dazu beitragen, ein feineres Netz für die Grenzflächen zu generieren, wo eine zusätzlich acht Mikrometer dicke TGO-Schicht zwischen Haftvermittler und Deckschicht implementiert wurde. Um größere Verformungen des starren Körpers zu vermeiden, wurde die Funktion „Weak Springs“ mit einer programmgesteuerten Federsteifigkeit verwendet.

a) Annahmen

- Rein elastisches Verhalten und isotrope Eigenschaften der Materialien
- Referenztemperatur für das Modell ist 1100°C, bei der das System spannungsfrei ist
- Die Temperatur ist homogen

b) Verwendete Modelle

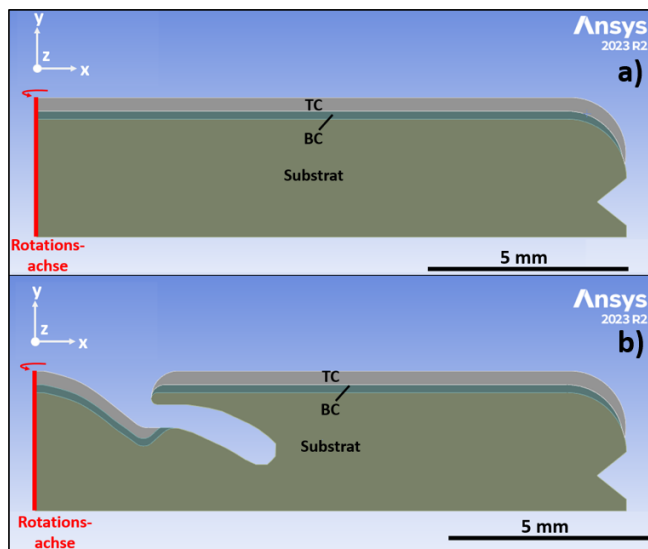


Abbildung 44 a) 2D-achsensymmetrisches Modell für die flache Geometrie und **b)** Geometrie mit einem Kühlloch

c) Materialeigenschaften

Die Materialeigenschaften wurden in einer eigenen Bibliothek definiert und stammen aus den Quellen [145]-[149].

Tabelle 16 Materialeigenschaften der in den Modellen verwendeten Materialien

Parameter	Substrat	BC	TGO	APS-TC
Schichtdicke (μm)	3000	200	8	350
E-modul (GPa)				
20°C	217	140	400	48
1100°C	140	62	325	22
Poissonzahl				
20°C	0,32	0,32	0,23	0,10
1100°C	0,36	0,33	0,25	0,12
Wärmeausdehnungskoeffizient (K^{-1})				
20°C	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$
1100°C	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 ALM-Substrate: Topographie und Oberflächenrauheit

Die Oberflächentopographie und Rauheit der additiv gefertigten Haynes 230- und Haynes 282-Substrate wurden mittels Lasermikroskop und Tastspitzengerät untersucht und deren Ergebnisse werden im Folgenden präsentiert und diskutiert.

4.1.1 Haynes 230

Die untersuchte Oberfläche wies eine Struktur aus erkalteten Schmelzpools auf, in denen Partikel unterschiedlicher Größe hafteten (vgl. **Abbildung 45**). Dies resultierte in einer relativ hohen durchschnittlichen Rauheit (R_a) von $13 \pm 1 \mu\text{m}$ sowie einer Oberflächenrauheit von $R_z = 88 \pm 1 \mu\text{m}$. Es kann angenommen werden, dass die Partikel durch den Laser nicht ausreichend oder gar nicht aufgeschmolzen wurden. Zudem wurden die Substrate nach der Herstellung keiner Strahlbehandlung unterzogen, wodurch diese wahrscheinlich entfernt worden wären.

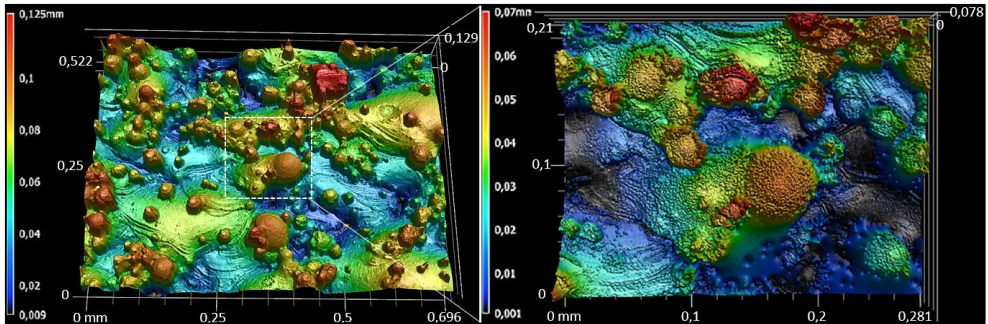


Abbildung 45 Lasermikroskop-Aufnahmen der Oberfläche der Haynes 230-Legierung. Höhen-Bild 20x Vergrößerung (links) und 50x Vergrößerung (rechts)

4.1.2 Haynes 282

Bei der additiv gefertigten Haynes 282-Legierung konnten keine Partikel auf der Oberfläche festgestellt werden, was durch das Strahlen der Oberfläche oder ein verbessertes Aufschmelzen erreicht wurde. Zudem wurden diese Proben heiß-isostatisch gepresst. Die Oberfläche wies gerichtet verlaufene, in die Länge gezogene Spitzen und Täler auf, was mit der Bewegungsrichtung des Lasers bei der Herstellung zusammenhängen könnte (vgl. **Abbildung 46**). Die Werte von R_a mit $7 \pm 2 \mu\text{m}$ und R_z mit $45 \pm 9 \mu\text{m}$ sind im Vergleich zur vorherigen Legierung insgesamt geringer.

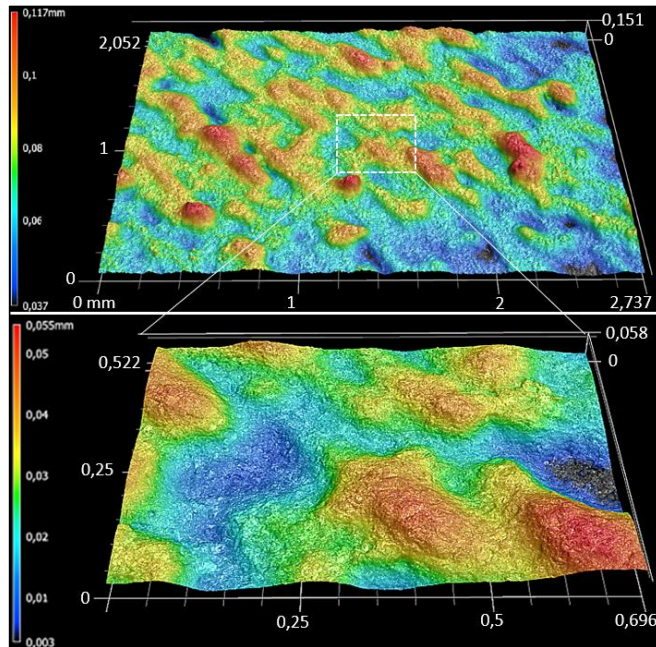


Abbildung 46 Lasermikroskop Aufnahmen der Oberfläche der Haynes 282 Legierung. Höhen-Bild 5x Vergrößerung (oben) und 20x Vergrößerung (unten)

4.2 Bondcoat-Mikrostruktur und Vergleich des Blockierverhaltens zwischen HVOF und VPS

4.2.1 HVOF Bondcoats

Im ersten Versuch wurde der HVOF-Prozess angewendet, um CoNiCrAlY-Bondcoats mit einem Spritzwinkel von 90° auf additiv gefertigten Haynes-230-Substraten mit Kühllöchern zu spritzen. Da die Oberfläche eine hohe Rauheit aufwies, erfolgte zuvor keine Sandstrahlung. In der Folge wurde durch schrittweise Änderung des Spritzwinkels bis 45° zwischen Brenner und Substrat versucht, das Abscheiden von Material in den Kühllöchern zu vermeiden. Dabei fiel auf, dass feine Partikel des Bondcoats bis etwa in die Mitte des inneren Bereichs der Kühllöcher transportiert wurden und sich dort an der Oberkante ablagerten. Dies reduzierte sich mit der Änderung des Spritzwinkels, genauso wie sich weniger Material in der Pocket-Struktur ansammelte, siehe **Abbildung 47**. In Anbetracht der bereits geringen Schichtauftragsdicke bei einem 45° -Grad-Winkel wurde eine weitere Reduzierung des Winkels nicht für erforderlich erachtet. Stattdessen wurde der mittlere Winkelbereich zwischen 68 und 90 Grad, d. h. ca. 79 Grad, verwendet.

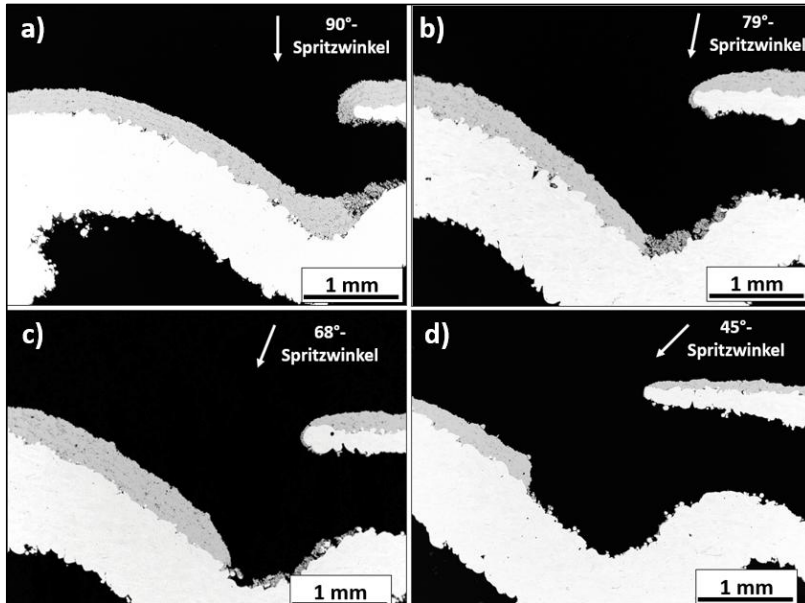


Abbildung 47 REM-Bilder der Pocket-Struktur bei mit unterschiedlich gespritzten Winkeln hergestellten HVOF-CoNiCrAlY-Bondcoats

Mit abnehmendem Spritzwinkel änderte sich die Mikrostruktur der Bondcoats im Bereich der Pocket-Struktur von dicht zu porös. Während bei einem 90°-Spritzwinkel der dichte Bondcoat bis in das Zentrum der Pocket-Struktur reichte, ist dieser bereits bei einem 79°-Spritzwinkel porös in diesem Bereich (siehe **Abbildung 48**).

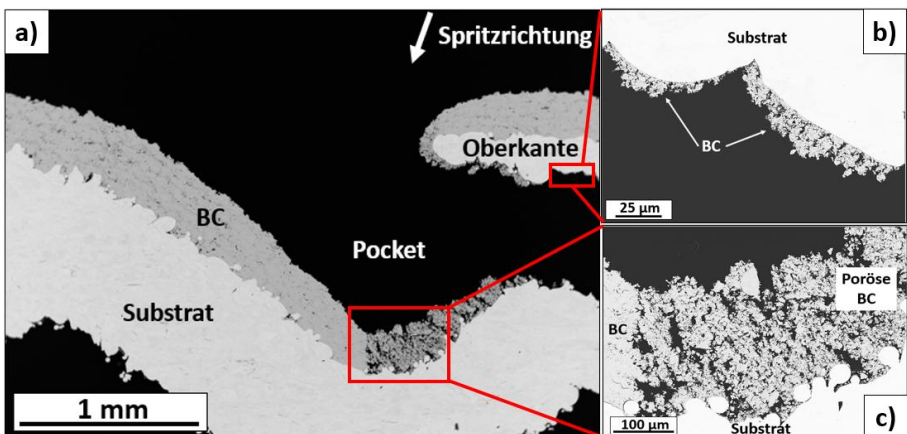


Abbildung 48 REM-Bilder der HVOF-Bondcoat Mikrostruktur im Kühlloch nach Spritzen mit einem 79°-Winkel

Die Abscheideeffizienz (definiert in **Gl. 1**) zeigte eine annähernd lineare Abnahme mit niedrigerem Spritzwinkel, wobei ein Minimum von 18 Prozent bei einem 45-Grad-Winkel erreicht wurde (vgl. **Abbildung 49**).

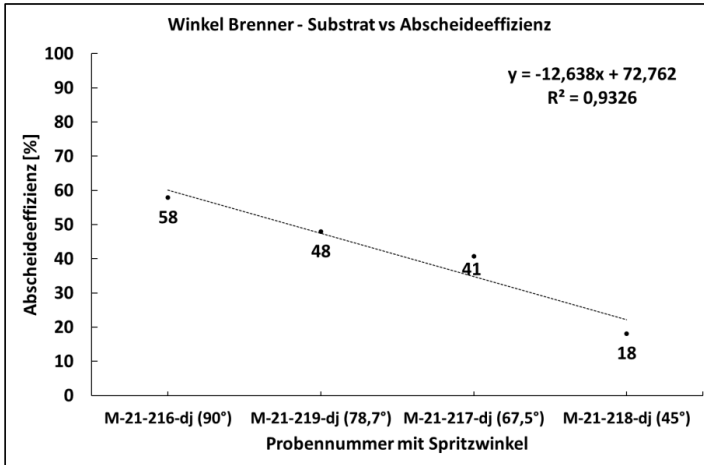


Abbildung 49 Vergleich der Abscheideeffizienz mit geänderten Spritzwinkeln der mit HVOF gespritzten CoNiCrAlY-Bondcoats

Die reduzierte Abscheideeffizienz mit niedrigerem Spritzwinkel ist ein bekanntes Phänomen, dessen Ursache in der veränderten Deformation der Partikel zu finden ist. Dadurch ist deren Haftung an der Oberfläche beeinträchtigt (Houdková, 2010 [150], Tillmann, 2008 [151]). Infolge des reduzierten Spritzwinkels ist der Aufpralldruck geringer, da er sich auf eine größere Fläche verteilt. Die tangential Geschwindigkeitskomponente bewirkt eine tangentialgerichtete Deformation der Partikel/Splats (Montavon, 1997 [143]), siehe **Abbildung 50**. Eine zu niedrige Geschwindigkeitskomponente in Normalrichtung führt häufiger zum Abprallen der Partikel an der Oberfläche, was sich negativ auf die Abscheideeffizienz auswirkt (Li, 2003 [152]). Das Verhalten der Partikel beim Aufprall lässt sich mit dem dimensionslosen Sommerfeld-Parameter K_S (**Gl. 48**) beschreiben, wobei die Aufprallgeschwindigkeit und die Temperatur des Partikels als wesentliche Einflussgrößen zu nennen sind (Fauchais, 2005 [153]). Bei niedrigen K-Werten kommt es zu einem Abprallen der Partikel, während bei hohen K-Werten ein Spritzen („Splashing“) der Partikel beim Aufprall zu beobachten ist (Fauchais, 2021 [43]).

$$\text{Gl. 48. } K_S = We^{0.5} Re^{0.25} = \left(\frac{\rho \cdot v_{pi}^2 \cdot d_p}{\sigma} \right)^{0.5} \left(\frac{\rho \cdot v_{pi} \cdot d_p}{\mu} \right)^{0.25}$$

Mit ρ = Dichte des Partikels, v_{pi} = Einschlag-Geschwindigkeit, d_p = Partikel-Durchmesser, μ = dynamische Viskosität und σ = Oberflächenspannung des Tropfens

Der Aufpralldruck (Gl. 49) ist beim HVOF-Prozess mit über 100 MPa durch die hohe Aufprallgeschwindigkeit hoch (Fauchais, 2021 [43]). In der Folge entstehen Druck- und Expansionswellen, welche die flüssige Phase in Tropfen aufreißen (Fauchais, 2021 [43]). Daher lässt sich für Partikel, die mit hoher Aufprallgeschwindigkeit mit einem 90°-Winkel auf das Substrat treffen, eine Neigung zum Splashing ableiten. Die Reduktion der Normalkomponente von Geschwindigkeit und Aufpralldruck beim Spritzen mit einem modifizierten Spritzwinkel resultiert in einer Verringerung der Wahrscheinlichkeit für das Splashing. Gleichzeitig kann es zu einer Zunahme derjenigen Partikel kommen, die von der Oberfläche abprallen. Dies führt im Durchschnitt zu einer niedrigeren Abscheideeffizienz. Auf lokaler Ebene kann es zu einer Veränderung des Schichtauftrags kommen, da durch die Neigung der Kühlöcher ein unterschiedlicher Spritzwinkel zwischen Brenner und Substrat entsteht. Dies kann beispielsweise dazu führen, dass das Kühlloch bei einem Winkel von 68° (gemessen an der flachen Oberfläche) und in Abhängigkeit von der Abschirmwirkung durch die Kühllochoberkante stärker blockiert wird, da am Kühlloch ein Winkel von 82° vorherrscht (vgl. **Abbildung 47 c**).

$$\text{Gl. 49. } \text{Druck}_{\text{Aufprall}} = \rho_{\text{Partikel}} \cdot v_{\text{Partikel}}^2$$

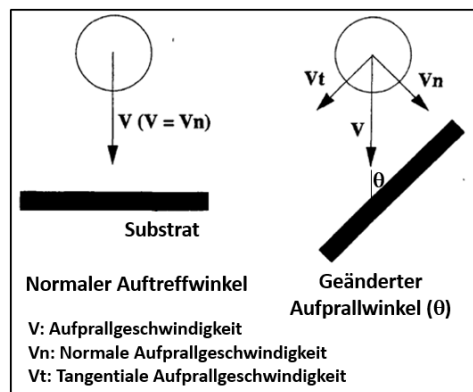


Abbildung 50 Schematische Darstellung der Entwicklung der normalen und tangentialen Geschwindigkeiten als Funktion des Spritzwinkels (nach Montavon, 1997 [142])

Eine Beschichtung, die mit einem Winkel von weniger als 90° aufgetragen wird, kann zudem ein sägezahnförmiges Profil ausbilden (Smith et al., 1994 [154]). Die „Spitzen“ eines solchen sägezahnförmigen Profils haben eine abschattende Wirkung auf benachbarte Bereiche, die nicht von Partikeln abgedeckt werden können, die mit abweichenden Winkeln auftreffen. Dieses Profil konnte beim Vergleich der Schichten nicht erkannt werden. Die mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) durchgeführte Bildanalyse der Schichten mit 90° ergab eine Porosität von $3,5 \pm 0,1$ %. Demgegenüber betrug die Porosität bei einem 45°-Winkel $4,8 \pm 0,8$ %.

Die hohe Dichte und Geschwindigkeit der Metallpartikel bedingt, dass diese dem Gasstrom nicht in das Innere des Kühllochs folgen können. Folglich erfolgt deren Ablagerung im zugänglichen Anfangsbereich des Lochs. Somit ist anzunehmen, dass das Material im Inneren des Kühllochs durch Splashing in der Pocket-Struktur in das Innere des Kühllochs gelangt ist. Eine Variation des Spritzwinkels bewirkte durch eine kontinuierliche Verschiebung des Aufschlagpunkts aus der Pocket-Struktur heraus eine Reduzierung des Materialeintrags in das Innere des Kühllochs. Basierend auf den Ergebnissen wurde daher ein Spritzwinkel von 79° für weitere Beschichtungen selektiert, da dieser einen Kompromiss aus minimal reduzierter Abscheideeffizienz und reduziertem Blockieren darstellt.

4.2.2 VPS Bondcoats

Für die vakuumplasmagespritzten Bondcoats wurden ebenfalls ein 90° und ein 79°-Spritzwinkel getestet und mit den HVOF-Bondcoats auf ihre Neigung zum Blockieren der Löcher verglichen, vergleiche **Abbildung 51** und **Abbildung 52**. Beide Bondcoats wurden mit CoNiCrAlY-Pulver (Amdry 9954) hergestellt. Dabei wiesen die VPS-Schichten eine Dicke von 140 Mikrometern auf, während die HVOF-Schichten 237 Mikrometer dick waren. Dies wurde beim normalisierten Blockierverhältnis berücksichtigt. Es zeigte sich, dass die Kühllöcher bei einem 90°-Spritzwinkel während des VPS-Prozesses ähnlich blockiert wurden, wie durch den HVOF-Prozess (vgl. **Abbildung 52**). Bei einem Spritzwinkel von 79° konnte bei beiden Verfahren ein gleich hohes Blockieren festgestellt werden.

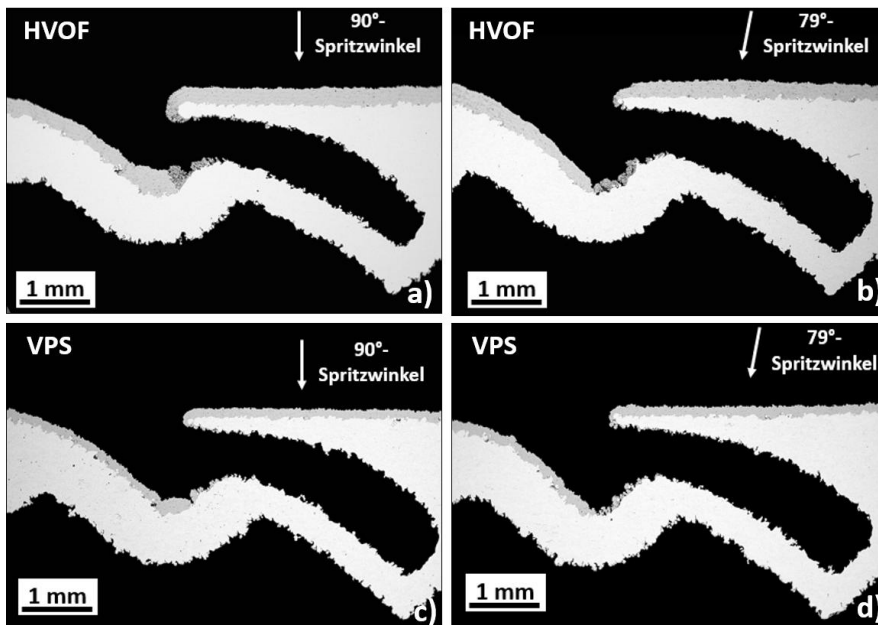


Abbildung 51 REM-Bilder der Kühllöcher nach Spritzen der Bondcoats mit dem HVOF-Prozess a) und b) und VPS-Prozess für 90° und 79° Spritzwinkel c) und d)

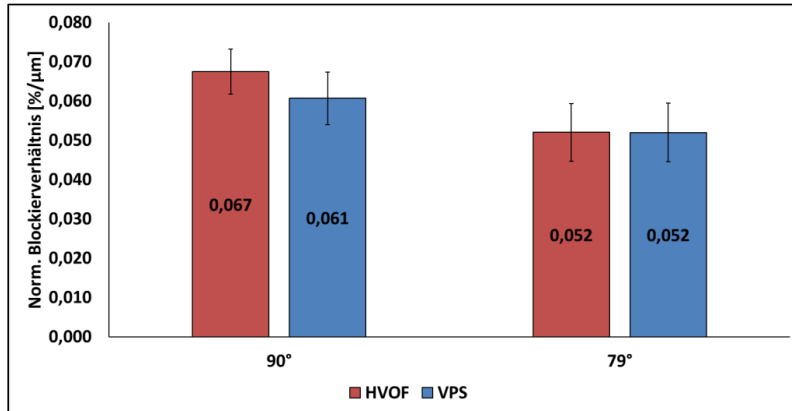


Abbildung 52 Normalisiertes Blockiervhältnis für die HVOF- und VPS-gespritzten Bondcoats

Die VPS-Bondcoats wiesen eine vergleichbare Mikrostruktur wie die HVOF-Bondcoats auf. Bei einem 90°-Spritzwinkel bildete sich im Zentrum der Pocket-Struktur eine dichte Mikrostruktur. Bei einem 79°-Spritzwinkel wies die Schicht eine ähnliche Porosität wie beim HVOF-Prozess im rechten Bereich der Pocket-Struktur auf. Allerdings schien sich weniger feines Material zwischen größeren Fragmenten abzulagern (vgl. **Abbildung 53**).

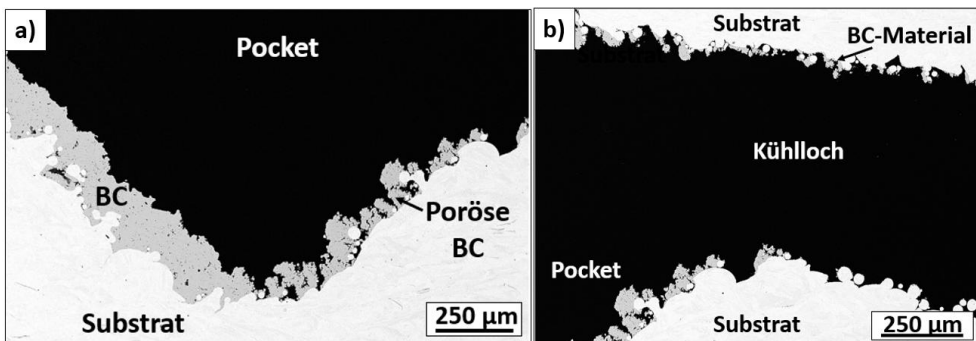


Abbildung 53 REM-Bilder der VPS-Bondcoat-Mikrostruktur im Kühlloch nach Spritzen mit einem 79°-Winkel

Die Ergebnisse lassen sich durch den Druck beim Einschlag der Partikel sowie den Sommerfeld-Parameter, welcher in **Gl. 48** definiert wurde, erklären. Infolge der niedrigeren Geschwindigkeiten von 150-600 m/s im Vergleich zum HVOF-Prozess von 400 bis zu 1000 m/s (Oksa et al., 2011 [155]) weist der Plasmaspritzprozess eine deutlich niedrigere Aufprallgeschwindigkeit der Partikel/Tropfen auf. Infolgedessen steht weniger Energie zur Fragmentierung der Flüssigkeit in Tropfen zur Verfügung. Andererseits führt die höhere Temperatur beim Plasmaspritzen zu einem höheren Aufschmelzgrad und somit zu einer niedrigeren Viskosität der Partikel. Zusätzlich ist die durchschnittliche Oberflächentemperatur des Substrates mit 700°C (gemessen

mit einem Pyrometer) deutlich höher als beim HVOF-Prozess mit 400°C. In der Konsequenz können diese Faktoren ebenfalls die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Splashing erhöhen, was zu einem ähnlichen Blockierverhalten führte.

4.3 Nickelaluminid-Diffusionsschichten

4.3.1 Thermodynamische Betrachtungen zum Herstellungsprozess

Als Alternative zu gespritzten Bondcoats wurden Nickelaluminid-Diffusionsschichten in den Substraten hergestellt. Im Rahmen der durchgeführten Versuche konnte festgestellt werden, dass bei Temperaturen zwischen 400 und 500 °C ein weißes Gas ausgetreten ist, welches durch undichte Stellen der Versiegelung entwich. Hierbei könnte es sich um Ammoniak, Chlorwasserstoff oder Metallhalidgas handeln. Dies ist eine Folge des hohen Drucks, der sich im Tiegel entwickelt. Der Druck kann mit dem idealen Gasgesetz aus **Gl. 50** abgeschätzt werden.

Gl. 50.
$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Bei vollständiger Zersetzung des Ammoniumchlorids ($n = 0,015$ mol) beträgt der Druck bei 1050 °C und einem Tiegelvolumen von 0,147 Liter ohne Berücksichtigung weiterer Pulver und des Substrates 1,1 MPa bzw. 11,2 bar. Bei 500 °C ist der Druck halb so groß wie bei der Endtemperatur und erhöht sich unter Berücksichtigung des Volumens von Substrat, Metallpulver und Füllmaterial.

Die treibende Kraft für den gasförmigen Transport des Abscheidungselements, wie beispielsweise Aluminium, zur Substratoberfläche während des Prozesses ist das Aktivitätsgefälle von Aluminium zwischen dem Pulverpaket mit dem Gesamtpartialdruck der aluminiumhaltigen Halogenide und der Beschichtungsoberfläche (Naji, 2018 [155]). Dies gilt ebenfalls für die Festkörperdiffusion des abgeschiedenen Elements, wobei das Aktivitätsgefälle von Aluminium in Form der Al-Konzentration zwischen der Beschichtung und dem Substrat die treibende Kraft darstellt (Naji, 2018 [156]). Ein Vergleich des Aluminium- und Chromgehalts der Substrate Haynes 230 und Haynes 282 ergab, dass diese durch einen niedrigeren Gehalt an Aluminium und Chrom als das Cr-Al-Donormaterial sowohl mit Aluminium als auch mit Chrom angereichert werden können. Dies ist in **Abbildung 54** dargestellt.

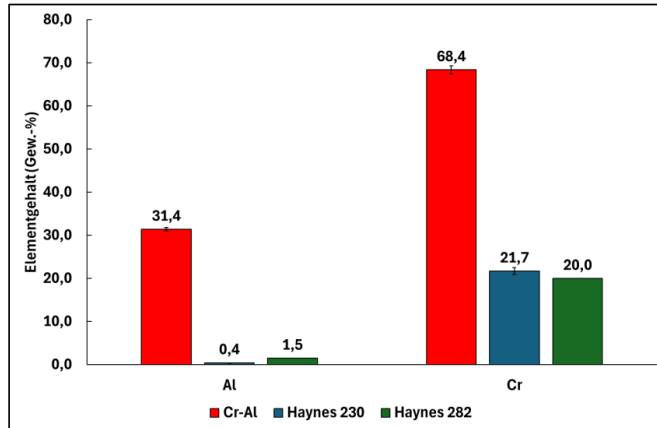


Abbildung 54 Chrom- und Aluminiumgehalt vom Donormaterial Cr-Al und den Substraten Haynes 230 und Haynes 282 bestimmt durch ICP-OES. Chrom- und Aluminiumgehalt des Haynes 282-Substrates stammen hier aus der nominalen Zusammensetzung

Für ideale Gemische, d. h. solche, die sich aus einer einzigen Phase, nämlich einem Gas, einer Flüssigkeit oder einem Feststoff zusammensetzen, wird eine Konzentration angegeben. Die Aktivität a entspricht dem Äquivalent für „echte“ Gemische. Die thermodynamische Aktivität a entspricht der effektiven Konzentration einer Komponente in einem Gemisch und wird als dimensionslose Größe behandelt (Naji, 2018 [156]). Die Aktivität reiner Stoffe in kondensierten Phasen (fest oder flüssig) wird in der Regel als eins angenommen, während sie in Gemischen von der Zusammensetzung, der Temperatur und dem Druck abhängt (Naji, 2018 [156]). Bei Gasen entspricht die Aktivität dem effektiven Partialdruck, der als Fugazität bezeichnet wird. Die Berechnung der Aktivität sowohl im Pulverpaket als auch in den intermetallischen Phasen kann mithilfe der thermodynamischen Berechnungssoftware FactSage® erfolgen.

Die Berechnung wurde für die verwendete Pulvermischung (**Tabelle 11**) durchgeführt und ist in **Abbildung 55** dargestellt. Es zeigte sich, dass die Aluminiumablagerung im Wesentlichen durch AlCl , AlCl_2 und AlCl_3 stattfindet, da bei diesen die höchsten Partialdrücke vorherrschen. Obwohl das Donormaterial einen hohen Gehalt an Chrom aufweist, können keine Chromchloride gebildet werden, da der Partialdruck dieser mehrere Größenordnungen niedriger ist als der der Aluminiumchloride. In der Konsequenz ist keine Chrom-Codeposition möglich.

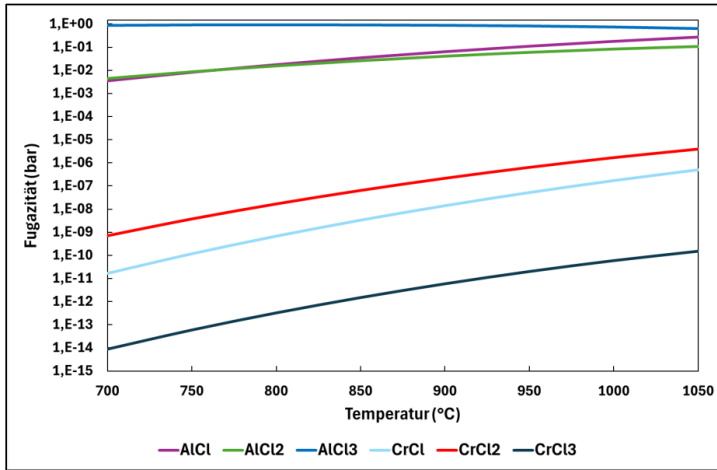


Abbildung 55 Fugazität der Metallhalide für die Reaktion von Chlor (von NH_4Cl) mit Aluminium und Chrom des Cr-Al-Donormaterials

4.3.2 Charakterisierung der hergestellten Diffusionsschichten

a) ALM Haynes 230

In der additiv gefertigten Haynes 230-Legierung konnte die γ -Nickel-Phase des Substrats durch Diffusionsprozesse in Nickelaluminidphasen umgewandelt werden. Es bildete sich eine $34 \pm 2 \mu\text{m}$ dicke Diffusionsschicht aus, die aus einer AlNi (β -Phase) und einer Al_3Ni_2 (δ -Phase) bestand. Dies ergab die Auswertung eines XRD-Diffraktogramms, welches in **Abbildung 56 a)** dargestellt ist. Als Resultat der Diffusion von Nickel nach außen entwickelte sich eine $11,9 \pm 0,4 \mu\text{m}$ dicke Interdiffusionszone (IDZ). Die zuvor im Nickel-Mischkristall enthaltenen Legierungselemente Wolfram, Chrom und Kohlenstoff fallen dadurch aus. Es bildet sich eine neue Phase, die wahrscheinlich Karbide darstellen (vgl. **Abbildung 56 b)**). Zusätzlich bildeten sich Chrom-Phasen aus (vgl. **Abbildung 57**).

Die hergestellte Schicht wies eine High-Temperature-High Activity-Schicht-Struktur auf, wie sie von Gao, 2013 [157], beschrieben wurde. Dabei diffundierte zunächst Aluminium in Richtung des Substrat-Zentrums, was das Wachstum nach innen bewirkte. Neben der AlNi-Phase bildete sich vermehrt die Al-reiche Al_3Ni_2 -Phase. Der Verlust der Metallhalidgase durch Entweichen aus dem Tiegel resultierte in einem Stopp der Aluminiumzufuhr an der Substratoberfläche. Bei hohen Temperaturen kommt es zu einer verstärkten Diffusion von Nickel nach außen, was zur Bildung einer Interdiffusionszone mit Ausscheidungen und zur Bildung von Karbidphasen aus den Legierungselementen führte. Zusätzlich bildet sich eine AlNi-Zwischenschicht zwischen Diffusionsschicht und IDZ aus. Dies wird beispielsweise im EDS-Linienprofil in **Abbildung 56 c)** deutlich, in der das Verhältnis von Aluminium zu Nickel in Richtung der Diffusionsschichtoberfläche zunimmt. In der Diffusionsschicht sind teils Cr-reiche Ausscheidungen vorhanden, welche nicht in der Nickelaluminid-Struktur integriert werden konnten.

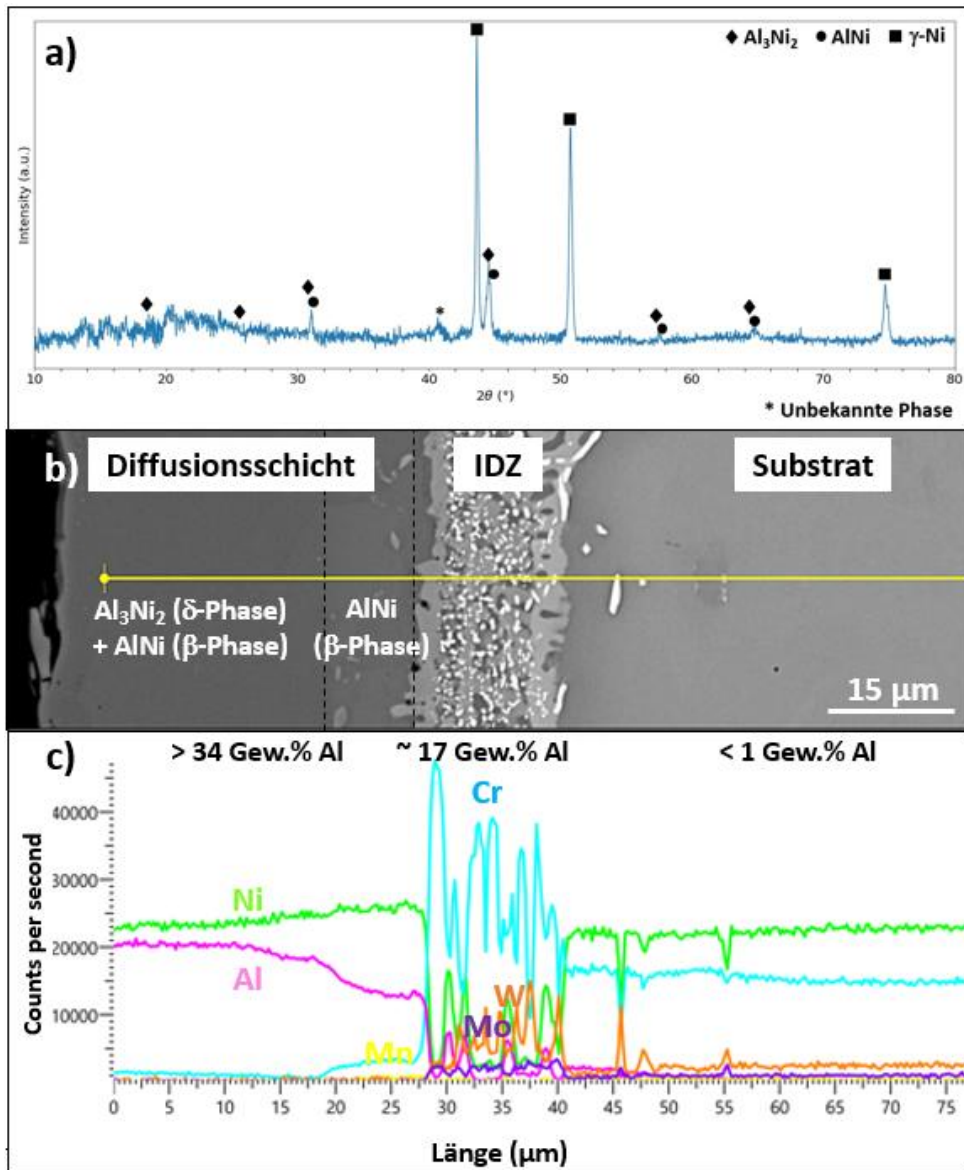


Abbildung 56 a) XRD-Diffraktogramm einer eingebetteten alitierten Haynes 230-Probe (REM-Querschliff) b) REM-Bild der hergestellten Nickelaluminid-Diffusionsschicht und c) EDS-Linienprofil-Analyse entlang des gelben Pfades. Die Zusammensetzung in Gewichtsprozent wurde anhand von EDS-Punktmessungen nahe der IDZ gemessen

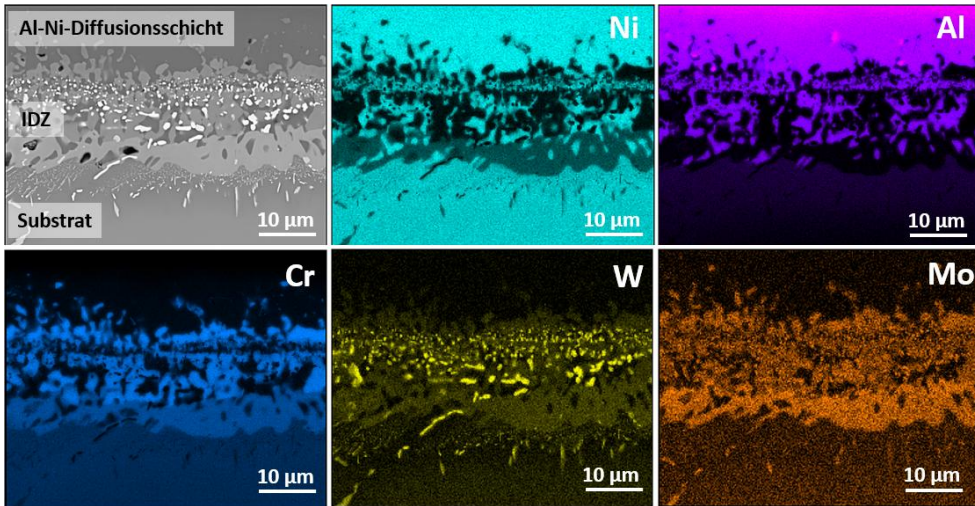


Abbildung 57 EDS-Mapping der Interdiffusionszone der alitierten Haynes 230-Legierung

b) ALM Haynes 282

Für die Haynes 282- Substrate wurde dieselbe Pulvermischung verwendet wie für die Haynes 230-Substrate (vgl. **Tabelle 11**). Die meisten hergestellten Diffusionsschichten bestanden ebenfalls aus einer Mischung aus Al_3Ni_2 -Phase und AlNi -Phase, wie in **Abbildung 58** dargestellt. Die Diffusionsschichten 1 und 2 bzw. 3 und 4 waren jeweils zusammen in einem Tiegel und teilten sich ein Pulverpaket. Die Diffusionsschicht 2 befand sich im oberen Bereich des Tiegels und bestand ausschließlich aus der AlNi -Phase.

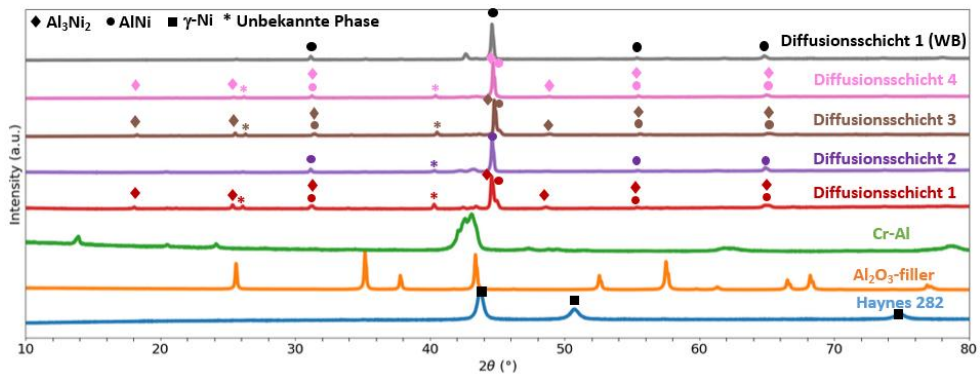


Abbildung 58 Phasenzusammensetzung der Oberseite der hergestellten Nickelaluminid-Diffusionsschichten in der Nickelbasislegierung Haynes 282

Die Phasenzusammensetzung zeigte eine Abhängigkeit von der Substratposition im Tiegel. So wies die Diffusionsschicht 2, die sich im oberen Bereich des Tiegels befand, hauptsächlich die β - AlNi -Phase auf. Zudem konnte eine unterschiedliche Phasenzusammensetzung zwischen

der Oberseite und der Unterseite der Diffusionsschicht 1 beobachtet werden (vgl. **Abbildung 59**). Auf der Rückseite bildete sich beispielsweise ein goldener Bereich um das Zentrum aus, der in einen messingfarbenen Ring und anschließend in einen Ring mit grünlich-blauer Färbung überging. Die XRD-Messungen im Zentrum der Rückseite ergaben, dass hauptsächlich γ -Nickel vorhanden war (vgl. **Abbildung 59 c**). Nach außen hin war die β -AlNi-Phase sichtbar, siehe **Abbildung 59 d**). Die unterschiedlichen Farben könnten auf die unterschiedliche Zusammensetzung der β -Phase hindeuten. So ist die hypo-stöchiometrische Form (< 50 at. %) typischerweise goldfarben, während die hyper-stöchiometrische Form (> 50 at. %) eher bläulich ist (Chandio, 2015 [87]). Die Oberseite der Probe wies keine Farbunterschiede auf und wies eine Mischung aus der beta-Phase und delta-Phase auf, wie in **Abbildung 59 a**) und b) dargestellt. Auch bei Diffusionsschicht 2, welche sich im oberen Bereich des Tiegels befand, konnten keine Farbunterschiede festgestellt werden. Es besteht daher die Möglichkeit, dass die Aluminiumchlorid-Gase nicht das Zentrum der Rückseite erreicht haben, da das Substrat möglicherweise mit dieser an der Tiegelwand lag.

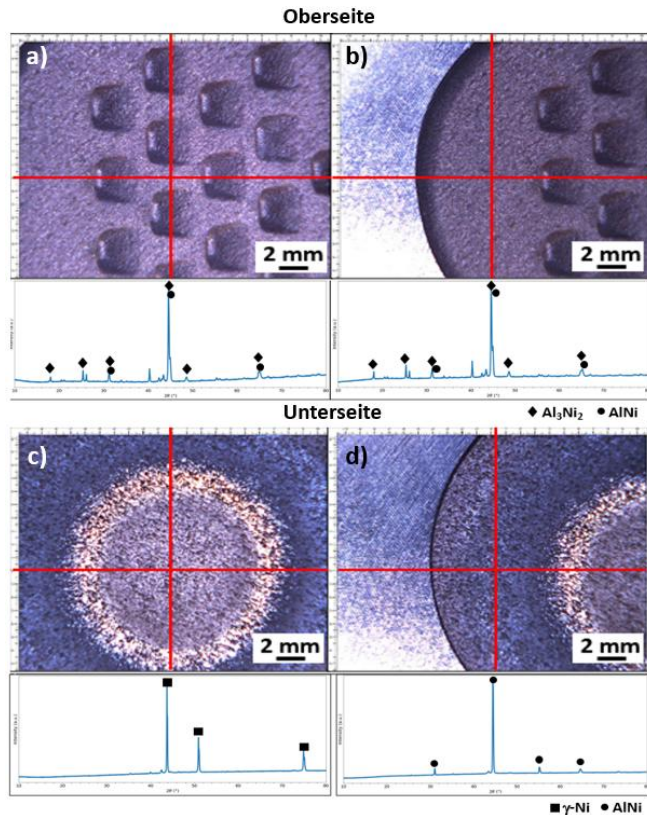


Abbildung 59 Bilder der Vorder- und Rückseite von Diffusionsschicht 1 (ohne Wärmebehandlung). Zusätzlich ist der zentrale Messbereich der XRD-Messungen rot markiert. Unter den Bildern ist das dazugehörige Röntgendiffraktogramm gezeigt

Im Anschluss an die Herstellung der Diffusionsschicht wurde ein Teil der Probe mit einer Diamantdrahtsäge abgetrennt und anschließend einer Wärmebehandlung bei 1100°C für eine Stunde in Argon-Atmosphäre unterzogen. Dabei wurde die δ -Al₃Ni₂ Phase in die β -AlNi Phase umgewandelt, siehe Diffusionsschicht 1 (WB) in **Abbildung 58**. Die Mikrostruktur der unbehandelten und wärmebehandelten Diffusionsschicht ist in **Abbildung 60** dargestellt. Die Schichtdicke der unbehandelten Diffusionsschicht betrug $69 \pm 9 \mu\text{m}$ mit einer Interdiffusionszone von $25 \pm 9 \mu\text{m}$. Die Wärmebehandlung führte zu keiner Veränderung der Schichtdicke, die bei $72 \pm 9 \mu\text{m}$ blieb, während die Interdiffusionszone mit $22 \pm 2 \mu\text{m}$ konstant blieb. Die signifikant höhere Schichtdicke im Vergleich zu den Haynes 230-Substraten lässt sich auf die Substratzusammensetzung der Haynes 282-Legierung zurückführen, die einen Aluminiumgehalt von 1,5 Gewichtsprozent aufwies. Dadurch steht mehr Aluminium für die Bildung der Nickelaluminidphasen zur Verfügung. Infolgedessen könnte die Diffusionsschicht auch nach dem Verlust der Al-Chlorid-Gase ein Wachstum nach innen aufweisen. Die Bildung der Interdiffusionszone erfolgt in ähnlicher Weise wie bei der Haynes 230-Legierung, allerdings mit dem Unterschied, dass sich hauptsächlich längliche Phasen bilden, die reich an Titan, Chrom und Molybdän sind. Diese stammen aus dem Nickelmischkristall. Es bildeten sich ebenfalls Cr-reiche Phasen in der Diffusionsschicht, welche z. B. aufgrund der begrenzten Löslichkeit von Chrom in den Nickelaluminiden entstehen können (Mercier et al., 2004 [158]).

