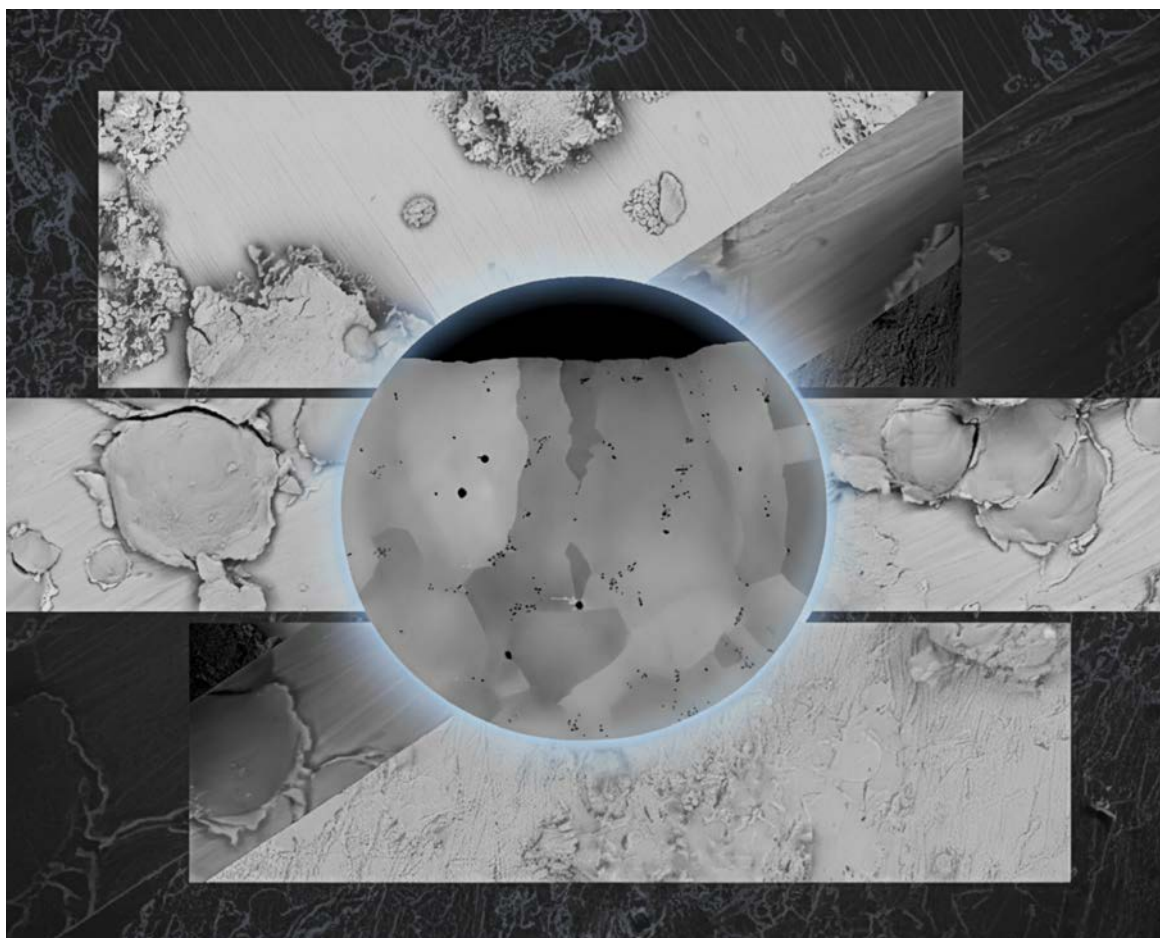




Entwicklung von Reparaturmethoden für einkristalline Bauteile mittels thermischer Spritzverfahren

Maike Lena Létang

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 692

ISBN 978-3-95806-883-4

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

Entwicklung von Reparaturmethoden für einkristalline Bauteile mittels thermischer Spritzverfahren

Maike Lena Létang

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

Band / Volume 692

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-883-4

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2026

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 692

D 294 (Diss. Bochum, Univ., 2025)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-883-4

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Erklärung

Zur sprachlichen Überarbeitung einzelner Textpassagen (z. B. zur Verbesserung von Satzbau, Stil, Rechtschreibung oder Lesefluss) wurde in einigen Fällen das KI-basierte Sprachmodell „ChatGPT“ von OpenAI eingesetzt. Des Weiteren wurde das KI-Modell „Gemini“ von Google unterstützend bei der grafischen Gestaltung des Titelbilds verwendet. Es wurden keine vollständigen Abschnitte automatisiert erstellt. Die inhaltliche Ausarbeitung, wissenschaftliche Argumentation sowie sämtliche Datenanalysen, Bewertungen und Schlussfolgerungen stammen ausschließlich von mir.

Aachen, 20.01.26

Ort, Datum

M.Létang

Doktorand

Kurzfassung

Einkristalline Turbinenschaufeln aus Nickelbasis-Superlegierungen wie beispielsweise CMSX-4 sind aufgrund ihrer hervorragenden Hochtemperatureigenschaften für Gasturbinen von großer Bedeutung, unterliegen jedoch verschiedenen Schädigungsmechanismen. Eine Reparatur dieser kostenintensiven Bauteile ist aus ökologischen und ökonomischen Gründen erstrebenswert, stellt jedoch eine Herausforderung dar, da die einkristalline Mikrostruktur im Reparaturbereich wiederhergestellt werden muss.

Diese Arbeit untersucht im Rahmen des Transferprojekts 5 des Sonderforschungsbereichs 103 die thermischen Spritzverfahren Kaltgasspritzen (KGS), Vakuum-Plasma-Spritzen (VPS) und Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft (HVOF) in Kombination mit einer gerichteten Rekristallisation als Reparaturmethoden für einkristalline CMSX-4 Turbinenschaufeln. Thermische Spritzverfahren zeigen aufgrund geringer Oxidation und hoher Dichte großes Potenzial für diese Anwendung. Unterschiede in den Prozessbedingungen führen zu variierenden Beschichtungseigenschaften. KGS und VPS erzielen die niedrigsten Werte für Porosität und Sauerstoff. HVOF-Beschichtungen weisen die höchsten Werte für Sauerstoffgehalt und Porosität auf. Zudem wird der Eigenspannungszustand der verschiedenen Beschichtungen untersucht. In den Schichten, die mittels KGS und HVOF hergestellt wurden, lassen sich Druckeigenspannungen feststellen, während die VPS-Schichten Zugspannungen bis hin zu einem spannungsfreien Zustand aufweisen. Bei der Analyse der Haftzugfestigkeit zeigt sich, dass HVOF-Beschichtungen mit den höchsten Druckspannungen am frühesten versagen. Die gerichtete Rekristallisation zur Einstellung eines kolumnaren Gefüges der Reparaturschichten zeigt deutliche Unterschiede in der resultierenden Mikrostruktur, wobei VPS-Schichten die ausgeprägteste kolumnare Struktur aufweisen, während KGS-Schichten vorwiegend äquiaxiale Körner entwickeln. Die Unterschiede lassen sich vermutlich auf die unterschiedlichen Ausgangsgefüge zurückführen, wobei die Anwesenheit der γ' -Phase und der Grad der Kaltverfestigung entscheidende Einflussfaktoren darstellen. Trotz prozessbedingter Einschränkungen des Versuchsaufbaus wird die grundsätzliche Machbarkeit des kolumnaren Kornwachstums nachgewiesen. Dies ebnet den Weg für zukünftige Optimierungen mit verbesserter Prozesskontrolle.

Abstract

Single-crystal turbine blades made of nickel-based superalloys, such as CMSX-4, are of great importance for gas turbines due to their excellent high-temperature properties, however, they are subject to various damage mechanisms. Repairing these costly components is desirable for both ecological and economic reasons; however, it poses a challenge as the single-crystal microstructure in the repair area must be restored.

This study, conducted as part of Transfer Project 5 within Collaborative Research Center 103, investigates the thermal spray processes Cold Gas Spraying (CGS), Vacuum Plasma Spraying (VPS), and High Velocity Air Fuel Spraying (HVOF), in combination with directional recrystallization, as potential repair methods for single-crystal CMSX-4 turbine blades. Thermal spray processes show great potential for this application due to their low oxidation and high density. Differences in the process conditions lead to varying coating properties. CGS and VPS achieve the lowest values for porosity and oxygen. HVOF coatings have the highest values for oxygen content and porosity. The residual stress state of the different coatings is also investigated. In the coatings that were produced using CGS and HVOF, compressive residual stresses can be determined, while the VPS coatings exhibit tensile stresses up to a stress-free state. The analysis of the adhesive tensile strength shows that HVOF coatings with the highest compressive stresses fail the earliest. Directional recrystallization to set a columnar microstructure of the repair coatings shows clear differences in the resulting microstructures, with the VPS coating having the most pronounced columnar structure, while the CGS coating develops predominantly equiaxed grains. The differences can mainly be attributed to the different initial microstructures, whereby the presence of the γ' phase and the degree of work hardening are decisive influencing factors. Despite the process-related limitations of the experimental setup, the fundamental feasibility of columnar grain growth has been demonstrated, paving the way for future optimizations with improved process control.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	VII
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Wissenschaftliche Fragestellung	3
2 Grundlagen und Stand der Technik	5
2.1 Gasturbinen	5
2.2 Hochtemperatur-Turbinenschaufeln	8
2.2.1 Grundlagen Hochtemperatur-Turbinenschaufeln	8
2.2.2 Herstellung einkristalliner Hochtemperatur-Turbinenschaufeln	10
2.2.3 Beanspruchungsarten und resultierende Schädigungs- und Versagensmechanismen von Turbinenschaufeln	14
2.2.4 Eignung von Nickelbasis-Superlegierungen	15
2.2.5 Reparaturverfahren für Turbinenschaufeln	17
2.3 Thermisches Spritzen	18
2.3.1 Grundlagen des Thermischen Spritzens	18
2.3.2 Schichtcharakteristika thermisch gespritzter Schichten	20
2.3.3 Kaltgasspritzen	22
2.3.4 Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft	26
2.3.5 Vakuum-Plasma-Spritzen	30
2.3.6 Thermisches Spritzen als Reparaturprozess	33
2.4 Gerichtete Rekristallisation	34
3 Materialien und Probenherstellung	39
3.1 Materialien	39
3.1.1 Substratmaterial	39
3.1.2 Pulvermaterial	44
3.2 Kaltgasspritzen	46
3.3 Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft	49

3.4	Vakuum-Plasma-Spritzen	54
3.5	Gerichtete Rekristallisation	56
4	Charakterisierungsmethoden	58
4.1	Chemische Analyse- Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	58
4.2	Sauerstoffanalyse- Elementaranalysator	59
4.3	Partikelgrößenanalyse- Laserbeugung	59
4.4	Partikeltemperatur und -geschwindigkeitsmessungen	60
4.4.1	Simulationssoftware- Kinetik Spray Solutions	60
4.4.2	Cold Spray Meter	60
4.4.3	Accuraspray System	62
4.5	Metallographische Präparation	63
4.6	Mikrostruktur- und Oberflächencharakterisierung	64
4.6.1	Röntgendiffraktometrie	64
4.6.2	Rasterelektronenmikroskopie	65
4.6.3	Transmissionselektronenmikroskopie	66
4.6.4	Bildgestützte Analyse	67
4.6.5	Bestimmung der Depositionseffizienz	68
4.6.6	Konfokale Laserscanning-Mikroskopie	68
4.6.7	Profilometer - Weißlichttopographie	69
4.7	Analyse der mechanischen Schichteigenschaften	69
4.7.1	Eigenspannungsmessungen	69
4.7.2	Haftzugversuche	72
5	Pulvercharakterisierung	75
5.1	Pulver XRD-Analyse	75
5.2	Pulver REM-EDX-Analyse	76
5.3	Pulver (R)TEM-Analyse	77
5.4	Zusammenfassung: Pulvercharakterisierung	81
6	Prozessparameteroptimierung: Kaltgasspritzen	83
6.1	Einfluss der Gastemperatur	83
6.2	Einfluss des Gasdrucks	87
6.3	Einfluss der Spritzdistanz	90
6.3.1	Cold Spray Meter-Messungen - Partikelgeschwindigkeit	92
6.3.2	ICP-Krümmungsmessungen - Eigenspannungen	94

