



Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Institut 1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren

***Entwicklung von plasmagespritzten Schichten
zum Schutz des Faserverbundwerkstoffes C/SiC
vor Korrosion bei hohen Temperaturen***

Silke Latzel

***Entwicklung von plasmagespritzten Schichten
zum Schutz des Faserverbundwerkstoffes C/SiC
vor Korrosion bei hohen Temperaturen***

Silke Latzel

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4169

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik

Institut 1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren Jül-4169

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2005)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461 61-5220 · Telefax: 02461 61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Entwicklung von plasmagespritzten Schichten zum Schutz des Faserverbundwerkstoffes C/SiC vor Korrosion bei hohen Temperaturen

Kurzfassung

Der Werkstoff C/SiC (kohlenstofffaserverstärktes Siliziumkarbid) weist, neben seinen positiven Eigenschaften, ein schnelles Versagen durch Oxidation an Luft bei hohen Temperaturen auf. Das Ziel der Arbeit ist es für dieses Material eine Schutzschicht („environmental barrier coating“, EBC) zu suchen und zu evaluieren. Die gewählte EBC besteht aus Mullit und Lanthanhafnat, beide Materialien besitzen exzellente Hochtemperatureigenschaften. Mullit allerdings degeneriert unter Einwirkung von heißem Wasserdampf, der bei jeder Verbrennung entsteht, und verliert seinen Siliziumanteil. Daher wird mit Lanthanhafnat eine weitere Schicht aufgetragen, um den Mullit zu schützen. Die Herstellung erfolgt über Plasmaspritzverfahren, wobei neben pulverbasierten Verfahren auch ein neues flüssigkeitsbasiertes Verfahren Verwendung findet. Bei letzterem wird ein Sol aus silizium- und aluminiumhaltigen Edukten verwendet. In den plasmagespritzten Mullitschichten treten Segmentationsrisse auf. Eine Eliminierung dieser wird über Spritzparameterwahl, thermische Nachbehandlung und Rissverfüllung versucht. Zur Herstellung von kristallinen Mullitschichten wird eine Oberflächentemperatur am Substrat von mindestens 800 °C beim pulverbasierten Plasmaspritzen benötigt, was durch Weglassen der Substratkühlung erreicht wird. Es deutet sich an, dass diese notwendige hohe Substrattemperatur durch den Einsatz von solbasiertem Plasmaspritzen erniedrigt werden kann. Die Herstellung von Mullitschichten über solbasiertes Plasmaspritzen war jedoch nicht erfolgreich, da es durch den niedrigen Auftrag zu hohen Prozesszeiten kam, die eine Schädigung des Substrates zur Folge hatten. Die bei den Lanthanhafnatschichten auftretende Porosität konnte durch Spritzparameterwahl nicht genügend gesenkt werden, es besteht mindestens 9 % Porosität in Form von Mikrorissen. Es wurde auch eine Doppelschicht aus 149 µm Mullit und 55 µm Lanthanhafnat hergestellt und deren Schutzwirkung untersucht. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse wird angenommen, dass eine Schutzschicht, die aus einer segmentationsrissfreien Mullitschicht und einer Lanthanhafnatschicht besteht, den Werkstoff C/SiC effektiv bei hohen Temperaturen schützen kann.

Development of plasma sprayed coatings to protect carbon-fiber-reinforced silicon carbide (C/SiC) from corrosion at high temperatures

Abstract

The material C/SiC (carbon fiber enhanced silicon carbide) shows, besides its outstanding positive properties, an undesirable degradation if exposed to air at high temperatures. Therefore, it is the aim of this work to select and evaluate an environmental barrier coating (EBC) for this material. The chosen EBC is composed of mullite and lanthanum hafnate, both showing excellent high temperature properties. If in contact to hot water vapor as in combustion environments, mullite degenerates and loses its silica content. To protect mullite, a lanthanum hafnate layer is added. Both layers are produced via plasma spraying techniques. Additional to the current powder based plasma spraying, a new technique is applied to produce mullite layers, using a sol containing a silicon and an aluminum source as liquid feedstock. Plasma sprayed mullite coatings show segmentation cracks. Changes in spraying parameters, heat treatment, and filling of the cracks have been investigated in order to eliminate these cracks. To produce crystalline mullite layers, a surface temperature of 800 °C on top of the substrate is needed and can be achieved by disabling the substrate cooling. In case of sol-based plasma spraying, there is evidence that a lower substrate temperature might be sufficient. It was not possible to produce a mullite layer via sol-based plasma spraying, as this leads to a quite low deposition rate and therefore a high process time, causing a degradation of the substrate. Even with optimized spraying parameters, the porosity of the lanthanum hafnate layer could not be decreased sufficiently, there is at least an amount of 9 % porosity assigned to microcracks. Also a double layer containing 149 µm mullite and 55 µm lanthanum hafnate was prepared and examined. From these findings it is concluded that an environmental barrier coating system, consisting of a segmentation crack free mullite layer and a lanthanum hafnate layer, is capable of protecting C/SiC at high temperatures.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	I
Abstract.....	II
Inhaltsverzeichnis.....	III
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	V
1 Einleitung und Zielsetzung.....	1
2 Grundlagen.....	3
2.1 Anwendungen von Schutzschichten.....	3
2.2 Substratwerkstoff.....	8
2.3 Materialien für die „environmental barrier coating“ (EBC).....	13
2.3.1 Anforderungen an die Materialien.....	13
2.3.2 Mögliche Materialien.....	14
3 Experimentelle Durchführung.....	20
3.1 Substratmaterialien.....	20
3.1.1 C/SiC Substrat.....	20
3.1.2 Alternativen.....	21
3.2 Materialien für die EBC.....	23
3.2.1 Auswahl der Materialien.....	23
3.2.2 Mullit.....	24
3.2.3 Lanthanhafnat.....	26
3.3 Thermische Spritzverfahren.....	28
3.3.1 Atmosphärisches Plasmaspritzen, pulverbasiert.....	30
3.3.2 Atmosphärisches Plasmaspritzen, solbasiert.....	31
3.3.3 Vakuumplasmaspritzen.....	32
3.4 Untersuchungsmethoden.....	33
3.4.1 Differenzthermoanalyse.....	33
3.4.2 Dilatometrie.....	33
3.4.3 Gasdichtigkeitsprüfung.....	34
3.4.4 Mikroskopie.....	35
3.4.5 Röntgenbeugungsuntersuchung.....	36
3.4.6 Quecksilberporosimetrie.....	36

4 Ergebnisse.....	38
4.1 Herstellung von C/SiC Substrat.....	38
4.2 Wärmeausdehnung Mullit und Lanthanhafnat.....	41
4.3 Pulverbasiertes Plasmaspritzen von Mullit auf verschiedene Substrate	43
4.3.1 Einflussfaktoren für kristalline Schichten.....	43
4.3.2 Einflussfaktoren für segmentationsrissfreie Schichten.....	47
4.3.2.1 Optimierung der Spritzparameter.....	48
4.3.2.2 Thermische Nachbehandlung.....	51
4.3.2.3 Rissfüllung.....	53
4.4 Suspensionsbasiertes Plasmaspritzen von Mullit.....	56
4.4.1 Mullitschichten auf Stahlsubstrat.....	56
4.4.2 Mullitschichten auf SiC-Substrat.....	60
4.4.3 Mullitschichten auf C/SiC-Substrat.....	64
4.5 Schädigung des C/SiC beim Plasmaspritzen.....	66
4.6 Plasmaspritzen von Lanthanhafnat	70
4.6.1 Schichten auf verschiedene Substrate	70
4.6.2 Optimale Parameter für niedrige Porosität.....	72
4.6.3 Gasdichtigkeitsprüfung an frei stehenden Lanthanhafnatschichten	76
4.7 Doppellagige Schutzschicht.....	77
4.7.1 Reaktion Mullit mit Lanthanhafnat.....	77
4.7.2 Plasmagespritzte Schichten.....	79
5 Diskussion.....	85
6 Zusammenfassung.....	89
7 Literaturverzeichnis	92

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

α	Wärmeausdehnungskoeffizient [1/K]
α_i	linearer Wärmeausdehnungskoeffizient [1/K]
α_{ii}	Wärmeausdehnungskoeffizient in der Kristallrichtung ii [1/K]
θ	Einfallswinkel [°]
λ	Wellenlänge [nm]
ρ	Dichte [g/cm ³]
A	Fläche [m ²]
a, b, c	Gitterkonstante in Richtung der kristallographischen Achse [Å]
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
A.P.Ü.	Auftrag pro Übergang [µm/Ü]
BSAS	Barium-Strontium-Alumosilikat
C/SiC	kohlenstofffaserverstärktes Siliziumkarbid
CVD	Chemical Vapor Deposition (Vakuumbeschichtungsverfahren)
CVI	Chemische Dampfinfiltration
CMZP	Kalzium-Magnesium-Zirkon-Phosphat
d_x	x % der vorliegenden Probe besitzt eine kleinere Korngröße [µm]
d_{hkl}	Netzebenenabstand [nm]
DIN	Deutsche Industrienorm
DTA	Differenzthermoanalyse
EBC	Environmental Barrier Coating
f	fester Aggregatzustand
fl	flüssiger Aggregatzustand
g	gasförmiger Aggregatzustand
Gew.%	Gewichtsprozent
HintenP	Pressluftkühlung von hinten
HintenW	Wasserkühlung von hinten
ICDD	Standardkartei für Röntgenbeugungsspektren
ICP-OES	Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICTA	International Confederation for Thermal Analysis
L	Leckrate [mbar·l·s ⁻¹ ·cm ⁻²]
l	Länge [m]
LFPS	Liquid Feedstock Plasma Spray
LPI	Flüssigpolymerinfiltration
P	Porosität
p	Druck [Pa]
PE	Polyethylen
PEI	Polyethylenimin
PLD	Pulsed Laser Deposition (Vakuumbeschichtungsverfahren)
PVD	Physical Vapor Deposition (Vakuumbeschichtungsverfahren)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SiC/SiC	Siliziumkarbidfaserverstärktes Siliziumkarbid
slpm	Gasdurchfluss, Standardliter pro Minute [l/min]
SPS	Sol- oder Suspensionsplasmaspritzen
T	Temperatur [°C]
t	Zeit [s]
TG	Thermogravimetrie
TGO	Thermisch gewachsene Oxidschicht
V	Volumen [m ³]
v	Geschwindigkeit [m/s]
VorneP	Pressluftkühlung von vorne
VPS	Vakuumplasmaspritzen
WDS	Wärmedämmschicht
YSZ	Yttriumstabilisiertes Zirkondioxid
ZCH	Zentralinstitut für Chemische Analyse, Forschungszentrum Jülich

1 Einleitung und Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Schutzschichtsystem entwickelt werden, das den Werkstoff C/SiC (kohlenstofffaserverstärktes Siliziumkarbid) vor Korrosions- und Oxidationseinflüssen schützt. Ein solches Schutzsystem wird auch „environmental barrier coating“ (EBC) genannt. Der Werkstoff C/SiC besteht aus Kohlenstofffasern in einer Siliziumkarbidmatrix. Dieser Verbundwerkstoff ist ein typischer Vertreter für maßgeschneiderte Werkstoffe. Die einzelnen Komponenten besitzen jede für sich nicht die gewünschten Eigenschaften, aber im Verbund ergänzen sie sich. Die Keramik SiC ist spröde und ungeeignet für mechanisch anspruchsvolle Anwendungen, die eine Mindestbruchzähigkeit zum Verhindern von katastrophalem Versagen voraussetzen. Werden Fasern in SiC eingebaut, erhöht sich die Schadenstoleranz. Kohlenstofffasern besitzen eine hohe Bruchzähigkeit und ein Einbau in SiC führt zu dem modernen Werkstoff C/SiC, der sich im Vergleich zu metallischen Werkstoffen durch sein geringes Gewicht auszeichnet. Die Hochtemperaturfestigkeit der Kohlenstofffasern in Verbindung mit der thermischen Stabilität des SiC legen eine Verwendung im Hochtemperaturbereich nahe. Gerade hier, wo der Werkstoff C/SiC mit seinem geringen Gewicht Vorteile bietet, oxidiert allerdings die Kohlenstofffaser bei Temperaturen oberhalb von ca. 400 °C. Das poröse Gerüst aus SiC-Matrix ist den mechanischen Anforderungen nicht gewachsen und es kann von einem totalen Versagen des Werkstoffs ausgegangen werden. Der Idealfall, dass sich das SiC schützend um die Kohlenstofffasern legt, ist aufgrund verschiedener Wärmeausdehnungskoeffizienten bei Temperaturbelastung nicht gegeben. Aus diesem Grund muss für einen Oxidationsschutz gesorgt werden. Aber auch wenn SiC die Kohlenstofffaser umschließen würde, würde eine Hochtemperaturatmosphäre aus Salzen und Wasserdampf, wie sie bei Verbrennungsvorgängen entsteht, zum korrosiven Verschleiß des SiC führen und damit den Weg zur Kohlenstoffoxidation frei geben. Dieser korrosive Verschleiß ist bei siliziumhaltigen Keramiken weit verbreitet.

Für die Schutzschicht ist der Begriff „environmental barrier coating“ treffend, da die Schutzschicht den Werkstoff vor den umgebenden Einflüssen schützen muss. In diesem Fall sollte die EBC den Werkstoff C/SiC vor heißem Wasserdampf, Sauerstoff, CO₂ und Salzen bei hohen Temperaturen schützen und somit die Funktionsfähigkeit des Werkstoffes erhalten. Die Materialien, die zum Schutz des C/SiC auf dieses aufgebracht werden, müssen einige Voraussetzungen erfüllen. Wichtig sind hier die chemische Kompatibilität, der passende Wärmeausdehnungskoeffizient und eine generelle Haltbarkeit und Phasenstabilität in dem betrachteten Temperaturbereich. Auch die Art der Aufbringung entscheidet über die Eigenschaften der Schutzschicht.

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Materialien für die Anwendung als EBC auf C/SiC untersucht. Die verwendeten Materialien sollen in ausreichender Menge auf dem Markt verfügbar oder leicht herstellbar sein. Die bisherige Forschung lässt erwarten, dass Einschichtsysteme keinen ausreichenden Schutz bieten, daher konzentriert sich die Entwicklung auf Mehrschichtsysteme. Nach der Auswahl geeigneter Materialien für die einzelnen Lagen der Schutzschicht wird dann das jeweilige Material zur Untersuchung einzeln als Schicht aufgebracht und später im Schichtverbund hergestellt. Für die Beschichtung sollen möglichst Plasmaspritzverfahren benutzt werden, da diese kostengünstig Schichten der erforderlichen Homogenität und Dicke liefern. Es sollen verschiedene Plasmaspritzverfahren zur Aufbringung der Schichten benutzt und evaluiert werden, wobei die Materialaufbringung auf das Substrat C/SiC im Vordergrund steht. Zu jedem Verfahren sollen optimale Herstellungsparameter gefunden werden. Die Schichten müssen hinsichtlich des Wärmausdehnungskoeffizienten, inerten Charakters bei hohen Temperaturen und Dichtigkeit gegenüber aggressiven Medien mit verschiedenen Methoden evaluiert werden. Die Mikrostruktur der hergestellten Schichten und Schichtverbände wird mit mikroskopischen Methoden, inklusive Rasterelektronenmikroskopie, untersucht. Als Untersuchungsmethoden für die einzelnen Schichten werden Quecksilberporosimetrie, Gasdichtigkeitsprüfungen, Röntgenbeugungsuntersuchung und Differenzthermoanalyse herangezogen.

2 Grundlagen

2.1 Anwendungen von Schutzschichten

Nichtmetallische Materialien werden auf ihre Anwendbarkeit als strukturelle Komponenten im Hochtemperaturbereich betrachtet. Es bieten sich Anwendungen im Raumfahrt- und im Gasturbinenbereich an. Die Raumfahrt nutzt das geringe Gewicht von Kohlenstoffbauteilen. Hier sind die Bauteile z.B. beim Wiedereintritt von Raumfahrzeugen in die Atmosphäre eine kurze Zeit lang extremen Temperaturen ausgeliefert. In der Anwendung im Bereich der Gasturbine wird intensiv an nichtmetallischen Werkstoffen geforscht. In Bild 1 ist eine schematische Zeichnung einer Gasturbine zu sehen. Problematisch ist vor allem die geringe Bruchzähigkeit und speziell bei den siliziumhaltigen Keramiken die geringe Oxidationsbeständigkeit [Sim91]. Der Vorteil von Keramiken gegenüber den heute benutzten Nickelbasissuperlegierungen ist neben den Gewichtsvorteilen, dass durch die höhere Temperaturbeständigkeit die Gaseintrittstemperatur erhöht werden kann. Das hat gemäß dem Carnot'schen Prinzip ($\text{Wirkungsgrad} = 1 - T_{\text{Austritt}} / T_{\text{Eintritt}}$) zur Folge, dass der Wirkungsgrad der Gasturbine erhöht werden kann [Wig98]. Die Bedingungen für die Werkstoffe belaufen sich hier auf eine Langzeitanwendung unter hohen Temperaturen ($T < 2000\text{ °C}$), die aber dennoch niedriger als in der Raumfahrt ($T \gg 2000\text{ °C}$) sind. Die Hauptanwendung nichtmetallischer Werkstoffe liegen im Bereich der Gasturbine bei Materialien für die Brennkammer und für die Turbinenschaufeln.

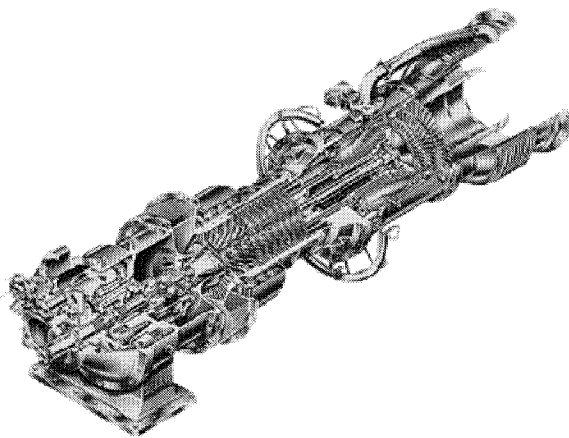


Bild 1: Schematische Zeichnung der Gasturbine „Centaur 50“ der Firma Solar Turbines

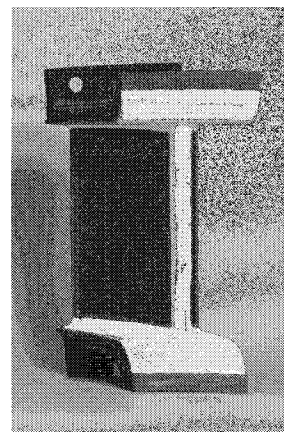


Bild 2: Turbinenschaufel

Bislang wird für die Wärmedämmschicht auf der Turbinenschaufel (Bild 2) klassischerweise yttriumstabilisiertes Zirkonoxid benutzt. Die Wärmedämmschicht schützt die metallische Turbinenschaufel zusammen mit einem Kühlsystem, bestehend aus interner Luftkühlung und externer Luftfilmkühlung, vor der Einwirkung erhöhter Temperaturen. Unbeschichtet halten

diese hochwarmfesten Ni-Basis-Superlegierungen eine Gaseintrittstemperatur von 950 °C aus, zusammen mit einer geeigneten Wärmedämmschicht (WDS) kann die Eintrittstemperatur auf etwa 1200 °C angehoben werden /Vas01b/. Eine weitere Erhöhung der Gaseintrittstemperatur wird mit der Kombination aus Metall, WDS und Kühlung nicht möglich sein /Sim91/, auch wenn es vielversprechende Entwicklungen im Bereich der WDS gibt /Leh03/. Um das Ziel einer deutlichen Erhöhung der Gaseintrittstemperatur, zum Beispiel auf ca. 1400°C, zu erreichen, muss vom Metall als Werkstoff für die Turbinenschaufel und/oder Brennkammer abgesehen werden. Heutige Entwicklungen gehen hin zur Evaluierung von keramischen Materialien und keramischen Verbundwerkstoffen, wobei unter anderem die Verwendung von Siliziumkarbid (SiC) und kohlenstofffaserverstärktem SiC (C/SiC) favorisiert wird. Die Faserverstärkung der Keramiken soll die Bruchzähigkeit erhöhen, da Keramiken zumeist eine große Sprödigkeit und dementsprechend eine geringe Rissfestigkeit haben. Als optimaler Wert der Bruchzähigkeit für Gasturbinenschaufeln wird von Sims /Sim91/ ein Wert zwischen 16 und 22 MPa·m^{1/2} genannt. Die Bruchzähigkeit von bidirektional kohlenstofffaserverstärktem SiC wird mit ca. 6- 8 MPa·m^{1/2} /Men03/ angegeben, hier ist ein deutlicher Entwicklungsbedarf vorhanden. Bei der Verwendung von C/SiC als Hochtemperaturwerkstoff stellt sich außerdem die Frage der Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen. Ab einer Temperatur von ca. 400 °C wird von einer beschleunigten Oxidation berichtet /Wes96/, die zum katastrophalen Versagen des Bauteils führt. In der Atmosphäre der Brennkammer und auf den Turbinenschaufeln wird der Werkstoff einer oxidierenden, wasserdampfhaltigen Umgebung mit einer Temperatur von ca. 1200 °C ausgesetzt. Dieser Wasserdampf greift vor allem das SiC an. Durch das Vorbeiströmen des Gases wird der Angriff des Wasserdampfes auf den Siliziumanteil des SiC beschleunigt, so dass es zur Zerstörung des Bauteils kommt. Die Zersetzung des Siliziumanteils über Si-O_x-H_y von SiC im Wasserdampf bei erhöhten Temperaturen wurde bereits von Lee und More beschrieben /Lee00a/Mor00/. Um metallische Gasturbinenschaufeln durch Schaufeln aus C/SiC oder weiteren Keramiken zu ersetzen, bedarf es einer Schutzschicht, welche die Zersetzung verhindert /Sim91/. Selbst mit einer Wärmedämmschicht aus YSZ als Schutzschicht wäre der nichtmetallische Werkstoff, speziell aber die kohlenstoffhaltigen und die siliziumhaltigen Werkstoffe immer noch der herrschenden Atmosphäre ausgesetzt. Standardmäßig werden YSZ Wärmedämmschichten mittels atmosphärischen Plasmaspritzens hergestellt. Bei einer guten Haftung des gespritzten Materials an dem Substrat führt dies zu einer ziegelsteinartigen Mikrorissstruktur, die sich vorteilhaft auf die Dehnungstoleranz auswirkt, allerdings auch Sauerstoff durchlässt. Die Folge ist die Oxidation des Bondcoats,

also der Verbindungsschicht zwischen WDS und Substrat, was sich in einer langsam wachsende Oxidschicht TGO (thermally grown oxide) auf dem Metall bemerkbar macht, die auch zum Versagen der WDS beiträgt /Vas01a/. Die Mikrostruktur einer solchen Wärmedämmschicht nach einer thermischen Auslagerung ist in Bild 3 zu sehen.

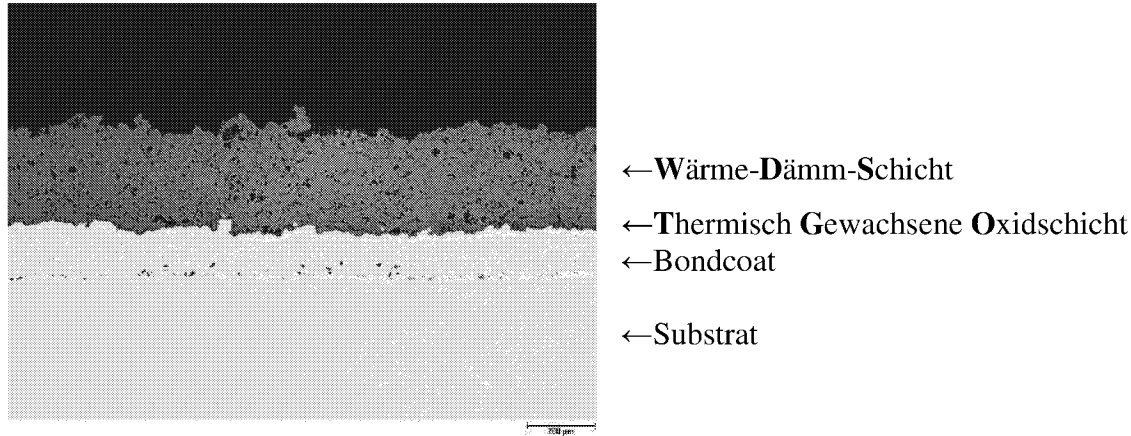


Bild 3: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur einer WDS

Keramische Werkstoffe in Hochtemperaturanwendungen müssen vor Sauerstoff und Wasserdampf geschützt werden. Auch „hot corrosion“, also Korrosion über Niederschläge bzw. Salze, z.B. Na_2SO_4 , wirkt sich degenerierend auf die Keramik aus /Jac93a/Lee00b/. Diese Niederschläge können gerade bei Verbrennungsprozessen nicht vermieden werden, da durch den Brennstoff und über die Atmosphäre, zum Beispiel salzhaltige Luft, immer wieder korrosiv wirkende Stoffe zugeführt werden können. Anstelle einer Wärmedämmschicht brauchen keramische Werkstoffe und Compositwerkstoffe eine „environmental barrier coating“ Schutzschicht, also eine Schutzschicht vor den umgebenden Einflüssen wie Sauerstoff, Wasserdampf und Salzen. Die Entwicklung derartiger Korrosions- und Oxidationsschutzschichten stand im Fokus früherer Untersuchungen. Im Falle des C/SiC wurde mittels borhaltiger Inhibitoren die Oxidation des Kohlenstoffes unterbunden, womit die langfristige Anwendungstemperatur auf 850 °C erhöht werden konnte /Apa01/. Außerdem wurde der Werkstoff mit einer Schicht überzogen, z.B. mittels gasförmiger Abscheidung von Silizium oder Titan auf C/SiC, um an der Kohlenstofffaseroberfläche das entsprechende Karbid zu bilden. Hier gab es Probleme mit der Haltbarkeit dieser Schichten /Apa01/. Im Bereich der einlagigen Schutzschichten werden zwei Konzepte verfolgt, um einen Langzeitschutz bei hohen Temperaturen zu erreichen. Zum einen gibt es Schichten, die einen ähnlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten wie das Substrat besitzen, zum anderen das Konzept, dass das Schichtmaterial bei Sauerstoffkontakt selbst oxidiert und einen glasartigen Film über die Risse des Substrates legt /Apa01/. Als Beispiel für die einlagigen Schutzschichten sei Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) genannt, ein Vertreter des erstgenannten Konzeptes. Dieses

Alumosilikat besitzt einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $4,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ /Tor99/ und eignet sich bezüglich des thermischen Verhaltens somit als Schutzschicht für SiC, das einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von 4,3 bis $5,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ /Lyn79/ besitzt. Die Funktionsfähigkeit als „environmental barrier coating“ ist für Mullit dokumentiert /Lee95/Lee96/. Hier ist allerdings zu bemerken, dass Mullit zwar hohen Temperaturen standhält, aber durch den Siliziumanteil im Material das gleiche Problem wie bei SiC gegeben ist. Heißer Wasserdampf „spült“ den SiO_x -Anteil aus und es bleibt ein Al_2O_3 -Gerüst /Lee00a/Lee00b/. Beispiel für das zweitgenannte Konzept, auch funktionell aktive Schicht genannt, sind einlagige Schutzschichten mit Bor, die mit Sauerstoff reagieren und einen glasartigen Film bilden. Sie sind geeignet für eine kurzzeitige Anwendung. In der Langzeitanwendung hat sich gezeigt, dass das entstehende B_2O_3 in Anwesenheit von Wasserdampf auch schon bei niedrigen Temperaturen zu gasförmigen HBO_2 reagiert /Jac99/ und somit ein Materialschwund einsetzt.

Die Weiterentwicklung der oben genannten Konzeptes der nicht-reagierenden, einlagigen Schutzschichtsysteme ist, eine weitere Schicht aufzubringen. Gerade am Beispiel des Einlagensystems mit Mullit zeigt sich, dass es sinnvoll ist, Mehrlagensysteme zu testen. So besteht ein klassisches Mehrlagensystem aus einer Schicht Mullit als „environmental barrier coating“ (EBC) -Schicht und einer Schicht BSAS (Barium-Strontium-Alumosilikat) als „top coat“ Deckschicht, um das Mullit zu schützen. Um generell als Erosionsschutzschicht zu dienen, muss ein Material einen Dampfdruck von weniger als 10^{-3} mbar /She89/ bei gegebener Anwendungstemperatur haben.

Liegen Unterschiede in den Wärmeausdehnungskoeffizienten vor, werden oft gradierte Schichten eingesetzt, also Schichten, bei denen die Zusammensetzung über die Schichtdicke variiert. Auch hier ist das Beispiel Mullit-BSAS /Zhu01/ und das Beispiel einer Schicht aus Mullit, BSAS, BSAS-YSZ und YSZ /Wan01/. Es ist meist nicht möglich viele Schichten (Erosionsschutzschicht, glasbildende Schicht, Haft- bzw. haftvermittelnde Schicht etc.) einzusetzen, da die Schichten untereinander kompatibel sein müssen /Wes96/. Es gibt noch weitere Ansätze in der Literatur, zum Beispiel die Kombination SiC und Yttriumsilikat. SiC als Schutzschicht hält in Abwesenheit von Wasserdampf Temperaturen bis zu 1650°C langfristig stand, das Yttriumsilikat (Mischung aus Y_2SiO_5 und $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) dient als Sauerstoffbarriere /Web98/Ull01/Apa00b/. Ferner gibt es Entwicklungen mit CMZP (Calcium-Magnesium-Zirkon-Phosphat, $(\text{Ca Mg})\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$) /Stu99/. Bislang wurde in der Anwendung ein Mullit -BSAS - System getestet. Diese Schutzschicht wurde in die Brennkammer einer Gasturbine (Centaur 50 der Firma SOLAR TURBINES, siehe Bild 1) eingebaut /Lee01/. Die

Lebensdauer eines Brennkammereinsatzes aus SiC-faserverstärktem SiC (SiC/SiC) verlängert sich von 5000 Stunden für das ungeschützte SiC/SiC auf 14000 Stunden /Kim02/.

2.2 Substratwerkstoff

Kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff ist ein interessanter Hochtemperaturwerkstoff, allerdings ist seine Anwendung aufgrund fehlender Oxidationsbeständigkeit eingeschränkt. Die Oxidationsanfälligkeit soll durch Ersatz der Kohlenstoffmatrix durch SiC gemindert werden. Die Keramik SiC besitzt eine hohe Härte sowie chemische und thermische Beständigkeit, jedoch auch eine hohe Sprödigkeit. Eine Erhöhung der Schadenstoleranz kann durch das Einfügen von Fasern erreicht werden. Da Kohlenstofffasern hochtemperaturfest sind, werden sie gerne zur Verstärkung des SiC eingesetzt. Insofern ist die Kombination aus Kohlenstofffasern und SiC-Matrix vielversprechend.

Die Kohlenstofffaser besitzt im Gegensatz zu den meisten polykristallinen Keramikfasern eine große thermische Stabilität, so dass Langzeitanwendungen von mehr als 1000 Stunden bei hohen Temperaturen von mehr als 1200 °C möglich sind /Lam99/.

Kohlenstofffaserhaltige Materialien besitzen eine große Festigkeit und gute Bruchzähigkeit. Unter Inertatmosphäre behalten Kohlenstofffasern ihre Festigkeit, ihren E-Modul und andere mechanischen Eigenschaften bis zu Temperaturen über 2000 °C /Wes96/.

Kohlenstofffaserverstärktes SiC als Werkstoff kann bis zu Temperaturen von 1650 °C angewendet werden. Problematisch ist die geringe Haltbarkeit außerhalb der inerten Atmosphäre. Durch den großen Unterschied der Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen der Kohlenstofffaser ($-0,5$ bis $1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ in Faserrichtung, 10 bis $15 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ senkrecht dazu /Men03/) und dem Matrixmaterial SiC ($4,3$ bis $5,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ /Lyn79/) kommt es zu Rissbildung bei Temperaturbelastung und das SiC kann die Kohlenstofffaser nicht mehr schützen. Bei der Herstellung sind zumeist erhöhte Temperaturen für die Reaktion zu SiC nötig. Nach der Reaktion umschließt das SiC die Kohlenstofffaser, aber schon beim Abkühlen nach der Herstellung entstehen unerwünschte Risse /Che00/.

Die konventionellen Arten der Herstellung sind chemische Gasphaseninfiltration (CVI: chemical vapor infiltration), Polymerpyrolyse (LPI: liquid polymer infiltration) und Flüssigsilizierung. Hierbei wird eine Siliziumschmelze in ein poröses kohlenstoffhaltiges Material infiltriert. Die Reaktion zu SiC erfolgt parallel mit der Infiltration. Der zur Reaktion benötigte Kohlenstoff wird aus der Faser bereitgestellt, welche ihrerseits danach keine glatte Oberfläche mehr besitzt und durch reaktionsgebundenes SiC eher die Eigenschaften einer monolithischen als einer faserverstärkten Keramik zeigt, also schlechtere Werte in der Schadenstoleranz aufweist.

Eine noch nicht etablierte Art der Herstellung ist die Herstellung von C/SiC mittels innerer Silizierung nach Mentz /Men03/. Als Kohlenstofflieferant wird ein Phenolharz benutzt,

welches Siliziumpulver enthält. Das durch Warmpressen hervorgerufene Vernetzen des Harzes führt zu einem kohlenstofffaserverstärkten Kunststoff, dessen Matrix gleichmäßig verteilte Siliziumkörner enthält. Dieser Körper wird in einem Ofenschritt unter Inertgasatmosphäre zu glasartigem Kohlenstoff umgewandelt (Carbonisierung). Hierbei schrumpft die Matrix, so dass 15-20% Porosität entsteht. Im anschließenden Schritt erfolgt im Ofen unter Vakuum die Reaktion von Kohlenstoff mit Silizium zu Siliziumkarbid. Die Reaktion erfolgt lokal im Verbundkörper, welcher im Endzustand etwa 30% Porosität besitzt. Da der zur Bildung von SiC benötigte Kohlenstoff zwischen den Fasern vorliegt, wird die Kohlenstofffaser nicht durch Reaktionen angegriffen. Das mechanische Verhalten des über innere Silizierung hergestellten C/SiC ist faserdominiert /Men03/.

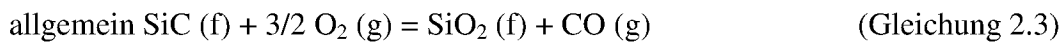
Im Bereich von 200 °C bis 1200 °C besitzen Kohlenstofffasern parallel zur Faserachse einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von ca. $-0,5$ bis $1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Senkrecht zur Faserachse liegt der Wärmeausdehnungskoeffizient bei ca. 6 bis $13 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (200 - 1200 °C). Das Matrixmaterial SiC besitzt einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $4,3$ bis $5,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ /Lyn79/. Das in dieser Arbeit verwendete C/SiC besteht aus Kohlenstofffasern, die senkrecht zueinander verwoben sind und übereinander gestapelt wurden. In den Zwischenräumen des Materials befindet sich SiC Matrixmaterial. Der Gesamtkörper besitzt eine Porosität von ca. 30%. Da allerdings die Kohlenstofffasern nicht porös sind, beträgt die Porosität umgerechnet auf den Matrixanteil des Körpers ca. 60%. Die sich bei höheren Temperaturen schließenden Poren und herstellungsbedingte Risse tragen zur Gesamtwärmeausdehnung negativ bei. Der resultierende Wärmeausdehnungskoeffizient in dieser Richtung wird von den Fasern parallel zur Faserrichtung dominiert. Es resultiert ein Wärmeausdehnungskoeffizient von 0 bis $2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ /Men03/. Zwischen den Fasern liegen Matrixmaterial und Poren vor. Senkrecht zur Faserrichtung werden mit der Wärmedehnung die einzelnen Fasern zusammengeschoben, bis Risse und Poren geschlossen sind. Danach ist mit einem Spannungsaufbau zu rechnen, da sich das Material im Verbundkörper kaum über die von den Fasern in Längsrichtung gegebene maximale Ausdehnungsstrecke hin ausdehnen kann. Senkrecht zur Ebene der einzelnen Fasergewebelagen führt eine Mischung aus Poren, Kohlenstofffasern senkrecht zur Faserachse (α ca. 6 bis $13 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) und Matrixmaterial SiC zu einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von ca. $6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ /Men03/.

Um die Oxidation des Werkstoffes C/SiC zu ergründen, wird zuerst die Oxidation des Matrixmaterials SiC beschrieben. Die Oxidation von SiC ist durch die Bildung von SiO_2 an der Oberfläche geprägt. Erfolgt die Oxidation unter reinem Sauerstoff, ist die entstehende

SiO₂-Schicht eine sehr gute Schutzschicht, da sie nur langsam wächst und eine niedrige Aktivierungsenergie besitzt.

Die Oxidation des SiC erfolgt in drei Schritten:

1. Transport des Sauerstoffes durch die vorhandenen SiO₂-Schicht hindurch zum SiC,
2. Reaktion an der Grenzfläche Oxid/Keramik:



3. Transport von Kohlenstoffspezies durch die SiO₂-Schicht hinaus.

Zuerst erfolgt die Oxidation an der Grenzfläche, welche kinetisch kontrolliert ist. Danach, mit steigender Schichtdicke des Oxides, wird die Reaktion diffusionskontrolliert und die Rate des Sauerstoffeintritts ist Geschwindigkeitsbestimmend. Die SiC Oxidation verläuft somit zuerst eine kurze Zeit linear und wird dann mit der Zeit parabolisch /Jac97/.

Der Werkstoff SiC in der Hochtemperaturanwendung ist selten reinem Sauerstoff ausgesetzt, vielmehr entsteht bei Verbrennungsprozessen eine Atmosphäre aus Stickstoffverbindungen, Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf und diversen Verunreinigungen, zum Beispiel Vanadium, Schwefel und Alkalien /Jac98/. In dieser Atmosphäre gibt es vier wichtige Mechanismen, die zur Degradation von SiC beitragen /Jac98/:

1. *Bildung von gasförmigem SiO*

Ein Abbau der schützenden SiO₂-Schicht über das gasförmige Oxid SiO kann auf zwei Wegen geschehen. Erstens durch einfache Oxidation, wenn der Sauerstoffpartialdruck der Umgebung zu niedrig ist, um an der SiC-Oberfläche SiO₂ zu bilden. Statt dessen bildet sich gasförmiges SiO. Zweitens durch den Abbau der vorhandenen SiO₂-Schicht in reduzierender Atmosphäre /Jac98/.

2. *Reaktionen mit Wasserdampf*

Die Reaktion mit Wasserdampf ist die wichtigste Abbaureaktion für die SiO₂-Schicht und damit auch für SiC, da immer wieder SiO₂ nachgebildet wird.