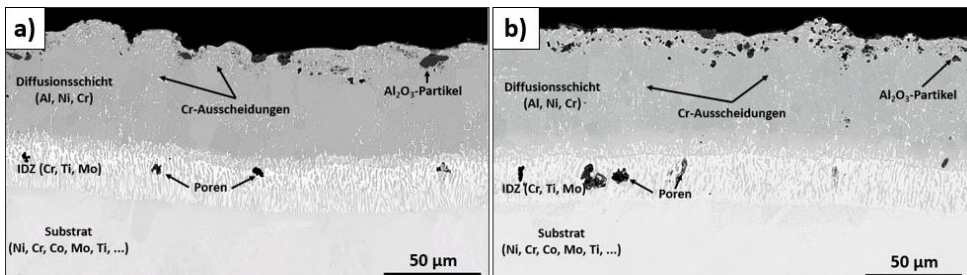


Abbildung 60 REM-Bild der Mikrostruktur der unbehandelten Diffusionsschicht (a) und nach einer Wärmebehandlung bei 1100°C (1h) in Argon-Atmosphäre (b)

c) Out-of pack cementation

Im Rahmen der Untersuchungen wurde ein „Out-of-pack-cementation“-Aufbau getestet, dessen Zielsetzung in der Vermeidung des Einbaus von Partikeln in die Diffusionsschicht sowie der Freihaltung des Kühllochs von Pulver bestand. Das angestrebte Ziel konnte erreicht werden, da die Mikrostruktur frei von Partikeln war. Des Weiteren konnten lediglich geringe Mengen an Cr-Ausscheidungen in der Diffusionsschicht nachgewiesen werden (vgl. **Abbildung 61**). Die Schichtdicke wies nach einer Wärmebehandlung im Vakuum mit $35 \pm 12 \mu\text{m}$ einen geringeren Wert im Vergleich zu den mittels Pack-Cementation-Verfahren hergestellten Schichten auf. Die Interdiffusionszone wies mit $20 \pm 2 \mu\text{m}$ eine ähnliche Größe wie bei den Pack-Cemen-

tation-Schichten auf. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass sich bereits nach der Herstellung der Diffusionsschicht ausschließlich die β -AlNi-Phase gebildet hat. Die Bildung der β -Phase könnte mit der niedrigeren Aluminiumzufuhr durch die Metallhalidgase in Zusammenhang stehen. Aufgrund der Diffusion der Gase durch das poröse Aluminiumoxidpapier verlängerte sich der Diffusionsweg zur Substratoberfläche, was zu einer bevorzugten Bildung der β -AlNi-Phase führte. Nach der Wärmebehandlung konnte eine Verschiebung der XRD-Peaks zu niedrigeren Beugungswinkeln, d. h. höheren Gitterabständen, beobachtet werden. Dies lässt den Schluss zu, dass sich z. B. eine nickelreichere AlNi-Phase gebildet hat, die durch die Interdiffusion von Nickel aus dem Substrat während der Wärmebehandlung entstanden ist (Stern, 1996 [101]).

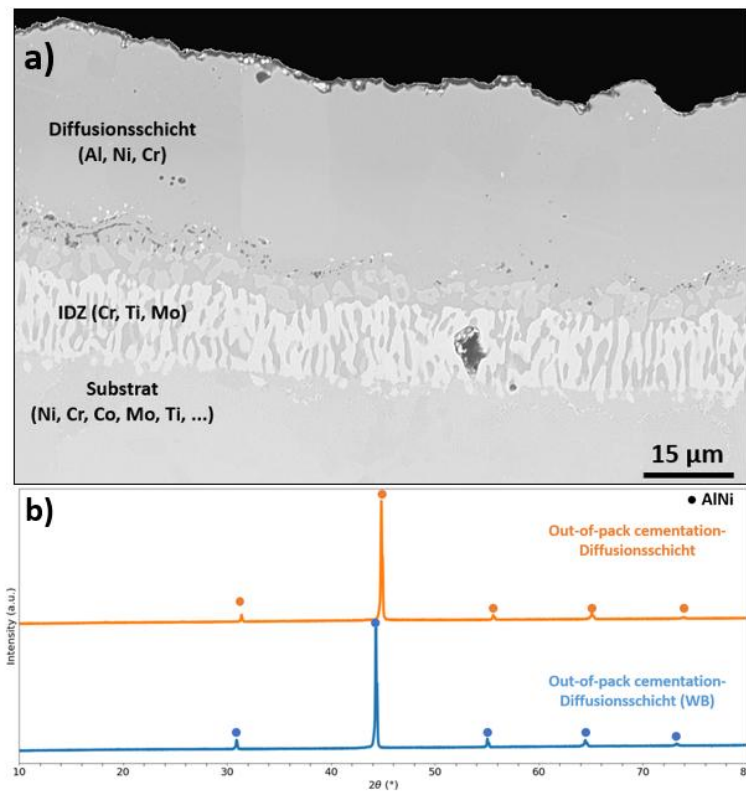


Abbildung 61 a) REM-Bild der Mikrostruktur einer mit einer Out-of-pack-cementation hergestellten Nickelaluminid-Diffusionsschicht nach einer Wärmebehandlung und b) Röntgendiffraktogramme vor und nach der Wärmebehandlung

d) Blockier-Verhalten der Diffusionsschichten

Die verwendeten Herstellungsparameter führten im Wesentlichen zu einem Wachstum nach innen, wodurch sich die Fläche des Kühllochs nicht änderte. Das möglicherweise in die Kühllöcher gelangte Pulver wurde durch eine nachträgliche Reinigung im Ultraschallbad entfernt. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass sich um die kompletten Kühllöcher eine Nickelaluminid-Diffusionsschicht ausbildete, wie in **Abbildung 62** dargestellt. Die Kühlloch-Oberkanten der Haynes 230 Legierung waren im REM-Schliffbild nach unten gebogen. Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass das Substrat beim Abkühlen stärker schrumpfte als die Diffusionsschicht ($\text{CTE}_{\text{Substrat}} = 16 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$) > ($\text{CTE}_{\text{Nickel-aluminide}} = 14 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$) (Karunaratne et al., 2016 [159]), wodurch ein Biegemoment nach unten entstand und sich das Substrat nach unten verformen konnte. Die geringe Dicke des Substrats an der Kante reduziert zudem die Biegesteifigkeit, was eine leichtere Verformung begünstigt. An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass die Kühllochoberkante zusätzlich nahezu vollständig in eine Diffusionsschicht mit IDZ umgeformt wurde. Bei den Haynes-282-Substraten war die Materialstärke an der Kühlloch-Oberkante höher, sodass keine Biegung sichtbar war. Zudem ist das Substrat an dieser von beiden Seiten von der Diffusionsschicht umgeben, wodurch sich die Biegemomente ausgleichen können.

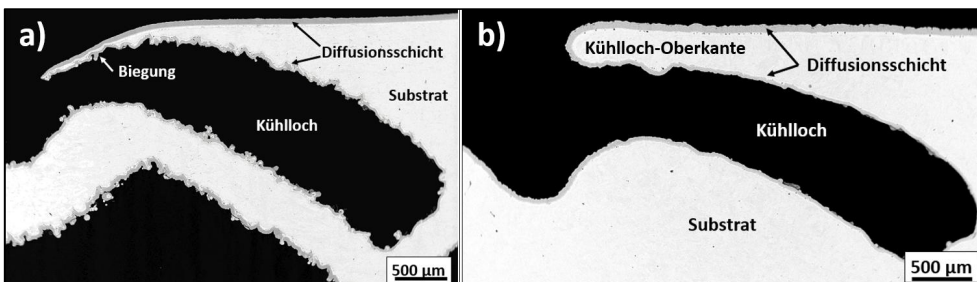


Abbildung 62 a) REM-Schliffbild eines Kühllochs einer alitierten Haynes 230-Legierung und b) Haynes 282-Legierung

Es lässt sich folgern, dass sowohl das Pack-Cementation- als auch das Out-of-Pack-Cementation-Verfahren erfolgreich in den additiv gefertigten Legierungen eingesetzt werden konnten, um Nickelaluminid-Diffusionsschichten herzustellen. Das vorwiegend nach innen gerichtete Wachstum führte nicht zu einer Reduktion der Kühllochfläche, sodass die Funktionalität der Kühllöcher nicht beeinträchtigt wurde. Eine detaillierte Beschreibung der Beschichtungseigenschaften für nachfolgende Topcoats erfolgt in einem späteren Kapitel.

4.4 Vergleich des Blockierverhaltens von APS-, SPS- und PS-PVD-Schichten auf Substraten unterschiedlicher Kühllochgeometrien

Im Rahmen einer Testreihe wurde eine qualitative und quantitative Evaluierung des Blockierverhaltens des APS-, SPS- und PS-PVD-Prozesses durchgeführt. In diesem Zusammenhang wurden additiv gefertigte Substrate des Typs Haynes 230 mit komplexer Kühllochgeometrie, sowie Standard-C263-Bleche mit fächerförmigen Kühlöchern beschichtet und hinsichtlich ihrer Eigenschaften miteinander verglichen. Bei den Bondcoats handelte es sich um CoNiCrAlY, welche mit dem HVOF-Prozess und einem 79°-Spritzwinkel hergestellt wurden. Die entsprechenden Resultate stammen aus der Veröffentlichung von Rüßmann et al., 2024 [160], und sind in **Abbildung 63** dargestellt. Diese bildeten die Grundlage für weitere Untersuchungen und Optimierungen.

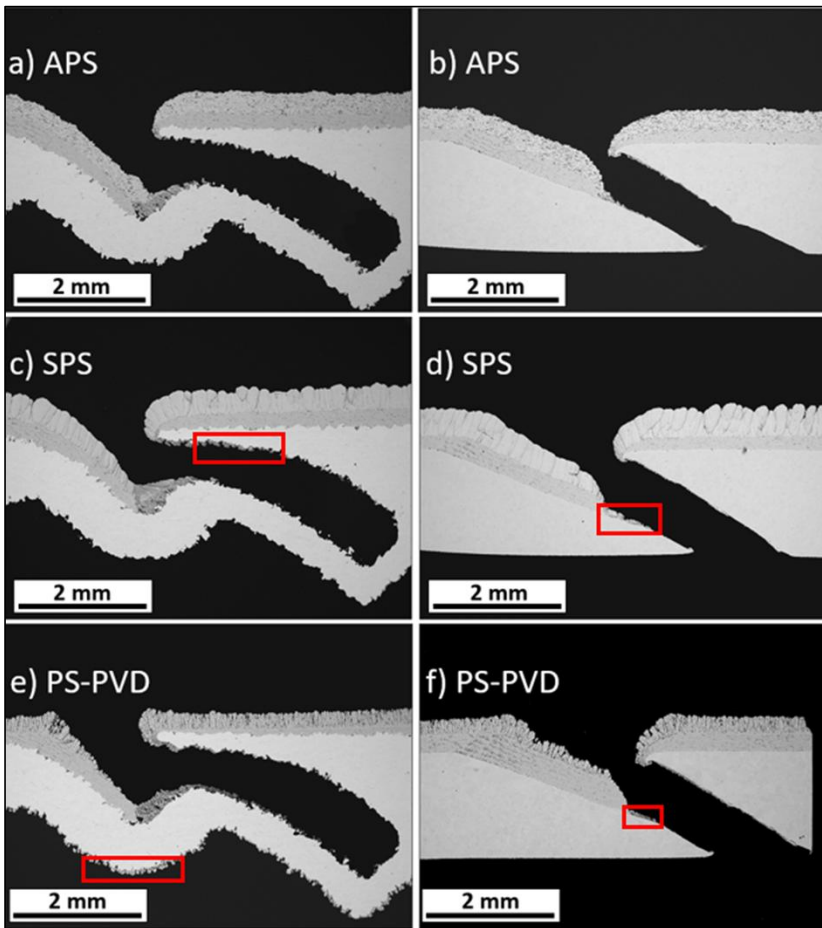


Abbildung 63 REM-Bilder der Kühllochgeometrien nach Beschichtung mit HVOF-Bondcoats und APS-, SPS- oder PS-PVD-Topcoats. In der linken Spalte sind die ALM Haynes 230-Substrate

und in der rechten Spalte die C263-Blechssubstrate. Die roten Markierungen zeigen Stellen mit Schichtwachstum außerhalb des direkten Einflussbereiches des Plasmaprenners.

Die Bilder in **Abbildung 63** veranschaulichen, dass die Blockierung der Kühllöcher vornehmlich in den Bereichen erfolgte, in denen Partikel ohne Ablenkung auftrafen. Diese Beobachtung korrespondiert mit den Öffnungen der Kühllöcher auf den C263-Substraten sowie der vorgelegerten Pocket-Struktur der additiv gefertigten Haynes-230-Substrate. Des Weiteren konnte eine Ablagerung des SPS-Materials im Inneren des Lochbereichs bzw. des PS-PVD an der Rückseite des Substrats festgestellt werden. Die Bestimmung des Blockierverhältnisses BR erfolgte gemäß **Gl. 47**. Die Lochfläche der additiv gefertigten Substrate war hierbei mit $4,6 \pm 0,1 \text{ mm}^2$ größer als die der C263-Bleche mit $2,9 \pm 0,1 \text{ mm}^2$.

Die Ergebnisse in **Abbildung 64** demonstrieren, dass insbesondere PS-PVD-Schichten eine geringe Tendenz zur Blockierung von Kühllöchern aufweisen, unabhängig von deren Geometrie. Die Geometrie übte einen signifikanten Einfluss auf das Blockierungsverhalten der APS-Schichten aus, da die fächerförmigen Löcher eine höhere Blockade aufwiesen, wie in **Abbildung 63 a) und b)** sowie **Abbildung 64** ersichtlich ist. Die SPS-Schichten wiesen eine stärkere Blockierung der komplexen Kühllöcher auf als die APS-Schichten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich das Material auch im Inneren des Kühllochs ablagerte, wie in **Abbildung 63 c) und d)** dargestellt. Demgegenüber wurden die fächerförmigen Löcher durch die SPS-Schichten weniger stark blockiert als durch die APS-Schichten.

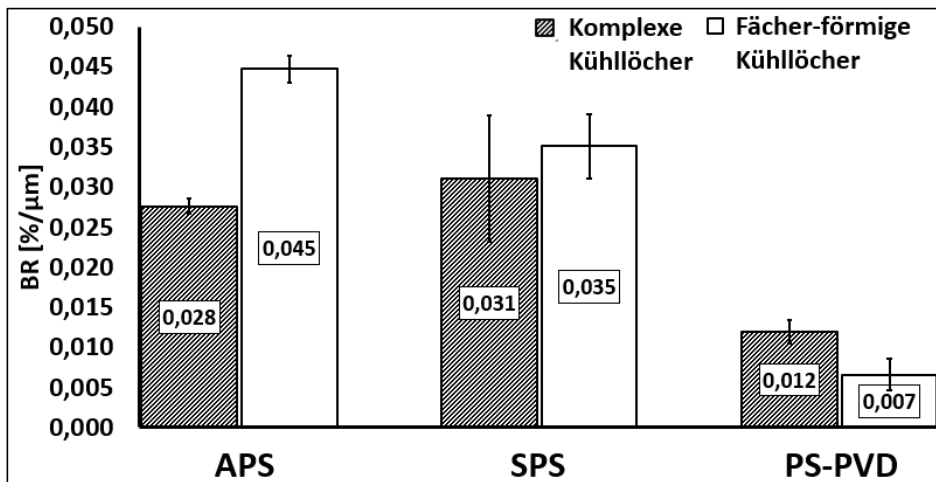


Abbildung 64 Durchschnittliches Blockierverhältnis BR (von je zwei Löchern) der verschiedenen Topcoats, gespritzt auf HVOF-Bondcoat-beschichteten ALM-Haynes 230-Substraten mit komplexer Kühlllochgeometrie und C263-Blechssubstraten mit fächerförmigen Kühllöchern

Im Folgenden erfolgt eine detailliertere Beschreibung des Blockierverhaltens, seiner jeweiligen Abscheideposition sowie seiner mikrostrukturellen Eigenschaften. Zu diesem Zweck wurden die Kühllöcher in zwei Bereiche unterteilt, nämlich den Auslassbereich bis zum Bereich mit der Lochöffnung sowie den inneren Lochbereich.

4.5 Untersuchung des Blockierverhaltens der APS-Schichten

4.5.1 Standard-gespritzte APS-Schichten

Die auf den additiv gefertigten Substraten abgeschiedenen APS-Schichtsysteme bildeten eine poröse, lamellare Mikrostruktur mit inter- und intralamellaren Rissen aus (vgl. **Abbildung 65**). Im Bereich der Kühllöcher füllten die APS-Beschichtungen die Pocket-Struktur der ALM-Substrate bis zu dem Bereich, der von der Kühllloch-Oberkante abgeschattet wurde (vgl. **Abbildung 66 a**). Der Bereich des inneren Kühllochs wurde nicht von der APS-Beschichtung blockiert, sodass in diesem Bereich überwiegend Material aus den gespritzten Bondcoats vorlag. Lediglich eine geringe Anzahl an Partikeln wurde in den inneren Kühlbohrungsbereich transportiert, wie in **Abbildung 66 b**) dargestellt. Es konnte festgestellt werden, dass das Splashing der Partikel bei der Herstellung der Schicht keine signifikante Rolle spielte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Auftreffgeschwindigkeit im Vergleich zu anderen Verfahren wie dem HVOF- oder VPS-Prozess niedriger ist und die Dichte von YSZ niedriger als die der metallischen Bondcoats ist.

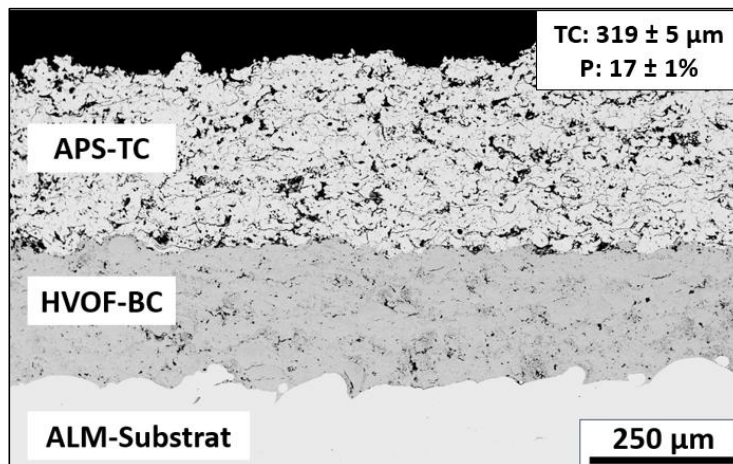


Abbildung 65 APS-Schicht im flachen Bereich einer Probe zwischen Kühllloch und Rand. TC = durchschnittliche Schichtdicke und Porosität P bestimmt in den flachen Bereichen zwischen Kühllöchern und Rand bzw. zwischen den Kühllöchern

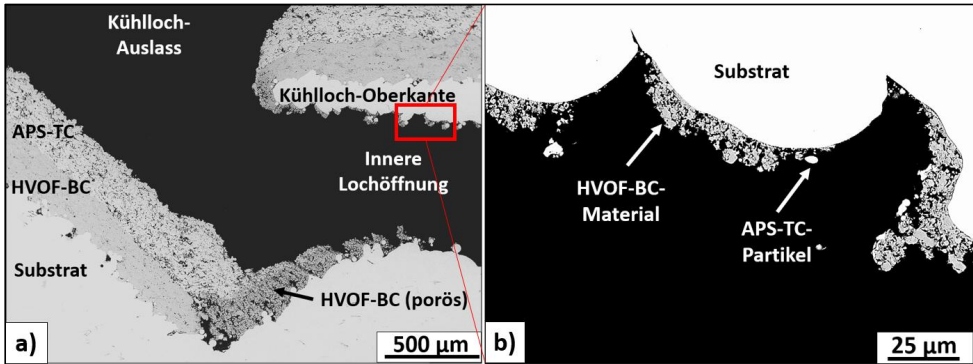


Abbildung 66 APS-Mikrostruktur a) innerhalb der Pocket-Struktur des ALM-Substrats Haynes 230 und b) innerhalb des inneren Kühllochbereiches

Eine Erhöhung der Schichtdicke auf dem ALM-Substrat auf mehr als 500 Mikrometer resultierte in einer signifikanten Reduktion des Lochdurchmessers, wie in **Abbildung 67 a)** dargestellt. Des Weiteren wurde ein Substrat mit offenen Kühlöchern beschichtet, was keinen Einfluss auf das Blockieren hatte (siehe **Abbildung 67 b)**).

Der Grund hierfür liegt darin, dass große Partikel mit hohem Trägheitsmoment und folglich einer hohen Stokes-Zahl dem abgelenkten Gasstrom vor dem Substrat nicht folgen konnten. In der Konsequenz wurden die Partikel hauptsächlich in „Sichtweite des Brenners“ abgelagert, und zwar im Auslassbereich bis zur inneren Lochöffnung. Das Verhalten der APS-Schichten auf den ALM Haynes 282-Substraten ist ähnlich, jedoch ist das Blockieverhältnis mit $0,038 \pm 0,003 \text{ } \%/ \mu\text{m}$ größer, da die Kühllochfläche im Durchschnitt etwa 15 Prozent kleiner war.

Im Gegensatz dazu konnte festgestellt werden, dass die auf die Blechproben gespritzte APS-Schicht die innere Lochöffnung auch bei niedrigeren Schichtdicken deutlich blockierte, wie in **Abbildung 63 b)** und **Abbildung 68** zu sehen ist.

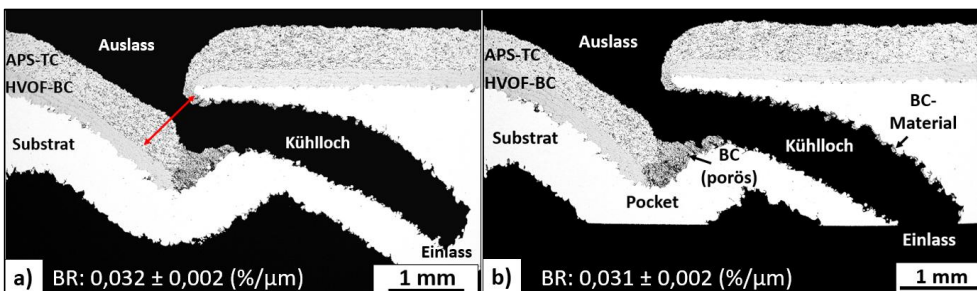


Abbildung 67 a) APS-Schicht mit 500 Mikrometern Schichtdicke auf einem Bondcoat-beschichteten ALM-Substrat des Typs Haynes 230. Der rote Pfeil zeigt den Bereich an, wo das Kühlloch am meisten blockiert wurde. b) APS-Schicht ($452 \pm 14 \text{ } \mu\text{m}$) auf einem Bondcoat-beschichteten

ALM-Substrat des Typs Haynes 230 mit offenen Kühllöchern (vor der Beschichtung mit BC und TC wurde die Rückseite offen geschliffen)

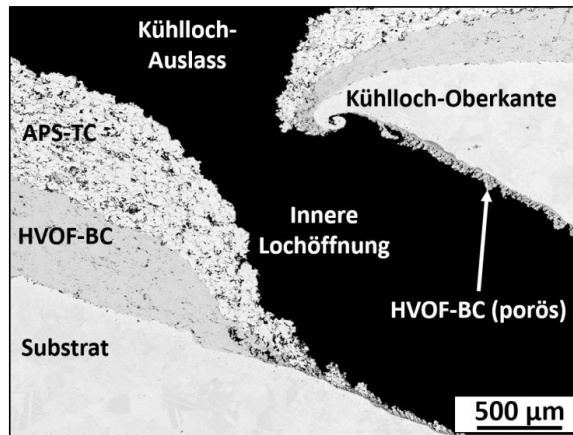


Abbildung 68 C263 Blech mit einem fächerförmigen Kühllloch nach Beschichtung mit einer HVOF-Bondcoat und APS-Topcoat

4.5.2 Variation des Spritzwinkels zwischen Brenner und Substrat

In einem weiteren Experiment wurde untersucht, ob eine Modifikation des Spritzwinkels zwischen Substrat und Brenner dazu beitragen kann, das Blockieren der APS-Schichten weiter zu reduzieren. In diesem Kontext wurde der Effekt eines Spritzwinkels von 70° auf die additiv gefertigten Haynes 282-Substrate evaluiert. Die Analyse des Einflusses eines modifizierten Spritzwinkels von 70° auf das Blockierverhalten ergab keine signifikante Reduktion des Blockierens. Das Blockierverhältnis wies eine vergleichbare Tendenz auf, wie sie bei Schichten mit einem 90° -Spritzwinkel zu beobachten war (vgl. **Abbildung 69**). Obgleich der zentrale Bereich der Pocket-Struktur durch Abschattungseffekte der Kühllchoberkante frei von Schichtmaterial blieb, wurde an der geneigten Kante zur Pocket-Struktur hin eine Erhöhung der Schichtdicke um etwa 20 Prozent beobachtet (vgl. **Abbildung 69 b**). Die Neigung dieser Kante zur Pocket-Struktur betrug etwa 20° . Dadurch änderte sich der Spritzwinkel an der Kante auf 90° zwischen Brenner und Kante, was zu einer Erhöhung des Schichtauftrags führt. Der modifizierte Spritzwinkel resultierte in einer Reduktion der Abscheideeffizienz von 57 auf 52 Prozent, was auf verstärkte Rebound-Effekte der Partikel zurückzuführen ist. Die durchschnittliche Porosität der Schichten wies mit 16 ± 1 Prozent eine vergleichbare Größe wie bei den 90° -gespritzten Schichten auf.

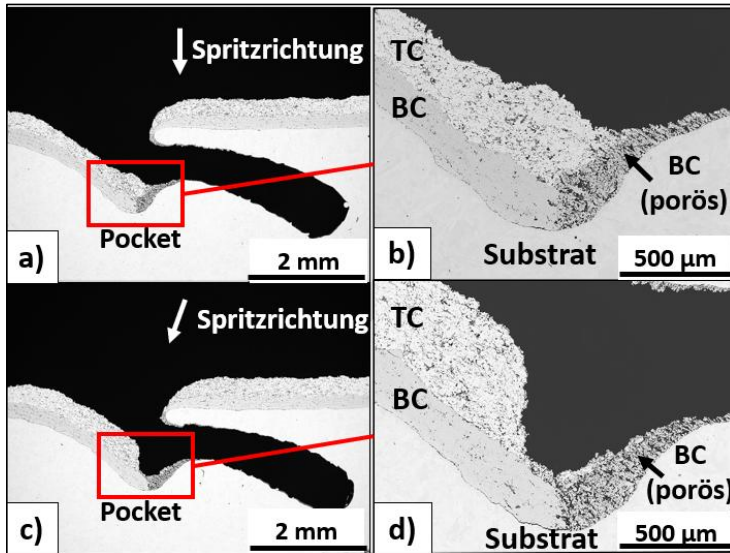


Abbildung 69 Vergleich des Blockierens zwischen 90° (BR: $0,038 \pm 0,003 \text{ } \mu\text{m}$) und 70° (BR: $0,038 \pm 0,004 \text{ } \mu\text{m}$) gespritzten APS-Schichten auf einem mit einer HVOF-Bondcoat beschichteten ALM Haynes 282-Substrat

4.6 Untersuchung des Blockierverhaltens der SPS-Schichten

4.6.1 Standard-gespritzte SPS-Schichten

Die SPS-Schichten auf den flachen Oberflächen außerhalb der Kühllöcher wiesen eine kolumnare Mikrostruktur mit senkrecht zur Bondcoat-Oberfläche wachsenden Kolumnen auf (vgl. **Abbildung 70**).

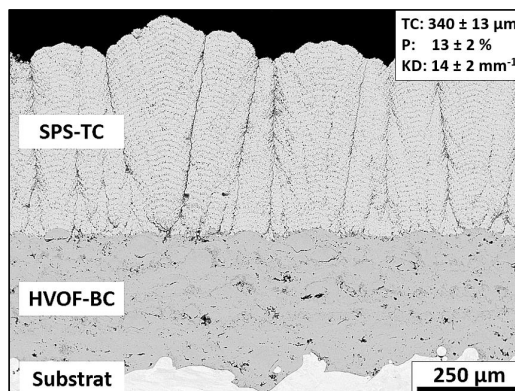


Abbildung 70 SPS-Schicht im flachen Bereich einer Probe zwischen Kühlloch und Rand. TC = durchschnittliche Schichtdicke, Porosität P, Kolumnendichte KD bestimmt in den flachen Bereichen zwischen Kühllöchern und Rand bzw. zwischen den Kühllöchern

Im Bereich des Auslasses der Kühllöcher änderte sich der Spritzwinkel aufgrund der Krümmung des Substrates von 90 Grad auf 46 Grad bis zur Pocket-Struktur. Folglich änderte sich auch der Wachstumswinkel von 90° auf etwa 60° relativ zur Bondcoat-Oberfläche, siehe **Abbildung 71 a)**.

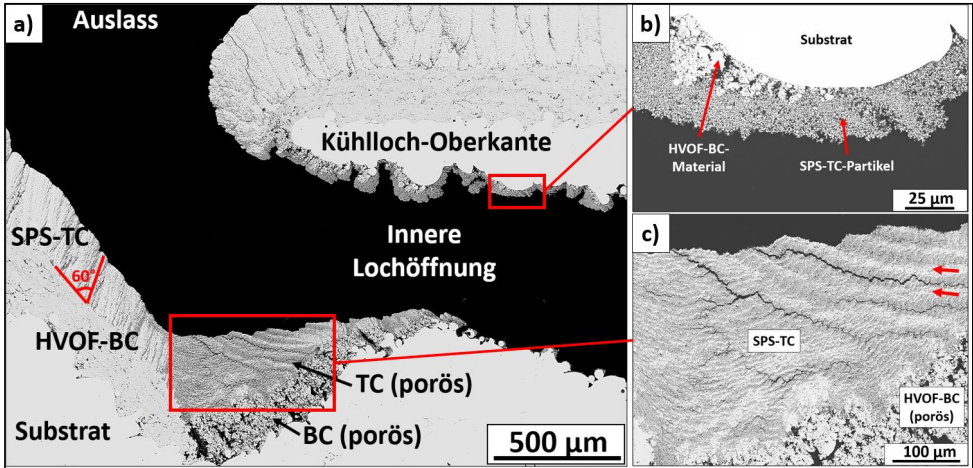


Abbildung 71 SPS-Mikrostruktur a) innerhalb der Pocket-Struktur des ALM-Substrats Haynes 230 und b) Abgelagerte SPS - Topcoat-Partikel im inneren Kühllochbereich ab c) SPS-Topcoat mit abwechselnden porösen und dichteren Lagen

Das Wachstum der Kolumnen erfolgt in der Regel parallel zur Spritzrichtung und ist zudem maßgeblich vom Impuls und Ablenkverhalten der Schmelztropfen abhängig (Ganvir et al., 2019 [64]). Dadurch können Tropfen mit niedrigem Impuls und damit auch niedriger Stokes-Zahl abgelenkt werden und zum Wachstum der Kolumnen beitragen. Des Weiteren konnte eine Reduktion der Höhe der Kolumnen um 60 Prozent vom Auslassbereich zur Pocket-Struktur hin beobachtet werden. Diese Beobachtung lässt sich durch die geänderten Abschattungsbedingungen erklären, wodurch abgelenkte Partikel mit höherer Wahrscheinlichkeit von Kolumnen im oberen Bereich eingefangen werden als im unteren Bereich. Im Zentrum der Pocket-Struktur manifestierte sich eine Mikrostruktur, die sich durch abwechselnde Lagen aus wiedererstarteten/unaufgeschmolzenen kugelförmigen Partikeln mit vertikalen Rissen relativ zur Substratoberfläche auszeichnete (vgl. **Abbildung 71 c)**).

Auf der rechten Seite der Pocket-Struktur bildeten sich Kolumnen, die mit einem flachen Winkel wuchsen, und runde Partikel, die sich in den Lücken zwischen diesen ansammelten. Diese Partikel kommen häufig als Interpass-Porosität in den Kolumnen oder zwischen den Kolumnen vor (VanEvery et al., 2011 [161], Bernard et al., 2016 [162], Joeris et al., 2023 [163]). Diese waren beispielsweise als poröse Lagen zwischen Kolumnen in der Topcoat sichtbar, die mit der unverdünnten, vierzig Gewichtsprozentigen Suspension hergestellt wurden (siehe **Abbildung 72**). Die Anzahl dieser entspricht der Zahl an Beschichtungszyklen minus eins (Joeris et

al., 2023 [163]). Dies bedeutet, dass in jedem Beschichtungszyklus Partikel in die Pocket-Struktur gelenkt wurden und die porösen Lagen bildeten.

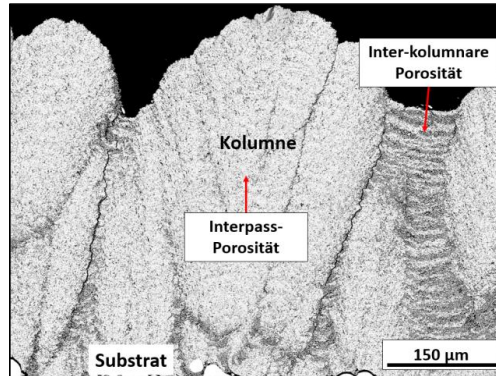


Abbildung 72 SPS-Mikrostruktur der Ausgangssuspension mit 40 Gewichtsprozent Feststoffgehalt

Das Wachstum der Kolumnen in der konkaven Pocket-Struktur schien durch diese porösen Lagen und durch Verwirbelungen/Turbulenzen der feinen Partikel beeinträchtigt worden zu sein. Es konnte beobachtet werden, dass insbesondere submikrometergroße Partikel mit niedriger Stokes-Zahl auch in den inneren Bereich des Kühllochs transportiert wurden. Dies führte zu einem höheren Blockierverhältnis im Vergleich zu den APS-Schichten (siehe **Abbildung 64, Abbildung 71 b) und c)**). Insbesondere diese Suspension wies einen hohen Anteil an Partikeln kleiner als 200 Nanometer auf. Aufgrund der geringen Stokes-Zahl dieser Partikel ist anzunehmen, dass sie leichter abgelenkt werden können.

Die Verdünnung der Suspension auf 25 Gewichtsprozent Feststoffgehalt hatte zur Folge, dass es vereinzelt zu Agglomeratbildung kam, welche in großen Teilen unaufgeschmolzen blieben. Eingebettet in die Schicht breiteten sich dort vermehrt Risse aus (vgl. **Abbildung 73**). Dies könnte auf die fehlende Zugabe eines Dispergiermittels zurückzuführen sein, welches ein Herstellergeheimnis ist.

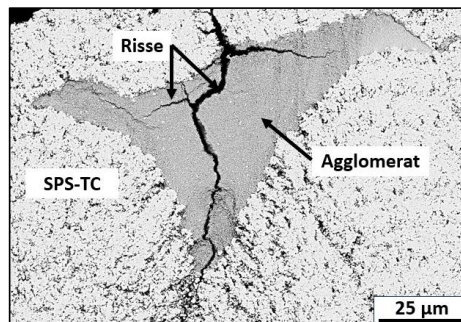


Abbildung 73 Ablagerung von Agglomeraten in SPS-Schicht bei Verwendung einer verdünnten Suspension

Um vergleichbare Voraussetzungen für nachfolgende Parametervariationen zu schaffen, wurde daher eine kommerzielle Suspension des Herstellers verwendet, welche bereits einen Gehalt von 25 Gewichtsprozent aufwies, jedoch eine größere Partikelgröße ($d_{50} = 500 \text{ nm}$) besaß. In der hergestellten Schicht konnten keine Agglomerate nachgewiesen werden. Zudem wies die Mikrostruktur in den flachen Bereichen eine vergleichbare Porosität und Kolumnendichte auf (vgl. **Abbildung 74 a)**). Das Blockierverhältnis ist mit $0,037 \pm 0,003 \text{ } \mu\text{m}$ minimal höher im Vergleich zu den Schichten, welche mit der verdünnten Suspension hergestellt wurden. In der Pocket-Struktur waren die porösen Lagen aus Partikeln stark reduziert und die Kolumnen dort deutlicher ausgebildet (vgl. **Abbildung 74 b)**). Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Partikel in dieser Struktur eine größere Partikelgröße aufweisen und durch ihre höhere Stokes-Zahl weniger Partikel in die Pocket-Struktur abgelenkt wurden.

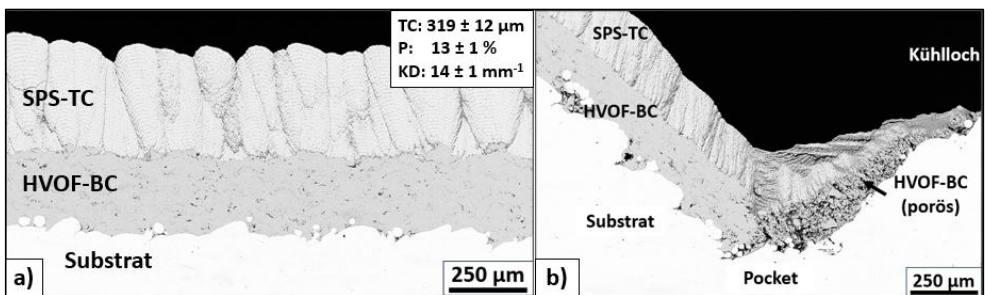


Abbildung 74 SPS-Mikrostruktur im a) flachen Bereich und in der b) Pocket-Struktur

4.6.2 Parametervariationen zum SPS-Prozess zur Reduktion des Blockierens

a) Vergleich des Blockierens der Kühllöcher der verschiedenen Parameter

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurden mehrere Versuchsserien durchgeführt, in deren Verlauf die Spritzparameter des SPS-Prozesses gezielt variiert wurden, um das Blockieren der Kühllöcher im Vergleich zu standardgespritzten SPS- und APS-Schichten zu reduzieren. In der Folge wurden die Mikrostruktur sowie Parameter wie das Blockierverhältnis, die Porosität und die Kolumnendichte anhand von REM-Schliffbildern analysiert. Die Parameter wurden dabei jeweils in Bezug auf die Standard-Spritzparameter für die Haynes 230 und Haynes 282 modifiziert, während die übrigen Parameter konstant gehalten wurden. Das primäre Ziel der vorliegenden Untersuchung bestand in der Erreichung eines niedrigen Blockierverhältnisses sowie einer hohen Kolumnendichte/vertikalen Rissdichte und Porosität, um die thermische Zyklierbeständigkeit zu erhöhen. Die Ergebnisse der Parametervariationen sind in **Abbildung 75** zusammengefasst.

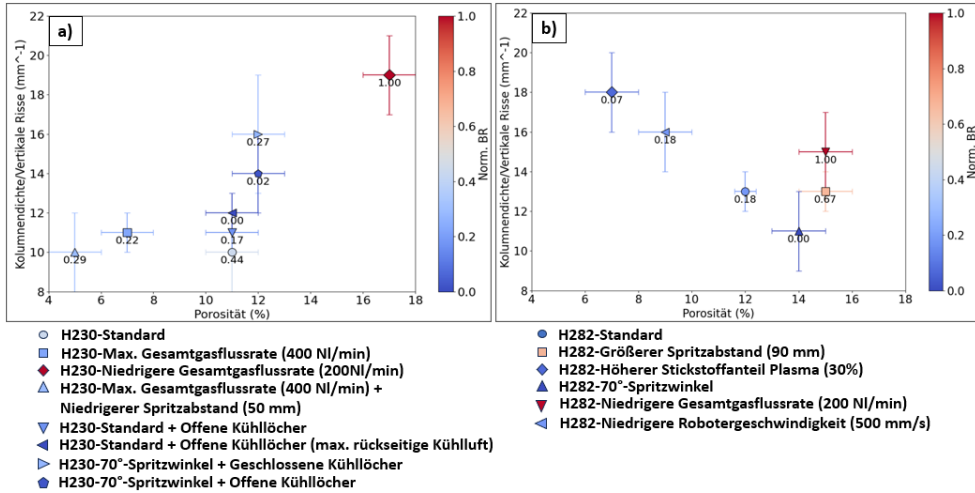


Abbildung 75 Vergleich der Kolumnendichten, Porosität und des Blockiervverhältnisses BR (normalisiert) für die mit unterschiedlichen Parametern hergestellten SPS-Schichten. Abkürzungen: a) H230 = Haynes 230 und b) H282 = Haynes 282

Das geringste Blockieren konnte mit offenen Kühllöchern erzielt werden (**Abbildung 75 a**), bei einer mittleren Porosität und niedrigen Kolumnendichte. Die durchgeführten Untersuchungen ergaben zusätzlich, dass ein höherer Spritzabstand oder ein niedrigerer Gesamtgasstrom zu einer verstärkten Blockierung der Kühllöcher führten (**Abbildung 75 b**). Des Weiteren wiesen diese Schichten eine höhere Porosität sowie eine mittlere Kolumnendichte auf. Die Verwendung eines höheren Gesamtgasstroms in Kombination mit einer niedrigeren Spritzdistanz resultierte in einem geringeren Blockieren, jedoch auch in einer sehr niedrigen Porosität (**Abbildung 75 a**). Hier stieg zusätzlich die vertikale Rissdichte an.

Zusätzlich wurde die Position des Blockierens im Kühlloch berücksichtigt. Dabei wurde unterschieden nach „in Sichtweite des Brenners“, also alles bis zur Pocket-Struktur (Line-of-Sight, kurz: LOS) sowie auf das Innere des Kühllochs (Non-Line-of-Sight, kurz: NLOS). Die jeweiligen Anteile am Blockiervverhältnis BR sind beispielhaft in **Abbildung 76** gezeigt. Eine Übersicht der Ergebnisse für die Haynes 230- und Haynes 282-beschichteten Proben ist in **Abbildung 77 a**) und **b**) dargestellt. In Bezug auf das Blockiervverhältnis wiesen die Haynes 282-Proben ein höheres Niveau auf als die Haynes 230-Proben. Dies lässt sich durch die geringfügig kleineren Kühllöcher im Haynes 282-Substrat erklären, die durch den Herstellungsprozess bedingt sind. Im Vergleich mit den APS-Schichten wurde ersichtlich, dass zahlreiche SPS-Schichten aufgrund ihres NLOS-Anteils ein höheres Blockiervverhältnis aufwiesen. Bei den APS-Schichten liegt jeweils nur ein LOS-Anteil vor, da das Material nur in „Sichtweite des Brenners“ gelandet war. In **Abbildung 78** und **Abbildung 79** sind zusätzlich die Abscheideeffizienz und die Mikrostruktur gezeigt.

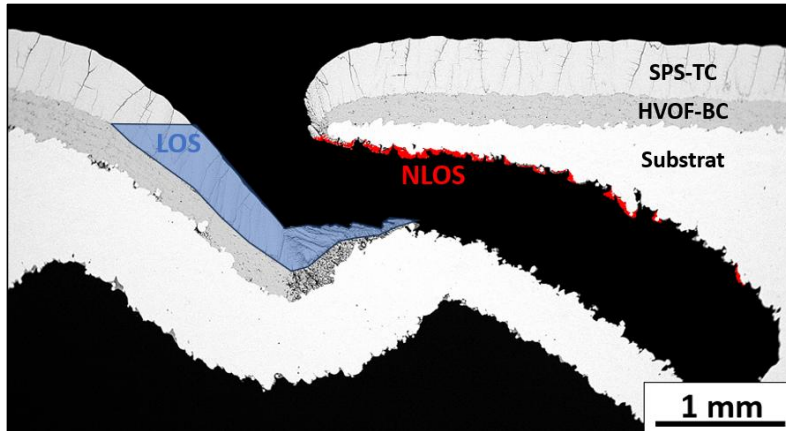


Abbildung 76 SPS - Schichtsystem in Kühlloch des Haynes 230-Substrates mit jeweiligen Anteilen LOS und NLOS, welche zusammen das Blockieren durch die SPS-Schicht beschreiben

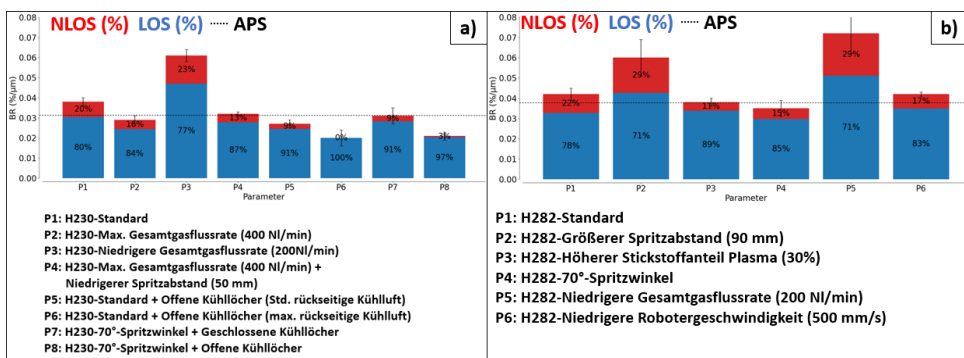


Abbildung 77 Zusammensetzung des Blockierverhältnisses BR für die SPS - Parametervariationen. Es wird nach Line-of-Sight (LOS) und Non-Line-of-Sight (NLOS) Blockieren unterschieden. Die horizontalen Linien zeigen das Blockierverhältnis der APS-Schichten für die **a)** H230 und **b)** H282-Legierung.

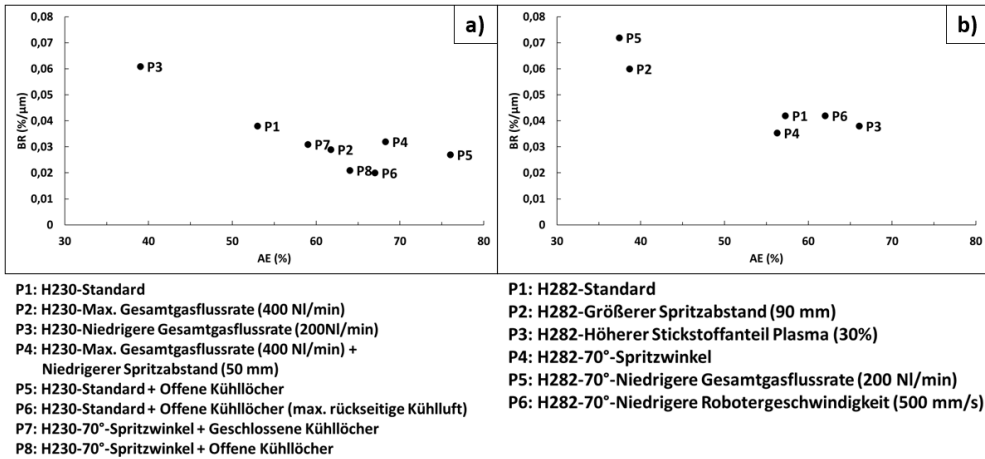


Abbildung 78 Abscheideeffizienz AE versus Blockierverhältnis BR für **a)** Haynes 230 Proben und **b)** Haynes 282 Proben

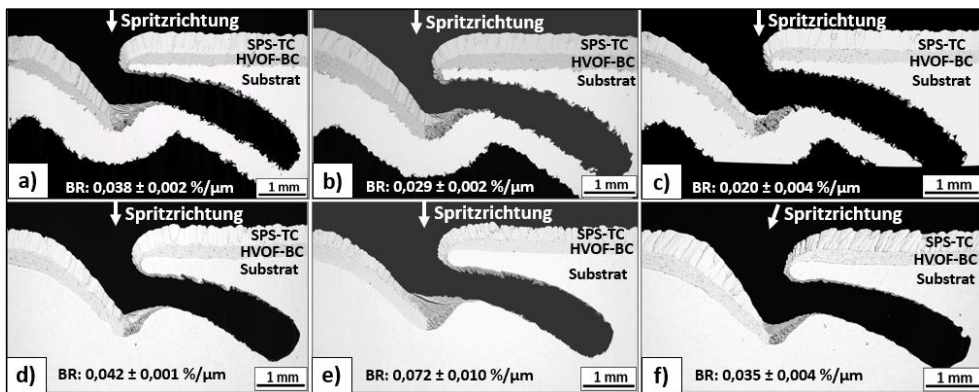


Abbildung 79 REM-Bilder eines Kühllochs nach Beschichtung mit SPS, hergestellt mit unterschiedlichen Spritzparametern. a) Standard (Haynes 230), b) Max. Gasstrom (Haynes 230), c) Offene Kühllöcher + max. Kühlluftstrom von Rückseite (Haynes 230), d) Standard (Haynes 282), e) Niedriger Gesamtgasstrom (Haynes 282), f) 70°-Spritzwinkel (Haynes 282)

b) Parameter mit verstärktem Blockieren der Kühllöcher

Die durchgeführten Versuche ergaben, dass das Material hauptsächlich bis zur Pocket-Struktur (LOS) abgelagerte und bis zu einem Drittel im Inneren der Kühllöcher (NLOS). Die Parameter P3 in **Abbildung 77 a)** und P2 und P5 in **Abbildung 77 b)** wiesen die höchsten BR-Werte auf. In einem Vergleich mit den Standard-Schichten (P1) zeigt sich, dass der prozentuale Anteil des Materials, welches bis in die Pocket-Struktur abgelagert wird (LOS), abnimmt, während der Anteil, der in das Innere des Kühllochs transportiert wird (NLOS), zunimmt (siehe **Abbildung 79 d)** und **e)**). Im Vergleich zum Standard von 55 % sank die Abscheideeffizienz für diese Parameter deutlich auf 38 % (vgl. **Abbildung 79**). Des Weiteren konnte wie auch bei den anderen Parametervariationen kein Einfluss von Kühllöchern auf die Abscheideeffizienz im Vergleich zu flachen Substraten festgestellt werden. Die Ursache für die niedrigere Abscheideeffizienz sowie das verstärkte Ablenkverhalten könnte in den niedrigeren Geschwindigkeiten des Gasstroms liegen, wodurch die Partikel mehr Zeit haben, sich an die Geschwindigkeit des Gasstromes anzupassen. Dadurch können diese dem vor dem Substrat abgelenkten Gasstrom folgen, nicht auf der Probe landen oder in benachbarte Löcher transportiert werden. Dies erklärt beispielsweise, warum der LOS-Anteil für diese Parametervariation deutlich erhöht war und sich poröse Lagenstrukturen in der Pocket-Struktur abgelagerten (vgl. **Abbildung 79 e)**).

c) Parameter mit reduziertem Blockieren der Kühllöcher

Die Parameter P5, P6 und P8 in **Abbildung 77 a)**, bei denen Substrate mit offenen Kühllöchern beschichtet wurden, wiesen die niedrigsten BR-Werte auf. Die Schichten von P5, die mit einem Standard-rückseitigen Kühlluftstrom von 2,5 bar hergestellt wurden, wiesen einen vergleichbaren BR-Wert auf wie Standard-APS-Schichten, die ebenfalls auf diesen Substraten hergestellt wurden. Die effektivste Methode zur Reduzierung des Blockierens und insbesondere des NLOS-Anteils scheint die Kombination von offenen Kühllöchern mit einem maximalen rückseitigen Kühlluftstrom von 5 bar (P5) zu sein. Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass sich sowohl weniger Material im inneren Bereich (NLOS-Wert) der Kühllöcher als auch bis zur Pocket-Struktur (LOS-Wert) abgelagerte (siehe **Abbildung 77** und **Abbildung 79 c)**). Somit lässt sich annehmen, dass der hohe rückseitige Kühlluftstrom in der Lage ist, den Plasmagasstrom mit den Partikeln aus den Löchern zu lenken. Allerdings konnte eine solche Lenkung lediglich in den Bereichen beobachtet werden, in denen eine hinreichende Einstromung der Kühlluft gewährleistet war. Dies war in den Bereichen möglich, in denen die Metallrohre als Verlängerung des Kühlluftstromes in direktem Kontakt mit der Substratrückseite standen. Bei einem Kühlloch, bei dem ein reduzierter Kühlluftstrom wirkte, konnte eine Materialanhäufung bis an das Ende des Kühllochs beobachtet werden (vgl. **Abbildung 80 a)**). An dieser Stelle wuchsen Kolumnen neben den Ablagerungen feiner Partikel (vgl. **Abbildung 80 b)**).