6.3.3	Single-Splat-Versuche	99
6.4	Zusammenfassung: Kaltgasspritzen	104
7	Prozessparameteroptimierung: Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft	106
7.1	Einfluss der sekundären Düsengeometrie, Pulverpartikelgrößenverteilung und Druckeinstellungen	106
7.1.1	Accuraspray-Messungen: Partikeltemperatur und Partikelgeschwindigkeit	106
7.1.2	Single-Splat-Versuche	109
7.1.3	Schichtdicke, Porosität und Sauerstoffgehalt	112
7.2	Einfluss der Spritzdistanz	117
7.3	Einfluss der Pulverförderrate	118
7.4	Einfluss des Trägergasstroms	119
7.5	Einfluss der Oberflächengeschwindigkeit	120
7.6	Einfluss der Substratvorbehandlung	121
7.7	Zusammenfassung: Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft . . .	122
8	Prozessparameteroptimierung: Vakuum-Plasma-Spritzen	124
8.1	Einfluss der Spritzdistanz	124
8.2	Einfluss der Robotergeschwindigkeit	126
8.3	Einfluss der Pulverförderrate	127
8.4	Mikrostruktur der Reparaturschicht	129
8.5	Zusammenfassung: Vakuum-Plasma-Spritzen	131
9	Vergleich der thermisch gespritzten Reparaturbeschichtungen	132
9.1	Vergleich der Partikeltemperatur und -geschwindigkeit	132
9.2	Vergleich der Single-Splat-Experimente	134
9.3	Vergleich der Mikrostrukturen	136
9.3.1	Fremdphasen in der Mikrostruktur	139
9.3.2	Kornstruktur der Mikrostruktur	141
9.4	Vergleich der Eigenspannungen	144
9.5	Vergleich der Haftzugfestigkeiten	147
9.6	Zusammenfassung: Vergleich der thermischen Beschichtungen	150
10	Gerichtete Rekristallisation	152
10.1	Wärmebehandlung	152

10.2 Zusammenfassung Wärmebehandlung	156
11 Zusammenfassung und Ausblick	158
Literaturverzeichnis	163
Abbildungsverzeichnis	187
Tabellenverzeichnis	195
A Anhang	198
A.1 Materialien und Experimentelle Methoden	198
A.2 Prozessparameteroptimierung: Kaltgasspritzen	199
A.3 Prozessparameteroptimierung: Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft	202
A.4 Prozessparameteroptimierung: Vakuum-Plasma-Spritzen	205
A.5 Vergleich der thermisch gespritzten Reparaturbeschichtungen	207
A.6 Gerichtete Rekristallisation	208
B Veröffentlichungen und Beiträge	209
B.1 Veröffentlichungen	209
B.2 Konferenzbeiträge	209

Nomenklatur

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
a	Gitterkonstante
c_p	Spezifische Wärmekapazität
d	Gitterebenenabstand
E_B	Elastizitätsmodul der Beschichtung
E'_{Su}	In-plane Elastizitätsmodul des Substrats
E_{kin}	Kinetische Energie
G	Temperaturgradienten vor Erstarrungsfront
G_W	Formänderungsarbeit
ΔG_{Kw}	Treibende Kraft für das Kornwachstum
ΔG_K	Korngrenzenergie
ΔG_P	Zener-Pinning-Effekt
G_{krit}	Kritische Formänderungsarbeit
h	Schichtdicke
m	Masse
p	Druck
P	Leistung
Q	Aktivierungsenergie für die Atomübertragung an der Korngrenze
Q_w	Wärme
R	Gaskonstante
r_K	Mittlerer Kornradius
S	Entropie
t_{Su}	Substratdicke
t_B	Beschichtungsdicke

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
T	Temperatur
T_0	Raumtemperatur
T_L	Liquidustemperatur
T_M	Schmelztemperatur
T_P	Partikeltemperatur
T_S	Solidustemperatur
T_{Su}	Substrattemperatur
v	Geschwindigkeit
v_{KG}	Korngrenzengeschwindigkeit
v_{krit}	Kritische Geschwindigkeit
v_{ero}	Erosive Geschwindigkeit
α_B	Wärmeausdehnungskoeffizient der Beschichtung
α_{Su}	Wärmeausdehnungskoeffizient des Substrates
γ	Großwinkelkorngrenzenergie
δ	Sprungweite der Atome
η	Wirkungsgrad
κ	Krümmung
κ_L	Isentropenexponent Luft
λ	Wellenlänge
ν	Atomare Sprungfrequenz
ν_B	Poissonzahl der Beschichtung
ν_{Su}	Poissonzahl des Substrates
ρ	Dichte
σ_{St}	Eigenspannung nach Stoney
σ_f	Temperaturabhängige Fließspannung
σ_A	Abschreckeigenspannungen
σ_B	Spannung der Beschichtung
σ_{Peen}	Peening-Spannungen
σ_{Th}	Thermischen Eigenspannungen

Indizes und Abkürzungen

Symbol	Bedeutung
ASI	Adiabate Scherinstabilität
BC	Bond Coat
BL	Inkrementelle Bohrlochmethode
CGS	Cold Gas Spraying - englische Version von KGS
CMAS	Kalzium-Magnesium-Tonerde-Silikat
DE	Depositionseffizienz
DF	Dunkelfeld
DMS	Dehnmessstreifen
EBSD	Elektronenrückstreubeugung
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	Fokussierter Ionenstrahl
FP	Finale Proben
GK	Gerichtetes Kornwachstum
HF	Hellfeld
HZ	Haftzugfestigkeit
HVAF	Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft
HVOF	Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Sauerstoff
ICP	In-situ coating properties
KGS	Kaltgasspritzen
KKS	Kinetic Spray Solutions
P_G	Gasdruck
PPO	Prozessparameteroptimierung
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RTEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
T_G	Gastemperatur
TC	Top Coat
TCP	Topologisch dichtes gepackte Phasen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TET	Turbineneinlasstemperatur

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Indizes und Abkürzungen

Symbol	Bedeutung
TGO	Thermisch gewachsene Oxidschicht
S _d	Spritzdistanz
SE	Sekundärelektronen
SS	Single-Splat
VPS	Vakuum-Plasma-Spritzen
WDS	Wärmedämmschicht
XRD	Röntgendiffraktometrie

1 Einleitung

1.1 Motivation

Durch das Wachstum der Weltbevölkerung [1, 2] nimmt der Bedarf an Energie, Gütern und Mobilität zu. Dies resultiert in einem weltweiten Anstieg des Energieverbrauchs [3, 4, 5] und des Luftverkehrs [6, 7]. Gleichzeitig stellt der Klimawandel ein zentrales Problem der heutigen Zeit dar, weshalb im Pariser Klimaabkommen von 2015 [8] das Ziel erklärt wurde, die Erwärmung auf deutlich unter zwei Grad Celsius zu begrenzen. Trotz des zunehmenden Einsatzes erneuerbarer Energien werden fossile Brennstoffe auch in Zukunft eine Rolle spielen, vor allem in Schwellen- und Entwicklungsländern [2, 4]. Aber auch in Deutschland, wo der Energiebedarf bis 2030 mit 80 % erneuerbaren Energien gedeckt werden soll [9], sind gasbetriebene Kraftwerke unerlässlich. Diese sollen nach dem Ausstieg aus der Kernkraft- und Kohleenergie die Netzstabilität gewährleisten [10].

Sowohl für die Energiegewinnung in Kraftwerken als auch für die Erzeugung der Schubkraft in Strahltriebwerken spielen Gasturbinen eine entscheidende Rolle. Der stetige Wettbewerb unter den Gasturbinen-Herstellern und die politischen Ziele zur Reduzierung des CO₂-Ausstoßes [8] führen dazu, dass eine klimafreundliche Optimierung von Gasturbinen angestrebt wird. Der Fokus liegt auf einer effizienteren Turbinengestaltung und einer Steigerung der Umweltfreundlichkeit (Reduzierung des Treibstoffverbrauchs sowie der Emissionen). [11, 12, 13]

Um den Wirkungsgrad und die Leistung von Gasturbinen zu steigern, kann die Turbineneinlasstemperatur erhöht werden, was jedoch die Materialbelastung signifikant steigert. Aus diesem Grund kommen in modernen Gasturbinen Hochtemperaturwerkstoffe wie die Nickelbasis-Superlegierung CMSX-4 zum Einsatz, da sie extremen thermischen, mechanischen und chemischen Beanspruchungen standhalten können [14]. Besonders beansprucht sind die einkristallinen Turbinenschaufeln der ersten Stufe hinter der Brennkammer. Ihre vorteilhaften Eigenschaften wie hohe Kriech- und Ermüdungsfestigkeit sowie Korrosionsbeständigkeit resultieren aus der spezifischen γ/γ' -Mikrostruktur und dem Fehlen von Korngrenzen [12, 13, 15]. Trotz ihrer Widerstandsfähigkeit sind diese Schaufeln anfällig für verschiedene Formen von Schäden, darunter Ermüdung und

Korrosion [16]. Turbinenschaufeln der ersten Stufe der Hochdruckturbine werden bei einer Triebwerksinspektion oftmals aussortiert, wenn Risse, Maßabweichungen, Korrosion oder Kriechschädigungen festgestellt werden [17]. Neben der verminderten Lebensdauer führen Änderungen der Oberfläche und Geometrie durch Schädigung auch zu einem reduzierten Turbinenwirkungsgrad [18].

Da die Fertigung dieser komplexen Turbinenschaufeln kosten- und energieintensiv ist, ist eine Bauteilreparatur aus ökologischer und ökonomischer Sicht erstrebenswert. Der Preis für eine einzelne Turbinenschaufel kann beispielsweise bis zu 8.000 US-Dollar betragen, während ein vollständiger Satz Hochdruckturbinenschaufeln, der zwischen 60 und 80 Schaufeln umfasst, zwischen 400.000 und 700.000 US-Dollar liegt [19]. Im Jahr 2015 wurden daher weltweit fast 25 Milliarden US-Dollar für die Instandhaltung, Reparaturen und Überholung von Triebwerken aufgewendet, Tendenz steigend [20]. Die Herausforderung bei der einkristallinen Bauteilreparatur besteht darin, die einkristalline Mikrostruktur im ursprünglichen Bauteil zu erhalten und sie im applizierten Material während des Reparaturprozesses zu erzielen. Zudem sollten die reparierten Stellen einen geringen Sauerstoffgehalt aufweisen und sehr dicht sein, da sich Oxide und Poren negativ auf die Bauteileigenschaften auswirken [13, 14]. Nach dem aktuellen Stand der Literatur gibt es keine adäquate Reparaturmethode in Serienanwendung für einkristalline Bauteile [21].