Als Beispiel sei die SiO₂-Schichtdicke nach 100 Stunden in einem Versuch von Tortorelli /Tor03/ genannt. In einer Atmosphäre von 1 MPa Luft ohne Wasserdampf bei 1200 °C bildete sich 3 µm SiO₂, während in einer Atmosphäre von 850 kPa Luft und 150 kPa Wasserdampf 25 µm SiO₂ bildeten. In der gleichen Studie wird auch beschrieben, dass sich eine dünne, fast dichte glasartige SiO₂ Schicht auf dem SiC bildet, die mit einer Lage aus porösem, kristallinem Cristobalit überdeckt ist. Die Dicke der dichten, glasartigen Schicht ändert sich bei verschiedenen Versuchen nicht, wohl aber die Dicke der Cristobalitschicht. Dieses Verhalten deutet auf ein „moving boundary“ Phänomen hin, bei dem sich die glasartige Schicht schnell in eine kristalline Schicht umwandelt. Mit 15% H₂O bei 1 MPa Druck werden

im Versuch die Bedingungen nachgestellt, die in einer stationären Gasturbine vorgefunden werden /Mor00/.

Durch den Wasserdampf wird SiO_2 über gasförmige Si-O-H Spezies abgebaut. Die genaue Zusammensetzung dieser Verbindungen ist nicht bekannt, wahrscheinlich ist aber ein Abbau über $\text{Si}(\text{OH})_4$ und $\text{SiO}(\text{OH})_2$ /Jac97/.

3. Erhöhung der Oxidationsrate von SiC durch Verunreinigungen

SiO_2 reagiert schon auf kleinste Mengen Verunreinigungen, wie zum Beispiel Natrium. Alkalien beschleunigen nicht nur die SiO_2 -Bildung, sie modifizieren auch das SiO_2 -Netzwerk /Jac98/. Netzwerkmodifizierer öffnen das dichte SiO_2 -Netzwerk. Das bedeutet aber den Verlust der Schutzwirkung des SiO_2 , da die Sauerstoffdurchlässigkeit erhöht wird. Die Oxidationsrate des SiC steigt deutlich an, laut Jacobson /Jac97/ sogar um bis zu einer Größenordnung. Auch die parallele Anwesenheit von KCl und Wasserdampf führt zu einer beschleunigten Degradation der SiO_2 -Schicht /Lee03/.

4. Verflüssigung der Oxidschicht durch Salze

Da SiO_2 ein stark saures Oxid ist, kommt es bei Anwesenheit von Anionen leicht zum Aufbau eines flüssigen Silikates. Das klassische Beispiel der „hot corrosion“, also der Oxidation über Salze, ist Na_2SO_4 . Es schlägt sich auf Werkstoffen nieder und zerfällt beim Schmelzen nach folgender Reaktionsgleichung: $\text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{fl}) = \text{Na}_2\text{O} (\text{f}) + \text{SO}_3 (\text{g})$. Die Anwesenheit von Natriumoxid führt zu einer Verflüssigungsreaktion der SiO_2 -Schicht. Meistens tritt diese Form der Korrosion als lokales Phänomen auf. Es hat sich gezeigt, dass sich reines Na_2SO_4 unter praxisnahen Bedingungen nicht häufig bildet /Jac98/, demzufolge wird die benötigte Mindestaktivität von Na_2O nicht erreicht. Problematisch ist allerdings, dass in Anwesenheit von Kohlenstoff in der Verunreinigungsschmelze die Aktivität des Na_2O erhöht wird. Daher wird SiC, das einen Kohlenstoffüberschuss besitzt, schneller und stärker korrodiert als anderes SiC.

Generell wird die Abtragung der SiO_2 -Schicht als Hauptursache der Degradation von SiC angesehen. Für typische Verbrennungsbedingungen kann eine Schichtdickenverminderungsrate von 0,2 bis 2 μm pro Stunde geschätzt werden /Smi99/. Das liegt weit über dem geschätzten Maximalwert von 254 μm für eine Anwendung über 10.000 Stunden (0,03 $\mu\text{m}/\text{h}$) /Jac93b/. Neuere Studien gehen davon aus, dass SiO_2 -Bildung und -Abbau irgendwann ins Gleichgewicht kommen /Opi03/. Das Gleichgewicht muss nicht während der Anwendungszeit erreicht werden und kann über die Oxidationsraten- und Abbauratenkonstanten errechnet werden.

Im Falle des kohlenstofffaserverstärkten SiC (C/SiC) muss nicht nur die Oxidation des Matrixmaterials betrachtet werden, sondern auch die der Kohlenstofffaser. Problematisch bei der Oxidation der Kohlenstofffaser ist, dass dieses zu einem Abbau derselben und folgend zur Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bis zum Versagen des Werkstoffes führt. Bei der Oxidation bei erhöhter Temperatur sind zwei Prozesse gegenläufig: die Verschließung der Sauerstofftransportwege durch thermische Dehnung des Materials und die erhöhte Reaktivität des Kohlenstoffs.

Es lassen sich drei Haupttemperaturbereiche der Oxidation von C/SiC einteilen:

- 1) Bei niedrigen Temperaturen ($< 800\text{ °C}$) ist die Oxidationskinetik von chemischen Reaktionen zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff kontrolliert /Lam94a/Lam94b/Apa00a/. Die Diffusionsrate von Sauerstoff innerhalb des Werkstoffes ist größer als die Reaktivität von Kohlenstoff und SiC. Es steht ein Wegenetz von Rissen und Mikrorissen zum Transport des Sauerstoffes innerhalb des Werkstoffes zur Verfügung. Die Oxidation erfolgt gleichförmig über das gesamte Volumen des Werkstoffes.
- 2) Lamouroux und Aparicio /Lam94b/Apa00a/ beschreiben einen mittleren Temperaturbereich von ca. 800 °C bis 1100 °C , in dem der Werkstoff nicht gleichförmig oxidiert. Oberflächennahe Bereiche werden stärker oxidiert als Bereiche im Inneren. Die Oxidation wird von der Diffusionsrate des Sauerstoffes kontrolliert.
- 3) Bei hohen Temperaturen ($> 1100\text{ °C}$) wird die Diffusionsrate des Sauerstoffes dadurch erniedrigt, dass bei der Oxidation von SiC ein SiO_2 -Film entsteht, der vorhandene Mikrorisse gasdicht schließt /Lam94a/Lam94b/Apa00a/. Es kommt nur zu einer örtlich begrenzten Oxidation an der Oberfläche der Werkstoffe. Wie schon besprochen wird diese SiO_2 -Bildung durch Anwesenheit von Wasserdampf und Verunreinigungen gestört.

Der Transport von Sauerstoff erfolgt durch Diffusion und außerdem werden zumeist gasförmigen Produkte über Risse im SiC transportiert. Dieser Transport erfolgt innerhalb des SiC auch über Poren, die selbst schon durch die Oxidation entstehen können. Einen weiteren wichtigen Transportmechanismus stellt die Oberflächendiffusion von Sauerstoff zu aktiven Zentren der Kohlenstofffaser dar. Ferner zählt auch die Reaktion des Kohlenstoffes mit Sauerstoff und das Wachstum einer SiO_2 -Schicht zu den Mechanismen der Oxidation /Lam94b/Apa00a/.

Als treibende Kraft der Oxidation beim C/SiC wurde von Vix-Guterl /Vix01/ die Vergasung des Kohlenstoffs benannt.

2.3 Materialien für die „environmental barrier coating“ (EBC)

2.3.1 Anforderungen an die Materialien

Schädliche „Umwelteinflüsse“ in der Hochtemperaturanwendung von keramischen Materialien, speziell von kohlenstofffaser- bzw. siliziumhaltige Materialien, sind Angriffe von Sauerstoff, von Wasserdampf und „hot corrosion“, eine Korrosion über Salze. Die korrosiven Angriffe sind um so stärker, je höher die Temperatur ist. Zum Schutz des C/SiC vor Oxidation muss eine EBC auch bei stark korrosiven und mechanischen Einflüssen die Funktion der Sauerstoffbarriere aufrecht erhalten, um den Angriff auf die Faser zu verhindern. Wie bei anderen Schutzschichten auch ist der Wärmeausdehnungskoeffizient von großer Bedeutung. Stimmt dieser nicht mit dem der zu schützenden Schicht überein, entstehen beim Aufwärmen und Abkühlen Spannungen, die zu Rissen im Material führen können. Grundbedingung einer guten Schutzschicht ist daher ein Wärmeausdehnungskoeffizient, der dem des verwendeten Werkstoffes ähnlich ist. Hat die aufgebrachte Schicht einen kleinen E-Modul, so sind Spannungen in der Schicht, die auf Unterschiede der Wärmeausdehnungskoeffizienten beruhen, grundsätzlich kleiner. Natürlich soll die Schicht auch bei langandauernder Hochtemperaturbelastung die Schutzfunktion aufrecht erhalten. Daher muss das verwendete Material einen geringen Dampfdruck bei hohen Temperaturen haben, um die Degradation so gering wie möglich zu halten /Wes96/.

Da in einer EBC verschiedene Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften zusammen gebracht werden, muss darauf geachtet werden, dass sie auch chemisch kompatibel sind. Die einzelnen Komponenten einer Schicht sollten nicht miteinander reagieren und in sich homogen sein /Wes96/. Phasenübergänge sind meist mit Volumenänderung verbunden. Diese Volumenänderungen führen zu Spannungen bis hin zu Mikrorissen und sind dementsprechend unerwünscht. Die als EBC in Frage kommenden Materialien sollten im gewünschten Temperaturbereich keine Phasenübergänge zeigen, oder in einer metastabilen Phase stabilisiert werden /Lee00a/.

Die aufgebrachte Schicht sollte möglichst defektfrei sein, also keine Risse oder strukturelle Fehlstellen aufweisen, da sonst Sauerstoff transportiert werden kann und die thermischen und mechanischen Eigenschaften sich verändern. Der Sauerstoff kann auch durch Störungen der Schutzschicht (Mikrorisse, Abplatzen der Schicht etc.) oder durch die Schutzschicht selbst, zum Beispiel durch offene Porosität transportiert werden.

Im Falle kohlenstofffaserhaltiger Werkstoffe muss auch darauf geachtet werden, dass kein Kohlenstoff aus dem Werkstoff in die Schutzschichtlage dringt und dort eventuell zu einer Reaktion zu Karbid führt /Wes96/.

Durch eine zusätzliche Schicht dürfen sich die mechanischen Eigenschaften des Verbundes im Vergleich zum Grundwerkstoff nicht verschlechtern. Die wichtigsten Anforderungen an die EBC sind in Bild 4 schematisch dargestellt.

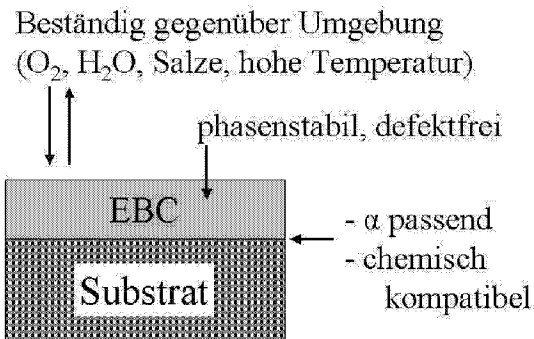


Bild 4: Anforderungen an eine Schutzschicht, schematisch

Im günstigsten Fall wird nur eine einzige Schicht benötigt, um den Werkstoff zu schützen, aber diese Fülle von Eigenschaften kann speziell bei siliziumhaltigen bzw. kohlenstofffaserhaltigen Keramiken zumeist nicht mit einem einzigen Material realisiert werden. Daher werden Mehrschichtsysteme verwendet, wobei die verschiedenen Schichten unterschiedliche Aufgaben erfüllen. /Wes96/.

2.3.2 Mögliche Materialien

Die in Kapitel 2.3.1 genannten Anforderungen an eine Schutzschicht sollten weitestgehend erfüllt werden. Für den direkten Kontakt zum Substrat wird ein Material mit einem ähnlichen Wärmeausdehnungskoeffizient gesucht. Im Falle des C/SiC liegt dieser in der Faserebene in der Größenordnung von ca. $0 - 2 \cdot 10^{-6}/K$ [siehe Kapitel 2.2] /Men03/. Da im Substrat Kohlenstoff vorhanden ist, und dieser bei höheren Temperaturen verstärkt diffundiert, sollte die Schicht, die mit dem C/SiC im Kontakt steht, weder mit Kohlenstoff reagieren, noch diesen durchdringen lassen. Ferner dürfen Bestandteile der Schicht nicht in das Substrat eindringen.

Einige der in der Literatur /Wes96/Lee98/Lee00a/vRo93/Apa00a/ beschriebenen vielversprechenden Schutzsysteme sind in der Tabelle 1 aufgelistet und die Materialien im Folgenden kurz beschrieben.

Tabelle 1: In der Literatur für C/SiC vorgeschlagene Schutzsysteme

	Materialien	Charakteristika (α = Wärmeausdehnungskoeffizient)
Einschichtsysteme	SiC	bildet SiO ₂ Schicht, Sauerstoffbarriere in Abwesenheit von H ₂ O bis zu 1650 °C α : 4,3 – 5,4 · 10 ⁻⁶ /K
	Mullit	verliert SiO ₂ Anteil, haftet gut auf SiC, α : 4,5 · 10 ⁻⁶ /K
Zweischichtsysteme	SiC-CMZP	(Ca,Mg)Zr ₄ (PO ₄) ₆ , stabil bis 1500 °C rissfreie Herstellung schwierig, α : 0,1 · 10 ⁻⁶ /K
	SiC-Yttriumsilikat	(Y ₂ SiO ₅ -Y ₂ Si ₂ O ₇) Sauerstoffbarriere, α : ca. 10 · 10 ⁻⁶ /K
Mehrschichtsysteme	SiC-Mullit-SiC	wie SiC Einschichtsystem
	SiC-Mullit-BSAS	BaO-SrO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ wasserdampffresistent
	SiC-B ₄ C-SiC	Risse im SiC werden durch B ₂ O ₃ Bildung geheilt

SiC ist eine häufig benutzte Sauerstoffbarriereschicht. Die Oxidation führt zu einer SiO₂-Schicht, deren Beständigkeit stark von der Atmosphäre abhängt /Jac93a/. Diese Schicht ist erst bei höheren Temperaturen niedrigviskos genug, um eventuell vorhandene Mikrorisse zu verfüllen /Apa01/. Der Wärmeausdehnungskoeffizient von SiC liegt bei 4,3 – 5,4 · 10⁻⁶/K. SiC kann nicht thermisch gespritzt werden, da es keine Schmelze bildet. Zur Herstellung wird das Chemical-Vapor-Deposition (CVD) –Verfahren oder das Sol-Gel-Verfahren benutzt.

Mullit ist ein Alumosilikat mit der chemischen Formel Al₆Si₂O₁₃ bzw. keramisch 3(Al₂O₃) · 2(SiO₂). Van Roode bescheinigt Mullit eine gute Anhaftung an SiC und ein ähnliches Ausdehnungsverhalten wie SiC /vRo93/. Natürlicher Mullit hat die Formel: Al₈[O₃(O_{0,5},F,OH)/Si₃AlO₁₆]. Benannt wurde das Mineral nach dem Fundort auf der Isle of Mull in Schottland, Grossbritannien. Die stabile Gleichgewichtsphase wird 3/2 Mullit (3(Al₂O₃) · 2(SiO₂)) genannt und kristallisiert in der Raumgruppe *Pbam* im orthorhombischen Kristallsystem. Die Gitterkonstanten sind $a = 7,58 \text{ \AA}$ (0,758 nm), $b = 7,68 \text{ \AA}$ (0,768 nm), $c = 2,98 \text{ \AA}$ (0,298 nm) /Bru01/. Synthetischer Mullit ist hochtemperaturstabil bis ca. 1800 K (1527 °C). Pitchford /Pit01/ gibt den Schmelzpunkt von Mullit als 1828 °C an. Der Wärmeausdehnungskoeffizient beträgt im Bereich zwischen 100 und 700 °C $\alpha_a = 3,7 \cdot 10^{-6}/K$, $\alpha_b = 5,5 \cdot 10^{-6}/K$, $\alpha_c = 4,7 \cdot 10^{-6}/K$. Der nach einer Wärmebehandlung an Luft gemessene und über die Kristallrichtungen gemittelte ($\alpha = (\alpha_{11} \cdot \alpha_{22} \cdot \alpha_{33})/3$) Wärmeausdehnungskoeffizient für Temperaturen von 650 °C bis 1600 °C ist in Tabelle 2 zu sehen /Kri99/.

Tabelle 2: Wärmeausdehnungskoeffizienten für Mullit nach Kriven /Kri99/

T[K]	$\alpha \cdot 10^{-6}/\text{K}$	T[K]	$\alpha \cdot 10^{-6}/\text{K}$
923 (650 °C)	5,8	1673 (1400 °C)	7,28
1373 (1100 °C)	5,6	1773 (1500 °C)	5,92
1473 (1200 °C)	5,49	1823 (1550 °C)	11,87
1573 (1300 °C)	5,29	1873 (1600 °C)	6,03

Vereinfacht wird ein Wärmeausdehnungskoeffizient von $4,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bei 500 °C, $4,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bei 1000 °C und $5,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bei 1500 °C angegeben /Ull03/, allgemein wird von einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von $4,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ im Temperaturbereich von 200 - 1200 °C ausgegangen /Tor99/. Die Mullitstruktur besitzt geordnete Sauerstofflücken /Pit01/, ob diese Sauerstoff transportieren, ist bislang nicht geklärt. In Bild 5 ist die Struktur von Mullit anschaulich mit Hilfe von Koordinationspolyedern dargestellt.

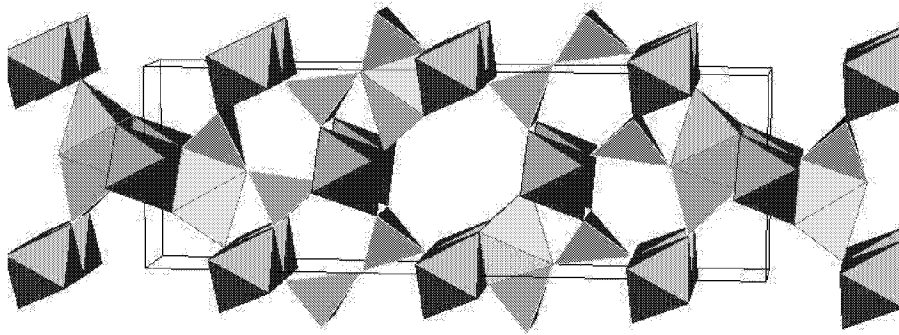


Bild 5: Mullitstruktur in Koordinationspolyedern /Röh99/

Mullit ist chemisch inert /Tor99/ und nicht säurelöslich. Die Dichte beträgt ca. $3,1 \text{ g/cm}^3$ /Bar01/Ant95/. Mullit besitzt eine gute Kriechfestigkeit. Für Mullit, der aus feinem, chemisch homogenen Pulver 4 Stunden bei 1650 °C zu einer relativen Dichte von 95% versintert wurde, wurde eine Biegefestigkeit von 360 MPa und eine Bruchzähigkeit von $2,8 \text{ MPam}^{0,5}$ ermittelt. Die Biegefestigkeit sinkt nur leicht bei Temperaturen bis zu 1400 °C. Es wurde keine plastische Deformation bei Temperaturen bis zu 1500 °C und Drücken bis zu 900 MPa gefunden /Sch94/. Mullit kann thermisch gespritzt werden. Wird auf ein gekühltes Substrat gespritzt, scheidet sich ein großer Anteil als amorphe Phase ab. Dieser amorphe Anteil kristallisiert bei einer thermischen Behandlung (ca. 750 °C bis 1000 °C) aus. Die hierbei entstehende Volumenkontraktion führt zu Mikrorissen /Ram98/. Eine auch nach thermischer Behandlung rissfreie Mullitschicht entsteht beim Plasmaspritzen durch Erhitzen des Substrates auf Temperaturen über der Kristallisationstemperatur von Mullit (>800 °C, besser noch >1000 °C) /Lee95/. Rissfreie Mullitschichten können aber auch durch optimales Einstellen der Spritzparameter (knapp unterhalb der von Lee /Lee95/ vorgeschlagenen Temperatur) erreicht werden, wobei noch ein Tempersschritt folgen muss /McC99/Spi01/.

Rüscher bevorzugt Pulsed Laser Deposition (PLD) anstelle des Plasmaspritzens /Rüs97/ und kommt allerdings auch nicht ohne Temperungsschritt aus. Das größte Problem des Materials Mullit ist die fehlende Beständigkeit im Wasserdampf, wobei ein Siliziumanteil aus der Struktur verloren geht und ein poröses Gerüst aus Aluminiumoxid übrig bleibt/Lee00a/.

CMZP ($\text{Ca}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$) besitzt einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizient ($0,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ /Li93/). Das Material ist bis 1500 °C mindestens 24 Stunden stabil. Kaltgepresst und mit Sinterhilfsmitteln erreicht CMZP fast die theoretische Dichte von $3,18 \text{ g/cm}^3$. Das Material wird mittels Sol-Gel-Prozessen und Festkörperreaktionen hergestellt /Li93/. Thierry beschreibt die Aufbringung von CMZP auf SiC durch Eintauchen. Eine homogene und rissfreie Schicht wird durch zweimaliges Eintauchen und anschließender thermischer Behandlung erreicht. Dem Material wird eine gute thermische Schockresistenz und eine gute Alkalikorrosionsresistenz zugesprochen /Thi98/. Eine dichte Oxidationsschutzschicht wurde von Stuecker /Stu99/ über 10 Schichten CMZP inklusive thermischer Zwischenbehandlung hergestellt.

Yttriumsilikat fungiert als Erosionsschutzschicht und als Sauerstoffbarriere. Reines Y_2SiO_5 (Wärmeausdehnungskoeffizient ca. $10 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) entwickelt aufgrund seines großen Unterschiedes im Wärmeausdehnungskoeffizienten zum SiC Risse. Soll der Wärmeausdehnungskoeffizient angepasst werden, wird ein hoher Prozentsatz (ca. 70 %) an $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ welches einen geringeren Ausdehnungskoeffizienten besitzt, ca. $4,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ /Apa00b/ benötigt. Diese Mischung hat keine Phasenübergänge bis 1600 °C, außerdem ist sie gegenüber SiC chemisch inert /Web98/. Yttriumsilikat besitzt eine niedrige Sauerstoffdurchlässigkeit und kann bestehende Risse nicht heilen. Daher wird die zusätzliche Verwendung einer „functionally active layer“ empfohlen /Apa00b/. Das Aufbringen der Schicht kann sowohl über Eintauchen und Sintern /Web98/Apa00b/ als auch über Schlickerguss /Web97/ und über Plasmaspritzen erfolgen /Ogu99/.

BSAS ($\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) ist rissfest und besitzt dadurch eine große Wasserdampfresistenz. Das Barium-Strontium-Alumosilikat ($\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) schmilzt bei 1590 °C und existiert als amorphe ($\alpha = 6,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$), monokline ($\alpha = 8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) oder hexagonale ($\alpha = 2,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) Modifikation. Plasmagespritzte BSAS-Schichten sind zunächst amorph und kristallisieren bevorzugt in der hexagonalen Phase aus, obwohl die monokline Phase eigentlich im Temperaturbereich bis 1590 °C die thermodynamisch stabile Phase wäre. Um die gewünschte, dichtere monokline Phase zu bekommen ist eine thermische Aktivierung notwendig /Eld01/. Lee schlägt ein Schichtsystem aus SiC, Mullit und BSAS vor /Lee00a/.

B₄C bildet Boratglas, wenn es oxidiert wird. Der Vorteil von B₄C liegt in der Schnelligkeit der Oxidation. Sauerstoff, der durch Risse ins Material eindringt, kann mittels einer B₄C Schicht abgefangen werden. Es entsteht Boratglas, welches die Risse versiegelt. Die Oxidation findet zwischen 700 und 900 °C statt und beinhaltet eine Volumenänderung um +250%, sowie die Entstehung von CO₂. Kann das Gas nicht entweichen, verursacht es Porosität oder das Abplatzen der oben liegenden Schicht.

Ferner wird eine Deckschicht benötigt. Unter Beachtung der anderen in Kapitel 2.3.1 genannten Kriterien wird nach einem Material mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen $2,5$ und $6,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ gesucht, da zumeist eine Abweichung im Wärmeausdehnungskoeffizienten von $\pm 2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ von den meisten Systemen noch vertragen wird. Leider finden sich in dem Bereich nur wenige geeignete hochtemperaturstabile Materialien, die als Deckschicht geeignet wären, daher wird die Obergrenze auf $9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ angehoben. In Frage kommende Materialien sind im Folgenden beschrieben:

Das **Hafniumorthosilikat** („Hafnon“, HfSiO₄) besitzt einen Ausdehnungskoeffizienten von $3,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ [Kan93]. Curtis [Cur54] nimmt an, dass Hafnon aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zum Zirkon (Schmelzpunkt 1540 °C) einen Schmelzpunkt im Bereich 1540 °C besitzt. Es wird keine Phasenumwandlung erwähnt.

Das **Zirkonorthosilikat** („Zirkon“, ZrSiO₄) ist chemisch ähnlich wie Hafnon. Bayer [Bay73] beschreibt eine Anisotropie im Wärmeausdehnungskoeffizienten für Zirkon mit $\alpha_a = 3,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und $\alpha_c = 5,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Dieser Effekt ist auch für Hafnon nicht auszuschließen, da Hafnon im gleichen Strukturtyp kristallisiert. Da Hafnium- und Zirkonorthosilikat siliziumhaltige Materialien sind, wird auch hier ein Auswascheffekt bei hohen Temperaturen und der Anwesenheit von Wasserdampf erwartet. Aus diesem Grund wird die Anwendbarkeit der beiden Orthosilikate nicht weiter verfolgt.

Ferner sind als Schicht Pyrochlore mit niedriger Wärmeausdehnung geeignet. Zuerst sei das **Lanthanzirkonat**, La₂Zr₂O₇ mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von $9,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (bei 30 – 1000 °C) genannt. Die erprobte Hochtemperaturanwendung als Wärmedämmschicht [Vas00], ein Schmelzpunkt von 2300 °C und Hochtemperaturstabilität (keine Phasenübergänge) sind Vorteile dieses Materials.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient von **Lanthanhafnat** (La₂Hf₂O₇) ist $8,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Lanthanhafnat gehört zu den Seltenerdoxiden mit Pyrochlorstruktur. Der Name dieser Struktur leitet sich vom Mineral Pyrochlor (NaCa)(NbTa)O₆F/(OH) ab. Seltenerdoxide in Pyrochlorstruktur mit Hafnium heißen auch Pyrohafnate. Die perfekt kubische Pyrochlor-

struktur ($A_2B_2O_7$ bzw. $A_2^{[8]}B_2^{[6]}O_6O'$) besitzt die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. Die Einheitszelle enthält acht $A_2B_2O_6O'$ -Formeleinheiten, wobei A mit 8 Sauerstoffatomen und B mit 6 Sauerstoffatomen koordiniert ist. Die Struktur kann als B_2O_6 Oktaeder beschrieben werden, in die ein Netzwerk von A_2O' eingebaut ist. In Bild 6 sind die Koordinationspolyeder der Pyrochlorstruktur vereinfacht dargestellt.

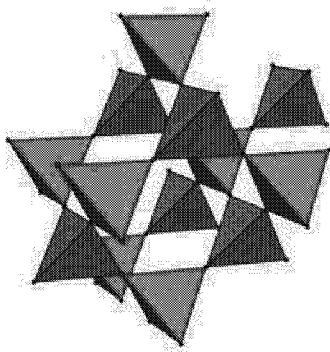


Bild 6: Pyrochlorstruktur in Koordinationspolyedern /Röh99/

Bei der Defektpyrochlorstruktur können die A Atome oder das siebte Sauerstoffatom fehlen. Der Übergang von der Pyrochlorstruktur zur Fluoritstruktur ($A^{[8]}O_2$) oder Defektfluoritstruktur wird häufig beschrieben /Wel84/Gle01/. Im Falle des Lanthanhafnates gibt es einen Übergang aus der Pyrochlorstruktur zur Fluoritstruktur oberhalb von 2230 °C /Bab98/. Weitere Phasenübergänge wurden bislang nicht beobachtet so dass Lanthanhafnat als hochtemperaturbeständig angesehen wird. Es wird auch von Sauerstoffionenleitung berichtet, gemessen bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C in reduzierender Atmosphäre /Pan94/.

Ferner können durch Kationentausch (A–Ion, teilweiser Tausch Lanthan gegen Seltenerd-elemente) **Lanthanzirkonatmischungen** mit kleinem Wärmeausdehnungskoeffizienten hergestellt werden. Als Beispiel seien $(La_{0,7}Eu_{0,3})_2Zr_2O_7$, $(La_{0,85}Dy_{0,15})_2Zr_2O_7$ und $(La_{0,7}Nd_{0,3})_2Zr_2O_7$ mit Wärmeausdehnungskoeffizienten $< 9 \cdot 10^{-6}/K$ erwähnt /Leh02/.

Neodym- und Samariumhafnat kristallisieren in Pyrochlorstruktur und haben einen hohen Schmelzpunkt ($Nd_2Hf_2O_7$: 2460 °C, $Sm_2Hf_2O_7$: 2490 °C). Der Wärmeausdehnungskoeffizient liegt mit $9,27 \cdot 10^{-6}/K$ für $Nd_2Hf_2O_7$ und $10,6 \cdot 10^{-6}/K$ für $Sm_2Hf_2O_7$ /Por70/ allerdings etwas hoch.

Auch **Seltenerdititanate** ($Ln_2Ti_2O_7$ mit $Ln = Sm$ bis Yb , Y , besonders Gd , Yb , Y) stellen interessante Materialien dar. Die genannten Titanate kristallisieren in Pyrochlorstruktur. Auch hier wird erwartet, dass sie Hochtemperaturstabil sind. Laut Timofeeva /Tim71/ sind sie gegenüber Wasser und Alkalien resistent. Die Schmelzpunkte liegen zwischen 1630 °C für $Sm_2Ti_2O_7$ und 2000 °C für $Y_2Ti_2O_7$. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten liegen um $10 \cdot 10^{-6}/K$, als Beispiel sei $9,86 \cdot 10^{-6}/K$ für $Lu_2Ti_2O_7$ genannt.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Substratmaterialien

3.1.1 C/SiC Substrat

In Bild 8 ist ein Querschliff eines C/SiC Substrates (Foto des Werkstückes in Aufsicht in Bild 7) dargestellt, welches nach der inneren Silizierung nach Mentz /Men03/ hergestellt wurde.

Zu erkennen sind die Kohlenstofffasern, die aus der Bildebene hinaus ragen und alternierend horizontal angeordnet sind. In der lichtmikroskopischen Aufnahme sind die herstellungsbedingten Risse zwischen den Kohlenstofffasern zu sehen.

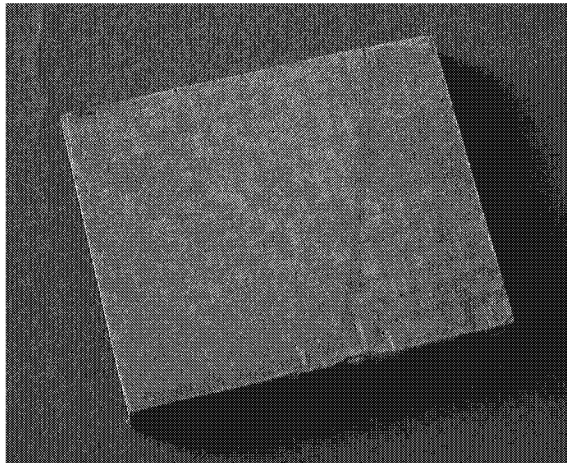


Bild 7: Fotografische Aufnahme von C/SiC

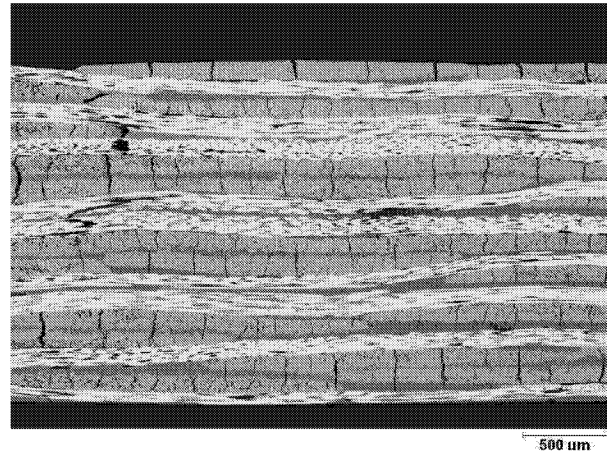


Bild 8: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur von C/SiC

Zur Herstellung der C/SiC Substratplatten der Größe ca. $120 \cdot 100 \cdot 3 \text{ mm}^3$ mittels innerer Silizierung nach Mentz (siehe Kapitel 2.2) sind folgende Teilschritte erforderlich:

- Silizium mahlen: 150 g Siliziumpulver (HCST Si-M.P. A20) wird zusammen mit Ethanol und SiN Mahlkugeln im Mahlbehälter 24 h bei 200 upm in der Planetenmühle gemahlen. Danach werden die Mahlkugeln abgesiebt und das Silizium in einer Kristallisierschale getrocknet. Eine typische Korngrößenverteilung nach dem Mahlen ist $d_{10} = 0,21 \text{ µm}$, $d_{50} = 0,65 \text{ µm}$ und $d_{90} = 1,53 \text{ µm}$, gemessen mit der FRITSCH Analysette 22.
- Harz herstellen: 227,5 g Phenolformaldehydharz und 22,5 g Hexamethylentetramin werden mit 500 g 2-Propanol auf der Rollerbank 10 Stunden gemischt.
- Suspension ansetzen: In eine PE-Flasche werden zu Mahlkugeln 42 g gemörstertes Silizium und 38 g 2-Propanol gegeben und diese 10 Minuten auf der Rollerbank gemischt. Zu der Mischung wird 98,25 g Harz zugesetzt und erneut 2 Stunden auf der Rollerbank gemischt.
- Imprägnieren: In ein über Kreuz gewebtes Kohlenstoffgewebe (TENAX HTA T300, Köper 2/2, 200 g/m^2) wird die Suspension mit Hilfe eines Handrollers einmassiert. Danach wird eine zweite Lage auf das Gewebe gelegt und erneut Suspension einmassiert. Wenn das

Gewebe gut getränkt ist, wird es an Luft über Nacht getrocknet. Anschließend erfolgt die Auslagerung im Vakuum, um die Restfeuchte auszutreiben.

- Ausschneiden: Das getrocknete Gewebe wird gemäß der Größe der Presse mit einem Skalpell in 9 Einzelstücke geschnitten. Diese werden übereinander gelegt, so dass 18 Lagen getränktes Kohlenstoffgewebe übereinander liegen.
- Pressen: Zuerst wird das Material in der Warmpresse auf 100 °C geheizt und ohne Druck 45 Minuten gehalten. Danach wird die Temperatur auf 120 °C und der Druck in 40 Minuten auf 20 MPa gesteigert. Zum Schluss wird nochmals die Temperatur bei konstantem Druck auf 190 °C erhöht und 11 Stunden gehalten. Danach wird entlastet und abgekühlt.
- Carbonisieren: Die Carbonisierung erfolgt unter Argon. Die Aufheizrate beträgt 0,3 K/min bis auf 950 °C, hier wird 3 Stunden gehalten. Anschließend wird mit 0,5 K/min auf 600 °C und danach unregelmäßig abgekühlt.
- Silizieren: Das carbonisierte Material wird dann mittels Temperaturbehandlung im Vakuum siliziert. Dazu wird mit 3 K/min auf 1500 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur eine Stunde gehalten. Anschließend wird mit 5 K/min abgekühlt.

Abschließend wird die Substratplatte auf $119 \cdot 99 \text{ mm}^2$ zugeschnitten, um Randeffekte zu unterdrücken. Die Dichte der C/SiC Platten nach dem Herstellen über innere Silizierung beträgt zwischen 1,4 und 1,5 g/cm³. Aus einer Platte entstehen 12 Substrate der Größe ca. $30 \cdot 33 \text{ mm}^2$. Die Arbeitsschritte nehmen einen Zeitraum von ca. 2 Wochen ein.

3.1.2 Alternativen

Beim thermischen Spritzen kann ein Substrat gewählt werden, dass günstigere Eigenschaften, zum Beispiel ein ähnlicheres thermisches Verhalten als der vorgesehene Werkstoff, hat. Damit wird der Einfluss des Substrates auf die Schicht minimiert und die Schichtentwicklung kann sich auf die Optimierung der EBC, zum Beispiel auf die Auftragung mit einer bestimmten Schichtdicke konzentrieren. Später wird die Übertragbarkeit vom Ersatzsubstrat auf den Werkstoff getestet. Bei der Entwicklung von Mullit als EBC auf C/SiC wurden beispielsweise Schichten auf SiC hergestellt. Dieses Vorgehen erweist sich als vorteilhaft, da Mullit und SiC ein recht ähnliches thermisches Dehnungsverhalten zeigen und außerdem SiC thermisch wesentlich stabiler als C/SiC ist. Bei kohlenstofffaserhaltigen Materialien kann die Versuchsdauer oxidationsbedingt nur sehr kurz sein, da sonst der Werkstoff degeneriert; auf SiC hingegen können auch zeitlich längerfristige Spritzversuche durchgeführt werden.

Auch haben einige Ersatzsubstrate den Vorteil, dass sie bestimmte Untersuchungsverfahren ermöglichen. Hier sei als Beispiel das thermische Pulverspritzen von Lanthanhafnat genannt.

Die Beschichtung auf ein Stahlsubstrat ermöglicht die spätere Ablösung der Schicht und die Messung der Porosität mittels der Quecksilberporosimetrie. Diese Untersuchung wäre bei einer Beschichtung auf keramisches Material durch die gute Haftung an diesem nicht möglich.

Benutzt wird VA Stahl, rekristallisiertes SiC und siliziuminfiltriertes SiC (Handelsname HALSIC-I), wobei die SiC Substrate von der Firma HALDENWANGER gekauft wurden.

3.2 Materialien für die EBC

3.2.1 Auswahl der Materialien

Aus den in Kapitel 2.3.2 genannten Materialien erscheint SiC als unterste Schicht sinnvoll, zudem handelt es sich um das Matrixmaterial von C/SiC. Es ist eine optimale Anhaftung von SiC an C/SiC zu erwarten. Bei geeigneten C/SiC Herstellungsparametern kann schon in der Oberfläche genug Matrixmaterial SiC angereichert werden, dass auf eine externe Aufbringung von SiC verzichtet werden kann.

Außerdem haftet Mullit gut an SiC. Allerdings muss auf Verunreinigungen, speziell auf Alkalien geachtet werden, welche die entstehende SiO₂ Schicht zwischen SiC und Mullit empfindlich stören. Ein weiterer Vorteil von Mullit liegt in seiner Verfügbarkeit und in seiner Plasmaspritzfähigkeit. Der Nachteil liegt im Verlust von SiO₂ an der Oberfläche, gerade bei Wasserdampf-atmosphäre. Demnach benötigt Mullit eine Schutzschicht gegen den SiO₂-Verlust und ist unter dieser Bedingung ein geeignetes Teilstück für eine „environmental barrier coating“ (EBC).

Bei CMZP, Yttriumsilikat und BSAS treten Probleme mit der chemischen und physikalischen Stabilität und in der rissfreien Herstellung auf. Sie haben daher nicht die gleiche Eignung für die Schutzschicht wie Mullit.