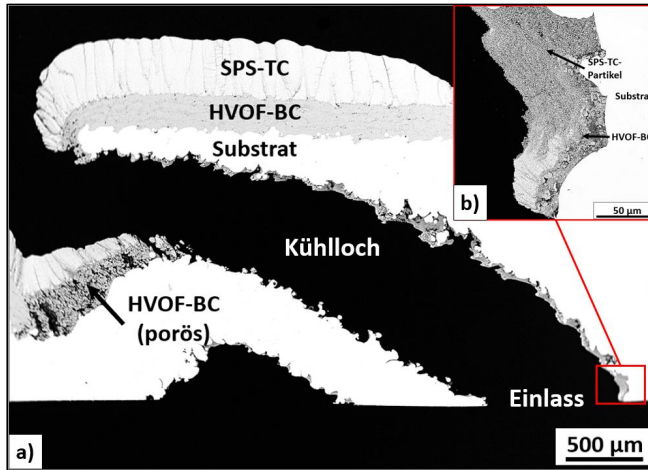


Abbildung 80 SPS-Schicht bei Verwendung eines maximalen rückseitigen Kühlluftstromes. Hier ist ein Kühlloch gezeigt, dass nicht oder nur teilweise von dem Kühlluftstrom durchströmt wurde

Bei einem rückseitigen Kühlluftstrom von 2,5 bar wird eine geringfügig höhere Materialmenge im Kühlloch festgestellt als bei einem Luftstrom von 5 bar. Ebenso stieg die Abscheideeffizienz (vgl. **Abbildung 78a**), da auch vermehrt Material an die Rückseite des Substrates gelang. Obgleich die mittlere Schichtdicke bis zu $502 \pm 15 \mu\text{m}$ beträgt, blieb das Kühlloch geöffnet, wie in **Abbildung 81 a**) dargestellt. Dies erweist sich insbesondere im Hinblick auf größere Komponenten und mögliche Schwankungen der Schichtdicke beim Beschichten als vorteilhaft.

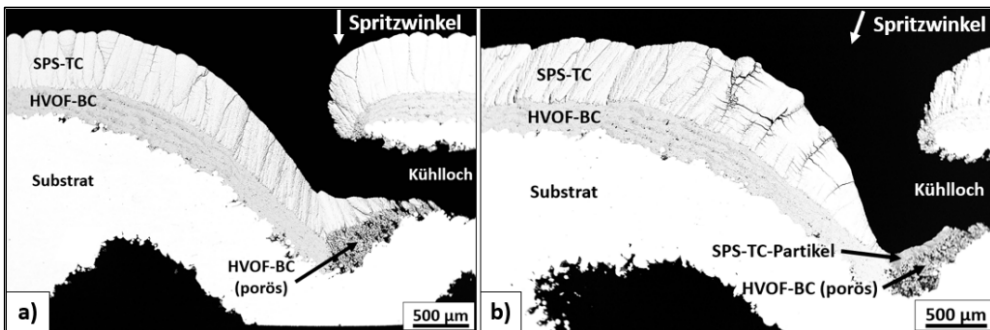


Abbildung 81 Vergleich der SPS-Schichten mit einem a) Standard-90°-Winkel (BR: $0,027 \pm 0,002 \text{ } \mu\text{m}$) und b) einem 70°-Winkel (BR: $0,021 \pm 0,002 \text{ } \mu\text{m}$), jeweils mit offenen Kühllöchern und rückseitigem Kühlluftstrom von 2,5 bar

Der 70-Grad-Spritzwinkel von P7 und P8 in **Abbildung 77 a)** und P4 in **Abbildung 77 b)** führte zu einer Reduktion des Blockierens sowohl für offene als auch geschlossene Löcher im Vergleich zu den Standard-SPS-Schichten. Des Weiteren konnte eine Reduktion des Anteils des Materials, welches ins Innere des Kühllochs gelangte, beobachtet werden (siehe **Abbildung 77** und **Abbildung 79 f)**). In der Konsequenz wurde offenbar auch an dieser Stelle die Ablenkung des Gasstroms reduziert, was eine verstärkte Ablagerung bis zur Pocket-Struktur zur Folge hat. Der modifizierte Spritzwinkel resultierte jedoch in einer Veränderung der Mikrostruktur, wobei Kolumnen mit einem 70°-Winkel wuchsen. Eine Erhöhung der durchschnittlichen Schichtdicke auf $476 \pm 31 \mu\text{m}$ resultierte in einer deutlichen Steigerung des Schichtaufbaus an der Kante zur Pocket-Struktur im Zentrum, wie in **Abbildung 81 b)** dargestellt. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, dass an dieser Stelle ein Spritzwinkel von ca. 90° herrscht. Dies würde eine unvorteilhafte Ablenkung eines Kühlluftstromes weg von der Schicht zur Folge haben. Das geringere Blockieren durch eine maximale Gasstromrate, maximale Gasstromrate mit reduzierter Spritzdistanz und höherer Stickstoffanteil im Plasma im Vergleich zu den Standard-Schichten ist auf eine verstärkte Ablagerung in der Pocket-Struktur zurückzuführen (vgl. **Abbildung 79 b)**). Zudem erhöht sich für diese Parameter die Abscheideeffizienz. Die vorliegenden Beobachtungen lassen sich durch die erhöhten Gas- und Partikelgeschwindigkeiten erklären. Dadurch verkürzt sich die charakteristische Zeitspanne, innerhalb derer die Partikel ihre Geschwindigkeit an die des Gasstroms anpassen ($St > 1$). Zusätzlich resultierte aus den erhöhten Beschichtungstemperaturen eine dichte Mikrostruktur mit vertikalen Rissen (vgl. **Abbildung 82**).

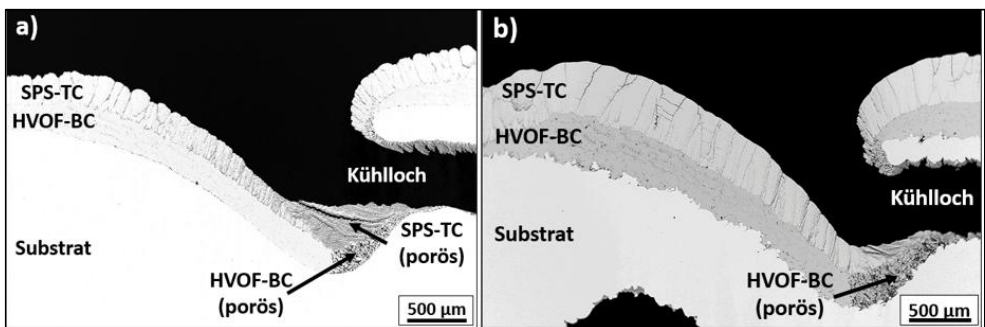


Abbildung 82 REM-Bilder der SPS-Schichten am Kühlloch: a) Niedriger Gasstrom (P11): poröse kolumnare Mikrostruktur, b) Max. Gasstrom (P2): dichte kolumnare Mikrostruktur mit vertikalen Rissen

Folglich lässt sich ableiten, dass ein höherer Spritzabstand oder ein niedrigerer Gesamtgasstrom eine verstärkende Wirkung auf die Ablenkung der Partikel ausübt. Bei nicht durchgängigen Kühllöchern führte dies zu einer verstärkten Ansammlung von Material im Inneren des Kühllochs. Es konnte nachgewiesen werden, dass bei Substraten mit offenen Kühllochstrukturen ein maximaler rückseitiger Kühlluftstrom als effektive Maßnahme zur Reduzierung der Ablagerung von Partikeln und des Schichtaufbaus im Kühlloch dienen kann. Dies ermöglicht die Herstellung von Schichten, welche die Kühllöcher weniger blockieren als beim APS-Prozess.

4.6.3 SPS-Schichten hergestellt auf alitierten Substraten

In weiteren Tests wurden zudem Standard-SPS-Schichten auf alitierten Haynes-230-Legierungen des Dechema-Instituts beschichtet. Dazu wurde eine Suspension mit einem Feststoffanteil von 40 Gewichtsprozent und einem d_{50} -Wert von 200 nm verwendet. Die Substrate wurden ohne Vorbehandlung des Substrats vor dem Beschichten verwendet. Das Ergebnis ist in **Abbildung 83** dargestellt.

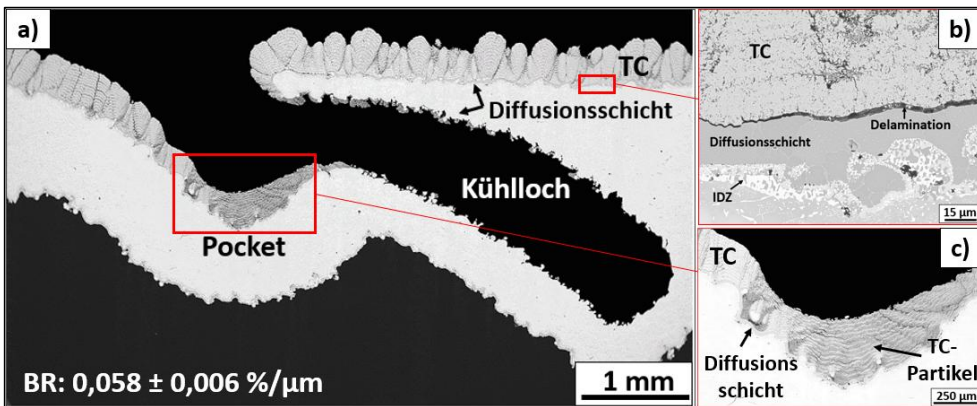


Abbildung 83 REM-Bilder einer additiv gefertigten alitierten Haynes 230 Legierung mit Kühllöchern beschichtet mit SPS. b) Delaminationsrisse zwischen Topcoat und Diffusionsschicht. c) Abwechselnde Lagen aus dichtem Material und porösen Lagen aus runden Partikeln

Die Diffusionsschicht führte dazu, dass sich in den Kühllöchern lediglich Topcoat-Material abgelagerte, wodurch eine nur geringfügige Blockierung der Kühllöcher zu verzeichnen war. Dennoch kann ein hohes Blockierverhältnis (BR) festgestellt werden. Die geringen Partikelgrößen des Materials und damit die niedrige Stokes-Zahl der Partikel begünstigten eine verstärkte Ablenkung. Dadurch sammelten sich vermehrt Partikel in der Pocket-Struktur an. Die Ablagerungen erfolgten zudem weniger im inneren Kühllochbereich als bis zur Pocket-Struktur, was sich im Verhältnis des BR-Wertes von LOS/NLOS mit 7:1 widerspiegelt. Eine mögliche Ursache für diese Beobachtung könnte die Veränderung der Turbulenz in der Pocket-Struktur sein, die ursprünglich frei von Material war und nun das Material vermehrt dort abgelagerte.

Es bildete sich eine kolumnare Mikrostruktur mit deutlich unterscheidbaren Kolumnen aus, deren Höhe variierte. Dies war auf die Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführen, bei der die Kolumnen auf den runden Partikeln des Substrats höher wuchsen. Des Weiteren konnten Bereiche zwischen Diffusionsschicht und Topcoat identifiziert werden, in denen eine unzureichende Anbindung zu beobachten war. Dies manifestierte sich in Form von Delaminationsrissen, wie in **Abbildung 83 b)** dargestellt. In der Pocket-Struktur manifestierte sich, ähnlich wie in **Abbildung 71 c)**, eine Lagenstruktur, die sich durch dicke Lagen aus runden Partikeln, alternierend mit Lagen aus dichterem Material, auszeichnete. Des Weiteren konnte dort keine Bildung von Kolumnen beobachtet werden. Die Delamination lässt den Schluss zu, dass eine nicht ausreichende mechanische Verklammerung zwischen Diffusionsschicht-Oberfläche und Topcoat vorliegt. Beim Abkühlen zieht sich die Diffusionsschicht aufgrund ihres höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten stärker zusammen, wodurch Druckspannungen in der Topcoat entstehen. Bei unzureichender Haftung löst sich dabei die Deckschicht ab. Das Wachstum der Schicht nach außen (Low-Activity-Schicht) bewirkt eine Abnahme der Oberflächenrauheit und eine Umschließung und den Einbau kleinerer Substratpartikel in die Diffusionsschicht (vgl. **Abbildung 84**).

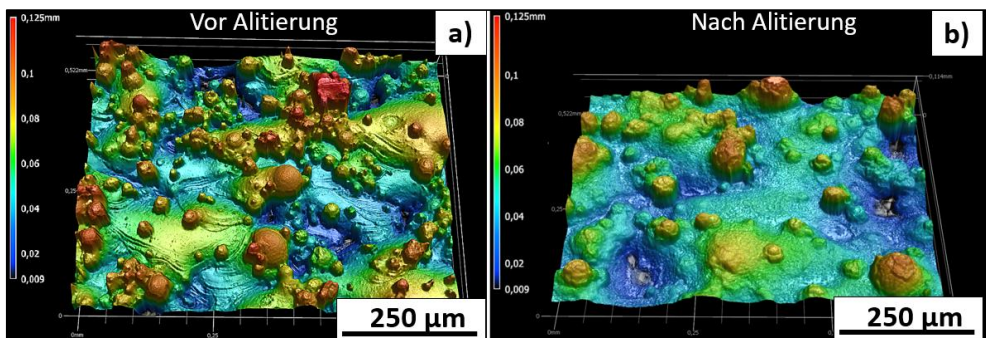


Abbildung 84 Lasermikroskop-Bilder a) vor und b) nach der Alitierung der ALM Haynes 230 Substrate

Es wurden Tests mit einer zusätzlichen Sandstrahlbehandlung mit F22-Aluminiumoxid an einer alitierten Haynes 230-Legierung durchgeführt. Für diese wurde eine Treibacher-Suspension mit einem Feststoffgehalt von 25 Gewichtsprozent und $d_{50} = 500$ nm verwendet, da sich diese besser mit dem eingebauten In-line-Filter fördern ließ. Die Sandstrahlbehandlung schien jedoch nur teilweise funktioniert zu haben, da in REM-Bildern weiterhin Stellen mit Delaminationen sichtbar waren (vgl. **Abbildung 85**). Des Weiteren konnten teils horizontal verlaufende Risse in den Diffusionsschichten sowie in der Interdiffusionszone festgestellt werden. Diese waren in vergleichbaren, unbeschichteten Proben nicht zu beobachten. Als eine mögliche Ursache kann die Sprödigkeit der Diffusionsschichten in Betracht gezogen werden. Die sogenannte „Ductile to Brittle Transition Temperature“ (DBTT) bezeichnet die

Temperatur, bei der sich die mechanischen Eigenschaften beim Abkühlen von duktil zu spröde ändern. Die DBTT ist beispielsweise definiert als eine Gesamtdehnung von 0,6 %, ohne dass sich Risse in der Schicht bilden (Angenete & Stiller, 2002 [164], Lowrie & Boone, 1977 [165]). Eine niedrige DBTT ist vorteilhaft, da größere Unterschiede in der thermischen Ausdehnung durch Verformung der Diffusionsschicht ausgeglichen werden können. Niedrige Aluminiumgehalte sowie geringe Schichtdicken reduzieren diesen Effekt ebenfalls (Hancock et al., 1990 [166], Bernard & Remy, 1990 [167]). Im Vergleich zu gespritzten MCrAlY-Bondcoats weisen Diffusionsschichten in der Regel eine hohe DBTT auf, wodurch sie spröde sind (vgl. **Abbildung 86**). Dies kann zur Bildung von Rissen führen, auch in Folge der Sandstrahlbehandlung. Beim Abkühlen während der Beschichtung können sich diese Risse durch Zugspannungen ausbreiten. Ein weiterer zu berücksichtigender Aspekt ist die während der SPS-Beschichtung herrschende Oberflächentemperatur, welche sich zwischen 300 und 400 °C bewegt. Dies führt dazu, dass die Diffusionsschicht im spröden Bereich liegt.

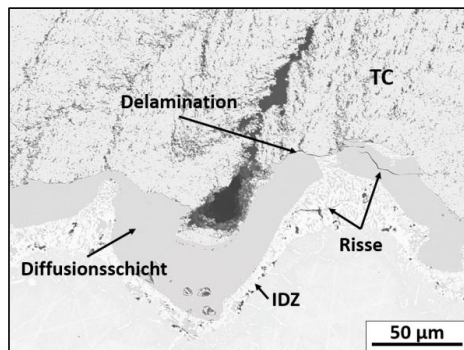


Abbildung 85 Alitiertes ALM Haynes 230 Substrat nach Sandstrahlen (F22) und Beschichtung mit SPS

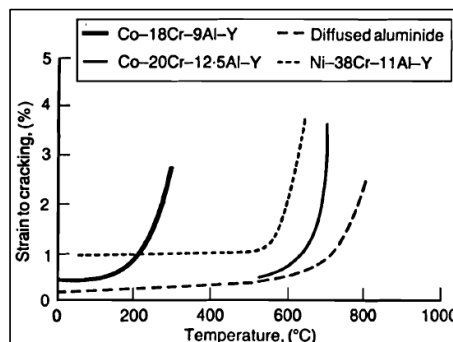


Abbildung 86 Duktil-spröde Übergangstemperaturen verschiedener MCrAlY-Beschichtungen Zusammensetzungen im Vergleich zu Aluminid-Diffusionsschichten (Rickerby & Winstone, 1992 [168])

4.6.4 Simulationen des Ablenkverhaltens von Partikeln im SPS-Prozess vor Substraten mit und ohne Kühllöcher

a) Eigenschaften der verwendeten Plasmagas-Mischung

Für die Simulationen wurden die im Wesentlichen temperaturabhängigen Eigenschaften der verwendeten Plasmagas-Mischung mit dem CEA-Programm bestimmt. Diese sind in **Abbildung 87** dargestellt. Die verwendete Gasmischung 75Ar-15H₂-10N₂ besteht primär aus Argon, weshalb die Eigenschaften ähnlich zu denen von reinem Argon waren. Die Zugabe von Wasserstoff und Stickstoff erhöht die Enthalpie (**Abbildung 87 a**), spezifische Wärmekapazität (**Abbildung 87 e**) und thermische Leitfähigkeit (**Abbildung 87 c**) und ermöglicht dadurch ein effektives Aufschmelzen des Materials.

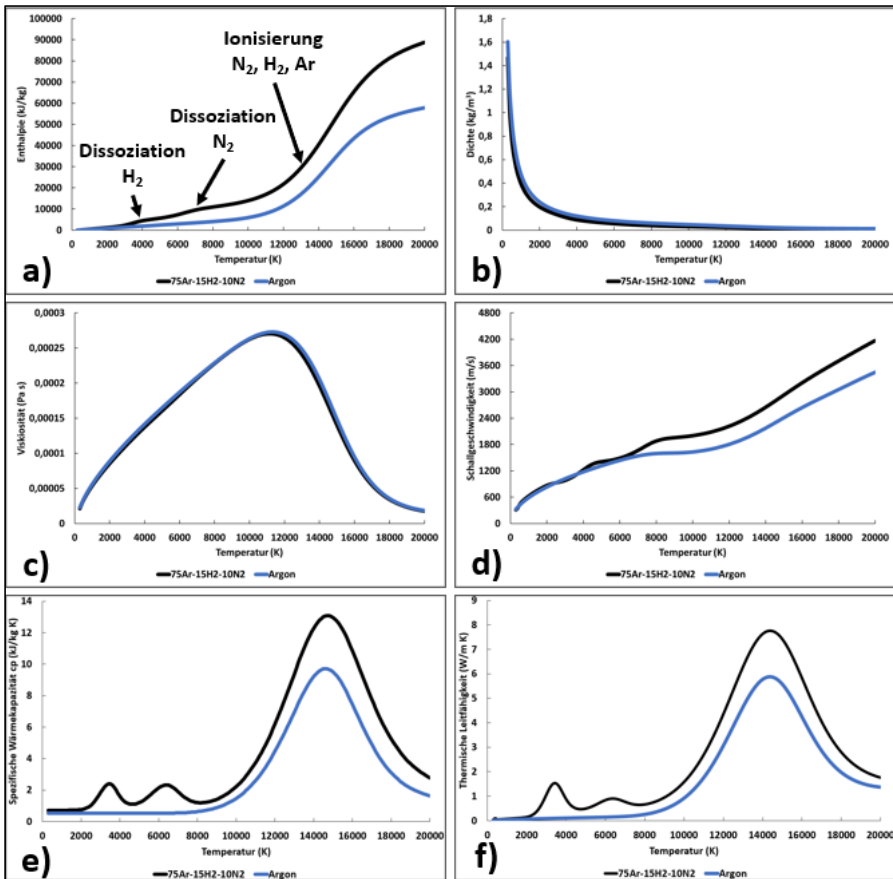


Abbildung 87 Thermodynamische Eigenschaften wie a) Enthalpie, b) Dichte, c) Viskosität, d) Schallgeschwindigkeit, e) Spezifische Wärmekapazität und f) Thermische Leitfähigkeit für reines Argon und die verwendete Gasmischung 75Ar-15H₂-10N₂ im Temperaturbereich von 0-20.000 Kelvin bei einem Druck von 1 bar

b) Gasstrom-Substrat-Wechselwirkung

Im Rahmen der Fluid-Simulationen wurden drei verschiedene 3D-Substratgeometrie-Modelle für unterschiedliche Gasströme sowie ein Modell mit einem Spritzwinkel von 70° evaluiert. Der Gasstrom wird mit dem vorgegebenen Massendurchfluss durch eine 9,53 mm- (3/8 Zoll-) große Öffnung geleitet und trifft nach einer Distanz von 70 mm auf ein Substrat mit oder ohne Kühllöcher. Die Löcher waren dabei entweder an der Rückseite offen oder geschlossen.

i) Flaches Substrat

Zunächst wurden die Temperatur und die Dichte des Gasstromes bestimmt, welche in **Abbildung 88** dargestellt sind. Die Maximal-Temperatur von etwa 4680 Kelvin im Zentrum des Plasmagasstromes ist relativ niedrig, da bewusst eine relativ niedrige Temperatur am Gas-Einlass definiert wurde. Dies wurde so definiert, um vor dem Substrat realistische Temperaturen von hier knapp über 2000 K zu erreichen. Die Dichte sank, wie zuvor beschrieben, mit der Temperatur, weshalb im Zentrum des Gasstromes die niedrigste Dichte erreicht wurde (siehe **Abbildung 88 b**). Die Maximaldichte entsprach der Dichte der Umgebungsluft bei Raumtemperatur.

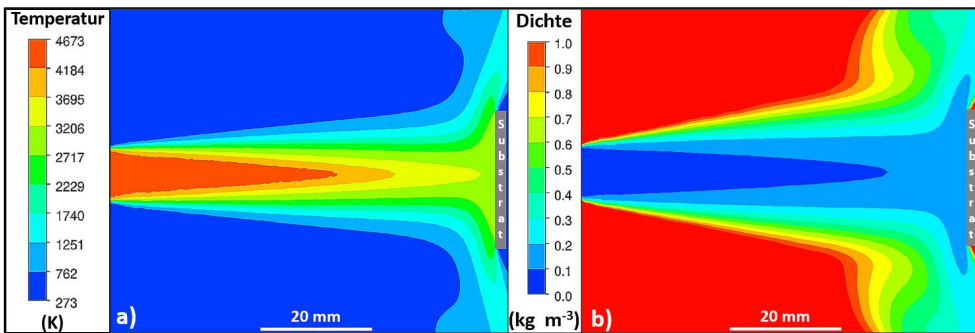


Abbildung 88 Konturplots der a) Temperatur und b) Dichte des Gasstromes bei einem Volumenstrom von 300 NI/min, bestimmt aus Fluid-Simulationen (Ansys Fluent - 2024 R2)

Ebenso war die Geschwindigkeit im Zentrum des Gasstromes am höchsten und nahm zum Substrat hin ab. Je höher dabei die Gasstromrate war, desto höher war die Gasgeschwindigkeit (**Abbildung 89** und **Abbildung 90**). Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Massenstrom für einen konstanten Gaseinlassquerschnitt und konstante Gasdichte proportional zur Geschwindigkeit ist. Bei einer maximalen Gasstromrate von 400 NI/min wurden Überschallbedingungen erreicht mit einer Machzahl von 1,4, welche als Geschwindigkeitsmaxima in **Abbildung 89 d**) sichtbar waren. In den anderen Modellen lagen dagegen Unterschallbedingungen vor.

In einer Distanz von etwa zwanzig Millimetern vor dem Substrat begann der Gasstrom, seine Geschwindigkeit zu reduzieren, und erreichte schließlich im Zentrum der Substratoberfläche (Distanz = 70 mm) seinen Stillstand, siehe **Abbildung 89** und **Abbildung 90**. Das Abbremsen

erfolgt durch Reibung und Impulsübertragung mit der Luft, wobei die Präsenz des Substrates eine verstärkende Wirkung hatte. Das Abbremsen vor dem Substrat könnte durch das sich auf der Probe bildende radiale Staudruckfeld bewirkt werden. Dieses ist proportional zur Geschwindigkeit, sodass bei höheren Gesamtgasflussraten der Staudruck zunimmt (**Abbildung 90**). Ebenso dehnt sich die Staudruckzone mit steigendem Gesamtgasstrom zunehmend in radialer Richtung aus. Nach dem Kontakt mit dem Substrat erfolgt eine radiale Ablenkung des Gasstromes. Dabei bildet sich ein Wandgasstrom in direkter Nähe zum Substrat, welcher dort durch viskose Kräfte abgebremst wird (siehe **Abbildung 89 e) - h)**). Ändert sich der Winkel zwischen Brenner und Substrat, wie in **Abbildung 89 c)** zu sehen, so verschiebt sich die Staudruckzone nach oben und der Gasstrom wird vermehrt nach unten abgelenkt.

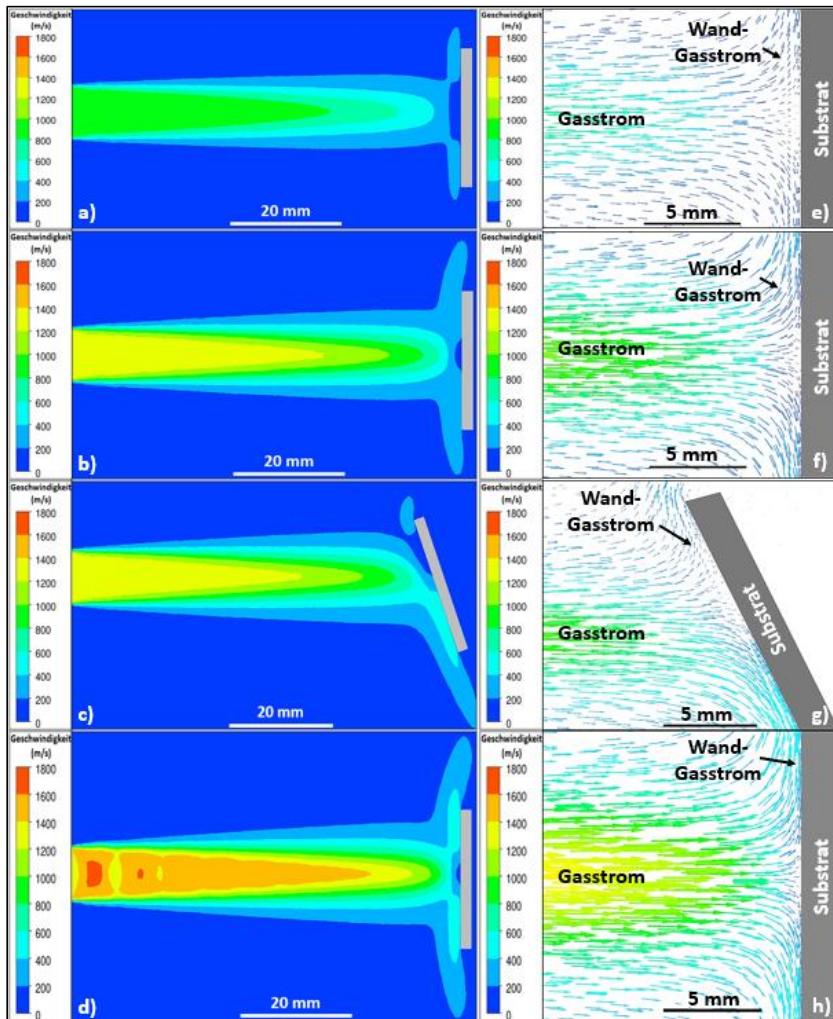


Abbildung 89 Kontur-Plots der Gas-Geschwindigkeit für eine flache Probengeometrie für a) 200 NI/min b) 300 NI/min c) 300 NI/min und 70 Grad Spritzwinkel und d) 400 NI/min. In den

Bildern e) bis h) ist die Geschwindigkeit in Form von Vektoren im Bereich vor dem Substrat dargestellt (Ansys Fluent - 2024 R2)

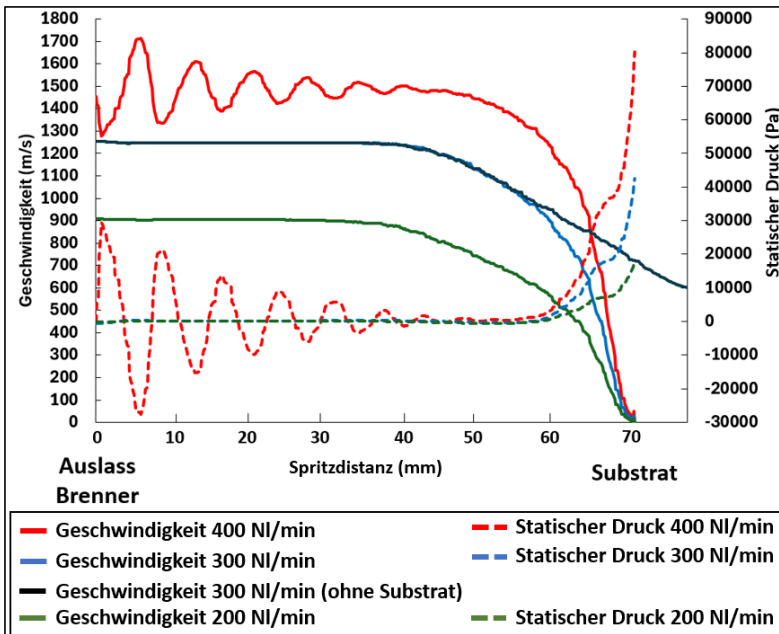


Abbildung 90 Geschwindigkeit und statischer Druck der verschiedenen Gasströme entlang einer zentralen Linie vom Gaseinlass zur Substratoberfläche für eine flache Probengeometrie (Ansys Fluent - 2024 R2)

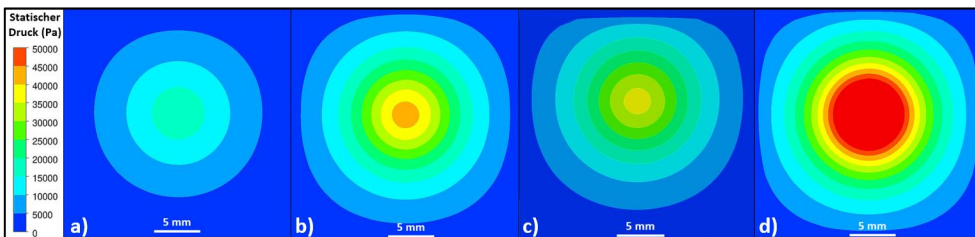


Abbildung 91 Flache Geometrie: Konturplot des statischen Drucks für a) 200 NI/min, b) 300 NI/min, c) 300 NI/min mit 70° Spritzwinkel und d) 400 NI/min

Bei sämtlichen durchgeführten Parametervariationen konnte die Bildung einer viskosen Gasgrenzschicht vor der Substratoberfläche festgestellt werden. (vgl. **Abbildung 92**). Die Bildung einer viskosen Gasgrenzschicht resultierte in einer Abbremsung der darüberliegenden Gas-schichten, jedoch lediglich bis zum Erreichen einer Geschwindigkeit, die der freien Strömung entspricht. Der resultierende Wandgasstrom, auch als „Wall Jet“ bezeichnet, lässt sich in zwei

Zonen unterteilen: eine Zone, in der die viskosen Kräfte wirken, und eine Zone, in der diese Kräfte vernachlässigbar sind. Die Verteilung des Wandgasstroms über die Oberfläche erfolgt bis zum Probenrand, wo er sich von der Oberfläche trennt.

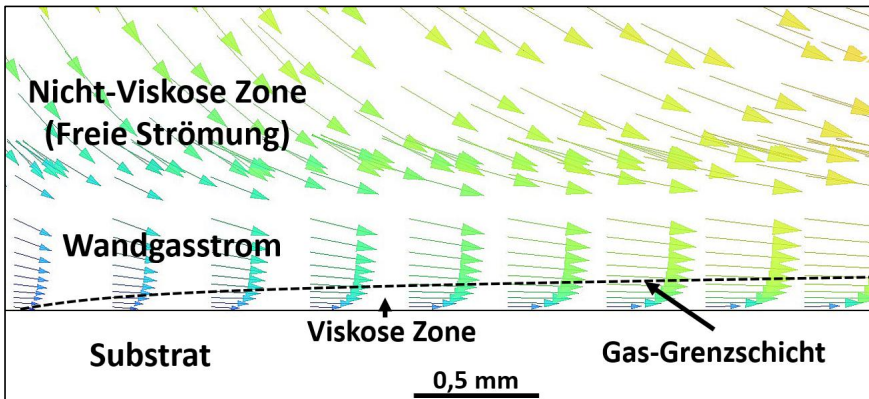


Abbildung 92 Aufbau des Wandgasstromes vor der Substratoberfläche der flachen Geometrie für einen Gasstrom von 300 NL/min mit eingezeichnetem theoretischen Verlauf der Gas-Grenzschicht

Vergleicht man die Geschwindigkeitsprofile für eine hohe und eine niedrige Gasstromrate entlang einer parallelen horizontalen Linie, z. B. 0,1 Millimeter vor dem Substrat, so ergibt sich für die hohe Gasstromrate, z. B. 400 NL/min einen steileren Geschwindigkeitsgradienten vom Zentrum des Substrates beginnend als für einen niedrigeren, z. B. 200 NL/min (vgl. **Abbildung 93 a**). Bestimmt man die Gas-Grenzschichtdicke per Bildanalyse der Geschwindigkeitsvektoren, so ist diese für die niedrigste Gasstromrate mit bis zu 150 μm am größten (vgl. **Abbildung 93 b**). Diese Beobachtung lässt sich durch die Annahme erklären, dass bei niedrigen Gasgeschwindigkeiten die viskosen Kräfte im Vergleich zu den Trägheitskräften überwiegen.

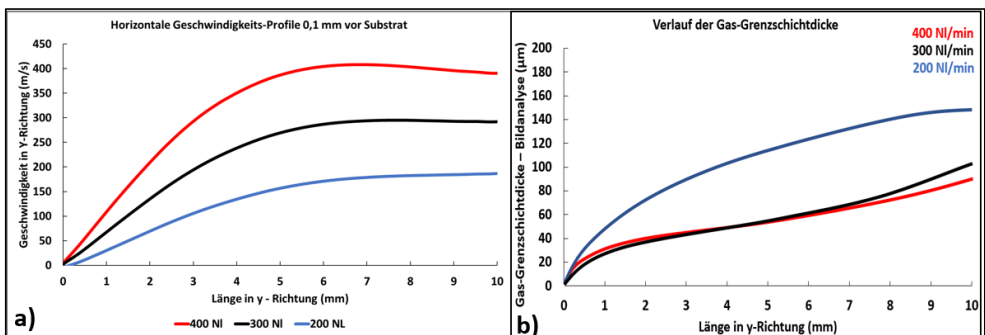


Abbildung 93 a) Geschwindigkeitsprofile in Y-Richtung für eine hohe (rot) und niedrige Gasstromrate (blau) entlang des Zentrums der Probe bis zum Rand mit einem Bereich bis 1

mm vor dem Substrat b) Verlauf der Gas-Grenzschichtdicke vom Zentrum zum Rand der Probe für unterschiedliche Gasströme (bestimmt per Bildanalyse)

ii) Substrate mit nicht durchgängigen Kühllöchern

In Bezug auf die Substratvarianten mit nicht durchgängigen Löchern lässt sich feststellen, dass sich im Zentrum der Probe der maximale Staudruck ausbildete und sich dieser in angrenzende Löcher ausdehnte (vgl. **Abbildung 94** und **Abbildung 95**). Infolgedessen wurde der Gasstrom in diesem Bereich stark abgebremst und zu einem großen Teil über die Löcher abgelenkt. Bei denjenigen Löchern, die sich weiter außen bzw. relativ zum Brenner weiter unten befanden, war eine Reduktion des Staudrucks zu verzeichnen, während eine Beschleunigung des Gasstroms über die Lochkanten hinweg erfolgte (vgl. **Abbildung 95**). Bei Kühllöchern im unteren Bereich des Substrates strömte der Gasstrom eher hinweg und verwirbelte etwas in der Pocket-Struktur, während bei Kühllöchern im oberen Bereich des Substrates der Gasstrom tiefer in die Kühllöcher drang und mehr in der Pocket-Struktur verwirbelte (vgl. **Abbildung 96 a)** und **b)**). Des Weiteren verließ der Gasstrom die Pocket-Struktur und strömte entlang der Kühlllochüberkante zurück in den Hauptgasstrom. Verwirbelungen wurden ebenfalls in anderen Kühllöchern beobachtet, die am Rand der Probe waren. Diese Verwirbelungen könnten zudem die porösen Lagenstrukturen in der Pocket-Struktur erklären, welche in den REM-Aufnahmen sichtbar waren.

Der niedrigere Gasstrom von 200 NI/min zeigte in den Kühllöchern ein ähnliches Verhalten wie mit 300 NI/min oder 400 NI/min in den Kühllöchern, wobei der Gasstrom die Kühlllochkanten langsamer umströmte (vgl. **Abbildung 94 a)**).

Bei einem Spritzwinkel von 70° konnte eine Verschiebung des maximalen Staudrucks nach oben beobachtet werden (vgl. **Abbildung 95 b)**). Es ließ sich zudem feststellen, dass der Gasstrom auch beim oberen Kühlloch vermehrt hinwegströmte (vgl. **Abbildung 94 c)**). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sich der Wandgasstrom aufgrund der erhöhten Geschwindigkeit von der Oberfläche löst und so über das Loch hinwegströmt. Zudem erhöhte sich die Geschwindigkeitskomponente, die parallel zur Substratoberfläche definiert ist.

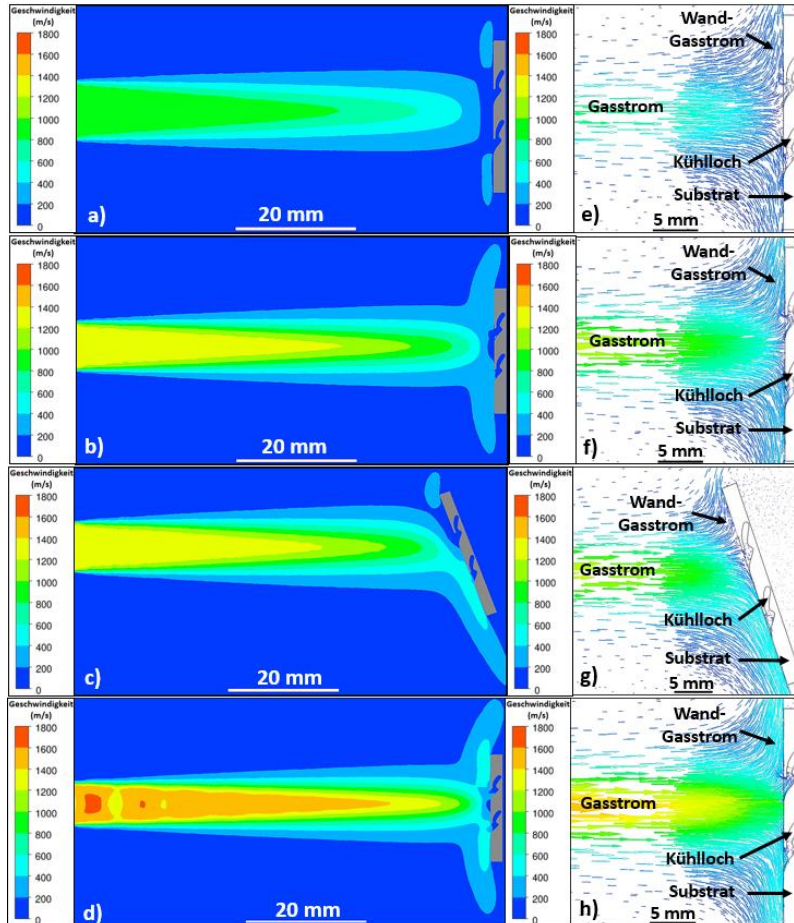


Abbildung 94 Kontur-Plots der Gas-Geschwindigkeit für eine Substratgeometrie mit geschlossenen Kühllöchern für a) 200 NI/min, b) 300 NI/min, c) 300 NI/min bei 70 Grad Spritzwinkel und d) 400 NI/min. In den Bildern e) bis h) ist die Geschwindigkeit in Form von Vektoren im Bereich vor dem Substrat dargestellt

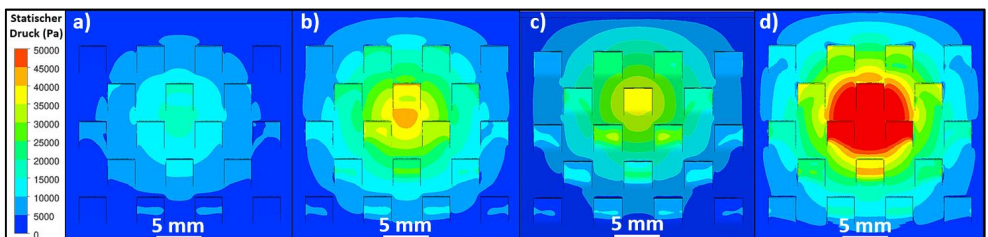


Abbildung 95 Geometrie mit geschlossenen Kühllöchern: Konturplot des statischen Drucks für a) 200 NI/min, b) 300 NI/min, c) 300 NI/min mit 70° Spritzwinkel und d) 400 NI/min

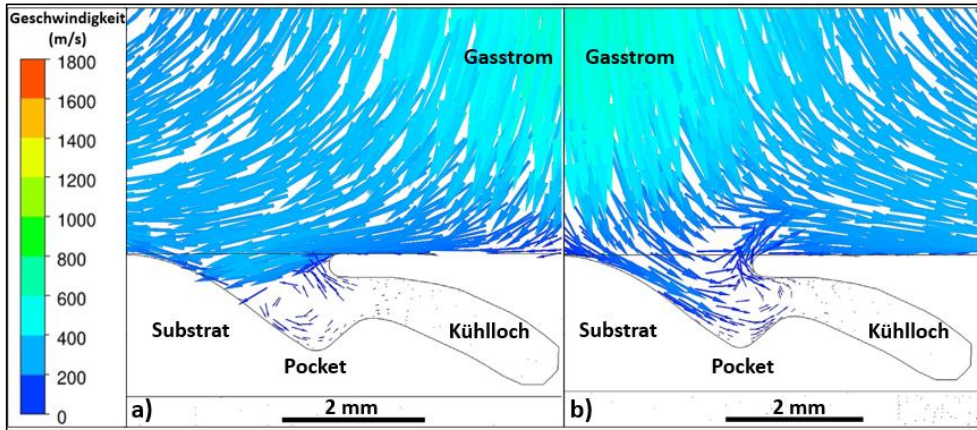


Abbildung 96 Verwirbelungen des Gasstroms (300 NI/min) in geschlossenen Lochstrukturen bei einem Kuhlloch im a) unteren Bereich und b) im oberen Bereich des Substrates

iii) Substrate mit durchgängigen Kuhlöchern

Bei geöffneten Kuhlöchern besteht die Möglichkeit, dass ein Teil des Gasstroms durch diese hindurchströmt und dabei sogar beschleunigt wird (vgl. **Abbildung 97**). Der Staudruck reduzierte sich im Bereich der Kuhlöcher, da diese an der Rückseite geöffnet waren (vgl. **Abbildung 98**). Des Weiteren war bei den verschiedenen Modellen zu beobachten, dass abhängig von der Position des Kuhllochs der Gasstrom unterschiedlich schnell durchströmt. Bei den Kuhlöchern im oberen Bereich kann der Gasstrom ungehindert in das Kuhlloch strömen und beschleunigt dort stärker als bei den Kuhlöchern im unteren Bereich. Dort strömt der Gasstrom über die Kuhllochoberkanten hinweg und strömt dann ebenfalls durch die Löcher. Dies geschah dann mit niedrigerer Geschwindigkeit (vgl. **Abbildung 99**). Zudem zeigte der Gasstrom in der Pocket-Struktur eine geringere Tendenz zu Verwirbelungen als bei den geschlossenen Kuhlöchern.