Diverse Forschungen konzentrieren sich auf Reparaturverfahren für die hoch beanspruchten Bauteile. Den Beginn markierten in den späten 1960er Jahren Schweißverfahren wie beispielsweise das Wolfram-Inertgas-Schweißen, später kamen Laserschweißprozesse hinzu [22, 23]. Probleme bei diesen Verfahren sind die große Wärmeeinflusszone, Streukornbildung und Dehnungsrisse [24, 25, 26]. Derzeit werden beispielsweise Reparaturen der Schaufelkronen mit Schweißverfahren in Kombination mit anderen Materialien durchgeführt, wodurch polykristalline Reparaturbereiche mit schlechteren mechanischen Eigenschaften entstehen [27]. Gäumann et al. [28, 29] gelang es, mittels epitaktischer Laser-Metallumformung (engl.: Epitaxial Laser Metal Forming) einkristalline Reparaturschichten auf einkristallinen Substraten abzuscheiden. Weitere Prozesse wie das Laser Cladding, die Laser-Pulverbeschichtung oder das Laser Engineered Net Shaping erzielten ebenfalls einkristalline Reparaturschichten [30, 31]. Trotzdem bleibt die Herausforderung bestehen, einkristalline Schaufeln zu reparieren, da es in den oben genannten Prozessen zu Rissbildung und Streukornbildung kommt [22, 29, 32]. Zudem stellen auch variierende Geometrien, wie beispielsweise dünne Wandstärken oder großflächige Reparaturbereiche, ein Problem dar [30, 31, 33]. Daher besteht ein erheblicher

Forschungsbedarf, um geeignete Prozesse zur Reparatur einkristalliner Turbinenschaufeln zu entwickeln, da die Wiederherstellung ihrer komplexen Mikrostruktur entscheidend für die langfristige Leistungsfähigkeit und Lebensdauer moderner Gasturbinen ist.

1.2 Wissenschaftliche Fragestellung

Wie zuvor erläutert, ist die Entwicklung geeigneter Reparaturverfahren für einkristalline Turbinenschaufeln von großem Interesse. Trotz diverser Bemühungen ist zum jetzigen Zeitpunkt keine vollständige einkristalline Reparatur von Turbinenschaufeln möglich. Daher befasst sich diese Arbeit im Rahmen des Transferprojekts 5 des Sonderforschungsbereichs 103 mit möglichen Reparaturverfahren von einkristallinen Bauteilen aus der Nickelbasis-Superlegierung CMSX-4.

Für die Reparatur werden unterschiedliche thermische Spritzverfahren - Kaltgasspritzen, Vakuum-Plasma-Spritzen und Hochgeschwindigkeitsflammspritzen mit Luft - in Kombination mit einer gerichteten Rekristallisation auf ihre Eignung untersucht. Beim thermischen Spritzen werden Zusatzwerkstoffe an- oder aufgeschmolzen und in einem Gasstrom beschleunigt, wodurch sie in Form von Spritzpartikeln auf der Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils abgeschieden werden [34, 35]. In der Literatur lassen sich diverse Studien finden, in denen thermische Spritzprozesse als Reparaturverfahren angewendet oder untersucht werden [36, 37, 38, 39].

Hierbei ist zunächst die Charakterisierung des Einsatzmaterials (Pulver) entscheidend, da insbesondere spröde Phasen zu Problemen führen können, da sie eine geringe Verformbarkeit aufweisen, was die Depositionseffizienz sowie die Qualität der Reparaturschicht und die langfristige Leistungsfähigkeit der beschichteten Teile maßgeblich beeinflusst. Daraus ergibt sich die erste Forschungsfrage dieser Dissertation:

1. Welche Phasen sind im CMSX-4 Pulver enthalten, das für die thermischen Beschichtungsprozesse verwendet wird?

In gezielten Parameterstudien wird anschließend der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Schichteigenschaften wie Porosität und Sauerstoffgehalt untersucht, da sich diese, wie bereits erwähnt, negativ auf die reparierten Bereiche auswirken können. Hierzu werden thermische Spritzverfahren verwendet, bei denen beide Größen bekanntlich relativ gering sind. Anschließend werden Reparaturbeschichtungen mit allen drei Verfahren unter Verwendung der optimierten Prozessparameter hergestellt. Da

die Schichtdicke für Reparaturanwendungen einen wesentlichen Aspekt darstellt, wird zudem der Eigenspannungszustand und die Haftfestigkeit dieser Beschichtungen überprüft. Da dickere Schichten in der Regel eine höhere gespeicherte Energie aufweisen, kann dies zu einem schnelleren Versagen beziehungsweise zur Delamination führen. Im Rahmen dieser Dissertation sollen daher folgende wissenschaftliche Fragestellungen in Bezug auf das Thermische Spritzen erläutert werden:

2. Ist mit dem Kaltgasverfahren die Abscheidung von dichten CMSX-4 Reparaturschichten mit geringem Sauerstoffgehalt auf einkristallinen Nickelbasis-Superlegierungen möglich?
3. Ist mit dem Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft die Abscheidung von dichten CMSX-4 Reparaturschichten mit geringem Sauerstoffgehalt auf einkristallinen Nickelbasis-Superlegierungen möglich?
4. Ist mit dem Vakuum-Plasma-Spritzen die Abscheidung von dichten CMSX-4 Reparaturschichten mit geringem Sauerstoffgehalt auf einkristallinen Nickelbasis-Superlegierungen möglich?
5. Wie unterscheiden sich die mit unterschiedlichen Verfahren hergestellten Reparaturbeschichtungen im Hinblick auf Mikrostruktur, Haftzugfestigkeit und Eigenspannungszustand?

In der Literatur finden sich zahlreiche erfolgreiche Studien, in denen durch gerichtete Rekristallisation von kaltumgeformten oder feinen Ausgangsgefügen ein kolumnares oder einkristallines Gefüge erzeugt wurde [40, 41, 42]. Hierzu ist eine möglichst feine Kornstruktur von Vorteil, da die Triebkraft für die Korngrenzbewegung maximiert wird [43]. Angesichts der feinen Kristallstruktur und der teilweise hohen Umformgrade der Reparaturschichten wird deshalb in einer Untersuchung geprüft, ob es möglich ist, mittels gerichteter Rekristallisation ein gerichtetes kolumnares oder einkristallines Kornwachstum in der Schicht zu erzielen, ausgehend vom einkristallinen Substrat. Daher soll folgende wissenschaftliche Fragestellung in Bezug auf die Wärmebehandlung beantwortet werden:

6. Ist es möglich, das Gefüge von thermisch gespritzten, polykristallinen Reparaturschichten durch eine gerichtete Rekristallisation in ein gerichtet erstarrtes bzw. einkristallines Gefüge umzuwandeln?

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Gasturbinen

Gasturbinen stellen eine Untergruppe der Wärmekraftmaschinen dar, bei denen Wärme in mechanische oder elektrische Energie umgewandelt wird [13]. Gasturbinen lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Zum einen werden im Bereich der Energieerzeugung stationäre Turbinen verwendet, zum anderen kommen in der Antriebstechnik Flugzeuggasturbinen zum Einsatz. Aufgrund ihrer Zuverlässigkeit, Effizienz und des breiten Anwendungsspektrums sind sie in industriellen Anwendungen unverzichtbar, was zu einem hohen Forschungs- und Entwicklungsbestreben führt [44]. Zur Erläuterung des Funktionsprinzips ist beispielhaft in Abbildung 2.1 a) der Aufbau einer SGT-800 Industriegasturbine der Firma Siemens Energy dargestellt. [12, 45, 46]

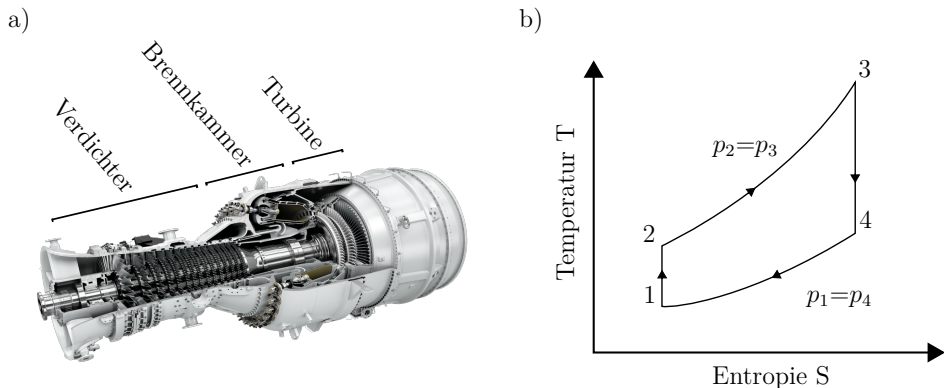


Abbildung 2.1: a) Aufbau der SGT-800 Gasturbine der Firma Siemens Energy [47] und b) Temperatur-Entropie-Diagramm des idealen Joule-Brayton-Prozess (nach [48] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

Gasturbinen bestehen aus drei Hauptkomponenten: dem Kompressor/Verdichter, der Brennkammer und der Turbine. Der in der Turbine ablaufende Vorgang wird in erster Näherung auch als Joule- oder Brayton-Prozess bezeichnet und ist in Abbildung 2.1 b) dargestellt. Anhand des Vergleichsprozesses lässt sich der Gasturbinenprozess vereinfacht darstellen. Es handelt sich jedoch nur um eine theoretische Näherung, da im realen

Prozess Verluste durch beispielsweise Reibung auftreten. Der Prozess gliedert sich in vier Teilschritte: Die isentrope Kompression (1-2), die isobare Wärmezufuhr (2-3), die isentrope Expansion (3-4) und die isobare Wärmeabfuhr (4-1). Unter isentropen Prozessen versteht man Prozesse, die bei konstanter Entropie ablaufen. Isobare Prozesse hingegen finden bei konstantem Druck statt. [16, 45, 46]

Am Einlass der Turbine wird Luft in den Kompressor (Niederdruck- und Hochdruckverdichter) geleitet und dort isentrop verdichtet (Abbildung 2.1 b) 1-2). Dies geschieht unter adiabaten Bedingungen, wodurch sowohl Druck als auch die Temperatur ansteigen. Anschließend gelangt die komprimierte Luft in die Brennkammer und wird dort mit dem Treibstoff, meist Kohlenwasserstoffen wie zum Beispiel Erdgas, vermischt und entzündet. Die durch die Verbrennung (isobare Wärmezufuhr, vgl. Abbildung 2.1 b) 2-3) entstehenden heißen Gase expandieren schlagartig (Abbildung 2.1 b) 3-4). Von der Brennkammer tritt das Gas nun mit hohem Druck und hoher Geschwindigkeit aus und wird in die Turbine geleitet. Durch das auftreffende Gas werden die Rotoren in Bewegung gesetzt und leiten die gewonnene Energie über eine Welle an den Verdichter. Dieser kann somit ein kontinuierliches Luftansaugen und -komprimieren gewährleisten. Durch die isobare Wärmeabgabe gelangt man wieder an den Anfang des Kreislaufprozesses (Abbildung 2.1 b) 4-1). Das Gas tritt schließlich aus der Turbine aus. In Flugzeugturbinen wird das Gas durch eine Schubdüse geführt, was durch den Rückstoß einen Vorwärtsschub erzeugt, welcher neben dem Fan zu einem zusätzlichen Vorwärtsschub führt. Der Hauptanteil wird jedoch durch den vom Fan erzeugten Mantelstrom erzielt. In der Brennkammer und der Turbine werden Temperaturen von über 1500 °C bzw. 1350 °C erreicht. Da die zur Verfügung stehenden Werkstoffe bei diesen Temperaturen versagen würden, werden durch Kühl- und Beschichtungssysteme die Bauteiltemperaturen auf maximal 1050 °C beschränkt. Durch die extremen thermischen und mechanischen Bedingungen in diesen Bereichen werden für die Bauteilfertigung einkristalline Nickelbasis-Superlegierungen verwendet, auf welche in Kapitel 2.2.1 genauer eingegangen wird. [13, 16, 34, 49]