Das funktionell aktive Schichtmaterial B₄C wurde in Kapitel 2.3.2 genannt. Bei der Verwendung dieses Materials führt eine irreversible Oxidation zur Verfüllung des Risses. Dieses kann zu Änderungen der mechanischen Eigenschaften führen, außerdem kommt es zum Verdampfen des füllenden Glases, speziell im Wasserdampf und dementsprechend zu Materialabtrag. Es kann festgestellt werden, dass für die Anwendung als Langzeitschutzschicht gegen Oxidation die Rissheilung nach dem Prinzip der funktionell aktiven Schicht nicht geeignet ist.

Nach der Auswahl des Mullites als Teil der „environmental barrier coating“ für C/SiC, und nachdem, wie schon dargelegt, eine weitere Schicht nötig ist, stellt sich die Frage, welches Material für die Anwendung als Schutz des Mullites geeignet ist.

Aus den in Kapitel 2.3.2 erwähnten Materialien für die Deckschicht wird Lanthanhafnat als Schicht oberhalb des Mullites ausgewählt, da dieses von den Materialien in Pyrochlorstruktur den kleinsten Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzt.

Die gewählte „environmental barrier coating“ besteht aus je einer Schicht Mullit und Lanthanhafnat, wobei von einer ausreichenden Bedeckung der Kohlenstofffaser des C/SiC durch SiC aus der Matrix ausgegangen wird.

3.2.2 Mullit

Zur Herstellung plasmagespritzter Mullitschichten wurde geschmolzen-gebrochenes thermisches Spritzpulver der Firma PRAXAIR, „Mullit AW1-49“, benutzt. Das Pulver ist fließfähig und besitzt eine Korngrößenverteilung von $d_{10} = 20,6 \mu\text{m}$, $d_{50} = 34,3 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 65,1 \mu\text{m}$.

Bei den Verunreinigungen ist vor allem auf einen niedrigen Alkali- und Erdalkaligehalt zu achten. Lee /Lee98/ stellt zwei Mullitspritzpulver gegenüber: ein „sauberes“ Mullitpulver A und ein „verunreinigtes“ Mullitpulver B. Es stellte sich heraus, dass das „verunreinigte“ Pulver Schichten lieferte, die aufgrund von Reaktionen in der Mullit - SiC Grenzfläche Poren bildeten, die zu einer Abspaltung der Schicht führten. Die Porenbildung geht mit einer niedrigviskosen SiO_2 Schicht einher. Anhand dieser Untersuchung /Lee98/ wurden willkürlich mit dem „sauberen“ Pulver Grenzwerte festgelegt, unterhalb denen der Effekt der Porenbildung durch Reaktionen und Viskositätserniedrigung der SiO_2 Schicht nicht auftreten sollte. Ein Vergleich der Zahlenwerte für das PRAXAIR-Pulver und die der Literaturangaben ist in Tabelle 3 zu sehen.

Tabelle 3: Verunreinigungen verschiedener Mullitpulver im Vergleich

		PRAXAIR AW1-49	A („sauber“ /Lee98/)	B („verunreinigt“ /Lee98/)
Na₂O	[Gew.%]	0,236	0,13	0,13
K₂O	[Gew.%]	<0,024	0,016	0,6
CaO	[Gew.%]	0,008	0,005	0,03
MgO	[Gew.%]	<0,017	0,002	0,07

Die Messwerte für das Praxairpulver wurden mittels ICP-OES ermittelt. Der relative Fehler in der Bestimmung der Gewichtsanteile der Elemente beträgt $\pm 3\%$.

Das Pulver von PRAXAIR liegt innerhalb der Fehlergrenzen im Bereich von dem Literaturwert A („sauber“ /Lee98/). Es kann angenommen werden, dass es beim thermischen Spritzpulver von PRAXAIR nicht zu verunreinigungsbedingten Störungen kommen wird, genau so wie es Lee /Lee98/ für das „saubere“ Pulver beschreibt.

Zur Herstellung von suspensionsplasmagespritzten Mullitschichten wird ein (Mullit-) Sol benötigt. Ein Sol ist eine kolloidale Lösung, bei der eine feste oder flüssige Phase in einem flüssigen oder gasförmigen Medium dispergiert ist. Durch Kondensation kommt es zum Entstehen von Partikeln. Wachsen diese weiter an und kommt es zu Berührungen und später zu Vernetzungen und es entsteht ein Gel. Aufgrund von Literaturstudien /Lin01/Amu00/ werden folgende Edukte gewählt und ein Sol aus Mullitprecursormaterial entwickelt.

Dazu wird als Siliziumquelle Tetraethylorthosilikat (TEOS, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Si}$) benutzt und als Aluminiumquelle Aluminiumnitrat-nonahydrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) verwendet. Als Lösungsmittel dient 2-Propanol, als Stabilisator Acetylaceton und Propionsäure. Bei der hier gewählten Mischung tritt keine Gelierung auf.

Die Herstellung des optimalen Sols erfolgt nach folgendem Schema für einen 1000g Ansatz:

- 23,5 g Acetylaceton und 17,388 g Propionsäure werden 10 Minuten gerührt
- dazu wird 48,897 g TEOS gegeben und weiter gerührt
- 264,15 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wird in 646,07 g 2-Propanol gelöst
- die Aluminiumnitratlösung wird mittels einer Bürette in die TEOS-Lösung eingetropft

Das so hergestellte Sol hat einen Feststoffgehalt von 5 Gew.%, bezogen auf Mullit.

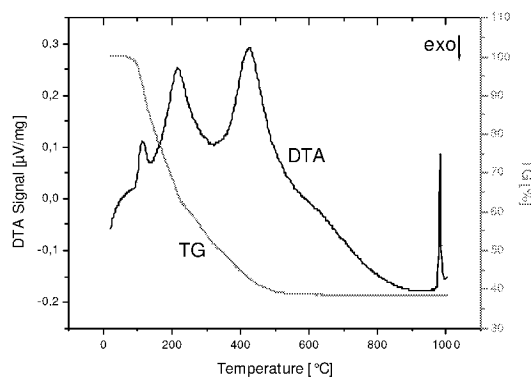


Bild 9: DTA/TG Mullitprecursorsol

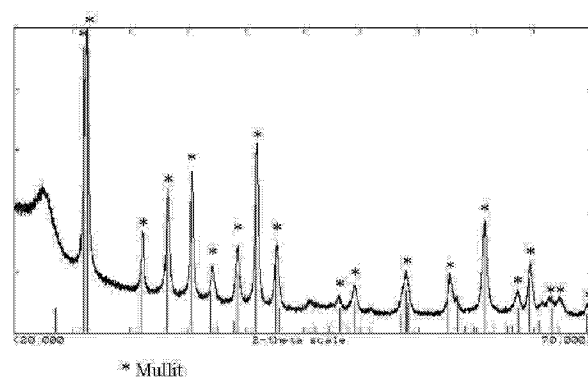


Bild 10: Röntgenbeugungsdiagramm Mullitsol
1h 1200 °C

Zur Produktkontrolle wurde eine Differenzthermoanalyse durchgeführt. Aus den Thermogravimetriedaten und der DTA-Aufzeichnung (Bild 9) ist ersichtlich, dass die organischen Komponenten sich bis ca. 500 °C zersetzen. Danach bleibt die TG Kurve konstant. Es folgt ein Peak bei 980 °C, welcher der Kristallisation von Mullit zugeordnet werden kann. Zur Kontrolle, ob es sich bei dem Reaktionsprodukt bei ca. 1000 °C um Mullit handelt, wird ein Röntgenbeugungsdiagramm angefertigt. Dafür wird das eingetrocknete Sol bei 1200 °C eine Stunde im Ofen ausgelagert. Im Röntgenbeugungsdiagramm (Bild 10) erscheint Mullit als einzige Phase. Das Sol aus den oben genannten Edukten führt bei einer Temperaturbehandlung zu kristallinem Mullit.

Tabelle 4: Zusammensetzung der verwendeten Mullitsole

Sol	resultierend: Gew.% Al_2O_3	resultierend: Gew.% SiO_2
Mul-1	65	35
Mul-2	72	28

Verwendet wurde ein Sol, das in der genauen Zusammensetzung von Mullit resultiert (Mul-2) und ein Mullitsol, das einen Siliziumüberschuss besitzt, Mul-1, siehe Tabelle 4.

Zur Herstellung einer (Mullit-) Suspension wird das thermische Spritzpulver AW1-49 der Firma PRAXAIR 5 Tage auf der Rollenbank bei 200 Umdrehungen pro Minute in Ethanol mit 3mm großen Zirkondioxidmahlkugeln vermahlen. Die Korngröße beträgt $d_{10} = 0,9 \mu\text{m}$, $d_{50} = 4,0 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 11,6 \mu\text{m}$. Aus diesem Pulver wird die Suspension bereitet. Die Mischung besteht aus 67 Gew.% Feststoffanteil in Ethanol und 1,3 Gew.% Polyethylenimin (ALDRICH, Molgewicht 10000 g/mol). Auf der Rollenbank wurde diese Mischung zusammen mit 3 mm Zirkondioxidmahlkugeln 4 Stunden bei 200 Umdrehungen pro Minute homogenisiert. Nach dem Homogenisieren ist die Suspension eine halbe Stunde lang gebrauchsbereit, danach muss sie zur weiteren Verwendung erneut homogenisiert werden.

Die (Mullit-) Siebdruckpaste besteht aus 50 Gew.% Pulver in Anpastmittel, wobei das Anpastmittel aus 6 Gew.% Ethylcellulose in Terpeneol besteht. Auch für die Siebdruckpaste wurde das thermische Spritzpulver AW1-49 der Firma PRAXAIR auf der Rollerbank gleich der Herstellung für die Suspension vermahlen. Für die Herstellung der Siebdruckpaste wurde Mullitpulver der Körnung $d_{10} = 0,57 \mu\text{m}$, $d_{50} = 2,49 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 6,79 \mu\text{m}$ verwendet. Die Siebdruckpaste wurde auf dem Dreiwalzenstuhl homogenisiert. Nach der Herstellung ist die Siebdruckpaste bei luftdichter Aufbewahrung zirka ein halbes Jahr verwendbar.

3.2.3 Lanthanhafnat

Lanthanhafnat zur Verwendung als thermisches Spritzpulver wird über folgende Herstellungsschritte hergestellt:

- Einwaage: 218,1 g La_2O_3 (zuvor 2h bei 1000 °C zum Austreiben von eventuell gebildetem Hydroxid wärmebehandelt), 281,9 g HfO_2
- Vermahlung: In einer 2-Liter PE-Flasche wird eine Mischung aus 1:1 Vol% Pulver / Ethanol und 1:3 Gew.% Pulver / Zirkonoxidmahlkugeln (2 oder 3 mm) für 24 h auf der Rollerbank bei 120 U/min gemahlen. Nach dem Entfernen der Mahl­kugeln wird die Suspension im explosionsgeschützten Trockenschrank eingetrocknet und danach gesiebt.
- Sinterung: Im Zirkonoxidtiegel wird das Material 12 h bei 1400 °C ausgelagert. Eine Verwendung von Aluminiumoxidtiegeln ist nicht möglich, da Lanthanhafnat mit Aluminiumoxid reagiert. Die Aufheizrate sowie die Abkühlrate beträgt 5 K/min. Anschließend wird das Pulver erneut gesiebt.

- Suspensionsbereitung: Aus einem Ansatz von 450g Pulver mit 6,7 g Polyethylenimin (ALDRICH, Molgewicht 10000 g/mol) und 75g Ethanol wird mit Zirkonoxidmahlkugeln innerhalb von 12 Stunden bei 550 U/min im Attritor eine Suspension hergestellt. Anschließend werden die Mahl­kugeln abgesiebt. Die Suspension wird im Taumelmischer bereit gehalten.
- Sprühtrocknen: Das Sprühtrockenverfahren wird benutzt, um aus einer lösungsmittel- oder wasserbasierten Suspension in einem Trocknungsprozess Hohlkugeln zu erzeugen. Diese können zum Plasmaspritzen eingesetzt werden, da sie ein gut fließfähiges Pulver darstellen. Das Lanthanhafnatpulver wurde mit einem Sprühtrockengerät der Firma NIRO A/S, Modell Mobile Minor „2000“ Ex-CC H getrocknet. Die zerstäubte Suspension wird durch eine Zweistoffdüse zusammen mit dem Sprühgas (Stickstoff) von unten in einen Trockenturm eingeblasen. Durch einen Gegenstrom von heißem Trockengas (Stickstoff) wird die Suspensionsflüssigkeit abrupt verdampft. Die entstehenden kugelartigen Partikel fallen je nach Größe bzw. Gewicht entweder nach unten (Turmfraktion) oder sie werden vom Sprühgas mitgerissen und im Zyklon abgeschieden. Es wurde eine Zweistoffdüse mit dem Durchmesser von 2,5 mm benutzt. Die 84,6 Gew.% Feststoffanteil und 1,3 Gew.% Polyethylenimin enthaltende alkoholische Suspension wurde mit 60 Milliliter pro Minute gefördert. Die Eintrittstemperatur beträgt 175 °C, die Austrittstemperatur 84 °C - 88 °C. Vor der Nachbehandlung wurde das Pulver im Trockenschrank aufbewahrt, um Restfeuchte an Alkohol, die nach dem Sprühtrocknen vorhanden ist, zu entfernen. Bei ca. 100 °C stellte sich eine Zersetzungsreaktion des organischen Anteils ein, die zu einer Braunfärbung des Pulvers mit Geruchsbildung führte.
- Nachbehandlung: Das Pulver wird 2 Stunden bei 1300 °C gesintert, gleichzeitig wird das Polyethylenimin ausgetrieben. Anschließend wird das Pulver auf den gewünschten Korngrößenbereich gesiebt. Zum Plasmaspritzen eignet sich ein Korngrößenbereich von 36 µm bis 125 µm.

Das Pulver wurde während des Herstellungsprozesses röntgenographisch untersucht. Es wurde einphasiges $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ nachgewiesen. Die chemische Analyse, durchgeführt am Institut ZCH des Forschungszentrums Jülich mittels Atomemissionspektroskopie mit induktiv eingekoppeltem Plasma (ICP-OES), ergab nach dem Sinterschritt 37,5 gew.% Lanthan und 47,5 gew.% Hafnium (Fehler: $\pm 3\%$). Das entspricht einer nominellen Zusammensetzung von $\text{La}_{2,03}\text{Hf}_{1,97}\text{O}_7$. Die Zusammensetzung liegt damit innerhalb der Fehlergrenzen von $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$.

3.3 Thermische Spritzverfahren

Die Norm DIN EN 657 vom Juni 1994 definiert das thermische Spritzen wie folgt:

„Das thermische Spritzen umfasst Verfahren, bei denen Spritzzusätze innerhalb oder außerhalb von Spritzgeräten an-, auf- oder abgeschmolzen und auf vorbereitete Oberflächen aufgeschleudert werden. Die Oberflächen werden dabei nicht aufgeschmolzen.“ Zu diesen Verfahren gehören auch das Atmosphärische Plasmaspritzen und das Vakuumplasmaspritzen. Thermisch gespritzte Schichten haften auf dem Untergrund durch eine mechanische Verklammerung mit diesem, im Gegensatz zu PVD- (Physical Vapor Deposition) und CVD- (Chemical Vapor Deposition) Schichten, welche eine Verbundhaftung über eine Diffusionsverbindung eingehen. Typischerweise sind thermisch gespritzte Schichten zwischen 100 und 400 µm dick.

Innerhalb des Brenners wird ein vorbeiströmendes Gas entweder durch chemische Kombination oder durch Ionisation in einen angeregten Zustand gebracht. Die dabei gewonnenen Energie führt zu einer starken Beschleunigung des Gases. Wenn das Plasma den Brenner verlässt rekombiniert es und gibt es die aufgenommenen Energie frei. In diesem Moment werden Partikel, meist in Pulverform, in das Gas injiziert, wobei diese Partikel durch die Viskosität und Geschwindigkeit des Gases beschleunigt und gleichzeitig aufgeschmolzen werden. Das Verhalten dieser Pulverpartikel beim Auftreffen auf die Oberfläche des Substrates hängt von ihrer Geschwindigkeit und Temperatur bzw. Viskosität im geschmolzenen Zustand ab. Beim Aufprall verformen sich die Teilchen und bilden fladenförmige Partikel, die infolge von Wärmetransport in Substrat und in die Umgebung sehr schnell abkühlen. Durch die rasche Abkühlung ist es möglich, dass das Material in einer metastabilen Phase vorliegt. Nach dem Aufbringen mehrerer Partikel besteht eine plasmagespritzte Schicht aus lamellenartig erstarrten Partikeln zusammen mit eingeschlossenen nicht aufgeschmolzenen Partikeln und Artefakten. Außerdem werden Hohlräume eingeschlossen, die dann Poren bilden.

Die zur Generation der Plasmaflamme benötigte Energie wird durch elektrische Entladungen bereitgestellt. Beim Gleichstromplasmaspritzen wird der plasmaerzeugende Lichtbogen über einer Hochfrequenzentladung zwischen Kathode und ringförmiger Anode gezündet. Die von der Kathode emittierten Elektronen werden beschleunigt und stoßen mit den einströmenden Gasatomen und -molekülen zusammen, wobei diese Ionisieren oder Rekombinieren und Ionisieren, sofern es sich um ein mehratomiges Gas handelt. Bei diesem Prozess gewinnt das Gas an Geschwindigkeit und Energie. Diese Energie wird als Wärme freigesetzt, wenn das Gas den Plasmabrenner verlässt und nicht länger unter Einwirkung des Lichtbogens steht.

Konventionell wird der pulverförmige Spritzwerkstoff radial mit Hilfe eines Trägergasstroms in das Plasma injiziert. Je nach Verweildauer im Plasma, welche von der Flugbahn des Partikels und von dessen Korngröße, Dichte und Oberflächenbeschaffenheit abhängt, können unterschiedliche Aufschmelzgrade erreicht werden. Optimal befinden sich die meisten Partikel im Plasma und werden dort vollständig aufgeschmolzen /Lug02/.

Der Auftragswirkungsgrad hängt im Wesentlichen von der Flammentemperatur und der Korngröße ab. Eine heißere Flamme bewirkt eine geringere Porosität in der abgeschiedenen Schicht, da das Partikel einen höheren Grad der Aufschmelzung erfährt und damit sein Formfüllungsvermögen steigt. Die Flammentemperatur sollte auf die Korngrößenverteilung angepasst sein, da sonst feinere Partikel zu hohe Temperaturen erfahren und verdampfen. Zu niedrige Temperaturen wiederum bewirken, dass die größeren Partikel nicht genügend aufschmelzen und eventuell an der Oberfläche abprallen. Höhere Temperaturen können durch eine höhere Leistung des Lichtbogens und höhere Plasmagasströme erreicht werden. Molekulare Gase, wie zum Beispiel Wasserstoff erhöhen dabei die Temperatur stärker als atomare Gase, zum Beispiel Helium, da hier auch noch der Beitrag der Dissoziationsenergie dazukommt. Eine Erhöhung des Argonstroms wiederum führt zu einer Erhöhung der Energie in der Plasmaflamme, gleichzeitig auch zu stark steigender Geschwindigkeit des Plasmagases aufgrund der höheren Viskosität des Argons. Durch die dadurch kürzere Verweildauer des Partikels in der Flamme wird dem Effekt der höheren Temperatur entgegengewirkt. Da die Partikelinjektion meist radial von außen erfolgt, muss hier über den Injektionswinkel und die Pulverfördergasmenge versucht werden, das Teilchen in das Zentrum der Flamme, also an seinen heißesten Ort zu dirigieren. Hohe Fördergasmengen liefern genügend Impuls, um die Teilchen ins Innere der Flamme vordringen zu lassen, sind sie aber zu groß, werden die Partikel regelrecht durch die Flamme hindurch geschossen /Sie99/. Auch mit dem Abstand zwischen Injektionspunkt des Pulvers und Substrat kann die Flugzeit und dementsprechend auch der Aufschmelzgrad eines Partikels, beeinflusst werden. Die Schichtmorphologie wird außerdem von anderen Spritzparametern, die nicht direkt mit der Brennerflamme zusammen hängen, beeinflusst, zum Beispiel von der Bewegungsgeschwindigkeit des Roboters, der den Brenner führt, von der Substrattemperatur, von der Druckluftkühlung und so weiter. Im folgenden werden die zwei Plasmabrennertypen F4 und Triplex1 vorgestellt, mit denen gearbeitet wurde.

Der **F4**-Brenner ist ein wassergekühlter Einkathoden-Brenner mit wanderndem Lichtbogen. Da die gesamte Leistung auf einen einzigen Lichtbogen zwischen konischer Kathode und Wolframanode konzentriert ist, ist die Anodenwand im Bereich in dem der Lichtbogen

auftritt einer sehr starken Belastung ausgesetzt. Um den Verschleiß der Anode zu verringern, muss der Anodenfußpunkt des Lichtbogens ständig wandern, was aufgrund der Mitführung der Fußpunktes durch die Gasströmung erreicht wird. Als Plasmagase werden für keramische Schichten meist Argon und Wasserstoff benutzt.

Der **Triplex1**-Brenner ist ein wassergekühlter Dreikathoden-Brenner mit festen Lichtbögen. Die drei stabförmigen Kathoden sind im Kreis angeordnet und der Strom verteilt sich gleichmäßig auf sie. Die Lichtbögen liegen an konstanten Stellen im Brenner und gewährleisten eine konstante Länge und damit eine gleichmäßige Temperaturverteilung. Die Plasmagase, für keramische Schichten Argon und Helium, werden für eine optimierte Mischung mit einem Drall in den Brenner eingeleitet.

3.3.1 Atmosphärisches Plasmaspritzen, pulverbasiert

Beim atmosphärischen Plasmaspritzen (APS) findet die Beschichtung unter Normaldruck an Luft statt. Die Beschichtungen wurden an einer Anlage der Firma SULZER METCO, Modell „SM A 3000“, durchgeführt. Als Plasmabrenner stehen der Triplex1 und der F4 Brenner zur Verfügung. Der Brenner ist auf einem Roboter mit sechs Achsen befestigt, so dass auch Bauteile mit komplexerer Geometrie gleichmäßig beschichtet werden können. Das Pulver wird über einen sich drehenden Dosierteller mittels Trägergas gefördert. Die Anzahl der pro Zeiteinheit geförderten Partikel wird durch die Drehzahl des Dosiertellers geregelt. Kleine Dosiertellerzahlen entsprechen kleinen Förderraten und haben eine dünnere Schicht zur Folge als große Dosiertellerzahlen. Zur Schichtoptimierung wurden zumeist Plasmagasströme, Trägergasströme, Spritzdistanz und Dosiertellergeschwindigkeit variiert. Die Oberflächentemperatur des Substrates während des Beschichtens kann über ein Pyrometer abgelesen werden. Hierbei ergibt sich das Problem, dass der Roboter mit dem Brenner in jedem Beschichtungszyklus mehrmals durch den Messfleck des Pyrometers fährt. Um zu bestimmen, welcher Temperatur das Substrat bei diesen Beschichtungsvorgängen ausgesetzt ist und inwiefern die Angaben des Pyrometers stimmen, wurde ein Versuch durchgeführt bei dem das Substrat zusätzlich mit einem Thermoelement ausgestattet war. Das Thermoelement befand sich in dem C/SiC Substrat ca. 4 Lagen Kohlenstofffasern von der Oberfläche entfernt, das entspricht ca. 400 µm. Der damit aufgezeichnete zeitliche Temperaturverlauf entspricht dem des Pyrometers. Auch die angezeigten Temperaturen befinden sich im gleichen Bereich und stimmen im Rahmen der Messungenauigkeiten überein. Für eine vergleichende Messung ist die Aufzeichnung des maximalen Ausschlags des Pyrometers als Abschätzung der Spritztemperatur durchaus genügend.

Während die Beschichtung standardmäßig auf planaren Substraten erfolgte, wurde beim pulverbasierten Plasmaspritzen zusätzlich die Rundumbeschichtung eines Substratstäbchens durchgeführt. Die C/SiC-Stäbchen der Größe $4 \cdot 4 \cdot 35 \text{ mm}^3$ wurden auf einen mit 1400 Umdrehungen pro Minute rotierenden Drehteller gespannt. Es wurden jeweils 3 Zyklen mit 90° und 3 Zyklen mit 45° Plasmabrennerneigung zur Horizontalen durchgeführt, damit die Stirnseite der Stäbchen ausreichend mit Spritzgut beschichtet wurde. Danach wurde das Stäbchen umgedreht und überlappend in der gleichen Weise noch mal beschichtet. Das Vorgehen ist in Bild 11 am Beispiel des Mullitauftrags skizziert.

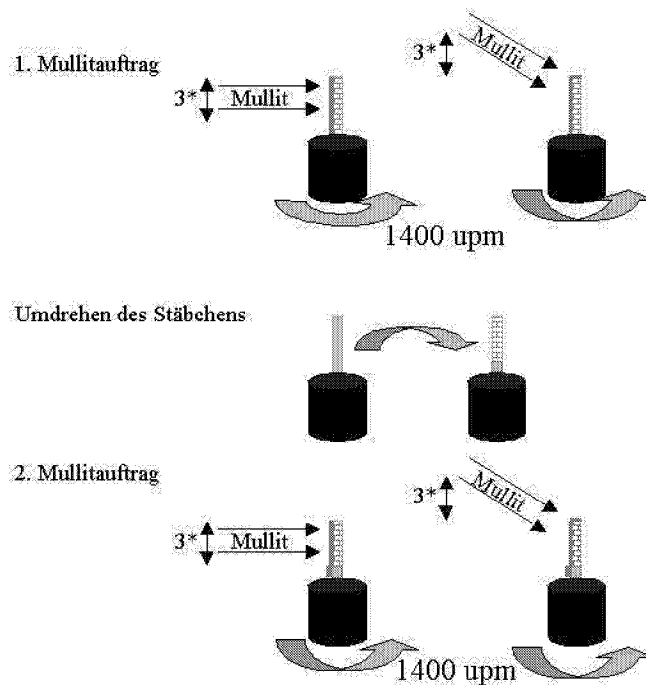


Bild 11: Spritzvorgang zur Rundumbeschichtung (Mullit) von C/SiC-Stäbchen, schematisch

Die so hergestellten Proben besitzen in der Mitte einen Überlappungsbereich mit doppelter Schichtdicke.

3.3.2 Atmosphärisches Plasmaspritzen, solbasiert

Auch beim solbasierten atmosphärischen Plasmaspritzen nach Siegert /Sie05/, einer Untergruppe des „Liquid Feedstock Plasma Spray“ (LFPS), ähnlich dem Suspensionsplasmaspritzen /Sie04/ findet die Beschichtung unter Normalatmosphäre in der APS Anlage von SULZER METCO statt. Es stehen Triplex1 und F4 Brenner zur Verfügung. Anstelle des Pulverfördersystems ist ein Flüssigkeitsfördersystem installiert. Das Fördersystem besteht aus zwei Druckbehältern, eines mit Sol, das andere mit Ethanol gefüllt. Es ist möglich, die Zulieferung des Sols mit vorhergehender und nachfolgender Ethanolspülung der Schläuche durchzuführen, so dass keine aufwendigen Reinigungsarbeiten notwendig sind. Die

Injektionsdüse hat einen Durchmesser von 0,2 bis 0,7 mm. Die Injektion erfolgt unter einem Winkel, um den Solstrahl gezielt in das Plasmaflammeninnere zu bringen. Der Injektionsdruck ist in seiner Funktion vergleichbar mit der des Trägergasstroms beim Pulverfördersystem. Auch beim LFPS in der APS Anlage kann ein Pyrometer die Oberflächentemperatur auf dem Substrat beim Plasmaspritzprozess verfolgt werden.

3.3.3 Vakuumplasmaspritzen

Die Schichtbildungsmechanismen und die einstellbaren Parameter sind beim Vakuumplasmaspritzen (VPS) ähnlich wie beim atmosphärischen Plasmaspritzen. Es steht ein F4 Brenner zur Verfügung. Die Anlage der Firma SULZER METCO, ebenfalls ein Modell „SM A 3000“, besitzt einen evakuierbaren 5400 Liter fassenden Druckbehälter, der für 2 bis 200 kPa ausgelegt ist. Die Anlage kann unter Luft, Stickstoff oder Argon betrieben werden. Die Zulieferung des Spritzpulvers erfolgt über Pulverfördersysteme gleich der APS Anlage. Eine Beschichtung unter Niederdruck ist zeitaufwändiger als Beschichtungen unter atmosphärischen Bedingungen, da die Kammer evakuiert und anschließend wieder mit Luft, Stickstoff oder Argon gefüllt werden muss. Auch hier werden zur Schichtoptimierung zumeist Plasmagaströme, Trägergasströme, Spritzdistanz und Dosiertellergeschwindigkeit variiert.

3.4 Untersuchungsmethoden

3.4.1 Differenzthermoanalyse

Die zu untersuchende Probe wird parallel zu einer Referenzsubstanz einem Temperaturprogramm unterworfen und die zwischen Probe und Referenz auftretende Temperaturdifferenz wird aufgezeichnet. Gemäß der International Confederation for Thermal Analysis (ICTA) wird $\Delta T = T_{\text{Referenz}} - T_{\text{Probe}}$ geschaltet, damit ergeben sich für endotherme Vorgänge nach unten zeigende DTA-Peaks. Nach DIN 51005 wird jedoch $\Delta T = T_{\text{Probe}} - T_{\text{Referenz}}$ geschaltet, damit zeigt der DTA-Peak eines endothermen Vorganges nach oben. Aus diesem Grund sollte im Diagramm der Aufzeichnungsmodus bzw. die Richtung der Vorgänge eingezeichnet werden. Die Fläche unter einem DTA-Peak ist proportional der umgesetzten Wärmemenge. Für quantitative Aussagen muss die Fläche kalibriert werden. Als Referenzmaterial wird zumeist Alphakorund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) benutzt, auch andere Materialien kommen in Betracht, sofern sie sich im gewählten Temperaturbereich inert verhalten und eine dem Probenmaterial möglichst ähnliche Wärmekapazität besitzen. Die Reaktions- bzw. Umwandlungstemperatur ist am Peakanfang zu ermitteln. Dafür wird eine Tangente an Basislinie und Peakflanke gelegt, wobei bei geringen Probenmengen schärfere Peaks zu beobachten sind als bei größeren Mengen. Die Temperatur an der Peakspitze ist abhängig von der Heizrate. Für vergleichende Messungen muss die Heizrate identisch sein /Bro88/Nau90/. Die Messungen wurden an einem Gerät der Firma NETZSCH, STA 409C, durchgeführt. Es wurden grundsätzliche Messungen mit 5 K/min Aufheizrate von Raumtemperatur bis 1200 °C an Luft durchgeführt. Als Referenz wurde Al_2O_3 benutzt.

3.4.2 Dilatometrie

Dilatometrie ist ein Verfahren zur Ermittlung des Dehnungs-Schwindungsverhaltens von Stoffen beim Erwärmen bzw. beim Abkühlen. Bei Festkörpern wird die Längenänderung als Funktion der Temperatur gemessen. Durch Erhöhung der Temperatur erhöht sich in einem Festkörper der mittlere Abstand der Atome dieses Körpers und somit vergrößert sich sein Volumen. Diese Änderung wird als Wärmeausdehnung bezeichnet. Sie ist im Falle von kristallinen Festkörpern eine tensorielle Größe und somit von Temperatur, Richtung und Symmetrie abhängig. Für die Längenänderung Δl eines Kristalls mit der Temperatur T in der Raumrichtung i gilt $\Delta l_i / l_i = \alpha_i \cdot \Delta T$. Dabei ist α_i der lineare Ausdehnungskoeffizient. Im Falle eines kubischen Kristalles ist der Ausdehnungskoeffizient in allen Raumrichtungen gleich. Auch bei polykristallinem Material und bei amorphen Festkörpern wird dies als Vereinfachung angenommen. Die Ausdehnung in eine Richtung wird somit mit dem

mittleren, richtungsunabhängigen Wärmeausdehnungskoeffizienten α beschrieben. Es gilt $\Delta l / l = \alpha \cdot \Delta T$. Dieser lineare Ausdehnungskoeffizient kann positiv oder negativ sein. Im Normalfall ist die Wärmedehnung über das Volumen des Körpers positiv, das heißt, dass die meisten Stoffe ihr Volumen bei Temperaturerhöhung vergrößern.

Zur Herstellung eines Prüfkörpers wird Mullitpulver (thermisches Spritzpulver AW1-49, Fa. PRAXAIR) in Kautschukförmchen gefüllt und kaltisostatisch bei 400 MPa Maximaldruck gepresst. Anschließend werden die Presslinge 4 Stunden bei 1700 °C an Luft gesintert. Die Proben haben zylindrische Geometrie, sind durchschnittlich 3,2 g schwer, 14,3 mm im Durchmesser und 9,7 mm hoch. Dadurch ergibt sich eine durchschnittliche Dichte von ca. 2,08 g/cm³. Mit dem Literaturwert für dichten Mullit von 3,05 g/cm³ /Bar01/ ergibt sich eine relative Dichte von ca. 70 %. Dieser Wert wurde auch mit anderen Geometrien mit dem Verfahren kaltisostatisch Pressen und anschließendes Sintern erreicht. Für die Messung des Wärmeausdehnungskoeffizienten wurde eine Probe von exakt 25 mm Länge und 5 mm Durchmesser hergestellt.

Zur Messung wird das Dilatometer linear aufgeheizt und die Längenänderung des Prüfkörpers wird kontinuierlich aufgezeichnet. Die Proben wurden mit einem NETZSCH 402E Gerät im Bereich von Raumtemperatur bis 1180 °C bzw. 1400 °C gemessen. Bei der Aufheiz- und Abkühlrate wurde entweder 5 oder 3 K / min eingestellt.

3.4.3 Gasdichtigkeitsprüfung

Die Gasdichtigkeitsprüfung wurde mit der Druckanstiegsmethode /Umr98/ an frei stehenden Lanthanhafnatschichten durchgeführt.

Hintergrund der Druckanstiegsmethode:

In einen zuvor evakuierten Raum strömt im stationären Zustand durch eine Undichtigkeit eine zeitlich gleich bleibende Gasmenge ein. Für den Lecktest wird ein Behälter mit definiertem Volumen evakuiert und dann abgeschlossen, so dass das Prüfgas nur noch durch Undichtigkeiten in dem Prüfkörper (definierte Fläche) eindringen kann. Alle 20 Sekunden wird der Druck in dem Behälter aufgezeichnet, die gesamte Messung liefert 6 Werte. Die Leckrate L lässt sich aus dem zeitlichen Druckanstieg nach folgender Gleichung /Umr98/ bestimmen:

$$L = (\Delta p \cdot V) / (\Delta t \cdot A) \quad \text{(Gleichung 3.1)}$$

mit:

Δp : Druckunterschied

V: Volumen

Δt : Zeitdifferenz

A: Fläche

Leckraten von recht dichten Schichten liegen in der Größenordnung von $10^{-4} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ und eine typische plasmagespritzte Schicht liefert eine Leckrate im Bereich von $10^{-2} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, jeweils gemessen an Proben mit 50 μm Schichtdicke.

Das Volumen des evakuierten Raumes der in Eigenbau hergestellten Messapparatur beträgt bei allen Messungen 0,625 Liter. Die Fläche A beträgt je nach Messaufsatz 0,13 oder 0,16 cm^2 . Zur Dichtung wurde ein BOSTEX Vakuumpolymer benutzt.

3.4.4 Mikroskopie

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Mikroskop der Firma OLYMPUS, Modell „PMG3“ durchgeführt. Dazu wurden die Proben getrennt und unter Vakuum in Epoxidharz (Araldit, Firma VANTICO) eingebettet. Nach dem Aushärten des Harzes über Nacht wurden die Proben mittels SiC-Papier oder Diamantscheiben geschliffen und mit einer Diamantsuspension poliert. Die Endpolierstufe erfolgt mit SiO_2 -Suspension mit der Korngröße 0,1 μm . Zum Schleifen und Polieren wurden Materialien und Geräte der Firma WIRTZ-BUEHLER benutzt. Die Bilderfassung an dem Lichtmikroskop erfolgt mit Hilfe des Bilderfassungs- und Archivierungssystem (M.A.R.S.) der Firma WIRTZ-BUEHLER. Mittels der Digitalfarbkamera „ProRes 3008“ der Firma JENOPTIK wurden die bis zu 1000-fach vergrößerten Ausschnitte der Querschliffe aufgenommen. Die Bestimmung der Risse pro Längeneinheit und die der Dicke der Schichten wurde mit dem M.A.R.S.-internen Vermessungswerkzeug durchgeführt. Um einen möglichst genauen Wert zu ermitteln, wurde die Schichtdickenbestimmung und die Rissdichtenbestimmung an dem kompletten Querschnitt der Probe im Schliff durchgeführt. Für die Rissdichtenbestimmung wurden die Risse pro Gesichtsfeld der Messstrecke gezählt und deren Anzahl und die Länge der Gesichtsfelder aufaddiert. Damit wird ein Gesamtwert der Risse für die gesamte Breite des Querschliffes als Messstrecke ermittelt. Hieraus wurde der Wert für die Rissdichte in der Einheit Risse pro cm berechnet.

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden am „LEO1530-Gemini“-REM durchgeführt. Auch hier wurden die vorher für die Lichtmikroskopie angefertigten Querschliffe, aber auch Bruchflächen genutzt, welche mit Platin besputtert wurden. Das Rasterelektronenmikroskop wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV betrieben, daraus resultierte eine bis zu 500.000-fache Vergrößerung. Die Auflösung mit den verwendeten Sekundär- und Rückstreuelektronendetektoren liegt bei ca. 1 nm. Mit einem energiedispersiven Spektrometer wurden qualitative Elementanalysen an einem

Oberflächenbereich oder an einer Linie durchgeführt. Hier beträgt das Anregungsvolumen ca. $1 \mu\text{m}^3$. Die aufgenommenen Bilder wurden elektronisch gespeichert.

3.4.5 Röntgenbeugungsuntersuchung

Mit der Röntgenbeugungsmethode kann die Kristallstruktur von Pulver- und Einkristallproben untersucht werden. An Pulverproben können auch Phasen identifiziert werden. Mit Hilfe von entsprechenden Datenbanken (ICDD Kartei) und Rechenalgorithmen können quantitative Analysen durchgeführt werden. Treffen Röntgenstrahlen auf ein Material, werden diese gebeugt. Diese Beugung kann als partielle Reflexion der Röntgenwellen an den Netzebenenscharen des Kristallgitters beschrieben werden. Trifft ein Röntgenstrahl mit einem bestimmten Einfallswinkel θ auf eine Netzebenenschar mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} , wird dieser an jeder Netzebene gebeugt. Konstruktive Interferenz findet nur statt, wenn der Gangunterschied zwischen den an benachbarten Netzebenen reflektierten Wellen jeweils ein ganzzahliges Vielfaches (n) der Wellenlänge des einfallenden Strahls (λ) ist. Die Bedingungen, unter denen ein Reflex, das heißt jene konstruktive Interferenz, auftritt, wird durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben:

$$2d_{hkl}\sin \theta = n \lambda \quad (\text{Gleichung 3.2})$$

Der Winkel zwischen dem einfallenden und dem reflektierten Strahl beträgt 2θ . Die Röntgenbeugungsuntersuchungen in dieser Arbeit wurden an Pulver oder Schichten an einem SIEMENS „D500“ und einem STOE „Stadi“ durchgeführt. Beide Geräte arbeiten mit Kupfer K_α Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von $1,5406 \text{ \AA}$. Es wurde meistens ein Winkelbereich von 20° bis 70° 2θ in 0.01° -Schritten aufgenommen, welcher aber bei Bedarf anders gewählt wurde. Benutzt man die Röntgenbeugungsanalyse wie in der vorliegenden Arbeit zum Nachweis von Phasen, sollte darauf geachtet werden, dass die Nachweisgrenze bei diesem Verfahren bei ca. 3-5% liegt /Heu90/.