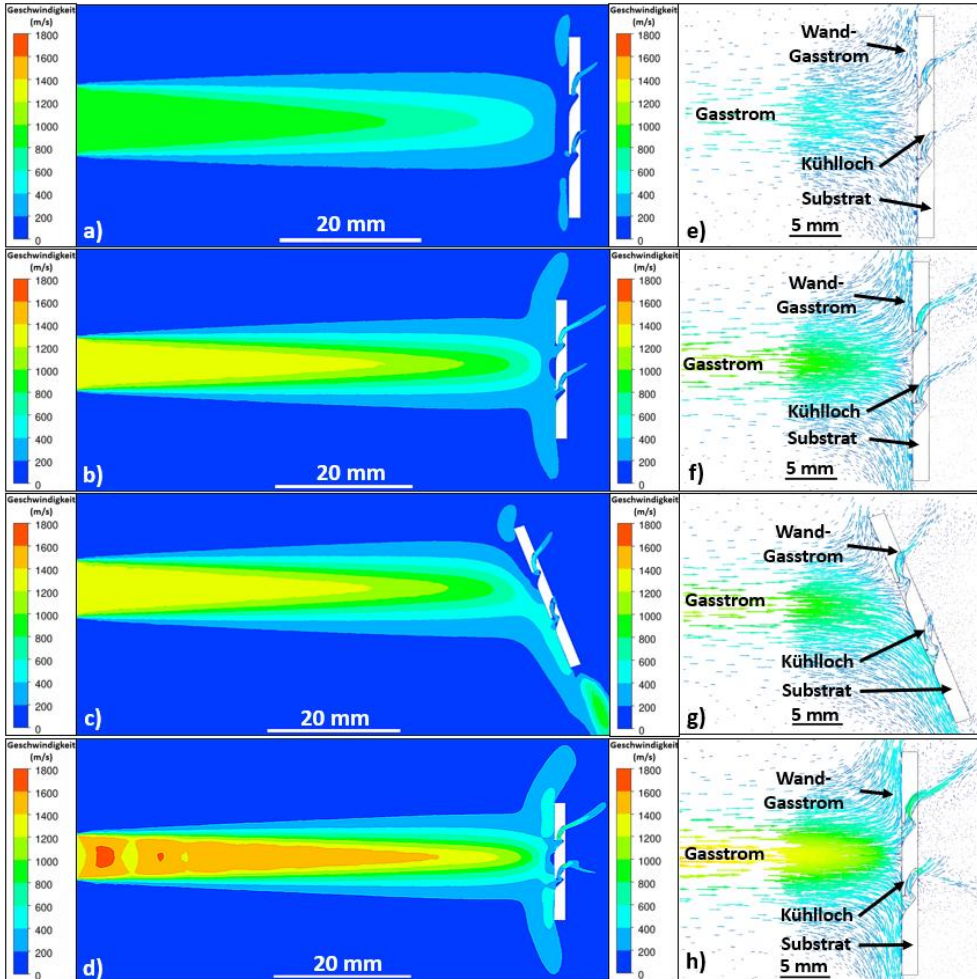


Abbildung 97 Kontur-Plots der Gas-Geschwindigkeit für eine flache Probengeometrie für a) 200 NI/min, b) 300 NI/min, c) 300 NI/min bei 70 Grad Spritzwinkel und d) 400 NI/min. In den Bildern e) bis h) ist die Geschwindigkeit in Form von Vektoren im Bereich vor dem Substrat dargestellt

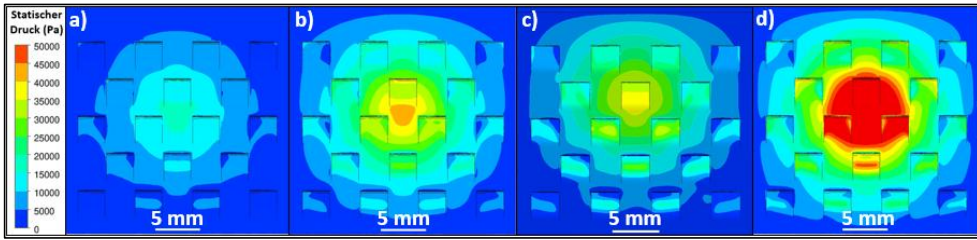


Abbildung 98 Geometrie mit offenen Kühllöchern: Konturplot des statischen Drucks für a) 200 NI/min, b) 300 NI/min, c) 300 NI/min mit 70° Spritzwinkel und d) 400 NI/min

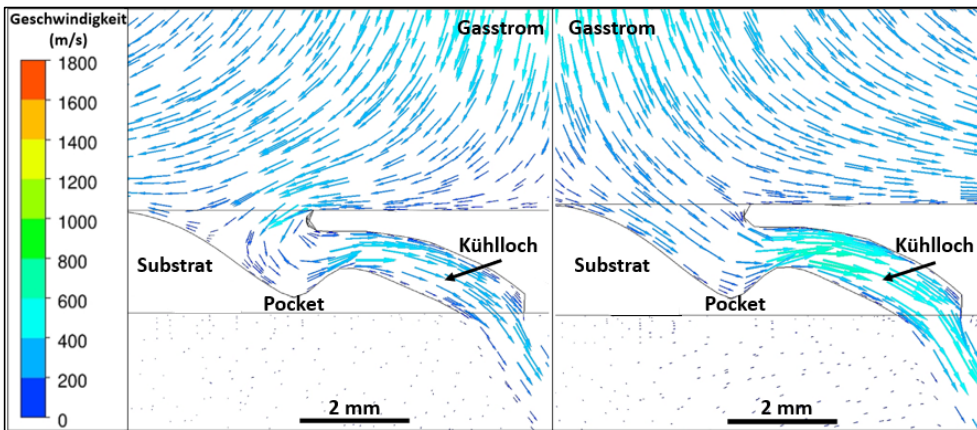


Abbildung 99 Verwirbelungen des Gasstroms (300 NI/min) in offenen Lochstrukturen bei einem Kühlloch im a) unteren Bereich und b) im oberen Bereich des Substrates

c) Partikel-Gasstrom Wechselwirkung und Ablenkverhalten

Um das Ablenkverhalten der Partikel zu untersuchen, wurden insgesamt 23 Zirkonoxidpartikel über eine kreisrunde Fläche mit einem Durchmesser von 1 mm, welche im Zentrum des Gaseinlasses definiert wurde, axial in den Gasstrom injiziert. Die Anzahl der Partikel, die maximal eingeleitet werden können, wurde bei einer Injektion über eine Fläche vom Programm automatisch vorgegeben. Für die Partikel wurde angenommen, dass diese sphärisch sind und einem spherical drag law mit Reibungskoeffizienten von $C_D = a_1 + a_2/Re + a_3/Re^2$ folgen. Die Konstanten a_1 , a_2 und a_3 sind für unterschiedliche Reynoldszahlen definiert (Morsi S. A. & Alexander A. J., 1972). Für die Modelle spielten daher im Wesentlichen Reibungskräfte und Trägheitskräfte eine Rolle. Zusätzliche Kräfte wie die Thermophorese-Kraft und turbulente Dispersion der Partikel wurden zunächst nicht berücksichtigt. Die Dispersion von Partikeln aufgrund von Turbulenzen im Gasstrom lässt sich mittels eines stochastischen Modells beschreiben. Die Vorhersage der Partikeldispersion kann mittels eines Verfolgungsmodells („Random Walk“) erfolgen, welches auf stochastischen Methoden basiert (Ansys Theory Guide). Hierbei

wird die Auswirkung momentaner turbulenter Geschwindigkeitsschwankungen auf die Partikelbahnen durch die Verwendung stochastischer Methoden berücksichtigt.

In **Abbildung 100**, **Abbildung 101** und **Abbildung 102** sind die Modelle mit den Partikelflugbahnen und Landepositionen auf den verschiedenen Substraten dargestellt. Dabei ergaben sich deutliche Unterschiede im Verhalten der Partikel, abhängig von der Gasstromrate/ Geschwindigkeit und Substratgeometrie bzw. dem Auftreffpunkt des Gasstromes. Bei einem flachen Substrat zeigte ein niedriger Gasstrom von 200 NI/min das stärkste Ablenkverhalten, was sich in der Zahl der gelandeten Partikel widerspiegelte. Diese war mit neun Prozent die niedrigste aller getesteten Modelle (vgl. **Abbildung 100 a**). In den durchgeführten SPS-Experimenten zeigten diese Parameter ebenfalls eine reduzierte Abscheideeffizienz. Zwischen 300 NI/min und 400 NI/min ergibt sich ein minimal stärkeres Ablenken für die niedrigere Gasstromrate, wobei alle Partikel auf der Oberfläche landeten. Bei einem Gasstrom von 300 NI/min wurde eine Simulation mit aktivierter Thermophoresekraft durchgeführt. Diese ergab keine sichtbare Ablenkung der Partikel. Aktiviert man die turbulente Dispersion, änderten sich die Flugbahnen der Partikel, welche weniger definiert waren als ohne turbulente Dispersion. Durch die geänderten Flugbahnen gelangten Partikel radial weiter nach außen und die Zahl der gelandeten Partikel sank von 100 % ohne turbulente Dispersion auf 70 % mit dieser. Eine Änderung des Spritzwinkels auf 70 Grad bei Verwendung einer Gasstromrate von 300 NI/min bewirkte eine Ablenkung vermehrt nach unten, da hier der Gasstrom nicht senkrecht auf die Substratoberfläche trifft und dieser vermehrt nach unten abgelenkt wird. Dies erklärt auch das Wachstum der Kolumnen in den Experimenten, welche ebenfalls mit einem Winkel von 70 ° wuchsen.

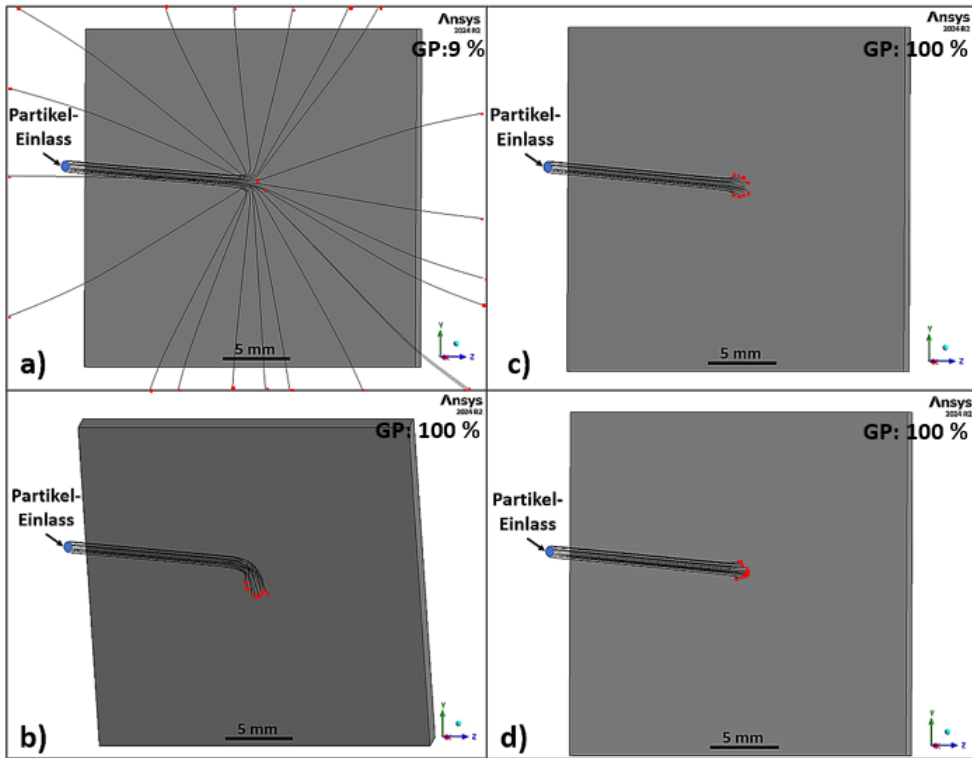


Abbildung 100 Partikelflugbahnen (schwarze Linien) von 1 µm großen Partikeln vom Partikel-Einlass startend und Endposition (rot) auf den flachen Substraten bei a) 200 NI/min, b) 300 NI/min mit 70 Grad-Spritzwinkel, c) 300 NI/min und d) 400 NI/min. GP = gelandete Partikel

Bei den Substraten mit nicht durchgängigen Löchern traf das Zentrum des Gasstromes auf einen flachen Bereich zwischen den Kühllöchern (vgl. Abbildung 101). Hier änderte sich das Ablenkverhalten im Vergleich zu den flachen Substraten bei einem Gasstrom von 200 NI/min deutlich. Ein Teil der Partikel wurde in ein horizontal benachbartes Kühlloch transportiert und landete nahe der Pocket-Struktur. Ein anderer Teil wurde zunächst in das vertikal benachbarte Loch transportiert und flog dann aus dem Loch hinweg und landete nicht mehr auf dem Substrat. Insgesamt landeten 78 Prozent der Partikel auf dem Substrat. Das Partikelverhalten der anderen Modelle war vergleichbar mit dem der flachen Substrate. Eine Ausnahme bestand in einem Modell, in dem das Zentrum des 300 NI/min Gasstroms direkt in das Kühlloch traf. Die Partikel verwirbelten in der konkaven Pocketstruktur und wurden ähnlich zum 200 NI-Gasstrom in benachbarte Löcher transportiert oder landeten nicht mehr auf dem Substrat. Dies resultierte in einem Anteil von siebenzig Prozent gelandeten Partikeln, welcher im Vergleich zum Modell mit einem Auftreffpunkt im flachen Bereich reduziert war.

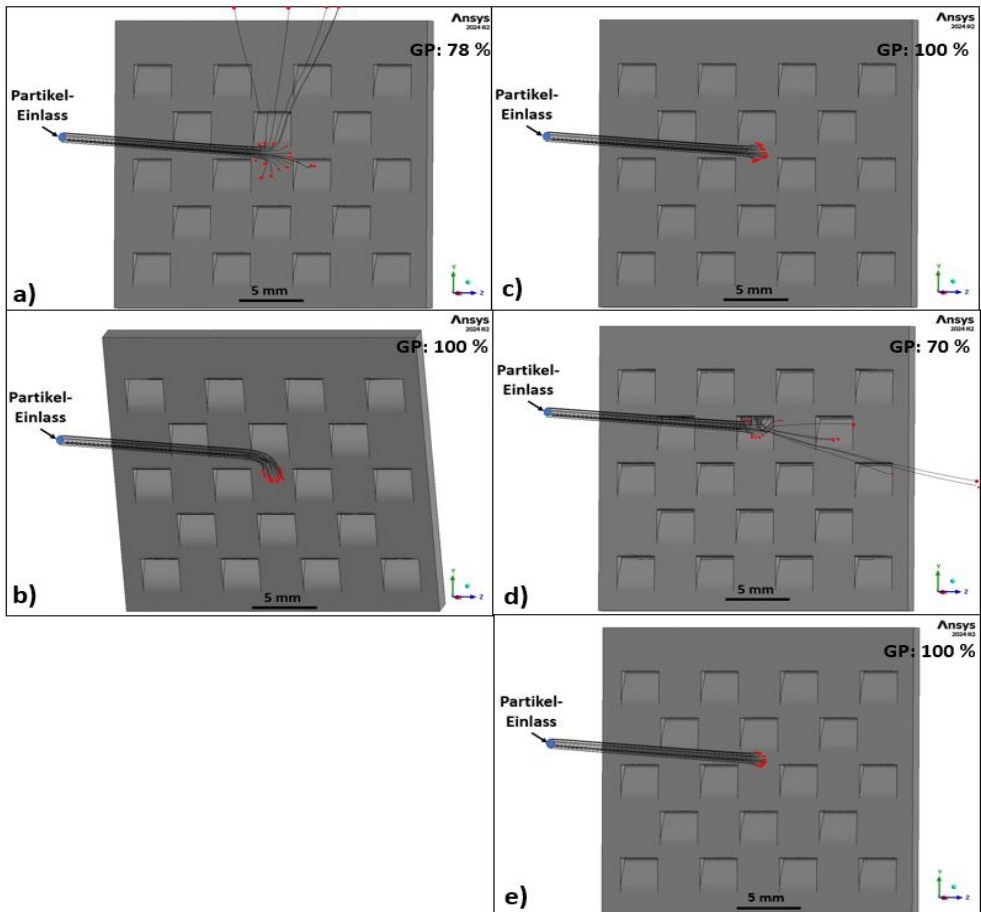


Abbildung 101 Partikelflugbahnen (schwarze Linien) von 1- μm großen Partikeln und Endposition (rot) auf den Substraten mit geschlossenen Kühllöchern bei a) 200 NI/min, b) 300 NI/min mit 70 Grad-Spritzwinkel, c) 300 NI/min, d) 300 NI/min mit Auftreffen des Gasstromes im Kühllloch e) 400 NI/min

Ändert sich die Geometrie zu offenen Kühllöchern, so ändert sich das Ablenkverhalten im Vergleich zu geschlossenen Kühllöchern deutlich. Bei einem 200 NI/min Gasstrom landen hier alle Partikel auf der Probe. Ein Teil der Partikel wurde zur Pocket-Struktur transportiert und verblieb dort. Im Modell mit Auftreffen des Gasstromes im Zentrum des Kühlloches wurden die Partikel nicht verwirbelt und abgelenkt, wie das zuvor bei geschlossenen Kühllöchern gesehen wurde. Die anderen Modelle verhielten sich ähnlich wie die Modelle mit geschlossenen Kühllöchern.

chern. In den SPS-Experimenten wurde ein rückseitiger Kühlluftstrom verwendet, wobei dessen Berücksichtigung aufgrund der Komplexität des zugrunde liegenden Modells nicht möglich war. Dieser konnte, sofern dieser ausreichend stark war, die Partikel effektiv aus den Kühllöchern transportieren.

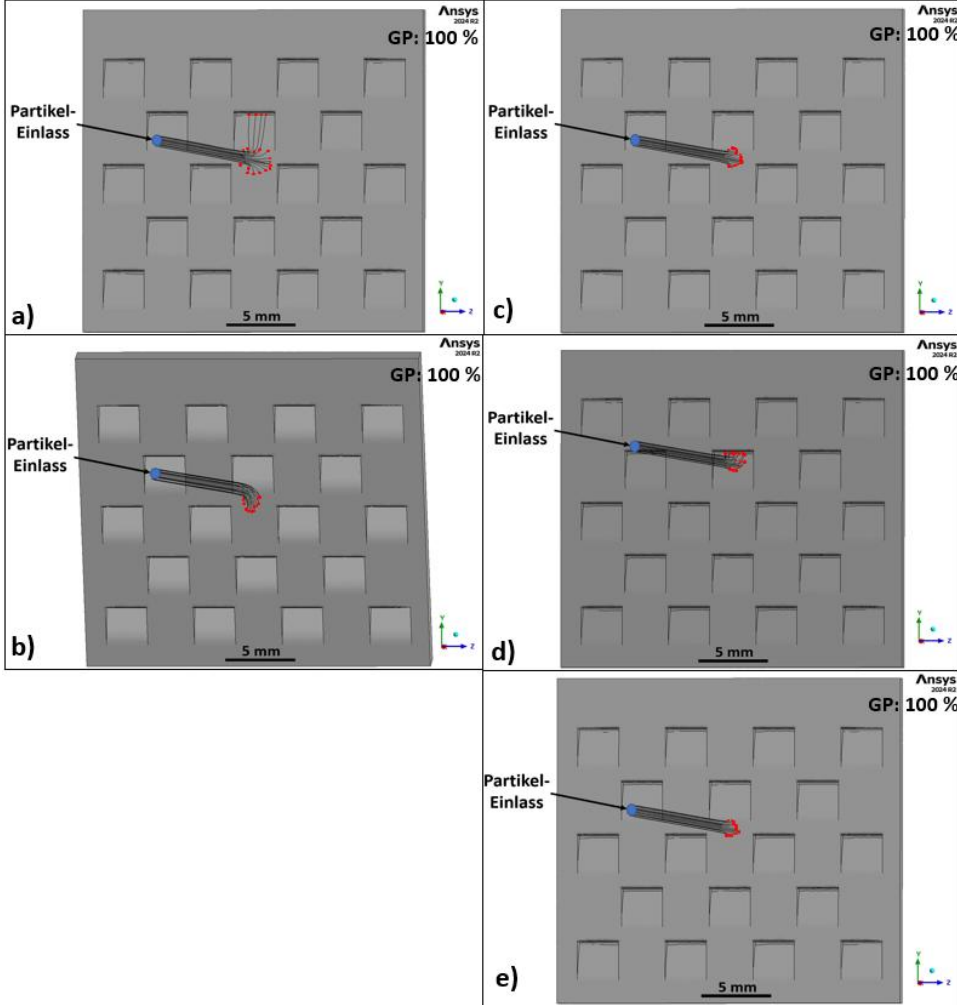


Abbildung 102 Partikelflugbahnen (schwarze Linien) von 1 μm großen Partikeln und Endposition (rot) auf den Substraten mit offenen Kühllöchern bei a) 200 NI/min, b) 300 NI/min mit 70 Grad-Spritzwinkel, c) 300 NI/min, d) 300 NI/min mit Auftreffen des Gasstromes im Kühlloch und e) 400 NI/min

Um eine Quantifizierung des Ablenkungsverhaltens der verschiedenen Modelle zu ermöglichen, wurde eine dimensionslose Ablenkungszahl definiert. Die Abweichung der Partikel von

ihrer Ursprungsposition wird in **Gl. 51** und **Gl. 52** definiert und in Form einer Distanz beschrieben. Dafür wurden die Anfangskoordinaten (x_0, y_0, z_0) im Partikeleinlass verwendet sowie die Endkoordinaten auf der Probenoberfläche bzw. wenn diese vor dem Substrat abgelenkt wurden, über eine vergrößerte Fläche (x_1, y_1, z_1), siehe **Gl. 51**. Diese Distanz wurde in Relation zum Düsendurchmesser von 9,52 mm gesetzt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 103** dargestellt.

$$\text{Gl. 51. Distanz} = \sqrt{(x_1 - x_0)^2 + (y_1 - y_0)^2 + (z_1 - z_0)^2} \text{ (mm)}$$

$$\text{Gl. 52. Ablenkungszahl} = \frac{\text{Mittelwert (Distanz) (mm)}}{\text{Düsendurchmesser (mm)}} \text{ (dimensionslos)}$$

Im Falle einer flachen Geometrie war eine Erhöhung der Ablenkung mit niedrigeren Gasstromraten zu verzeichnen. Dabei erhöhte sich die Ablenkungszahl um etwa zwei Prozent im Vergleich zur Referenzposition, wo keine Ablenkung erfolgte ($x = 70 \text{ mm}, y = z = 0$). Ebenso zeigte sich bei einer hohen Gasstromrate mit einem veränderten Spritzwinkel eine Zunahme der Ablenkung von etwa einem Prozent. Der zuvor beschriebene Trend ist ebenfalls für die geschlossenen Kühllöcher festzustellen, wobei die Differenzen geringer ausfielen. Des Weiteren bestätigten sich für die höheren Gasströme die Trends, dass die Ablenkung minimal ist. Diese erhöhte sich um 0,1 Prozent im Vergleich zur Referenzposition.

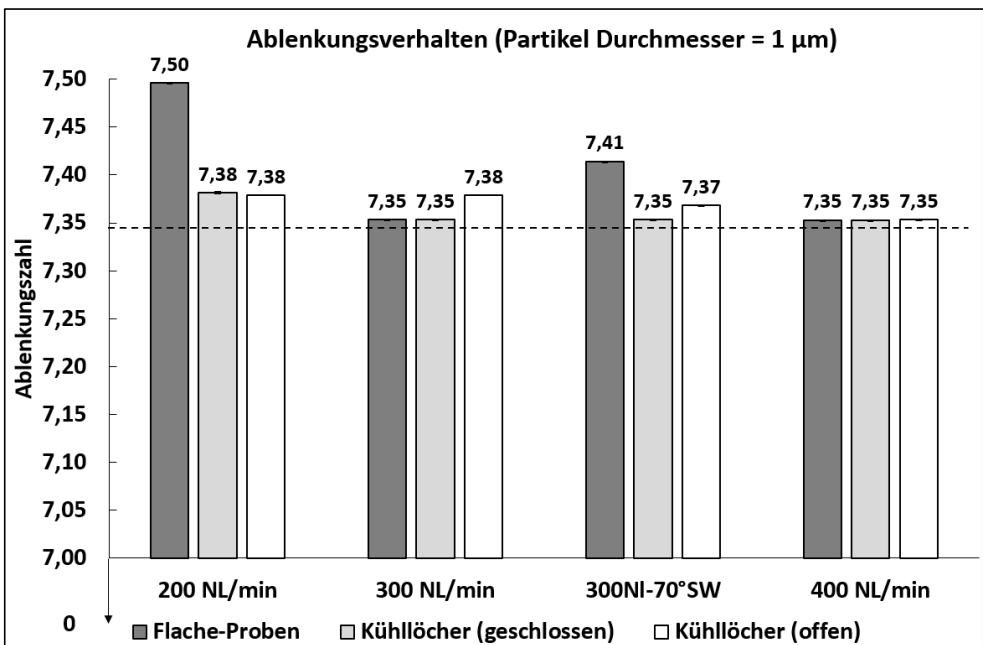


Abbildung 103 Ablenkverhalten von Partikeln mit einem Durchmesser von einem Mikrometer in den verschiedenen Simulationsmodellen. Die gestrichelte Linie zeigt die Ablenkungszahl, bei der keine Ablenkung stattfindet, also bei $x = 70 \text{ mm}, y$ und $z = 0$ (Ablenkungszahl = 7,345)

Folglich lässt sich ableiten, dass eine Reduktion der Gasstromrate, folglich auch der Gas- und Partikelgeschwindigkeit sowie der Substratorientierung, eine verstärkte Ablenkung zur Folge haben kann. Diese Beobachtung konnte ebenfalls bei den Experimenten gemacht werden, bei denen die Abscheideeffizienz für diesen Parameter abnahm. Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass Partikel mit geringeren Geschwindigkeiten dem vor der Oberfläche abgelenkten und abgebremsten Wandgasstrom folgen können. Insofern lassen sich Parameter, welche eine Reduktion der Gasgeschwindigkeit bewirken, zum Ablenken der Partikel unter der Voraussetzung kleiner Partikelgrößen nutzen. Dazu zählen eine niedrigere Gasstromrate, eine höhere Spritzdistanz oder ein größerer Düsendurchmesser. Zusätzlich können durch Abnahme der Partikelgrößen die Partikel auch mit höheren Gasstromraten abgelenkt werden. Die Präsenz von rückseitig geschlossenen Kühllöchern resultierte in der Ausbildung einer Stagnationszone, sowohl in den Kühllöchern als auch in den flachen Bereichen zwischen diesen. In den Löchern kam es zu einer signifikanten Verlangsamung des Gasstromes mit seinen Partikeln, was zur Folge hatte, dass diese dort herausgedrückt werden konnten. Die Analyse der Druckunterschiede in den Kühllöchern und der Pocket-Struktur ergab, dass es zu Verwirbelungen kam, welche die Partikel, die dort hingelangen, auch bei höheren Gasströmen ablenken konnten. Diese Verwirbelungen in den Löchern könnten insbesondere die Mikrostruktur und die mikrometergroßen Partikel im Inneren der Kühllöcher erklären. Im Rahmen der Untersuchung offener Lochstrukturen konnte festgestellt werden, dass sich ein geringerer statischer Druck und weniger Verwirbelungen in der Pocket-Struktur bildeten. Zudem neigte der Gasstrom vermehrt dazu, in die Kühllöcher zu strömen, wodurch auch die Partikel, die diesem folgen können, transportiert wurden. Dies führte zu einer vermehrten Beförderung der Partikel in und durch die Kühllöcher anstatt zu einer Ablenkung vor diesen.

4.7 Untersuchung des Blockierverhaltens der PS-PVD-Schichten

4.7.1 Standard-90°-gespritzte PS-PVD-Schichten

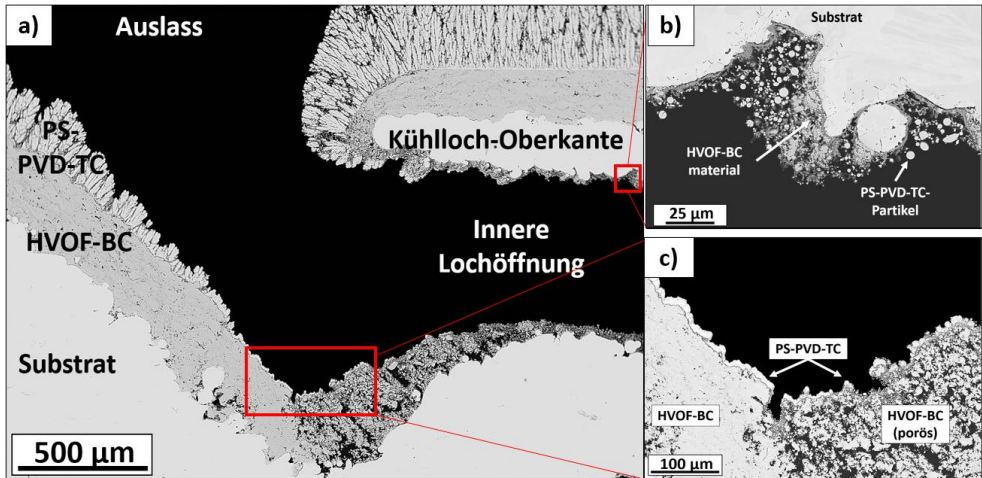


Abbildung 104 a) REM-Aufnahmen, die die PS-PVD-Beschichtung innerhalb der Pocket-Struktur zeigen, b) Ablagerung kugelförmiger YSZ-Partikel im Bereich der inneren Kühlöffnung und c) dünne PS-PVD-Deckschicht, die sich in der Mitte der Pocket-Struktur bildete

Der PS-PVD-Topcoat wies eine kolumnare Struktur auf, die durch breite interkolumnare Lücken gekennzeichnet war. Die Gesamtporosität betrug $22 \pm 1 \%$ und war somit relativ porös. Zudem wurde eine hohe Kolumnendichte pro Millimeter beobachtet, wobei 67 Kolumnen pro Millimeter festgestellt wurden. Der niedrige Gesamtblockierungsgrad der Schicht lässt sich auf eine limitierte Materialablagerung im Auslassbereich sowie eine vernachlässigbare Ablagerung im inneren Lochbereich zurückführen, wie die REM-Bilder in **Abbildung 63 e)** und **Abbildung 104 a), b)** und **c)** zeigen. Es konnte eine Reduktion der Kolumnengröße von 96 % von außerhalb des Lochs bis zur Mitte der Pocket-Struktur beobachtet werden. An dieser Stelle endete die Beschichtung in einer zehn Mikrometer dicken Schicht, wie in **Abbildung 104 c)** dargestellt. Die Kolumnenbildung erfolgte stets mit einem 90-Grad-Winkel relativ zur Bondcoatoberfläche. Es konnte beobachtet werden, dass mikrometergroße Partikel, die teilweise geschmolzen und nicht verdampft waren, in den inneren Lochbereich transportiert wurden. Diese Partikel wiesen eine ähnliche Beschaffenheit wie beim SPS-Prozess auf, waren jedoch größer und in geringerer Menge vorhanden, wie in **Abbildung 104 b)** dargestellt. Diese stammen wahrscheinlich von nicht vollständig zerkleinerten Pulveragglomeraten, welche nur teil-aufgeschmolzen wurden und nicht verdampften. Der geringe Anteil dieser lässt sich wahrscheinlich auf die hohe Enthalpie und den fokussierten Argon-Helium-Plasmagasstrom in Kombination mit der geringen Pulverzufuhr zurückführen, welche einen hohen Verdampfungsgrad ermöglichten (Mauer et al., 2013 [79]).

Das verdampfte Material bzw. die sich bildenden Cluster können dem Plasmagasstrom folgen, der vor dem Substrat abgelenkt wird. Das Wachstum der PS-PVD-Schicht beginnt dabei mit der Keimbildung und dem äquiaxialen Wachstum von zufällig orientierten Körnern auf der Bondcoat-Oberfläche (He et al. 2019 [168]). Darauf erfolgt die weitere Ablagerung von gasförmigem Material, welches sich aus Atomen, Molekülen oder Clustern im Nanometerbereich zusammensetzt. In späteren Stadien wird das Wachstum in erster Linie durch konkurrierendes und bevorzugtes Wachstum einzelner Kolumnen bestimmt. Dieses Wachstum wird durch Abschattungseffekte, Oberflächendiffusion und Massendiffusion gesteuert (He et al. 2019 [169]). Die genannten Stufen bestimmen die Mikrostruktur der PS-PVD-Topcoats. Aufgrund der geringen Dicke der Beschichtung in der Pocket-Struktur, welche lediglich einige Dutzend Mikrometer betrug, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Beschichtung in einem frühen Wachstumsstadium befand. Dies lässt die Bildung kleiner Kolumnen auf Unebenheiten wie der rauen Bondcoat-Oberfläche vermuten (vgl. **Abbildung 104 c**). Es konnte festgestellt werden, dass die Höhe der Kolumnen zunahm und die Mikrostruktur der Beschichtung zu einer federartigen Struktur verändert wurde, je näher man sich der ebenen Oberfläche näherte. Diese Beobachtung lässt sich durch den höheren Materialzustrom an den ebenen Oberflächen erklären. Zudem ist der Plasmagasstrom in seiner Ausdehnung deutlich größer als das Substrat, die Gasgeschwindigkeit deutlich erhöht und das Staudruckfeld über die gesamte Probenoberfläche ausgedehnt (Wang, 2017 [170]), was eine Umströmung begünstigen könnte (vgl. **Abbildung 105**). Das Wachstum der Kolumnen war auf der Rückseite der Proben stärker ausgeprägt, wie in **Abbildung 63 e** zu sehen ist. Dieses Phänomen lässt sich auf die Eigenschaft des Prozesses zurückführen, dass auch Bereiche „außer Sichtweite des Plasmabrenners“ beschichtet werden können mit einer möglichen Strömungsablösung an den Substratkan-ten. Dies ist auf den Druckunterschied zwischen Vorder- und Rückseite und die anschließende Bildung von Wirbeln hinter der Probe zurückzuführen, die zum Transport der Dampfphase und zum Wachstum von Kolumnen in diesem Bereich führten.

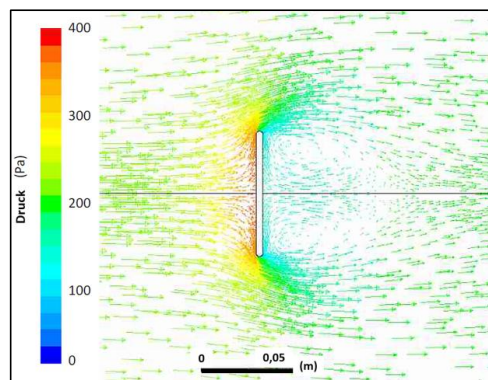


Abbildung 105 Geschwindigkeitsvektoren entlang des Substrates, skaliert mit den Farben des Drucks. Das Substrat steht senkrecht zum PS-PVD-Plasmagasstrom für eine Zusammensetzung von 35 Ar - 60 He bei einem Kammerdruck von 200 Pa (modifiziert nach Wang, 2017 [128])

Eine ähnliche Beobachtung konnte bei der in **Abbildung 106** dargestellten C263-Blechprobe hinsichtlich des dünnen Topcoats innerhalb der Kühlbohrung gemacht werden. Die dicke Bondcoatschicht, welcher einer Politur nicht zugänglich war, verringerte den Lochdurchmesser und limitierte somit den Transport des verdampften Materials in den inneren Lochbereich. Die Nähe des flachen Auslassbereichs zur ebenen Oberfläche kann das Wachstum der Kolumnen dort begünstigt haben, da sie dort größer wuchsen.

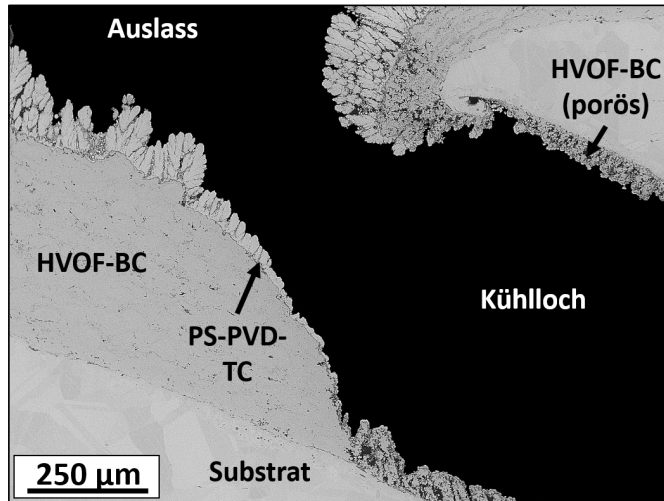


Abbildung 106 Geringeres Wachstum des PS-PVD-Topcoats innerhalb des fächerförmigen offenen Kühllochs der C263-Blechprobe

4.7.2 PS-PVD-Schichten auf alitierten C263-Substraten mit zylindrischen Kühlöchern

In einem Versuch wurde eine mit einer Aluminium-Diffusionsschicht versehene C263-Buttonprobe, welche zylindrische, gebohrte Kühllöcher (Durchmesser = 1 mm) aufwies, mit PS-PVD beschichtet. Diesbezüglich ließ sich ein ähnliches Ergebnis beobachten, wie es bereits bei den komplex additiv gefertigten und fächerförmigen Kühlöchern zu verzeichnen war, nämlich ein geringes Blockieren des Topcoats (vgl. **Abbildung 107 a**). In der vorliegenden Untersuchung konnte festgestellt werden, dass die Kolumnen an den Kühllochkanten eine größere und breitere Ausdehnung aufweisen als in der benachbarten Schicht. Diese Beobachtung lässt sich auf die Oberflächenbeschaffenheit zurückführen, wo es zu kleineren Erhebungen kommt, wodurch die Kolumnen mehr Material einfangen und es zu Abschattungseffekten kommt. Diese Erhebungen manifestieren sich zudem an Stellen, die sich entfernt von den Löchern befinden (vgl. **Abbildung 107 b**). Auch an den scharfen Probenrändern kommt es zu einer Vergrößerung der Kolumnen sowie einem verstärkten Schichtaufbau. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Plasmagasstrom das Substrat an diesen Stellen umströmt, bevor er in Richtung Rückseite des Substrates abgelenkt wird. (vgl. **Abbildung 107 c**). Analog zu den zuvor be-

schriebenen Beobachtungen konnte innerhalb des Kühllochs eine Abnahme der Kolumnengröße mit zunehmender Tiefe des Lochs festgestellt werden (vgl. **Abbildung 107 d**). Der Schichtaufbau erfolgte sowohl auf der dem Brenner zugewandten Seite (links) als auch auf der abgewandten Seite (rechts), wobei die Schicht auf der zugewandten Seite eine größere Dicke aufwies. Dies lässt sich dadurch erklären, dass ein Teil des Gasstroms auf die zugewandte Seite trifft und das Material zur abgewandten Seite abgelenkt wird. Dennoch strömt der Gasstrom im Wesentlichen über das Loch hinweg, was auch die breiteren Kolumnen an den Kanten erklären könnte. Hier wurden keine horizontalen Risse in der Diffusionsschicht gefunden, da hier keine Sandstrahlbehandlung notwendig war und die Beschichtungstemperatur bei über 900° bis 1000°C lag. Infolgedessen ist ein duktiles Verhalten durch eine hohe Übergangstemperatur möglich, wobei die Abkühlung zusätzlich langsam erfolgte.

Es lässt sich zusammenfassen, dass eine Alitierung zusammen mit einer PS-PVD-Deckschicht eine geeignete Methode ist, um insbesondere Kühllöcher mit kleinem Durchmesser zu beschichten. Vor der Alitierung muss jedoch die Oberfläche poliert werden, um ein homogenes Kolumnenwachstum zu ermöglichen.

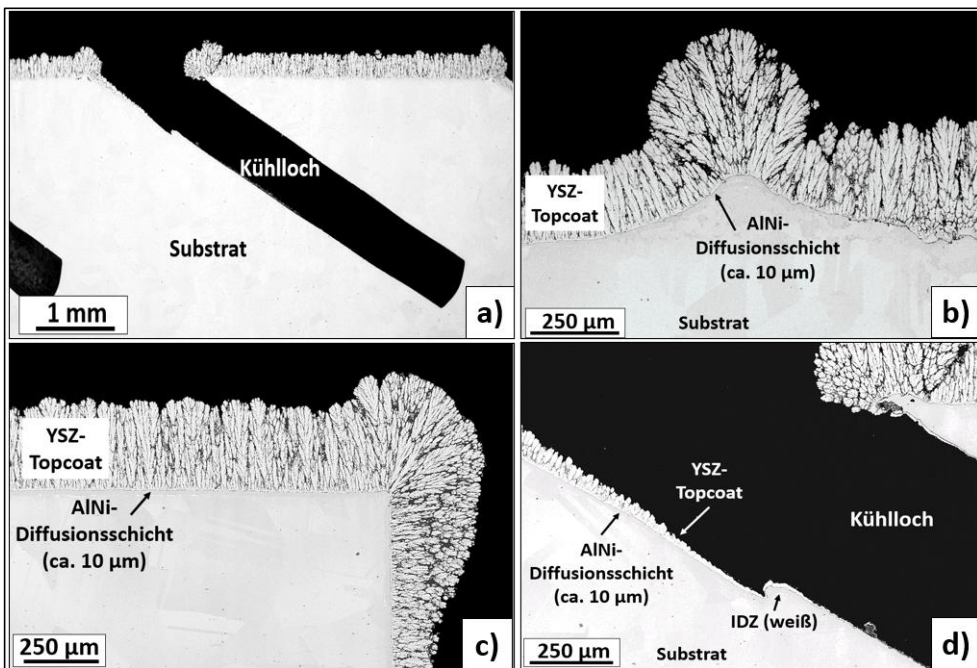


Abbildung 107 REM-Bilder der Querschliffe einer alitierten C263 Button-Probe mit zylinderförmigen Kühlöchern (Durchmesser 1 mm) beschichtet mit einer PS-PVD-YSZ-Schicht

4.8 Untersuchung von Defekten in den PS-PVD-Schichten und Optimierung

Nach der Beschichtung des additiv gefertigten Haynes 282 Substrates mit polierten Bondcoats zeigten sich an der Oberfläche der weißen YSZ-Schicht schwarze Punkte, die in der oberen Hälfte der Probe konzentriert waren (vgl. **Abbildung 108**). Nach einer detaillierten Analyse der Oberfläche sowie von Querschliffen unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops konnte festgestellt werden, dass es sich bei den beobachteten "Defekten" zum Teil um Löcher mit einer Tiefe von bis zu hundert Mikrometern handelte. Des Weiteren konnte eine signifikant höhere Wachstumsrate von YSZ-Kolumnen beobachtet werden, die eine größere Dimension aufwiesen als die umgebenden Kolumnen (vgl. **Abbildung 109 a**). Die betreffenden Kolumnen wuchsen teilweise auf YSZ-Agglomeraten, welche (teil-)aufgeschmolzen und nicht verdampft wurden (vgl. **Abbildung 109 c**). An der Oberfläche manifestierten sich diese als sphärische Strukturen (vgl. **Abbildung 109 b**). Bei einem Herausbrechen dieser Kolumnen entstehen dementsprechend tiefe Löcher. In der Folge wurde der Versuch unternommen, die Ursachen für das Auftreten dieser Defekte zu ergründen und zu vermeiden.



Abbildung 108 Defekte (schwarze Punkte) auf YSZ-PS-PVD Topcoat-Oberfläche

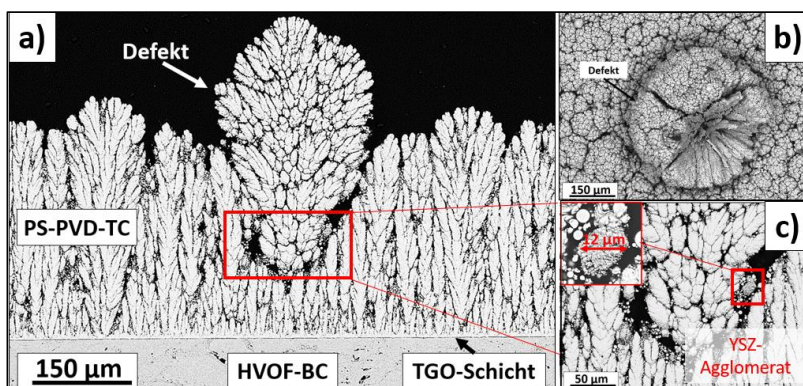


Abbildung 109 a) REM-Querschliff-Bilder der YSZ-PS-PVD Defekten **b)** REM-Bild des Defekts auf der Oberfläche **c)** Vergrößertes Bild eines YSZ-Agglomerates auf denen Kolumnen wachsen können

Für den Prozess wird typischerweise ein feines, agglomeriertes Pulver verwendet, um einen hohen Verdampfungsgrad zu erreichen. Die Verdampfung von Partikeln erfordert deren Aufbrechen bis zur Injektion in den Gasstrom, wobei jedoch nicht alle Agglomerate erfolgreich zerkleinert werden können. In der Folge dessen entstanden zudem die runden Partikel, welche sich zwischen den Kolumnen ablagerten. Diese Agglomerate und Partikel wurden als eine mögliche Ursache für die Defekte gesehen.

Des Weiteren wurde das Phänomen des „Spitting“ in Betracht gezogen, bei dem das Fördermaterial nicht aus der Düse befördert, sondern als Schmelzphase am Ausgang der Düse angesammelt wird. Das resultierende Material wird zum Teil abgebrochen und in die Schichten eingebaut, was eine Beeinflussung des Kolumnenwachstums an diesen Stellen zur Folge hat. Der Effekt zeigt sich insbesondere bei Argon-Helium-Wasserstoff-Zusammensetzungen, kann jedoch auch durch die Feuchtigkeit des Pulvers oder Abnutzung der Düse begünstigt werden (Rezanka, 2015 [141]). Jedoch konnten keine Fremdoobjekte an der Düse oder in den Schichten festgestellt werden, welche ein verstärktes „Spitting“-Phänomen beweisen würden. Die Defekte wiesen zudem eine schwarze Färbung an der Oberfläche auf, da diese offenbar weniger Sauerstoff aufgenommen haben und daher mehr Sauerstoff-Fehlstellen aufweisen. Sauerstoff wird während der Beschichtung zusätzlich von der Seite zur Probenoberfläche geleitet, um sauerstoffgesättigtes weißes YSZ zu erhalten.

Es wurde angenommen, dass die Pulvereigenschaften eine Rolle spielen und zu einem schlechteren Aufbrechen führen könnten. Daher wurde eine Messung der Partikelgrößenverteilung durchgeführt, welche keine Auffälligkeiten im Vergleich zu den Herstellerangaben ergab. Dennoch wurde das Pulver ausgetauscht, wobei die Charge gleich blieb. Allerdings waren weiterhin Defekte zu beobachten. Daher wurde eine Testserie mit Graphitwürfel-Proben ($25 \times 25 \times 15 \text{ mm}^3$) durchgeführt, um zu ermitteln, ob spezifische Beschichtungsparameter eine Veränderung der Defektanzahl zur Folge hatten. Die Auswahl dieser Proben erfolgte, da sie für den Einsatz bei hohen Temperaturen geeignet sind und keiner Oberflächenbehandlung bedürfen. In der vorliegenden Untersuchung wurden die Anzahl der Proben (1-3), der Brenner-Schwenkwinkel (14° , 18°) sowie die Beschichtungszeit variiert (12 min, 20 min). Die Auswertung erfolgte mittels Weißlicht-Topographiemessung. Der Schwenkwinkel sowie die Anzahl der Proben wiesen keinen eindeutigen Trend auf. Eine verlängerte Beschichtungszeit führte dazu, dass die Defekte eine größere Größe aufwiesen, wodurch sie leichter detektierbar waren.

Bei der Untersuchung der Querschliffe wurde festgestellt, dass die Defekte auch auf wahrscheinlich abgebrochenen YSZ-Schichtfragmenten wachsen können (vgl. **Abbildung 110 a**)). Des Weiteren wurde bei einem Experiment ein ungleichmäßiger Pulverfluss infolge von Druckschwankungen im Pulverförderer beobachtet. Dies resultierte in einer verstärkten Bildung von runden, aufgeschmolzenen Partikeln, welche sich anschließend zwischen den Kolumnen ablagerten (vgl. **Abbildung 110b**)). Des Weiteren bildete sich an der Seite des Graphitwürfels dieser Probe eine Schicht, in der die Anzahl an Partikeln deutlich reduziert war (vgl. **Abbildung**

110b)). Dies könnte auf ein verbessertes Umströmen des Gasstromes mit seinen transportierten Agglomeraten an den Seiten des Würfels hindeuten.

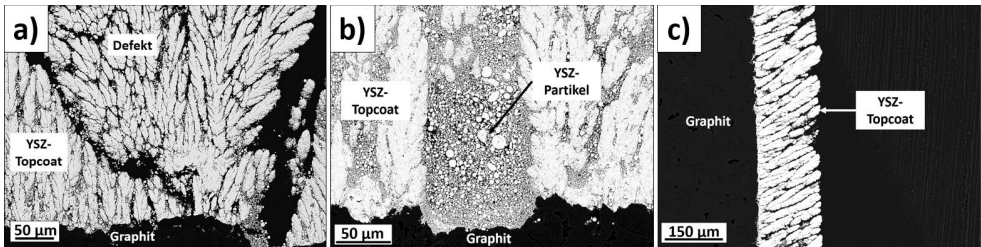


Abbildung 110 REM-Querschliffbilder der mit dem PS-PVD-Prozess beschichteten Graphit-Proben: a) 20 min Beschichtungszeit, Schwenkwinkel = 18°. b) und c) Ungleichmäßiger Pulverfluss bei 20 min Beschichtungszeit, Schwenkwinkel = 14°. c) An der Probenseite von b) aufgenommen mit reduzierter Agglomerat-Bildung.