Zur Einsparung von Brennstoff wird eine Maximierung des Wirkungsgrads angestrebt. Dieser kann in erster Näherung durch Formel 2.1 beschrieben werden [13, 45]. Im realen Fall liegt der erzielbare Wirkungsgrad aufgrund von Faktoren wie Reibungsverlusten und Wärmeverlusten unterhalb dieses Wertes. Der Wirkungsgrad (η) hängt von dem Temperaturverhältnis bei der Kompression und somit von dem Druckverhältnis der Expansion ($\frac{p_4}{p_3}$) ab [13]:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{\frac{\kappa_L - 1}{\kappa_L}} \quad (2.1)$$

Hierbei ist T_1 die Umgebungstemperatur und T_2 die Gastemperatur nach der Verbrennung. Wird diese erhöht, so kann ein gesteigerter Wirkungsgrad erzielt werden. Der Isentropenexponent κ_L für Luft beträgt ca. 1,4 [50]. Eine Steigerung des Wirkungsgrads kann somit durch erhöhte Heißgastemperaturen, auch Turbineneinlasstemperatur (TET) genannt, realisiert werden. So konnte durch eine Werkstoff- und Prozessweiterentwicklung sowie verbesserte Kühltechniken die TET in den letzten Jahrzehnten gesteigert werden [11, 51, 52]. Die TET wird durch die verwendeten Materialien limitiert. Hohe Temperaturen und Fliehkräfte sowie korrosive Umgebungen führen zu hohen Bauteilanforderungen. Daher müssen die Komponenten neben einem möglichst geringen Gewicht auch höchste Ermüdungs- und Kriechfestigkeiten sowie Oxidations- und Korrosionsbeständigkeiten aufweisen. Da Nickelbasis-Superlegierungen diese Hochtemperatureigenschaften besitzen, kommen sie schon seit 1940 in der Luftfahrt zum Einsatz und werden stetig weiterentwickelt. [12, 16, 45]

Zudem ist für den Betrieb im Hochtemperaturbereich der Turbine eine Hochtemperaturbeschichtung, eine sogenannte Wärmedämmschicht (WDS), von großem Nutzen. Durch ihren Einsatz in Kombination mit einer Kühlung können ein erhöhter Korrosionsschutz sowie eine Wärmedämmung der Bauteile und somit höhere Heißgastemperaturen realisiert werden. Hierdurch wird eine Erhöhung des Wirkungsgrads und eine Verlängerung der Lebensdauer erzielt. In den 1970er Jahren wurden die ersten zweischichtigen Wärmedämmschichten für Turbinenschaufeln entwickelt, auf welchen auch die heutigen Systeme basieren [53]. Für den Korrosions- und Oxidationsschutz wird als erstes eine metallische Schicht, der sogenannte Bond Coat (BC) (zum Beispiel: PtNiAl oder MCrAlY, wobei M für Metalle wie Cobalt und Nickel steht), auf das Substratmaterial (die Turbinenschaufel) aufgetragen. Zusätzlich wird durch den BC eine bessere Haftung zwischen der Turbinenschaufel und dem anschließenden aufgetragenen Top Coat (TC) gewährleistet. Das in dem BC enthaltene Aluminium reagiert während des Betriebs mit dem atmosphärischen Sauerstoff zu Al_2O_3 und bildet so eine schützende Schicht, auch thermisch gewachsene Oxidschicht (TGO) genannt. Neben dem BC bestehen die Beschichtungen aus einer zweiten Schicht, dem keramischen TC. Dieser fungiert als Wärmebarriere und schützt das eigentliche Bauteil. Die Basis für den TC bildet ZrO_2 , welches in der Regel mit Y_2O_3 stabilisiert wird. Am häufigsten findet die Zusammensetzung aus ZrO_2 mit 7-8 Gew.-% Y_2O_3 , YSZ genannt, Anwendung. [51, 52, 54, 55]

Während des Betriebes kommt es aufgrund der thermischen, chemischen und mechanischen Belastung zu einer Veränderung der Mikrostruktur der Schutzschichten, was letztendlich zu ihrem Versagen führt. Dies kann eine Schädigung der Turbinenschaufel zur Folge haben. Als Versagensmechanismen der WDS seien primär Rissausbreitung aufgrund von Spannungen, die durch Fehlanpassung des Wärmeausdehnungskoeffizienten der einzelnen Schichten verursacht werden, und Versagen aufgrund von TGO-Wachstum genannt. Fremdpartikel, Erosion, Heißgaskorrosion oder CMAS-Angriff (Kalzium-Magnesium-Tonerde-Silikat) können ebenfalls zu einer Schädigung beitragen. [51, 52, 54, 56]

Eine zusätzliche Kühlung der Turbinenschaufeln erfolgt durch Kühlkanäle in den einzelnen Turbinenschaufeln. Zusätzlich wird ein Luftstrom durch Kühlöffnungen aus der Schaufel auf die Oberfläche geleitet. Hierdurch entsteht ein Kühlfilm zwischen Material und Gasstrom. Die Luft für beide Kühlmethoden wird aus der letzten Verdichterstufe entnommen, was dazu führt, dass Energie aus dem System abgeführt wird und somit der Wirkungsgrad der Turbine verringert wird. [12, 13, 57]

2.2 Hochtemperatur-Turbinenschaufeln

2.2.1 Grundlagen Hochtemperatur-Turbinenschaufeln

Für den Einsatz in Gasturbinen sind aufgrund der hohen thermischen, mechanischen und chemischen Belastungen spezielle Werkstoffe, sogenannte Superlegierungen, notwendig. Zu den Superlegierungen zählen zum Beispiel hochtemperaturstabile Legierungen auf der Basis von Nickel, Eisen und Kobalt [14, 58]. Diese Materialien weisen bei Einsatztemperaturen, welche meistens das 0,4-fache ihrer Solidustemperatur (T_S) betragen, hohe Kriech- und Ermüdungsfestigkeiten auf. Die extremen Bedingungen, in denen sie operieren, fordern zudem eine gute Oxidations- bzw. Korrosionsbeständigkeit. [12, 14, 59]

Anwendungen finden sie daher besonders in den Bereichen des Gas- und Dampfturbinenbaus, des Motorenbaus sowie in der chemischen und medizinischen Industrie [14]. Für die Fertigung von Turbinenschaufeln, welche direkt hinter der Brennkammer in der Hochdruckturbinen eingesetzt werden, kommen Legierungen auf Ni-Basis zum Einsatz [14]. Legierungs- und Prozessentwicklungen der letzten Jahrzehnte haben zu Legierungen geführt, welche Temperaturen von 1050 °C kurzzeitig auch 1200 °C tolerieren [12, 15, 59]. Turbinenschaufeln für diesen Anwendungsbereich sind oft einkristallin, da

Korngrenzen in Polykristallen nicht nur Fehlstellen für eine beispielsweise erleichterte Rissausbreitung darstellen, sondern auch zu stärkerem Kriechen führen [16, 60, 61]. In Abbildung 2.2 a) ist die zweiphasige Mikrostruktur einer Nickelbasis-Superlegierung dargestellt.

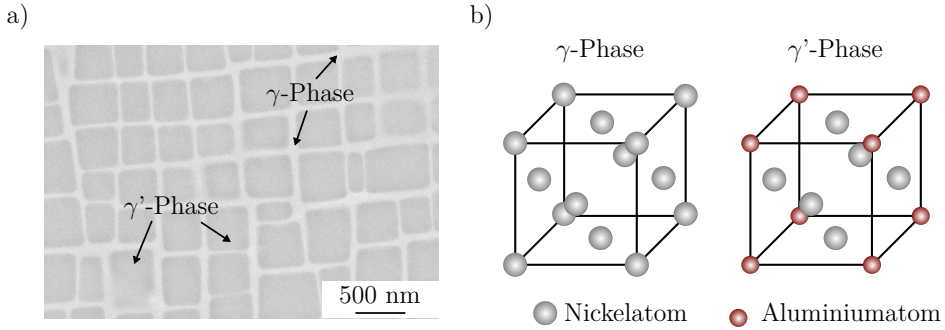


Abbildung 2.2: Nickelbasis-Superlegierung: a) Rückstreuelektronen (RE) Raster-elektronenmikroskop-Aufnahme (REM) der γ/γ' -Mikrostruktur und b) Elementarzellen der kubisch flächenzentrierten γ -Phase und der intermetallischen γ' -Phase (adaptiert nach [62] veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)

Die Matrixphase der Ni-Legierungen, die γ -Phase, ist kubisch flächenzentriert und besteht hauptsächlich aus Nickel. Die Matrixphase enthält Elemente wie Cobalt (Co), Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Ruthenium (Ru), Wolfram (W) oder Rhenium (Re) [12, 63, 64]. In dieser Matrixphase scheidet sich kohärent die geordnete, intermetallische γ' -Phase (Ni_3Al) aus, welche ebenfalls kubisch flächenzentriert ist und eine L_{12} Kristallstruktur aufweist. Elemente wie Aluminium (Al), Titan (Ti) oder Tantal (Ta) reichern sich bevorzugt in dieser Phase an [12, 63, 64]. In Form von Einkristallen weist die γ' -Phase eine hohe Duktilität auf, in polykristallinen Materialien hingegen ist sie sehr spröde [65]. In Abbildung 2.2 b) sind die Elementarzellen der beiden Phasen dargestellt. Durch den kleineren Atomradius der Aluminiumatome ist der Gitterparameter a der γ' -Phase geringer. In modernen Legierungen beträgt der Anteil der γ' -Phase bis zu 70 Vol.-%, wodurch sich die Hochtemperaturfestigkeit steigern lässt (siehe Kapitel 2.2.4) [66, 67]. Durch geeignete Wärmebehandlungen kann das γ/γ' -Verhältnis sowie die Größe der γ' -Ausscheidungen angepasst werden. Die Zugabe unterschiedlicher Elemente ermöglicht es, die Phasenzusammensetzung zu verändern. Zum Beispiel führt eine Erhöhung des Al- oder Ti-Gehalts zu höheren Volumenanteilen der γ' -Phasen, während Ni oder Re die Bildung der γ -Phasen stabilisieren.

Basierend auf den unterschiedlichen Anordnungen von Atomen und den daraus resultierenden Kristallstrukturen variieren die Gitterkonstanten (a) entsprechend, was zu einer Gitterfehlpassung zwischen zwei Phasen führen kann. Diese Fehlanpassung kann entweder positiv oder negativ sein, je nachdem, welche Phase einen größeren Gitterparameter besitzt. Aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Phasen variiert die Gitterfehlpassung mit der Temperatur [68, 69]. In der CMSX-4 Legierung liegt eine negative Gitterfehlpassung vor (a der γ' -Elementarzelle ist kleiner), was zu Druckspannungen in der γ -Phase und Zugspannungen in der γ' -Phase führt [68, 70]. Die hieraus resultierenden Spannungen werden Kohärenzspannungen genannt. Diese Spannungen werden durch die Anordnung der Würfelkanten der γ' -Phase entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen minimiert, da dort der E-Modul beider Phasen am geringsten ist, was zu einer minimalen elastischen Verzerrungsenergie führt [71, 72]. Somit ist die Morphologie der γ' -Phase direkt von der Gitterfehlpassung abhängig [15].