3.4.6 Quecksilberporosimetrie

Zur Bestimmung der Porosität der plasmagespritzten Schichten wurde die Quecksilberporosimetrie benutzt. Hierzu mussten die Schichten vom Substrat abgelöst werden. Im Falle vom Stahlsubstrat wurde das durch Eintauchen des Schichtverbundes in Salzsäure (HCl, 25%) erreicht. Eine mechanische Separierung von Mullit vom SiC Substrat war aufgrund der guten Haftung und der geringen Dicke der Schicht nicht möglich. Zur Messung wird ein Stück Probe bekannter Größe und Gewichtes in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäß gebracht. Quecksilber benetzt das Material nur wenig und es tritt nur wenig Quecksilber in die Poren

ein. Wird jetzt Druck auf das Gefäß mit Probe und Quecksilber ausgeübt, so dringt mit steigendem Druck das Quecksilber in immer kleinere Poren ein. Die Änderung des Füllhöhenstandes des Quecksilbers mit zunehmenden Druck wird registriert. Aufgrund der Meßmethode wird nur die offene Porosität ermittelt. Bei dem verwendeten Gerät „Pascal 440“ der Firma FISON INSTRUMENTS können Poren mit einem Radius von 1,8 nm bis zu 100 µm, bei Drücke zwischen $4 \cdot 10^8$ Pa und $7,5 \cdot 10^3$ Pa nachgewiesen werden. Die Porosität P wird mit Hilfe der theoretischen Dichte ρ_0 des Probenmaterials aus dem gemessenen spezifischen Porenvolumen V_{spez} (entspricht Porenvolumen je Probenmasse) nach folgender Formel errechnet:

$$P = 1 / (1 + (1/V_{\text{spez}} \cdot \rho_0)) \quad (\text{Gleichung 3.3})$$

Die Porengrößenverteilung ist bei plasmagespritzten Schichten meist bimodal mit einem Anteil an Poren < 1 µm, die Mikrorissen zugeordnet werden.

Die Messung der Porosität wurde an abgelösten Lanthanhafnatproben durchgeführt. Hierzu wurde eine theoretische Dichte von $7,934 \text{ g/cm}^3$ aus Röntgenbeugungsdaten (ICDD Karte Nummer 37-1040) für die Berechnungen benutzt.

4 Ergebnisse

4.1 Herstellung von C/SiC Substrat

Die Herstellung von C/SiC nach der Methode der inneren Silizierung (siehe Kapitel 2.3.1) erfolgte in Chargen. Jede Platte von ca. $120 \cdot 100 \cdot 3 \text{ mm}^3$ wurde einzeln hergestellt. Mögliche Quellen von Unterschieden in den einzelnen Platten sind:

Lagerungszeit von gemahlenem Silizium

Hier kann es zu Oxidation kommen, so dass statt Silizium nun Anteile von Siliziumoxid in den Kohlenstoffkörper eingefügt werden. Durch die Vermahlung von geringen, verbrauchsorientierten Mengen Siliziums und die abgeschlossene Aufbewahrung in PE-Flaschen wird dieser Einfluss gering gehalten. Außerdem bildet sich Siliziumoxid auf dem Silizium beim Trocknen, dessen Menge wurde jedoch als geringfügig eingestuft.

Harzherstellung

Bei der Harzherstellung müssen die äußeren Faktoren ähnlich gehalten werden. Das beinhaltet die genaue Einwage der Edukte und die Einhaltung der Zeit und der Rollerbankdrehzahl beim Mischen. Auch hier wurde verbrauchsorientiert angesetzt, um mögliche Einflüsse durch die Alterung des Harzes zu vermeiden. Als maximale Lagerdauer von Phenolformaldehydharz mit 2-Propanol und dem Binder Hexamethylentetramin haben sich 4 Wochen bewährt.

Suspensionsherstellung

Die Suspension aus Silizium und Harz wird in exakt 2 Stunden auf der Rollenbank hergestellt und direkt frisch verarbeitet. Aufgrund der Stabilität der Suspension wird eine maximale Bearbeitungszeit von 2 Stunden festgelegt, so dass es nicht zu Seigerungen von Silizium kommen kann.

Imprägnieren

Beim Verfahrensschritt des Imprägnierens liegt eine große Fehlerquelle, da manuell imprägniert wird. Zuerst wird auf eine Fasergewebelage 90 g Suspension aufgebracht und mit Hilfe eines Glasstabes verteilt. Danach wird mit einem Handroller über das Gewebe gefahren, bis die Suspension einmassiert ist, das heißt, bis keine Flüssigkeitsansammlung auf der Geweboberfläche mehr zu sehen ist. Danach wird auf diese Gewebelage ein weitere gelegt und mit 70 g Suspension belegt. Erneut wird mit Hilfe des Handrollers die Suspension einmassiert. Die Menge der Suspension, die tatsächlich im Gewebe bleibt, kann nicht genau bestimmt werden, da etwas Suspension über den Rand hinaustritt oder im Handroller verbleibt. Auch die Strichführung des Handrollers ist den subjektiven Empfindungen des Herstellers ausgeliefert, der dort, wo es „trocken“ erscheint, noch etwas Suspension mit dem Glasstab hin verteilt und die Oberfläche mit unbekanntem Druck bearbeitet. Da der Hersteller

immer der gleiche war, wird davon ausgegangen, dass die Einmassierung bei allen Platten ähnlich verlief, auch wenn eine identische Ausführung nicht möglich war.

Trocknen

Die Trocknung erfolgte über Nacht, gefolgt von 5 Stunden im Vakuum. Bei der ersten Trocknung an Luft erfolgt durch die Schwerkraft eine Verteilung der Suspension in Richtung der unteren Lage. Dieser Effekt wurde als gering im Gesamtprozess eingestuft. Mit Hilfe von Vakuum wurde die Platte für den Pressschritt optimal vorbereitet.

Zuschneiden

Beim Zuschneiden der großen, getrockneten, suspensionsgetränkten Fasermatte auf Pressengröße wurde versucht, möglichst wenige Fasern zu zerstören. Als Schneideform diente die Pressmatrize. Die Schablone wurde jedes Mal ähnlich gehalten. Im Pressvorgang wird die oben genannte beim Trocknungsprozess entstandene leicht ungleichmäßige Verteilung der Suspension egalisiert.

Pressen

Beim Pressen kann es beim Befüllen der Pressmatrix zur unerwünschten Benetzung der einzelnen Lagen mit Pressmatrixtrennmittel (Teflonspray KLINGER „Klingerflon“) kommen. Das wirkt sich negativ auf den Schichtverband aus. Die Pressfahrt ist für jede Platte die gleiche.

Ofenschritte

Die Lagerung der Platten nach dem Vernetzen des Harzes durch den Pressvorgang gestaltet sich unproblematisch. Hier kann es höchstens zu Verschmutzungen durch Staubpartikel kommen. Dem und der Wasseranlagerung auf der Oberfläche wurde durch die Lagerung in Plastikkästchen mit Deckel vorgebeugt. Beim Carbonisieren und Silizieren wurde für die einzelnen Platten das gleiche Ofenprogramm gefahren. Hier sind bezüglich der Reproduzierbarkeit keine Probleme zu erwarten.

Trotz der festgelegten Herstellungsvorschriften kommt es bei der Herstellung von C/SiC zu kleinen Schwankungen, zum Beispiel des SiC-Gehaltes und der Porosität im Endprodukt. Luftfeuchtigkeit und Umgebungstemperatur können nicht konstant gehalten werden. Generell kann eine manuelle Chargenproduktion keine identischen Werkstoffe liefern. Durch die oben genannten Maßnahmen jedoch können die Unterschiede in den Platten bis zu einem unerheblichen Minimum beschränkt werden.

Als Vergleichswert wurde die Dichte der einzelnen Platten herangezogen (siehe Tabelle 5). Der Durchschnittswert wurde an einem Datensatz von 7 kompletten Dichtmessungen des Grünkörpers (Platte nach dem Pressen), des carbonisierten Körpers und des silizierten

Körpers (Endzustand) durchgeführt. Die Standardabweichung wurde auch als prozentuale Abweichung angegeben.

Tabelle 5: Dichtewerte von C/SiC Platten während der Herstellung

	Grünkörper	carbonisierte Platte	Endzustand
Dichte (Durchschnitt)	1,61 g/cm ³	1,49 g/cm ³	1,45 g/cm ³
Standardabweichung	0,009 g/cm ³	0,02 g/cm ³	0,03 g/cm ³
Abweichung prozentual	0,6 %	1,3 %	2,1 %

Die geringe Abweichung der Dichtewerte des Grünkörpers deutet auf eine reproduzierbare Herstellungsweise hin. Auch die Abweichung im Endzustand ist als gering einzustufen. C/SiC kann, der Herstellung in Chargen entsprechend, in durchaus genügend gleicher Form hergestellt werden.

4.2 Wärmeausdehnung Mullit und Lanthanhafnat

Mullitpulver der Firma PRAXAIR (AW1-49) wurde kaltisostatisch bei 400 MPa gepresst und anschließend gesintert.

Für Mullit gilt die allgemeine Regel für Oxide und Silikate, dass die Sintertemperatur das 0,7 bis 0,8-fache der absoluten Schmelztemperatur beträgt nicht. Die bei der Schmelztemperatur von 1850 °C für Mullit berechnete Sintertemperatur wäre nach dieser Regel 1295-1480 °C, jedoch ist in diesem Temperaturbereich Mullit nicht sinteraktiv genug. Schneider /Sch94/ gibt an, dass aufgrund langsamer Diffusionsgeschwindigkeiten die Sintertemperatur nicht unter 1700 °C liegen sollte. Zugleich gibt er an, dass es bei Temperaturen über 1700 °C vermehrt zu unerwünschtem Kornwachstum kommt. Eine Möglichkeit, einen 100% dichten Mullitkörper zu bekommen, sei eine Sinterung über 4h bei 1700 °C und dann heissisostatisches Pressen mit 1200 bar 0,5 h bei 1650 °C.

Gewählt wurden 4 Stunden bei 1700 °C mit einer Aufheizrate von 5K/min. Diese Sinterbedingungen lieferten einen Mullitkörper, der ca. 70% dicht (geometrisch berechnet) war. Nach mechanischer Bearbeitung konnte die Probe im Dilatometer gemessen werden. Die Messung erfolgte von 15° C bis 1180 °C mit einer Aufheizrate von 3 K /min.

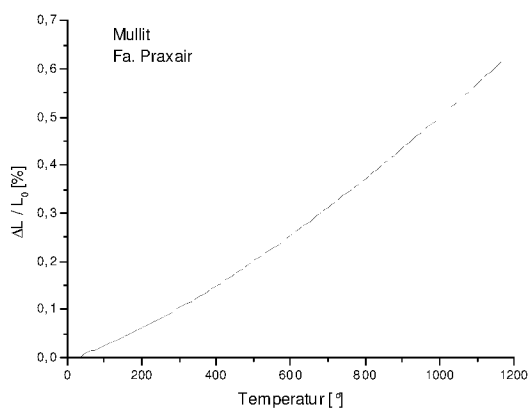


Bild 12: Ausdehnung in Abhängigkeit von der Temperatur, Mullit

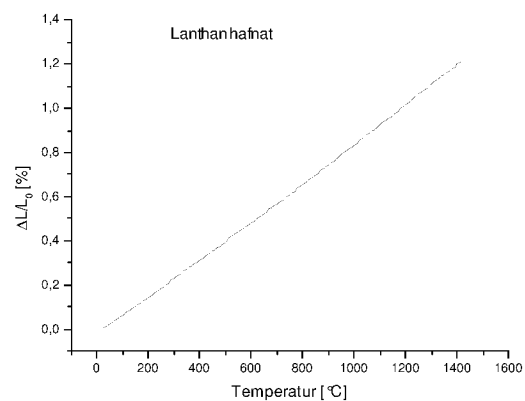


Bild 13: Ausdehnung in Abhängigkeit von der Temperatur, Lanthanhafnat

Der Wert für den Wärmeausdehnungskoeffizienten eines ca. 70% dichten Mullitkörpers aus Mullitpulver der Firma PRAXAIR beträgt $5,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (200-1000 °C), in Bild 12 ist die Ausdehnung in Abhängigkeit von der Temperatur zu sehen. Der Wert liegt über dem Literaturwert von $4,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (200-1200 °C) /Lee95/Tor99/ für dichtes Material. Wie im Kapitel 2.7.1 beschrieben, misst Kriven /Kri99/ nach Wärmebehandlung an Luft auch höhere Werte, nämlich $5,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bei 1100 °C. Die hier gemessenen Werte sind als normal für wärmebehandelte Mullitproben einzustufen.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient von $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ wurde an einem kaltsostatisch gepressten und gesinterten Werkstück bestimmt. Die Pressung erfolgte bei 400 MPa mit 2 Minuten Haltezeit und die Sinterung erfolgte bei 1400 °C mit 12 Stunden Haltezeit. Die Dichte wurde geometrisch auf 85% der theoretischen Dichte bestimmt. Die Messung erfolgte von 20° C bis 1400 °C mit einer Aufheizrate von 5 K/min. Der Wärmeausdehnungskoeffizient von $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ beläuft sich auf $8,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (200-1000 °C).

4.3 Pulverbasiertes Plasmaspritzen von Mullit auf verschiedene Substrate

4.3.1 Einflussfaktoren für kristalline Schichten

In der Literatur ist bekannt, dass rissfreie Mullitschichten mittels Plasmaspritzens auf erhitztem Substrat hergestellt werden können [Lee95]. Dazu wird das Substrat auf Temperaturen oberhalb der Kristallisationstemperatur von Mullit gebracht. Genannt werden Temperaturen von $>800\text{ }^{\circ}\text{C}$, besser noch $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei die Abkühlung nach dem Spritzen nicht definiert wird.

In der vorliegenden Arbeit werden kristalline Mullitschichten ohne externe Heizung des Substrates, sondern durch Entfernung der Substratkühlung und der sich dabei einstellenden Temperatur erzeugt. Die erzeugten Schichten werden mittels Differenzthermoanalyse auf ihre Kristallinität überprüft. Liegt nicht kristallines Material vor, so zeigt sich ein exothermer Peak im DTA-Diagramm bei ca. $973\text{ }^{\circ}\text{C}$, welcher der Kristallisation entspricht. Unterstützend zu dieser Untersuchung wird die Röntgenbeugungsuntersuchung eingesetzt, bei der allerdings kleinere Mengen an nicht kristallinem Material nicht genau zu bestimmen sind.

Als Beispiel für eine Mullitschicht mit einem hohen Anteil an nicht kristalliner Phase sei die Probe „01-452-A“ genannt. Diese Probe wurde zur besseren Ablösbarkeit auf ein $50 \cdot 50 \cdot 5\text{ mm}^3$ großes Stahlsubstrat gespritzt. Die Entfernung zwischen Substrat und Plasmabrenner (Spritzdistanz) betrug 90 mm. Die Laufgeschwindigkeit des Roboterarms in horizontaler Richtung (Robotgeschwindigkeit) betrug 500 mm/s über eine Strecke von 250 mm und der vertikale Mäanderschritt 4 mm. Das Plasmagas des Triplex1-Brenners setzte sich aus 20 Standardliter pro Minute (slpm) Argon und 13 slpm Helium zusammen und das Trägergas Argon transportierte mit 1,5 slpm das Spritzpulver, wobei 5% Förderrate eingestellt war. Es wurden 50 Beschichtungszyklen durchlaufen und die resultierende Mullitschicht ist $600\text{ }\mu\text{m}$ dick.

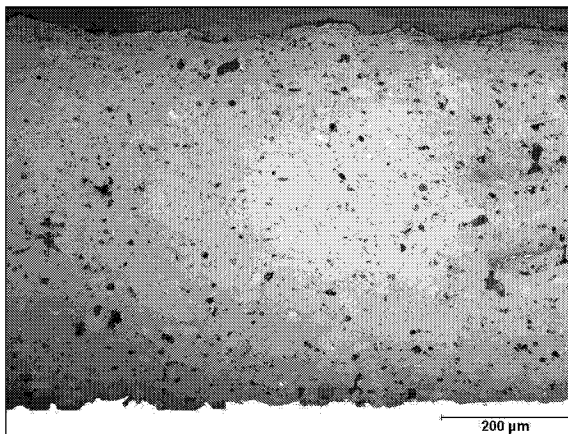


Bild 14: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 01-452-A am Querschliff

Die Temperatur an der Oberfläche, die sich beim Spritzen einstellte, betrug 220 °C. Die eingestellte Substratkühlung bläst einen Pressluftstrom rechts und links neben den Plasmaflammenstrahl und verhindert damit die Aufheizung der Probe. In Bild 14 ist ein Querschliff der Probe 01-452-A auf Stahlsubstrat zu sehen. Zu erkennen sind dunkle Poren, aber auch helle Bereiche, die auf eine Inhomogenität des Materials hindeuten. Segmentationsrisse treten in dieser Probe nicht auf. In Bild 15 ist das DTA-Diagramm der Probe zu sehen. Deutlich tritt hier ein Peak bei ca. 973 °C auf, ein Zeichen für eine große Menge nicht kristallisierten Mullites in der Ausgangszusammensetzung. Auch das Röntgenbeugungsdiagramm in Bild 16 zeigt eine große Menge röntgenamorpher Materials. Die im Röntgenbeugungsdiagramm zu sehenden Reflexe können exklusiv Mullit zugeordnet werden.

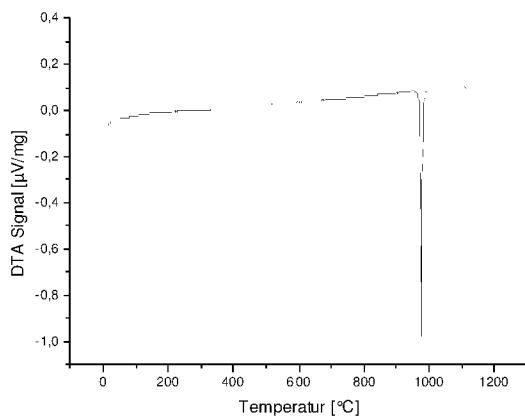


Bild 15: Differenzthermoanalyse-Diagramm
Probe 01-452-A

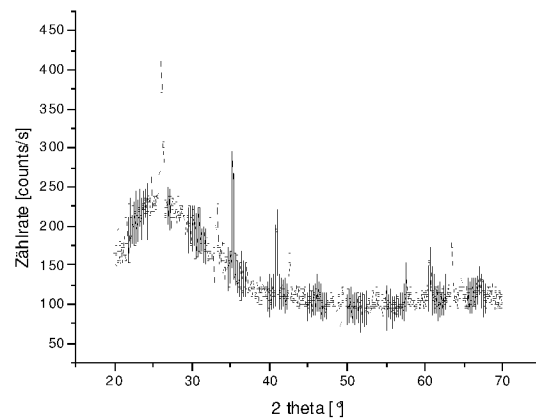


Bild 16: Röntgenbeugungsdiagramm
Probe 01-452-A

Mit den oben genannten Parametern kann keine kristalline Mullitschicht abgeschieden werden. Durch Abschalten der Substratkühlung und Erniedrigung der Spritzdistanz sowie als Feinregulierung durch Veränderungen der Plasmaflamme und genereller Spritzparameter wird versucht, die Temperatur des Substrates zu erhöhen.

Als Beispiel für eine kristalline Mullitschicht sei die Probe „01-454-A“ beschrieben. Diese Probe wurde auf ein $50 \cdot 50 \cdot 5 \text{ mm}^3$ großes Edelstahlsubstrat gespritzt. Beim Abkühlen nach dem Beschichten löste sich die Mullitschicht in kleinen Stücken von dem Substrat, da die Unterschiede in den Wärmeausdehnungskoeffizienten zu groß sind. Der entstehende kristalline Mullit ($\alpha = 4,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) kann dadurch nicht am Stahl ($\alpha = \text{ca. } 17 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) haften. Die Spritzdistanz betrug 70 mm, war also gegenüber dem vorherigen Beispiel verkürzt. Das führt zu einer höheren Temperatur, die sich auf der Substratoberfläche einstellt. Die Substratkühlung ist ausgeschaltet und das Substrat heizt sich während des Spritzvorganges immer weiter auf, wobei sich einstellende Spritztemperatur mit 820 °C recht hoch liegt. Die

restlichen Spritzparameter entsprechen denen der oben beschriebenen Probe 01-542-A. Auch die resultierende Schichtdicke ist mit 620 μm identisch zur Probe 01-542-A. In Bild 17 ist ein Querschliff der Probe 01-454-A auf Stahlsubstrat zu sehen. Die Mikrostruktur ähnelt der Probe, bei der eine große Menge nichtkristallinen Materials vorhanden ist (siehe Bild 14). Auffällig sind die Segmentations- und Delaminationsrisse. Aber auch die Inhomogenität des Materials ist wieder zu erkennen. In Bild 18 ist das DTA-Diagramm der Probe zu sehen. Der in Bild 15 bei der Probe 01-452-A deutlich zu sehende Peak bei ca. 973 $^{\circ}\text{C}$ ist hier nicht zu finden. Das bedeutet, dass kein Material vorhanden ist, das sich bei der Kristallisationstemperatur von Mullit umsetzt. Mullit liegt also schon nach dem thermischen Spritzen kristallin vor.

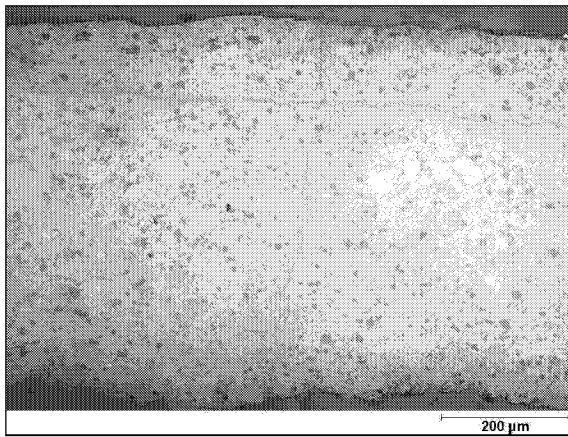


Bild 17: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 01-454-A am Querschliff

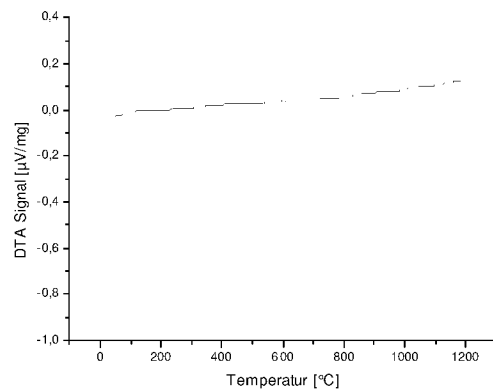


Bild 18: Differenzthermoanalysediagramm Probe 01-454-A

Zur Kontrolle, ob es sich um Mullit handelt oder ob das kristalline Material aus anderen Phasen wie zum Beispiel Aluminiumoxid besteht, wurde ein Röntgenbeugungsdiagramm angefertigt. Dieses zeigt scharfe Reflexe, die Mullit (phasenrein) zugeordnet werden können. Mit den oben genannten Parametern für die Probe 01-454-A kann eine kristalline Mullitschicht hergestellt werden. Allerdings ist das Substrat Stahl für diese Zwecke nicht geeignet, da aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten die Mullitschicht beim Abkühlen abplatzt.

Die thermisch gespritzten Schichten wurden mittels Differenzthermoanalyse untersucht. Um die Messwerte der Differenzthermoanalyse vergleichen zu können, wurde immer das gleiche Gerät mit der gleichen Aufheizrate benutzt. Dadurch ist es möglich, die Flächen unter dem Peak quantitativ zu vergleichen. Die Peakflächen sind in Tabelle 6 zusammen mit den Spritztemperaturen, Substrat, Brennertyp, und einer Abschätzung des amorphen Anteils aufgezeigt. Für diese Abschätzung wurde eigens thermisches Spritzpulver auf gekühlten

Stahlsubstrat gespritzt, um Kristallisation zu vermeiden. Erstaunlich ist, dass bei diesem Versuch mit speziellem Fokus auf die Herstellung amorphem Materials (Probe „amorph“) der Wert der Peakfläche geringfügig kleiner ist als bei der Probe 01-452-A. Da bei der Probe 01-452-A im Röntgenbeugungsdiagramm (Bild 16) noch Reflexe als Mullit identifiziert werden können, ist auch kristallines Material vorhanden. Die Abschätzung bezieht sich dadurch auf einen Wert zwischen 80 und 100 % amorph für die Peakflächenwerte dieser Probe. Die restlichen Werte wurden zwischen den Werten eingeordnet, wobei 0 % einer peakfreien Messung entspricht.

Tabelle 6: Plasmagespritzte Schichten und deren Messwerte der DTA

Probe	Substrat	Typ*	Spritztemperatur [°C]	Peakfläche [μVs/mg]	Anteil amorph [%]	
					min.	max.
01-452-A	Stahl	APS-T1-P	220	64,76	80	100
„amorph“	Stahl	APS-T1-P	ca. 200	63,21	78	98
02-443-A	C/SiC	APS-T1-P	800	-		
04-44-A	C/SiC	APS-T1-P	680	16,59	20	26
02-152-A	SiC	APS-T1-P	750	35,03	43	54
04-01-A	SiC	APS-F4-P	570	28,89	36	45
04-162-V	SiC	VPS-F4-P	870	-		
04-136-V	SiC	VPS-F4-P	760	36,71	45	57
04-189-A	C/SiC	SPS-F4-S	> 861	-		

* APS: atmosphärisches Plasmaspritzen; VPS: Vakuumplasmaspritzen;
SPS: Suspension/Solplasmaspritzen; T1: Triplex1-Brenner; F4: F4-Brenner;
P: thermisches Spritzpulver; S: Mullitsol

Durch die Messungen mittels Differenzthermoanalyse wurde ermittelt, dass sich kristalline Mullitschichten bei einem mit dem Pyrometer gemessenen Oberflächentemperaturmaximum beim Spritzen (Spritztemperatur) von mindestens 800 °C bilden, darunter tritt anteilig nicht kristallines Material auf. Zu bedenken ist, dass schon kleinste Mengen nicht kristallinen Materials zu unerwünschten Effekten führen.

Die Auswahl der Proben in Tabelle 6 veranschaulicht, dass die Herstellung von kristallinen Schichten mit verschiedenen Brennertypen unter atmosphärischen Bedingungen und im Vakuum mit thermischen Spritzpulver und mit Sol möglich ist.

Außer dass Spritztemperaturen von über 800 °C benötigt werden, konnten keine weiteren Rückschlüsse auf die Spritzparameterwahl zur Herstellung der kristallinen Mullitschichten gezogen werden.

4.3.2 Einflussfaktoren für segmentationsrissfreie Schichten

In allen hier durchgeführten Versuchen kam es in thermisch gespritzten Mullitschichten zur Entstehung von Segmentationsrissen, als Folge der Relaxation von auftretenden Spannungen beim Abkühlen. Diese zeigen ein bienenwabenförmiges Muster und sind vom Substrat bis zu Oberfläche durchgängig. Eine Aufsicht einer typischen plasmagespritzten Mullitschicht ist in Bild 19 zu sehen.

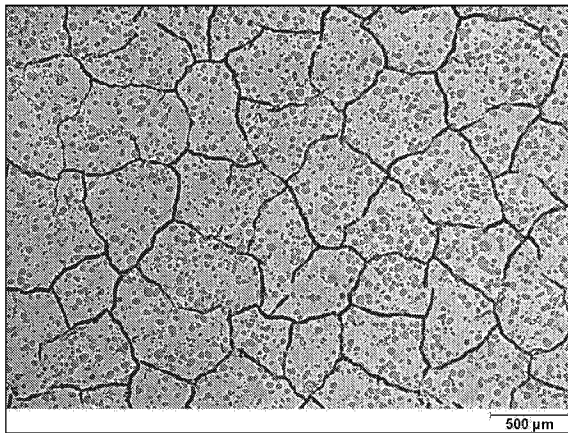


Bild 19: Lichtmikroskopische Aufnahme einer typischen Mullitschicht in der Aufsicht

Segmentationsrisse sind für Materialien mit einer Anwendung als Schutzschicht, speziell gegen Oxidation, nicht erwünscht. Sauerstoff kann durch diese Risse ungehindert bis zum Substrat vordringen. In manchen Anwendungen, zum Beispiel für spezielle Anwendungen bei Wärmedämmschichten (WDS) auf Turbinenschaufeln, sind Segmentationsrisse durchaus gewollt, da sie die Dehnungstoleranz der Keramik auf dem Metallsubstrat erhöhen.

In den folgenden Unterkapiteln werden folgende Spritzparameter als Standardspritzparameter für Mullitschichten beim atmosphärischen Plasmaspritzen bezeichnet:

Brenner:	Triplex1
Spritzdistanz:	60 mm (Abstand Plasmabrenner zu Substratoberfläche)
Robotgeschwindigkeit:	500 mm/s
Robotmäander:	250 mm horizontal und 2 mm vertikal
Plasmagaszusammensetzung:	20 slpm Argon und 13 slpm Helium
Trärgasstrom:	1,5 slpm Argon
Förderrate:	5% (entspricht 0,069 g/s)
Substratkühlung:	keine

Als Standardparameter für Mullitschichten beim Vakuumplasmaspritzen werden bezeichnet:

Brenner:	F4
Spritzdistanz:	230 mm
Robotgeschwindigkeit:	750 mm/s
Robotmäander:	150 mm horizontal und 2 mm vertikal
Plasmagaszusammensetzung:	40 slpm Argon und 10 slpm Wasserstoff
Trägergasstrom:	2,5 slpm Argon
Förderrate:	5% (entspricht 0,069 g/s)
Substratkühlung:	keine
Vakuumkammerdruck:	120 Pa

4.3.2.1 OPTIMIERUNG DER SPRITZPARAMETER

Es müssen Spritzparameter gefunden werden, mit denen es möglich ist, rissfreie Mullitschichten herzustellen. Für yttriumstabilisiertes Zirkonoxid ist bekannt, dass das Aufbringen von viel Material pro Übergang, hohe Spritztemperaturen und langsame Robotgeschwindigkeiten zur Bildung von Segmentationsrissen beim thermischen Spritzen von Oxiden führt. Also wird zur Verminderung bzw. Vermeidung von Segmentationsrissen versucht, wenig Material aufzubringen und schnelle Robotgeschwindigkeiten zu benutzen. Niedrige Spritztemperaturen können nicht in Betracht gezogen werden, da die Mullitschicht bei zu niedrigen Spritztemperaturen einen Anteil nicht kristallines Material enthält (siehe Kapitel 4.3.1).

Der Einfluss der Förderrate auf die Rissdichte beim atmosphärischen Plasmaspritzen wird im Vergleich der Proben 02-150-A und 02-153-A, gespritzt auf SiC, deutlich. Beide Proben wurden mit den Standardspritzparametern hergestellt, allerdings unterscheiden sie sich in Förderate und Zyklenzahl, wobei letztere nur einen Einfluss auf die resultierende Schichtdicke, nicht aber auf den Schichtauftrag pro Übergang ($\mu\text{m}/\ddot{\text{U}}$), hat. Die Förderraten, Zyklenzahlen, Spritztemperaturen (Spritz-T.) und die Schichtdicke, Auftrag pro Übergang (A. p. $\ddot{\text{U}}$.) und die Rissdichte der Segmentationsrisse für die Proben 02-150-A und 02-153-A sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Da beide Proben bei einer Spritztemperatur von 800 °C hergestellt wurden, darf erwartet werden, dass eine kristalline Mullitschicht resultiert.

Tabelle 7: Unterschiedliche Spritzparameter und Ergebnisse für die Proben 02-150-A und 02-153-A

Probe	Förderrate [%]	Zyklen	Schichtdicke [µm]	Spritz-T. [°C]	A. p. Ü. [µm/Ü]	Rissdichte [R/cm]
02-150-A	5	25	720	800	28,8	22,0
02-153-A	2,5	50	750	800	15	18,0

Mit der Halbierung der Förderrate wird eine Halbierung des Auftrags erreicht. Die Menge der Segmentierungsrisse ist erwartungsgemäß für eine niedrigeren Auftrag geringer, allerdings sind Werte von ca. 20 Rissen pro Zentimeter Querschnittmesstrecke als hoch zu bewerten.

Weiterhin kann der Auftrag auch durch die Erhöhung der Robotgeschwindigkeit erniedrigt werden. Die Erniedrigung der Rissdichte durch die Erhöhung der Robotgeschwindigkeit ist im Vergleich der Proben 02-150-A und 02-152-A zu sehen. Beide auf SiC mit den Standardparametern gespritzten Proben unterscheiden sich in der Robotgeschwindigkeit, Zyklenzahl und der sich einstellenden Temperatur. Die Robotgeschwindigkeiten, Zyklenzahlen, Spritztemperaturen und die Schichtdicke, Auftrag pro Übergang und die Rissdichte der Segmentationsrisse für die Proben 02-150-A und 02-152-A sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Unterschiedliche Spritzparameter und Ergebnisse für die Proben 02-150-A und 02-152-A

Probe	Robotgeschwindigkeit [mm/s]	Zyklen	Schichtdicke [µm]	Spritz-T. [°C]	A. p. Ü. [µm/Ü]	Rissdichte [R/cm]
02-150-A	500	25	720	800	28,8	22,0
02-152-A	1000	50	1000	750	20	15,0

Die Probe mit der hohen Robotgeschwindigkeit hat wahrscheinlich einen Anteil von nicht kristallinem Material, da die Spritztemperatur nicht über 800 °C angestiegen ist. Mit der Verdoppelung der Robotgeschwindigkeit wird eine Verminderung des Auftrags um ein Drittel erreicht. Dieses ist durch die Zeiten für das Beschleunigen und das Abbremsen des Robots auf einer Strecke von 250mm zu erklären: es kommt vermutlich nicht zu einer Geschwindigkeit von 1000 mm/s, sondern zu einer leicht geringeren Geschwindigkeit. Die Menge der Segmentierungsrisse ist für den durch die erhöhte Robotgeschwindigkeit niedrigeren Auftrag deutlich geringer. Es muss allerdings mit einem Einfluss des nicht kristallinen Anteils gerechnet werden. Dieser wird die Menge der Risse in Richtung geringerer Mengen verfälschen. Trotzdem kann ein genereller Trend zu weniger Rissen erkannt werden.

Durch Verringerung des Auftrags konnte die Menge der Segmentationsrisse verringert werden. Die Werte für die Menge der Segmentationsrisse, die bei der Herstellung mit

atmosphärischem Plasmaspritzen von thermischen Spritzpulver auf SiC erreicht werden, liegen um 15 bis 20 R/cm, selten unter 15 R/cm.

Die Werte für die Rissdichte, die mittels Vakuumplasmaspritzens auf SiC erreicht werden, sind geringer. Auch hier wurden Versuche durchgeführt, um möglichst rissfreie Mullitschichten herzustellen, bzw. um Zusammenhänge zwischen Spritzparametern und Rissdichten zu untersuchen.

Der Einfluss der Förderrate im VPS-Verfahren auf die Menge der Segmentationsrisse wird im Vergleich der Proben 04-162-V und 04-163-V gezeigt. Beide Proben wurden mittels Vakuumplasmaspritzens mit den Standardparametern außer der Förderrate auf SiC hergestellt. Die Förderrate, Zyklenzahlen, Spritztemperaturen und die Schichtdicke, Auftrag pro Übergang und die Rissdichte der Segmentationsrisse für die Proben 04-162-V und 04-163-V sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Unterschiedliche Spritzparameter und Ergebnisse für die Proben 04-162-V und 04-163-V

Probe	Förderrate [%]	Zyklen	Schichtdicke [μm]	Spritztemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	A. p. Ü. [$\mu\text{m}/\ddot{\text{U}}$]	Rissdichte [R/cm]
04-162-V	5	25	258	870	10,3	5,8
04-163-V	2	25	114	900	4,6	4,2

Auch hier, wie beim atmosphärischen Plasmaspritzen, kann die Rissdichte durch die Erniedrigung des Auftrages verringert werden. Eine Mullitschicht ohne Risse konnte durch Vakuumplasmaspritzen nicht erreicht werden. Die Werte für die Menge der Segmentationsrisse, die bei der Herstellung mit Vakuumplasmaspritzen von thermischen Spritzpulver auf SiC erreicht werden, liegen um 4 bis 12 R/cm.

Um die Übertragbarkeit der Spritzparameter von dem Substrat SiC auf des Substrat C/SiC zu prüfen wurden zwei Proben mit faktisch gleichen Parametern auf jeweils SiC und C/SiC gespritzt. Zu bedenken ist, dass Mullit mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $4,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ einmal auf Material mit größerem Wärmeausdehnungskoeffizienten, nämlich SiC, $5,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, und einmal auf ein Material mit niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten, C/SiC, ca. $0 \text{ bis } 2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ in der betreffenden Richtung aufgetragen wird.

Im ersten Beispiel werden die Proben 02-149-A und 02-443-A verglichen, die mittels atmosphärischen Plasmaspritzens nach den Standardparametern für Mullitschichten hergestellt wurden. Für beide Proben stellte sich eine Temperatur von 800°C ein, somit kann von einer kristallinen Schicht ausgegangen werden. Die ermittelten Rissdichten für die Proben 02-149-A und 02-443-A sind in Tabelle 10 zu sehen.

Tabelle 10: ermittelte Rissdichten für gleiche Spritzparameter auf unterschiedlichem Substrat, APS

Name	Substrat	Rissdichte [R/cm]
02-149-A	SiC	15,0
02-443-A	C/SiC	11,2

Bei atmosphärischen Plasmaspritzen ruft das Spritzen mit gleichen Parametern auf C/SiC eine geringere Rissdichte als auf SiC hervor.

Im zweiten Beispiel wird die Probe 04-162-V vorgestellt, bei der in einem Beschichtungsprozess beim Vakuumplasmaspritzen gleichzeitig auf SiC und auf C/SiC gespritzt wurde. Hierbei sind die Spritzparameter identisch und analog den Standardspritzparametern für VPS-Mullitschichten. Es stellte sich eine Temperatur von 900 °C ein. Die ermittelten Rissdichten für die verschiedenen Substrate der Probe 04-162-V sind in Tabelle 11 aufgezeigt.

Tabelle 11: ermittelte Rissdichten für gleiche Spritzparameter auf unterschiedlichem Substrat, VPS

Name	Substrat	Rissdichte [r/cm]
04-162-V	SiC	3,7
	C/SiC	7,2

Beim Vakuumplasmaspritzen entsteht bei der Herstellung mit gleichen Parametern auf C/SiC eine größere Anzahl an Segmentationsrissen als auf SiC.