Um die Bildung von Kolumnen auf Agglomeraten oder sphärischen Partikeln zu verhindern, wurde eine Anpassung der Orientierung des Substrates zum Brenner vorgenommen. Dadurch sollte eine optimierte Umströmung des Substrates durch den Gasstrom mit den Agglomeraten und Partikeln ermöglicht werden. In einer Studie von A. Hospach, 2012 [82], wurde dazu ein rotierender Probenhalter verwendet, bei dem die Proben 20 Grad nach oben geneigt waren. Infolgedessen steht die Probe lediglich für einen kurzen Zeitraum senkrecht zum Plasmastrahl, was eine vermehrte Ablenkung des Strahls nach oben zur Folge hat. Dadurch wird eine Plasmagasstauung verhindert, welche eine Ablagerung der Partikel gemäß A. Hospach begünstigt. Diese Anordnung wies zudem eine hohe Depositionsrate und thermische Lebensdauer auf. Aus diesem Grund wurde ein solcher Probenhalter verwendet und die darauf gebildeten Schichten wurden untersucht. Die Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, dass mit dem rotierenden Probenhalter YSZ-Schichten mit einer geringen Anzahl an sphärischen Partikeln und Defekten erzeugt werden können (vgl. **Abbildung 111 b)**). Zudem konnte das Ablenken des Plasmagasstromes nach oben beobachtet werden, welcher dies sowohl am Probenhalter als auch am Substrathalter tat (vgl. **Abbildung 111 a)**).

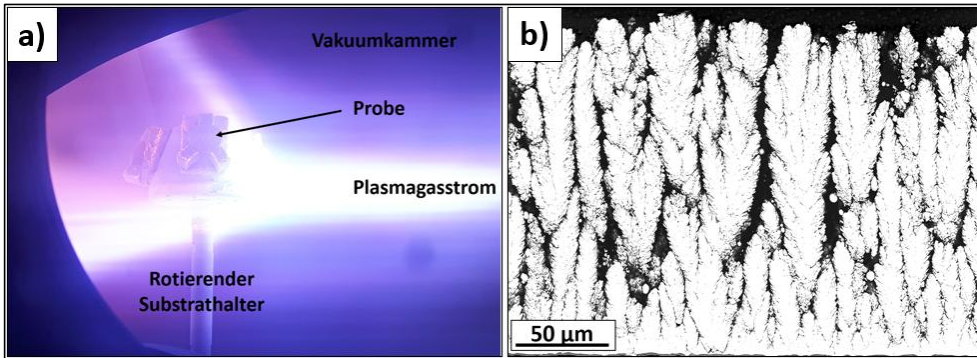


Abbildung 111 a) Foto während des Beschichtens mit dem PS-PVD-Prozess und einem rotierenden Probenhalter, b) Mikrostruktur eines YSZ Topcoats auf einer Probe, welche auf dem rotierenden Substrathalter hergestellt wurde

Eine weitere Möglichkeit für die vermehrte Bildung von Agglomeraten kann mit dem Trägergasstrom in Zusammenhang stehen. Ein zu schwacher Trägergasstrom könnte dazu geführt haben, dass die Pulveragglomerate auf ihrem Weg zum Pulverinjektor nicht ausreichend mechanisch zerkleinert wurden. Zudem wurde beobachtet, dass sich nach dem Beschichten eine große Menge an Pulver in den Schläuchen abgesetzt hatte, welches anschließend mit Druckluft gereinigt werden musste. Diese These könnte in Zukunft durch Experimente belegt oder widerlegt werden.

4.9 Alternative Bestimmung des Blockierverhaltens mittels Wasserpermeation

Neben der Bildanalyse von Querschliffen wurde ebenfalls ein alternatives Verfahren getestet, um das Blockieren der Kühllöcher zu evaluieren. Darunter gehörte die Analyse der Permeabilität der Kühllöcher vor und nach der Beschichtung, welche mittels Wasser durchgeführt wurde.

4.9.1 Theoretische Betrachtung der Permeabilität durch Kühlkanäle

Infolge der Reduktion des Lochradius durch die Beschichtung bei konstantem Druckgradienten ist eine Verringerung des Volumenstroms zu erwarten, welcher durch die Kühlkanäle fließt. Der beschriebene Zusammenhang lässt sich durch das Gesetz von Hagen-Poiseuille beschreiben, welches im Wesentlichen eine Proportionalität des Volumenstroms zum Radius zur vierten Potenz zeigt. Diese Aussage trifft jedoch nur zu, sofern es sich um newtonsche Fluide in einer laminaren stationären Strömung handelt, was im vorliegenden Fall nicht gegeben ist.

Die Reynoldszahl der Versuche lag im Mittel bei 2460, was bereits über der kritischen Reynoldszahl von 2300 für typische Rohre liegt, und eine turbulente Strömung bedeutet. Zur Abschätzung des Volumenstromes wurde dieses Gesetz jedoch verwendet.

$$\text{Gl. 53. } \dot{Q} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \eta l} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right)$$

$$\text{Gl. 54. } \Delta p = \text{hydrostatischer Druck} - \text{Luftdruck} = \rho \cdot g \cdot h - \rho \cdot R \cdot T$$

Bei Anwendung von **Gl. 53** für einen Lochradius von 0,5 mm, resultierte ein theoretischer Volumenstrom von $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$. Der theoretische Verlauf bei Änderung des Lochradius ist in **Abbildung 112** dargestellt.

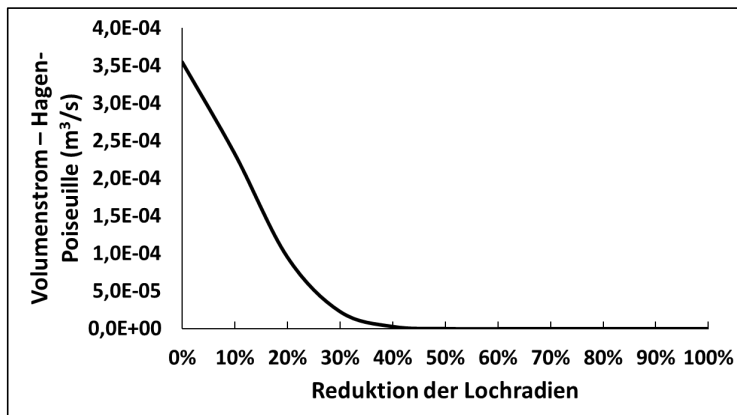


Abbildung 112 Theoretischer Verlauf des Volumenstromes bei gleichmäßiger Reduktion der Lochradien aller 14 Kühllöcher

4.9.2 Experimentelle Untersuchung der Permeabilität unbeschichteter und beschichteter Proben

Die Ermittlung des Volumenstroms erfolgte auf experimentellem Wege unter Berücksichtigung der Masse und Dichte des Fluids innerhalb eines vorgegebenen Zeitraums. Eine typische, den zeitlichen Verlauf des Volumenstroms darstellende Kurve ist in **Abbildung 113** zu sehen. In einem ersten Schritt wird das Rohr mit Wasser auf eine Zielhöhe von 0,5 Metern gefüllt, wodurch ein Anstieg des Volumenstroms zu verzeichnen ist. Die Füllhöhe und damit die Druckdifferenz wurden dann während des Versuches konstant gehalten und die Zeit gestoppt. Für die Auswertung wurde der Bereich von 30 Sekunden bis 210 Sekunden für die Berechnung des Mittelwertes herangezogen. Die Schwankungen sind auf Wasserspritzer zurückzuführen, die beim Aufprall des Wasserstroms auf die Wasseroberfläche entstehen. Nach Abschluss des Experiments wird die Wasserzufuhr unterbrochen, wodurch sich der Druckgradient abbaut. Insgesamt fließen in diesem Zeitraum etwa acht bis zehn Liter Wasser durch den Aufbau. Die

Standardabweichung eines Experiments entspricht etwa sieben Prozent des Mittelwerts des Volumenstroms.

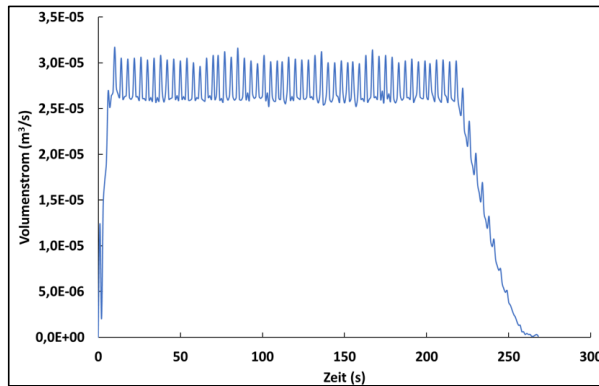


Abbildung 113 Verlauf des Volumenstroms während einer Messung eines unbeschichteten Substrates mit 14 Kühllöchern.

Die Resultate vor und nach der Beschichtung mit APS und SPS sind in **Abbildung 114** dargestellt. Es ließ sich feststellen, dass die Beschichtung auf dem Substrat keinen Einfluss auf das Resultat nimmt. Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass die Kühllöcher geringfügig blockiert wurden, wodurch die Reduktion aufgrund des Signalrauschens nicht wahrnehmbar ist. Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Wasser auch an vereinzelten Stellen um das Substrat herum fließen konnte und nicht über die Kühllöcher in das Becherglas gelangte. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung der Einzelmessung wäre eine Reduktion des Lochradius um mehr als fünf Prozent erforderlich, um eine Wahrnehmung zu ermöglichen. Allerdings führt die komplexe Form der Kühllöcher zu unterschiedlichen Radien innerhalb des Lochs, sodass eine gleichmäßige Reduktion der Lochradien bzw. Blockierung nicht unbedingt der Realität entspricht. Vergleichbare as-sprayed-Proben wie in **Abbildung 115** zeigten, dass trotz höherer Schichtdicken die Kühllöcher durchgängig blieben. Der Radius der Kühllöcher wurde im Wesentlichen in der Pocket-Struktur reduziert, während der innere Kühllochbereich frei blieb.

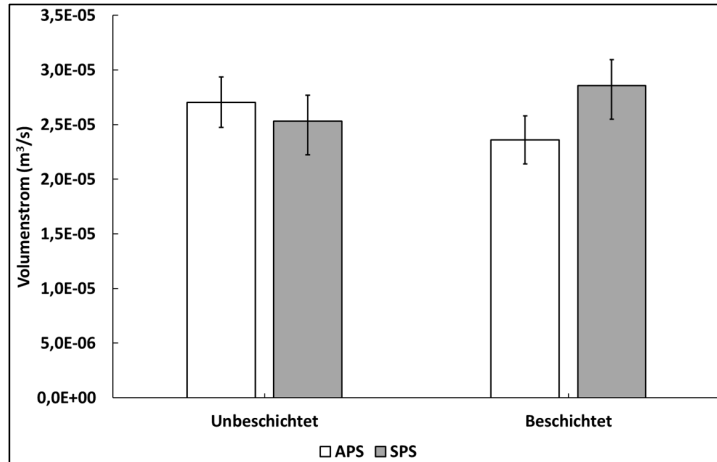


Abbildung 114 Mittelwert des Volumenstroms für eine unbeschichtete Probe und nach der Beschichtung mit einer HVOF-Bondcoat (~ 200 µm) und APS (~ 466 µm) bzw. SPS (~ 485 µm) Topcoat

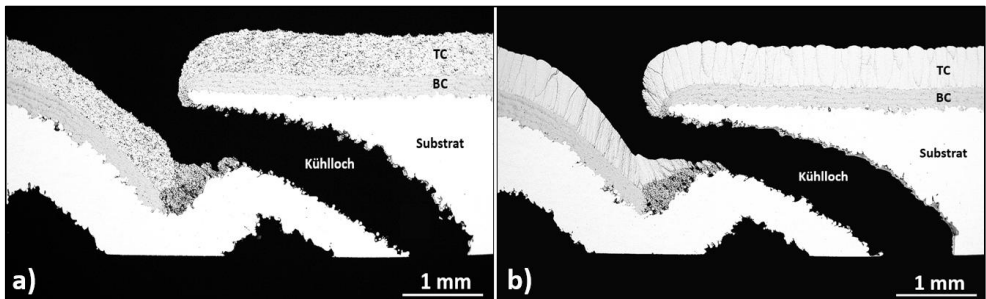


Abbildung 115 As-sprayed Proben mit offenen Kühllöchern. a) APS ($452 \pm 14 \mu\text{m}$) und b) SPS ($502 \pm 15 \mu\text{m}$)

4.10 Ofenzyklrier-Tests von APS- und SPS-WDS-Systemen auf ALM-Substraten mit und ohne Kühllöcher

4.10.1 Lebensdauer der APS- und SPS-WDS-Systeme

Die vorliegende Untersuchung umfasst eine Evaluation von APS- und SPS-WDS-Systemen, die unter Verwendung eines 90°- bzw. 70°-Spritzwinkels auf additiv gefertigten Substraten mit bzw. ohne Kühllöcher hergestellt wurden. Die Resultate dieser Ofenzyklrier-Tests sind in **Abbildung 116** zusammengefasst. Die Ergebnisse wurden im Journal Surface and Coatings Technology veröffentlicht (vgl. Rüßmann et al., 2025 [171]).

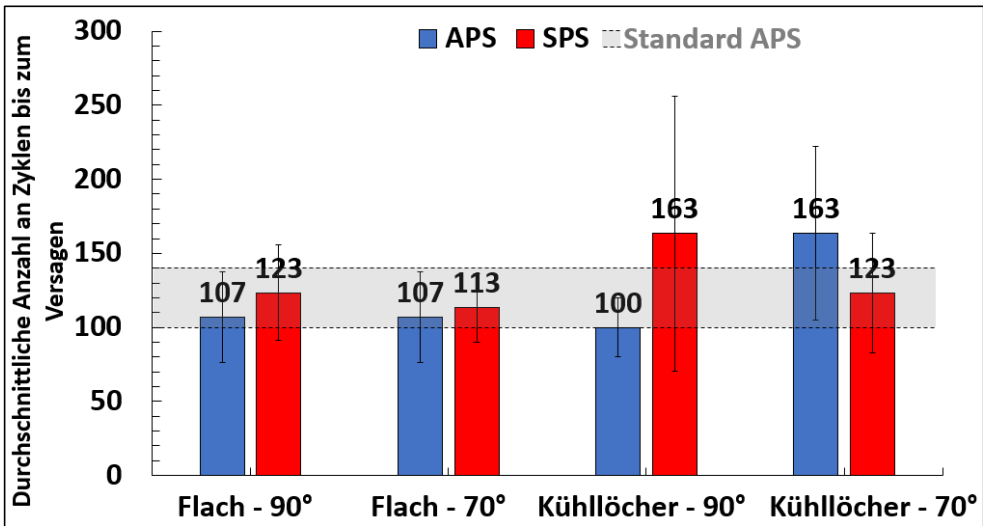


Abbildung 116 Durchschnittliche Lebensdauer in den Ofenzykliertests (T = 1100°C, 1 Zyklus: 120 min Heizen, 15 min Kühlen)

Die Resultate der Ofenzyklrier-Tests belegen, dass die Lebensdauer aller getesteten Systeme vergleichbar war. Auch im Vergleich mit internen Standard-APS-TBC-Systemen konnte diese Erkenntnis bestätigt werden. Eine bemerkenswerte Diskrepanz in der Lebensdauer zeigte sich jedoch für das SPS-90°-System und das APS-70°-System mit Kühlkanälen. Einzelne Proben wurden bis zu 270 bzw. 230 Zyklen zyklert. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Deckschicht an den Kühllöffnungen mechanisch eingespannt blieb, obwohl sie an der BC-TC-Grenzfläche bereits teilweise delaminiert war. Dadurch wurde die Schicht länger zyklert, obwohl sie eigentlich bereits versagt hatte. Ohne diese Ausreißer würden die Ergebnisse zwischen APS und SPS noch vergleichbarer aussehen.

4.10.2 Versagensmechanismen der im Ofen zyklerten Proben

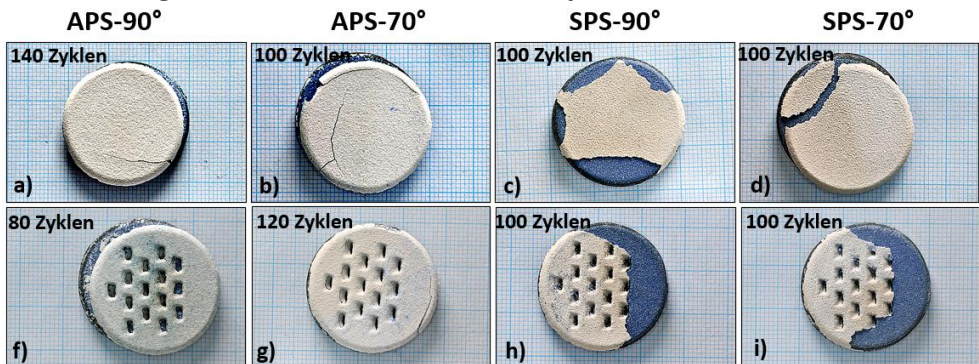


Abbildung 117 Fotos der APS- und SPS-Proben nach den Ofenzyklertests

Die Untersuchung der Deckschichten der flachen Proben nach den Tests ergab, dass diese vollständig abplatzten (vgl. **Abbildung 117 a) - d)**). Dabei erstreckten sich die Risse von den Rändern zur Mitte der APS-Proben. Die SPS-Proben wiesen ein vergleichbares Verhalten auf und zerbrachen zusätzlich in Teile (vgl. **Abbildung 117 c)**). Die Unterschiede zwischen APS und SPS auf den Kühlbohrungsproben waren evident. Die Ablösung der APS-Deckschichten von den Kühllochproben erfolgte in ähnlicher Weise wie bei den Flachproben, wie in **Abbildung 117 f)** dargestellt. Die SPS-Proben wiesen eine Tendenz zu teilweisen Abplatzungen auf, die sich insbesondere auf der rechten Seite der Proben zeigten (vgl. **Abbildung 117 h)** und **i)**). Bei den Proben, bei denen die Beschichtung noch nicht abgeplatzt war, wurden Risse beobachtet, die sich zwischen den Probenrändern und um die Löcher herum ausbreiteten (vgl. **Abbildung 118**).

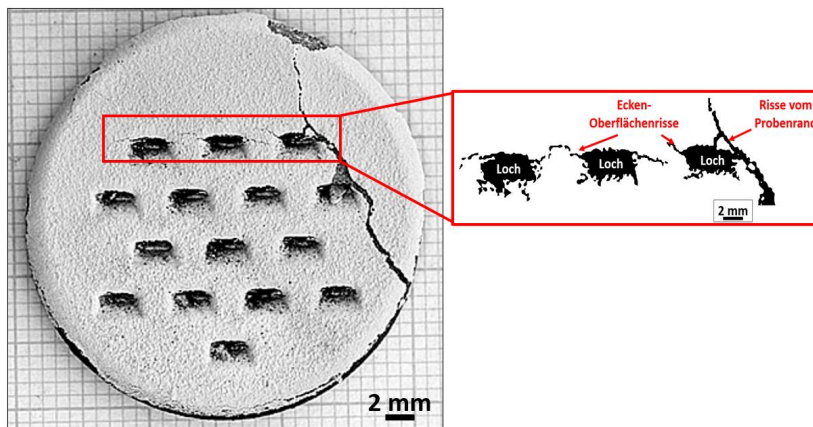


Abbildung 118 SPS-70°-Probe nach 100 Zyklen mit verschiedenen Rissen, die sich zwischen den Kanten und Löchern oder zwischen den Löchern ausbreiten (links), und vergrößertes Binärbild der ersten Kühllochreihe (rechts)

Als Ursache für das Versagen der Schichten zwischen Bondcoat und Topcoat konnte das Wachstum der thermisch gewachsenen Aluminiumoxidschicht identifiziert werden. Dieses kann entweder die Rissbildung innerhalb des Topcoats fördern oder selbst rissig werden. Die durchschnittliche Dicke der einzelnen TGO-Dickenwerte betrug 7,4 μm , wie in **Abbildung 119** exemplarisch dargestellt. Es konnten keine Anzeichen von Rest- β -NiAl-Phasen in den Bondcoats nachgewiesen werden. Zudem konnten schnell wachsende Oxide wie Chromoxid, Spinell und Nickeloxid nachgewiesen werden (vgl. **Abbildung 120**).

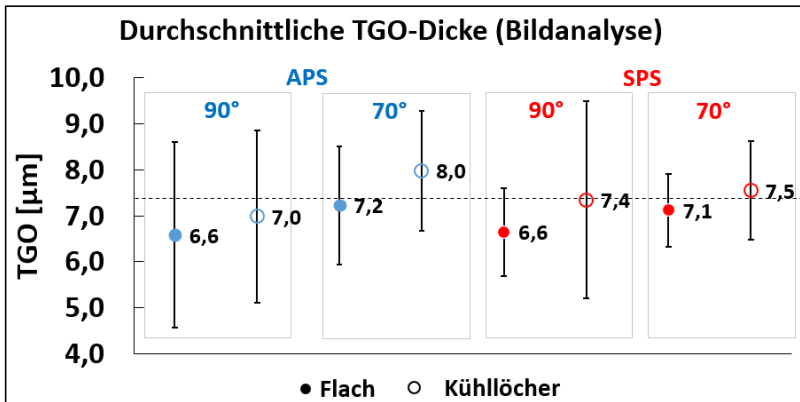


Abbildung 119 Durchschnittliche TGO-Dicke, ermittelt aus REM-Querschnitten, mit einer Linie, welche den Gesamtdurchschnitt aller Systeme darstellt

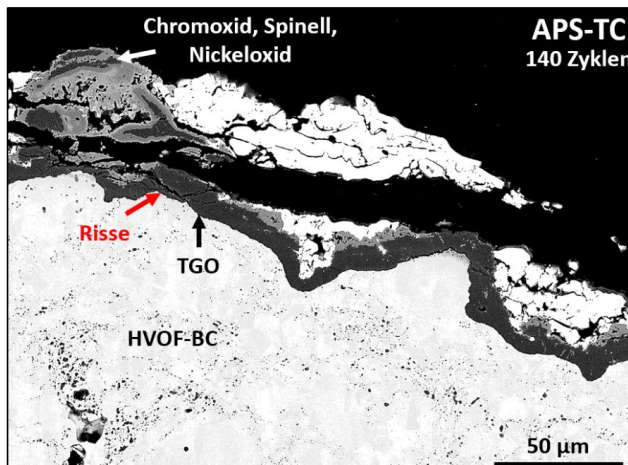


Abbildung 120 REM-Aufnahme einer APS-90°-Probe an der Grenzfläche zwischen Bondcoat und Topcoat nach 140 Ofenzyklen

Die beobachteten Risse konzentrierten sich hauptsächlich entlang der Bondcoat-Topcoat-Grenzfläche. Am Eingang der Kühlkanäle wurden vertikale Risse oder horizontale Risse beobachtet, die sich von den Rissen an der Grenzfläche ablösten, wie in **Abbildung 121** für die APS-Beschichtungen dargestellt. Dieses Phänomen wurde sowohl bei den APS-90°- als auch bei den APS-70°-Schichten beobachtet und führte häufig zum vollständigen Abplatzen der Topcoats. Im Gegensatz dazu waren bei den SPS-Schichten solche vertikalen Risse nicht sichtbar, aber die Lücken zwischen den Kolumnen vergrößerten sich, wie in **Abbildung 122** zu sehen ist. Diese vertikalen Risse können durch die radialen Umfangsspannungen während des Aufheizens entstanden sein, da die Keramik dann unter Zug steht und ein Öffnen des Risses ermöglicht.

Die Risse tendieren generell dazu, der BC-TC-Grenzfläche zu folgen, wobei sich horizontale Risse an der Kante zur Pocket-Struktur von der BC-TC-Interface separierten. Dies ist in **Abbildung 122 c)** dargestellt. Die Risse an der Grenzfläche reichten nicht bis zur Mitte der Pocket-Struktur, so dass die Beschichtungen in diesen Bereichen eingespannt blieben.

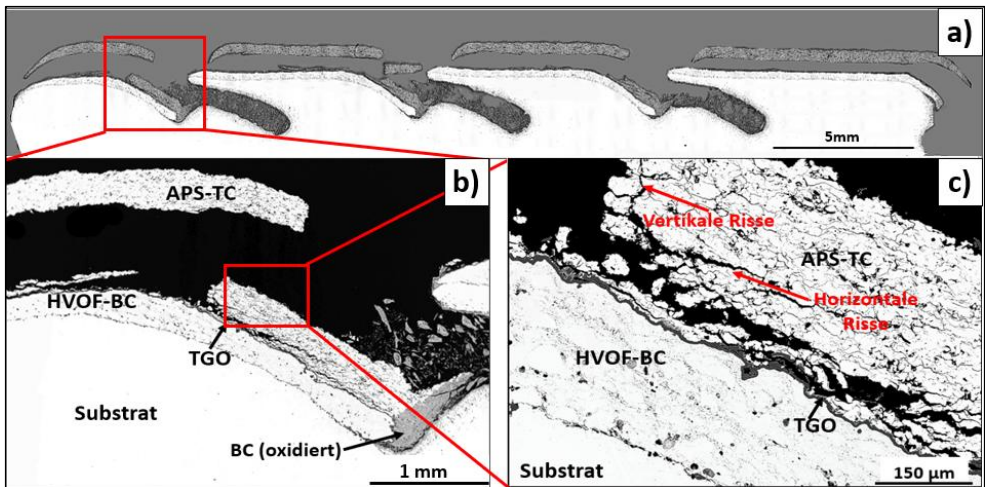


Abbildung 121 a) Lasermikroskopie: Aufnahme des Querschnitts einer APS-90°-Probe nach 120 Ofenzyklen. In **b)** und **c)** sind REM-Bilder von ausgewählten Bereichen dargestellt

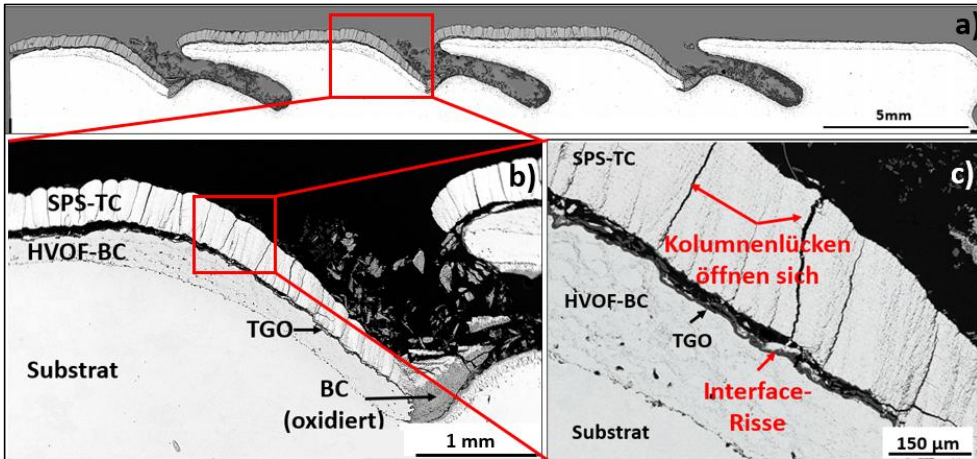


Abbildung 122 a) Lasermikroskopie: Aufnahme des Querschnitts einer SPS-90°-Probe nach 100 Ofenzyklen. In b) und c) sind REM-Bilder von ausgewählten Bereichen dargestellt

4.10.3 Spannungssituation bei einer flachen Substratgeometrie und einer Geometrie mit Kühllöchern

a) Abschätzung der Spannungen durch thermische Fehlanpassungen

Nach dem Abkühlprozess erfährt die Deckschicht Druckspannungen in der Ebene, während die Haftschrift und das Substrat Zugspannungen ausgesetzt sind. Dieses Phänomen ist auf die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der keramischen Schicht und des metallischen Substrats zurückzuführen. Die Dehnung der keramischen Deckschicht wird maßgeblich durch das Substrat begrenzt, da dieses in der Regel eine deutlich höhere Dicke aufweist als die keramische Schicht. Die Spannung in der Beschichtung (σ_{TC}) kann gemäß (Gl. 36) abgeschätzt werden. Unter der Annahme, dass sich das System bei 1100°C in einem spannungsfreien Zustand befindet, können die Materialwerte bei dieser Temperatur aus **Tabelle 16** in Gl. 36 eingesetzt werden. Die Temperaturdifferenz betrug bei einer Abkühlung auf 100°C etwa 1000°C, was nach dem Abkühlen zu einer in-plane Druckspannung von ca. -200 MPa in der Topcoat führte. Der gleiche Ansatz wurde auf eine TGO-Schicht angewendet, was zu einer Fehlanpassungsspannung in der TGO von -4,7 GPa führt.

b) Abschätzung der Spannungen an einer gekrümmten Grenzfläche zwischen Bondcoat und Topcoat

Am Rand der Probe können die Spannungen in der Ebene auf null reduziert werden, da eine freie Ausdehnung oder Kontraktion der Beschichtungen möglich ist. Um eine Konzentration der anderen Spannungen zu vermeiden, welche durch scharfe Kanten verursacht werden können, wurden alle Kanten abgerundet (vgl. **Abbildung 123 a)**). Die Abrundung der Kanten führt

jedoch zur Erzeugung zusätzlicher radialer Spannungen innerhalb der Beschichtungen. Die erhebliche Schrumpfung der Haftvermittlerschicht führt zur Bildung von radialen Zugspannungen außerhalb der Ebene an der BC-TC-Grenzfläche, die mit den an der Grenzfläche beobachteten Rauheitsspitzen vergleichbar sind (Clarke & Pompe, 1999 [172]) (Evans et al., 1983 [173]). Dies ist in **Abbildung 123 b)** dargestellt. Zur einfacheren Beschreibung des abgerundeten Randes wird das zylindrische Koordinatensystem im Vergleich zum Zentrum gedreht.

$$\text{Gl. 55. } \sigma_r^i = \frac{E_{TC} \cdot \Delta \varepsilon \cdot t}{2 \cdot (1 - \nu_{TC}) \cdot R}$$

Mit E_{TC} = E-modul der Topcoat, ε = Dehnung ($\Delta \alpha \Delta T$), t = Schichtdicke, ν_{TC} = Poissonzahl der TC, R = Krümmungsradius.

Die Abschätzung der Radialspannungen erfolgte durch die Verwendung eines lokalen Krümmungsradius, dessen Positionierung an den gekrümmten Kanten der Probe erfolgte, einschließlich des Probenrandes, des Lochrandes oder der zur Pocket-Struktur gerichteten Kante (vgl. **Abbildung 123 a)**). Die Berechnung erfolgt gemäß **Gl. 55**. Für eine Schichtdicke von 0,2 mm und die angegebenen Radien ergeben sich die in der folgenden Tabelle **Tabelle 17** dargestellten Radialspannungen.

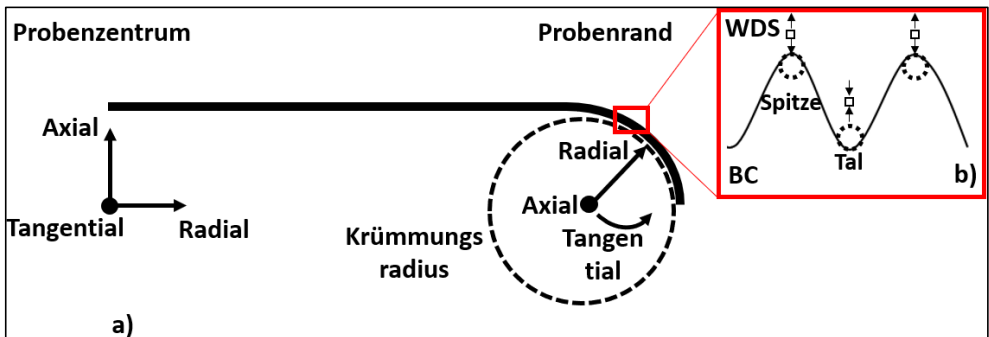


Abbildung 123 a) Zeichnung der Probengeometrie im Zentrum und am Rand mit zylindrischen Koordinatensystemen und einem lokalen Krümmungsradius **b)** Spannungen nach dem Abkühlen an der rauen BC-TC-Grenzfläche, welche als sinusförmiges Profil dargestellt ist

Tabelle 17 Berechnete Radialspannungen für verschiedene Krümmungsradien an verschiedenen Stellen der Probe

Typ	Krümmungsradius (mm)	Radialspannung BC-TC-interface (MPa)
Rauheitsspitze	0,02	593
Lochrand	0,2	59
Probenrand	0,7	17
Pocketkante	1	12

Die Resultate demonstrieren, dass die Radialspannung am Lochrand im Vergleich zum Probenrand aufgrund des geringeren Krümmungsradius erhöht ist. Des Weiteren werden die höchsten Radialspannungen an den Rauheitsspitzen beobachtet, welche den kleinsten Krümmungsradius aufweisen und über die gesamte BC-TC-Grenzfläche verteilt sind. Die genannten Spannungen überlagern sich mit den Spannungen an den zuvor erwähnten Kanten, was ein potenzielles Versagen an diesen Stellen begünstigt. Um die Auswirkungen der Kühllöcher auf die Spannungen zu ermitteln, wurden eine Reihe von Finite-Elemente-Simulationen durchgeführt und mit einer Referenzprobe ohne Kühllöcher verglichen.

c) Spannungskonzentrationen bei einer flachen Geometrie (2D achsensymmetrisches Modell)

Die Hauptspannungen und Schubspannungen des Modells sind in **Abbildung 124** als Konturplot dargestellt, während der exakte Verlauf dieser Spannungen im Modell (**Abbildung 125 a**) entlang der BC-TC- oder BC-TGO-Grenzfläche in **Abbildung 125 b**) und **c**) gezeigt werden.

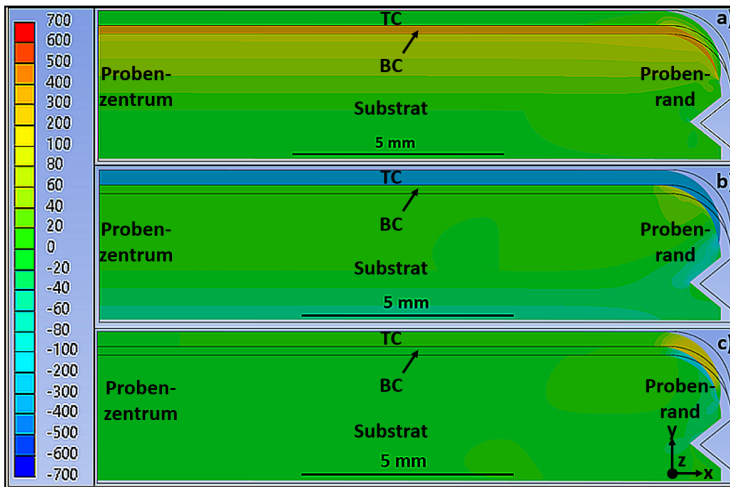


Abbildung 124 Spannungen in MPa nach Abkühlung innerhalb der 2D-Flachprobegeometrie: **a)** maximale Hauptspannung, **b)** minimale Hauptspannung, **c)** Schubspannung in XY-Richtung. Die schwarzen Kanten zeigen das Modell im spannungsfreien Zustand bei der hohen Temperatur (1100°C). Die Verformung ist übertrieben dargestellt.

Die durchgeführten Simulationen für die flache Geometrie ergaben, dass die maximale Hauptspannung in der Haftvermittlerschicht an den Kanten der Probe nach dem Abkühlen auftrat (vgl. **Abbildung 124 a**). Dies korrelierte mit einem Anstieg der radialen Zugspannung außerhalb der Ebene (σ_r , Normal Y) in der Deckschicht an der BC-TC-Grenzfläche, wie in **Abbildung 125 b**) dargestellt. Die Richtung der Hauptspannungen wird dort aus dem Verlauf der Vektoren ersichtlich, siehe **Abbildung 125 d**). Im flachen Bereich sind diese Spannungen (Normal Y) gleich Null, während sie am Rand der Probe ein Maximum von etwa 80 MPa erreichen,

was höher ist als die geschätzte Radialspannung aus **Tabelle 17**. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass bei der Abschätzung der betreffende Rand als annähernd kreisförmig angenommen wird mit einer konstanten Schichtdicke, was bei dem entworfenen Modell nicht der Fall ist.

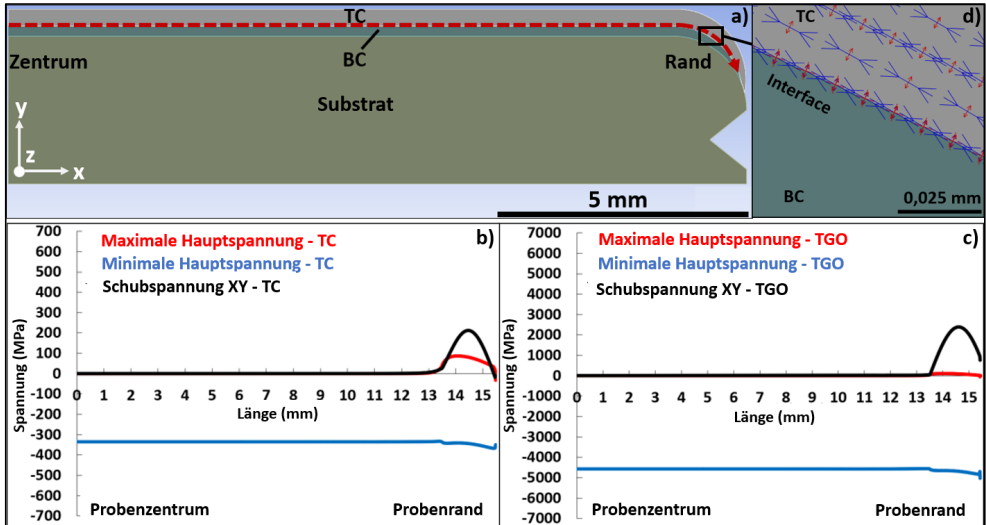


Abbildung 125 Modell der flachen Geometrie mit eingezeichnetem Pfad. b) Spannungen am BC-TC-Interface (in TC) und c) der TGO-TC-Interface (in TGO) entlang des Pfades. d) Richtungsvektoren der minimalen (blau) und maximalen Hauptspannungen in der Topcoat am Probenrand

Die minimale Hauptspannung zeigte sich in der Deckschicht, welche in-plane Druckspannungen nach dem Abkühlen erfährt (vgl. **Abbildung 124 b**). Diese betrug -370 MPa nahe des Probenrandes. Im flachen Bereich zwischen Probenzentrum und Probenrand blieb diese sowohl in tangentialer Richtung (σ_θ , Normal Z) als auch in der Ebene in radialer Richtung (Normal X) über die gesamte BC-TC-Grenzfläche konstant bei -335 MPa.

Die Schubspannungen (τ_{rz} , Schub XY) waren lediglich in der Nähe des Probenrandes präsent mit einem Maximum von 214 MPa (vgl. **Abbildung 124 c**) und **Abbildung 125 b**). Hierbei muss darauf hingewiesen werden, dass der Verlauf dieser Spannungen am Probenrand nur lokal korrekt ist, da durch die Krümmung des Probenrandes die Orientierung des Koordinatensystems stetig an diese angepasst werden müsste.

In den Experimenten bildete sich eine etwa acht Mikrometer dicke TGO-Schicht zwischen BC und TC, weswegen diese in den Modellen berücksichtigt wurde. Dabei wurde die Bondcoat um denselben Betrag verringert. Es zeigte sich ein vergleichbarer Trend zwischen BC und TGO und den zuvor genannten Spannungen. Der Unterschied ist, dass die negativen Haupt- und Schubspannungen eine Größenordnung von Gigapascal erreichten, wie in **Abbildung 125 c**)

dargestellt. Dies kann durch das höhere E-Modul der thermisch gewachsenen Aluminiumoxid-schicht erklärt werden.

d) Spannungskonzentrationen bei der Geometrie mit einem Kühlloch (2D-achsensymmetrisches Modell)

Die Hauptspannungen und Schubspannungen innerhalb des Modells mit einem Kühlloch sind in **Abbildung 126** als Konturplot dargestellt, während die genaue Verteilung dieser Spannungen in verschiedenen Bereichen des Modells in **Abbildung 127 a)** und **Abbildung 128 a)** im Modell dargestellt ist. In beiden Ausschnitten des Modells sind die Pfade dargestellt, entlang derer die Spannungen ermittelt wurden, nämlich an der BC-TC- bzw. BC-TGO-Grenzfläche in der Pocket-Struktur und zwischen Lochrand und Probenrand.

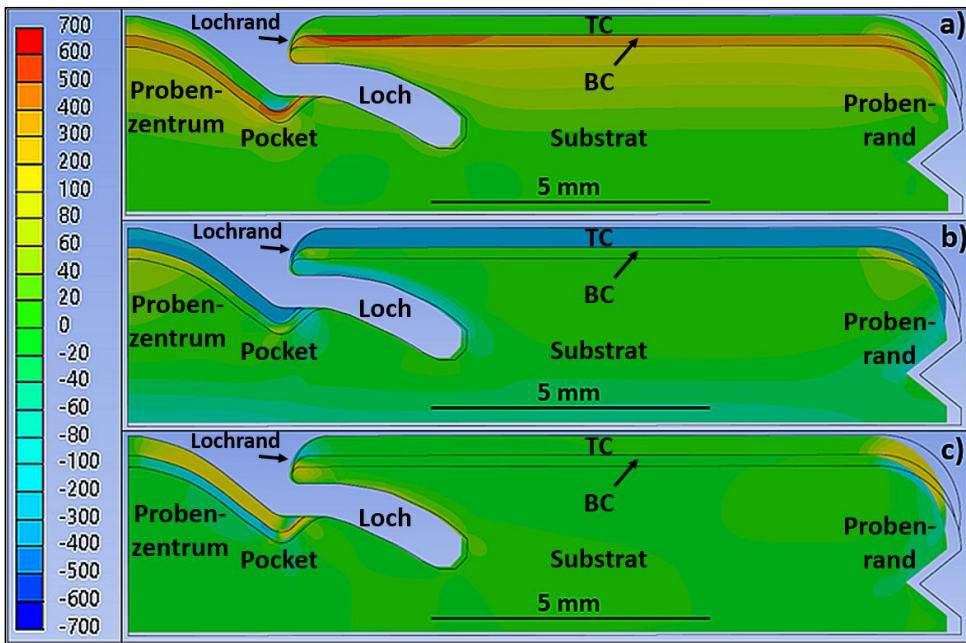


Abbildung 126 a) Maximale Hauptspannungen, **b)** Minimale Hauptspannungen und **c)** Schubspannungen in einem 2D-achsensymmetrischen Modell (Rotation um Y) für die Probengeometrie mit einem Kühlloch

Im 2D-Modell mit Kühllöchern zeigte sich, dass sich im Bondcoat nahe dem Lochrand und innerhalb der Pocket-Struktur hohe positive Hauptspannungen (Zug) entwickeln können (siehe **Abbildung 126 a)**). Am Lochrand wurden im Vergleich zum Probenrand ähnliche Spannungskonzentrationen in radialer Richtung (Normal Y) und der Schubspannung (Schub XY) beobachtet. Dies kann auf den „Free-edge“-Effekt zurückgeführt werden. Die Krümmung der Lochkante mit einem geringeren Krümmungsradius als die des Probenrandes führte zu einer

größeren Radialspannung von 86 MPa und steilen Spannungsgradienten auf einer kurzen Längenskala an der BC-TC-Grenzfläche (vgl. **Abbildung 127**). Darüber hinaus ist die Dicke der Deckschicht vergleichbar mit der des Substrats und der Haftvermittlerschicht am oberen Rand des Lochs. Dadurch kann die Deckschicht die Schrumpfung der darunter liegenden Haftvermittlerschicht und des Substrats reduzieren. Dies könnte die höhere Zugspannung von bis zu 700 MPa des Bondcoats in der Ebene (Normal X) erklären, die in der Haftvermittlerschicht in der Nähe des Lochrandes beobachtet wurde. Die negativen Hauptspannungen des Topcoats sind im Bereich der Lochkante mit einem Wert von - 469 MPa am niedrigsten.

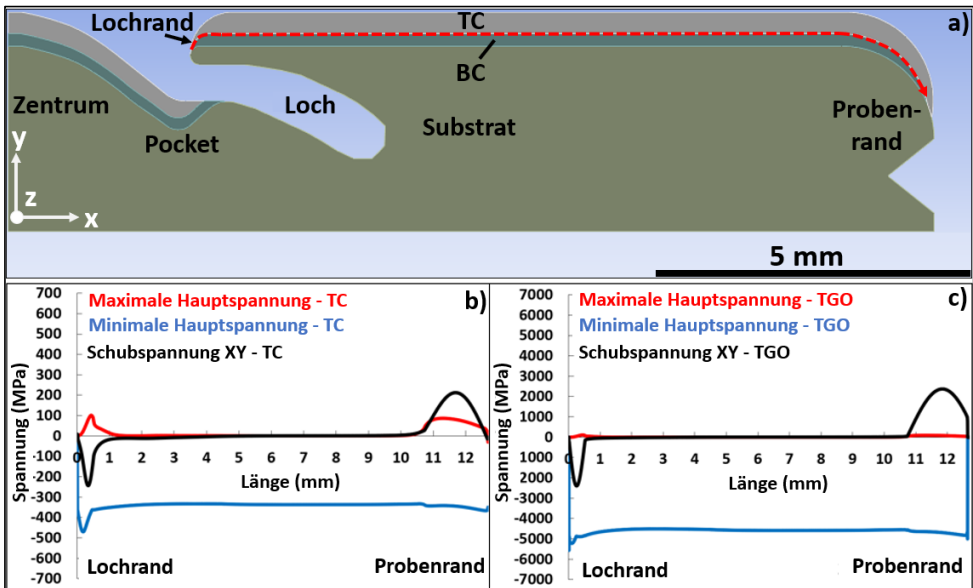


Abbildung 127 a) Spannungen in MPa entlang des eingezeichneten Pfades für **b)** BC-TC-Grenzfläche (in TC) und **c)** der BC-TGO-Grenzfläche (in TGO)

Die Spannungssituation in der Pocket-Struktur in der Deckschicht ist analog zu der von Rauheitsspitzen und -tälern. Dabei ist die Hauptspannung außerhalb der Ebene (Normal Y) an der Spitze/dem Zentrum positiv (Zug), während sie in der Mitte der Pocket-Struktur/des Tals negativ (Druck) ist (vgl. **Abbildung 128 b**). Die minimalen Hauptspannungen in radialer (Normal X) und tangentialer Richtung (Normal Z) waren über die gesamte BC-TC-Grenzfläche konstant, wie zuvor zwischen dem Lochrand und dem Probenrand. Das Minimum wurde hier im Bereich der Pocket-Struktur mit einem Wert von -619 MPa erreicht. Zusätzlich ergaben sich Schubspannungen (Schub XY) in der Pocket-Struktur.

Die in **Abbildung 128 c)** dargestellten negativen Hauptspannungen und Schubspannungen innerhalb einer hinzugefügten TGO-Schicht erreichten wie bei dem flachen Modell mehrere Gigapascal.