Zusätzlich zu diesen beiden Phasen können in Nickelbasis-Superlegierungen weitere Phasen wie Karbide und topologisch dichtgepackte Phasen (TCP; engl.: Topologically Close Packed) entstehen. Während der Alterung im Temperaturbereich von 800 °C bis 1100 °C führen refraktäre Legierungselemente wie Cr, Re, W oder Mo zur Bildung der TCP-Phasen. Diese Phasen beeinträchtigen die mechanischen Eigenschaften negativ. [12, 73, 74]

2.2.2 Herstellung einkristalliner Hochtemperatur-Turbinenschaufeln

In den letzten Jahrzehnten konnte die maximale TET durch eine Prozess- und Legierungsentwicklung (Kapitel 2.2.4) deutlich gesteigert werden. Die TET lagen in den Jahren 1940-1965 zunächst bei bis zu 900 °C, wobei es sich um polykristallin geschmiedete Legierungen handelte. Nachdem die Festigkeit durch Legierungsentwicklung und Wärmebehandlungen weiter gesteigert werden konnte, war eine umformende Fertigung nicht mehr möglich. Das Vakuumfeingussverfahren wurde daher als Fertigungsverfahren für Turbinenschaufeln eingeführt und Gusslegierungen für diesen Zweck entwickelt. Problematisch in polykristallinen Gefügen der Nickelbasis-Superlegierungen sind Korngrenzen. Diese trennen Bereiche mit gleicher Kristallstruktur, die dieselbe Orientierung aufweisen [43]. Wenn Korngrenzen nicht parallel zur Belastungsrichtung liegen, verringern sie die Kriechfestigkeit, da sie unter anderem bevorzugte Orte zur Nukleation von Kriechporen darstellen und als Diffusionswege fungieren, was letztendlich zum Bruch führen kann. Durch eine Weiterentwicklung des Vakuumfeingießens in den sechziger Jahren ist die Umsetzung der gerichteten Erstarrung möglich. Auf diese Weise gefertig-

te Bauteile weisen eine kolumnare Mikrostruktur, parallel zur Belastungsrichtung auf, wodurch die TET gesteigert werden konnte. Der letzte Schritt der Prozessentwicklung in den achtziger Jahren wurde durch die Verwendung des Bridgman-Prozesses, eines spezialisierten Feingussverfahrens, möglich. Hierdurch lassen sich einkristalline Turbinenschaufeln fertigen. In diesem Kontext bezeichnet der Begriff einkristallin Legierungen mit einer einzigen Kristallstruktur, die kohärente Härtingsphasen, dendritische Ausscheidungen, Resteutektika und Porosität aufweisen [15]. Durch die gezielte Ausrichtung des Kristallgitters in Richtung der höchsten Kriechfestigkeit und die nicht vorhandenen Korngrenzen sind Einsatztemperaturen von über 1000 °C realisierbar. [12, 60, 61, 75]

Bridgman-Prozess

Dem Bridgman-Prozess (siehe Abbildung 2.3 a)) liegt eine nahezu eindimensionale Wärmeabfuhr zugrunde. Die Gießanlage wird unter einem Hochvakuum betrieben und besteht aus einer oberen heißen sowie einer unteren kalten Zone, die durch ein gekühltes Hitzeschild (Baffle) voneinander isoliert sind. Auf einer gekühlten Kupferplatte befindet sich die vorgewärmte Formschale, in welcher sich die Schmelze befindet. Ausgehend von der gekühlten Kupferplatte beginnt durch heterogene Keimbildung die Erstarrung. Für die Herstellung eines einkristallinen Bauteils ist der Einsatz eines Kornselektors notwendig, welcher das Wachstum unerwünschter Körner zu Beginn der Erstarrung verhindert.

Eine weitere Methode ist die Verwendung eines einkristallinen Impflings, welcher als Ausgangspunkt für das Kristallwachstum auf der gekühlten Kupferplatte platziert wird. Die Kupferplatte mitsamt Formschale wird mit einer konstanten Geschwindigkeit aus der heißen Zone (Temperatur oberhalb der Liquidustemperatur T_L) in die Kühlzone abgesenkt, hierbei kommt es zu einer eindimensionalen, gerichteten Wärmeabfuhr aus der Schmelze. Dabei kommt es zur Wachstumsauslese, bei der sich die Kornstruktur in Richtung des Temperaturgradienten orientiert. Die Erstarrungsfront bewegt sich mit gleichbleibender Geschwindigkeit durch das Bauteil und führt somit zu einer gerichteten Erstarrung. [12, 14, 15, 34, 78, 79]

Für die Herstellung von Einkristallen ist eine präzise Kontrolle der Erstarrungsgeschwindigkeit v und des Temperaturgradienten G vor der Erstarrungsfront essenziell. Konstitutionelle Unterkühlung tritt während des Erstarrungsprozesses auf, wenn die Temperatur vor der Wachstumsfront eines Kristalls unter die T_L des Materials sinkt, da die lokale Zusammensetzung durch solute Elemente verändert wird. Das G/v -Verhältnis bestimmt

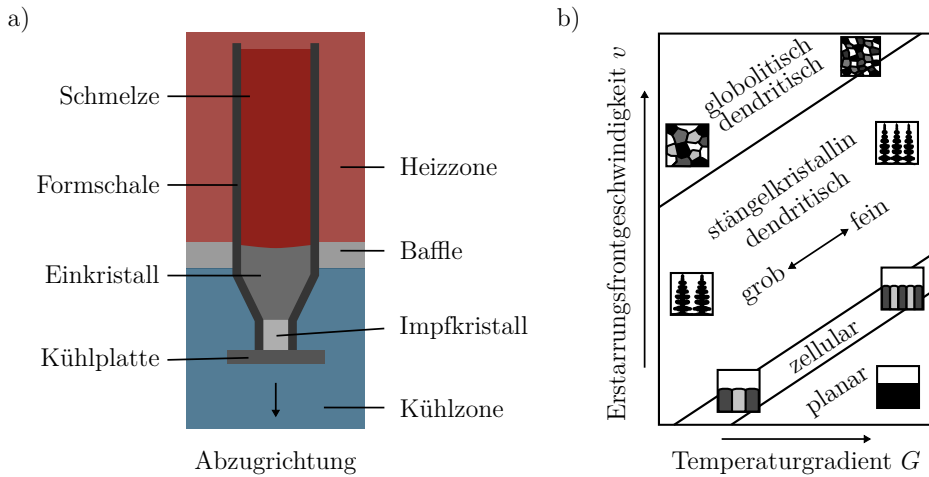


Abbildung 2.3: a) Schematische Skizze des Bridgman-Prozesses (nach [76] veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) und b) Morphologie der Erstarrungsfront in Abhängigkeit der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit v und des Temperaturgradienten G (angelehnt an [77] veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

die konstitutionelle Unterkühlung und damit die Morphologie der Erstarrungsfront (vgl. Abbildung 2.3 b)). Die Erstarrungsfront verändert sich von planar bei geringer Unterkühlung über dendritisch bis hin zu globulitisch bei hoher konstitutioneller Unterkühlung. Die Mechanismen werden in der Literatur detailliert erläutert [80, 81]. Einkristalline Turbinenschaufeln werden mit dendritischer Morphologie in [001]-Richtung des thermischen Gradienten hergestellt. Die realisierbaren Erstarrungsfrontgeschwindigkeiten sind für eine zelluläre oder planare Erstarrung zu gering und damit unwirtschaftlich. Zu hohe Geschwindigkeiten oder zu niedrige Temperaturgradienten führen zu globaler Erstarrung und damit zu polykristallinem Gefüge. [15, 78]

Bei der Erstarrung entstehen Seigerungen. Höherschmelzende Elemente wie W, Cr und Re lagern sich in Dendriten ein, während niedrigschmelzende Elemente wie Ti und Al in den interdendritischen Bereichen konzentriert werden [64]. Unterschiedliche Elementlöslichkeiten verändern die Zusammensetzung der festen und flüssigen Phase kontinuierlich. Dadurch bildet sich ein Rest-Eutektikum mit niedrigem Schmelzpunkt, das eine Schwachstelle darstellt. Schnelle Erstarrung begrenzt die Diffusion und fördert das thermodynamische Ungleichgewicht. Die hieraus entstehenden Seigerungen werden durch anschließende Wärmebehandlungen verringert. [14, 15]

Wärmebehandlung

Da das Gussgefüge nicht für Hochtemperaturanwendungen geeignet ist, wird eine mehrstufige Wärmebehandlung durchgeführt, um die Mikrostruktur anzupassen. Der erste Schritt besteht aus einem mehrstufigen Lösungsglühen, um durch Diffusion lokale Segregationen zu homogenisieren und die groben γ' -Ausscheidungen aufzulösen [82]. Hierzu erfolgt zunächst ein Aufheizen bis kurz unterhalb der Schmelztemperatur T_M des Rest-Eutektikums. Das Aufheizen bis zur γ' -Solvustemperatur muss schrittweise erfolgen, da der Schmelzpunkt des Rest-Eutektikums niedriger liegt. Eine zu schnelle Erwärmung würde das Eutektikum aufschmelzen und das Bauteil durch Teilrekristallisation unbrauchbar machen [83, 84]. Schrittweise kommt es zu einem Konzentrationsausgleich zwischen dendritischen und interdendritischen Bereichen, wodurch sich die T_M des Rest-Eutektikums erhöht, bis es vollständig aufgelöst wird. So kann sich schrittweise der γ' -Lösungstemperatur angenähert werden, bei welcher für mehrere Stunden durch Diffusion das Gefüge homogenisiert wird. Hierbei werden wirtschaftliche Haltezeiten gewählt, eine vollständige Homogenisierung erfolgt nicht. Folglich verbleiben schwere Elemente mit geringem Diffusionskoeffizienten (W und Re) [85] noch in höherer Konzentration in den Dendriten, während Elemente mit höherem Diffusionskoeffizienten (Al und Ti) [86] nahezu vollständig homogen im Gefüge vorliegen. Nach dem Lösungsglühen erfolgt ein schnelles Herunterkühlen (Abkühlgeschwindigkeit: ca. $40^\circ\text{C}/\text{min}$), wodurch der Mischkristall im übersättigten Zustand bleibt. Bei kommerziell verwendeten einkristallinen Ni-Superlegierungen bilden sich trotz allem feine γ' -Teilchen, welche jedoch noch keine optimale Verteilung hinsichtlich Größe und Anzahl aufweisen. Durch die geeignete Wahl der Abkühlgeschwindigkeit und das anschließende Ausscheidungshärten können die Morphologie, Größe und Verteilung der γ' -Teilchen und somit die mechanischen Eigenschaften eingestellt werden. [59, 67, 83, 84]

Nach dem Lösungsglühen erfolgt das für CMSX-4 Legierungen zweistufige Ausscheidungshärten. Der erste Schritt erfolgt bei 1100°C für vier Stunden, wodurch eine ausreichend hohe Ausscheidungskinetik vorliegt. Der zweite Schritt erfolgt bei geringeren Temperaturen von circa 850°C für bis zu 16 h, um einen möglichst hohen γ' -Phasenanteil zu erzielen. Ausscheidungsprozesse lassen sich in drei Stadien unterteilen: Keimbildung, Keimwachstum und Vergrößerung. Da eine Keimbildung bereits während des Abkühlens stattgefunden hat, kommt es während des Ausscheidungshärtens hauptsächlich zum Wachstum und einer Vergrößerung. Die Triebkraft ist die Minimierung der Grenzflächenenergie. Größere Teilchen wachsen unter Auflösung kleinerer Teilchen. Dieser diffusionsgesteuerte Prozess wird als Ostwald-Reifung bezeichnet. [14, 67]

2.2.3 Beanspruchungsarten und resultierende Schädigungs- und Versagensmechanismen von Turbinenschaufeln

Trotz der ausgezeichneten Materialeigenschaften von Nickelbasis-Superlegierungen sowie der Nutzung von Wärmedämmschichten und Kühlsystemen in modernen Turbinen kann eine Schädigung der Komponenten auftreten. Bedingt wird diese durch thermische, mechanische und korrosive Einflüsse [12, 16]. Die Beanspruchung einer Turbinenschaufel lässt sich nach Heine [16] in drei Hauptarten unterteilen. Zum einen liegt eine zeitlich konstante mechanische Beanspruchung durch Fliehkräfte vor, welche zu Verformungen oder zum Bruch der Bauteile durch Kriechen führen kann. Während des Ein- und Abschaltprozesses oder durch Vibration kommt es zu einer zyklischen, mechanischen und thermischen Beanspruchung, welche zum Versagen durch Ermüdung führen kann. Zudem können aggressive Gase, wie das Brenngas oder Sauerstoff, durch Korrosion und Oxidation zu Wandstärkenverlusten und somit zum Bruch der Beschaufelung führen.