Insgesamt liegen die Messwerte für die Rissdichte beim C/SiC in einem ähnlichen Bereich. Beim Vakuumplasmaspritzen ist das Beschichten von C/SiC schwierig, da es den hohen Spritztemperaturen nicht standhält, auch wenn unter Niederdruckatmosphäre gespritzt wird. Außerdem wird ein geringerer Auftrag beobachtet.

Auch beim atmosphärischen Plasmaspritzen kommt es beim Auftragen von kristallinen Schichten durch die dabei benötigten Temperaturen zu Haftungsproblemen. Die Einstellung der Spritzparameter und dementsprechende Versuchsreihen können gut an SiC durchgeführt werden, da es hier keine Temperatur- und Haftungsprobleme gibt.

4.3.2.2 THERMISCHE NACHBEHANDLUNG

Aufgrund positiver Vorversuche wurde versucht, mittels thermischer Auslagerung Segmentationsrisse nachträglich zu beeinflussen. Durch eine Auslagerung oberhalb der Kristallisationstemperatur sollten sich die Flanken der Segmentationsrisse annähern und eventuell miteinander verwachsen. Sinterungseffekte des Mullites sind bei Temperaturen um 1000 °C kaum zu erwarten. Für einen Sintervorgang müsste das Material auf ca. 1700 °C erhitzt werden, dadurch würde aber das Substrat C/SiC unnötig und sehr stark belastet.

Gewählt wurde eine thermische Auslagerung an Luft bei 1100 °C und einer Haltezeit von einer Stunde. Das Ergebnis wird repräsentativ an der Probe 02-153-A aufgezeigt.

Die Probe 02-153-A wurde mit den Standardspritzparametern für Mullitschichten auf ein $50 \cdot 50 \cdot 5 \text{ mm}^3$ großes SiC-Substrat gespritzt, wobei abweichend eine Förderrate von 2,5 % benutzt wurde. Es wurden 50 Beschichtungszyklen durchlaufen und die resultierende Mullitschicht ist 750 µm dick. Die Temperatur, die sich beim Spritzen einstellte, betrug 800 °C, daher kann von einer kristallinen Mullitschicht ausgegangen werden.

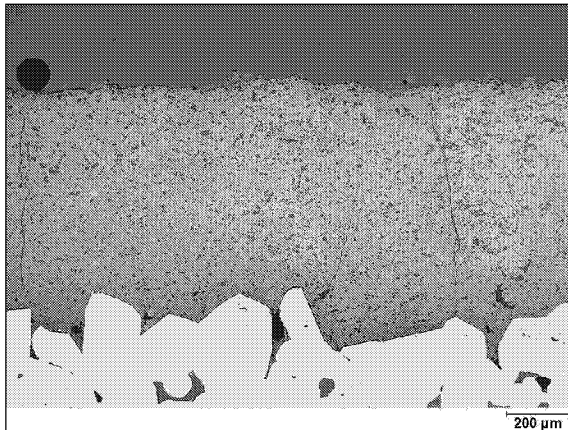


Bild 20: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 02-153-A am Querschliff „as-sprayed“

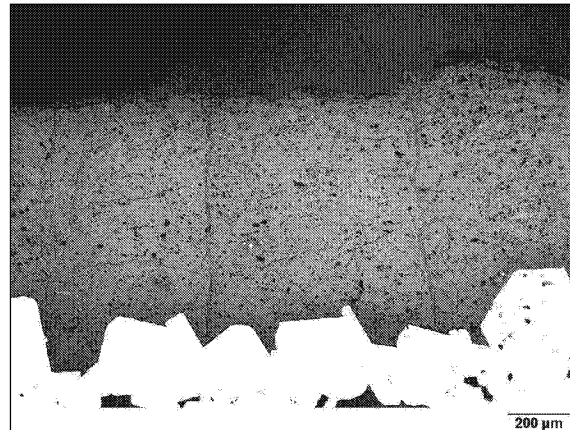


Bild 21: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 02-153-A am Querschliff nach einer Auslagerung von 1 h bei 1100 °C

In Bild 20 ist ein Querschliff der Probe 02-153-A im Zustand nach der Herstellung („as-sprayed“) zu sehen, Bild 21 zeigt dieselbe Probe nach einer Auslagerung von einer Stunde bei 1100 °C in Luft. Die Mikrostruktur der „as-sprayed“ Probe, zu sehen in Bild 20, zeigt deutliche Segmentationsrisse. Diese Segmentationsrisse sind zwischen 2 und 4 µm breit und in einer Menge von 15,6 Rissen pro cm Querschnittflächenlänge (R/cm) vorhanden. Nach einer thermischen Auslagerung für eine Stunde bei 1100 °C an Luft sind in Bild 21 deutlich mehr Risse zu erkennen. Die Menge der Segmentierungsrisse ist mit 24,3 R/cm fast doppelt so groß. Zusätzlich zu den Segmentierungsrisse sind deutliche Delaminationsrisse entstanden. Die thermische Auslagerung der segmentierten Schichten hat nicht den gewünschten Effekt des Verschließens der Segmentationsrisse.

Es sind auch Versuche durchgeführt worden, bei denen in der Mullitschicht nicht kristallines Material vorhanden gewesen war. Dieses kristallisiert unter Volumenkontraktion aus und es kommt zu einer erhöhten Rissdichte. Die resultierende kristalline Mullitschicht hat aufgrund dieser starken Rissbildung nicht mehr genügend Zusammenhalt.

4.3.2.3 RISSFÜLLUNG

Als weiteres Konzept zur Verringerung der Rissdichte wurde die Rissfüllung betrachtet. Die in der plasmagespritzten Mullitschicht auftretenden Segmentationsrisse sind zumeist unverzweigt und führen ununterbrochen vom Substrat zur Oberfläche. Hier kann ein Füllen der Risse ansetzen. Überlegt wurden drei Konzepte,

- (1) die mechanische Blockierung der Risse durch Einfüllen eines hochtemperaturfesten Materials, welches eventuell mit der Mullitschicht versintert,
- (2) das Überlagern der Mullitschicht mit einer weiteren plasmagespritzten Mullitschicht, welche ein anderes Rissmuster überlagert und
- (3) das Einfüllen von Material, das bei Temperaturbehandlung reagiert und den Riss mit einer glasartigen Masse verschließt.

Letzteres wurde nach Vorversuchen mit B_4C nicht weiter verfolgt, da die Rissverfüllung mit einem sich bildenden hygroskopischen und nicht hochtemperaturbeständigem Material (B_2O_3) nicht sinnvoll erscheint.

Bei der mechanischen Verfüllung der Segmentationsrisse wurde zuerst eine Materialauswahl durchgeführt. Die aufgrund ihrer Hochtemperatureigenschaften in Frage kommenden Materialien, Mullit, Aluminiumoxid, Siliziumoxid und Titanoxid wurden zunächst als Pulverpresslinge auf ihr thermisches Verhalten hin untersucht. Die Materialien wurden als Pulvermischung mit 50 % Mullit vermörsert und mit der hydraulischen Laborpresse (PAUL-OTTO WEBER, PW10) mit einem Druck von 190 MPa zwei Minuten verpresst. Es folgte eine Temperaturbehandlung von 12 Stunden bei 1300 °C. Anschließend wurden die Röntgenbeugungsdiagramme der Ausgangsmischungen und der ausgelagerten Proben verglichen.

Aluminiumoxid erscheint als Material für die Rissfüllung geeignet. Das Material ist temperaturstabil zwischen Raumtemperatur und 1300 °C. Wie die Röntgenbeugungsanalyse zeigt, kommt es zur Veränderung der Phasenanteile nach der Temperaturbehandlung, es entsteht mehr Mullit. Ein Grund hierfür könnte der partielle Einbau von Al_2O_3 in den Mullit sein. Diese Interaktion wird als positiv im Sinne der Rissfüllung gedeutet, da das Aluminiumoxid über diesen Vorgang an den Risswänden haftet. Der Wärmeausdehnungskoeffizient von Aluminiumoxid beträgt ca. $8 \cdot 10^{-6}/K$.

Beim Siliziumoxid wird ein Phasenübergang von Quarz nach Cristobalit beobachtet, der auch in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry /Ull03/ für 1050 °C beschrieben ist. Dieser Phasenübergang geht mit einer Volumenänderung einher, aus den verschiedenen Dichten dieser Phasen ($\rho_{\alpha\text{Quarz}} = 2,65 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{Cristobalit}} = 2,32 \text{ g/cm}^3$ /Hol85/) ersichtlich.

Das Titanoxid wurde als Anatas eingesetzt. Nach der Temperaturbehandlung zeigte sich das Titanoxid als Rutil. Rutil ist die hochtemperaturstabile Phase mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von $9,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ [Ull03]. Im Phasendiagramm $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ existiert eine $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Phase, die aber im Röntgenbeugungsdiagramm nicht gefunden wurde. Das Entstehen dieser Phase ist jedoch prinzipiell möglich.

Da die Materialien Aluminiumoxid und Titanoxid von Mullit verschiedene Ausdehnungskoeffizienten und Siliziumdioxid einen Phasenübergang mit Phasen verschiedener Dichten besitzt, entstehen bei Temperaturwechselbelastung in den mit dem jeweiligen Material gefüllten Rissen Spannungen, die wiederum zu Rissen führen können.

Bei der Auswahl des Füllmaterials wird Mullit vorgezogen, da hier keine ungewünschten Phasenübergänge oder wie im Falle des Titandioxides ein ungeklärter Phasenbestand vorliegen. Mit Mullit ist eine mechanische Rissfüllung mit dem Schichtmaterial gegeben. Eine Versinterung ist nur gering zu erwarten, da Mullit unterhalb von Temperaturen von 1500°C nur wenig sinteraktiv ist. Allerdings kann die Flamme des Plasmabrenners dazu genutzt werden, lokal hohe Temperaturen zu erzeugen und damit den in die Risse gefüllten Mullit zu versintern.

Das Einfüllen des Materials wurde über folgende drei verschiedene Trägermedien probiert:

- 1) Suspension aus 67 gew.% Mullit der Korngröße $d_{50} = 4 \mu\text{m}$ und 1,3 gew.% Polyethylenimin (ALDRICH) in Ethanol
- 2) Siebdruckpaste aus Mullit der Korngröße $d_{50} = 2,5 \mu\text{m}$ mit Ethylcellulose als Stabilisator
- 3) Mullitsol (siehe Kapitel 3.2.2)

Das Mullitsol sollte erst während der Behandlung mit der Plasmaflamme zu Mullit reagieren. Der so entstandene Mullit besitzt eine geringe Korngröße.

Bei der nachfolgenden thermischen Behandlung mit der Plasmaflamme zur lokalen Versinterung bzw. im Falle des Sols zur Reaktion zeigte sich Abplatzung an der Oberfläche. Durch den Plasmastrahl werden die nicht fest anhaftenden Teilchen von der Oberfläche mitgerissen und entfernt. Durch das unkontrollierbare Abplatzen von heißen Teilchen von der Oberfläche lässt sich der Prozeß des lokalen Verschmelzens oder Versinterns von feinen Mulliteilchen auf der Oberfläche und in die Risse hinein mit Hilfe des Plasmabrenners nicht durchführen. Weder über Suspension noch über Siebdruckpaste konnte Mullit in die Risse eingebracht werden.

Ein weitere Idee bestand aus einer erneuten Beschichtung einer Mullitschicht mit einer weiteren Mullitschicht. Hierbei sollte durch das Vorbehandeln der Oberfläche mit dem

Plasmabrenner diese soweit verändert werden, dass sie im Endeffekt eine neue Basis für die folgende Schicht bildet und somit die Segmentationsrisse in der Mitte unterbricht. Die erste Mullitschicht der Probe 04-223-A-d auf C/SiC wurde unter atmosphärischen Bedingungen mit den Standardspritzparametern für Mullitschichten aufgebracht, abweichend von diesen wurden 750 mm/s Robotgeschwindigkeit bei einem Mäander von 300 mm horizontal und 2 mm vertikal benutzt. Die Spritztemperatur betrug 640 °C, somit kann von einer nicht komplett kristallinen Schicht ausgegangen werden. Eine in den Spritzparametern identische Probe (04-44-A) lieferte über die Differenzthermoanalyse eine Abschätzung des amorphen Abteils von 20 - 26 %. Über diese Schicht wurde eine weitere Mullitschicht gespritzt. Die Spritzparameter dieser Schicht entsprachen den Standardspritzparametern für Mullitschichten. Zusätzlich wurde ein Zyklus ohne Mullitspritzpulverzugabe über die Probe gefahren. Hierbei kam es zu einer Temperatur von 340 °C auf der Oberfläche. Es wurden 5 Zyklen Mullit aufgetragen, die sich dabei einstellende Temperatur betrug 610 °C. Nach der Abschätzung des amorphen Anteils mittels Differenzthermoanalyse beträgt dieser 44 - 56 %.

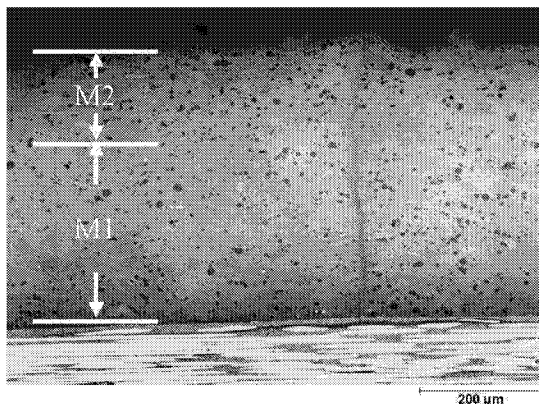


Bild 22: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 04-223-A-d am Querschliff

In Bild 22 ist keine Trennung zwischen alter und neuer Schichtlage (gekennzeichnet mit M1 für erste Mullitschicht und M2 für die zweite Mullitschicht) zu erkennen. Das Material Mullit scheint sich beim thermischen Spritzen erneut zu verbinden. Auch der Segmentationsriss ist durchgängig. Der gewünschte Effekt der Überlagerung der risshaltigen Mullitschicht mit einer weiteren Mullitschicht die eventuell ein anderes Rissmuster besitzt, konnte nicht erreicht werden. Unbekannt ist, in wieweit der amorphe Anteil im Mullit zu diesem Ergebnis beiträgt.

4.4 Solbasiertes Plasmaspritzen von Mullit

Eine weitere Möglichkeit der Mullitschichtherstellung ist das flüssigkeitsbasierte Plasmaspritzen (Liquid Feedstock Plasma Spray LFPS). In diesem Fall wird ein Sol mit einer Silizium- und Aluminiumquelle benutzt, das, während es sich in der Flamme befindet, zu Mullit reagiert. Der Auftrag der entstehenden feinen Mullitpartikel sollte auch bei niedrigeren Spritztemperaturen zu kristallinem Material führen. Im Vergleich zum pulverbasierten Plasmaspritzen ist mit dem solbasierten Plasmaspritzen ein niedrigerer Auftrag mit feinen Partikeln möglich. Dadurch sollte es zur Minimierung wenn nicht sogar Eliminierung der Segmentationsrisse und somit zu dichten Schichten kommen.

4.4.1 Mullitschichten auf Stahlsubstrat

Mullit ($\alpha = 4,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) und Stahl (α ca. $17 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) haben recht verschiedene Ausdehnungskoeffizienten, daher kommt es speziell beim pulverbasierten Plasmaspritzen häufig zu Abplatzungen. Beim solbasierten Plasmaspritzen könnte sich aufgrund der zu erwartenden verbesserten Verzahnung der Mullitschicht mit dem Substrat durch das Spritzen sehr feiner Partikel ein anderes Bild ergeben.

Es wurden vier Beschichtungsversuche durchgeführt. Die Proben Nummer 04-191-A und 04-192-A wurden mit Mullitsol Nummer 1 (Mul-1), siehe Tabelle 4 in Kapitel 3.2.2, hergestellt. Dieses Mullitsol besitzt einen größeren Siliziumanteil als für die Bildung von Mullit nötig wäre, da angenommen wird, dass beim Plasmaspritzen von Mullit der Siliziumanteil auf dem Weg zwischen Brenner und Substrat durch Verdampfung abnimmt.

Die Spritzparameter für die beiden Proben sind in Tabelle 12 aufgelistet. Bei der Probe 04-191-A wurde zur Substratkühlung vorne Pressluft und auch hinten Pressluft eingesetzt. Beide Proben wurden mit dem F4-Brenner hergestellt. Bei der Probe 04-192-A erfolgte die Substratkühlung nur mit Pressluft von hinten. Bei den Proben 04-214-A und 04-215-A wird das Sol Nummer 2 (Mul-2, Tabelle 4 in Kapitel 3.2.2) benutzt, das umgerechnet der normalen Zusammensetzung von Mullit, 72 Gew.% Al_2O_3 und 28 Gew.% SiO_2 , entspricht. Die Kühlung erfolgte bei beiden Proben durch Pressluft von vorne und durch einen wassergekühlten Probenhalter von hinten. Die Beschichtung erfolgte mit dem Triplex1-Brenner. Bei der Probe 04-214-A betrug die Spritzdistanz 60 mm, bei der Probe 04-215-A 70 mm. Bei der Probe 04-215-A wurde der Mäander um 50% verbreitert, um geringere Spritztemperaturen zu erreichen. Bei den Proben 024-214-A und 04-215-A wurde nach Abschluss des Beschichtungsvorgangs erneut mit der Plasmaflamme über die Probe gefahren, jedoch ohne

Materialzufuhr, um die Oberfläche der Schicht nachzusintern. Auch die Spritzparameter für die letzten beiden Proben sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Spritzparameter Solplasmaspritzen von Mullit auf Stahl

Name	04-191-A	04-192-A	04-214-A	04-215-A
Sol	Mul-1	Mul-1	Mul-2	Mul-2
Substratkühlung	VorneP + HintenP	nur HintenP	VorneP + HintenW	VorneP + HintenW
Brenner	F4	F4	Triplex1	Triplex1
Injektordurchmesser [mm]	0,2	0,2	0,2	0,2
Injektionsdruck [bar]	3	3	1	1
Distanz [mm]	60	60	60	70
Zyklen	30	30	16	31
Mäander vertikal / horizontal [mm]	4 / 100	4 / 100	4 / 100	4 / 150
Robot [mm/s]	200	200	200	200
Plasma Ar [slpm]	40	40	20	20
Plasma H₂ [slpm]	10	10	-	-
Plasma He [slpm]	-	-	13	13
Zyklen nachher	0	0	2	1
HeizT [°C]	600	600	150	150
SpritzT[°C]	617 (Messfehler)	> 861	600	Messfehler

Die Spritztemperatur der Probe 04-192-A lag oberhalb des von dem Pyrometer maximal anzeigbaren Wertes von 861 °C. Bei den Proben 04-191-A und 04-215-A sind die Temperaturmessungen aufgrund eines Messfehlers nicht aussagekräftig.

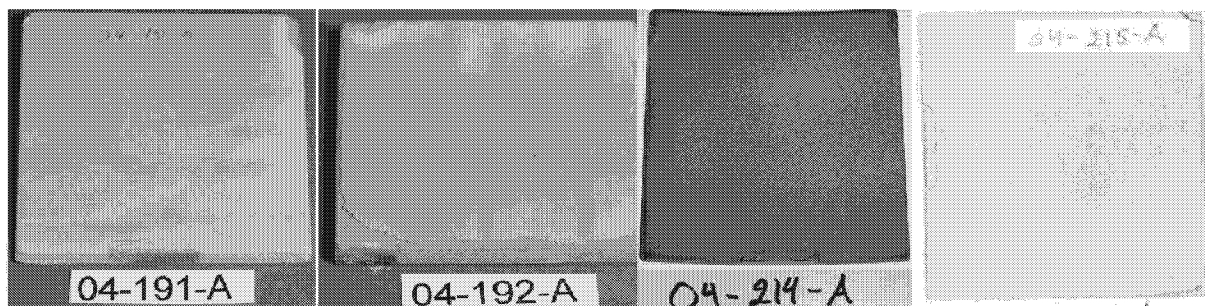


Bild 23: Photographische Aufnahmen der Proben 04-191-A, 04-192-A, 04-214-A, 04-215-A

Die Mullitschicht auf den Stahlsubstraten sieht gleichmäßig aus, allerdings sind bei Probe 04-192-A deutlich Abplatzungen zu sehen. Aufgrund der hohen Spritztemperaturen (für Probe 04-191-A werden ca. 800 °C abgeschätzt), kann von einer kristallinen Mullitschicht ausgegangen werden. Diese Annahme wird von der Differenzthermoanalyse bestätigt. Auch die Probe 04-214-A lieferte laut DTA eine kristalline Mullitschicht, obwohl die Spritztemperatur unterhalb von der als Grenzwerttemperatur für pulverbasiertes Plasmaspritzen gesetzten

800 °C liegt. Ein möglicher Grund hierfür ist die geringe Größe der Partikel, die wahrscheinlich einen anderen Temperatur- und Geschwindigkeitsverlauf im Plasmastrahl als große Pulverpartikel zeigen. Photographische Aufnahmen aller vier Schichten sind in Bild 23 zu sehen. Bei Probe 04-214-A ist makroskopisch eine grauen Mullitschicht zu erkennen. Bei Probe 04-215-A haftet nur noch ein kleiner Rest der Schicht an dem Stahlsubstrat.

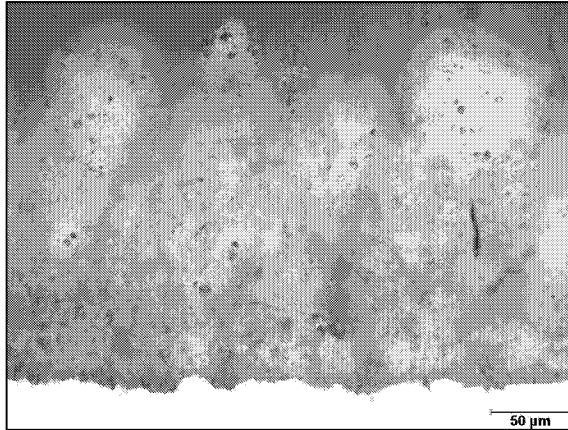


Bild 24: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur 04-192-A

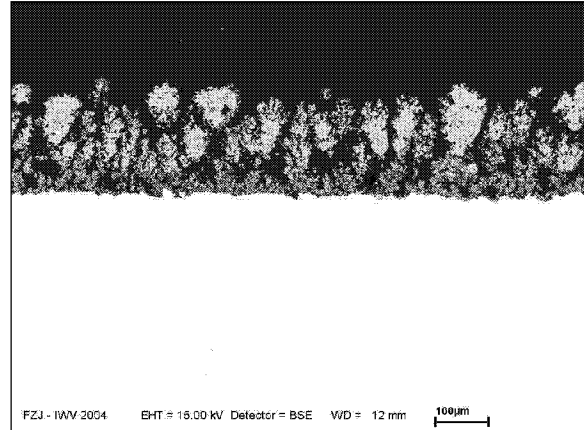


Bild 25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme 04-192-A, Rückstreuungsbild

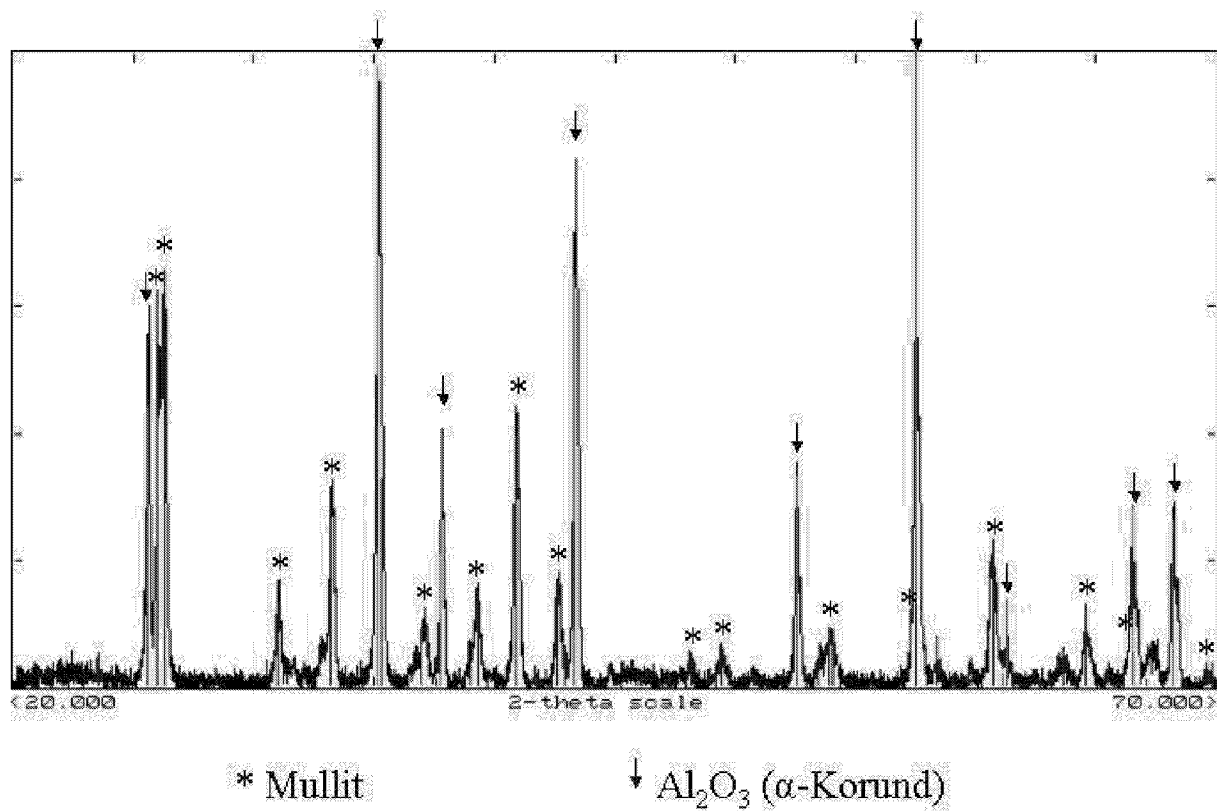


Bild 26: Röntgenbeugungsdiagramm Probe 04-192-A

Bei der Mikroskopie der Mullitschichten auf Stahl ist zu erkennen, dass es sich um eine homogene Schicht handelt, welche keine Segmentierungsrisse besitzt (Bild 24). Die Mikrostruktur ist recht fein und mit dem Lichtmikroskop nur schwer zu erkennen. Im Falle der mit dem F4-Brenner und ohne anschließende Nachbehandlung hergestellten Proben ist im Rasterelektronenmikroskop keine homogene und durchgehende Schicht (siehe Bild 25) zu erkennen. Das Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 04-192-A zeigt Phasen von Mullit und Korund (Bild 26). Anteilig ist mehr Mullit als Korund vorhanden. Das Ausgangssol besaß einen Siliziumüberschuss. Es zeigt sich, dass die in dem Sol vorhandenen Silizium- und Aluminiumquellen nicht exklusiv zum Aufbau von Mullit, sondern auch zum Aufbau von Korund dienen.

Bei den Proben, die mit dem Triplex1-Brenner hergestellt wurden, ist durch die Nachbehandlung eine dichtere Schichtoberfläche zu erwarten. Ein wichtiger Punkt dieser Versuchsreihe ist das nachträgliche Heizen der fertigen Schicht mit dem Plasmastrahl, der ein nachträgliches Aufschmelzen der Schicht zur Folge haben soll. In Bild 27 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffs der Probe 04-215-A zu sehen. Hier zeigt sich eine gleichmäßige Schicht. Ein Rückstreuerelektronenbild ist in Bild 28 zu sehen. An der Oberfläche zeigt sich eine dichtere Struktur, allerdings sind auch hier Segmentationsrisse zu sehen, die vereinzelt in dem dichten Bereich zu finden sind. Die restliche Struktur ist ungleichmäßig porös. Es sind keine bevorzugten Richtungen der Poren oder spezielle Porenansammlungen zu sehen. Das Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 04-215-A, Bild 29 zeigt den gleichen Phasenbestand wie die Probe 04-192-A. Auch die Mengenverteilung ist ähnlich. Es ist wieder mehr Mullit als Korund vorhanden.

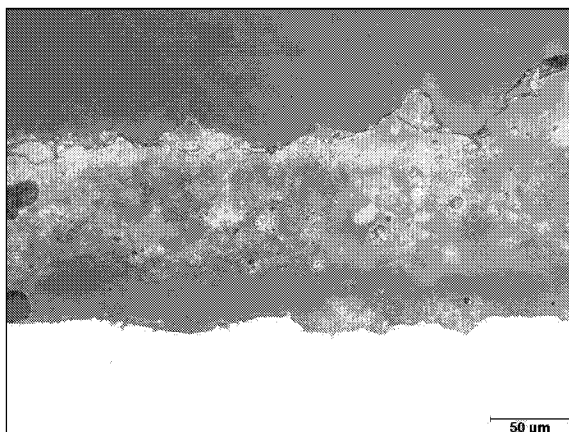


Bild 27: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur 04-215-A

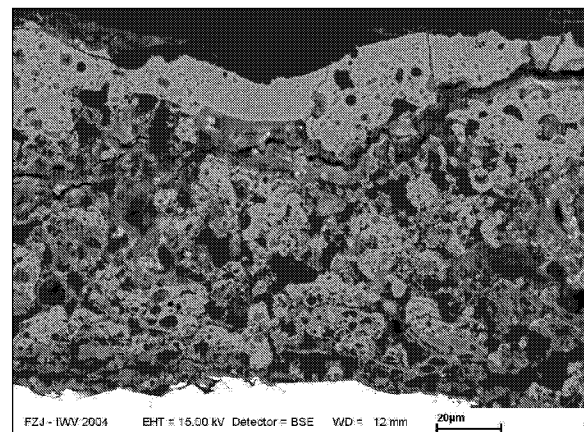


Bild 28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme 04-215-A

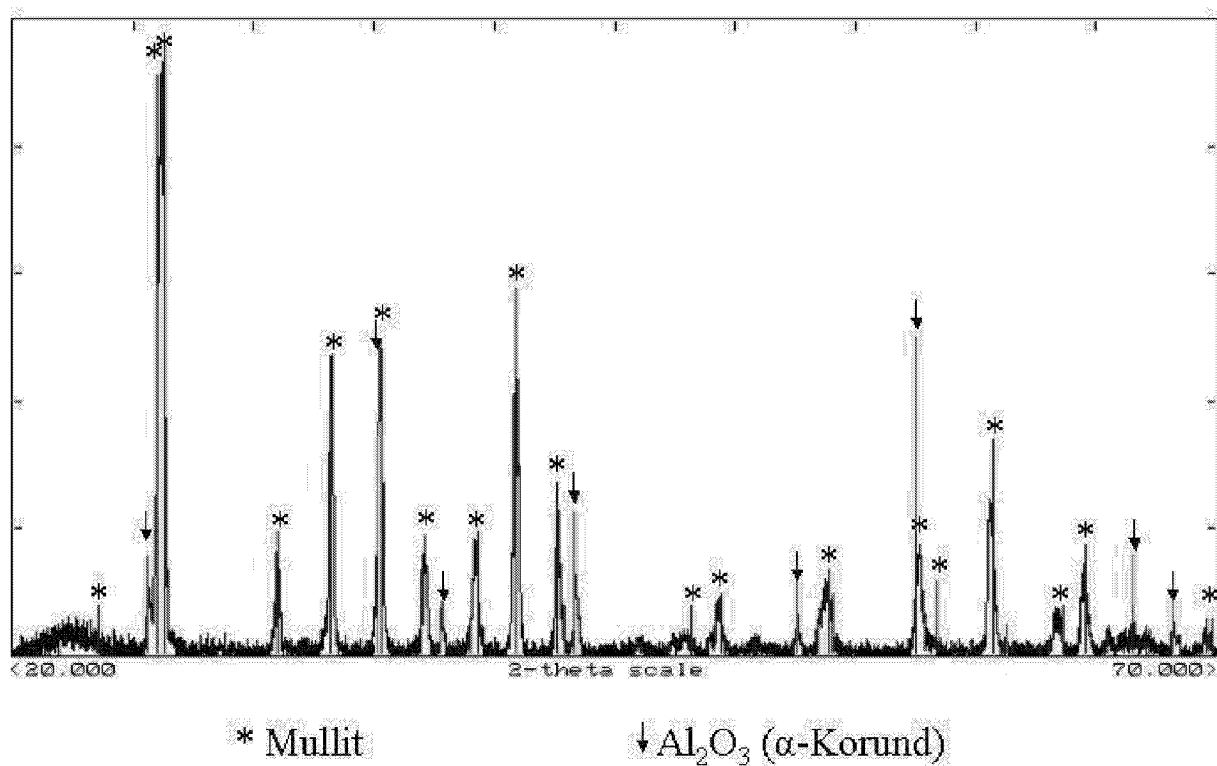


Bild 29: Röntgenbeugungsdiagramm Probe 04-215-A

Das Mullitsol, mit dem die Probe 04-215-A hergestellt wurde, besaß genau die Menge Aluminium und Silizium, so dass rechnerisch Mullit gebildet werden kann. Ein Anteil an Aluminiumoxid spricht dafür, dass Siliziumoxid während der Fluges in der Plasmaflamme verdampft und dementsprechend eine Schicht mit höherem Aluminiumanteil aufgetragen wird. Allerdings erzielt ein Sol mit erhöhter Siliziumkonzentration wie im Fall der Probe 04-191-A laut Röntgenbeugungsdiagramm den gleichen Phasenbestand.

4.4.2 Mullitschichten auf SiC-Substrat

Es wurden drei Beschichtungsversuche durchgeführt. Für alle Versuche wurde das Sol Nummer 2 (Mul-2, siehe Tabelle 4 Kapitel 3.2.2) mit der umgerechneten Mullitzusammensetzung benutzt. Die Probe 04-216-A war mit 70 mm Distanz weiter von der Flamme entfernt als die Probe 04-217-A mit 60 mm. Außerdem wurde bei der Probe 04-216-A zusätzlich zu den bei allen anderen Proben verwendeten wassergekühlten Probenhaltern auch von vorne mittels Pressluft gekühlt. Am Ende des Beschichtungsvorganges wurde mit der Plasmaflamme ohne Materialzufuhr erneut über die Probe gefahren. Wie auch bei den Proben auf Stahlsubstrat sollte die Oberfläche der Schicht dadurch nachgesintert werden. Die Probe 04-218-A wurde ohne horizontale Mäanderbewegung hergestellt. Dadurch entsteht in der Mitte

ein Streifen, bei dem das Material, das im Zentrum der Plasmaflamme aufgeschmolzen wurde, abgeschieden wird. Da die Injektion vertikal erfolgt, sind die nicht in den Plasmastrahl eingedrungenen bzw. die den Strahl durchdringenden und somit nicht aufgeschmolzenen bzw. reagierten Teilchen bei diesem Verfahren diejenigen, welche einen großen Beitrag zur Porosität der Schicht liefern. Zusätzlich gibt es noch eine kleinere Menge Teilchen, die horizontal aus dem Plasmastrahl geschleudert werden. Nur diese Teilchen sind als Störquelle in der Mitte des Steifens zu finden. Dieses Verfahren wird durchgeführt, um zu erkunden, wie die Mikrostruktur einer Schicht aussieht, bei der das Material optimal in der Plasmaflamme aufgeschmolzen ist. Auch das Aussehen der Abscheidung oben und unten neben der Mitte wird beobachtet. Die Spritzparameter für die Proben sind in Tabelle 13 aufgelistet. Im Vergleich zu der Probe 04-216-A stellte sich bei der Probe 04-217-A eine höhere Spritztemperatur durch den geringeren Spritzabstand und fehlende Pressluftkühlung von vorn ein.

Tabelle 13: Spritzparameter Solplasmaspritzen von Mullit auf SiC

Name	04-216-A	04-217-A	04-218-A
Sol	Mul-2	Mul-2	Mul-2
Substratkühlung	VorneP + HintenW	HintenW	HintenW
Brenner	Triplex1	Triplex1	Triplex1
Injektor [mm]	0,2	0,2	0,2
Injektionsdruck [bar]	1	1	1
Distanz [mm]	70	60	70
Zyklen	31	55	175
Mäander vertikal / horizontal [mm]	4 / 150	4 / 150	- / 200
Robot [mm/s]	200	200	200
Plasma Ar [slpm]	20	20	20
Plasma He [slpm]	13	13	13
Zyklen nachher	8	5	-
HeizT [°C]	150	150	-
SpritzT[°C]	300	400	380

Mit pyrometrisch an der Oberfläche gemessener Temperatur von 400 °C liegt die Spritztemperatur von 04-217-A deutlich unterhalb des in Kapitel 4.3.1 genannten Minimums von 800 °C Spritztemperatur für pulverbasiertes Plasmaspritzen. In Bild 30 ist das DTA-Diagramm dieser Probe zu sehen, an dem der Anteil an nicht kristallinem Material mit Mullit-zusammensetzung ermittelt werden soll. Durch das Fehlen des Peaks bei 973 °C, dem Kristallisationspeak von Mullit, wird davon ausgegangen, dass Mullit in dieser Schicht kristallin vorliegt.