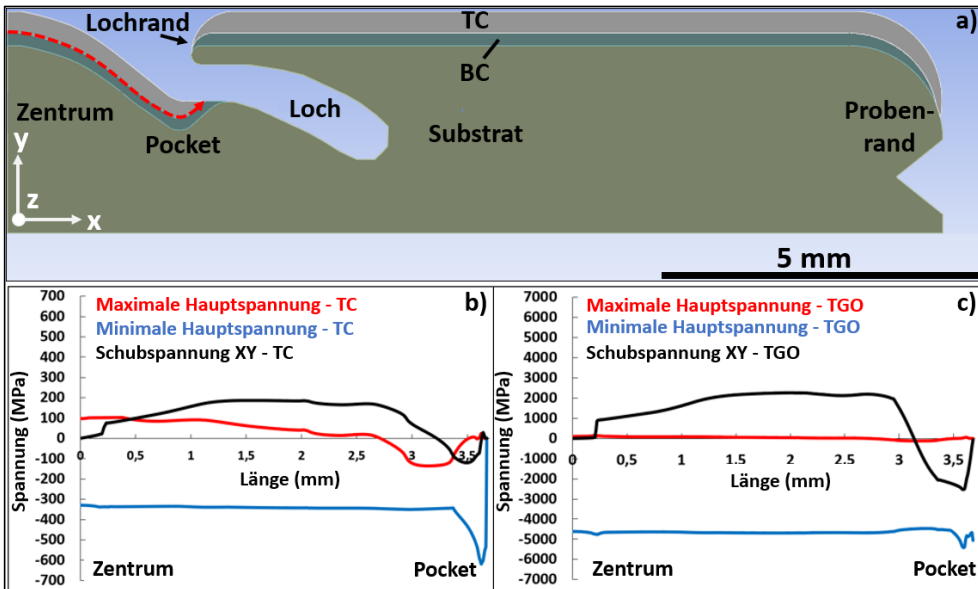


Abbildung 128 Spannungen in MPa entlang des eingezeichneten Pfades für b) BC-TC-Grenzfläche (in TC) und c) der BC-TGO-Grenzfläche (in TGO)

e) Rissmodi in Relation zu den beobachteten Spannungsverteilungen

Es lässt sich also beobachten, dass an der BC-TC-Grenzfläche bzw. der TGO-Schicht an Proben- oder Lochkanten unterschiedliche Spannungskonzentrationen vorliegen, die sich überlagern und die Rissausbreitung fördern. Die in den Beschichtungen gespeicherte elastische Energie, quantifiziert durch die Energiefreisetzungsrate, ist proportional zur quadratischen Dehnung, der Schichtdicke, sowie zum Elastizitätsmodul der Beschichtung. Dies lässt den Schluss zu, dass das Versagen der Schichten mit hoher Wahrscheinlichkeit von den Rändern der Proben oder Lochkanten ausgeht, wo die Schubspannungen und Spannungen senkrecht zur BC/TC - oder BC-TGO-Grenzfläche konzentriert sein können. Die Spannung (σ_z) wirkt normal zur BC-TC-Grenzfläche und kann durch die abgerundete Kante reduziert bzw. Spannungskonzentrationen abgeschwächt werden. Dies führt jedoch zu den beschriebenen radialen Spannungen außerhalb der Ebene und zu einer Rissöffnung (Modus I) (siehe **Abbildung 129 a**)).

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass sich während der Erwärmungsphase vertikale Risse bilden, wie oben für die APS-Proben in der Nähe der Löcher beschrieben wurde. Dieses Phänomen wurde darüber hinaus auch bei den flachen Proben beobachtet. Die Risse entstehen durch Zugspannungen in der Deckschicht, entweder in radialer Richtung (r) oder in tangentialer Richtung (θ), wie in **Abbildung 129 b**) dargestellt. Die Schubspannung an der Lochkante und am Probenrand kann zu einem Rissmodus II mit Bildung von Grenzflächenrissen führen (vgl. **Abbildung 129 c**)). In Verbindung mit dem TGO-Wachstum und der damit einher-

gehenden Spannungsinversion ermöglicht an der rauen Grenzfläche eine weitere Rissausbreitung auch in flachen Bereichen ohne Randeffekte, sodass bei der Vereinigung von Rissen ein Versagen der Schicht zu erwarten ist.

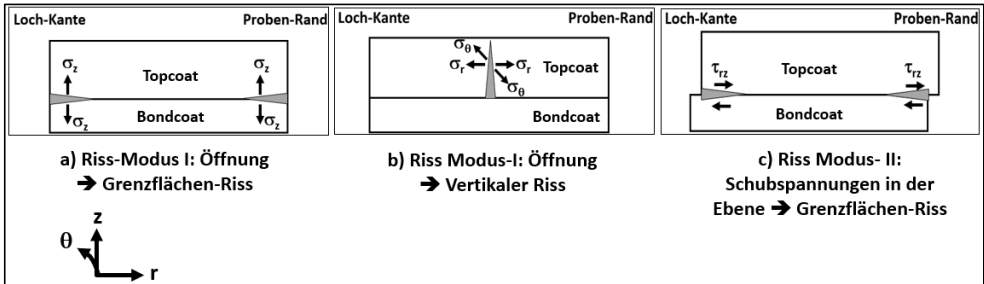


Abbildung 129 Unterschiedliche Rissarten aufgrund unterschiedlicher Spannungskomponenten an der Lochkante und dem Probenrand

Die vergleichbare Lebensdauer der geprüften Proben lässt sich auf die kombinierten Auswirkungen geometrischer Merkmale wie abgerundeter Kanten und Ecken sowie ein ähnliches Oxidationsverhalten des Bondcoat zurückführen. Eine mögliche Schädigung und Rissausbreitung an der Bondcoat-Topcoat-Grenzfläche kann sowohl an Kühllochrändern als auch am Probenrand durch die beschriebenen Spannungskonzentrationen begünstigt werden. In Verbindung mit dem TGO-Wachstum und der damit einhergehenden Spannungsinversion ermöglicht die raue Grenzfläche eine weitere Rissausbreitung auch in flachen Bereichen ohne Kühllöcher bzw. entfernt vom Probenrand. Eine Vereinigung dieser Risse kann zum Abplatzen des Topcoats führen. Die divergierenden Mikrostrukturen des Topcoats, die Mechanismen der Spannungsrelaxation sowie die Bruchzähigkeit an der BC-TGO- oder TGO-TC-Grenzfläche zwischen APS und SPS stellen demgegenüber die einzigen Faktoren dar, welche die beschriebenen Unterschiede zu rechtfertigen vermögen. Folglich kann abgeleitet werden, dass die Anwesenheit von Kühllöchern und Spannungskonzentrationen bei Tests unter isothermen Bedingungen keinen Einfluss auf die Lebensdauer nimmt.

4.11 Burner-Rig-Versuche an APS-, SPS- und PS-PVD-WDS-Systemen auf ALM-Substraten mit und ohne Kühllöcher

4.11.1 Lebensdauer der im Burner-Rig zyklerten Proben

An APS-, SPS- und PS-PVD-Wärmedämmschichtsystem auf additiv gefertigten Substraten mit und ohne Kühllöcher wurden Burner-Rig-Tests durchgeführt. Infolge unterschiedlicher Schichtdicken (200 -400 μm) und Porosität der Schichten (13-22 %) wurde der thermische Gradient so adaptiert, dass eine Temperatur von ca. 1100 °C an der Bondcoat-Oberfläche resultierte. Infolgedessen wies die Oberflächentemperatur einen Bereich zwischen 1283 °C und 1410 °C auf. Die maximale Schichtdicke von 400 μm für die APS-Schichten wurde nicht als kritisch eingestuft, da mit der Schichtdicke die elastisch gespeicherte Energie steigt und ein früheres Versagen wahrscheinlich macht. Die Resultate dieser Zyklertests sind in **Abbildung 130** zusammengefasst. Die Ergebnisse der APS-Proben zeigten beim Vergleich der Lebensdauer, dass die flachen Proben bei vergleichbarer Bondcoat-Temperatur und Schichtdicke eine um den Faktor vier höhere Lebensdauer aufwiesen als die Proben mit Kühllöchern. Bei vergleichbarer Bondcoat-Temperatur wiesen die SPS-90-Grad-Proben ohne Kühllöcher eine geringere Lebensdauer auf als die APS-90-Grad-Proben. Die Lebensdauer der flachen 90°-Proben sowie der Proben mit Kühllöchern ist hingegen vergleichbar. Der 70°-Grad-Spritzwinkel wies im Vergleich zu den 90°-gespritzten Proben keine Verschlechterung der Lebensdauer auf, welche aufgrund des geänderten Spritzwinkels und seiner Mikrostruktur entstehen kann (Uczak de Goes et al., 2022 [174]). Die PS-PVD-Proben erreichten insgesamt die höchste Lebensdauer, wobei eine Probe mit Kühllöchern bereits nach 54 Stunden versagte.

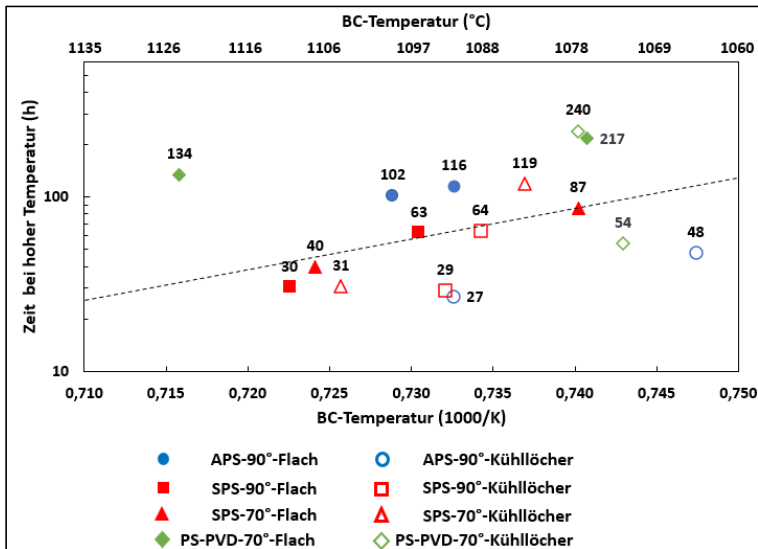


Abbildung 130 Arrhenius-Plot der Lebensdauer der im Burner-Rig getesteten Proben. Die gestrichelte Linie entspricht dem in der Literatur angeführten Erfahrungswert, dass sich bei einer

Reduktion der Temperatur des Bondcoats um 30 Grad Celsius die Lebensdauer verdoppelt (Vaßen et al., 2009 [175]). Die Schichtdicken der APS-Schichten lagen zwischen 350 und 400 μm , der SPS-Schichten zwischen 250 und 350 μm und der PS-PVD-Schichten zwischen 190 und 220 μm .

4.11.2 Versagensmechanismen der im Burner-Rig zyklerten Proben

Bei den flachen Geometrien konnte ein „Blue Failure“-Modus beobachtet werden, der durch die Oxidation des Bondcoats und das daraus folgende Abplatzen der Schicht gekennzeichnet war. Dies ist zum Beispiel in **Abbildung 131 a)** und **c)** und **Abbildung 132 a)** und **c)** dargestellt. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass sich die Deckschicht im Zentrum der Probe SPS-90° von der Haftvermittlerschicht abgelöst hatte, was eine automatische Abschaltung aufgrund des geänderten thermischen Gradienten zur Folge hatte (vgl. **Abbildung 131 b)** und **Abbildung 132b)**). Bei der PS-PVD-Schicht auf der flachen Probe war das Loch für das Thermoelement stärker oxidiert und vergrößert, was zu einer Wölbung der Schicht und Delamination führte (vgl. **Abbildung 131 d)** und **Abbildung 132d)**).

Auch bei den Geometrien mit Kühllöchern war der Blue-Failure-Modus sichtbar, zudem traten lokale Delaminationen auf (vgl. **Abbildung 131 e) bis h)** und **Abbildung 132 e) bis h)**). Die lokalen Schädigungen manifestieren sich insbesondere in der Nähe der Kühllöcher, wie in den **Abbildung 132 e)** und **f)** dargestellt. Nach mehr als 300 Zyklen konnte teils eine signifikante Verformung der Kühllochkante beobachtet werden, was beispielsweise bei der PS-PVD-Probe zu einer deutlichen Schädigung führte (vgl. **Abbildung 131 g)** und **h)** sowie **Abbildung 132 g)** und **h)**). Die Delaminationen zeigten sich insbesondere bei der jeweils zweiten getesteten Probe, bei der sich eine Erhöhung der durchschnittlichen Oberflächentemperatur auf bis zu 50°Celsius im Vergleich zur ersten Probe ergab. Dies war bedingt durch Anpassungen der Brennerposition und der Gasflamme. Bei diesen Proben wie z. B. in **Abbildung 131 b)** und **Abbildung 132 b)** zeigte sich zunächst keine offensichtliche Schädigung. Bei diesen waren lokal größere horizontal verlaufende Risse an der Bondcoat-Topcoat-Interface sichtbar. Durch die Abweichung des thermischen Gradienten stoppten diese Tests automatisch.

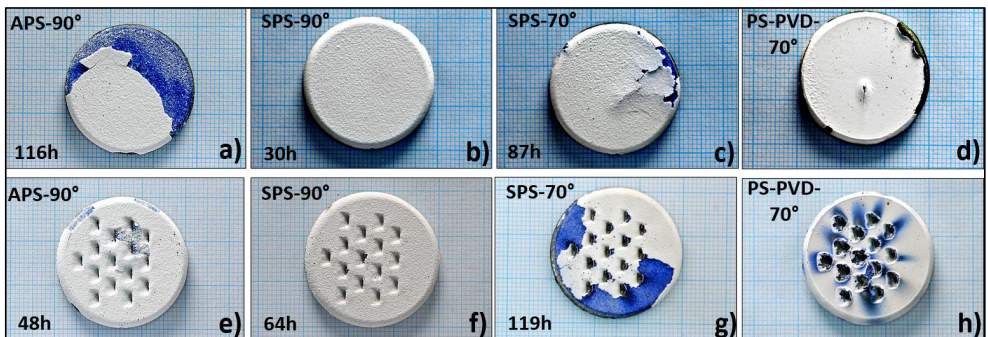


Abbildung 131 Fotos der Proben nach den Burner-Rig-Tests

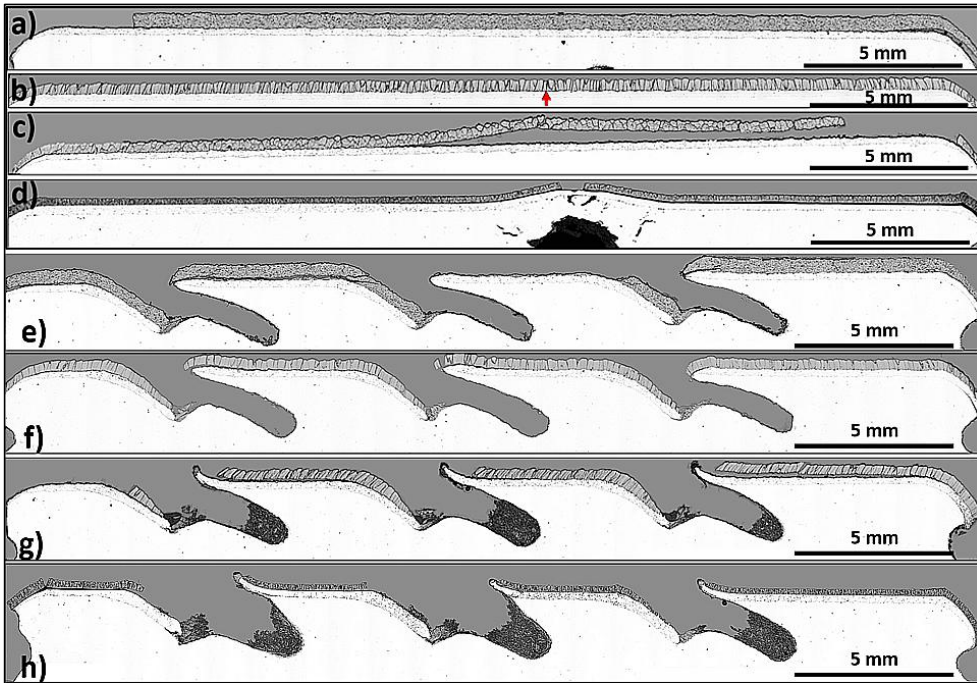


Abbildung 132 Lasermikroskopie: Aufnahme der Querschnitte der getesteten Burner-Rig-Proben. Reihenfolge wie in **Abbildung 131**. Der rote Pfeil in Bild b) deutet auf eine lokale Delamination hin

Im Rahmen der Burner-Rig-Versuche konnte festgestellt werden, dass relativ früh während der Heizphase Temperatur-Hotspots mittels Infrarotkamera identifiziert wurden. Die Analyse ergab, dass die Temperatur-Hotspots um die Kühllöcher herum in sämtlichen untersuchten Systemen mit Kühllöchern sichtbar waren. Dies wird anhand von Beispielen für eine APS- und eine SPS-Schicht in den **Abbildung 133 a)** und **b)** verdeutlicht. Mit der Anzahl der Zyklen ließ sich beobachten, dass sich diese Hotspots zunehmend an der Kante oberhalb der Kühllöcher konzentrierten.

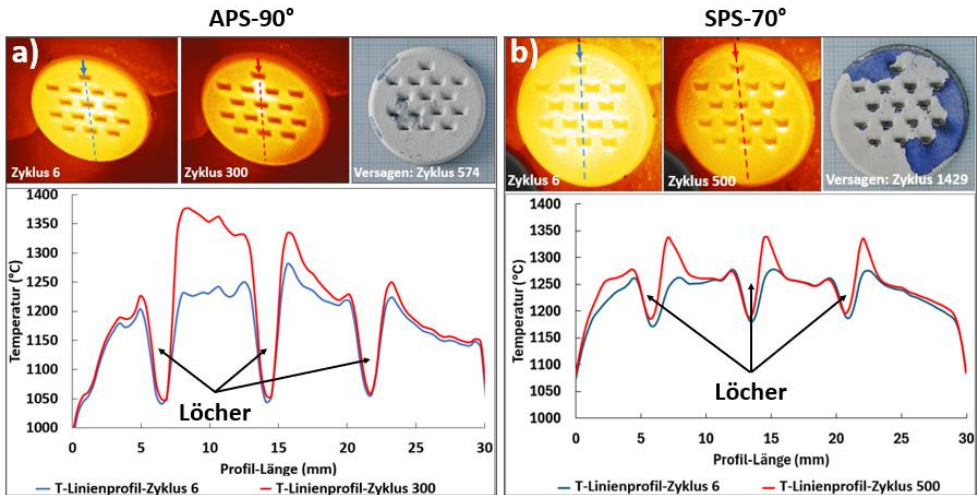


Abbildung 133 Infrarot-Kamera-Bilder der a) APS-90°-Probe und SPS-70°-Probe, während der Heizphase im Burner-Rig Test. Aus den Bildern wurden mittels ImageJ Profillinien gesetzt und die Daten extrahiert

Die Analyse von REM-Querschliffen ergab, dass Risse häufig an der Kühllochkante an der Bond-coat-Topcoat-Grenzfläche in der Topcoat-Schicht ausbreiteten (vgl. **Abbildung 134 a**). Im Falle der APS-Schicht konnte ein Risswachstum innerhalb des Topcoats bis zum nächsten Kühlloch beobachtet werden, wo anschließend eine Delamination erfolgte (vgl. **Abbildung 134 b**). Des Weiteren konnten an der Oberfläche der Keramikschicht Risse festgestellt werden, welche von den Kühllöchern und den Ecken der Kühllöcher ausgingen und sich zu benachbarten Kühllöchern ausbreiteten (vgl. **Abbildung 134 c**). Dort vereinigten sich diese Risse mit anderen und führten letztendlich zur Delamination.

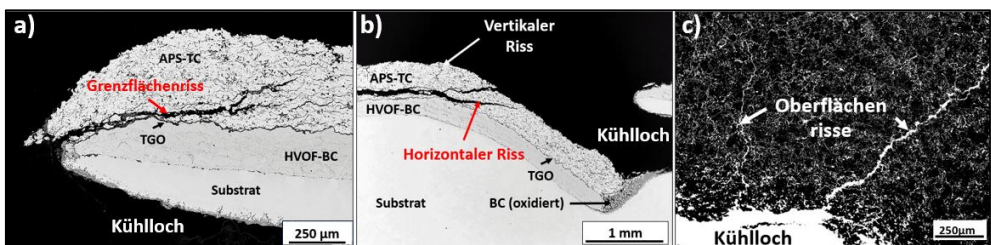


Abbildung 134 REM-Bilder der APS-90°-Schicht an der a) Kühllochkante, b) dem Beginn eines Kühlloches und c) Risse an der Oberfläche, ausgehend von den Ecken der Kühllöcher

Bei den SPS-90°- und SPS-70°-Schichten zeigt sich ein ähnliches Bild, wobei zu beobachten ist, dass die Risse der BC-TC-Grenzfläche in der Nähe des Kühllochs verlaufen und sich die Kolumnenlücken verbreitern (**Abbildung 135 a)** und **b)**). Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Kolumnen in der Nähe des Kühllochs eine hohe Dichte aufwiesen, was auf ein intensives Sintern hindeutet. Zudem war die Bondcoat in diesem Bereich komplett an β -AlNi-Phase verarmt. An der Oberfläche wurde beobachtet, dass sich die Kolumnenlücken ausgehend vom Kühlloch verbreiterten und sich radial ausbreiteten (vgl. **Abbildung 135 c)**).

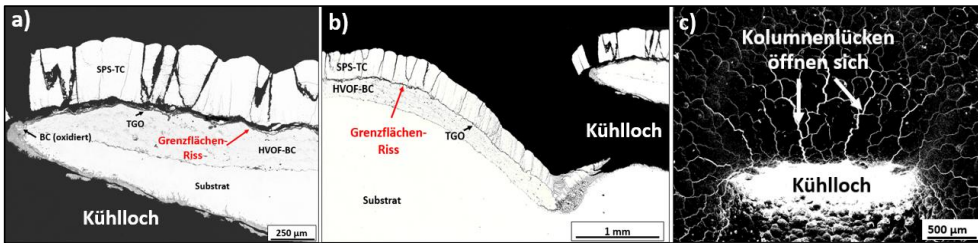


Abbildung 135 REM-Bilder der SPS-90° Schicht an der a) Kühllochkante, b) Beginn eines Kühlloches und c) Oberfläche

Die PS-PVD-Schicht an der Kühllochkante wies keine Abplatzungen zwischen TGO und BC auf, wie in **Abbildung 136 a)** dargestellt. Auch bei diesen kolumnaren Strukturen konnte das Öffnen der Kolumnenlücken beobachtet werden (vgl. **Abbildung 136 b)**). Die Dicke der TGO betrug an dieser Stelle etwa $6 \pm 1 \mu\text{m}$ und es bildeten sich teilweise schnell wachsende Oxide wie Nickeloxid, Chromoxid oder Spinell (vgl. **Abbildung 136 b)**). Die Haftvermittlerschicht war signifikant oxidiert und wies keinerlei Anzeichen von Rest- β -AlNi-Phase auf. Dort konnte ein Aufwölben des TGO und des darüberliegenden Topcoats beobachtet werden, welches bei zyklerten PS-PVD-WDS-Systemen auftreten kann (Rezanka et al., 2014 [139]).

Im Vergleich dazu war die TGO-Dicke am Probenrand mit $2 \pm 0,3 \mu\text{m}$ relativ dünn und die β -AlNi-Phasen-Verarmungszone mit $15 \pm 3 \mu\text{m}$ relativ schmal (vgl. **Abbildung 136 c)**).

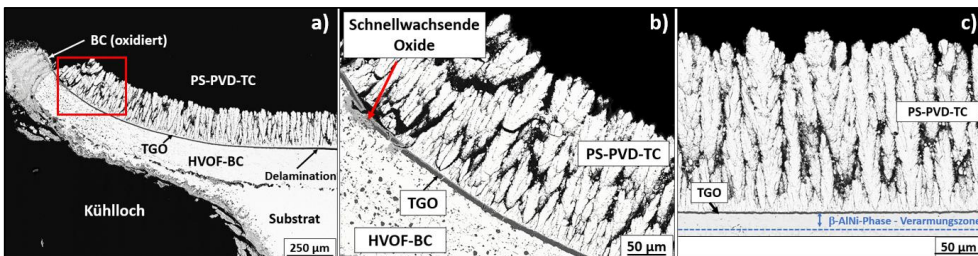


Abbildung 136 REM-Bilder der SPS-90°-Schicht an der a) Kühllochkante, b) Vergrößerung der Schicht an der Kühllochkante und c) Schicht zwischen Kühlloch und Rand der Probe

Die vorliegenden Ergebnisse lassen sich durch die Annahme erklären, dass es während des Tests zu einer geringeren Wärmeabfuhr im Bereich der Kühllochkanten kommt, da in diesem Bereich das metallische Substrat mit einer Dicke von einem halben Millimeter relativ dünn ist. Dies erklärt die erhöhten Temperaturen in der Nähe der Kühllochkanten. Dies kann zu einer frühzeitigen Schädigung der Schicht führen, wobei sowohl eine Oxidation des Bondcoats als auch eine Rissausbreitung an der Bondcoat-Topcoat-Grenzfläche aufgrund von Spannungskonzentrationen, schnellen Abkühlraten und dem Sintern der Schicht an der Kante möglich sind. Die Risse breiten sich ausgehend von den Kanten und Ecken der Löcher in Richtung anderer Löcher aus, vereinigen sich mit diesen und führen letztlich zur Delamination der Deckschicht. Die Rissausbreitung in flachen Bereichen, fernab von Löchern und Kanten, wird durch das Sintern der Keramik vereinfacht. Dieser Prozess führt zu einer Erhöhung des E-Moduls und übersteigt die kritische Energiefreisetzungsrate. Zum anderen ist die Rissausbreitung abhängig vom Spannungsintensitätsfaktor, welcher abhängig ist von der Spannung, der Defektlänge und einem Geometriefaktor (Munz & Fett, 1989 [176]).

Im Falle der APS-Schichten sind diese Risse beispielsweise an der Oberfläche sichtbar, oder verlaufen innerhalb des Topcoats. Bei den SPS- und PS-PVD-Schichten waren keine Oberflächenrisse sichtbar, sondern durch das Sintern der Kolumnen öffneten sich die Kolumnenlücken. Risse breiteten sich innerhalb der Schicht in Bereichen der höchsten Spannungen, nämlich nahe der Bondcoat-Topcoat-Grenzfläche aus. Die Ausbreitung scheint im Falle von SPS und PS-PVD durch die dehnungstolerante kolumnare Struktur verzögert worden zu sein, was sich in der höheren Lebensdauer bei den Proben mit Kühlöchern zeigte. Die ebene Oberfläche des Bondcoats im Falle von PS-PVD sowie die Voroxidation dieser ermöglicht ein langsames, homogenes Wachstum des TGO und reduzierte radiale Spannungen außerhalb der Schichtebene. Dadurch erreichten diese Proben insgesamt die höchsten Lebensdauern. Infolge der geringen Substratstärke ist an der Kühllochkante eine Biegung möglich, die während der Heizphase durch das verstärkte Ausdehnen des Substrats nach oben verläuft. Diese ist zunächst elastisch, jedoch führt die wiederholte Beanspruchung durch Heizzyklen, bedingt durch Kriechprozesse und Oxidation des Substrats, zu einer plastischen Verformung dieser Kante. In der Konsequenz wird das Versagen der Schichten an diesen Stellen beschleunigt. Unter den vorliegenden Testbedingungen konnte ein negativer Einfluss der Präsenz von Löchern insbesondere auf die Lebensdauer der APS-Schichten nachgewiesen werden. Für SPS und PS-PVD konnte ein solcher Einfluss hingegen nicht festgestellt werden.

4.12 Burner-Rig-Versuche an APS-, SPS- und PS-PVD-WDS mit zusätzlichem CMAS-Auftrag

4.12.1 Lebensdauer der APS-, SPS- und PS-PVD Systeme

Die im Rahmen des Burner-Rig-Tests mit zusätzlichem CMAS-Auftrag durchgeführten Untersuchungen an den APS-, SPS- und PS-PVD-Systemen ergaben, dass keines der Systeme mehr als 50 Zyklen erreichte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein relativ hoher Feststoffgehalt von einem halben Gewichtsprozent zum Einsatz kam. Das Ausmaß des CMAS-Angriffs auf TBCs wird maßgeblich durch den Feststoffgehalt sowie die chemische Zusammensetzung des CMAS bestimmt. Ein höherer Feststoffgehalt des CMAS, insbesondere eine höhere Konzentration an CaO, MgO, Al₂O₃ und SiO₂, kann eine verstärkte Zersetzung der WDS zur Folge haben (Porschke & Levi, 2015 [177]). Dies erlaubt eine schnelle Bewertung der Schichtsysteme auf ihre Beständigkeit. Hinsichtlich der CMAS-Degradation konnten sowohl zwischen den Systemen als auch innerhalb eines Systems Unterschiede festgestellt werden (vgl. **Abbildung 137** und **Abbildung 138**). Die Auswertung erfolgte auf Basis von CMOS-Kamerabildern, welche die jeweiligen Zyklen während des Aufheizens und Abkühlens dokumentierten. Es konnte festgestellt werden, dass der Zeitpunkt, zu dem das Abblättern der Schicht einsetzt und der Abtrag bis zur Bondcoat-Grenzfläche erreicht wird, eine erhebliche Schwankungsbreite aufwies. Dies ist auf die Ausrichtung des Brenners oder die Verteilung des CMAS-Materials auf der Oberfläche zurückzuführen, wodurch keine eindeutige Bewertung möglich ist. In einigen Fällen wurde das Abblättern der Schicht nach vier Zyklen bei einer SPS-90°-Probe beobachtet, während dies bei einer anderen SPS-90°-Probe erst nach acht Zyklen eintrat. In der Konsequenz wurde die Bondcoat-Oberfläche früher erreicht. Bei einer mit 70 Grad gespritzten Probe dauerte es bis zu 30 Zyklen, bis der Topcoat bis zur Bondcoat-Oberfläche abgetragen war. Ein Bild der Probe nach dem Test ist in **Abbildung 138 c)** dargestellt.

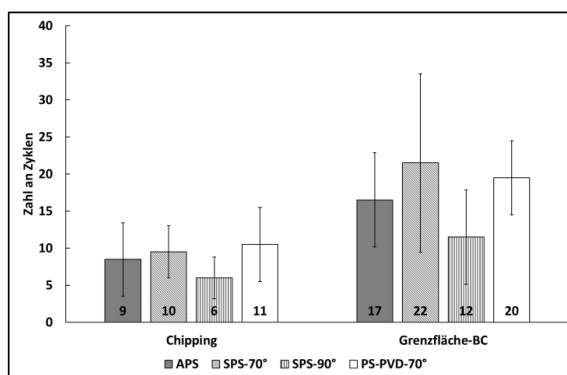


Abbildung 137 Degradation der APS-, SPS- und PS-PVD-Schichtsysteme (2 Proben je System) während eines CMAS-Tests mit der Zykluszahl, bei der der Beginn des Abblätterns der Schicht (Chipping) erfolgte, sowie der Zykluszahl, bei der die Schicht bis zur Grenzfläche abgeplatzt war

4.12.2 Versagensmechanismen der im CMAS-Test zyklisierten Proben

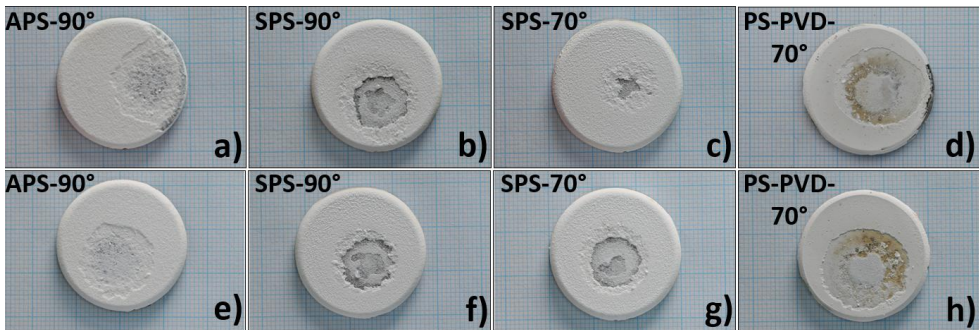


Abbildung 138 Bilder der APS-, SPS- und PS-PVD-Schichtsysteme nach den Burner-Rig-Tests mit zusätzlichem CMAS-Auftrag. Der Bondcoat ist nicht direkt sichtbar, da dieser mit dem Silikatmaterial bedeckt ist

Im Zuge des Aufschmelzens des CMAS-Materials an der Oberfläche bildete sich ein durchgängiger Film aus CMAS-Schmelze, welcher die Oberfläche vollständig benetzte. Die feinen inter- und intralamellaren Risse in den APS-Schichten resultieren in einem Druckgradienten, der die Infiltration von CMAS in die Schicht und eine Schädigung begünstigt. Diese Beobachtung konnte auch bei den EDX-Messungen in **Abbildung 139** bestätigt werden, welche eine Degradation der APS-Schicht bis nahe an den Bondcoat zeigten (BSE-Bild). Des Weiteren konnten Signale von Calcium, Magnesium, Aluminium und Silizium in der Schicht auf der Topcoat-Oberfläche sowie in der gesamten Schicht nachgewiesen werden. Zudem waren horizontale Risse erkennbar, welche durch das Abblättern (Chipping) hervorgerufen werden. Andererseits führt das verzweigte Netzwerk aus Poren und Rissen zu einer Erhöhung der Tortuosität aus **Gl. 41**. Dies resultiert in einer Reduktion der Permeabilität, wodurch ein Versagen der Schicht hinausgezögert werden kann.

Die interkolumnaren Lücken bei den SPS-Schichten verlaufen direkt bis zur Bondcoat. Die CMAS-Schmelze infiltriert daher in die Lücken, fließt jedoch nicht zwangsläufig direkt bis zur Haftvermittlerschicht aufgrund des Temperaturgradienten und der benötigten Schmelztemperatur des CMAS-Materials. Daher verteilt sich die Schmelze aufgrund der Kapillarwirkung in horizontal verlaufende, feine Risse und Interporositätsbänder (vgl. **Abbildung 140**). Insbesondere bei der SPS-90°-Schicht konnten bereits in der as-sprayed-Mikrostruktur häufig verzweigte Risse (branching cracks) festgestellt werden. Das Material kann direkt in die Risse infiltrieren und sich nach der Verfestigung durch die gesamte Kolumne horizontal ausbreiten. Dies erklärt das frühe Abplatzen der Schicht. Im Gegensatz dazu wies die SPS-70°-Schicht eine geringere Anzahl an verzweigten Rissen in der Mitte sowie eine höhere Anzahl an Sekundärkolumnen auf. Dies resultierte in einer höheren Tortuosität der Kolumnen, was wiederum eine Verringerung der Permeabilität und somit eine Verzögerung der Ausbreitung zur Folge hatte. Die Infiltration in die Struktur ist in **Abbildung 141** dargestellt. Die beobachtete Verzögerung

war lediglich bei einer Schicht festzustellen, während dies bei der zweiten Schicht nicht der Fall war. Letztere zeigte ein ähnliches Degradationsverhalten wie die 90°-gespritzte Schicht.

Die Mikrostruktur kann das Benetzungsverhalten ändern und die Infiltration verzögern. Dies ist bei der federartigen Struktur der PS-PVD-Kolumnen der Fall. Das CMAS-Material blieb dort zunächst hängen, verteilte sich in der Kolumne und infiltrierte nicht direkt in die interkolumnaren Lücken (vgl. **Abbildung 142** und **Abbildung 143 a**). Dies könnte die Ursache für das verzögerte Chipping der an sich sehr offenen Mikrostruktur sein. Hinsichtlich der Mikrostruktur der PS-PVD-Schicht ist eine Besonderheit zu vermerken. Bei einer Distanz von etwa 20 µm von der Substratoberfläche entfernt bildete sich eine dichte, 30 µm dicke Zwischenschicht. Diese Schicht ist das Resultat einer Nachbeschichtung, bei der die Oberfläche vor dem Beschichtungsprozess vorgeheizt wurde. Infolgedessen endete das Chipping bei dieser Schicht, da eine weitere Infiltrierung des Materials nicht möglich war (vgl. **Abbildung 143 b**). Allerdings nimmt die Dehnungstoleranz der Schicht ab, sodass sich unterhalb der dichten Schicht feine horizontale Risse ausbreiten. Durch weitere Zyklierungen und Rissausbreitung könnte die Infiltration des CMAS-Materials in diese ermöglicht werden.

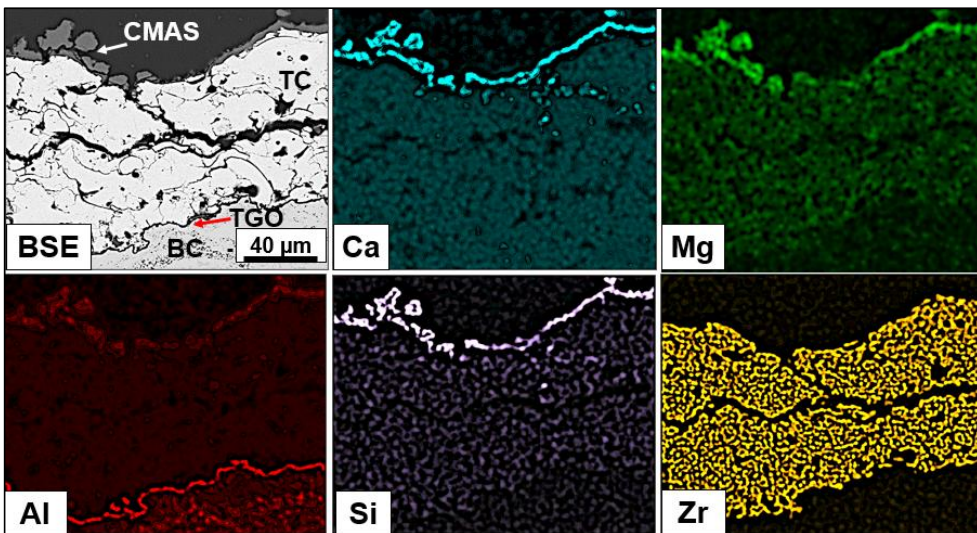


Abbildung 139 EDX-Messungen eines REM-Querschliffes einer APS-90°-Schicht nach Burner-Rig-Test mit CMAS-Auftrag

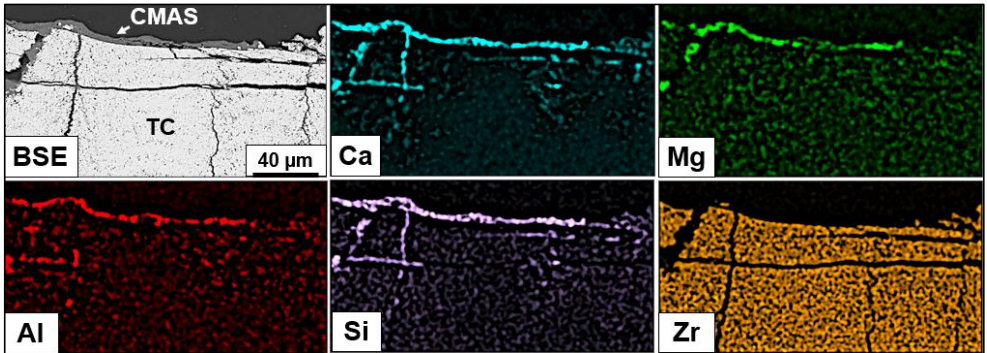


Abbildung 140 EDX-Messungen eines REM-Querschliffes einer SPS-90°-Schicht nach Burner-Rig-Test mit CMAS-Auftrag

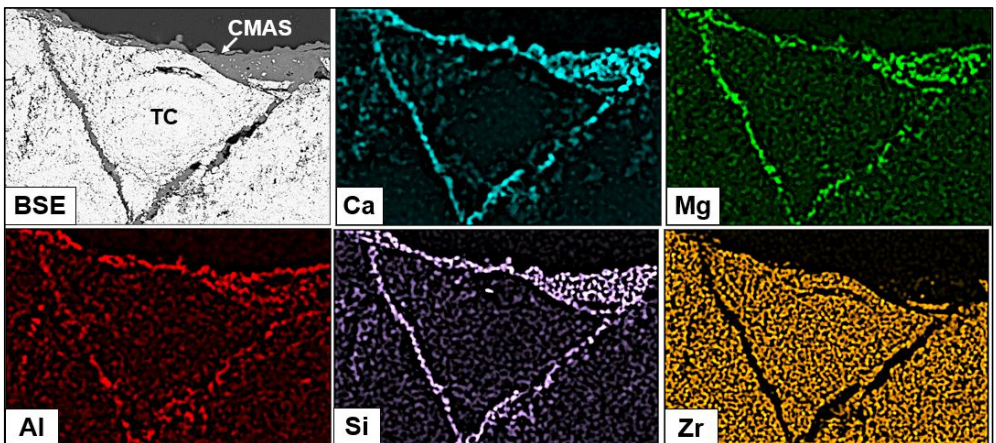


Abbildung 141 EDX-Messungen eines REM-Querschliffes einer SPS-70°-Schicht nach Burner-Rig-Test mit CMAS-Auftrag

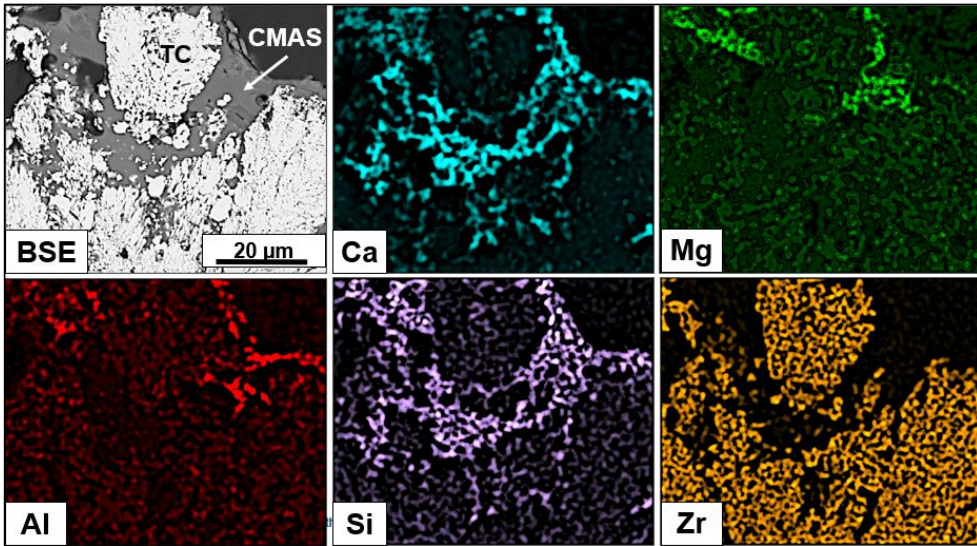


Abbildung 142 EDX-Messungen eines REM-Querschliffes einer PS-PVD-70°-Schicht nach Burner-Rig-Test mit CMAS-Auflage

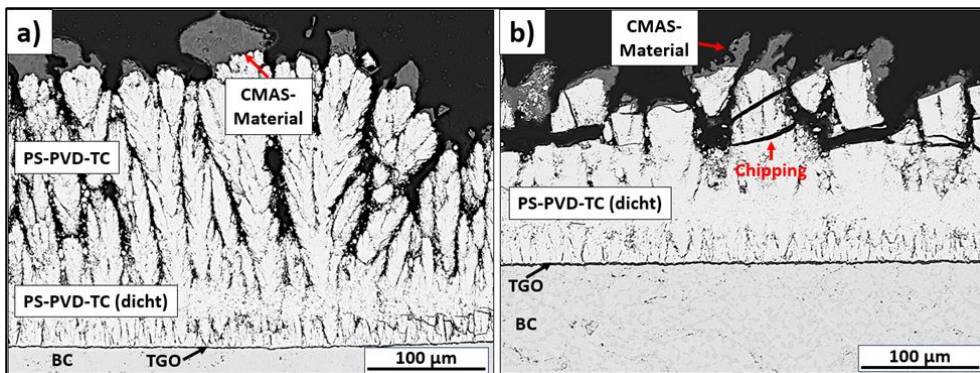


Abbildung 143 PS-PVD-Schicht a) am Rand der Probe, b) in der Mitte der Probe mit einer dichten Topcoat-Zwischenlage

Aus den vorliegenden Erkenntnissen lässt sich ableiten, dass CMAS-Material einen starken degradierenden Einfluss auf die YSZ-Schichten ausübt. Dieser manifestiert sich sowohl in einer thermo-mechanischen Rissbildung als auch in einer chemischen Auflösung des YSZ in der CMAS-Schmelze. Diese Schlussfolgerung lässt sich auf alle betrachteten Systeme, nämlich APS, SPS und PS-PVD, übertragen. Die Mikrostruktur, zu der Poren und verzweigte Risse sowie federartige Kolumnenstrukturen gehören, führt zu einer Verzögerung des finalen Abtrags der keramischen Deckschicht, jedoch nicht zu einer Verhinderung desselben.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Forschungsarbeit wurden additiv gefertigte Substrate mit komplex geformten Kühllöchern und einer vorgelagerten konkaven Pocket-Struktur mit unterschiedlichen Verfahren beschichtet. Im Anschluss wurden das Blockieren der Beschichtung sowie die zugrunde liegenden Mechanismen untersucht. Das APS-Verfahren führte insbesondere bei Vorhandensein der vorgelagerten Pocket-Struktur zum (Teil-)Blockieren der Löcher, wenn die Schichtdicke größer als 450 Mikrometer war. Daher wurden alternative Verfahren für die Bondcoat-Herstellung wie HVOF, VPS und Diffusionsschichten sowie Topcoat-Herstellung wie SPS und PS-PVD bei diesen Proben getestet. Das Ziel bestand in der gezielten Optimierung der Spritzparameter, um ein Ablenken der Partikel im Gasstrom vor den Kühllöchern zu ermöglichen und somit einen minimalen Materialeintrag in die Kühllöcher zu erreichen.

Zur vergleichenden Analyse des Blockierverhaltens der unterschiedlichen Prozesse wurde ein Blockierverhältnis definiert, welches durch die Analyse von REM-Bildern von Probenquerschliffen gewonnen wurde. Das Blockierverhältnis wurde für die mit Standardparametern gespritzte Schicht der unterschiedlichen Systeme bestimmt und als Referenzwert für die nachfolgende Optimierung der Spritzparameter herangezogen.

Als Alternative zur Bestimmung des Blockierverhaltens mittels Bildanalyse wurden Substrate mit durchgängigen Kühllöchern sowohl im unbeschichteten als auch im beschichteten Zustand (APS, SPS) einer Wasserdurchlässigkeitsmessung unterzogen. Der Volumenstrom wies keine messbare Abnahme auf, was darauf hindeutet, dass die Löcher nicht ausreichend blockiert wurden, um mit dem Messaufbau wahrgenommen zu werden. Um insbesondere die Reproduzierbarkeit zu verbessern, sollten weitere Tests mit einem der Probengeometrie angepassten Halter durchgeführt werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Herstellung von Bondcoats zeigten, dass sich der Materialeintrag mittels flammgespritzter HVOF- und plasmagespritzter VPS-CoNiCrAlY-Bondcoats durch eine gezielte Anpassung des Spritzwinkels zwischen Brenner und Substrat reduzieren lässt. Es konnte nachgewiesen werden, dass mikrometergroßes Spritzmaterial in Bereiche außerhalb der Sichtweite des Brenners gelangte. Dies lässt sich durch die hohe Aufprallgeschwindigkeit und die nachfolgenden Spritzmechanismen (Splashing) an der Oberfläche erklären. Zudem konnte eine poröse Mikrostruktur aufgrund von Abschattungseffekten innerhalb der Löcher beobachtet werden.

Des Weiteren wurden Diffusionsschichten als Alternative zu gespritzten Bondcoats evaluiert. Die Diffusionsschichten wurden mittels Pack-Cementation- und Out-of-pack-Cementation-Verfahren innerhalb des Substrats hergestellt, wodurch ein Blockieren der Kühllöcher vermieden wurde. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass sich die Oberflächentopografie der additiv gefertigten und konventionellen Substrate durch das Wachstum der Schicht verändert, weshalb für eine nachfolgende Beschichtung mit SPS eine Sandstrahlbehandlung erforderlich

ist. Im Gegensatz dazu muss für den PS-PVD-Prozess eine möglichst glatte Oberfläche vorliegen, idealerweise bereits vor der Herstellung der Diffusionsschichten. Dies ist notwendig, um ein homogenes Wachstum der Kolumnen zu ermöglichen.

Im Rahmen einer vergleichenden Analyse der Topcoat-Herstellungsprozesse sowohl additiv gefertigter als auch konventionell gebohrter Kühllöcher konnte festgestellt werden, dass das PS-PVD-Verfahren aufgrund der Abscheidung aus der Gasphase eine besonders hohe Effektivität aufweist, um ein Blockieren zu vermeiden. Diese Beobachtung lässt sich durch eine verstärkte Ablenkung des Gasstroms vor dem Substrat erklären, was zu einer Reduktion des Schichtwachstums in den Kühllöchern führte. Des Weiteren wurden Defekte in den Schichten analysiert, bei denen Kolumnen auf losen Materialagglomeraten und teilaufgeschmolzenen Partikeln wuchsen. Dies führte zu einem verstärkten Wachstum dieser Kolumnen und hatte ein vereinfachtes Herausbrechen derselben zur Folge, wodurch großflächige Löcher in der Schicht entstehen können. Ein Wechsel zu einem rotierenden, geneigten Probenhalter führte zu einer Reduktion der Agglomerate und Partikel in der Schicht. Dies ließ sich auf eine optimierte Umströmung des Gasstromes und den dadurch verbesserten Abtransport der Agglomerate zurückführen.