Nach Müller [87] lassen sich diverse Schädigungsmechanismen unterscheiden, welche auch in Kombination auftreten können. Bei den Hochtemperatur-Laufschaufeln können in der Regel acht Schädigungsarten auftreten: Kriechen, hochzyklische Ermüdung, niederzyklische Ermüdung, thermomechanische Ermüdung, Oxidation, Heißgaskorrosion, Abrasion und Reibverschleiß. Durch diese Mechanismen ändern sich sowohl die Mikrostruktur als auch die Bauteiloberfläche und -geometrie [88]. Übliche hieraus resultierende Schäden sind beispielsweise der Verschleiß der Schaufelkrone und an der Schaufeleintrittskante. Änderungen der Oberfläche und Geometrie führen neben der verminderten Lebensdauer auch zu einem reduzierten Wirkungsgrad [18].

Verformen sich Materialien plastisch bei hohen Temperaturen unter einer konstanten Last, spricht man vom Kriechen. Je nach Temperatur und Belastung liegen unterschiedliche Mechanismen vor: das Versetzungsgleiten (konservative Bewegung von Stufenversetzungen), das Versetzungskriechen (Klettern von Stufenversetzungen ermöglicht durch Diffusion von Fremd- und Gitteratomen), das Diffusionskriechen (plastische Verformung durch ein Abgleiten der Kristalle gegeneinander). Es kann zwischen zwei Diffusionskriechprozessen unterschieden werden. Bei geringeren Temperaturen läuft das sogenannte Coble-Kriechen ab, bei diesem Prozess erfolgt die Diffusion hauptsächlich über Korngrenzen. Liegen höhere Temperaturen vor, kommt es hingegen zum Nabarro-Herring-Kriechen, bei welchem die Diffusion sowohl über Korngrenzen als auch über das Korninnere erfolgt. Die Kriechgeschwindigkeit hängt hauptsächlich von der Spannung, der Temperatur und den Materialeigenschaften ab. Um das Kriechverhalten zu analysieren, werden Kriechversuche durchgeführt. [16, 43, 89]

Die Kriechfestigkeit in Nickelbasis-Superlegierungen hängt auch von der Ausscheidungsgröße ab. γ' -Ausscheidungsgrößen von 0,4-0,5 μm führen zu einer maximalen Kriechbeständigkeit. [90, 91]. Bei Temperaturen oberhalb von 900 °C kommt es zu einer Floßbildung der γ' -Ausscheidungen, verursacht durch die Überlagerung von Misfitsspannungen und den angelegten Spannungen. Die treibende Kraft hinter der Floßbildung ist die Verringerung der Verzerrungsenergie um die γ' -Ausscheidungen. Der Mechanismus wird in der Literatur ausführlich erläutert [14].

Materialermüdung tritt bei zeitlich veränderlicher, häufig wiederholter Belastung auf. Das Bauteilversagen bei zyklischer Beanspruchung findet in drei Phasen statt (Anrissbildung, Risswachstum, Restbruch). Die Ermüdungsfestigkeit ist von diversen Parametern, wie beispielsweise von der Temperatur, Korrosion oder dem Werkstoff, abhängig. Kommt es neben der zyklischen mechanischen Belastung auch zu einer zyklischen thermischen Belastung, spricht man von thermomechanischer Ermüdung. Hierbei führen zeitlich veränderliche Temperaturgradienten zu Dehnungs- und Spannungsfeldern im Bauteil, welche schlussendlich zum Versagen führen können. [89, 92]

Hochtemperaturkorrosion bezeichnet sämtliche Prozesse, bei denen ein Werkstoff bei erhöhten Temperaturen mit der Umgebungsatmosphäre reagiert, ohne dass wässrige Elektrolytmedien beteiligt sind. Es wird zwischen Oxidation, Aufkohlung, Aufstickung und Aufschwefelung unterschieden [14]. Im technischen Sinne wird von Oxidation gesprochen, wenn ein Metall mit Sauerstoff aus der Atmosphäre reagiert und ein Metalloxid entsteht [14, 16]

Neben der Reaktion mit Sauerstoff kann es auch zu Reaktionen mit im Brenngas mitgeführten Stoffen wie beispielsweise Schwefel, Salz oder Asche kommen. Hierdurch wird zunächst das TBC-System angegriffen, bis es letztlich auch zu Reaktionen mit dem Grundwerkstoff kommen kann. [16]

2.2.4 Eignung von Nickelbasis-Superlegierungen

Den im vorherigen Kapitel erläuterten Versagensarten wirken verschiedene Mechanismen in Nickelbasis-Superlegierungen entgegen, was sie zu besonders geeigneten Materialien für die Turbinenschaufelfertigung macht. Eine vollständige Vermeidung der Bauteilschädigung ist jedoch nicht möglich. Es wird zwischen folgenden festigkeitssteigernden Mechanismen unterschieden: Festigkeitssteigerung durch Korngrenzen und Teilchen, Mischkristallverfestigung und Kristallgittertyp. Zudem kann durch bestimmte Legierungselemente die Korrosionsbeständigkeit gesteigert werden.

Der wichtigste Mechanismus zur Steigerung der Festigkeit basiert für viele Legierungen auf der Zugabe von Aluminium und damit der Bildung der intermetallischen Ni_3Al -Phase [15]. Durch diese auch als γ' -Phase bezeichnete Phase wird eine Steigerung der Hochtemperaturfestigkeit erreicht. Zum Schneiden der geordneten Phase sind sogenannte Superversetzungen erforderlich, was höhere äußere Spannungen nötig macht. Somit kann durch höhere γ' -Gehalte die konservative Versetzungsbewegung als auch das Versetzungskriechen verringert werden. Zu hohe Gehalte können jedoch zu einer Versprödung führen. Das γ/γ' -Verhältnis und die Größe der Ausscheidungen können für die jeweiligen Legierungen und den jeweiligen Anwendungsbereich durch Wärmebehandlungen eingestellt werden. [16, 90, 93, 94, 95]

Der zweitwichtigste Effekt zur Steigerung der Festigkeit ist die Mischkristallverfestigung, welche auf der Wechselwirkung von Legierungsatomen mit Versetzungen beruht. Generell werden drei Arten der Wechselwirkung unterschieden: a) parelastische Wechselwirkungen (Gitterparameter-Effekt), b) dielastische Wechselwirkungen (Schubmodul-Effekt), c) chemische Wechselwirkungen (Suzuki-Effekt), welche in der Literatur näher erläutert werden. Elemente wie Cr, Mo, Co, Re oder W führen bei Nickelbasis-Superlegierungen zu einer Mischkristallverfestigung, wodurch Versetzungsbewegungen verringert werden. Insbesondere die Elemente W, Re und Mo tragen durch einen größeren Atomradius und folglich einen behinderten Diffusionsprozess zu einer Festigkeitssteigerung bei. [16, 43]

Höhere Re-Gehalte bewirken eine höhere Zeitstandfestigkeit, da es zu einer Mischkristallverfestigung kommt, weil Re einen geringen Diffusionskoeffizienten aufweist. Außerdem behindert Re die Versetzungsbewegung und hemmt durch seine langsame Diffusion die γ' -Vergrößerung. In Kombination mit weiteren Legierungselementen wie Cr, W oder Mo kann es zur Bildung von TCP-Phasen führen, welche die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Anhand des Re-Gehalts in der Legierung werden unterschiedliche einkristalline Ni-Superlegierungs-Generationen unterschieden. Während in Legierungen der ersten Generation kein Re vorhanden ist, weisen Legierungen der zweiten Generation Gehalte von bis zu 3 Gew.-% (CMSX-4), die der dritten Generation Gehalte bis zu 6 Gew.-% (CMSX-10) auf. Bei der vierten Generation wurde zusätzlich Ru hinzugefügt und der Re-Gehalt auf 4 Gew.-% gesenkt. Durch die Zugabe von Ru wird die Triebkraft zur Bildung der TCP-Phasen reduziert. Jedoch geht der Trend zurück zur Nutzung der CMSX-4 Legierung, da Re und Ru ein begrenztes Vorkommen aufweisen und teuer sind. [12, 14]

Ebenso hat das Kristallgitter einen Einfluss auf die Festigkeit der Legierung. Sowohl die γ -Phase als auch die γ' -Phase haben ein kfz-Kristallgitter, welches die konservative Versetzungsbewegung durch die dichtest gepackten Gleitrichtungen und -ebenen vereinfacht. Dem wirkt eine erschwerte Diffusion aufgrund der hohen Packungsdichte entgegen. Hierdurch werden das Versetzungskriechen und das Nabarro-Hering-Kriechen vermindert. [16]

Durch die Legierungselemente Al und Cr kann die Hochtemperaturoxidation vermindert werden. Die Oxide dieser Elemente sind sehr dicht und haben eine gute Anhaftung. Durch die hohe Dichte bzw. geringe Leerstellenkonzentration ist ein langsames Oxidschichtwachstum zu beobachten. [16]

2.2.5 Reparaturverfahren für Turbinenschaufeln

Wie bereits in Kapitel 2.2.3 erläutert, kommt es im Betrieb häufig zu einer Schädigung der Gasturbinenkomponenten. Daher ist es sowohl ökonomisch als auch ökologisch erstrebenswert, defekte Bauteile zu reparieren. In den späten 1960er Jahren begannen Versuche, Bauteile aus Superlegierungen mit Schweißverfahren wie dem Gas-Wolfram-Lichtbogen-Schweißen, dem Wolfram-Inertgas-Schweißen, dem Elektronenstrahlschweißen und dem Laserschweißen zu reparieren [22].

Bei der Anwendung dieses Verfahrens sind jedoch einige Nachteile zu beachten. Ein wesentlicher Schwachpunkt dieses Verfahrens liegt in der Entstehung großer Wärmeinflusszonen aufgrund des hohen Wärmeeintrags während des Schweißvorgangs. Diese kann zu potenziellen geometrischen Abweichungen und Verformungen des Endbauteils führen. Des Weiteren ist das Verfahren anfällig für Rissbildung. Hierbei spielt besonders die Materialzusammensetzung eine entscheidende Rolle. Insbesondere nimmt die Schweißbarkeit mit zunehmendem Gehalt an Al und Ti ab. Nach Cam et al. und Henderson et al. sind Legierungen nur schweißbar, wenn die Summe von Al und Ti unterhalb von 4 Gew.-% liegt. Die in dieser Arbeit verwendete Legierung weist in Summe Gehalte von mehr als 6 Gew.-% auf, womit sie als schwer bzw. nicht schweißbar gilt. Ein weiterer zu berücksichtigender Punkt ist die erforderliche Expertise hochqualifizierter und erfahrener Anwender, um eine reproduzierbare Qualität sicherzustellen. [24, 96, 97]

In den 1980er Jahren führte Rolls-Royce die lasergestützte Oberflächenbeschichtung von polykristallinen Flugzeugturbinenkomponenten ein [97]. Ni-Superlegierungen wie beispielsweise Inconel 718 [98, 99] wurden auf polykristallinen Substraten mittels Laserauftragsschweißen abgeschieden.