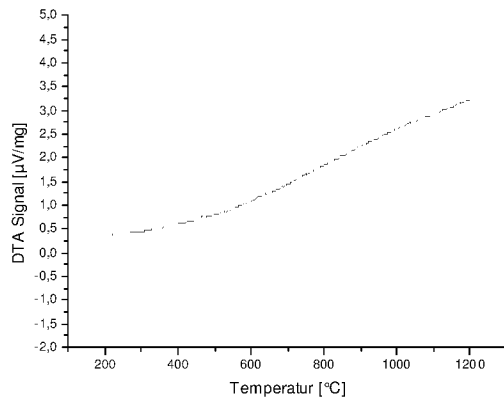


Bild 30: Differenzthermoanalysediagramm der Probe 04-217-A

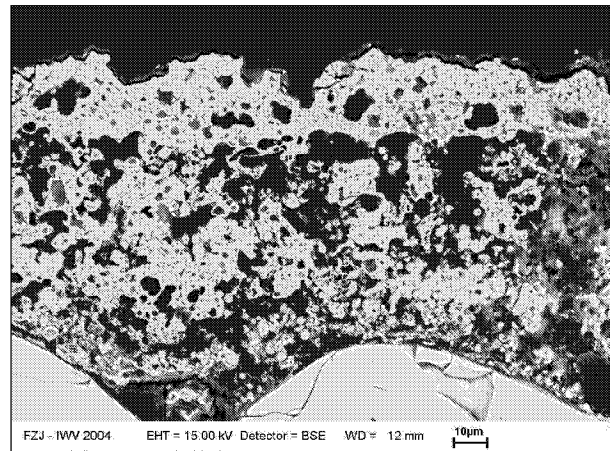


Bild 31: Rasterelektronmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 04-217-A

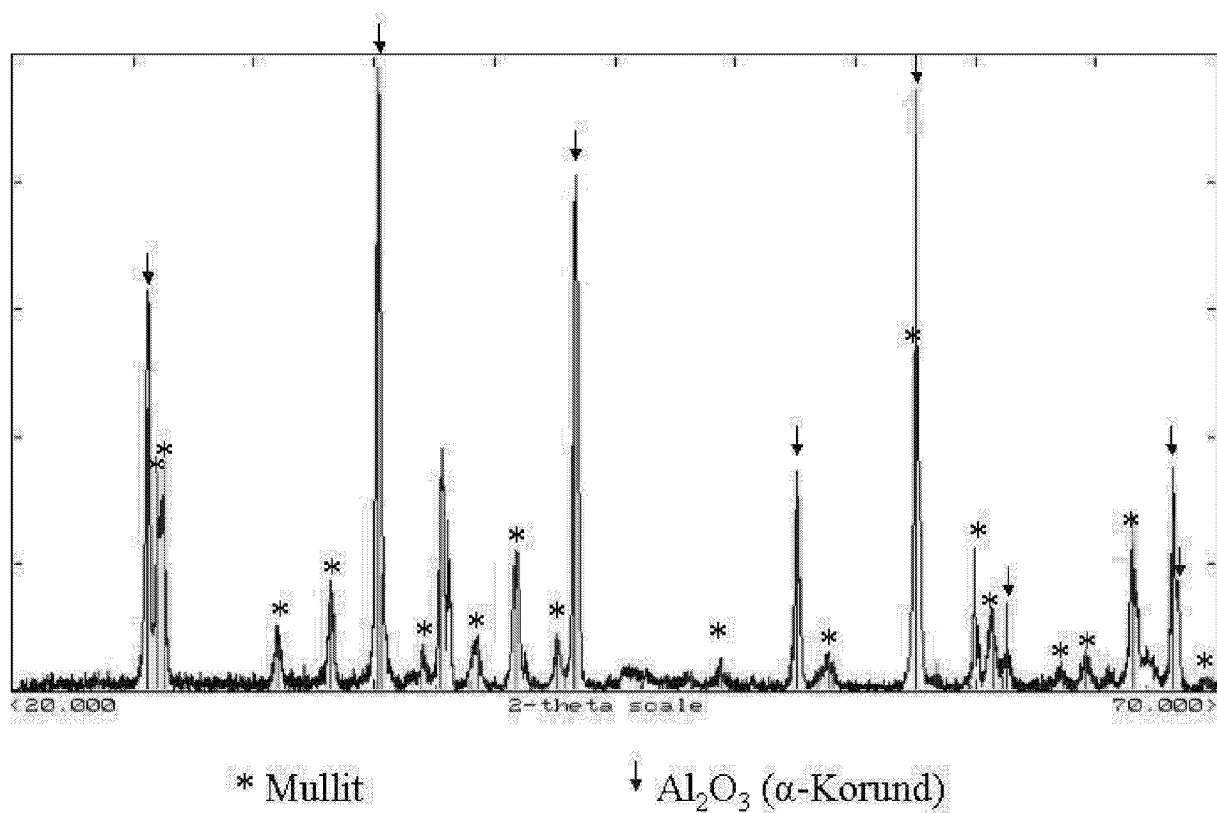


Bild 32: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 04-217-A

Um den Phasenbestand zu prüfen, wurde ein Röntgenbeugungsdiagramm, Bild 32, aufgenommen. Als Phasen wurden Aluminiumoxid und Mullit identifiziert. Allerdings ist der Anteil Korund größer als der Anteil an Mullit. Das Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 04-216-A lieferte das gleiche Bild. Das benutzte Sol besaß keinen Siliziumüberschuss. Im Rückstreuелеktronenbild in Bild 31 ist zu erkennen, dass das nachträgliche Überfahren mit

dem Plasmabrenner die Oberfläche der Schicht verändert hat. In der genannten Schicht sind viele Poren zu erkennen, die allerdings kein gleichmäßiges Muster bilden. Nah an der Oberfläche ist zu erkennen, dass das Material nicht homogen ist. Das nachgewiesene Aluminiumoxid scheint Kristallite zu bilden. Es ist unwahrscheinlich, dass der SiO_2 -Anteil beim Nachbehandeln aus dem bestehenden Schichtverband gelöst wird, da dieser Effekt bei den Proben auf Stahlsubstrat (Kapitel 4.4.1) nicht beobachtet wurde. Eine Rückstreuungsaufnahme des mittleren Bereiches der Probe 04-218-A ist in Bild 33 zu sehen.

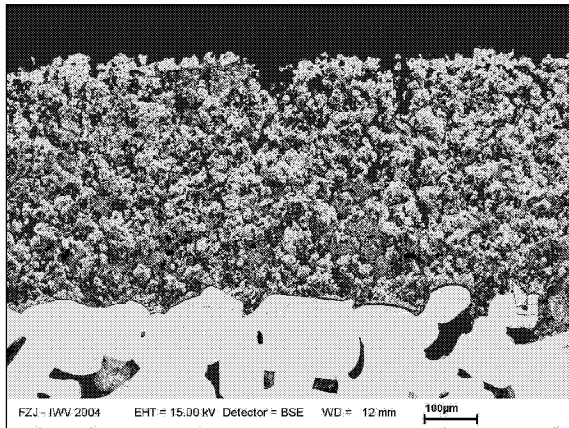


Bild 33 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Mitte der Probe 04-218-A

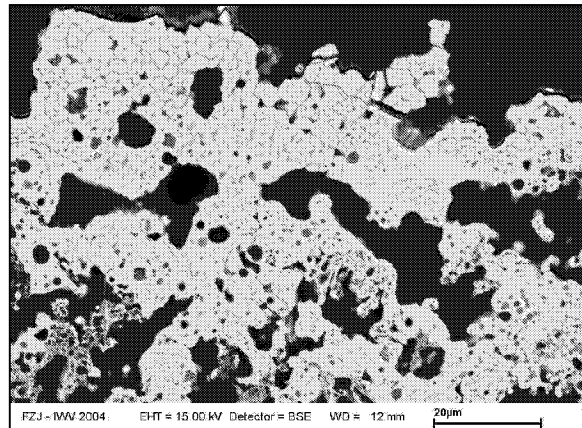


Bild 34 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Mitte der Probe 04-218-A, höhere Vergrößerung

Die Schicht erscheint homogen, aber nicht dicht. Die Poren bilden kein einheitliches Netzwerk. In Bild 34 ist der äußere Bereich der Probe in höherer Vergrößerung zu sehen. Zu erkennen ist eine Kristallitbildung an der Oberfläche. Die Poren scheinen eine geschlossene Porosität zu bilden.

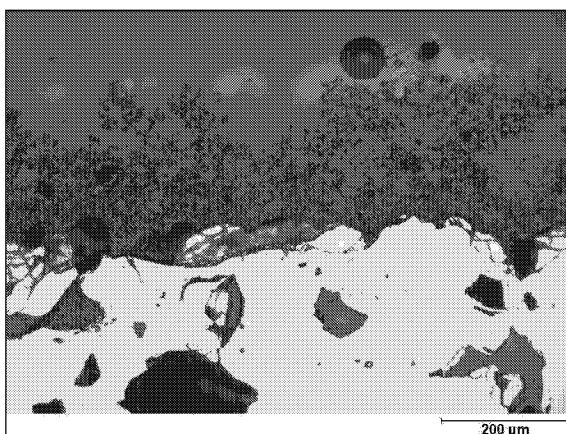


Bild 35: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe 04-218-A außerhalb der Zentrums

An den Randbereichen der Probe, also dort, wo nur das nicht genügend aufgeschmolzene oder das eventuell vorhandene nicht umgesetzte Material aufgetragen wurde, ist die Schicht sehr

stark porös, zu sehen in Bild 35. Es ist kein Schichtzusammenhalt erkennbar. Beim Plasmaspritzen wandert die Plasmaflamme mäanderförmig über die Probe. Das nicht im Strahl aufgeschmolzene Material, das in diesem Versuch im Randbereich (Bild 35) auftritt, wird in die Schicht mit eingebaut und bildet so einen porositätssteigernden Beitrag zur gesamten Schicht.

4.4.3 Mullitschichten C/SiC-Substrat

Es wurden zwei Beschichtungsversuche von Mullitsol auf C/SiC durchgeführt. Die Proben Nummer 04-189-A und 04-190-A wurden mit Mullitsol Nummer 1 (Mul-1) hergestellt, welches aus umgerechnet 65 Gew.% Al_2O_3 und 35 Gew.% SiO_2 besteht und somit einen größeren Siliziumanteil als Mullit enthält. Die Spritzparameter für die beiden Proben sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Spritzparameter Solplasmaspritzen von Mullit auf C/SiC

Name	04-189-A	04-190-A
Sol	Mul-1	Mul-1
Substratkühlung	-	VorneP
Brenner	F4	F4
Injector [mm]	0,2	0,2
Druck [bar]	3	3
Distanz [mm]	60	60
Zyklen [a.u.]	40	40
Mäander vertikal [mm]	4	4
Mäander horizontal [mm]	100	100
Robot [mm/s]	200	200
Plasma Ar [slpm]	40	40
Plasma H_2 [slpm]	10	10
HeizT [°C]	600	600
SpritzT[°C]	> 861	800

Bei der Probe 04-189-A wurde keine Substratkühlung eingesetzt, bei Probe 04-190-A wurde von vorne Pressluft („VorneP“ in Tabelle 14) zugeführt. Bis auf die Kühlung sind die Parameter gleich. Die Spritztemperatur der Probe 04-189-A lag oberhalb des vom Pyrometer maximal anzeigbaren Wertes von 861 °C. Aufgrund der hohen Spritztemperaturen wird kristalliner Mullit erwartet. Diese Annahme wird durch die Differenzthermoanalyse bestätigt, bei der kein Kristallisationspeak von Mullit gemessen wird. Eine Anlagerung feinen Materials an der Rückseite des Substrates entsteht durch Verwirbelungen des Luftstroms beim Beschichten. Die Differenzthermoanalyse zeigt bei der Probe 04-189-A, dass das Material auf der Rückseite keinen Kristallisationspeak für Mullit aufweist. In Probe 04-190-A ist diese Schicht nur locker angelagert. Die Fotos der Schichten und ihrer Rückseiten sind in Bild 36

und 37 zu sehen. Es kommt zu einer Anlagerung des Spritzmaterials in kleinen Hügeln und Tälern. Auffällig bei der Probe 04-189-A ist der Kranz von weißem, festen Material, vermutlich Mullit, um das Substrat herum.

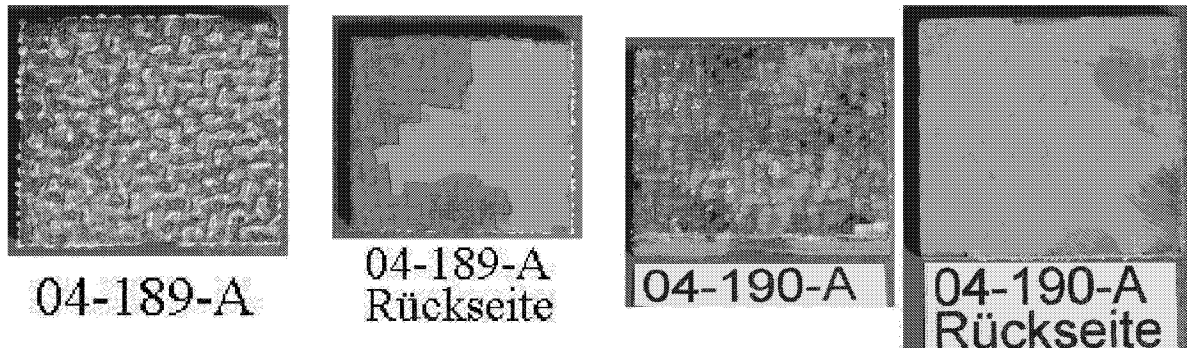


Bild 36: Fotografische Aufnahme der Oberfläche von 04-189-A, Vorder- und Rückseite

Bild 37: Fotografische Aufnahme der Oberfläche von 04-190-A, Vorder- und Rückseite

Die Mikrostruktur der Mullit-„Schicht“ der Probe 04-189-A ist in Bild 38 zu sehen. Die Hügel erscheinen dicht, es sind runde, ungleichmäßig verteilte Poren zu erkennen.

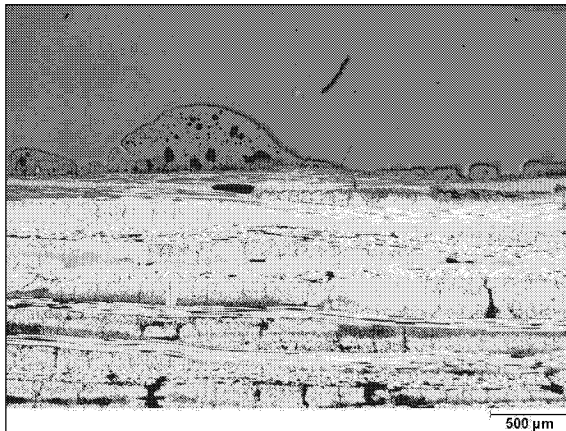


Bild 38: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 04-189-A

Bei der Probe 04-190-A, welche bei niedrigerer Spritztemperatur gespritzt wurde, ist die Haftung von Mullit an der Oberfläche des Substrates C/SiC nicht gegeben. Bei Probe 04-190-A tritt wie bei Probe 04-189-A eine Anlagerung von Material an der Rückseite auf. Auch weitere Spritzversuche auf C/SiC zeigten immer wieder dieses Bild.

4.5 Schädigung des C/SiC beim Plasmaspritzen

Beim thermischen Spritzen von Mullit auf C/SiC muss beachtet werden, dass das Substrat C/SiC bedingt durch die Anwesenheit der Kohlenstofffasern keine lang andauernden thermischen Belastungen aushält. Daher müssen die Spritzzeiten so kurz wie möglich gehalten werden, um eine Oxidation des Materials zu vermeiden.

Als Beispiel für die Beschichtung mittels atmosphärischen Plasmaspritzens ist die Probe 04-161-A aufgezeigt. Sie wurde mit den Standardspritzparametern für Mullitschichten, siehe Kapitel 4.3.2, hergestellt. Es wurden 7 Zyklen ohne Materialeintrag zur Erwärmung des Substrates benutzt, danach folgten 8 Beschichtungszyklen. Es stellte sich eine Spritztemperatur von 830 °C ein. Bei der Probe 04-161-A ist auf dem Foto in Bild 39 zu erkennen, dass der aufgetragene Mullit ein rechtwinkliges Muster durch Erhebungen von der Oberfläche bildet.

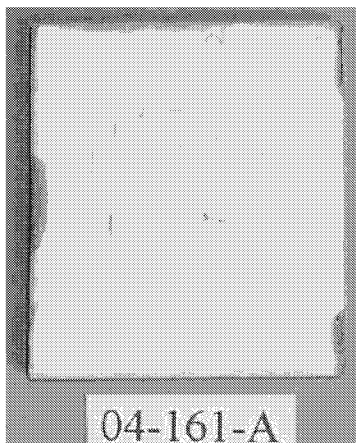


Bild 39: Fotografische Aufnahme der Probe 04-161-A

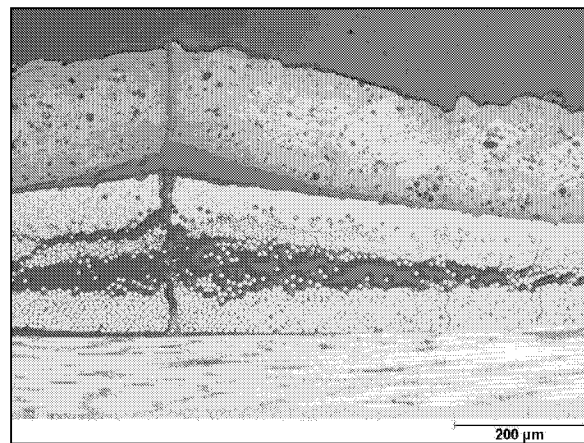


Bild 40: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 04-161-A an der Grenzfläche Substrat-Schicht

Dieses Muster tritt bei den Spritzversuchen unter atmosphärischen Bedingungen recht häufig auf. Das durch Segmentationsrisse bedingte Muster, das zu erwarten wäre, wenn der Mullit gut am Substrat haften würde, wäre bienenwabenförmig. Es kann durchaus davon ausgegangen werden, dass die Risse in ihrem Muster den unterliegenden rechtwinklig verlaufenden Kohlenstofffasern folgen. Die Risse könnten durch ausströmendes Reaktionsgas, also CO_x , oder kohlenstofffaserbedingten Unterschieden in der thermischen Ausdehnung entstanden sein. In Bild 40 ist die Grenzfläche zwischen der Mullitschicht und dem Substrat zu erkennen. Auch eine Schwachstelle im Substrat ist zu sehen. An dieser Probe ist zu erkennen, dass der Rissursprung sowohl im Substrat als auch an der Grenzfläche zum Mullit liegen kann. Mit Hilfe der mikroskopischen Untersuchung kann allerdings nicht

bestimmt werden, wie viele der Kohlenstofffasern ausgebrannt sind. Auch eine raster-elektronenmikroskopische Elementanalyse ist in diesem Fall nicht möglich, da das Einbettmittel aus einem kohlenstoffhaltigen Harz besteht. Es wird jedoch von einer Schädigung der oberliegenden Kohlenstofffasern ausgegangen, welches die schlechte Haftung bedingt.

Als Beispiel für eine vakuumplasmagespritzte Schicht ist die Probe 04-164-V aufgezeigt. Diese Probe wurde bis auf die Robotgeschwindigkeit von 500 mm/s mit den Standardspritzparametern für VPS-Mullitschichten, siehe Kapitel 4.3.2, hergestellt. Innerhalb der 20 Zyklen stellte sich eine Spritztemperatur von 900 °C ein. Ein Foto der Probe 04-164-V ist in Bild 41 zu sehen. Die Oberfläche erscheint makroskopisch dicht, aber nicht glatt.

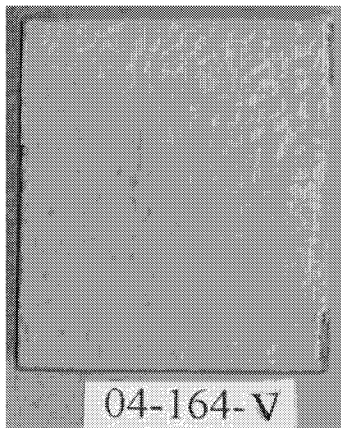


Bild 41: Fotografische Aufnahme der Probe 04-164-A

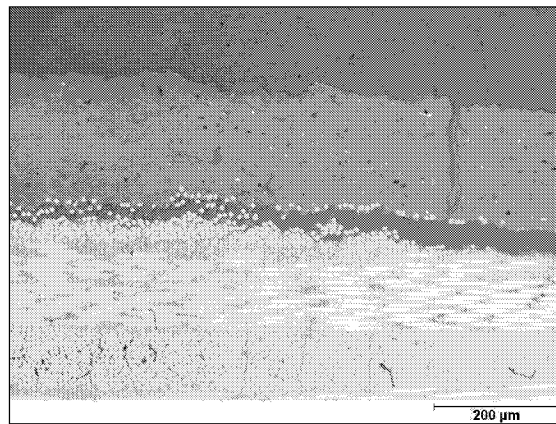


Bild 42: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 04-164-V an der Grenzfläche Substrat-Schicht

Generell ist bei der Beschichtung von C/SiC-Substrat mit thermischen Spritzpulver in der Vakuumplasma-spritzanlage ein geringerer Auftrag zu verzeichnen. Das bedeutet, dass für eine ähnliche Schichtdicke wie bei 04-161-A mehr Zyklen aufgetragen werden müssen. Teilweise kam es bei den Proben auch zu einem so geringen Auftrag, dass keine Schichtdicke messbar war und eine Schädigung an der Oberfläche des Substrats erkennbar wurde. Die Haftung von der Mullitschicht auf dem Substrat ist im lichtmikroskopischen Bild 42 zu sehen. An dieser Probe ist zu erkennen, dass teilweise die Kohlenstofffasern an der Mullitschicht anhaften, so dass in diesem Fall von einer Schädigung im oberen Bereich des Substrates ausgegangen werden kann. Die Menge der ausgebrannten Kohlenstofffasern konnte nicht ermittelt werden und es wird angenommen, dass es zum Vergasen des Kohlenstoffes gekommen ist. Beim Vakuumplasma-spritzen treten die gleichen Probleme der Haftung wie beim atmosphärischen Plasma-spritzen auf, obwohl weniger Sauerstoff in der Umgebung vorhanden ist.

Beim Solplasmaspritzen ist das Substrat durch den geringen Auftrag lange den Temperaturen der Plasmaflamme ausgesetzt, die allerdings im günstigsten Fall bis zu 500 °C weniger als beim VPS betragen (Solplasmaspritzen auf SiC mit 400 °C vs. APS ca. 900 °C). Als Beispiel ist die Probe 04-190-A gezeigt. Diese Probe wurde mit dem F4-Brenner mit 40 slpm Argon und 10 slpm Wasserstoff hergestellt. Die Spritzdistanz betrug 60 mm und die Robotgeschwindigkeit 200 mm/s. Es stellte sich eine Spritztemperatur von 800 °C ein. Das Sol wurde mit 3 bar Druck über einen 0,2 mm Injektor eingespeist. Es wurden 40 Zyklen gefahren. Ein Foto der resultierenden Schicht ist in Bild 43 zu sehen.



Bild 43: Photographische Aufnahme der Probe 04-190-A

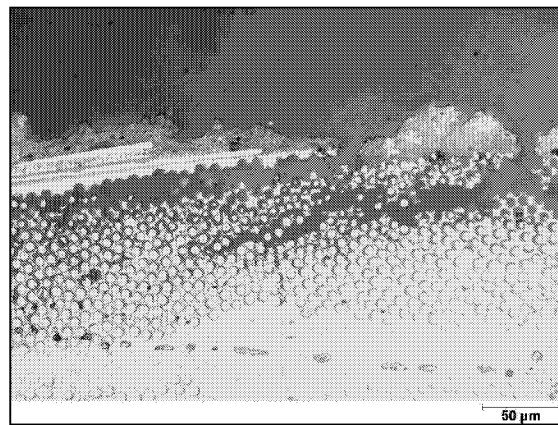


Bild 44: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 04-190-A

Es ist keine zusammenhängende Mullitschicht aufgetragen worden. Es gibt einzelne Bereiche von kugeligem, anscheinend kristallinem hellen Material. Augenscheinlich ist die Oberfläche des C/SiC nicht zusammenhängend. Diese Störung ist auch im Querschliff in Bild 44 zu erkennen. An dieser Probe kann im Lichtmikroskop das Fehlen einzelner Kohlenstofffasern erkannt werden. Diese Stellen sind mit Einbettmittel gefüllt, behalten aber die Form der ehemaligen Kohlenstofffaser. Es sind auch einzelne Bereiche aus Beschichtungsmaterial als kleiner zusammenhängender Mullitbereich zu erkennen, wobei deutlich wird, dass auf diesem restlichen, ausgebrannten C/SiC-Untergrund aufgrund mangelnder Haftung keine Mullitschicht entstehen kann.

Alle Schichten dieser Proben wurden auf ein $35 \cdot 30 \text{ mm}^2$ Substrat gespritzt. Bei einer Mäanderhöhe von 2 mm ergibt sich eine Strecke von 525 mm, welche bei einer Robotgeschwindigkeit von 500 mm/s 1,05 Sekunden lang, bei einer Robotgeschwindigkeit von 200 mm/s 2,625 Sekunden lang pro Zyklus der Plasmaflamme ausgeliefert war.

Tabelle 15: Vergleich APS, VPS und Sol-APS

	Zyklen [a.u.]	Robot-v [mm/s]	Spritzzeit [s]	Spritz-T. [°C]	Schicht- dicke [µm]	A.p.Ü. [µm/Ü]	Massenfluss [g/s]
04-161-A (APS)	7 + 8	500	16	830	166	20,75	0,069
04-164-V (VPS)	20	500	21	900	200	10	0,069
04-190-A (Sol-APS)	40	200	105	800	ca. 4	0,1	0,00011

In Tabelle 15 sind die oben genannten Proben mit Zyklenzahl, Robotgeschwindigkeit (Robot-v), Spritzzeit auf der Probe (Zyklenzahl multipliziert mit den oben genannten Zeiten pro Zyklus für die jeweilige Robotgeschwindigkeit), Spritztemperatur (Spritz-T.), Schichtdicke und Auftrag pro Übergang aufgelistet. Zusätzlich wird der Massenfluss in g/s angegeben. Damit wird die Menge Mullitpulver oder zu Mullit reagierte Chemikalien genannt, die pro Zeiteinheit auf das Substrat treffen. Für die Umrechnung beim Sol wurde ein Solfluss von 0,701 ml/s benutzt.

Vom Standpunkt der thermischen Belastung aus sollte das Substrat so kurz wie möglich dem Plasmastrahl ausgesetzt werden. Da es beim Mullit immer wieder zu Segmentierungsrissen kommt, sollte, um denen entgegen zu wirken, ein geringer Auftrag und damit eine längere thermische Belastung verwendet werden. Unabhängig nach welcher Methode Mullit aufgebracht wird, durch die thermische Belastung beim Plasmaspritzen wird die Oberfläche des C/SiC mehr oder weniger stark angegriffen. Die Herstellung einer kristallinen Mullitschicht auf C/SiC hängt von der Unversehrtheit der Oberfläche des C/SiC ab. Es wird angenommen, dass die Dauer der thermischen Belastung zusammen mit der Höhe der Temperatur der Hauptfaktor für die Schädigung des C/SiC ist.

4.6 Plasmaspritzen von Lanthanhafnat

4.6.1 Schichten auf verschiedene Substrate

In diesem Kapitel sind die folgenden Spritzparameter als Standardspritzparameter für APS-Lanthanhafnatschichten gesetzt:

Brenner:	Triplex1
Spritzdistanz:	90 mm
Robotgeschwindigkeit:	500 mm/s
Robotmäander:	150 mm horizontal und 4 mm vertikal
Plasmagaszusammensetzung:	20 slpm Argon und 13 slpm Helium
Trägergasstrom:	1,5 slpm Argon
Förderrate:	5% (entspricht 0,128 g/s)
Substratkühlung:	Pressluft von vorne

Lanthanhafnat wurde mittels atmosphärischen Plasmaspritzens auf $50 \cdot 50 \text{ mm}^2$ große Stahlsubstrate gespritzt. An den so herstellbaren frei stehenden Schichten kann mittels Quecksilberporosimetrie die Porengröße und -verteilung gemessen werden. Als Beispiel sei die Probe 03-19-A gezeigt. Abweichend von den Standardparametern wurde ein Trägergasstrom von 2,25 slpm, eine Förderrate von 20%, eine Mäanderbreite von 100 mm und eine Mäanderhöhe von 2 mm benutzt. Es wurden 20 Zyklen gefahren. Es stellte sich eine Temperatur von $320 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ein. Ein Schliffbild und ein Photo der Schicht sind in Bild 45 und 46 zu sehen. Auf dem Stahlsubstrat erscheint die Lanthanhafnatschicht als gleichmäßig weiße, homogene Schicht. Im Querschliff ist das typische Mikrorissmuster einer plasmagespritzten Keramikschicht zu sehen.

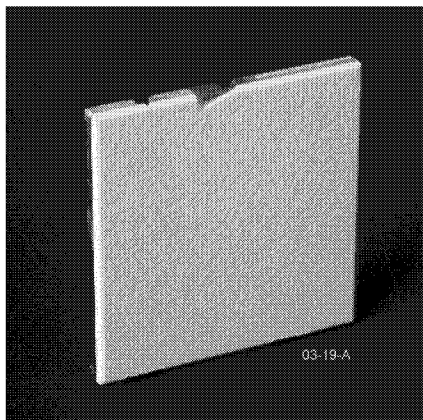


Bild 45: Photographische Aufnahme der Probe 03-19-A

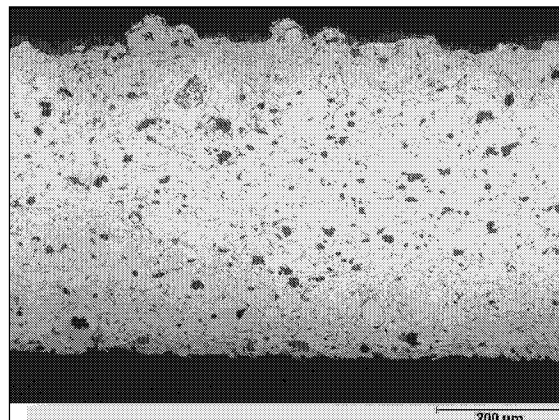


Bild 46: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 03-19-A

Die Schichtdicke beträgt 509 μm , pro Zyklus wurden 25,5 μm Lanthanhafnat aufgetragen. Die Porosität beträgt 11,7 %, wobei ca. 9,1 % dem Anteil an Poren unter 1 μm Größe (entspricht Mikrorissen) zugeordnet werden. Der Anteil an großen Poren über 1 μm Größe ist mit 2,6 % recht gering.

Lanthanhafnat wurde auf einem Siliziumkarbidsubstrat der Größe 50 · 50 mm² mittels atmosphärischen Plasmaspritzens aufgebracht (Probe 02-144-A). Die Spritzparameter wurden analog den Standardspritzparametern gewählt. Es wurden 50 Zyklen gefahren. Beim Spritzprozess stellte sich eine Temperatur von 300 °C ein. Die resultierende Schicht ist in Bild 47 und 48 zu sehen.

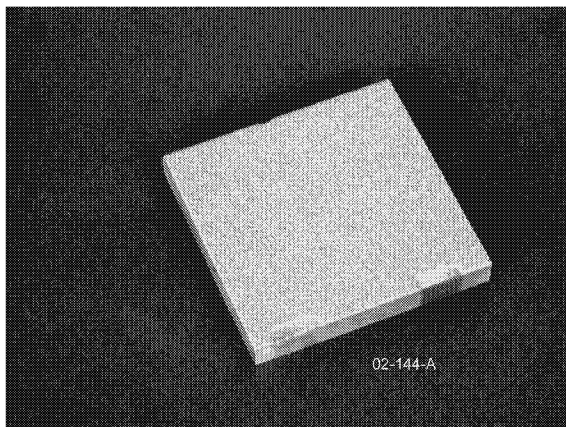


Bild 47: Photographische Aufnahme der Probe 02-144-A

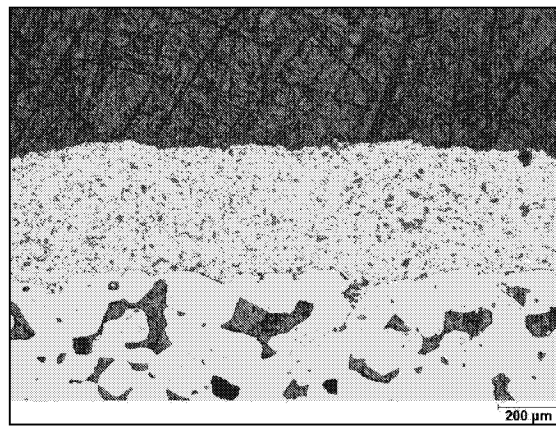


Bild 48: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 02-144-A

Es gibt keine makroskopisch sichtbaren Unterschiede zu den Schichten, die auf Stahl gespritzt wurden. Die Schichtdicke der Probe 02-144-A beträgt 405 μm , pro Zyklus werden 8,1 μm Lanthanhafnat aufgetragen. Lanthanhafnat scheint gut an dem SiC Substrat zu haften. Da SiC ein ähnliches thermischen Ausdehnungsverhalten wie Mullit hat, ist anzunehmen, dass Lanthanhafnat auch auf Mullitschichten auftragbar sein wird. Im Lichtmikroskop sind keine Unterschiede zu den auf Stahl gespritzten Proben zu erkennen, so dass die Proben auf Stahl für Untersuchungen, für die frei stehende Schichten benötigt werden, geeignet erscheinen.

Weiterhin wurde getestet, ob es prinzipiell möglich ist, Lanthanhafnat auch direkt auf C/SiC aufzutragen (Probe 02-447-A). Durch die zu erwartende ziegelsteinartige Struktur der Mikrorisse der plasmagespritzten Keramik wird sich zwar kein Oxidationsschutz ergeben, sollte es allerdings möglich sein, mikrorissarme Lanthanhafnatschichten ohne größere Risse herzustellen, kann an eine direkte Verwendung auf dem C/SiC-Substrat nachgedacht werden. Das Material wurde mittels APS auf C/SiC-Substrat der Größe 35 · 30 mm² aufgebracht. Bis auf eine Spritzdistanz von 70 mm entsprechen die Spritzparameter den Standardparametern.

Außerdem wurde keine Substratkühlung eingesetzt. Es wurden 7 Zyklen gefahren. Es stellte sich eine Temperatur von 670 °C ein. Die resultierende Schicht ist in Bild 49 und 50 zu sehen.

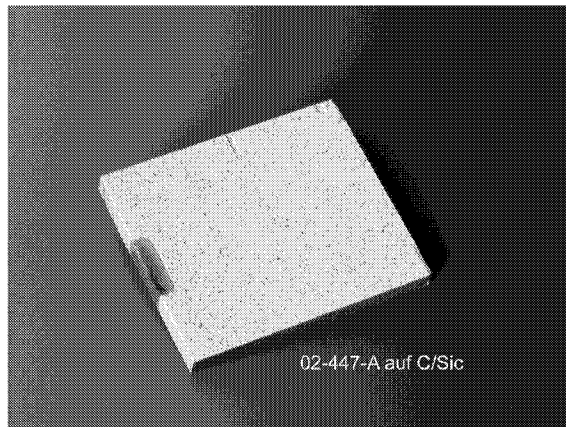


Bild 49: Photographische Aufnahme der Probe 02-447-A

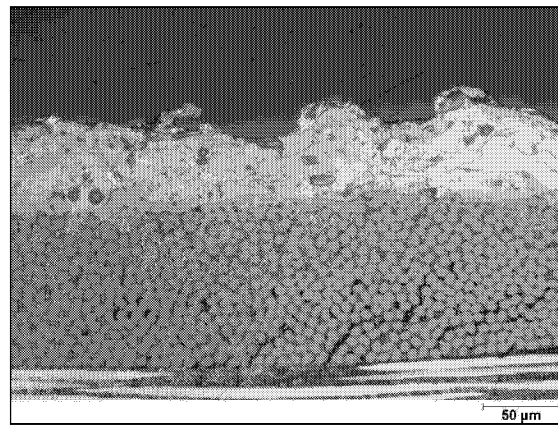


Bild 50: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 02-447-A

Die Schicht zeigt recht viele Inhomogenitäten. Bild 49 zeigt eine gute makroskopische Bedeckung des Substrates mit Lanthanhafnat. Im Querschliff, Bild 50, scheint Lanthanhafnat gut an der in die Bildebene zeigende Kohlenstofffaserlage zu haften. Allerdings ist die Lanthanhafnatschicht nicht in der Lage, Risse im Substrat, die durch die Herstellung bedingt sind, zu bedecken. Hier entstehen Lücken und Ansammlungen von Poren. Die Schichtdicke beträgt 55 µm, es wurde 7,9 µm Lanthanhafnat pro Zyklus aufgebracht.

4.6.2 Optimale Parameter für niedrige Porosität

Als Beispiel für die bimodale Porenradienverteilung der Lanthanfantschichten ist die kumulative Porosität an der Probe 02-143-A in Bild 51 gezeigt. Diese Probe wurde analog den Standardspritzparametern für eine yttriumstabilisierte Zirkonoxidschicht hergestellt, die Spritzparameter sind in Tabelle 16 aufgeführt. Die gesamte Porosität beläuft sich auf 12,8 %. Es gibt 9,8 % Mikrorisse und 3 % Poren größer als 1 µm.

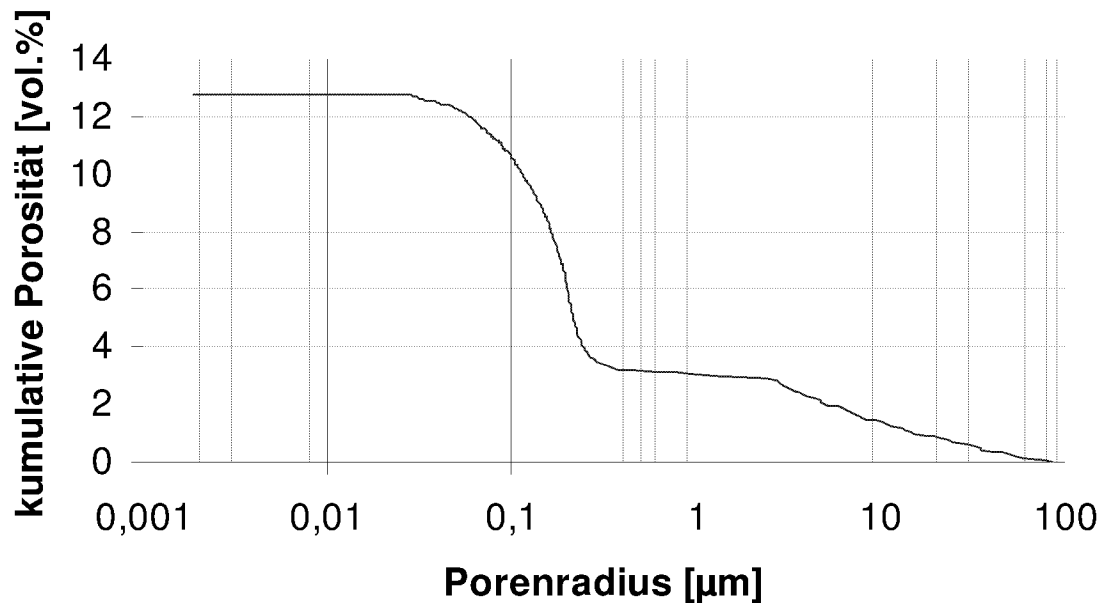


Bild 51: kumulative Porosität der Probe 02-143-A

Es wird versucht, durch die Variation der Parameter möglichst rissfreie Schichten herzustellen. Eine Übersicht der Spritzparameter der zu den Vergleichen zur Optimierung der Spritzparameter herangezogenen Proben ist in Tabelle 16 zu sehen. In dieser Tabelle sind auch die Schichtdicken, Auftragsraten und die gemessenen Porositäten vermerkt.

Tabelle 16: Spritzparameter und Messwerte der Lanthanhafnatproben zur Porositätsoptimierung

	02-143-A	02-405-A	02-514-A	03-18-A	03-19-A	03-335-A
Verfahren	APS	APS	APS	APS	APS	APS
Brenner	Triplex1	Triplex1	Triplex1	Triplex1	Triplex1	Triplex1
Mäander [mm · mm]	100 · 4	100 · 4	100 · 4	100 · 2	100 · 2	100 · 2
Spritzdistanz [mm]	90	90	70	90	90	90
Argon [slpm]	20	20	20	20	20	15
Helium [slpm]	13	13	13	13	13	18
Trärgas [slpm]	1,5	2	2	1,5	2,25	2
Förderrate [%]	5	5	5	5	20	20
Zyklen	50	50	50	50	20	10
Spritztemp. [°C]	300	260	360	280	320	290
Schichtdicke [µm]	600	415	409	305	509	451
A.p.Ü. [µm/Ü]	12	8,3	8,1	6,1	25,5	45,1
gesamte Porosit. [%]	12,8	11	14,4	12,5	11,7	15,6
Mikrorisse [%]	9,8	9,7	9,7	9,5	9,1	11,3
Poren > 1µm [%]	3,0	1,3	4,7	3,0	2,6	4,3

Alle Proben wurden mit dem Triplex1-Brenner unter atmosphärischen Bedingungen hergestellt. Die Robotgeschwindigkeit betrug jedes Mal 500 mm/s. Der Robotmäander wurde

nur in der Höhe variiert. Im Vergleich der Proben 02-143-A und 03-18-A stellt sich heraus, dass bei bis auf die Mäanderhöhe gleichen Spritzparametern sich nur die Schichtdicke ändert, welche sich bei halbiertem Mäander verdoppelt. Die Werte für die Porosität liegen mit 12,8 % für 02-143-A und 12,5 % für 03-18-A im gleichen Bereich. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Mäanderhöhe die resultierende Porosität der Probe nicht beeinflusst.