Der SPS-Prozess wies im Gegensatz zum APS-Prozess ein höheres Blockierverhältnis auf. Dies ist auf die geringen Abmessungen der Partikel zurückzuführen, welche sich nicht nur vor den Kühllöchern, sondern auch innerhalb des Kühlkanals ablagern. Des Weiteren wurde durch die konkave Pocket-Struktur Turbulenzen erzeugt, welche eine Schichtung von dichten und porösen Lagen, bestehend aus runden Partikeln, zur Folge hatte. Durch Variation der Spritzparameter, wie beispielsweise Änderung des Spritzwinkels, des Spritzabstandes oder der Gasdurchflussrate, wurde der Versuch unternommen, das Blockieren zu reduzieren. Es konnte festgestellt werden, dass Parameter, welche die Geschwindigkeit des Gasstroms und der Partikel erhöhen, wie beispielsweise eine erhöhte Gasdurchflussmenge oder ein reduzierter Spritzabstand, zu einer Reduktion der Ablenkung und Erhöhung der Abscheideeffizienz führten. Dadurch gelangte weniger Material in das Innere des Kühllochs. Dies resultierte in einer Veränderung der Mikrostruktur, wobei die ursprüngliche kolumnare Struktur einer dichten Schicht mit vertikalen Segmentierungsrissen wich. Demgegenüber wurde eine verstärkte Ablenkung für eine niedrigere Gasstromrate oder einen höheren Spritzabstand festgestellt, was sich in einer reduzierten Abscheideeffizienz und einer verstärkten Ablenkung in das Innere des Kühlloches manifestierte. Des Weiteren konnte durch eine Modifikation des Spritzwinkels auf 70° eine Reduktion des Blockierens beobachtet werden. Dies bewirkte zudem eine Änderung der Mikrostruktur mit Kolumnen, die mit diesem Winkel wuchsen. Zudem wurde untersucht, welchen Einfluss die Öffnung des Kühllochs auf der Unterseite sowie ein erhöhter rückseitiger Kühlluftstrom auf den Materialeintrag in die Kühllöcher haben. Die Ergebnisse zeigten, dass die Ablagerung von Partikeln im Inneren des Kühlloches reduziert und der Schichtaufbau im Bereich in „Sichtweite des Brenners“ im Kühlloch reduziert wurde. Dies führte zu einem niedrigeren Blockieren als beim APS-Prozess.

In 3D-Fluidsimulationen wurde das Verhalten des Gasstroms bei Variation der Gasstromrate, des Spritzwinkels sowie der Substratgeometrie (mit/ohne Kühllöcher und durchgängig/nicht durchgängig) hinsichtlich der Flugbahnen von einem Mikrometer großen Partikeln analysiert. Im Rahmen der Untersuchung wurde getestet, an welchen Positionen die Partikel auf der Probe landeten und in welchem Umfang eine Ablenkung erfolgte. Die Ergebnisse der numerischen Simulationen zeigten, dass eine Verringerung der Gasstromrate zu einer verstärkten Ablenkung der Partikel führt. Dies konnte bei einem flachen Substrat beobachtet werden, wo die Partikel bis kurz vor die Substratoberfläche gelangten und dort von dem sich bildenden Wandgasstrom erfasst und radial wegtransportiert wurden. Der Wandgasstrom bildete sich aufgrund der Reibung des Gasstromes an der Substratoberfläche und ging dann ab einer Entfernung von einem Millimeter vom Substrat in eine freie Strömung über. Bei einem Substrat mit geschlossenen Kühllöchern zeigt sich ein verändertes Ablenkverhalten, sodass auch bei hohen Gasstromraten eine Ablenkung der Partikel erfolgen kann, wenn der Gasstrom direkt in das Kühlloch trifft. Durch den erhöhten Staudruck kommt es in den Löchern zu einer starken Abbremsung der Partikel, welche durch Turbulenzen verwirbelt und schließlich in benachbarte Kühllöcher transportiert werden konnten. Im Falle einer offenen Konfiguration der Kühllöcher war der Staudruck innerhalb der Löcher reduziert, sodass Partikel dem Gasstrom durch die Löcher folgen können und eine vermehrte Ablagerung von Partikeln im Inneren des Lochbereichs erfolgt. In diesem Falle waren im Gegensatz zur geschlossenen Konfiguration keine Verwirbelungen in der Pocket-Struktur sichtbar. Ein 70-Grad-Spritzwinkel mit einer erhöhten Gasstromrate wies keine signifikanten Ablenkungseffekte auf. Der Gasstrom wird in diesem Fall bevorzugt nach unten abgelenkt, was zu einer leichten Verschiebung des Spritzflecks nach unten führt. Die Simulationen bestätigen somit die aus den Experimenten gewonnenen Beobachtungen, dass der SPS-Prozess das Potenzial hat, Partikelflugbahnen gezielt zu beeinflussen und ein minimales Blockieren zu ermöglichen. Die erzielten Erkenntnisse sind ebenfalls von Bedeutung für die Beschichtung größerer Komponenten.

Die Ofenzyklertests bei 1100°C an APS- und SPS-Proben, welche mit einem 90°- und 70°-Spritzwinkel auf Substraten mit und ohne Kühllöcher hergestellt wurden, ergaben keine Unterschiede in der Lebensdauer zwischen den Systemen. Allerdings konnten Unterschiede in der Art des Versagens festgestellt werden. Die Risse begannen an den Kanten und Ecken der Kühllöcher und führten letztlich zum Abplatzen der Schicht. Die Ergebnisse der 2D-FEM-Simulationen wiesen auf eine Konzentration der Hauptspannungen und Schubspannungen im Bereich der Kühllochkanten hin, die eine ähnliche Verteilung wie bei den Probenrändern zeigten. Zudem wurden erhöhte Spannungen im Bereich der Pocket-Strukturen beobachtet. Dennoch konnten diese Spannungskonzentrationen als unkritisch eingestuft werden, da eine Oxidation von im Durchschnitt 7,7 Mikrometern erforderlich war, um Risse in der keramischen Deckschicht oder der TGO bis zum endgültigen Versagen der Schichten zu initiieren.

Bei der Verwendung eines thermischen Gradienten, wie er etwa in einem Burner-Rig-Test zum Einsatz kommt, konnten teilweise signifikante Unterschiede zwischen flachen Proben und sol-

chen mit Kühllöchern beobachtet werden. Diesbezüglich ist zu konstatieren, dass insbesondere APS-Proben auf Substraten mit Kühllöchern eine um 75 Prozent niedrigere Lebensdauer aufwiesen. Sowohl SPS- als auch PS-PVD-Schichten wiesen auf Substraten mit Kühllöchern eine höhere Lebensdauer auf als bei APS. Die höchste Lebensdauer ergab sich für die PS-PVD-Schichten für Substrate mit und ohne Kühllöcher. Im Rahmen der Versuche waren Temperatur-Hotspots bei den Proben mit Kühllöchern an den Kühllochkanten sichtbar. Dies führte zu einer verstärkten Oxidation und Biegung des Substrats sowie einer verstärkten Rissausbreitung entlang der Bond-Coat-Topcoat-Grenzfläche. Die Risse, welche sich ausgehend von den Kanten und Ecken der Kühllöcher radial ausbreiteten, vereinigten sich mit Rissen von anderen Löchern, was zu einem verstärkten Abplatzen der Schichten nahe der Kühllöcher führte. Es kann angenommen werden, dass hier Spannungskonzentrationen und Sinterung der Keramik sowie die schnellen Abkühlraten entscheidende Faktoren für das Versagen der Schichten darstellten. Neuere Untersuchungen ergaben, dass eine Voroxidation der Bondcoats vor dem Beschichten mit SPS eine deutliche Verbesserung der Lebensdauer bringt und diese in Zukunft weiter verbessern könnte.

Burner-Rig-Tests mit zusätzlichem CMAS-Auftrag an APS-, SPS- und PS-PVD-Systemen auf flachen Proben zeigten keine Beständigkeit gegenüber der mechanischen und chemischen Degradation durch das CMAS-Material und versagten nach spätestens 30 Zyklen. Durch Mikrostruktureffekte wie die federartige kolumnare Struktur im Falle von PS-PVD kann es teils zu einer verlangsamten Degradation kommen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Padture, N. P. (2016). Advanced structural ceramics in aerospace propulsion. *Nature-materials*, 15(8), 804-809. <https://doi.org/10.1038/nmat4687>
- [2] Rigney, D. V., Viguie, Rudolfo, Wortman, D. J., & Skelly, D. W. (1997). PVD thermal barrier coating applications and process development for aircraft engines. *Journal of thermal spray technology*, 6(2), 167-175. <https://doi.org/10.1007/s11666-997-0008-6>
- [3] Jerby, E., & Thompson, A. M. (2004). Microwave drilling of ceramic thermal-barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(2), 308-310. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00308.x>
- [4] Guinard, C., Montay, G., Guipont, V., Jeandin, M., Girardot, J., & Schneider, M. (2015). Residual stress analysis of laser-drilled thermal barrier coatings involving various Bondcoats. *Journal of Thermal Spray Technology*, 24, 252-262. <https://doi.org/10.1007/s11666-014-0185-z>
- [5] Voisey, K. T., & Clyne, T. W. (2004). Laser drilling of cooling holes through plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surface and coatings technology*, 176(3), 296-306. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00748-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00748-5)
- [6] Gao, C., Liu, Z., Qiu, Y., & Zhao, K. (2020). Feasibility of Drilling Holes on Thermal Barrier Coated Superalloy using Electrical-discharge Machining. *Procedia CIRP*, 95, 522-526. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.02.259>
- [7] Ebrahimzade, V., Uchtmann, H., Singheiser, L., Küger, M., & Malzbender, J. (2019). Microstructure and cyclic oxidation behavior of APS TBC systems drilled with various laser methods. *Surface and Coatings Technology*, 378, 125018. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125018>
- [8] Beck, T. (2011). Laser drilling in gas turbine blades: Shaping of holes in ceramic and metallic coatings. *Laser Technik Journal*, 8(3), 40-43. <https://doi.org/10.1002/latj.201190024>
- [9] Bernard, B., Quet, A., Bianchi, L., Schick, V., Joulia, A., Malié, A., & Rémy, B. (2017). Effect of suspension plasma-sprayed YSZ columnar microstructure and Bondcoat surface preparation on thermal barrier coating properties. *Journal of Thermal Spray Technology*, 26, 1025-1037. <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0584-z>
- [10] Vardelle, A., Moreau, C., Akedo, J., Ashrafizadeh, H., Berndt, C. C., Berghaus, J. O., ... & Vuoristo, P. (2016). The 2016 thermal spray roadmap. *Journal of thermal spray technology*, 25, 1376-1440. <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0473-x>
- [11] Rolls Royce (2019). Trent 500 cutaway poster 2019. <https://www.flickr.com/photos/rolls-royceplc/47510998892/>. Abgerufen am 18.02.2024.

- [12] Cleynen O. (2013). Repair process for a V2500 high-pressure turbine guide vane. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Repair_process_for_a_V2500_high-pressure_turbine_guide_vane_\(10\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Repair_process_for_a_V2500_high-pressure_turbine_guide_vane_(10).jpg). Wikimedia Commons. Abgerufen am 18.02.2024
- [13] Padture, N. P., Gell, M., & Jordan, E. H. (2002). Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Science*, 296(5566), 280-284. <https://doi.org/10.1126/science.1068609>
- [14] Rick, H. (2013). *Gasturbinen und flugantriebe: Grundlagen, Betriebsverhalten und Simulation*. Springer-Verlag.
- [15] Strauß, K. (2016). *Kraftwerkstechnik*. Springer Berlin Heidelberg.
- [16] Guillon, O. (Ed.). (2019). *Advanced ceramics for energy conversion and storage*. Elsevier.
- [17] Lechner, C., & Seume, J. (Eds.). (2010). *Stationäre Gasturbinen*. Springer-Verlag.
- [18] S. A. Klein & G. Nellis. *Thermodynamics*. Cambridge University Press, New York, 2012.
- [19] Tinga, T., Van Kampen, J. F., De Jager, B., & Kok, J. B. (2007). Gas turbine combustor liner life assessment using a combined fluid/structural approach. <https://doi.org/10.1115/1.2360603>
- [20] Ziebland, H., & Parkinson, R. C. (1971). *Heat transfer in rocket engines* (Vol. 148). Neuilly-sur-Seine, France: North Atlantic Treaty Organization, Advisory Group for Aerospace Research and Development.
- [21] Eldridge, J. I., Shyam, V., Wroblewski, A. C., Zhu, D., Cuy, M. D., & Wolfe, D. E. (2016, January). Temperature Mapping of Air Film-Cooled Thermal Barrier Coated Surfaces Using Cr-Doped GdAlO₃ Phosphor Thermography. In *International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites* (No. GRC-E-DAA-TN29119).
- [22] Zhang, J., Zhang, S., Chunhua, Wang., & Xiaoming, Tan. (2020). Recent advances in film cooling enhancement: A review. *Chinese Journal of Aeronautics*, 33(4), 1119-1136. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2019.12.023>
- [23] Dupuy, D., Perrot, A., Odier, N., Gicquel, L. Y., & Duchaine, F. (2021). Boundary-condition models of film-cooling holes for large-eddy simulation of turbine vanes. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 166, 120763. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120763>
- [24] Machno, M. (2019). Impact of process parameters on the quality of deep holes drilled in Inconel 718 using EDD. *Materials*, 12(14), 2298. <https://doi.org/10.3390/ma12142298>
- [25] Unune, D. R., Nirala, C. K., & Mali, H. S. (2019). Accuracy and quality of micro-holes in vibration assisted micro-electro-discharge drilling of Inconel 718. *Measurement*, 135, 424-437. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.11.067>

- [26] Goldstein, R. J., Eckert, E. R. G., & Burggraf, F. (1974). Effects of hole geometry and density on three-dimensional film cooling. *International Journal of heat and mass transfer*, 17(5), 595-607. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(74\)90007-6](https://doi.org/10.1016/0017-9310(74)90007-6)
- [27] Thole, K., Gritsch, M., Schulz, A., & Wittig, S. (1998). Flowfield measurements for film-cooling holes with expanded exits. <https://doi.org/10.1115/1.2841410>
- [28] Bunker, R. S. (2000, May). Effect of partial coating blockage on film cooling effectiveness. In *Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air* (Vol. 78569, p. V003T01A051). American Society of Mechanical Engineers. <https://doi.org/10.1115/2000-GT-0244>
- [29] Cheng-xiong, P., Jing-zhou, Z., & Ke-nan, H. (2014). Numerical investigation of partial blockage effect on film cooling effectiveness. *Mathematical Problems in Engineering*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/167193>
- [30] Kim, J., Dunn, M. G., Baran, A. J., Wade, D. P., & Tremba, E. L. (1993). Deposition of volcanic materials in the hot sections of two gas turbine engines. <https://doi.org/10.1115/1.2906754>
- [31] Zhang, W., Zeng, R., Liu, S., & Li, G. (2022). Effect of blockage inside holes on film cooling performance on the suction side of a turbine guide vane. *Energies*, 15(8), 2935. <https://doi.org/10.3390/en15082935>
- [32] Davis, J. R. (Ed.). (2000). *Nickel, cobalt, and their alloys*. ASM international.
- [33] Ramakrishnan, A., & Dinda, G. P. (2019). Microstructure and mechanical properties of direct laser metal deposited Haynes 282 superalloy. *Materials Science and Engineering: A*, 748, 347-356. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.101>
- [34] Graybill, B., Li, M., Malawey, D., Ma, C., Alvarado-Orozco, J. M., & Martinez-Franco, E. (2018, June). Additive manufacturing of nickel-based superalloys. In *International manufacturing science and engineering conference* (Vol. 51357, p. V001T01A015). American Society of Mechanical Engineers. <https://doi.org/10.1115/MSEC2018-6666>
- [35] Babu, S. S., Raghavan, N., Raplee, J., Foster, S. J., Frederick, C., Haines, M., ... & Dehoff, R. R. (2018). Additive manufacturing of nickel superalloys: opportunities for innovation and challenges related to qualification. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 49, 3764-3780. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4702-4>
- [36] Sanchez, S., Smith, P., Xu, Z., Gaspard, G., Hyde, C. J., Wits, W. W., ... & Clare, A. T. (2021). Powder Bed Fusion of nickel-based superalloys: A review. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 165, 103729. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2021.103729>
- [37] Thompson, S. M., Bian, L., Shamsaei, N., & Yadollahi, A. (2015). An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part I: Transport phenomena, modeling and diagnostics. *Additive Manufacturing*, 8, 36-62. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2015.07.001>
- [38] Smith, T. M., Kantzos, C. A., Zarkevich, N. A., Harder, B. J., Heczko, M., Gradl, P. R., ... & Lawson, J. W. (2023). A 3D printable alloy designed for extreme environments. *Nature*, 617(7961), 513-518. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-05893-0>

- [39] Sitek, R., Puchlerska, S., Nejman, I., Majchrowicz, K., Pakieła, Z., Żaba, K., & Mizera, J. (2022). The impact of plastic deformation on the microstructure and tensile strength of Haynes 282 Nickel superalloy produced by DMLS and casting. *Materials*, 15(21), 7545. <https://doi.org/10.3390/ma15217545>
- [40] Meid, C., Dennstedt, A., Ramsperger, M., Pistor, J., Rutttert, B., Lopez-Galilea, I., ... & Bartsch, M. (2019). Effect of heat treatment on the high temperature fatigue life of single crystalline nickel base superalloy additively manufactured by means of selective electron beam melting. *Scripta Materialia*, 168, 124-128. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.05.002>
- [41] BG ETEM. (2021). Laserstrahlschmelzen und Laser-Sintern. <https://www.bge-tem.de/arbeitsicherheit-gesundheitsschutz/brancheninformationen1/druck-und-papierverarbeitung/3d-druck-additive-fertigungsverfahren/laser-strahlschmelzen-und-laser-sintern>. Abgerufen am 18.2.2024
- [42] Clarke, D. R., Oechsner, M., & Padture, 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>
- [43] Fauchais, P. L., Heberlein, J. V., & Boulos, M. I. (2021). *Thermal spray fundamentals: from powder to part*. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-70672-2>
- [44] Ahrens, M., Vaßen, R., & Stöver, D. (2002). Stress distributions in plasma-sprayed thermal barrier coatings as a function of interface roughness and oxide scale thickness. *Surface and Coatings Technology*, 161(1), 26-35. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00359-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00359-6)
- [45] Ma, K., & Schoenung, J. M. (2010). Thermodynamic investigation into the equilibrium phases in the NiCoCrAl system at elevated temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 205(7), 2273-2280. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.009>
- [46] Achar, D. R. G., Munoz-Arroyo, R., Singheiser, L., & Quadakkers, W. J. (2004). Modeling of phase equilibria in MCrAlY coating systems. *Surface and Coatings Technology*, 187(2-3), 272-283. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.02.018>
- [47] Dong, H., Yang, G. J., Li, C. X., Luo, X. T., & Li, C. J. (2014). Effect of TGO thickness on thermal cyclic lifetime and failure mode of plasma-sprayed TBC s. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(4), 1226-1232. <https://doi.org/10.1111/jace.12868>
- [48] Chen, W. R., Wu, X., Marple, B. R., Nagy, D. R., & Patnaik, P. C. (2008). TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF Bondcoats. *Surface and Coatings Technology*, 202(12), 2677-2683. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.042>
- [49] 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>

- [50] Evans, A. G., Mumm, D. R., Hutchinson, J. W., Meier, G. H., & Pettit, F. S. (2001). Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Progress in materials science*, 46(5), 505-553. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(00\)00020-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00020-7)
- [51] Clarke, D. R., & Levi, C. G. (2003). Materials design for the next generation thermal barrier coatings. *Annual review of materials research*, 33(1), 383-417. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.011403.113718>
- [52] Singh, H., Puri, D., & Prakash, S. (2005). Corrosion behavior of plasma-sprayed coatings on a Ni-base superalloy in Na₂SO₄-60 Pct V₂O₅ environment at 900° C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36, 1007-1015. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0294-x>
- [53] Pint, B. A. (2003). Optimization of reactive-element additions to improve oxidation performance of alumina-forming alloys. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(4), 686-95. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03358.x>
- [54] Bürgel, R., Maier, H. J., & Niendorf, T. (2011). *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*. 4. Überarbeitete Auflage. Wiesbaden: Vieweg+ Teubner Verlag.
- [55] Ilavsky, J., & Stalick, J. K. (2000). Phase composition and its changes during annealing of plasma-sprayed YSZ. *Surface and Coatings Technology*, 127(2-3), 120-129. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00562-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00562-4)
- [56] Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A. V., & Clarke, D. R. (2009). The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(9), 1901-1920. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>
- [57] Virkar, A. V., & Matsumoto, R. L. (1986). Ferroelastic domain switching as a toughening mechanism in tetragonal zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(10), C-224. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07341.x>
- [58] Mercer, C., Williams, J. R., Clarke, D. R., & Evans, A. G. (2007). On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 463(2081), 1393-1408. <https://doi.org/10.1098/rspa.2007.1829>
- [59] Hasselman, D., Johnson, L. F., Bentsen, L. D., SYED, R., Lee, H. L., & SWAIN, M. V. (1987). Thermal diffusivity and conductivity of dense polycrystalline ZrO₂. *Am. Ceram. Soc. Bull*, 66(5), 799-806.
- [60] Pawlowski, L. (1985). Structure-thermal properties-relationship in plasma sprayed zirconia. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3(6). <https://doi.org/10.1116/1.572865>
- [61] Cao, X. Q., Vassen, R., & Stöver, D. (2004). Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(1), 1-10. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)
- [62] Kuroda, S., Tashiro, Y., Yumoto, H., Taira, S., Fukunuma, H., & Tobe, S. (2001). Peening action and residual stresses in high-velocity oxygen fuel thermal spraying of 316L

- stainless steel. *Journal of thermal spray technology*, 10, 367-374.
<https://doi.org/10.1361/105996301770349457>
- [63] Scrivani, A., Bardi, U., Carrafiello, L., Lavacchi, A., Niccolai, F., & Rizzi, G. (2003). A comparative study of high velocity oxygen fuel, vacuum plasma spray, and axial plasma spray for the deposition of CoNiCrAlY Bondcoat alloy. *Journal of thermal spray technology*, 12, 504-507. <https://doi.org/10.1361/105996303772082242>
- [64] 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>
- [65] Vaßen, R., Kaßner, H., Mauer, G., & Stöver, D. (2010). Suspension plasma spraying: process characteristics and applications. *Journal of thermal spray technology*, 19, 219-225. <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9451-x>
- [66] Mauer, G., & Vaßen, R. (2020). Coatings with columnar microstructures for thermal barrier applications. *Advanced engineering materials*, 22(6), 1900988. <https://doi.org/10.1002/adem.201900988>
- [67] Mandato, S., Rondet, E., Delaplace, G., Barkouti, A., Galet, L., Accart, P., ... & Cuq, B. (2012). Liquids' atomization with two different nozzles: Modeling of the effects of some processing and formulation conditions by dimensional analysis. *Powder technology*, 224, 323-330. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.03.014>
- [68] Delbos, C., Fazilleau, J., Rat, V., Coudert, J. F., Fauchais, P., & Pateyron, B. (2006). Phenomena involved in suspension plasma spraying part 2: Zirconia particle treatment and coating formation. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 26, 393-414. <https://doi.org/10.1007/s11090-006-9020-8>
- [69] Talbot L, Cheng RK, Schefer RW, Willis DR. Thermophoresis of particles in a heated boundary layer. *Journal of Fluid Mechanics*. 1980;101(4):737-758. doi:10.1017/S0022112080001905
- [70] Gell, M., Jordan, E. H., Teicholz, M., Cetegen, B. M., Padture, N. P., Xie, L., ... & Roth, J. (2008). Thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process. *Journal of Thermal Spray Technology*, 17, 124-135. <https://doi.org/10.1007/s11666-007-9141-5>
- [71] Fauchais, P., Vardelle, M., Vardelle, A., & Goutier, S. (2015). What do we know, what are the current limitations of suspension plasma spraying?. *Journal of Thermal Spray Technology*, 24, 1120-1129. <https://doi.org/10.1007/s11666-015-0286-3>
- [72] Shigeta, M. (2016). Turbulence modelling of thermal plasma flows. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(49), 493001. DOI: 10.1088/0022-3727/49/49/493001
- [73] Fouxon, I. (2012). Distribution of particles and bubbles in turbulence at a small Stokes number. *Physical review letters*, 108(13), 134502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.134502>

- [74] VanEvery, K., Krane, M. J., Trice, R. W., Wang, H., Porter, W., Besser, M., ... & Almer, J. (2011). Column formation in suspension plasma-sprayed coatings and resultant thermal properties. *Journal of thermal spray technology*, 20, 817-828.
<https://doi.org/10.1007/s11666-011-9632-2>
- [75] Wang, L., Wang, H., Hua, S., & Cao, X. (2007). Study of Multi-Function Micro-Plasma Spraying Technology. *Plasma science and technology*, 9(1), 52-56. https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2007PIST....9...52W/doi:10.1088/1009-0630/9/1/11
- [76] Dolmaire, A., Goutier, S., Joulia, A., Geffroy, P. M., Vardelle, M., & Bianchi, L. (2020). Experimental study of the impact of substrate shape and tilting on particle velocity in suspension plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 29, 358-367.
<https://doi.org/10.1007/s11666-019-00977-8>
- [77] Anderson, J. (2007). *Fundamentals of Aerodynamics*. 6th Edition. McGraw- Hill, NY.
- [78] Böswirth, L., & Bschorer, S. (2012). *Technische Strömungslehre* (Vol. 10). Wiesbaden, Germany: Vieweg+ Teubner Verlag.
- [79] Schlichting, H., & Gersten, K. (2006). *Grenzschicht-Theorie*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/3-540-32985-4>
- [80] Mauer, G., Hospach, A., & Vaßen, R. (2013). Process development and coating characteristics of plasma spray-PVD. *Surface and Coatings Technology*, 220, 219-224.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.067>
- [81] Von Niessen, K., & Gindrat, M. (2011). Plasma spray-PVD: a new thermal spray process to deposit out of the vapor phase. *Journal of thermal spray technology*, 20, 736-743. <https://doi.org/10.1007/s11666-011-9654-9>
- [82] Mauer, G. (2014). Plasma characteristics and plasma-feedstock interaction under PS-PVD process conditions. *Plasma chemistry and plasma processing*, 34, 1171-1186.
<https://doi.org/10.1007/s11090-014-9563-z>
- [83] Hospach, A. (2012). Untersuchung zum Thin Film Low Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF) Prozess (No. PreJuSER-22357). *Werkstoffsynthese und Herstellverfahren*.
- [84] Van-Aller T, *Treatment of metals*, 1915, US1155974 A: USA.
- [85] Allison, G. & Hawkins, M.K. (1914) *General Electric Review*, 17, 947-51
- [86] Mevrel, R., Duret, C., & Pichoir, R. (1986). Pack cementation processes. *Materials Science and Technology*, 2(3), 201-206. <https://doi.org/10.1179/mst.1986.2.3.201>
- [87] Chandio, A. D. (2015). Processing, Characterisation and Oxidation Study of the Nickel Aluminides (β NiAl) for Thermal Barrier Coating Applications. The University of Manchester (United Kingdom).
- [88] Lopez, G. A., Sommadossi, S., Gust, W., Mittemeijer, E. J., & Zieba, P. (2002). Phase characterization of diffusion soldered Ni/Al/Ni interconnections. *Interface science*, 10, 13-19. <https://doi.org/10.1023/A:1015172710411>
- [89] Levine, S. R., & Caves, R. M. (1974). Thermodynamics and kinetics of pack aluminide coating formation on IN-100. *Journal of the Electrochemical Society*, 121(8), 1051. DOI 10.1149/1.2401976

- [90] Izumi, T., Nishimoto, T., & Narita, T. (2003). Formation of nickel aluminide coating on γ -TiAl alloy. *Intermetallics*, 11(8), 841-848. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(03\)00083-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(03)00083-9)
- [91] Izumi, T., Nishimoto, T., & Narita, T. (2005). Formation and oxidation behavior of Ni₂Al₃ coating on heat-resistant Ti-alloy. *Intermetallics*, 13(6), 615-619. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.10.012>
- [92] Tawancy, H. M., Sridhar, N., Abbas, N. M., & Rickerby, D. (1995). Comparative thermal stability characteristics and isothermal oxidation behavior of an aluminized and a Pt-aluminized Ni-base superalloy. *Scripta metallurgica et materialia*, 33(9). [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(95\)00388-C](https://doi.org/10.1016/0956-716X(95)00388-C)
- [93] Das, D. K. (2013). Microstructure and high temperature oxidation behavior of Pt-modified aluminide Bondcoats on Ni-base superalloys. *Progress in Materials Science*, 58(2), 151-182. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.08.002>
- [94] Bozza, F., Bolelli, G., Giolli, C., Giorgetti, A., Lusvarghi, L., Sassatelli, P., ... & Thoma, M. (2014). Diffusion mechanisms and microstructure development in pack aluminizing of Ni-based alloys. *Surface and Coatings Technology*, 239, 147-159. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.11.034>
- [95] Bose S., *High Temperature Coatings*, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2007. 17–232.
- [96] Kung, S. C., Rapp, R. A., & OHIO STATE UNIV RESEARCH FOUNDATION COLUMBUS. (1988). Calculations of the Gaseous Species in Halide Activated Cementation Packs.
- [97] Thoma, M., Scrivani, A., Giolli, C., & Giorgetti, A. (2011, January). Aluminizing turbine parts: processes and coatings. In *Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air* (Vol. 54648, pp. 783-789). <https://doi.org/10.1115/GT2011-46843>
- [98] Bargel, H. J., & Schulze, G. (Eds.). (2008). *Werkstoffkunde*. Springer-Verlag.
- [99] Naji, A., Galetz, M. C., & Schütze, M. (2014). Design model for diffusion coatings formed via pack cementation. *Materials and corrosion*, 65(3), 312-318. <https://doi.org/10.1002/maco.201307393>
- [100] Goward, G. W., & Boone, D. H. (1971). Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys. *Oxidation of metals*, 3(5), 475-495. <https://doi.org/10.1007/BF00604047>
- [101] Stern, K. H. (Ed.). (1996). *Metallurgical and ceramic protective coatings*. Springer Science & Business Media.
- [102] Shankar, S. and Seigle, L.L. (1978) *Metall. Trans. A*, 9(10), 1467-76. <https://doi.org/10.1007/BF02661819>
- [103] Das, D. K., Joshi, S. V., & Singh, V. (1998). Evolution of aluminide coating microstructure on nickel-base cast superalloy CM-247 in a single-step high-activity aluminizing process. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29, 2173-2188. <https://doi.org/10.1007/s11661-998-0042-0>

- [104] Eskner, M. (2004). Mechanical behaviour of gas turbine coatings (Doctoral dissertation, Materialvetenskap).
- [105] J.R. Nicholls, D.S. Rickerby, Materials and Processes for High Temperature Surface Engineering", Proc. Materials Congress 1998 in Cirenchester, in "B278-Materials for high Temperature Power Generation and Process Plant Application", Ed. A. Strang, IOM Communications Ltd. (2002) 279.
- [106] Gross, R. & Marx, A. (2012). Festkörperphysik. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag. <https://doi.org/10.1524/9783486714869>
- [107] Martena, M., Botto, D., Fino, P., Sabbadini, S., Gola, M. M., & Badini, C. (2006). Modelling of TBC system failure: Stress distribution as a function of TGO thickness and thermal expansion mismatch. Engineering Failure Analysis, 13(3), 409-426. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2004.12.027>
- [108] Matejicek, J., & Sampath, S. J. A. M. (2003). In situ measurement of residual stresses and elastic moduli in thermal sprayed coatings: Part 1: apparatus and analysis. Acta Materialia, 51(3), 863-872. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00478-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00478-0)
- [109] Stoney G. (1909). Proc Roy Soc (Lond) A; 82:172
- [110] Rezanian, O. (2016). Anelastic behavior of suspension plasma sprayed ceramic coatings (Master thesis, Concordia University).
- [111] Vaßen, R. (2004). Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen. Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek.
- [112] Evans, A. G., Crumley, G. B., & Demaray, R. E. (1983). On the mechanical behavior of brittle coatings and layers. Oxidation of metals, 20, 193-216. <https://doi.org/10.1007/BF00656841>
- [113] Vaßen, R., Kerkhoff, G., & Stöver, D. (2001). Development of a micromechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings. Materials Science and Engineering: A, 303(1-2), 100-109. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01853-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01853-0)
- [114] Liang, J., Wen1, Z., Yue1, Z., Wang1, S., & Ai1, X. (2014). The effects of slant angle on local stress distribution around cooling hole in nickel - based single crystal: Der Einfluss des Einstellwinkels auf die lokale Spannungsverteilung um einen Kühlkanal in einem Nickelbasis - Einkristall. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 45(11), 990-996. <https://doi.org/10.1002/mawe.201400204>
- [115] Warren, C. Y., & Richard, G. B. (2000). ROARK'S FORMULAS FOR STRESS AND STRAIN. MCGRAW-HILL.
- [116] Fracture mechanics. <https://www.fracturemechanics.org/hole.html>. Aufgerufen 5.10.2024
- [117] Kirsch, E.G., 1898. Die Theorie der Elastizität und die Bedürfnisse der Festigkeitslehre. Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure 42, 797–807.
- [118] Pilkey, W. D., Pilkey, D. F., & Bi, Z. (2020). Peterson's stress concentration factors. John Wiley & Sons.

- [119] Jiang, J., Cai, Z., Wang, W., & Liu, Y. (2017, June). Finite element analysis of thermal-mechanical behavior in the thermal barrier coatings with cooling hole structure. In *Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air* (Vol. 50916, p. V006T24A011). American Society of Mechanical Engineers. <https://doi.org/10.1115/GT2017-63883>
- [120] Chiu, C., Tseng, S., Chao, C., Fan, X., & Cheng, W. (2022). Interfacial stresses of thermal barrier coating with film cooling holes induced by CMAS infiltration. *Coatings*, 12(3), 326. <https://doi.org/10.3390/coatings12030326>
- [121] Jiang, J., Jiang, L., Cai, Z., Wang, W., Zhao, X., Liu, Y., & Cao, Z. (2019). Numerical stress analysis of the TBC-film cooling system under operating conditions considering the effects of thermal gradient and TGO growth. *Surface and Coatings Technology*, 357, 433-444. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.020>
- [122] G.P. Cherepanov, R. De Witt, and W. Cooley, *Mechanics of brittle fracture*, McGraw-Hill International Book Co., New York, 1979
- [123] Bleck W. *Werkstoffprüfung in Studium und Praxis*. Verlagshaus Mainz, Aachen, 15., überarb. Aufl., 2011.
- [124] Bakan, E., & Vaßen, R. (2017). Ceramic Topcoats of plasma-sprayed thermal barrier coatings: materials, processes, and properties. *Journal of Thermal Spray Technology*, 26, 992-1010. <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0597-7>
- [125] Traeger, F., Ahrens, M., Vaßen, R., & Stöver, D. (2003). A life time model for ceramic thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 358(1-2), 255-265. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00300-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00300-9)
- [126] Li, B., Chen, Z., Zheng, H., Li, G., Li, H., & Peng, P. (2019). Wetting mechanism of CMAS melt on YSZ surface at high temperature: First-principles calculation. *Applied Surface Science*, 483, 811-818. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.009>
- [127] 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>
- [128] Zhao, H., Levi, C. G., & Wadley, H. N. (2014). Molten silicate interactions with thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 251, 74-86. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.007>
- [129] Xia, J., Yang, L., Wu, R. T., Zhou, Y. C., Zhang, L., Huo, K. L., & Gan, M. (2019). Degradation mechanisms of air plasma sprayed free-standing yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings exposed to volcanic ash. *Applied Surface Science*, 481, 860-871. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.084>
- [130] Mack, D. E., Wobst, T., Jarligo, M. O. D., Sebold, D., & Vaßen, R. (2017). Lifetime and failure modes of plasma sprayed thermal barrier coatings in thermal gradient rig tests with simultaneous CMAS injection. *Surface and coatings technology*, 324, 36-47. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.04.071>

- [131] Naraparaju, R., Schulz, U., Mechnich, P., Döbber, P., & Seidel, F. (2014). Degradation study of 7 wt.% yttria stabilised zirconia (7YSZ) thermal barrier coatings on aero-engine combustion chamber parts due to infiltration by different CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ variants. *Surface and Coatings Technology*, 260, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.079>
- [132] Vidal-Setif, M. H., Chellah, N., Rio, C., Sanchez, C., & Lavigne, O. (2012). Calcium–magnesium–alumo-silicate (CMAS) degradation of EB-PVD thermal barrier coatings: Characterization of CMAS damage on ex-service high-pressure blade TBCs. *Surface and Coatings Technology*, 208, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.074>
- [133] Morelli, S., Testa, V., Bolelli, G., Ligabue, O., Molinari, E., Antolotti, N., & Lusvarghi, L. (2020). CMAS corrosion of YSZ thermal barrier coatings obtained by different thermal spray processes. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(12), 4084–4100. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.058>
- [134] Gennes, P. G., Brochard-Wyart, F., & Quéré, D. (2004). Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves (pp. 7–9). Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21656-0>
- [135] Klarstrom, D. L., Pike, L. M., & Ishwar, V. R. (2013). Nickel-base alloy solutions for ultrasupercritical steam power plants. *Procedia Engineering*, 55, 221–225. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.03.246>
- [136] Ezugwu, E. O., Bonney, J., & Yamane, Y. (2003). An overview of the machinability of aeroengine alloys. *Journal of materials processing technology*, 134(2), 233–253. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)01042-7](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)01042-7)
- [137] Mauer, G., Sebold, D., Vaßen, R., Hejrani, E., Naumenko, D., & Quadackers, W. J. (2017). Impact of processing conditions and feedstock characteristics on thermally sprayed MCrAlY bondcoat properties. *Surface and Coatings Technology*, 318, 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.079>
- [138] Joeris, J. (2023). Abscheidung kolumnarer Wärmedämmschichten mittels Suspensionsplasmaspritzen (SPS) und Plasma Spray. <https://doi.org/10.13154/294-10728>
- [139] 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, 182–189. <https://doi.org/10.1007/s11666-013-9971-2>
- [140] Priest, M. S., & Zhang, Y. (2015). Synthesis of clean aluminide coatings on Ni-based superalloys via a modified pack cementation process. *Materials and Corrosion*, 66(10), 1111–1119. <https://doi.org/10.1002/maco.201408046>
- [141] Bale, C. W., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S. A., Eriksson, G., Hack, K., ... & Petersen, S. (2009). FactSage thermochemical software and databases—recent developments. *Calphad*, 33(2), 295–311. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.09.009>
- [142] Rezanka, S. (2015). Abscheidung von Wärmedämmschichtsystemen mit dem Plasma Spray-Physical Vapor Deposition-(PS-PVD-) Prozess-Untersuchung des Prozesses und

- der hergestellten Schichten (No. FZJ-2015-07483). Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren
- [143] Montavon, G. (2004). Quality control of thermal sprayed coatings. Course Thermal spraying, Aliderte Limoges France.
 - [144] Varacalle DJ Jr, Guillen DP, Deason DM, Rhodaberger W, Sampson E (2006) Effect of grit-blasting on substrate roughness and coating adhesion. *J Therm Spray Technol* 15(3):348–355. <https://doi.org/10.1361/105996306X124347>
 - [145] Material Data sheet. Haynes International – Haynes® 282® alloy. 2022
 - [146] Bäker, M. (2014). Influence of material models on the stress state in thermal barrier coating simulations. *Surface and Coatings Technology*, 240, 301-310. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.045>
 - [147] Kerkhoff, G. (2000). Vergleich zwischen experimentell beobachteten Versagensmustern und berechneten Spannungsverteilungen in thermisch belasteten ebenen und gekrümmten 8YSZ Wärmedammschichten. Dissertation. Ruhr-Universität Bochum.
 - [148] Munro, M. (1997). Evaluated material properties for a sintered alpha-alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(8), 1919-1928. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03074.x>
 - [149] Nordhorn, C. (2014). Spannungsinduziertes Versagen in Hochtemperaturschichtsystemen (No. FZJ-2015-01523). Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren.
 - [150] Houdková, Š., Kašparová, M., & Zahálka, F. (2010). The influence of spraying angle on properties of HVOF sprayed hardmetal coatings. *Journal of thermal spray technology*, 19, 893-901. <https://doi.org/10.1007/s11666-010-9514-z>
 - [151] Tillmann, W., Vogli, E., & Krebs, B. (2008). Influence of the spray angle on the characteristics of atmospheric plasma sprayed hard material based coatings. *Journal of thermal spray technology*, 17, 948-955. <https://doi.org/10.1007/s11666-008-9261-6>
 - [152] Li, C. J., Li, W. Y., Wang, Y. Y., & Fukanuma, H. (2003). Effect of spray angle on deposition characteristics in cold spraying. *Thermal spray*, 91-96. <https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2003p0091>
 - [153] Fauchais, P., Vardelle, M., Coudert, J. F., Vardelle, A., Delbos, C., & Fazilleau, J. (2005). Thermal plasma deposition from thick to thin coatings and from micro-to nanostructure. *Pure and applied chemistry*, 77(2), 475-485. <https://doi.org/10.1351/pac200577020475>
 - [154] Smith, M. F., Neiser, R. A., & Dykhuizen, R. C. (1994). An investigation of the effects of droplet impact angle in thermal spray deposition (No. CONF-940684-). Sandia National Laboratories (SNL), Albuquerque, NM, and Livermore, CA (United States).
 - [155] Oksa, M., Turunen, E., Suhonen, T., Varis, T., & Hannula, S. P. (2011). Optimization and characterization of high velocity oxy-fuel sprayed coatings: techniques, materials, and applications. *Coatings*, 1(1), 17-52. <https://doi.org/10.3390/coatings1010017>
 - [156] Naji, A. (2018). Design of Al diffusion coatings for Fe-based and Ni-based alloys (Doctoral dissertation, Dissertation, RWTH Aachen University, 2018).

- [157] Gao, F. (2013). Plasma spray and pack cementation process optimization and oxidation behaviour of novel multilayered coatings (Doctoral dissertation, Carleton University).
- [158] Mercier, S., Iozzelli, F., Bacos, M. P., & Josso, P. (2004, July). Innovative coating for aggressive environments: land-based gas turbine applications. In *Materials Science Forum* (Vol. 461, pp. 949-956). Trans Tech Publications Ltd.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.461-464.949>
- [159] Karunaratne, M. S. A., Kyaw, S., Jones, A., Morrell, R., & Thomson, R. C. (2016). Modelling the coefficient of thermal expansion in Ni-based superalloys and Bondcoatings. *Journal of Materials Science*, 51, 4213-4226. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9554-3>
- [160] Rüßmann, M., Bakan, E., Schrüfer, S., Guillon, O., & Vaßen, R. (2024). Investigation of the cooling hole blockage induced by different thermal spray TBC deposition processes. *Surface and Coatings Technology*, 493, 131278.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131278>
- [161] VanEvery, K., Krane, M. J., Trice, R. W., Wang, H., Porter, W., Besser, M., ... & Almer, J. (2011). Column formation in suspension plasma-sprayed coatings and resultant thermal properties. *Journal of thermal spray technology*, 20, 817-828.
<https://doi.org/10.1007/s11666-011-9632-2>
- [162] Bernard, B., Bianchi, L., Malié, A., Joulia, A., & Rémy, B. (2016). Columnar suspension plasma sprayed coating microstructural control for thermal barrier coating application. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(4), 1081-1089.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.018>
- [163] Joeris, J., Tiwari, A., Brinckmann, S., Kurze, F., Guillon, O., & Vaßen, R. (2023). Evaluation of major factors influencing the TBC topcoat formation in axial suspension plasma spraying (SPS). *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 20(2), 884-895. <https://doi.org/10.1111/ijac.14288>
- [164] Angenete, J., & Stiller, K. (2002). Comparison of inward and outward grown Pt modified aluminide diffusion coatings on a Ni based single crystal superalloy. *Surface and coatings Technology*, 150(2-3), 107-118. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01544-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01544-4)
- [165] Lowrie, R., & Boone, D. H. (1977). Composite coatings of CoCrAlY plus platinum. *Thin Solid Films*, 45(3), 491-498. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90236-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90236-X)
- [166] Hancock, P., Chien, H. H., Nicholls, J. R., & Stephenson, D. J. (1990). In situ measurements of the mechanical properties of aluminide coatings. *Surface and Coatings Technology*, 43, 359-370. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(90\)90088-T](https://doi.org/10.1016/0257-8972(90)90088-T)
- [167] H. Bernard, L. Remy, *Proceed. High Temperature Materials for Power Engineering*, Kluwer Academic Publications, Dordrecht, The Netherlands, 1990, pp. 1185–1194.