Eine vollständige Reparatur von einkristallinen Komponenten ist derzeit nicht möglich. Stattdessen werden auch diese Komponenten polykristallin wiederhergestellt, was zu einer reduzierten Lebensdauer führt [27]. Gäumann et al. [28, 29] entwickelten das Epitaxiale Laser Metall Formen, mit welchem es gelang, einkristalline Reparaturschichten auf einem einkristallinen Substrat aufwachsen zu lassen. Diverse Studien zeigen, dass bei einer genauen Prozesskontrolle auch mit anderen Laserprozessen die Reparatur von einkristallinen Materialien möglich ist [22, 27, 30, 33]. Durch den lokalen Wärmeeintrag dieser Verfahren kann ein hoher Temperaturgradient eingestellt, eine schnelle Erstarrung und somit epitaktisches Wachstum realisiert werden. Jedoch kommt es, wie auch bei den Schweißverfahren, zur Streukornbildung und/oder Rissbildung. Zudem werden in den meisten Studien lediglich einzelne Laserspuren hergestellt, was vereinfachte Bedingungen darstellt. Mit dieser Methode lassen sich nur kleine Bereiche reparieren. Derzeit ist daher nur eine eingeschränkte Reparatur der einkristallinen Turbinenschaufeln möglich. [22, 100]

2.3 Thermisches Spritzen

2.3.1 Grundlagen des Thermischen Spritzens

Schichten mit Dicken über 30 μm bis hin zu mehreren Millimetern werden als Dickschichten bezeichnet. Diese finden beispielsweise Anwendung, wenn die funktionelle Leistung von Bauteilen und somit die Lebensdauer von der Schichtdicke abhängt, wie bei Wärmedämmschichtsystemen. Des Weiteren finden sie Anwendung bei der Wiederherstellung der ursprünglichen Bauteilabmessungen. Für die Herstellung dieser Schichten kommen unter anderem thermische Spritzverfahren zum Einsatz. [34, 101]

Das Thermische Spritzen wird in der DIN EN ISO 14917 definiert [102]. Bei den thermischen Spritzverfahren wird ein Material (Pulver, Draht, Stab) teilweise oder vollständig geschmolzen, beschleunigt und anschließend auf einem Substrat abgeschieden, ohne dieses aufzuschmelzen. Die Energiequellen zum Aufschmelzen des Beschichtungsmaterials können Plasma, elektrische Lichtbögen oder Flammen sein. Durch die Partikeltemperaturen und die hohen Partikelgeschwindigkeiten wird das Partikelverhalten beim Auftreffen auf das Substrat bestimmt. Die Partikel bzw. Tropfen verformen sich beim Auftreffen auf die Substratoberfläche und passen sich dieser an. Diese sogenannten Splats bilden sukzessive eine Schicht. Die Haftung zwischen Substrat und Schicht und die Partikel-Partikel-Bindung basiert auf folgenden Mechanismen: mechanische Verklammerung, Adhäsion, Diffusion und elektrostatische Kräfte. Bei den Prozessen werden

durch die Wärmeabfuhr an Atmosphäre und Substrat sehr hohe Abkühlraten erzielt. Dies führt zur Bildung polykristalliner Schichten mit geringer Korngröße. [34, 35, 101]

Die Vorteile des thermischen Spritzens liegen in der Möglichkeit, Beschichtungen aus einer Vielzahl an Werkstoffen herzustellen, verschiedenste Materialien zu beschichten, hohe Auftragsraten zu erzielen und Bauteile lokal zu beschichten. Zudem erfahren die zu beschichtenden Bauteile meist eine geringe thermische Belastung. Durch die Verwendung der unterschiedlichen thermischen Spritzverfahren lassen sich unterschiedliche Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten realisieren, was ein breites Anwendungsspektrum eröffnet, da somit unterschiedliche Schichteigenschaften erzielt werden können. In Abbildung 2.4 ist eine Auswahl an thermischen Spritzverfahren in Abhängigkeit von Partikeltemperatur und Partikelgeschwindigkeit aufgezeigt. [101]

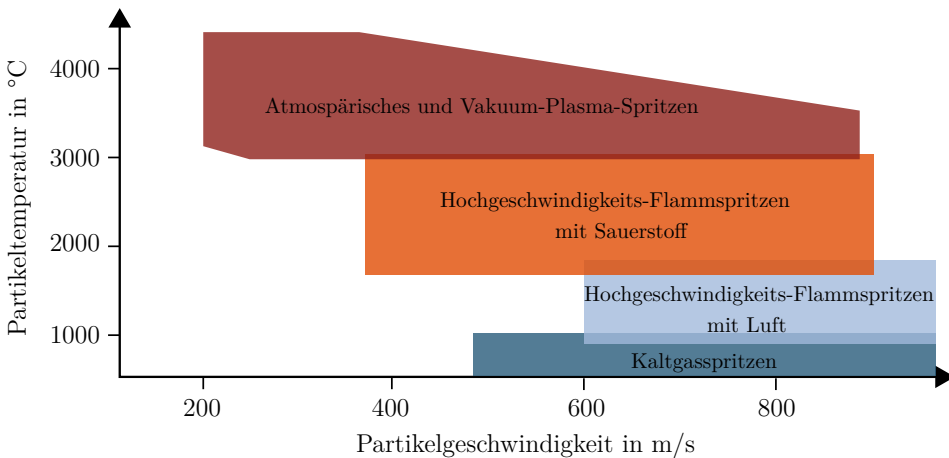


Abbildung 2.4: Einordnung der thermischen Spritzverfahren nach erzielbaren Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten nach [103]

Es ist zu sehen, dass mittels Kaltgasspritzens (KGS) die höchsten Partikelgeschwindigkeiten bei gleichzeitig geringsten Partikeltemperaturen realisiert werden können. Hierdurch sind besonders dichte Schichten mit geringem Sauerstoffgehalt produzierbar. Das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft (HVAF) hingegen erzielt höhere Temperaturen bei ähnlichen Partikelgeschwindigkeiten. Die resultierenden Schichten weisen ebenfalls eine geringe Porosität auf, bei relativ geringen, leicht höheren Sauerstoffgehalten. Für einige Materialien, z.B. spröde Werkstoffe, ist jedoch die Verarbeitung mittels KGS aufgrund der geringen Temperaturen nicht möglich, daher ist die Verwendung des HVAF besser geeignet. Das dritte Verfahren, welches in dieser Arbeit untersucht

wird, ist das Vakuum-Plasma-Spritzen (VPS). Bei diesem Prozess werden die höchsten Partikeltemperaturen erreicht. Durch die Anwendung im Vakuum ist trotz hoher Temperaturen der Sauerstoffgehalt in den Beschichtungen gering. Jedoch ist das Verfahren aufgrund der Anlagentechnik (Vakuum) und des hohen Aufwands kosten- und zeitintensiv.

Ausführliche Beschreibungen verschiedener thermischer Spritzprozesse, geeigneter Materialien und ihrer Anwendungsbereiche sind zum Beispiel in den Werken von Fauchais [34], Bach [101] und Lugscheider [35] umfassend dokumentiert. In den folgenden Kapiteln 2.3.3, 2.3.4 und 2.3.5 wird nur auf die in dieser Arbeit verwendeten thermischen Beschichtungsverfahren eingegangen. Diese wurden aufgrund der für Reparaturbeschichtungen wichtigen Schichteigenschaften, wie geringer Porosität und niedrigem Sauerstoffgehalt, ausgewählt.

2.3.2 Schichtcharakteristika thermisch gespritzter Schichten

Je nach verwendetem Verfahren und verwendeten Spritzparametern können thermisch gespritzte Schichten verschiedene Defekte aufweisen, wie beispielsweise Poren, Oxideinschlüsse und ungeschmolzene Partikel, welche die Schichteigenschaften negativ beeinflussen können. Zudem treten in thermisch gespritzten Schichten Eigenspannungen auf, welche potenziell zu Rissen, Delamination oder Verformung führen können, und damit die Performance sowie Lebensdauer der beschichteten Bauteile beeinträchtigen [104, 105].

Eigenspannungen sind Spannungen, die in einem geschlossenen System bestehen, ohne dass äußere Kräfte oder Temperaturgradienten darauf einwirken. Sie entstehen beispielsweise durch Phasenumwandlungen oder plastische Verformung. Üblicherweise werden drei Arten von Eigenspannungen unterschieden, basierend auf der Größenskala, auf der sie auftreten: Eigenspannungen erster Art erstrecken sich über das gesamte Bauteil, Spannungen zweiter Art wirken auf der Ebene von Körnern oder Kornbereichen, und Spannungen dritter Art treten im atomaren Größenbereich auf. [106, 107]

Die Entstehung von Eigenspannungen in thermisch gespritzten Schichten lässt sich im Wesentlichen auf drei Ursachen zurückführen. Abschreckeigenspannungen (σ_A) manifestieren sich als Zugeigenspannungen in der Schicht, die durch die behinderte Kontraktion der heißen Splats auf dem kalten Substrat entstehen [108, 109]. Diese sind häufig in Hochtemperatur-Spritzprozessen wie beispielsweise dem Atmosphärischen-Plasma-Spritzen zu finden. Theoretische Maximalwerte für ein rein elastisches Materialverhal-

ten bei temperaturunabhängigen Materialeigenschaften und einer perfekten Anbindung werden wie folgt bestimmt [34, 108]:

$$\sigma_A = E_B \alpha_B \cdot (T_M - T_{Su}) \quad (2.2)$$

E_B ist der E-Modul und α_B der Wärmeausdehnungskoeffizient der Beschichtung, T_M die Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials und T_{Su} die mittlere Substrattemperatur während der Beschichtung. Diese Werte sind im Realfall jedoch aufgrund von Entspannungsprozessen (bspw.: plastische Verformung oder Rissbildung) geringer [108].

Zudem kommt es aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten von Substrat und Beschichtungsmaterial zu thermischen Eigenspannungen (σ_{Th}) während des Abkühlprozesses [34, 104]. Je nach Materialkombination ist die Bildung von Zug- oder Druckeigenspannungen, abhängig vom Verhältnis der Ausdehnungskoeffizienten in der Schicht, möglich:

$$\sigma_{Th} = \frac{E_B}{1 - \nu_B} \cdot (\alpha_B - \alpha_{Su}) \cdot (T_S - T_0) \quad (2.3)$$

ν_B ist hierbei die Poissonzahl der Beschichtung, α_{Su} der Wärmeausdehnungskoeffizient des Substrates und T_0 steht für Raumtemperatur.

Technologien mit hoher kinetischer Energie, wie beispielsweise das Kaltgasspritzen, erzeugen zusätzlich Peening-Spannungen (σ_{Peen}) durch die plastische Verformung des Materials und erzeugen somit Druckeigenspannungen in der Schicht, ähnlich wie beispielsweise beim Kugelstrahlen [110, 111]. Diese bieten Vorteile in Bezug auf die Ermüdungslebensdauer gegenüber anderen thermisch gespritzten Beschichtungen, welche Zugspannungen aufweisen [112]. Rech et al. [113] konnte zeigen, dass ein Substratvorheizen die Druckeigenspannungen reduzieren kann, vermutlich durch eine geringere Dehnungsbehinderung. Eine Abschätzung der Peening-Spannungen ist aufgrund der vielen Einflussfaktoren analytisch kaum möglich. Hierfür finden sich in der Literatur simulative Ansätze [110, 111]. Darüber hinaus kann auch eine Phasenumwandlung innerhalb des Beschichtungssystems zu Spannungen führen [114]. Zur Beurteilung von Eigenspannungen kommen Messverfahren wie die Bohrlochmethode (Kapitel 4.7.1) oder die Krümmungsmessung (Kapitel 4.7.1) zum Einsatz [115].