Zum Vergleich der Trägergasströme werden die Proben 02-143-A und 02-405-A herangezogen. Die beiden Proben wurden mit den gleichen Werten für Spritzdistanz, Plasma-gasströme von Argon und Helium und Förderrate hergestellt. Bei der Probe 02-143-A betrug der Trägergasstrom 1,5 slpm, bei der Probe 02-405-A 2 slpm. Die Probe mit dem Trägergasstrom von 2 slpm zeigt geringere Werte der Porosität, 11 % im Vergleich zu 12,8 % für einen Trägergasstrom von 1,5 slpm. Der Anteil der Mikrorisse ist für beide Proben fast gleich, jeweils 9,8 % (02-143-A) und 9,7 % (02-405-A). Der Unterschied in der Gesamtporosität lässt sich auf die Menge der großen Poren zurückführen. So ist bei einem Trägergasstrom von 1,5 slpm 3 % der Poren größer 1 µm, bei einem Trägergasstrom von 2 slpm nur noch 1,3 %. Ein Trägergasstrom von 2 slpm ist also zu bevorzugen, wenn die Porosität erniedrigt werden soll.

Die Auswirkungen der Verkürzung der Spritzdistanz werden im Vergleich der Proben 02-405-A und 02-514-A deutlich. Beide Proben sind bis auf die Distanz mit identischen Parametern hergestellt worden. Bei der Probe 02-514-A wurde die Distanz von 90 mm auf 70 mm herabgesetzt. Hierbei resultiert eine um 100 °C höhere Spritztemperatur. Die Werte für den Auftrag sind mit 8,3 µm/Ü für 02-405-A und 8,1 µm/Ü für 02-415-A fast gleich. In der Gesamtporosität liefert die Probe 02-405-A 11 %, die Probe 02-514-A mit verkürzter Spritzdistanz besitzt 14,4 % Gesamtporosität. Der Anteil der Mikrorisse ist bei beiden Proben 9,7 %. Deutliche Unterschiede zeigen sich in den Poren, die größer als 1 µm sind: die Probe mit 90 mm Spritzdistanz besitzt nur 1,3 % Poren größer 1 µm, die Probe 02-514-A mit 70 mm Spritzdistanz kommt auf 4,7 %. Zur Erniedrigung der Porosität der Lanthanhafnatschichten sollte dementsprechend die Spritzdistanz nicht verkürzt werden.

Auch der Einfluss der Förderrate wurde untersucht. Die Probe 02-405-A und die Probe 03-19-A wurden für diesen Vergleich herangezogen. Die Spritzparameter sind bis auf die Mäanderhöhe und den Trägergasstrom sowie den betrachteten Parameter der Förderrate gleich. Die Mäanderhöhe (4 mm und 2 mm) hat keinen Einfluss auf das Ergebnis, wie schon im Vergleich der Proben 02-143-A und 03-18-A gesehen. Im Vergleich bezüglich des Einflusses der Förderrate muss beachtet werden, dass der Trägergasstrom für 02-405-A 2 slpm beträgt, der Trägergasstrom für 03-19-A allerdings 2,25 slpm. Auffällig ist der Anteil der Mikrorisse, bei der mit 5% Förderrate hergestellten Probe 02-405-A bei 11 % Gesamt-

porosität 9,7 % beträgt, während dieser Wert für die mit 20 % Förderrate hergestellten Probe 03-19-A (Gesamtporosität 11,7 %) nur 9,1 % beträgt. Die mit 20 % Förderrate hergestellte Probe besitzt 2,6 % Poren größer als 1 μm , 02-405-A nur 1,3 %. Auffällig ist, dass eine drastische Erhöhung der Förderrate, die sich auch in einem Auftrag von 25,5 μm pro Übergang statt 8,3 μm pro Übergang zeigt, nur so wenig Einfluss auf die Gesamtporosität zeigt. Insgesamt werden die Resultate als gleich angesehen, so dass gesagt werden kann, dass die Förderrate bei den durchgeführten Versuchen kaum Einfluss auf die Porosität hat.

Welchen Einfluss eine Variation in der Plasmagaszusammensetzung hat, wird im Vergleich der Proben 03-19-A und 03-335-A deutlich. Beide Proben wurden mit bis auf den Trägergasstrom und den Argon- und Heliumstrom gleichen Parametern gespritzt. Wie schon beim Vergleich bezüglich des Einflusses der Förderrate muss beachtet werden, dass der Trägergasstrom für 03-335-A 2 slpm beträgt, der Trägergasstrom für 03-19-A allerdings 2,25 slpm. Die Kombination von 15 slpm Argon und 18 slpm Helium (Probe 03-335-A) wurde ausgewählt, um zu testen, welchen Einfluss eine heißere Plasmaflamme im Vergleich zum Standard von 20 slpm Argon und 13 slpm Helium (Probe 03-19-A) liefert. Die niedrigere Spritztemperatur für 03-335-A, siehe Tabelle 16 ist mit der geringeren Zyklenzahl zu erklären, da die Temperaturen während der Beschichtung parallel zur Schichtdicke weiter ansteigen. Auffällig ist ein höherer Auftrag für das veränderte Gasgemisch. In Probe 03-335-A wurde 45,1 μm pro Übergang aufgebracht, in Probe 03-19-A nur 25,5 μm pro Übergang. Für die Probe 03-335-A mit 15 slpm Argon und 18 slpm Helium resultiert eine Gesamtporosität von 15,6 %, die im Vergleich zur Probe 03-19-A mit 20 slpm Argon und 13 slpm Helium und resultierenden 11,7 % Gesamtporosität recht hoch ist. Für möglichst niedrige Porosität der Lanthanhafnatschicht sollte die Plasmaflamme nicht mit Variationen des Gasgemisches auf höhere Flammentemperaturen gebracht werden.

Die genannten Variationen zeigen, dass die Spritzparameter für porositätsarme Lanthanhafnatschichten in der Nähe der „Standardparameter für yttriumstabilisiertes Zirkonoxid“ (Triplex1-Brenner, 20slpm/13slpm Argon/Helium, 1,5 slpm Trägergasstrom, 5% Förderrate, 90 mm Spritzdistanz, 500 mm/s Robotgeschwindigkeit), mit Variation im Trägergasstrom liegen. Es stellte sich heraus, dass es nicht möglich war, den Anteil an Mikrorissen in der Lanthanhafnatschicht unter 9,1 % zu senken. Auch ein Anteil von mindestens 1% an Poren größer 1 μm ist immer vorhanden.

4.6.3 Gasdichtigkeitsprüfung an frei stehenden Lanthanhafnatschichten

Für dichte plasmagespritzte Schichten liegen gute Werte der Gasdichtigkeit im Bereich von $10^{-2} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ für eine $50 \mu\text{m}$ dicke Schicht. Sehr dichte Schichten liegen in der Größenordnung von $10^{-4} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ für eine $50 \mu\text{m}$ dicke Schicht. Die gewünschten Werte für die Lanthanhafnatschichten liegen also unterhalb von $10^{-2} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, wobei es schwierig ist, Werte für $300 - 500 \mu\text{m}$ dicke Schichten mit den Angaben für eine $50 \mu\text{m}$ Schicht zu vergleichen. Gerade bei keramischen Schichten ist zu beachten, dass bei größeren Schichtdicken die Gasdichtigkeit durch zusätzlich Effekte, wie zum Beispiel Rissbildung beeinträchtigt werden kann. Eine Herstellung und Präparation einer $50 \mu\text{m}$ Schicht ist allerdings nicht praktikabel, da eine solche Lanthanhafnatschicht nicht die erforderliche mechanische Stabilität zum Durchführen einer Gasdichtigkeitsmessung besitzt.

In Tabelle 17 sind die Gasdichtigkeiten derjenigen Lanthanhafnatschichten aufgezeigt, die schon zuvor in Kapitel 4.6.2 besprochen wurden. Es wurde die Durchlässigkeit gegenüber Luft gemessen.

Tabelle 17: Gasdichtigkeit der Lanthanhafnatschichten

Probe	Probendicke [μm]	Gasdichtigkeit [$\text{mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$]	Gesamtporosität [%]
02-405-A	415	$2,2 \cdot 10^{-1}$	11
02-514-A	409	$3,09 \cdot 10^{-1}$	14,4
03-18-A	305	$3,33 \cdot 10^{-1}$	12,5
03-19-A	509	$2,24 \cdot 10^{-1}$	11,7
03-335-A	451	$5,07 \cdot 10^{-1}$	15,6

Zum Vergleich ist erneut die Gesamtporosität der betreffenden Schicht angegeben. Alle Gasdichtigkeiten liegen zwischen $0,2$ und $0,51 \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. Diese Werte weichen um mehr als eine Größenordnung vom gewünschten Ergebnis ($< 10^{-2} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) ab. Dabei ist zu bedenken, dass die Messungen an dicken Schichten gemacht wurden. Generell besteht bei den Lanthanhafnatschichten eine deutliche Gasdurchlässigkeit gegenüber Luft.

4.7 Doppellagige Schutzschicht

Bevor Lanthanhafnatschichten direkt auf Mullit plasmagespritzt werden, wird zunächst die chemische Verträglichkeit der beiden Materialien ergründet.

4.7.1 Reaktion Mullit mit Lanthanhafnat

Es ist bekannt dass Lanthan und Aluminium eine sehr stabile Phase, Lanthanaluminat, bilden. Um die Verträglichkeit von Lanthan aus Lanthanhafnat und Aluminium aus Mullit bei hohen Temperaturen zu testen wurde eine homogene Pulverprobe aus 50 Gew.% Lanthanhafnat in Mullit hergestellt. Die Pulvermischung wurde verpresst und 12 Stunden bei 1300 °C mit einer Heizrate von 3 K/min in Luft behandelt. Anschließend wurden die Ausgangspulvermischung und die temperaturbehandelte Pressprobe röntgenographisch untersucht, um den direkten Vergleich des Phasenbestandes zu ermöglichen. Die Ausgangspulvermischung ist uniform weiß, die Farbe zeigt sich auch nach der Temperaturbehandlung. Das Bild 52 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm der Ausgangsmischung. Beide Phasen sind kristallin und gut zu unterscheiden.

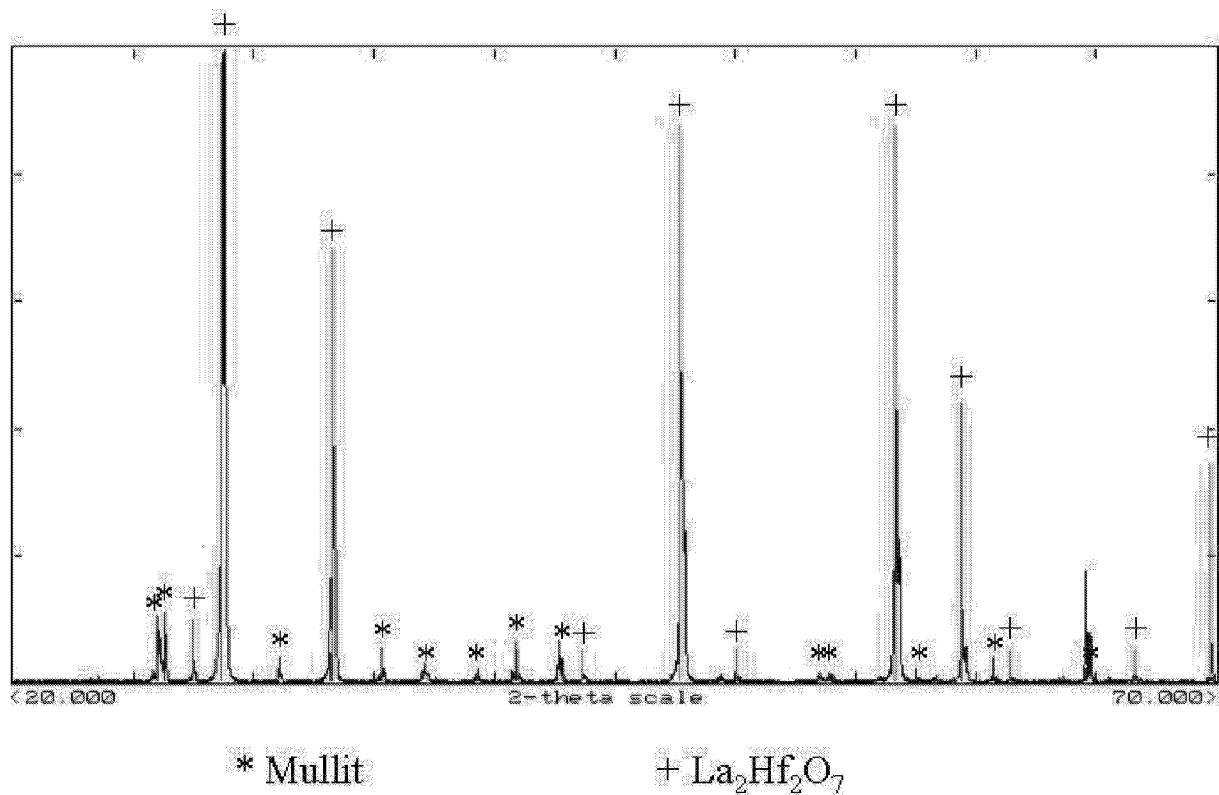


Bild 52: Röntgenbeugungsdiagramm einer Mischung aus 50 Gew.% Lanthanhafnat und Mullit

In Bild 53 ist das Röntgenbeugungsdiagramm der Pulvermischung nach der thermischen Auslagerung bei 1300 °C (12 Stunden) zu sehen. Nach der Temperaturbehandlung sind eine Vielzahl von Reflexen zu erkennen, wobei der größte Teil zugeordnet werden konnte. Es handelt sich um Mullit, Lanthanhafnat, Lanthanaluminat und Hafniumoxid. Durch die Temperaturbehandlung kommt es also zu einer Reaktion zwischen dem Aluminium aus dem Mullit und Lanthanhafnat, bei der Lanthanhafnat zerfällt. Es kann nur soviel Aluminium reagieren, wie der Mullit hergeben kann, und die Mullitstruktur scheint nicht zerstört zu werden. Bei der Herstellung von Mullitschichten mit Lanthanhafnatdeckschicht wird diese Reaktion an der Grenzfläche zwischen Mullit und Lanthanhafnat auftreten. Im günstigsten Fall verhält sich die entstehende Lanthanaluminatlage nicht störend über den Anwendungszeitraum.

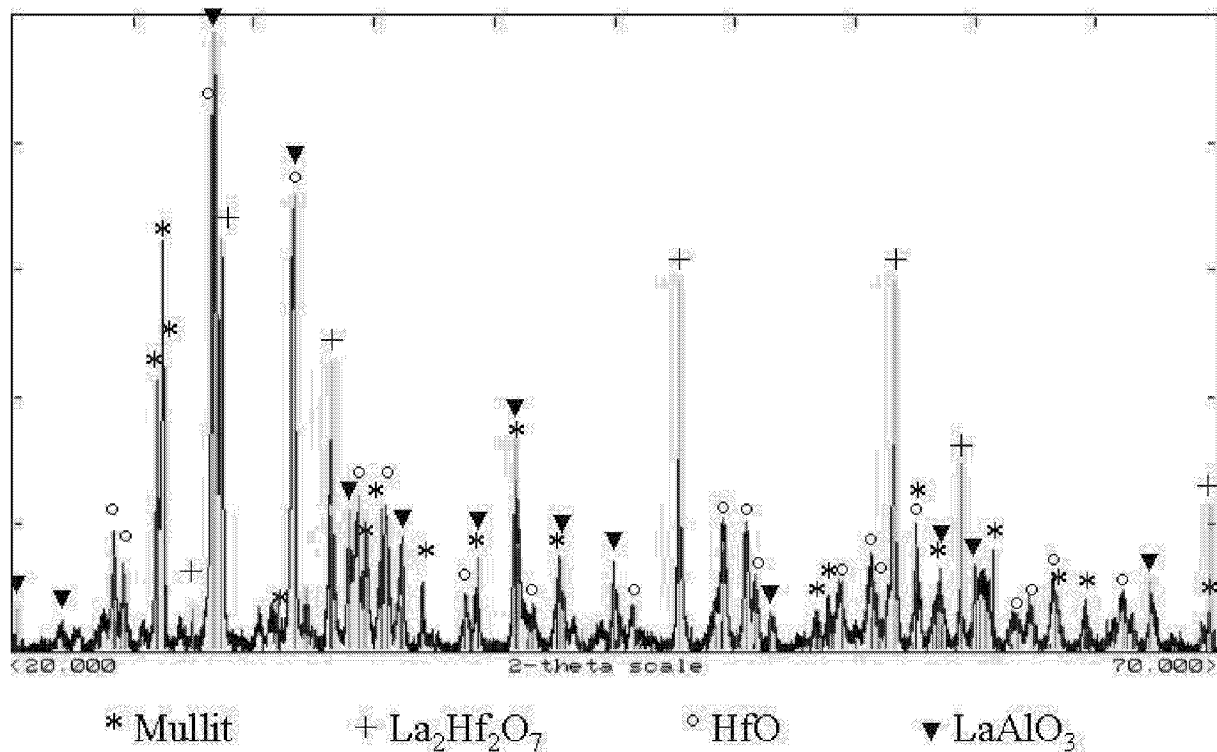


Bild 53: Röntgenbeugungsdiagramm einer Mischung aus 50 Gew.% Lanthanhafnat und Mullit nach thermischen Behandlung von 12 Stunden bei 1300 °C

Lanthanaluminat zeigt allerdings einen Phasenübergang bei ungefähr 500 °C, bei der die rhomboedrisch verzerrte Perovskitstruktur mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$ in die Hochtemperaturform, eine perfekt kubische Perovskitstruktur $Pm\bar{3}m$ übergeht [Leh00]. Dieser Phasenübergang kann sich störend auf die Haftung der Lanthanhafnatschicht an der Mullitschicht auswirken, da Spannungen induziert werden.

4.7.2 Plasmagespritzte Schichten

Die thermischen Spritzversuche finden normalerweise auf rekristallisiertem SiC statt. Dieses Material hat ein ähnliches Wärmeausdehnungsverhalten wie Mullit und daher werden Probleme, die aus unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten entstehen, sehr gering gehalten. Nachteilig ist die offene Porosität von ca. 15% des rekristallisierten SiC. Auch ist die Oberfläche für geringe Schichtdicken zu rau, so dass es schwierig war, gleichmäßig dicke Schichten zu erstellen. Aus diesem Grund wurde von der Firma HALDENWANGER ein Probestück siliziuminfiltriertes SiC (Handelsname HALSIC-I) bestellt, um die Vorteile des SiC-Substrates mit einer glatteren Oberfläche und geringeren Porosität zu kombinieren. Das Probestück hatte Zylinderform mit $d_{\text{Außen}} = 25 \text{ mm}$, $h = 50 \text{ mm}$ und Wandstärke = 4 mm und wurde mit einer Mullit - Lanthanhafnat Doppelschicht beschichtet. Die Spritzparameter für die Herstellung von Mullit - Lanthanhafnat Doppelschichten auf SiC (HALSIC-I) sind in Tabelle 18 aufgelistet. Zuerst wird eine Mullitschicht aufgebracht, Probennummer 02-446-A-1. Auf diese Probe wird Lanthanhafnat aufgebracht. Die resultierende Probe ist 02-446-A. Dadurch, dass die Spritztemperatur für die Mullitschicht mit 450 °C deutlich unterhalb von 800 °C liegt, wird davon ausgegangen, dass ein amorpher Anteil in der Mullitschicht vorhanden ist. In Bild 54 ist zu sehen, dass die Doppelschicht das Substrat gut bedeckt.

Tabelle 18: Spritzparameter für die Probe 04-446-A

	02-446-A-1	02-446-A
Verfahren	APS	APS
Substrat	SiC (HALSIC-I)	02-446-A-1
Spritzpulver	Mullit	Lanthanhafnat
Brenner	Triplex1	Triplex1
Robotgeschwindigkeit [mm/s]	1000	500
Mäander [mm · mm]	100 · 2	100 · 2
Spritzdistanz [mm]	60	70
Argon [slpm]	20	20
Helium [slpm]	13	13
Trärgas [slpm]	1,5	1,5
Förderrate [%]	5	5
Zyklen	7	7
Spritztemperatur [°C]	450	370
Substratkühlung	nein	nein

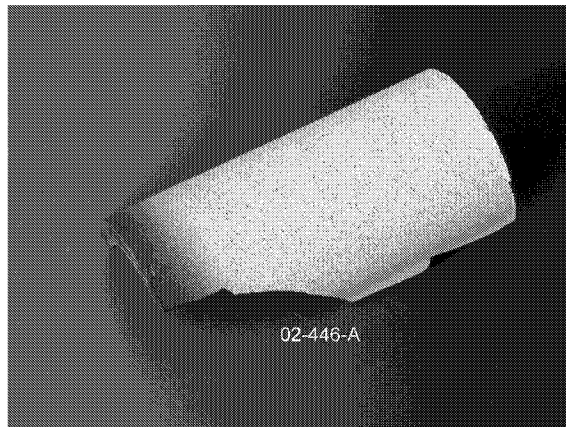


Bild 54: Fotografische Aufnahme der Probe 02-446-A

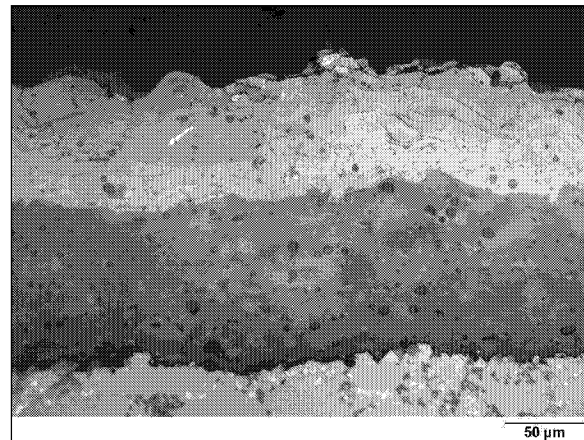


Bild 55: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 02-446-A

Der Querschliff (Bild 55) zeigt eine gute Haftung von Mullit an SiC. Im Falle des hier vorliegenden HALSIC-I ist trotz der glatten Oberfläche eine mechanische Verknüpfung von Mullit und Substrat gegeben. Die Schichtdicke der Mullitschicht beträgt 108 µm, die Dicke der Lanthanfantschicht 67 µm. Lanthanhafnat haftet gut an der Mullitschicht. An der Grenzfläche sind keine Störungen oder Porenansammlungen zu erkennen. Die Herstellung von Mullit - Lanthanfant Doppelschichten ist mittels atmosphärischen Plasmaspritzens gut möglich.

Auch auf C/SiC wurde eine Mullit - Lanthanhafnat Doppelschicht aufgebracht. Die resultierende Probe 02-443-A wurde mittels Differenzthermoanalyse untersucht. Es stellt sich heraus, dass die Mullitschicht kristallin war. Auf diese Probe wurde Lanthanhafnat aufgebracht. Die Spritzparameter sind in Tabelle 19 angegeben.

Tabelle 19: Spritzparameter für die Probe 04-447-A-2

	02-443-A	02-447-A-2
Verfahren	APS	APS
Substrat	C/SiC	02-443-A
Spritzpulver	Mullit	Lanthanhafnat
Brenner	Triplex1	Triplex1
Robotgeschwindigkeit [mm/s]	500	500
Mäander [mm · mm]	100 · 2	100 · 2
Spritzdistanz [mm]	60	70
Argon [slpm]	20	20
Helium [slpm]	13	13
Trägergas [slpm]	1,5	1,5
Förderrate [%]	5	5
Zyklen	7	7
Spritztemperatur [°C]	800	670
Substratkühlung	nein	nein

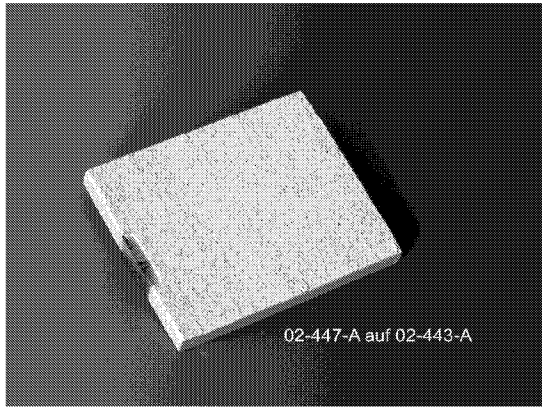


Bild 56: Photographische Aufnahme der Probe 04-447-A-2

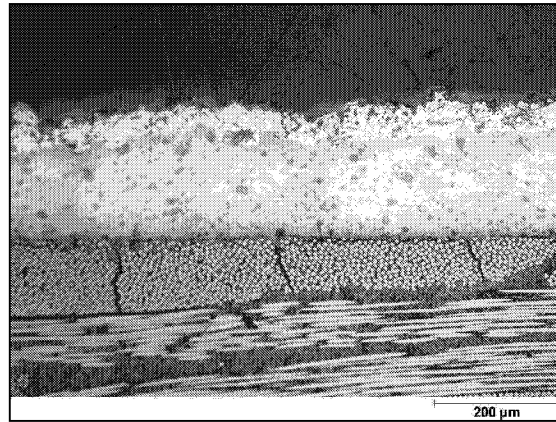


Bild 57: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 04-447-A-2

Bild 56 zeigt eine gute makroskopische Bedeckung des Substrates mit Lanthanhafnat. Die Schichtdicke der Probe 02-447-A-2 (Bild 57) beträgt 149 µm für den Mullitteil und 54,5 µm für den Lanthanhafnatteil. Die gesamte Schicht besitzt damit eine Dicke von ca. 200 µm.

Für Oxidationsversuche wurde eine Schicht aus Mullit und Lanthanhafnat rundum auf ein C/SiC-Stäbchen aufgetragen. Das Verfahren ist in Kapitel 3.1.1 dargestellt. Für die zuerst aufgetragene Mullitschicht wurden die Standardparameter für Mullitschichten, siehe Kapitel 4.3.2, benutzt, allerdings musste aufgrund der Neigung der Plasmaflamme die Spritzdistanz auf 80 mm vergrößert werden, da sonst der Plasmabrenner die Probe berühren könnte. Außerdem wurde eine Förderrate von 10 % benutzt, um einen größeren Materialauftrag zu erhalten. Die Robotgeschwindigkeit betrug 90 mm/s. Es stellte sich bei der Probe 02-512-A eine Spritztemperatur von 386 °C ein. Damit kann davon ausgegangen werden, dass der Mullit nicht kristallin vorliegt. Laut Differenzthermoanalyse beträgt der amorphe Anteil in der Schicht geschätzt zwischen 12 und 15 %. Auf die Mullitschicht wurde eine Lanthanhafnatschicht aufgetragen. Bis auf die Robotgeschwindigkeit von 90 mm/s wurden die Standardspritzparameter für Lanthanhafnatschichten, siehe Kapitel 4.6.1, benutzt. Ein Foto des mit Mullit und Lanthanhafnat beschichteten C/SiC-Stäbchens (Probe 02-512-A) ist in Bild 58, eine Skizze der resultierenden Gesamtschichtdicken in Bild 59 zu sehen.

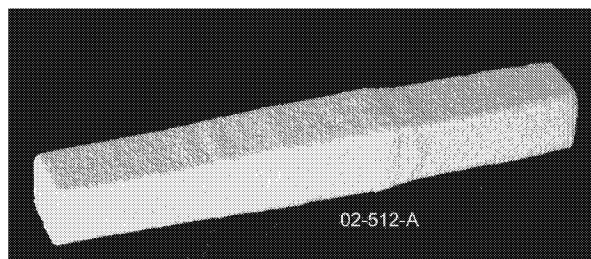


Bild 58: Photographische Aufnahme der Probe 02-512-A

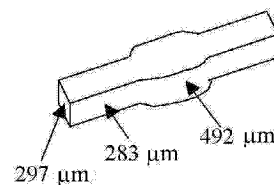


Bild 59: Gemessene Schichtdicken an einem rundum beschichteten C/SiC-Stäbchen

Die analog zu 02-512-A hergestellte Probe 02-513-A wurde zusammen mit zwei unbeschichteten C/SiC-Stäbchen bei 800 °C unter Luft im Ofen ausgelagert und jede Stunde gewogen. Die Messdaten wurden auf 100 % Kohlenstoffverlust normiert und in Bild 60 dargestellt. Dabei wurde die erste Wägung benutzt, nach der das Gewicht nicht weiter abfiel.

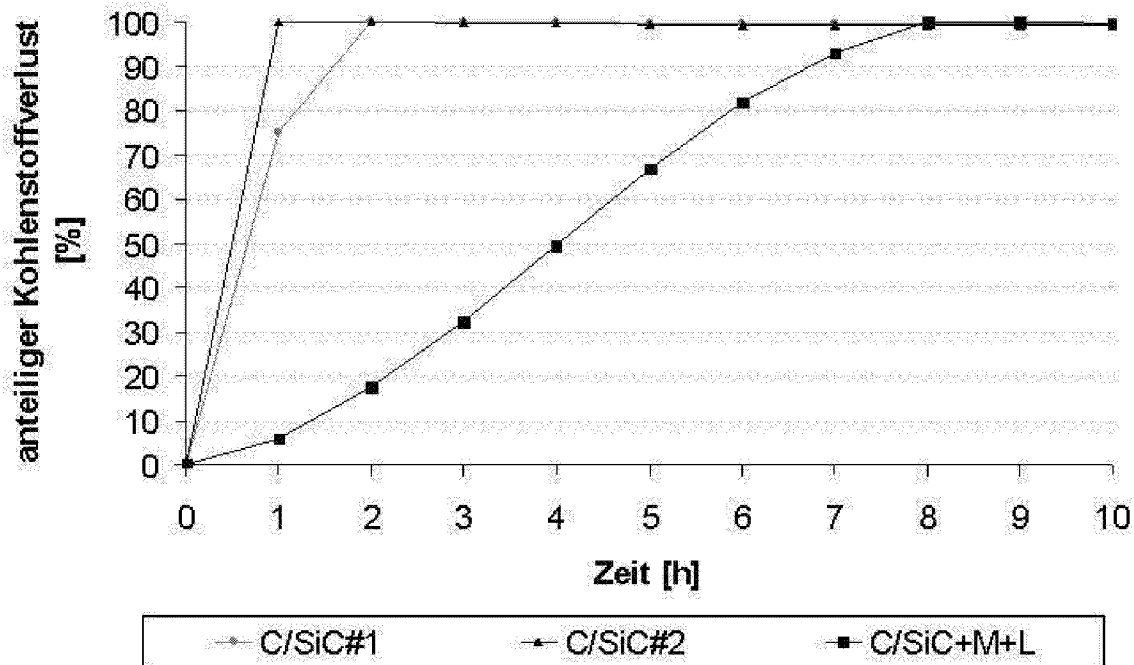


Bild 60: Kohlenstoffverlust beschichteter und unbeschichteter C/SiC-Stäbchen bei 800 °C

Zusätzlich wurde festgestellt, dass das Gewicht nach einiger Zeit im Promillebereich wieder zunahm. Es handelt sich wahrscheinlich um die Oxidation von SiC, einem der Kohlenstoff-oxidation gewichtsmäßig gegenläufiger Prozess. Eine Verfälschung der Gewichtsabnahme durch die Gewichtszunahme bei der SiC-Oxidation ist nicht zu befürchten, da die Oxidation von Kohlenstoff im Vergleich zur Oxidation von SiC sehr schnell und im größeren Maßstab abläuft. Das Material ist nach der Oxidation des Kohlenstoffes mechanisch nicht mehr belastbar und zerfällt regelrecht. Da die Proben von dem Tiegel zur Waage überführt werden müssen, ist eine genaue Gewichtsbestimmung schwierig. Trotzdem wurde versucht, das Gewicht auch nach erster Gewichtsverluststagnation weiter aufzuzeichnen, um eventuell auftretende Gewichtstrends zu erkennen und um den Punkt genau zu bestimmen, an dem sämtlicher Kohlenstoff verbrannt ist.

Es zeigt sich, dass beide unbeschichtete C/SiC Proben schon nach circa einer Stunde ihren maximalen Gewichtsverlust erreicht hatten. Im Vergleich dazu hatte die mit einer Mullit-

Lanthanhafnat Doppelschicht beschichtete Probe erst nach 8 Stunden die vollständige Kohlenstoffoxidation erreicht. Allerdings ist das ein schlechtes Maß für die Haltbarkeit eines solchen Werkstoffes, da schon geringer Kohlenstoffverlust zu katastrophalem Versagen führen können. Im Vergleich zur ungeschützten Probe konnte allerdings eine Verzögerung der kompletten Oxidation erreicht werden.

In Bild 61 ist die Mikrostruktur der frisch hergestellten Probe 02-512-A zu sehen. Das Bild zeigt die Stelle der Schicht, an der die Überlappung in der Herstellung stattfand, also eine doppelte Schichtdicke aufgetragen wurde.

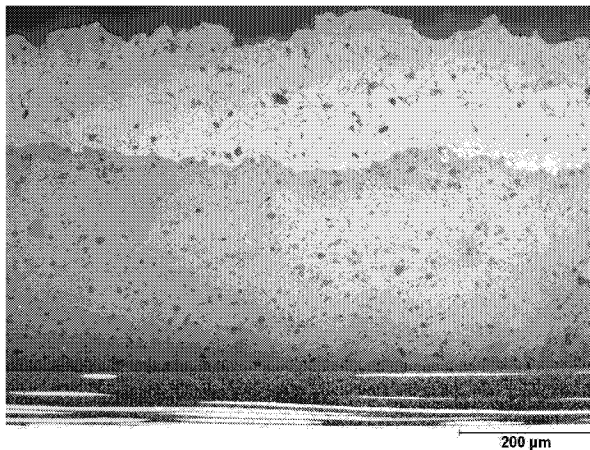


Bild 61: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 02-512-A, mittlerer Bereich

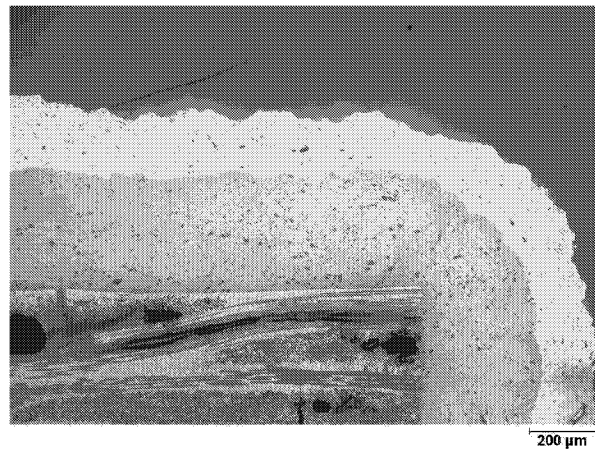


Bild 62: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 02-513-A, Kopfbereich

Bild 62 zeigt die Mikrostruktur der Doppelschicht nach der Oxidation an der Probe 02-513-A. Die plasmagespritzte Doppelschicht bedeckt die 90°-Kante des Stäbchens an der Kopfseite mit einer gleichmäßigen Schichtdicke ohne Störungen. Im Lichtmikroskop sind keine Unterschiede der Mikrostruktur der Oxidschichten vor und nach der Ofenauslagerung bei 800°C zu erkennen. Ferner ist in Bild 62 zu erkennen, dass die Kohlenstofffaser ausgebrannt ist und das ehemalige C/SiC nur noch aus Matrixmaterial besteht. Teilweise sind die Hohlräume, in denen vorher die Kohlenstofffaser lag, mit Einbettmittel verfüllt und noch zu erkennen. Problematisch ist das Vorhandensein von Segmentationsrissen im Mullit.

In Bild 63 ist die Grenzfläche Substrat - Mullit mit einem deutlich zu erkennenden Segmentationsriss im Mullit zu sehen.

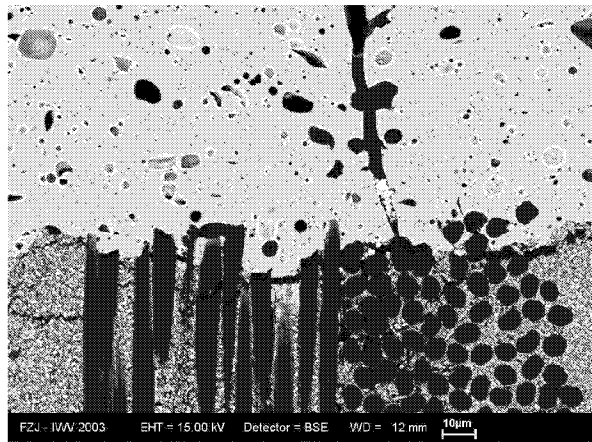


Bild 63: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der Probe 02-512-A im Bereich C/SiC - Mullit

Solange Segmentationsrisse vorhanden sind, kann eine Oxidationsschutzwirkung nicht erreicht werden, da der Sauerstoff nach Durchqueren des Lanthanhafnates einen direkten Zugang zum Substrat hat.

5 Diskussion

Die Oberfläche des zu beschichtenden Werkstoffes C/SiC kann durch die Herstellung in Einzelplattenchargen an der Oberfläche mehr oder weniger Matrixmaterial SiC besitzen. Dementsprechend sind die oben liegenden Kohlenstofffasern mehr oder weniger gut durch das Matrixmaterial geschützt. Die Temperaturbelastung durch das thermische Spritzen ist generell sehr hoch. Nur kurze Bearbeitungszeiten und zusätzlich möglichst niedrige Spritztemperaturen können eine erfolgreiche Beschichtung mit thermischen Spritzen ermöglichen. Häufig ist der Auftrag an thermischem Spritzpulver gering, da die Kohlenstofffasern unterhalb der ersten Lage des Spritzpulvers oxidieren und die Haftung somit erniedrigt wird. Haftungsversagen an erfolgreich gespritzten Schichten ist im Bereich der obersten Kohlenstofffaserlagen und an der Grenzfläche Substrat - Schicht zu erkennen. Kommt es zur Oxidation an unterliegenden Kohlenstofffasern, so muss das entstehende Reaktionsgas, Kohlendioxid oder -monoxid, aus dem Verband gelangen.

Das in den Mullitschichten entstehende Segmentationsrissmuster ist meistens eine Mischform aus bienenwabenförmig und rechtwinklig in der Ansicht von oben. Beim bienenwabenförmigen Muster wird angenommen, dass eine gute Haftung mit dem Substrat besteht, die Risse sich also in ihrer Form zur Energieminimierung an die Kreisform annähern.