- [168] Rickerby, D. S., & Winstone, M. R. (1992). Coatings for gas turbines. *MATERIAL AND MANUFACTURING PROCESS*, 7(4), 495-526.
<https://doi.org/10.1080/10426919208947439>
- [169] 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>
- [170] Wang, P. (2017). Numerical simulation of plasma spray-physical vapor deposition (No. FZJ-2017-08316). *Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren*.
- [171] Rüßmann, M., Bakan, E., Mack D., Tandler M., Mücke R., Schrüfer, S., Guillon, O., & Vaßen, R. (2025). Thermal cycling tests of APS and SPS TBC Systems on additively manufactured samples with cooling holes. *Surface and Coatings Technology*.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132864>
- [172] 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)
- [173] Evans, A. G., Crumley, G. B., & Demaray, R. E. (1983). On the mechanical behavior of brittle coatings and layers. *Oxidation of metals*, 20, 193-216.
<https://doi.org/10.1007/BF00656841>
- [174] Uczak de Goes, W., Ossiansson, M., Markocsan, N., Gupta, M., Honnerová, P., & Veselý, Z. (2022). Influence of spray angle on microstructure and lifetime of suspension plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 31(7), 2068-2090. <https://doi.org/10.1007/s11666-022-01436-7>
- [175] Vaßen, 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, 835-845. <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9389-z>
- [176] Munz, D., Fett, T. (1989). Bruchmechanik. In: *Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe. Werkstoff-Forschung und -Technik*, vol 8. Springer, Berlin, Heidelberg.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-51710-5_3
- [177] Poerschke, D. L., & Levi, C. G. (2015). Effects of cation substitution and temperature on the interaction between thermal barrier oxides and molten CMAS. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(2), 681-691. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2014.09.006>

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	a) REM-Querschnitt einer lasergebohrten Kühlbohrung (nach Ebrahimzade et al., 2019 [7]) b) Laserbohren durch eine Turbinenschaufel (nach Beck, 2011 [8])	2
Abbildung 2	a) Aufbau eines Flugzeugtriebwerks des Typs Trent 500 nach (nach Rolls Royce, 2019 [11]) b) Beispiel einer Turbinenschaufel mit Kühllöchern (nach Cleyen, 2013 [12]) c) SEM-Querschnitt eines WDS-Systems mit EB-PVD Topcoat und Temperaturgradienten durch diese (nach Padture et al., 2002 [13])	4
Abbildung 3	(A) T-S Diagramm und (B) P-V Diagramm eines idealen Brayton Zyklus (nach Guillon, 2009 [16])	5
Abbildung 4	Effizienz einer Gasturbine als Funktion des Druckverhältnisses für verschiedene Turbineneinlasstemperaturen (nach Klein & Nellis, 2011 [18]). $T_{\text{Umgebung}} = 20^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$, Methan als Brennstoff, $\eta_{\text{gt}} = 0,88$, $\eta_{\text{pt}} = 0,82$, $\eta_{\text{c}} = 0,85$ (siehe Abkürzungsverzeichnis). Der Pfeil deutet auf die Entwicklung der Maxima hin	6
Abbildung 5	Die Entwicklung und Projektion der Temperaturbeständigkeit von Superlegierungen auf Ni-Basis (grau), TBC (grün, grobe Schätzungen) und CMC (blau, grobe Schätzungen) für Gasturbinenmotoren und maximal zulässige Gastemperaturen mit Kühlung (rot, grobe Schätzungen) (nach Padture, 2016 [1])	7
Abbildung 6	Wärmestrom (Q) im System Gas-TBC-Metall ohne zusätzliche Kühlung (nach Eldridge et al., 2016 [21])	8
Abbildung 7	Wärmeübergang durch eine Turbinenschaufel mit Luftkühlung (nach Eldridge et al., 2016 [21])	9
Abbildung 8	a) Fächerförmige und zylindrische Kühllöcher hergestellt mit Funkenerodieren (EDM) nach Bunker, 2000 [28] b) Querschnitt von fächerförmigen b) und zylindrischen c) Kühllöchern mit Parametern wie Neigungswinkel (α), Länge L und Durchmesser D (nach Zhang et al. 2020 [28])	10
Abbildung 9	Abnahme der Kühleffektivität mit Zunahme des Blockierens (BR = Schichtdicke/Durchmesser des Lochs) durch eine TBC-Beschichtung auf einer Turbinenschaufel während eines Windtunnel-Tests. Für ein konstantes Blowing ratio = 0,7 mit a) BR = 0 (kein Blockieren), b) BR = 0,2, c) BR = 0,5, d) BR = 0,8 (nach Zhang et al., 2022 [30])	11
Abbildung 10	Schematische Darstellung des Laserstrahlschmelzens nach dem Pulverbettverfahren (BG ETEM, 2021 [41])	12

Abbildung 11	Schematischer Aufbau eines Wärmedämmschichtsystems mit ungefähren Dicken der Schichten und Eigenschaften dieser (nach Clarke et al., 2012 [42])	13
Abbildung 12	Phasenumwandlungen des Zirkoniumoxids (Bürgel et al., 2011 [54])	15
Abbildung 13	Phasendiagramm $ZrO_2 - Y_2O_3$ (Bürgel et al., 2011 [54])	16
Abbildung 14	Schematisches Bild des Atmosphärischen Plasma Spritzens und Schichtaufbaus durch Stapelung von Fladen (Splats) (nach Fauchais, 2021 [43])	17
Abbildung 15	Vorgänge beim SPS-Prozess mit Injektion und Zerstäubung der Suspension, Verdampfung des Ethanol/Wassers, Agglomeration einzelner Partikel und Aufschmelzen, bis zur Abscheidung von Splats und Schichtaufbau (nach Ganvir et al., 2019 [64])	18
Abbildung 16	a) Schematischer 3-Zonen-Aufbau eines Plasmagasstromes (modifiziert nach Fauchais et al., 2015 [71]) b) Reales Bild in Falschfarben eines SPS-Plasmagasstromes, gespritzt mit einem Axial-III-Plasmabrenner (Foto von H. Moitroux) c) Plasmagasstrom mit gespritzter Suspension neben einem Substrat (Foto von H. Moitroux)	21
Abbildung 17	a) Schematisches Bild des Plasmagasstromes mit Partikelflugbahnen b) Bildung einer kolumnaren Mikrostruktur modifiziert nach (nach Bernard et al., 2017 [9])	23
Abbildung 18	Laminare und turbulente Grenzschicht einer längsangeströmten Platte (Böswirth & Bschorer, 2012 [78])	25
Abbildung 19	Phasendiagramm des Al-Ni-Systems mit den Phasen jeweils ergänzt nach (Lopez, 2002 [88])	27
Abbildung 20	Übersicht über die Reaktionen, die während des Aluminier-Verfahrens ablaufen können. Erstellt aus (Chandio, 2015 [87]), (Thoma et al., 2011 [97])	29
Abbildung 21	Low-and High activity NiAl-Schicht (nach Wärmebehandlung) hergestellt in einer Nickelsuperlegierung (In738) (nach Goward et al., 1971 [100])	30
Abbildung 22	Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit verschiedener Materialien (nach Nicholls, 1998 [105])	32
Abbildung 23	a) Kraft mit Normal- und zwei Tangentialkomponenten, welche auf ein Flächenelement ΔA wirken b) Spannungskomponenten mit Normalspannungen (rot) und Schubspannungen (blau) (Gross & Marx, 2012 [106])	34
Abbildung 24	Schematische Darstellung der Krümmungsänderung bei thermischer Beanspruchung von Beschichtung und Substrat (erstellt aus Matejicek & Sampath, 2003 [108], und Rezanian, 2016 [110])	36
Abbildung 25	a) Spannungen an einer sinusförmigen Bondcoat-Topcoat-Grenzfläche mit Amplitude A und Wellenlänge L während des Abkühlens b) Spannungsinversion nach Wachstum einer TGO-Schicht während des Abkühlens (Vaßen et al., 2001 [113])	37
Abbildung 26	Kraft-Fluss-Diagramm bei einer Platte mit Loch unter uniaxialer Belastung. Kraftflusslinien (rot) mit minimalem Abstand zueinander zeigen Spannungskonzentrationen an den Löchern. Kartesisches/radiales Koordinatensystem (rechts oben) nach [116]	38

Abbildung 27	Spannungskonzentrationsfaktoren in tangentialer Richtung (θ) für unterschiedliche Belastungen einer Platte mit Loch, modifiziert nach [116].	39
Abbildung 28	Entwicklung des Spannungszustandes einer Wärmedämmschicht in Abhängigkeit der Temperatur und verschiedener Mikrostrukturen (Bakan & Vaßen, 2017 [124]).	41
Abbildung 29	a) Bild des additiv gefertigten Substrates des Typs Haynes 230 b) REM-Bild eines Längsschliffes durch ein Kühlloch.	44
Abbildung 30	Geometrie der Substrate für Burner-Rig-Tests.	45
Abbildung 31	a) Bild des additiv gefertigten Substrates des Typs Haynes 282 b) REM-Bild eines Längsschliffes durch ein Kühlloch.	45
Abbildung 32	a) Bild der Bleche des Legierungstyps C263 b) REM-Bild eines Längsschliffes durch ein Kühlloch.	46
Abbildung 33	Schematischer Versuchsaufbau der HVOF-Experimente.	47
Abbildung 34	Schematischer Aufbau des TriplexPro 210 Plasmabrenners (nach Oerlikon Metco Produkt-Datenblatt, 2024).	48
Abbildung 35	Schematischer Aufbau des Axial-III-Brenners (nach Mettech-Produkt-Datenblatt, 2024).	49
Abbildung 36	Aufbau des Pack Cementation mit Tiegel im Quarzglasrohr.	53
Abbildung 37	Verwendetes Ofen-Programm für die Pack-Cementation-Versuche.	54
Abbildung 38	a) Schematisches Bild des Out-of-pack-cementation-Aufbaus (nach Priest & Zhang, 2015 [140]) b) Bestandteile des Aufbaus, wie Aluminiumoxidringe und Aluminiumoxidpapier c) Gesamtaufbau.	54
Abbildung 39	Definitionen einer Oberfläche: a) Profil, b) Formdefekt, c) Welligkeit, d) Rauheit (nach Fauchais, 2021 [43] und Montavon, 1997 [143]).	59
Abbildung 40	Beispiel einer Bildanalyse an REM-Bildern mit Kühllöchern zur Bestimmung des Blockierverhältnisses BR. a) Markierte Lochfläche am Beispiel der Haynes 230-Substrate und b) C263-Substrate mit Fläche der Bondcoat (blau) und Topcoat (rot).	61
Abbildung 41	a) Aufbau des Flüssigkeitspermeations-Prüfstandes b) Probenhalter mit Substrat und Abdichtungsringen.	62
Abbildung 42	Durchschnittlicher Temperaturverlauf eines Zyklus aus Temperaturdaten von drei Thermoelementen innerhalb des Ofens (je ein Thermoelement bei den Proben und ein Thermoelement im oberen Bereich des Ofens).	63
Abbildung 43	CMOS-Kamera-Bilder (Falschfarben) aufgenommen während des Abkühlens. b) Beginn des Chippings (durch Pfeil markiert) c) Degradation bis zur Bondcoat.	65
Abbildung 44	a) 2D-achsensymmetrisches Modell für die flache Geometrie und b) Geometrie mit einem Kühlloch.	67
Abbildung 45	Lasermikroskop-Aufnahmen der Oberfläche der Haynes 230-Legierung. Höhen-Bild 20x Vergrößerung (links) und 50x Vergrößerung (rechts).	69
Abbildung 46	Lasermikroskop Aufnahmen der Oberfläche der Haynes 282 Legierung. Höhen-Bild 5x Vergrößerung (oben) und 20x Vergrößerung (unten).	70
Abbildung 47	REM-Bilder der Pocket-Struktur bei mit unterschiedlich gespritzten Winkeln hergestellten HVOF-CoNiCrAlY-Bondcoats.	71
Abbildung 48	REM-Bilder der HVOF-Bondcoat Mikrostruktur im Kühlloch nach Spritzen mit einem 79°-Winkel.	71

Abbildung 49	Vergleich der Abscheideeffizienz mit geänderten Spritzwinkeln der mit HVOF gespritzten CoNiCrAlY-Bondcoats	72
Abbildung 50	Schematische Darstellung der Entwicklung der normalen und tangentialen Geschwindigkeiten als Funktion des Spritzwinkels (nach Montavon, 1997 [142])	73
Abbildung 51	REM-Bilder der Kühllöcher nach Spritzen der Bondcoats mit dem HVOF-Prozess a) und b) und VPS-Prozess für 90° und 79° Spritzwinkel c) und d)	74
Abbildung 52	Normalisiertes Blockierverhältnis für die HVOF- und VPS-gespritzten Bondcoats	75
Abbildung 53	REM-Bilder der VPS-Bondcoat-Mikrostruktur im Kühlloch nach Spritzen mit einem 79°-Winkel	75
Abbildung 54	Chrom- und Aluminiumgehalt vom Donormaterial Cr-Al und den Substraten Haynes 230 und Haynes 282 bestimmt durch ICP-OES. Chrom- und Aluminiumgehalt des Haynes 282-Substrates stammen hier aus der nominalen Zusammensetzung	77
Abbildung 55	Fugazität der Metallhalide für die Reaktion von Chlor (von NH_4Cl) mit Aluminium und Chrom des Cr-Al-Donormaterials	78
Abbildung 56	a) XRD-Diffraktogramm einer eingebetteten alitierten Haynes 230-Probe (REM-Querschliff) b) REM-Bild der hergestellten Nickelaluminid-Diffusionsschicht und c) EDS-Linienprofil-Analyse entlang des gelben Pfades. Die Zusammensetzung in Gewichtsprozent wurde anhand von EDS-Punktmessungen nahe der IDZ gemessen	79
Abbildung 57	EDS-Mapping der Interdiffusionszone der alitierten Haynes 230-Legierung .	80
Abbildung 58	Phasenzusammensetzung der Oberseite der hergestellten Nickelaluminid-Diffusionsschichten in der Nickelbasislegierung Haynes 282	80
Abbildung 59	Bilder der Vorder- und Rückseite von Diffusionsschicht 1 (ohne Wärmebehandlung). Zusätzlich ist der zentrale Messbereich der XRD-Messungen rot markiert. Unter den Bildern ist das dazugehörige Röntgendiffraktogramm gezeigt	81
Abbildung 60	REM-Bild der Mikrostruktur der unbehandelten Diffusionsschicht (a) und nach einer Wärmebehandlung bei 1100°C (1h) in Argon-Atmosphäre (b).....	82
Abbildung 61	a) REM-Bild der Mikrostruktur einer mit einer Out-of-pack-cementation hergestellten Nickelaluminid-Diffusionsschicht nach einer Wärmebehandlung und b) Röntgendiffraktogramme vor und nach der Wärmebehandlung.....	83
Abbildung 62	a) REM-Schliffbild eines Kühllochs einer alitierten Haynes 230-Legierung und b) Haynes 282-Legierung	84
Abbildung 63	REM-Bilder der Kühllochgeometrien nach Beschichtung mit HVOF-Bondcoats und APS-, SPS- oder PS-PVD-Topcoats. In der linken Spalte sind die ALM Haynes 230-Substrate und in der rechten Spalte die C263-Blechsubstrate. Die roten Markierungen zeigen Stellen mit Schichtwachstum außerhalb des direkten Einflussbereiches des Plasmabrenners.....	85
Abbildung 64	Durchschnittliches Blockierverhältnis BR (von je zwei Löchern) der verschiedenen Topcoats, gespritzt auf HVOF-Bondcoat-beschichteten ALM-Haynes 230-Substraten mit komplexer Kühllochgeometrie und C263-Blechsubstraten mit fächerförmigen Kühllöchern	86

Abbildung 65	APS-Schicht im flachen Bereich einer Probe zwischen Kühlloch und Rand. TC = durchschnittliche Schichtdicke und Porosität P bestimmt in den flachen Bereichen zwischen Kühllochern und Rand bzw. zwischen den Kühlöchern .87	
Abbildung 66	APS-Mikrostruktur a) innerhalb der Pocket-Struktur des ALM-Substrats Haynes 230 und b) innerhalb des inneren Kühllochbereiches88	
Abbildung 67	a) APS-Schicht mit 500 Mikrometern Schichtdicke auf einem Bondcoat-beschichteten ALM-Substrat des Typs Haynes 230. Der rote Pfeil zeigt den Bereich an, wo das Kühlloch am meisten blockiert wurde. b) APS-Schicht ($452 \pm 14 \mu\text{m}$) auf einem Bondcoat-beschichteten ALM-Substrat des Typs Haynes 230 mit offenen Kühlöchern (vor der Beschichtung mit BC und TC wurde die Rückseite offen geschliffen).....88	
Abbildung 68	C263 Blech mit einem fächerförmigen Kühlloch nach Beschichtung mit einer HVOF-Bondcoat und APS-Topcoat.....89	
Abbildung 69	Vergleich des Blockierens zwischen 90° (BR: $0,038 \pm 0,003 \text{ } \mu\text{m}$) und 70° (BR: $0,038 \pm 0,004 \text{ } \mu\text{m}$) gespritzten APS-Schichten auf einem mit einer HVOF-Bondcoat beschichteten ALM Haynes 282-Substrat.....90	
Abbildung 70	SPS-Schicht im flachen Bereich einer Probe zwischen Kühlloch und Rand. TC = durchschnittliche Schichtdicke, Porosität P, Kolumnendichte KD bestimmt in den flachen Bereichen zwischen Kühllochern und Rand bzw. zwischen den Kühlöchern90	
Abbildung 71	SPS-Mikrostruktur a) innerhalb der Pocket-Struktur des ALM-Substrats Haynes 230 und b) Abgelagerte SPS - Topcoat-Partikel im inneren Kühllochbereich ab c) SPS-Topcoat mit abwechselnden porösen und dichteren Lagen91	
Abbildung 72	SPS-Mikrostruktur der Ausgangssuspension mit 40 Gewichtsprozent Feststoffgehalt92	
Abbildung 73	Ablagerung von Agglomeraten in SPS-Schicht bei Verwendung einer verdünnten Suspension92	
Abbildung 74	SPS-Mikrostruktur im a) flachen Bereich und in der b) Pocket-Struktur.....93	
Abbildung 75	Vergleich der Kolumnendichten, Porosität und des Blockiervhältnisses BR (normalisiert) für die mit unterschiedlichen Parametern hergestellten SPS-Schichten. Abkürzungen: a) H230 = Haynes 230 und b) H282 = Haynes 282..94	
Abbildung 76	SPS - Schichtsystem in Kühlloch des Haynes 230-Substrates mit jeweiligen Anteilen LOS und NLOS, welche zusammen das Blockieren durch die SPS-Schicht beschreiben95	
Abbildung 77	Zusammensetzung des Blockiervhältnisses BR für die SPS - Parametervariationen. Es wird nach Line-of-Sight (LOS) und Non-Line-of-Sight (NLOS) Blockieren unterschieden. Die horizontalen Linien zeigen das Blockiervhältnis der APS-Schichten für die a) H230 und b) H282-Legierung.95	
Abbildung 78	Abscheideeffizienz AE versus Blockiervhältnis BR für a) Haynes 230 Proben und b) Haynes 282 Proben.....96	
Abbildung 79	REM-Bilder eines Kühllochs nach Beschichtung mit SPS, hergestellt mit unterschiedlichen Spritzparametern. a) Standard (Haynes 230), b) Max. Gasstrom (Haynes 230), c) Offene Kühlöcher + max. Kühlluftstrom von	

	Rückseite (Haynes 230), d) Standard (Haynes 282), e) Niedriger Gesamtgasstrom (Haynes 282), f) 70°-Spritzwinkel (Haynes 282).....	96
Abbildung 80	SPS-Schicht bei Verwendung eines maximalen rückseitigen Kühlluftstromes. Hier ist ein Kühlloch gezeigt, dass nicht oder nur teilweise von dem Kühlluftstrom durchströmt wurde	98
Abbildung 81	Vergleich der SPS-Schichten mit einem a) Standard-90°-Winkel (BR: $0,027 \pm 0,002 \text{ } \mu\text{m}$) und b) einem 70°-Winkel (BR: $0,021 \pm 0,002 \text{ } \mu\text{m}$), jeweils mit offenen Kühllöchern und rückseitigem Kühlluftstrom von 2,5 bar.....	98
Abbildung 82	REM-Bilder der SPS-Schichten am Kühlloch: a) Niedriger Gasstrom (P11): poröse kolumnare Mikrostruktur, b) Max. Gasstrom (P2): dichte kolumnare Mikrostruktur mit vertikalen Rissen.....	99
Abbildung 83	REM-Bilder einer additiv gefertigten alitierten Haynes 230 Legierung mit Kühllöchern beschichtet mit SPS. b) Delaminationsrisse zwischen Topcoat und Diffusionsschicht. c) Abwechselnde Lagen aus dichterem Material und porösen Lagen aus runden Partikeln.....	100
Abbildung 84	Lasermikroskop-Bilder a) vor und b) nach der Alitierung der ALM Haynes 230 Substrate	101
Abbildung 85	Alitiertes ALM Haynes 230 Substrat nach Sandstrahlen (F22) und Beschichtung mit SPS	102
Abbildung 86	Duktil-spröde Übergangstemperaturen verschiedener MCrAlY-Beschichtungen Zusammensetzungen im Vergleich zu Aluminid-Diffusionsschichten (Rickerby & Winstone, 1992 [168])	102
Abbildung 87	Thermodynamische Eigenschaften wie a) Enthalpie, b) Dichte, c) Viskosität, d) Schallgeschwindigkeit, e) Spezifische Wärmekapazität und f) Thermische Leitfähigkeit für reines Argon und die verwendete Gasmischung 75Ar-15H ₂ -10N ₂ im Temperaturbereich von 0-20.000 Kelvin bei einem Druck von 1 bar	103
Abbildung 88	Konturplots der a) Temperatur und b) Dichte des Gasstromes bei einem Volumenstrom von 300 NI/min, bestimmt aus Fluid-Simulationen (Ansys Fluent - 2024 R2)	104
Abbildung 89	Kontur-Plots der Gas-Geschwindigkeit für eine flache Probengeometrie für a) 200 NI/min b) 300 NI/min c) 300 NI/min und 70 Grad Spritzwinkel und d) 400 NI/min. In den Bildern e) bis h) ist die Geschwindigkeit in Form von Vektoren im Bereich vor dem Substrat dargestellt (Ansys Fluent - 2024 R2)	105
Abbildung 90	Geschwindigkeit und statischer Druck der verschiedenen Gasströme entlang einer zentralen Linie vom Gaseinlass zur Substratoberfläche für eine flache Probengeometrie (Ansys Fluent - 2024 R2)	106
Abbildung 91	Flache Geometrie: Konturplot des statischen Drucks für a) 200 NI/min, b) 300NI/min, c) 300 NI/min mit 70° Spritzwinkel und d) 400 NI/min	106
Abbildung 92	Aufbau des Wandgasstromes vor der Substratoberfläche der flachen Geometrie für einen Gasstrom von 300 NL/min mit eingezeichnetem theoretischen Verlauf der Gas-Grenzschicht	107
Abbildung 93	a) Geschwindigkeitsprofile in Y-Richtung für eine hohe (rot) und niedrige Gasstromrate (blau) entlang des Zentrums der Probe bis zum Rand mit einem Bereich bis 1 mm vor dem Substrat b) Verlauf der Gas-Grenzschichtdicke vom	

	Zentrum zum Rand der Probe für unterschiedliche Gasströme (bestimmt per Bildanalyse)	107
Abbildung 94	Kontur-Plots der Gas-Geschwindigkeit für eine Substratgeometrie mit geschlossenen Kühllöchern für a) 200 NI/min, b) 300 NI/min, c) 300 NI/min bei 70 Grad Spritzwinkel und d) 400 NI/min. In den Bildern e) bis h) ist die Geschwindigkeit in Form von Vektoren im Bereich vor dem Substrat dargestellt	109
Abbildung 95	Geometrie mit geschlossenen Kühllöchern: Konturplot des statischen Drucks für a) 200 NI/min, b) 300 NI/min, c) 300 NI/min mit 70° Spritzwinkel und d) 400 NI/min	109
Abbildung 96	Verwirbelungen des Gasstroms (300 NI/min) in geschlossenen Lochstrukturen bei einem Kühlloch im a) unteren Bereich und b) im oberen Bereich des Substrates	110
Abbildung 97	Kontur-Plots der Gas-Geschwindigkeit für eine flache Probengeometrie für a) 200 NI/min, b) 300 NI/min, c) 300 NI/min bei 70 Grad Spritzwinkel und d) 400 NI/min. In den Bildern e) bis h) ist die Geschwindigkeit in Form von Vektoren im Bereich vor dem Substrat dargestellt	111
Abbildung 98	Geometrie mit offenen Kühllöchern: Konturplot des statischen Drucks für a) 200 NI/min, b) 300 NI/min, c) 300 NI/min mit 70° Spritzwinkel und d) 400 NI/min	112
Abbildung 99	Verwirbelungen des Gasstroms (300 NI/min) in offenen Lochstrukturen bei einem Kühlloch im a) unteren Bereich und b) im oberen Bereich des Substrates	112
Abbildung 100	Partikelflugbahnen (schwarze Linien) von 1 µm großen Partikeln vom Partikel-Einlass startend und Endposition (rot) auf den flachen Substraten bei a) 200 NI/min, b) 300 NI/min mit 70 Grad-Spritzwinkel, c) 300 NI/min und d) 400 NI/min. GP = gelandete Partikel.....	114
Abbildung 101	Partikelflugbahnen (schwarze Linien) von 1-µm großen Partikeln und Endposition (rot) auf den Substraten mit geschlossenen Kühllöchern bei a) 200 NI/min, b) 300 NI/min mit 70 Grad-Spritzwinkel, c) 300 NI/min, d) 300 NI/min mit Auftreffen des Gasstromes im Kühlloch e) 400 NI/min	115
Abbildung 102	Partikelflugbahnen (schwarze Linien) von 1 µm großen Partikeln und Endposition (rot) auf den Substraten mit offenen Kühllöchern bei a) 200 NI/min, b) 300 NI/min mit 70 Grad-Spritzwinkel, c) 300 NI/min, d) 300 NI/min mit Auftreffen des Gasstromes im Kühlloch und e) 400 NI/min	116
Abbildung 103	Ablenkverhalten von Partikeln mit einem Durchmesser von einem Mikrometer in den verschiedenen Simulationsmodellen. Die gestrichelte Linie zeigt die Ablenkungszahl, bei der keine Ablenkung stattfindet, also bei $x = 70$ mm, y und $z = 0$ (Ablenkungszahl = 7,345)	117
Abbildung 104	a) REM-Aufnahmen, die die PS-PVD-Beschichtung innerhalb der Pocket-Struktur zeigen, b) Ablagerung kugelförmiger YSZ-Partikel im Bereich der inneren Kühllöpfung und c) dünne PS-PVD-Deckschicht, die sich in der Mitte der Pocket-Struktur bildete	119
Abbildung 105	Geschwindigkeitsvektoren entlang des Substrates, skaliert mit den Farben des Drucks. Das Substrat steht senkrecht zum PS-PVD-Plasmasstrom für eine	

Zusammensetzung von 35 Ar - 60 He bei einem Kammerdruck von 200 Pa (modifiziert nach Wang, 2017 [128])	120
Abbildung 106 Geringeres Wachstum des PS-PVD-Topcoats innerhalb des fächerförmigen offenen Kühllochs der C263-Blechprobe.....	121
Abbildung 107 REM-Bilder der Querschliffe einer alitierten C263 Button-Probe mit zylinderförmigen Kühllöchern (Durchmesser 1 mm) beschichtet mit einer PS-PVD-YSZ-Schicht	122
Abbildung 108 Defekte (schwarze Punkte) auf YSZ-PS-PVD Topcoat-Oberfläche	123
Abbildung 109 a) REM-Querschliff-Bilder der YSZ-PS-PVD Defekten b) REM-Bild des Defekts auf der Oberfläche c) Vergrößertes Bild eines YSZ-Agglomerates auf denen Kolumnen wachsen können	123
Abbildung 110 REM-Querschliffbilder der mit dem PS-PVD-Prozess beschichteten Graphit-Proben: a) 20 min Beschichtungszeit, Schwenkwinkel = 18°. b) und c) Ungleichmäßiger Pulverfluss bei 20 min Beschichtungszeit, Schwenkwinkel = 14°. c) An der Probenseite von b) aufgenommen mit reduzierter Agglomerat-Bildung.	125
Abbildung 111 a) Foto während des Beschichtens mit dem PS-PVD-Prozess und einem rotierenden Probenhalter, b) Mikrostruktur eines YSZ Topcoats auf einer Probe, welche auf dem rotierenden Substrathalter hergestellt wurde	126
Abbildung 112 Theoretischer Verlauf des Volumenstromes bei gleichmäßiger Reduktion der Lochradien aller 14 Kühllöcher	127
Abbildung 113 Verlauf des Volumenstroms während einer Messung eines unbeschichteten Substrates mit 14 Kühllöchern.	128
Abbildung 114 Mittelwert des Volumenstroms für eine unbeschichtete Probe und nach der Beschichtung mit einer HVOF-Bondcoat (~ 200 µm) und APS (~ 466 µm) bzw. SPS (~ 485 µm) Topcoat	129
Abbildung 115 As-sprayed Proben mit offenen Kühllöchern. a) APS (452 ± 14 µm) und b) SPS (502 ± 15 µm)	129
Abbildung 116 Durchschnittliche Lebensdauer in den Ofenzyklier-tests (T = 1100°C, 1 Zyklus: 120 min Heizen, 15 min Kühlen)	130
Abbildung 117 Fotos der APS- und SPS-Proben nach den Ofenzyklier-Tests	131
Abbildung 118 SPS-70°-Probe nach 100 Zyklen mit verschiedenen Rissen, die sich zwischen den Kanten und Löchern oder zwischen den Löchern ausbreiten (links), und vergrößertes Binärbild der ersten Kühllochreihe (rechts)	131
Abbildung 119 Durchschnittliche TGO-Dicke, ermittelt aus REM-Querschnitten, mit einer Linie, welche den Gesamtdurchschnitt aller Systeme darstellt	132
Abbildung 120 REM-Aufnahme einer APS-90°-Probe an der Grenzfläche zwischen Bondcoat und Topcoat nach 140 Ofenzyklen	132
Abbildung 121 a) Lasermikroskopie: Aufnahme des Querschnitts einer APS-90°-Probe nach 120 Ofenzyklen. In b) und c) sind REM-Bilder von ausgewählten Bereichen dargestellt.....	133
Abbildung 122 a) Lasermikroskopie: Aufnahme des Querschnitts einer SPS-90°-Probe nach 100 Ofenzyklen. In b) und c) sind REM-Bilder von ausgewählten Bereichen dargestellt.....	134
Abbildung 123 a) Zeichnung der Probengeometrie im Zentrum und am Rand mit zylindrischen Koordinatensystemen und einem lokalen Krümmungsradius b)	

	Spannungen nach dem Abkühlen an der rauen BC-TC-Grenzfläche, welche als sinusförmiges Profil dargestellt ist.....	135
Abbildung 124	Spannungen in MPa nach Abkühlung innerhalb der 2D-Flachprobengeometrie: a) maximale Hauptspannung, b) minimale Hauptspannung, c) Schubspannung in XY-Richtung. Die schwarzen Kanten zeigen das Modell im spannungsfreien Zustand bei der hohen Temperatur (1100°C). Die Verformung ist übertrieben dargestellt.	136
Abbildung 125	Modell der flachen Geometrie mit eingezeichnetem Pfad. b) Spannungen am BC-TC-Interface (in TC) und c) der TGO-TC-Interface (in TGO) entlang des Pfades. d) Richtungsvektoren der minimalen (blau) und maximalen Hauptspannungen (rot) in der Topcoat am Probenrand	137
Abbildung 126	a) Maximale Hauptspannungen, b) Minimale Hauptspannungen und c) Schubspannungen in einem 2D-achsensymmetrischen Modell (Rotation um Y) für die Probengeometrie mit einem Kühlloch	138
Abbildung 127	a) Spannungen in MPa entlang des eingezeichneten Pfades für b) BC-TC-Grenzfläche (in TC) und c) der BC-TGO-Grenzfläche (in TGO)	139
Abbildung 128	Spannungen in MPa entlang des eingezeichneten Pfades für b) BC-TC-Grenzfläche (in TC) und c) der BC-TGO-Grenzfläche (in TGO)	140
Abbildung 129	Unterschiedliche Rissarten aufgrund unterschiedlicher Spannungskomponenten an der Lochkante und dem Probenrand	141
Abbildung 130	Arrhenius-Plot der Lebensdauer der im Burner-Rig getesteten Proben. Die gestrichelte Linie entspricht dem in der Literatur angeführten Erfahrungswert, dass sich bei einer Reduktion der Temperatur des Bondcoats um 30 Grad Celsius die Lebensdauer verdoppelt (Vaßen et al., 2009 [175]). Die Schichtdicken der APS-Schichten lagen zwischen 350 und 400 µm, der SPS-Schichten zwischen 250 und 350 µm und der PS-PVD-Schichten zwischen 190 und 220 µm.	142
Abbildung 131	Fotos der Proben nach den Burner-Rig-Tests	143
Abbildung 132	Lasermikroskopie: Aufnahme der Querschnitte der getesteten Burner-Rig-Proben. Reihenfolge wie in Abbildung 131. Der rote Pfeil in Bild b) deutet auf eine lokale Delamination hin	144
Abbildung 133	Infrarot-Kamera-Bilder der a) APS-90°-Probe und SPS-70°-Probe, während der Heizphase im Burner-Rig Test. Aus den Bildern wurden mittels ImageJ Profillinien gesetzt und die Daten extrahiert.....	145
Abbildung 134	REM-Bilder der APS-90°-Schicht an der a) Kühllochkante, b) dem Beginn eines Kühlloches und c) Risse an der Oberfläche, ausgehend von den Ecken der Kühllöcher	145
Abbildung 135	REM-Bilder der SPS-90° Schicht an der a) Kühllochkante, b) Beginn eines Kühlloches und c) Oberfläche	146
Abbildung 136	REM-Bilder der SPS-90°-Schicht an der a) Kühllochkante, b) Vergrößerung der Schicht an der Kühllochkante und c) Schicht zwischen Kühlloch und Rand der Probe	146
Abbildung 137	Degradation der APS-, SPS- und PS-PVD-Schichtsysteme (2 Proben je System) während eines CMAS-Tests mit der Zykluszahl, bei der der Beginn des Abblätterns der Schicht (Chipping) erfolgte, sowie der Zykluszahl, bei der die Schicht bis zur Grenzfläche abgeplatzt war	148

Abbildung 138	Bilder der APS-, SPS- und PS-PVD-Schichtsysteme nach den Burner-Rig-Tests mit zusätzlichem CMAS-Auftrag. Der Bondcoat ist nicht direkt sichtbar, da dieser mit dem Silikatmaterial bedeckt ist.....	149
Abbildung 139	EDX-Messungen eines REM-Querschliffes einer APS-90°-Schicht nach Burner-Rig-Test mit CMAS-Auftrag.....	150
Abbildung 140	EDX-Messungen eines REM-Querschliffes einer SPS-90°-Schicht nach Burner-Rig-Test mit CMAS-Auftrag.....	151
Abbildung 141	EDX-Messungen eines REM-Querschliffes einer SPS-70°-Schicht nach Burner-Rig-Test mit CMAS-Auftrag.....	151
Abbildung 142	EDX-Messungen eines REM-Querschliffes einer PS-PVD-70°-Schicht nach Burner-Rig-Test mit CMAS-Auftrag	152
Abbildung 143	PS-PVD-Schicht a) am Rand der Probe, b) in der Mitte der Probe mit einer dichten Topcoat-Zwischenlage.....	152

Danksagung

An dieser Stelle sei den zahlreichen unterstützenden Personen gedankt, ohne deren Engagement die Realisierung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Robert Vaßen, möchte ich für die Möglichkeit danken, an diesem spannenden Projekt mitwirken zu dürfen. Sein Expertenwissen, seine Unterstützung und seine Ratschläge waren von unschätzbarem Wert.

Des Weiteren möchte ich Dr. Susanne Schrüfer für den regelmäßigen Austausch und die Einblicke in den Themenbereich sowie Rolls Royce Deutschland für die Versorgung mit Probenmaterial danken.

Meinen besonderen Dank möchte ich Dr. Emine Bakan aussprechen, die mich über den Zeitraum von etwas mehr als drei Jahren in herausragender Weise als Lehrerin, Kollegin und Freundin begleitet hat. Von ihr konnte ich sowohl fachlich als auch menschlich viel lernen und schätzte die tiefgründigen Gespräche, die wir auch während der Spaziergänge zur Mittagszeit auf dem Gelände des Forschungszentrums führten.

Des Weiteren möchte ich Prof. Georg Mauer für seine Hilfsbereitschaft und exzellente Unterstützung sowie anregende Diskussionen danken.

Dr. Hanna Heyl möchte ich für die Unterstützung bei der Reinigung der SPS-Anlage danken.

Schließlich danke ich Dr. Sylvain Badie für die gemeinsame Bewältigung des 55-km-Mammutmarschs in Duisburg.

Dr. Robert Mücke, Dr. Jochen Fiebig und Johannes Schmitt möchte ich für die Hilfe bei den Simulationen danken. Dr. Emil Mack und Martin Tandler danke ich für die Durchführung der thermischen Zyklertests. Volker Bader danke ich für die thermische Behandlung meiner Proben. Dr. Doris Sebold danke ich für die REM-Bilder. Ein großer Dank gilt auch Michael Xhonneux der mir mit seiner Expertise in der Metallographie eine große Hilfe für meine schwierigen Proben (welche mich manchmal verzweifeln ließen) war. Dr. Yoo Jung Sohn danke ich für die XRD-Rietveldverfeinerungen meiner Proben. Andrea Hilgers danke ich für die Viskositätsmessungen und Partikelgrößenanalysen.

Dr. Jana Joeris, Dr. Denise Koch und Dr. Dapeng Zhou danke ich für die Unterstützung beim Suspensionsplasmaspritzen. Frank Kurze, Karl-Heinz Rauwald und Ralf Laufs (welcher leider 2023 unerwartet starb) möchte ich für die Unterstützung bei den Plasmaspritzanlagen danken. Auch meinen Doktorandenkollegen Jens, Johannes, Maike und Tim möchte ich für die Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit bedanken.

Meiner Familie möchte ich für die Ermutigung und Unterstützung danken.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Vorname, Name	Martin Rüßmann
Geburtstag	20.02.1995
Geburtsort	Bonn

Berufserfahrung

5/2021 bis 12/2024	Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute of Energy Materials and Devices (IMD), Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IMD-2), Abteilung Werkstoffe für Hochtemperaturtechnologien, Jülich
1/2020 bis 4/2020	Praktikum im Bereich Forschung und Entwicklung, Invenox GmbH – Advanced Batteries, Garching b. München
4/2018 bis 9/2018	Masterand bei Siemens AG, Corporate Technology, München

Ausbildung

5/2021 bis 5/2025	Promotionsstudium an der Ruhr-Universität Bochum an der Fakultät für Maschinenbau Abschluss: Dr.-Ing.
10/2016 bis 9/2018	Masterstudium Geomaterialien und Geochemie an der Ludwig-Maximilians-Universität und Technischen Universität München Abschluss: Master of Science
10/2013 bis 9/2016	Bachelorstudium Geowissenschaften an der Ludwig-Maximilians-Universität und Technischen Universität München Abschluss: Bachelor of Science

Anhang

Abbildung	Schicht	Versuche-Laufnummern
Abbildung 47 a)	HVOF-BC-90°	M-21-216-dj
Abbildung 47 b)	HVOF-BC-79°	M-21-219-dj
Abbildung 47 c)	HVOF-BC-68°	M-21-217-dj
Abbildung 47 d)	HVOF-BC-45°	M-21-218-dj
Abbildung 48	HVOF-BC-79°	M-21-402-dj
Abbildung 49 a)	HVOF-BC-90°	M-24-058-dj
Abbildung 49 b)	HVOF-BC-79°	M-22-012-dj
Abbildung 49 c)	VPS-BC-90°	V-22-026-F4
Abbildung 49 d)	VPS-BC-79°	V-22-026-F4
Abbildung 53	VPS-BC-79°	V-22-026-F4
Abbildung 63 a)	APS-TC	M-21-516-tp
Abbildung 63 b)	APS-TC	M-22-199-tp
Abbildung 63 c)	SPS-TC	A-21-105-A3
Abbildung 63 d)	SPS-TC	A22-035-A3
Abbildung 63 e)	PS-PVD-TC	V-21-095-O3
Abbildung 63 f)	PS-PVD-TC	V-22-086-O3
Abbildung 65	APS-TC	M-21-516-tp
Abbildung 66	APS-TC	M-21-516-tp
Abbildung 67 a)	APS-TC	M-24-063-tp
Abbildung 67 b)	APS-TC	M-24-060-tp
Abbildung 68	APS-TC	M-22-199-tp
Abbildung 69 a)	APS-TC-90°	M-22-438-tp
Abbildung 69 b)	APS-TC-70°	M-22-441-tp
Abbildung 70	SPS-TC-90°	A-21-105-A3

Abbildung 71	SPS-TC-90°	A-21-105-A3
Abbildung 72	SPS-TC-90°	A21-054-A3
Abbildung 73	SPS-TC-90°	A-21-105-A3
Abbildung 74	SPS-TC-90°	A-24-001-A3
Abbildung 75	SPS-TC-H230-Std	A-24-001-A3
Abbildung 75	SPS-TC-H230-Max. Gasstromrate	A-23-062-A3
Abbildung 75	SPS-TC-H230- Max.Gasstromrate+ Nied- rige SD	A-23-063-A3
Abbildung 75	SPS-TC-H230-Offene Kühllö- cher	A-24-003-A3
Abbildung 75	SPS-TC-H230-Offene Kühllö- cher + max. Kühlluft	A-24-004-A3
Abbildung 75	SPS-TC-H230-Offene Kühllö- cher-70°SW	A-24-010-A3
Abbildung 75	SPS-TC-H282-Std	A-22-074-A3
Abbildung 75	SPS-TC-H282-Größere SD	A-22-076-A3
Abbildung 75	SPS-TC-H282-Höherer N ₂ - Anteil Plasma	A-22-075-A3
Abbildung 75	SPS-TC-H282-70°-SW	A-22-077-A3
Abbildung 75	SPS-TC-H282-Niedrigere Gasstromrate	A-24-007-A3
Abbildung 75	SPS-TC-H282-Niedrigere Ro- botergeschwindigkeit	A-24-006-A3
Abbildung 76	SPS-TC-H230- Max.Gasstromrate+ Nied- rige SD	A-23-063-A3
Abbildung 79 a)	SPS-TC-H230-Std	A-24-001-A3
Abbildung 79 b)	SPS-TC-H230-Max. Gasstromrate	A-23-062-A3

Abbildung 79 c)	SPS-TC-H230-Offene Kühllöcher + max. Kühlluft	A-24-004-A3
Abbildung 79 d)	SPS-TC-H282-Std	A-22-074-A3
Abbildung 79 e)	SPS-TC-H282-Niedrigere Gasstromrate	A-24-007-A3
Abbildung 79 f)	SPS-TC-H282-70°-SW	A-22-077-A3
Abbildung 80	SPS-TC-H230-Offene Kühllöcher + max. Kühlluft	A-24-004-A3
Abbildung 81 a)	SPS-TC-H230-Offene Kühllöcher	A-24-003-A3
Abbildung 81 b)	SPS-TC-H230-Offene Kühllöcher-70°SW	A-24-010-A3
Abbildung 82 a)	SPS-TC-H282-Niedrigere Gasstromrate	A-24-007-A3
Abbildung 82 b)	SPS-TC-H230-Max. Gasstromrate	A-23-062-A3
Abbildung 83	SPS-TC-Alitiert. H230	A-22-067-A3
Abbildung 85	SPS-TC-Alitiert. H230	A-23-056-A3
Abbildung 104	PS-PVD-TC	V-21-095-O3
Abbildung 106	PS-PVD-TC	V-22-086-O3
Abbildung 107	PS-PVD-TC auf alitiertem C263 Substrat	V-22-084-O3
Abbildung 108	PS-PVD-TC (Defekte)	V-23-004-O3
Abbildung 109	PS-PVD-TC (Defekte)	V-23-006-O3
Abbildung 110	Graphit-Testserie-PS-PVD-TC (Defekte)	V-23-008-O3 bis V23-016-O3
Abbildung 110 a)	PS-PVD-TC	V-23-016-O3
Abbildung 110 b), c)	PS-PVD-TC	V-23-013-O3
Abbildung 111 b)	PS-PVD-TC	V-23-019-O3
Abbildung 113 a)	APS-TC	M-24-064-tp
Abbildung 113 b)	SPS-TC	A-24-003-A3

Abbildung 120	APS-TC-90°	WDS5498
Abbildung 121	APS-TC-90°	WDS5689
Abbildung 122	SPS-TC-90°	WDS5682

Proben der Ofenzyklertests:

System	Typ	WDS-Nummern	BC-Protokoll	TC-Protokoll
APS-90°	Flach	WDS5498	M-22-345-dj	M-22-439-tp
		WDS5686	M-23-343-dj	M-23-365-tp
		WDS680	M-23-343-dj	M-23-365-tp
	Kühllöcher	WDS5500	M-22-345-dj	M-22-439-tp
		WDS5679	M-23-343-dj	M-23-366-tp
		WDS5678	M-23-343-dj	M-23-366-tp
APS-70°	Flach	WDS5499	M-22-347-dj	M-22-442-tp
		WDS5690	M-23-344-dj	M-23-369-tp
		WDS5688	M-23-344-dj	M-23-369-tp
	Kühllöcher	WDS5501	M-22-347-dj	M-22-442-tp
		WDS5689	M-23-344-dj	M-23-370-tp
		WDS5677	M-23-344-dj	M-23-370-tp
SPS-90°	Flach	WDS5503	M-22-427-dj	A-22-100-A3
		WDS5676	M-23-349-dj	A-23-045-A3
		WDS5681	M-23-346-dj	A-23-041-A3
	Kühllöcher	WDS5506	M-22-427-dj	A-22-100-A3
		WDS5682	M-23-346-dj	A-23-042-A3
		WDS5687	M-23-346-dj	A-23-042-A3
SPS-70°	Flach	WDS5504	M-22-429-dj	A-22-102-A3
		WDS5685	M-23-347-dj	A-23-047-A3
		WDS5683	M-23-347-dj	A-23-047-A3
	Kühllöcher	WDS5507	M-22-429-dj	A-22-102-A3
		WDS5684	M-23-347-dj	A-23-048-A3
		WDS5675	M-23-347-dj	A-23-048-A3

Proben der Burner-Rig Tests:

Sys-tem	Typ	WDS-Num-mern	BC-Proto-koll	TC-Proto-koll	Oberflä-chen-tempe-ratur (°C)	T-Ther-moele-ment (Substrat) (°C)	BC-Tempe-ratur (°C)	TC-gradi-ent (°C/μm)
APS-90°	Flach	5702	M-22-489-dj	M-22-750-tp/M-23-362-tp	1382	1048	1092	0,69
		5703	M-22-490-dj	M-22-750-tp/M-23-362-tp	1397	1044	1099	0,85
	Kühl-löcher	5704	M-22-489-dj	M-22-751-tp/M-23-363-tp	1362	1015	1065	0,77
		5705	M-22-491-dj	M-22-751-tp/M-23-363-tp	1343	1044	1092	0,76
SPS-90°	Flach	5706	M-22-630-dj	A-23-039-A3	1342	1051	1096	0,69
		5707	M-22-630-dj	A-23-039-A3	1409	1050	1111	0,93
	Kühl-löcher	5708	M-22-631-dj	A-23-040-A3	1339	1041	1089	0,76
		5709	M-22-631-dj	A-23-040-A3	1317	1049	1093	0,68
SPS-70°	Flach	5710	M-22-632-dj	A-23-051-A3	1336	1028	1078	0,8
		5711	M-22-632-dj	A-23-051-A3	1410	1042	1108	1,03
	Kühl-löcher	5712	M-22-633-dj	A-23-052-A3	1276	1035	1084	0,77
		5713	M-22-633-dj	A-23-052-A3	1356	1046	1105	0,77
PS-PVD-70°	Flach	5701	M-22-494-dj	V-23-029-O3	1287	1059	1077	1,11
		5714	M-22-629-dj	V-23-029-O3	1312	1060	1124	0,99
	Kühl-löcher	5715	M-23-491-dj	V-23-033-O3	1283	1010	1078	1,06
		5716	M-23-491-dj	V-23-033-O3	1324	1054	1073	1,17

Proben der CMAS-Tests:

Sys-tem	Typ	WDS-Num-mern	BC-Pro-tokoll	TC-Pro-to-koll	Ober-flä-chen-tem-peratur (°C)	T-Ther-moele-ment (Sub-strat) (°C)	BC-Tem-peratur (°C)	TC-gradient (°C/μm)
APS-90°	Flach	5693	M-23-049-dj	M-23-364-tp	1154	998	998	0,42
		5694	M-23-049-dj	M-23-364-tp	1140	1014	1033	0,3
SPS-70°	Flach	5696	M-23-050-dj	A-23-053-A3	1181	980	1033	0,54
		5697	M-23-051-dj	A-23-053-A3	1159	1010	1036	0,41
SPS-90°	Flach	5699	M-23-050-dj	A-23-043-A3	1151	1014	1045	0,32
		5700	M-23-051-dj	A-23-043-A3	1180	1009	1049	0,41
PS-PVD-70°	Flach	5695	M-23-491-dj	V-23-030-03/V-23-031-03/V-23-032-03	1157	1013	1044	0,32
		5698	M-23-491-dj	V-23-030-03/V-23-031-03/V-23-032-03	1134	1009	1041	0,52

Band / Volume 674

Strontium titanate based materials for use as oxygen transport membranes in membrane reactors

Y. Tang (2025), XIV, 132 pp

ISBN: 978-3-95806-849-0

Band / Volume 675

Scaling Methods for the Production of Tungsten Fiber-Reinforced Composites via Chemical Vapor Deposition

A. Lau (2025), untersch. Pag.

ISBN: 978-3-95806-851-3

Band / Volume 676

Nanoscale analysis of high-temperature oxidation mechanisms of Cr₂AlC MAX phase and W-Cr-Y self-passivating tungsten alloy

A.J. S. Reuban (2025), ix, 142 pp

ISBN: 978-3-95806-855-1

Band / Volume 677

First principles simulations of high-entropy materials for energy storage

Y. Ting (2025), xviii, 169 pp

ISBN: 978-3-95806-858-2

Band / Volume 678

Deployment of Fuel Cell Vehicles in Road Transport and the Expansion of the Hydrogen Refueling Station Network

T. Grube, M. Sander (2025), iv, 61 pp

ISBN: 978-3-95806-859-9

Band / Volume 679

Entwicklung von nickelbasierten katalysatorbeschichteten Diaphragmen für die alkalische Wasserelektrolyse

C. B. Karacan (2025), 146 pp

ISBN: 978-3-95806-860-5

Band / Volume 680

Bewertung lokaler Eigenspannungsverteilungen bei der lokalen Bauteilreparatur durch Kaltgasspritzen

J.-C. Schmitt (2025), 154, xxvii pp

ISBN: 978-3-95806-861-2

Band / Volume 681

First principles study of the effect of substitution\doping on the performance of layered oxide cathode materials for secondary batteries

N. Yacoob (2025), iii, 126 pp

ISBN: 978-3-95806-864-3

Band / Volume 682

Field assisted sintering technology/spark plasma sintering in the direct recycling of hot-deformed Nd-Fe-B scrap and PM T15 steel swarf

M. T. M. Keszler (2025), viii, 173 pp

ISBN: 978-3-95806-866-7

Band / Volume 683

Assessment of erosion in recessed areas of fusion devices using multi-scale computer simulations

S. W. Rode (2025), viii, 196 pp

ISBN: 978-3-95806-867-4

Band / Volume 684

Europäische Energiewende - Deutschland im Herzen Europas

T. Klütz, P. Dunkel, T. Busch, J. Linssen, D. Stolten (2025), IV, 56 pp

ISBN: 978-3-95806-870-4

Band / Volume 685

Performance and stability of solar cells and modules: From laboratory characterization to field data analysis

T. S. Vaas (2025), xvii, 146 pp

ISBN: 978-3-95806-871-1

Band / Volume 686

From Soil Legacy to Wheat Yield Decline: Studying the Plant-Soil Feedback Mechanisms in Wheat Rotations

N. Kaloterakis (2025), XXIX, 188 pp

ISBN: 978-3-95806-874-2

Band / Volume 687

Entwicklung von Beschichtungsverfahren für die Herstellung von Wärmedämmschichten auf additiv gefertigten Komponenten

M. Rüßmann (2026), ix, 188 pp

ISBN: 978-3-95806-877-3

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 687
ISBN 978-3-95806-877-3