Besteht eine geringe Haftung an dem Substrat, wenn also die unterliegende Kohlenstofffaserlage oxidiert, folgen die Risse in ihrer Form dem Verlauf der Kohlenstofffasern. Hierbei kann auch das frei werdenden Reaktionsgas zur Formgebung der Risse beitragen, da an dieser Stelle die Rissbildung beziehungsweise Störstellen in der Schicht durch das entweichende Gas begünstigt werden kann. Kommt es zu keinerlei Schädigung des Substrates, kann durchaus eine haftende Schicht thermischen Spritzpulvers auf C/SiC aufgetragen werden.

Die Auswahl des Materials Mullit, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, als Teil der Schutzschicht erfolgt aufgrund des Wärmedehnungsverhaltens, der Hochtemperaturstabilität, der Verarbeitbarkeit mit thermischen Spritzverfahren und der in der Literatur beschriebenen Eignung als EBC auf SiC. Kristalline, rissfreie Mullitschichten sind in der Lage, Werkstoffe vor Oxidation auch bei alternierenden Temperaturen bis hin zu höheren Temperaturen zu schützen. Mullit ist erst ab Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt stärker sinteraktiv (ab ca. 1700 °C), so dass bei Anwendungen bis ca. 1500 °C kein Problem mit Versinterungseffekten zu erwarten ist.

Beim thermischen Spritzen von Mullit kommt es immer wieder zur Ablagerungen von nicht kristallinem Material mit Mullitzusammensetzung. Da dieses bei späteren Temperaturbehandlungen unter Volumenkontraktion auskristallisiert, wird eine Herstellung von kristallinen Schichten bevorzugt. Nachgewiesen und in gewissem Rahmen quantifiziert wurde

der Anteil amorphen Materials mit Hilfe der Differenzthermoanalyse. Es stellte sich heraus, dass eine Oberflächentemperatur von 800 °C erreicht werden muss, um vollständig kristalline Schichten herzustellen. Dieser Wert wurde für das pulverbasierte Plasmaspritzen auf verschiedenen Substraten gefunden. Im Falle des solbasierten Plasmaspritzens wurden niedrigere Oberflächentemperaturen bei der Erstellung kristalliner Mullitschichten gemessen. Allerdings waren die Spritzversuche auf C/SiC nicht erfolgreich, da es zu einem sehr geringen Auftrag von Mullit (ca. 100-fach geringer als bei Spritzpulver) und dementsprechend zu längeren Prozesszeiten kommt. Hier trat die oben besprochene Schädigung des C/SiC in den Vordergrund. Generell ist bei entsprechender Oberflächentemperatur, erreichbar durch das Ausschalten der Substratkühlung eine Herstellung voll kristalliner Mullitschichten möglich. Dieser Effekt ist in der Literatur bekannt, wobei eine Erwärmung des Substrates auf ca. 1000 °C propagiert wird. Durch das Ausschalten der Substratkühlung in der vorliegenden Arbeit werden die erforderlichen Temperaturen lokal auf der Oberfläche erreicht, wobei die auf der Substratoberfläche gemessene Temperatur im Falle des pulverbasierten Plasmaspritzens nur mindestens 800 °C betragen muss.

Bei der Herstellung von Mullitschichten kommt es zu Segmentationsrissen. Diese werden bekannterweise durch hohe Spritztemperaturen und eine hohe Auftragsrate begünstigt. Hier stellt sich das Problem, dass hohe Spritztemperaturen benötigt werden, um kristalline Mullitschichten herzustellen und geringe Aufträge lange Prozesszeiten erfordern und dementsprechend für die Herstellung von Schichten auf C/SiC nicht zu verwirklichen sind. Beim pulverbasierten Plasmaspritzen wurden einige Spritzparameter variiert, um die Rissdichte über geringeren Auftrag zu minimieren, oder gar zu eliminieren. Untersucht wurden niedrigere Förderrate und Erhöhung der Robotgeschwindigkeit, diese beiden Faktoren bewirken eine Verringerung des Mullitauftrags pro Übergang mit der Plasmaflamme. Die realisierbaren Veränderungen führen nicht zu einer Eliminierung der Segmentationsrisse in den pulverbasiert plasmagespritzten Mullitschichten. Die Menge der Risse ist aber durchaus über diese Ansätze zu beeinflussen. Beim solbasierten Plasmaspritzen wurde die rissärmste bzw. rissfreie Mullitschicht beobachtet, allerdings nicht auf C/SiC-Substrat, da hier die oben erwähnten Beschichtungsprobleme bestehen.

Da über die Variation der Spritzparameter keine rissfreie Mullitschicht hergestellt werden konnte, wurde versucht, über thermische Nachbehandlung und über eine Füllung der Risse zu einer für die EBC-Anwendung nutzbaren Mullitschicht zu kommen. Eine thermische Auslagerung bei 1100 °C zeigte bei einer kristallinen Ausgangsschicht mit einer bestimmten Menge an Rissen eine Verdopplung der Risse und ein Entstehen von Seitenarmen in den

Rissen, sogenanntes „branching“. Die Temperaturbehandlung führte also zu einer Verschlechterung der Mikrostruktur. Dieses Verhalten zeigt auch, dass bei Proben, die nach der Herstellung homogen und rissarm aussehen, eine Mikrostrukturänderung möglich ist. Da die gewählte Temperatur unterhalb der gedachten Anwendungstemperatur von ca. 1200 °C liegt, ist diese Mikrostrukturänderung nicht zu unterschätzen. Bei der Rissfüllung als Konzept der Fabrikation einer dichten Mullitschicht wurde die mechanische Füllung der Segmentationsrisse mit Mullitpartikeln erprobt. Mit den in dieser Arbeit benutzten Verfahren war es nicht möglich, Material in die Risse zu schleusen. Auch eine Versuchsreihe zum Einbrennen beziehungsweise Aufschmelzen der zusätzlich aufgetragenen Mullitpartikel mit Hilfe des Plasmabrenners verlief nicht zufriedenstellend, da das Material von dem Strom der Plasmaflamme mitgerissen und von der Oberfläche entfernt wurde. Bei der doppelten Aufbringung der Mullitschicht wurde für jeden Beschichtungsgang ein eigenes Rissmuster erwartet, so dass diese Kombination undurchlässiger gegenüber Luft sein sollte. Es entstanden allerdings durchgehende Mullitschichtsegmentationsrisse. Das deutet darauf hin, dass das unterliegende Material beim zweiten Beschichten wieder gut aufgeschmolzen wird. Somit konnte auch mit den Versuchen zur nachträglichen Behandlung der segmentationsrisshaltigen Mullitschichten keine dichte Mullitschicht hergestellt werden.

Mullit als EBC hat einen entscheidenden Nachteil: sobald Wasserdampf anwesend ist, verliert Mullit SiO_2 aus der Struktur. Je nach Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit wird dieser Effekt intensiviert, so dass nur ein poröses Restgerüst aus Aluminiumoxid übrig bleibt. Aus diesem Grund wird auf den Mullit eine weitere Schicht aufgebracht, beide zusammen bilden die vorgeschlagene „environmental barrier coating“.

Ausgesucht wurde Lanthanhafnat. Diese hochtemperaturstabile Keramik zeichnet sich durch einen Wärmeausdehnungskoeffizienten aus, der im Vergleich zu den anderen in Frage kommenden nicht-siliziumhaltigen hochtemperaturstabilen Keramiken am niedrigsten war. Trotzdem ist er mit $8,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ noch etwa doppelt so groß wie der des Mullites. Lanthanhafnat lässt sich gut thermisch spritzen, allerdings entsteht, anders als beim Mullit, ein Netzwerk an Mikrorissen durch das Auftreffen und Abkühlen von fladenförmigen geschmolzenen Partikeln beim Spritzen. Dieser Effekt wird bei den meisten Keramiken beobachtet. Auch eine intensive Parameterwahl mit erfolgreicher Minimierung der Poren, welche größer als $1\mu\text{m}$ sind, konnte den Anteil an Mikrorissen nicht unter 9 % bringen. Der Vorteil der Mikrorisse liegt in der Erhöhung der Dehnungstoleranz. Da Lanthanhafnat einen größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als Mullit besitzt, sind diese Mikrorisse dementsprechend nützlich. Die mit Plasmaspritzen hergestellten Lanthanhafnatschichten sind

gasdurchlässig gegenüber Luft. Auch Wasserdampf wird durch diese Mikrorisse dringen und Siliziumanteile aus dem Mullit lösen.

Bei Mullit-Lanthanhafnat Doppelschichten besteht weiterhin die Möglichkeit, dass sich Lanthanaluminat bildet. Jegliche Reaktion zwischen den Schichten ist nicht erwünscht, da es zur Verarmung an Reagenz in den Schichten und zu unbekanntem temperaturwechsel-induzierten Spannungsaufbau kommen kann. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Reaktion nicht an plasmagespritzten Schichten beobachtet. Die Herstellung von Doppelschichten ist problemlos über thermisches Spritzen realisierbar, Lanthanhafnat haftet gut an der vorher aufgetragenen Mullitschicht. Ein Oxidationsversuch an einem rundum mit der Doppelschicht beschichteten C/SiC-Stäbchen zeigt, dass eine Verzögerung des kompletten Ausbrennens des Stäbchens möglich ist. Allerdings ist klar, dass von einem Schutz des C/SiC nicht gesprochen werden kann, da durch die Segmentationsrisse in der Mullitschicht ein Zugang zum Substrat gewährleistet ist. Da auch das deckende Lanthanhafnat von Mikrorissen durchzogen ist, dringt Sauerstoff an das Substrat. Hier muss zuerst eine rissfreie Mullitschicht hergestellt werden, bevor aussagekräftigere Oxidationsversuche durchgeführt werden können. Zu rissfreien Mullitschichten kann die Weiterentwicklung des Solplasmaspritzens, oder das Aufbringen des Mullites mit anderen Methoden, zum Beispiel Vakuumbeschichtungsmethoden (PVD, CVD) führen. Besteht eine rissfreie Mullitschicht, können weitere Tests zur Feststellung der Eignung der Doppelschicht, zum Beispiel thermozyklische Wechselbelastungstests durchgeführt werden.

6 Zusammenfassung

Für den Werkstoff C/SiC wurde eine „environmental barrier coating“ (EBC) entwickelt. Aufgabe einer EBC ist es, schädliche Umwelteinflüsse von dem Werkstoff fern zu halten. Zu den Umwelteinflüssen zählen Sauerstoffangriff, Wasserdampf und „hot corrosion“ über Salze, speziell bei hohen Temperaturen.

Kohlenstofffaserverstärktes Siliziumkarbid (C/SiC) zeichnet sich durch Kohlenstofffasern in einer SiC-Matrix aus. Diese Matrix aus keramischen, hochtemperaturfestem Material reicht aber nicht aus, um die Kohlenstofffasern vor Oxidation zu schützen. Durch herstellungsbedingte Risse tritt Sauerstoff in Kontakt zu den Fasern. Primäre Aufgabe der EBC ist hier der Hochtemperaturoxidationsschutz. In einer Gasturbine, einem möglichen Anwendungsgebiet von Hochtemperaturwerkstoffen, existiert wie bei allen Verbrennungsprozessen zusätzlich zu Sauerstoff noch Wasserdampf bei hohen Temperaturen. Gerade im Kontakt zu strömenden Wasserdampf ist bekannt, dass sich SiO_2 abbaut. Das gilt für die Siliziumdioxidschicht, die sich auf der Oberfläche des SiC bildet, und für in Frage kommende keramische Schutzschichten auf Siliziumbasis.

Die Auswahl der in Frage kommenden keramischen Materialien für eine Schutzschicht richtet sich nach den Hochtemperatureigenschaften und dem Wärmedehnungsverhalten derselben.

Ausgewählt wurde Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), ein hochtemperaturstabiles Silikat. Die Verwendung als EBC-Material ist bekannt. Nachteilig beim Mullit ist die Empfindlichkeit gegenüber Wasserdampf. Hier wird eine weitere Schicht benötigt, die den Mullit vor Siliziumoxidverlust durch den Wasserdampfstrom schützt. In der Literatur wird Barium-Strontium-Alumosilikat (BSAS) als vielversprechende Schicht für diese Anwendung genannt. Dieses BSAS muss allerdings thermisch behandelt werden, um nach dem thermischen Spritzen die gewünschte Phase zu bilden. Daher ist dieses Material in der Anwendung problematisch, da immer wieder Phasenübergänge auftreten können. Als mullitbedeckende Schicht wurde ein hochtemperaturfestes Oxid, das von dem Wärmeausdehnungskoeffizienten in vertretbarer Nähe zum Mullit liegt gewählt. Dieses Material ($\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) ist hochtemperaturstabil und zeigt keine Phasenübergänge.

Zur Aufbringung der zweilagigen Schutzschicht werden thermische Spritzverfahren benutzt. Beim pulverbasierten thermischen Spritzen von Mullit unter Vakuum und unter atmosphärischen Bedingungen kommt es immer wieder zur Bildung von Segmentationsrissen. Diese Risse treten auf, egal ob die Schicht voll kristallin oder mit einem Anteil an amorphem Material hergestellt wird. Die Anzahl der Risse pro Weeinheit kann durch geschickte Spritzparameterwahl beeinflusst, aber im Endeffekt nicht vermieden werden. Eine Reduktion

der Rissmenge ist durch eine Erniedrigung des Auftrags gegeben, was wiederum durch eine Verringerung der Förderrate bzw. eine Erhöhung der Robotgeschwindigkeit erreicht werden kann. Die Mechanismen zur Verminderung der Risse beinhalten zumeist eine unerwünschte Erhöhung der Produktionszeiten. Versuche zur thermischen Nachbehandlung und Verfüllung dieser Segmentationsrisse konnten keine weitere Reduktion der Risse bewirken.

Da es beim Mullit, wenn amorphes Material vorhanden ist, bei anschließender Erwärmung über 1000 °C zum Auskristallisieren unter Volumenkontraktion kommt, wird angestrebt, die Schichten voll kristallin aufzutragen. Es zeigt sich, dass dafür Temperaturen von 800 °C auf der Mullitoberfläche nötig sind, was durch Weglassen der Substratkühlung erreicht wird. Eine zusätzliche Erwärmung des Substrats ist nicht nötig.

Außerdem wurde Mullit mittels solbasierten Plasmaspritzens auf C/SiC aufgebracht. Hierbei wird ein Mullitsol in den Plasmastrahl eingebracht. Das Sol stellt eine Silizium- und eine Aluminiumquelle bereit, die zu Mullit reagieren und als wesentliche kleinere Partikel aufgetragen werden als beim pulverbasierten Plasmaspritzen. Durch den geringen Auftrag wurde eine geringere Segmentationsrissdichte erhofft als es beim pulverbasierten Plasmaspritzen möglich wäre. Es zeigte sich, dass das C/SiC Material den Spritzprozess aufgrund der zeitlich langen thermischen Belastung nicht aushält. Die Spritzversuche auf anderen Substraten sind aber durchaus vielversprechend, eine rissfreie Mullitschicht kann mittels Solplasmaspritzen auf Stahl und auf SiC aufgebracht werden. Diese Methode zur rissfreien Aufbringung von kristallinen Mullitschichten ist in der Literatur noch nicht bekannt. Gerade beim solbasierten Plasmaspritzen auf SiC konnte die benötigte Temperatur zur Herstellung von kristallinen Mullitschichten bis auf 400 °C gesenkt werden. Damit ist zum ersten Mal eine Herstellung kristalliner plasmagespritzter Mullitschichten mit einer Oberflächentemperatur von weit unter 800°C gelungen. Als Grund für die niedrige benötigte Temperatur hierfür werden die geringen Partikelgrößen angenommen, die sich im Plasmastrahl anders verhalten als thermisches Spritzpulver mit Partikelgrößen im µm-Bereich. Bei der Verwendung von Mullitsol kommt es zum Verlust des Siliziumanteils, so dass die Zusammensetzung noch dementsprechend optimiert werden sollte.

Generell gestaltet sich das thermische Spritzen auf C/SiC als schwierig. Die Oberfläche des Werkstoffes wird durch die Plasmaflamme angegriffen, was nur durch kurze Prozesszeiten und gleichzeitig niedrige Temperaturen begrenzt werden kann. Unter Einhaltung dieser Bedingungen ist die Beschichtung von C/SiC Substrat mit thermischen Spritzpulvern problemlos möglich.

Lanthanhafnatschichten wurden mit atmosphärischem Plasmaspritzen auf die Mullitschicht aufgebracht, um diese vor Siliziumverlust zu schützen. Es wird eine gute Haftung von Lanthanhafnat auf den Mullitschichten verzeichnet. Die hergestellten Lanthanhafnatschichten besitzen allerdings mindestens 9% Porosität in Form von Mikrorissen. Dieser Anteil konnte nicht weiter gesenkt werden. Diese Mikrorisse sind typisch für plasmagespritzte Keramikschichten und erhöhen die Dehnungstoleranz. Mikrorisse treten bei den Mullitschichten nicht auf. Die Lanthanhafnatschichten zeigen aufgrund dieser Risse eine unerwünschte Gasdurchlässigkeit gegenüber Luft.

An der Grenzfläche von Lanthanhafnat und Mullit sollte allerdings mit dem Entstehen von Lanthanaluminat gerechnet werden, das aber in den vorliegenden Versuchen nicht nachgewiesen wurde. Eine typische Doppelschicht besteht aus 149 μm Mullitschicht und 55 μm Lanthanhafnatschicht, zusammen also ca. 200 μm Schichtdicke. Ein Oxidationstest zeigt bei Verwendung der Doppelschicht als Schutzschicht eine Verzögerung des Ausbrennens des Kohlenstoffes aus C/SiC gegenüber unbeschichteten Proben. Hierbei wurde ein C/SiC-Stäbchen rundum mit der Doppelschicht beschichtet und zusammen mit nicht beschichteten Proben bei 800 °C unter Luft im Ofen ausgelagert. Zu erwarten ist eine deutlich bessere Schutzwirkung in Abwesenheit der Segmentationsrisse im Mullit, da Sauerstoff nach Durchdringen der Mikrorisse in der Lanthanhafnatschicht ungehindert zum Substrat vordringen kann. Unter der Annahme einer segmentationsrissfreien Mullitschicht ist die vorgestellte Doppelschicht ein vielversprechendes Schutzsystem für C/SiC, zumal die verwendeten Materialien bis zu einer Temperatur von ca. 1700°C problemlos einsetzbar sind.

7 Literaturverzeichnis

- /Amu00/ Amutha Rani, D., Gnanam, F.D.: "Sol-gel mullite as the self-bonding material for refractory applications", *Ceramics International* 26 (2000) 347-350
- /Ant95/ Anthony, J.W.: "Handbook of Mineralogy 2. Silicates", Mineral Data Publishing, Tucson, USA 1995
- /Apa00a/ Aparicio, M., Durán, A.: "Materiales compuestos C/SiC para aplicaciones estructurales de alta temperatura. Parte I: Estabilidad termodinámica y química", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 39 [6] (2000) 687-698
- /Apa00b/ Aparicio, M., Duran, A.: "Yttrium Silicate coatings for oxidation protection of carbon-silicon carbide composites", *Journal of the American Ceramic Society* 83 [6] (2000) 1351-1355
- /Apa01/ Aparicio, M., Durán, A.: "Materiales compuestos C/SiC para aplicaciones estructurales de alta temperatura. Parte II: Sistemas de protección contra la oxidación", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 40 [1] (2001) 7-15
- /Bab98/ Babu, R., Nagarajan, K.: "Calorimetric measurements on rare earth pyrohafnates RE₂Hf₂O₇ (RE = La, Eu, Gd)", *Journal of Alloys and Compounds* 265 (1998) 137-139
- /Bar01/ <http://www.webmineral.com>, Bartelmy, D., 2001
- /Bay73/ Bayer, G.: "Thermal expansion anisotropy of oxide compounds", *Proceedings of the British Ceramic Society (UK)* 22 (1973) 39-53
- /Bro88/ Brown, M.E.: "Introduction to Thermal Analysis. Techniques and application", Chapman and Hall, London, UK 1988
- /Bru01/ Brunauer, G., Boysen, H., Frey, F., Hansen, T., Kriven, W.: "High temperature crystal structure of a 3 : 2 mullite from neutron diffraction data", *Zeitschrift für Kristallographie* 216 (2001) 284-290
- /Che00/ Cheng, L., Xu, Y., Zhang, L., Yin, X.: "Oxidation behaviour of three dimensional C/SiC composites in air and combustion gas environments", *Carbon* 38 (2000) 2103-2108
- /Cur54/ Curtis, C.E., Doney, L.M., Johnson, J.R.: "Some properties of hafnium oxide, hafnium silicate, calcium hafnate, and hafnium carbide", *Journal of the American Ceramic Society* 37 [10] (1954) 458-465

- /Eld01/ Eldridge, J.I., Lee, K.N.: "Phase evolution of BSAS in environmental barrier coatings", Ceramic Engineering and Science Proceedings 22 [4] (2001) 382-390
- /Gle01/ Glerup, M., Nielsen, O.F., Poulsen F.W.: "The structural transformation from the pyrochlore structure, $A_2B_2O_7$ to the fluorite structure, AO_2 , studied by Raman Spectroscopy and defect chemistry modeling", Journal of Solid State Chemistry 160 (2001) 25-32
- /Hay00/ Haynes, J.A., Lance, M.J., Cooley, K.M., Ferber, M.K., Lowden, R.A., Stinton, D.P.: "CVD mullite coatings in high temperature, HP Air-H₂O", Journal of the American Ceramic Society 83 [3] (2000) 657-659
- /Heu90/ Heuschkel, H., Heuschkel, G., Muche, K.: „ABC Keramik“, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Deutschland 1990
- /Hol85/ Holleman, A.F., Wiberg, E.: „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, Wiberg, N. (Editor) 91. - 100. Auflage, de Gruyter, Berlin, Deutschland 1985
- /Jac93a/ Jacobson, N.S.: "Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments", Journal of the American Ceramic Society 76 [1] (1993) 3-28
- /Jac93b/ Jacobson, N.S.: "Thermochemical limitations of ceramic materials", Sampe Quarterly, Azusa, Californien, USA 24 [3] (1993) 51-58
- /Jac97/ Jacobson, N.S., Opila, E.J., Fox, D.S., Smialek, J.L.: "Oxidation and corrosion of silicon-based ceramics and composites", Materials Science Forum 251-254 (1997) 817-832
- /Jac98/ Jacobson, N.S., Fox, D.S., Opila, E.J.: "High temperature oxidation of ceramic matrix composites", Pure and Applied Chemistry 70 [2] (1998) 493-500
- /Jac99/ Jacobson, N.S., Morscher, G.N., Bryant, D.R., Tressler, R.E.: "High-temperature oxidation of boron nitride: II, boron nitride layers in composites", Journal of the American Ceramic Society 82 [6] (1999) 1473-1482
- /Kan93/ Kanno, Y.: „Effects of dopants on the formation of hafnion via sol-gel route“, Journal of Material Science Letters 13 (1993) 1807-1809
- /Kim02/ Kimmel, J., Miriyala, N., Price, J., More, K., Tortorelli, P., Eaton, H., Linsey, G., Sun, E.: "Evaluation of CFCC liners with EBC after field testing in a gas turbine", Journal of the European Ceramic Society 22 [14-15] (2002) 2769 - 2775

- /Kri99/ Kriven, W.M., Palko, J.W., Sinogeikin, S., Bass, J.D., Sayir, A., Brunauer, G., Boysen, H., Frey, F., Schneider, J.: "High temperature single crystal properties of mullite", *Journal of the European Ceramic Society* 19 [13-14] (1999) 2529-2541
- /Lam94a/ Lamouroux, F., Camus, G.: "Oxidation Effects on the Mechanical Properties of 2D Woven C/SiC Composites", *Journal of the European Ceramic Society* 14 [2] (1994) 177-188
- /Lam94b/ Lamouroux, F., Camus, G., Thébault, J.: "Kinetic and Mechanisms of Oxidation of 2D Woven C/SiC Composites: I, Experimental Approach", *Journal of the American Ceramic Society* 77 [8] (1994) 2049-2057
- /Lam99/ Lamouroux, F., Bertrand, S., Pailler, R., Naslain, R.: "A Multilayer Ceramic Matrix for Oxidation Resistant Carbon Fibers-Reinforced CMCs", *Key Engineering Materials* 164-165 (1999) 365-368
- /Lee95/ Lee, K.N., Miller, R.A., Jacobson, N.S.: "New generation of plasma-sprayed coatings on silicon carbide", *Journal of the American Ceramic Society* 78 [3] (1995) 705-710
- /Lee96/ Lee, K.N., Miller, R.A.: "Oxidation behavior of mullite-coated SiC and SiC/SiC composites under thermal cycling between room temperature and 1200°C – 1400°C", *Journal of the American Ceramic Society* 73 [3] (1996) 620-626
- /Lee98/ Lee, K.N.: "Contamination effects on interfacial porosity during cyclic oxidation of mullite-coated silicon carbide", *Journal of the American Ceramic Society* 81 [12] (1998) 3329-3332
- /Lee00a/ Lee, K.N.: "Current status of environmental barrier coating for Si-based ceramics", *Surface and Coatings Technology* 133-134 (2000) 1-7
- /Lee00b/ Lee, K.N.: "Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics", *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 122 (2000) 632-636
- /Lee01/ Lee, K.N., Fox, D.S., Robinson, R.C., Bansal N.P.: "Environmental barrier coatings for silicon-based ceramics", in Krenkel, W., Naslain, R., Schneider, H.: "High temperature ceramic matrix composites", Wiley-VCH Weinheim, Deutschland 2001

- /Lee03/ Lee, S. Y., Park, Y. S., Pei Hsu, P., McNallan, M.J.: "Synergistic Effects of Water Vapor and Alkali Chloride Vapors on the High-Temperature Corrosion of SiC-Based Ceramics", Journal of the American Ceramic Society 86 [8] (2003) 1292-1298
- /Leh00/ Lehnert, H., Boysen, H., Schneider, J., Frey, F., Hohlwein, D., Radaelli, P., Ehrenberg, H.: „A powder diffraction study of the phase transition in LaAlO_3 “, Zeitschrift für Kristallographie 215 [9] (2000) 536-541
- /Leh02/ Lehmann, Henry.: "Entwicklung neuer Wärmedämmschichten für thermische hochbelastete Komponenten in Gasturbinen“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Deutschland 2002
- /Li93/ Li, T.K., Hirschfeld, D.A., VanAken, S., Yang, Y., Brown, J.J.: „The synthesis, sintering and thermal properties of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ (CMZP) ceramics“, Journal of Materials Research 8 [11] (1993) 2954-2967
- /Lin01/ Lin, Y.-J., Chen, Y.-C.: "Cyclic Infiltration of Porous Zirconia Preforms with a liquid Solution of Mullite Precursor", Journal of the American Ceramic Society 84 [1] (2001) 71-78
- /Lug02/ Lugscheider, E. (Hrsg.): „Handbuch der thermischen Spritztechnik: Technologien - Werkstoffe - Fertigung“, Fachbuchreihe Schweißtechnik, Band 139, DVS-Verlag, Düsseldorf, Deutschland 2002
- /Lyn79/ Lynch, J.F. (editor): „Engineering Property Data on Selected Ceramics Volume 2, Carbides“, Metals and Ceramics Information Center, Columbus, Ohio, USA 1979
- /McC99/ McCluskey, P.H., Eaton, H.E., Godin, D.R., Foster, G.E., Harter, H.D., Chin, S., Cotnoir, G.A., Ellis, C.A.: "Plasma sprayed mullite coatings on silicon based ceramic materials", Patent US 5 869 146 (1999-Feb-09)
- /Men03/ Mentz, J.: "Neuartiges Herstellungsverfahren für kohlenstofffaserverstärktes Siliziumcarbid mit faserdominiertem Verhalten“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Deutschland 2003
- /Mor00/ More, K.L., Tortorelli, P.F., Ferber, M.K., Keiser, J.R.: "Observations of accelerated silicon carbide recession by oxidation at high water-vapor pressures", Journal of the American Ceramic Society 83 [1] (2000) 211-213
- /Nau90/ Naumer, H., Heller, W. (Hrsg.): „Untersuchungsmethoden in der Chemie. Einführung in die moderne Analytik“, G. Thieme, Stuttgart, Deutschland 1990

- /Ogu99/ Ogura, Y., Kondo, M., Morimoto, T., Takeda, Y., Notomi, A.: "Thermal expansion of plasma sprayed Y₂SiO₅-coating", Journal of the Japan Institute of Metals 63 [10] (1999) 1295-1303
- /Opi97/ Opila, E.J., Hann, R.E.Jr.: "Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor", Journal of the American Ceramic Society 80 [1] (1997) 197-205
- /Opi03/ Opila, E.J.: "Oxidation and Volatilization of Silica Formers in Water Vapor", Journal of the American Ceramic Society 86 [8] (2003) 1238-48
- /Pan94/ Pandit, S.S., Weyl, A., Janke, D.: "High temperature ionic and electric conduction in zirconate and hafnate compounds", Solid State Ionics 69 (1994) 93-99
- /Pit01/ Pitchford, J.E., Stearn, R.F., Kelly, A., Clegg, W.J.: "Effect of oxygen vacancies on the hot hardness of mullite", Journal of the American Ceramic Society 84 [5] (2001) 1167-1168
- /Por70/ Portnoi, K.N., Timofeeva, N.I., Salibekov, C.E., Romanovich, I.V.: "Synthesis and study of the properties of complex oxides of the rare earths and hafnium", Inorganic Materials 6 (1970) 73-76
- /Ram98/ Ramaswamy, P., Seetharamu, S., Varma, K.B.R., Rao, K.J.: "Thermal shock characteristics of plasma sprayed mullite coatings", Journal of Thermal Spray Technology 7 (4) (1998) 497-504
- /vRo93/ van Roode, M., Price, J.R., Stala, C.: "Ceramic oxide coatings for the corrosion protection of silicon carbide", Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 115 (1993) 139-147
- /Röh99/ Röhr, C.: Vorlesung Silikatchemie, Universität Freiburg, Wintersemester 1999/2000, Internetversion
- /Rüs97/ Rüsch, C.H., Fritze, H., Borchardt, G., Witke, T., Schultrich, B.: "Mullite coatings on SiC and C/C-Si-SiC substrates characterized by infrared spectroscopy", Journal of the American Ceramic Society 80 [12] (1997) 3225-28
- /Sch94/ Schneider, H., Okada, K., Pask, J.: „Mullite and Mullite Ceramics“, Wiley, Chichester, UK 1994
- /She89/ Sheehan, J.E.: „Oxidation protection for carbon-fiber composites“ Carbon 27 [5] (1989) 709-715

- /Sie99/ Siebert, B.: „Reproduzierbare Herstellung und Charakterisierung von plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen auf ZrO_2 - Basis“, Dissertation, Universität Bochum, Deutschland 1999
- /Sie05/ Siegert, R., private Mitteilung; Dissertation, Universität Bochum, Deutschland, voraussichtlich 2005
- /Sie04/ Siegert, R., Döring, J.-E., Marqués, J.-L., Vaßen, R., Sebold, D., Stöver, D.: „Denser Ceramic Coatings obtained by the Optimization of the Suspension Plasma Spraying Technique“, Proceedings of the ITSC2004, May 10-12, Osaka, Japan, CD, DVS-Verlag, Düsseldorf, Deutschland 2004
- /Sim91/ Sims, C.T.: “Non metallic materials for gas turbine engine: are they real?”, Advances Materials & Processes 6 (1991) 32-39
- /Smi99/ Smialek, J.L., Robinson, R.C., Opila, E.J., Fox, D.S., Jacobson, N.S.: “SiC and Si_3N_4 recession due to SiO_2 scale volatility under combustion conditions”, Advanced Composite Materials 8 [1] (1999) 33-45
- /Spi01/ Spitsberg, I.T., Wang, H., Heidorn, R.W.: “Method for thermally spraying crack-free mullite coatings on ceramic-based substrates”, Patent US 6 296 909 B1 (2001-Oct-2)
- /Stu99/ Stuecker, J.N., Hirschfeld, D.A., Martin, D.S.: “Oxidation protection of carbon-carbon composites by sol-gel ceramic coatings”, Journal of Material Science 34 (1999) 5443-5447
- /Thi98/ Thierry, N., Yang, S., Brown, J.J.: “Corrosion resistant coatings for SiC and Si_3N_4 ceramics”, Report DE-FG22-948C94224--15, DOE, Pittsburgh, Pennsylvania, USA 1999
- /Tim71/ Timofeeva, N.I., Salibekov, S.E., Romanovich, I.V.: “Synthesis and properties of rare earth titanates”, Inorganic Materials 7 (1971) 785-787
- /Tor99/ Torrecillas, R., Calderón, J.M., Moya, J.S., Reece, M.J., Davies, C.K.L., Olagnon, C., Fantozzi, G.: “Suitability of mullite for high temperature applications”, Journal of the European Ceramic Society 19 [13-14] (1999) 2519-2527
- /Tor03/ Tortorelli, P.F., More, K.L.: “Effects of High Water-Vapor Pressure on Oxidation of Silicon Carbide at 1200°C ”, Journal of the American Ceramic Society 86 [8] (2003) 1249-1255

- /Ull01/ Ullmann, T., Schmücker, M., Hald, H., Henne, R., Schneider, H.: "Yttrium-Silicates for oxidation protection of C/C-SiC composites", Krenkel, W., Naslain, R., Schneider H. (Editors): "High Temperature Ceramic Matrix Composites", Viley-VCH, Weinheim, Deutschland 2001 230-235
- /Ull03/ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th Edition, Wiley Interscience, elektronische Version, 2003
- /Umr98/ Umrath, W.: „Grundlagen der Vakuumtechnik“, Leybold Vakuum GmbH, Köln, Deutschland 1998
- /Vas00/ Vassen, R., Cao, X., Tietz, F., Basu, D., Stöver, D.: "Zirconates as new materials for thermal barrier coatings", Journal of the American Ceramic Society 83 [8] (2000) 2023 –2028
- /Vas01a/ Vaßen, R., Kerkhoff, G., Stöver, D.: "Development of a micromechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings", Materials Science and Engineering A 303 (2001) 100-109
- /Vas01b/ Vaßen, R., Stöver, D.: "Conventional and new materials for thermal barrier coatings", Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particle Technology, NATO Series II: Mathematics, Physics and Chemistry - Vol 16, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande (2001) 199-216
- /Vix01/ Vix-Guterl, C., Grotzinger, C., Dentzer, J. Bacos, M.P., Ehrburger, P.: "Reactivity of a C/SiC composite in water vapour", Journal of the European Ceramic Society 21 [3] (2001) 315-323
- /Wan01/ Wang, H., Nagaraj, B.-A., Spitsberg, I.T.: "Thermal/environmental barrier coating for silicon-containing materials", Patent EP 1 142 850 A1 (2001-Oct-10)
- /Web97/ Webster, J.D., Westwood, M.E., Hayes, F.H., Day, R.F., Taylor, R., Duran, A., Aparicio, M., Rebstock, K., Vogel, W.D.: "Oxidation protection coatings for C/SiC based on Y₂SiO₅", Key Engineering Materials 132-136 (1997) 1641-1644
- /Web98/ Webster, J.D., Westwood, M.E., Hayes, F.H., Day, R.J., Taylor, R., Duran, A., Aparicio, M., Rebstock, K., Vogel, W.D.: "Oxidation protection coatings for C/SiC based on yttrium silicate", Journal of the European Ceramic Society 18 [16] (1998) 2345-2350
- /Wel84/ Wells, A. F.: "Structural Inorganic Chemistry", 5th edition, Oxford University, Oxford, UK 1984

- /Wes96/ Westwood, M.E., Webster, J.D., Day, R.J., Hayes, F.H., Taylor, R.: "Review Oxidation protection for carbon fibre composites", Journal of Materials Science 31 (1996) 1389-1397
- /Wig98/ Wigren, J., Pejryd, L.: "Thermal barrier coatings- why, how, where and where to", Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference 25-29 may, Nizza, Frankreich 1998
- /Zhu01/ Zhu, D., Lee, K.N., Miller, R.A.: "Thermal conductivity and thermal gradient cyclic behavior of refractory silicate coatings on SiC/SiC ceramic matrix composites", Singh, M., Jessen, T. (Editors): Ceramic Engineering & Science Proceedings 22 [4] The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, USA 2001

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von August 2001 bis November 2004 während meiner Tätigkeit als Doktorandin am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 1 im Forschungszentrum Jülich.

Herrn Prof. Dr. D. Stöver danke ich für die Themenstellung, seine Betreuung während der Arbeit und die Übernahme des Hauptreferates.

Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Theisen vom Lehrstuhl für Werkstofftechnik an der Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum möchte ich für die Übernahme des Zweitreferates danken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H.B. Weyer vom Institut für Antriebstechnik des Deutschen Zentrums für Luft und Raumfahrt danke ich für die Übernahme des Vorsitzes des Prüfungsausschusses.

Ganz besonders möchte ich mich bei allen Kollegen des IWV-1 bedanken. Ihnen ist es zu verdanken, dass stets ein gutes und freundliches Arbeitsklima vorherrschte.

Ich danke auch den Mitgliedern der Wärmedämmschichtarbeitsgruppe, Dr. R. Vaßen, Dr. G. Pracht, Dr. F. Träger, Dr. J.L. Marqués López, Dr. J.-E. Döring und Dr. D. Hathiramani für die kleinen und großen Diskussionen.

Für die Beratung und Hilfe im Bereich C/SiC danke ich Dr. M. Müller und Dr. J. Mentz.

Hilfestellung fand ich auch bei Dr. W. Fischer, Dr. R. Hansch, Dr. W.A. Meulenberg, Dr. W. Malléner, Dr. F. Lange, Dr. D. Sebold. Vielen Dank dafür.

Ohne die hilfreiche Unterstützung der Mitarbeiter, speziell M. Kappertz, K.H. Rauwald, R. Laufs, V. Bader, H. Moitroux, S. Schwarz-Lückge, W. Jungen, P. Lersch und A. Hilgers wären einige Messungen und Ergebnisse auf der Strecke geblieben. Die gleichbleibende Qualität der metallographischen Schliffe, Plasmaspritzproben, Photos und Analysen sprechen für sich. Auch die optimal instand gehaltenen Anlagen erleichterten meine Arbeit im Institut.

Zu schätzen weiß ich außerdem die Computerdienstleistungen von S. Giesen und N. Philipps, die und zu jeder Zeit freundlich und kompetent meine Probleme lösten.

Herrn J. Mertens, S. Reckers und G. van der Donk möchte ich für die schöne Zeit im gemeinsamen Büro und horizonterweiternde Gespräche danken.

Die kleinen administrativen Formalitäten wurden mir dank der Damen G. Bruch, V. Rostin und H. Rüter und J. Meisen erleichtert.

Mein Dank geht auch an meine Mitdoktoranden H. Bosch, M. Brandner, B. Hobein, X. Cao, A. Casu, L. Krone, A. Mai, J. Mentz, R. Siegert, A. Stuke, E. Schüller, G. van der Donk, E. Wanzenberg, F. Wiener und L. Zhao für fachliche Diskussionen und freundschaftliche Atmosphäre.

Den Herren M. Farmer, H. Ley und J. Ilavsky danke ich für die Betreuung am Argonne National Laboratory, wo ich zusammen mit J. Böhm die amerikanische Wissenschaft studieren durfte.

Für private Unterstützung und für's Händchenhalten danke ich meinen Eltern, H. Beckhaus und meinen Kommilitonen E. Rigo und B. Pöter.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4169
März 2005
ISSN 0944-2952