In dickeren Schichten kommt es zu einem verfrühten Versagen. Ursache ist, dass mit steigender Beschichtungsdicke die gespeicherte elastische Energie zunimmt, welche schlussendlich zur Delamination führt, wenn die Grenzflächenfestigkeit überschritten wird. Dies kann noch während des Beschichtungsprozesses oder im anschließenden Anwendungsfall auftreten. [34]

Für dünne Beschichtungen mit gleichmäßiger Spannungsverteilung kann dies vereinfacht durch die Freisetzungsrates der Formänderungsarbeit (G_W) beschrieben werden:

$$G_W = \frac{\sigma_B^2 h}{2E} \quad (2.4)$$

hierbei ist σ_B die Spannung der Beschichtung, h die Schichtdicke und E der Elastizitätsmodul. Wird hierbei ein kritischer Wert (G_{krit}) überschritten, kommt es zur Delamination der Beschichtung. Eine Steigerung von (G_{krit}) kann beispielsweise durch erhöhte Substrattemperaturen oder eine verbesserte Adhäsion durch eine andere Substratvorbehandlung erzielt werden [34, 108].

2.3.3 Kaltgasspritzen

Im Bereich der thermischen Spritzprozesse zählt das Kaltgasspritzen (KGS), in den 1980er Jahren von A. Alkimov et al. entwickelt, zu den neueren Verfahren. Beim Kaltgasspritzen werden Pulverpartikel in einem Gasstrahl durch Laval Düsen (konvergent-divergente Düsen) auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt und prallen im festen Zustand auf das Substrat auf, wo sie bei materialabhängigen, optimalen Bedingungen dichte und fest haftende Schichten bilden. Im Gegensatz zu konventionellen thermischen Spritzverfahren werden die Pulverteilchen beim KGS nicht geschmolzen. Die Schichtbildung erfolgt durch einen kinetischen Prozess, bei dem die hohe kinetische Energie zur Verformung der einzelnen Teilchen führt. [115, 116, 117, 118]

Durch die spezifischen Prozessbedingungen des KGS lassen sich unerwünschte Effekte wie Oxidation, Verdampfen oder Kristallisation vermeiden und die ursprüngliche Mikrostruktur des Materials bleibt weitestgehend erhalten. Einen weiteren Vorteil stellen die hohen Abscheideraten dar, was den Prozess für die industrielle Anwendung attraktiv macht. Dem gegenüber stehen jedoch die hohen Kosten, welche durch den Verbrauch großer Gasvolumina (Helium (He) und Stickstoff (N_2)) entstehen. Darüber hinaus ist das Verfahren auf die Verwendung duktiler Pulverpartikel beschränkt, da spröde Materialien

keine optimale Beschichtung bilden können. In den letzten Jahren konnten jedoch auch erfolgreich Keramikbeschichtungen unter Verwendung speziell zugeschnittener Pulver hergestellt werden [119, 120]. Ein weiteres Problem kaltgasgespritzter Schichten ist ihre geringe Duktilität. Das KGS findet nicht nur in der Luft- und Raumfahrtindustrie Anwendung, sondern eröffnet auch neue Möglichkeiten für weitere Branchen wie die Automobil- und Elektroindustrie. [34, 115, 121, 122]

Aufbau der Spritzanlage, Prozessablauf und Schichtaufbau

In Abbildung 2.5 ist der Aufbau einer Kaltgasanlage dargestellt. Im Wesentlichen besteht die Anlage aus einer Gasversorgung, einer Pulverfördereinheit und der Spritzpistole (mit Vorkammer und Düse). Als Prozessgase dienen meist He und/oder N_2 . Das Gas wird mit einem Druck von bis zu 50 bar der Spritzpistole zugeführt und dort durch einen Gasheizer auf Temperaturen von 1100 °C aufgeheizt. Hierdurch können, neben der Partikelerwärmung, höhere Gasgeschwindigkeiten erzielt werden. Über einen Pulverförderer wird das Metallpulver mit Hilfe eines gesonderten Gasstroms zur Düse geleitet und dort radial eingeleitet. Das Gas-Pulver-Gemisch wird anschließend in einer Lavaldüse auf Überschallgeschwindigkeit (Geschwindigkeiten bis zu 1500 m/s) beschleunigt. Durch den Gasstrom wird das Pulver in Richtung Substrat beschleunigt und trifft dort mit Geschwindigkeiten von 200–1200 m/s auf. Die initialen Prozessparameter haben zudem einen direkten Einfluss auf die Partikeltemperatur beim Aufprall. [34, 115, 122, 123]

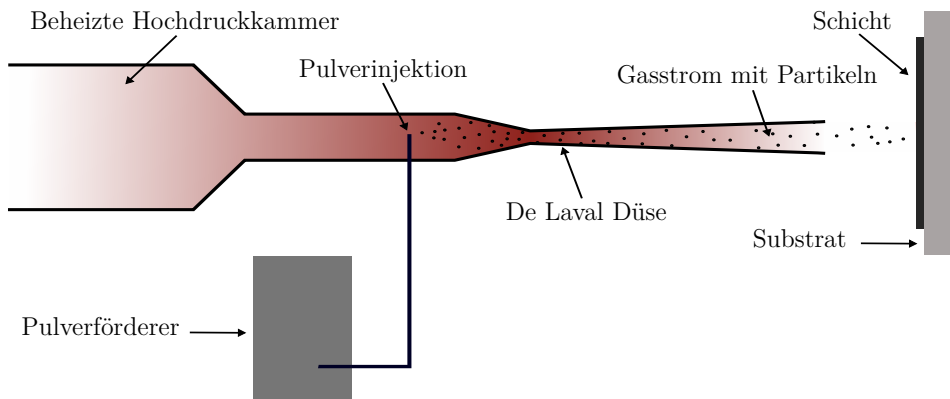


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer Kaltgasanlage (nach [124] veröffentlicht unter CC BY 3.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>)

Beim KGS erfolgt die Schichtbildung ausschließlich durch einen kinetischen Prozess. Die Bildung einer Schicht setzt voraus, dass die materialspezifische kritische Aufprallge-

schwindigkeit für eine bestimmte Partikelgröße erreicht wird [116, 117, 118]. Schmidt et al. [117] definierten diese Geschwindigkeit als diejenige, bei der, bei konstanter Aufpralltemperatur, eine Depositionseffizienz von 50 % erreicht wird. Bei duktilen Materialien steigt die Partikelanhaftung mit steigender Geschwindigkeit bis zu einem Maximum knapp unter 100 %, bevor sie langsam auf 0 % abfällt, bedingt durch erosive Effekte wie die hydrodynamische Penetration des Substrats. Das Spritzfenster erstreckt sich zwischen der erosiven v_{ero} und der kritischen Geschwindigkeit v_{krit} . Im Gegensatz dazu wird bei spröden Materialien typischerweise der erosive Effekt bei allen Geschwindigkeiten beobachtet, solange die Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur bleiben, da diese Materialien sich nicht ausreichend verformen. v_{krit} ist hauptsächlich von der kinetischen Energie, der Materialfestigkeit und der Wärmeentwicklung durch plastische Verformung abhängig. Sie wird durch die Materialeigenschaften und die -temperatur beim Aufprall wie folgt dargestellt:

$$v_{\text{krit}} = \sqrt{\frac{A\sigma_f}{\rho} + Bc_p \cdot (T_M - T_P)} \quad (2.5)$$

ρ repräsentiert hierbei die Dichte, c_p die Wärmekapazität, T_M die Schmelztemperatur, T_P die durchschnittliche Partikeltemperatur beim Aufprall, A und B sind Konstanten und σ_f ist die temperaturabhängige Fließspannung. [115, 117]

Sobald die kritische Geschwindigkeit überschritten wird, kommt es zur Anhaftung der Partikel. Als Bindungsmechanismus wird in der Literatur hauptsächlich die Ausbildung der adiabaten Scherinstabilität (ASI) genannt [116, 117, 125]. Hierbei erfolgt zunächst eine elastische Deformation, die ein sphärisches Druckfeld vom ersten Substrat-Partikel-Kontaktpunkt ausgehend erzeugt. Bei ausreichender Energie während des Aufpralls tritt plastische Verformung auf, begleitet von Wärmeentwicklung (Umwandlung von kinetischer in thermische Energie) durch diese. Aufgrund der kurzen Aufprallzeit (Nanosekunden) herrschen quasi adiabatische Bedingungen, da die Wärme nicht schnell genug abgeführt wird und das Material erwärmt und somit erweicht wird. Ein Druckgradient im Spalt zwischen Substrat und Partikel erzeugt eine Scherbelastung, wodurch das erweichte Material seitlich beschleunigt wird und als Jet aus dem Spalt austritt. Diese viskose Strömung erreicht Temperaturen nahe der Schmelztemperatur aufgrund der hohen Verformungsraten. Der Druck nimmt nach wenigen Nanosekunden aufgrund der vergrößerten Kontaktfläche ab und auch die Temperaturverteilung ist innerhalb dieses Zeitraums homogen aufgrund von Wärmeleitung. Nach Bildung der ersten Schicht

werden weitere Partikel auf das Material aufgebracht, wodurch bereits abgeschiedene Partikel erneut verformt werden. Jedoch ist der Bindungsmechanismus noch nicht vollständig verstanden und auch andere bzw. zusätzliche Theorien werden diskutiert [126, 127]. Zusätzlich zur kritischen Geschwindigkeit identifizierten Adaan-Nyiah et al. [128] sowohl extrinsische als auch intrinsische Faktoren, die die Haftung beeinträchtigen können. Zu den extrinsischen Faktoren zählen Oberflächenoxide auf dem Pulver und dem Substrat, während intrinsische Faktoren Poren, Oxide oder andere Phasen innerhalb des Materials umfassen, die ebenfalls einen großen Einfluss auf die Materialduktilität haben.

Prozessparametereinfluss

Die Schichtentstehung wird durch die unterschiedlichen Prozessparameter gesteuert. So haben die Partikelgröße, das Material und die Anlagenparameter, wie beispielsweise die Gastemperatur oder die Spritzdistanz, einen direkten Einfluss auf die Partikelgeschwindigkeit und -temperatur, welche wiederum entscheidende Auswirkungen auf die Schichtqualität haben. So lässt sich beispielsweise durch höhere Partikelgeschwindigkeiten eine geringere Porosität einstellen, da höhere Geschwindigkeiten zu einer stärkeren Partikelverformung führen.

Die Partikeltemperatur und -geschwindigkeit werden durch die Gastemperatur und -geschwindigkeit beeinflusst. Bei höheren Gastemperaturen nimmt sowohl die Partikeltemperatur als auch die Partikelgeschwindigkeit zu. Eine Steigerung des Gasdrucks wirkt sich nur geringfügig auf die Partikeltemperatur aus, erhöht jedoch die Geschwindigkeit der Partikel. Dies ist besonders bei größeren Partikeln zu beobachten. [34, 129]

Beim KGS stehen typischerweise zwei verschiedene Gase zur Verfügung - N_2 oder He. Die Gase werden hauptsächlich aufgrund ihrer Eigenschaften wie geringer molarer Masse und Inertheit verwendet. Die Verwendung von He ermöglicht während des Prozesses höhere Gas- und Partikelgeschwindigkeiten, was die Spritzfähigkeit verschiedener Materialien verbessert [122, 129]. Ein Grund hierfür ist die geringere spezifische Masse von Helium, die zu einer reduzierten Trägheit und somit zu einer höheren Partikelbeschleunigung führt. Allerdings spricht der hohe Preis gegen eine Verwendung von He, weshalb oftmals N_2 mit einer höheren molaren Masse verwendet wird. [38, 130]

Ebenfalls spielt die Größe der Pulverpartikel eine wichtige Rolle und hat Einfluss auf Partikeltemperatur und -geschwindigkeit. Kleinere Partikel erreichen aufgrund der geringeren Trägheit eine höhere Geschwindigkeit und dementsprechend ist ihre Verweil-

zeit in der Düse und somit auch ihre Temperatur geringer. Allerdings können zu geringe Partikelgrößen auch Probleme verursachen, wie beispielsweise Ablagerungen an den Düsenwänden. Zudem können zu kleine Partikel durch den Bugstoßwellen-Effekt abgelenkt werden. [38, 131]

Eine erhöhte Förderrate kann zu einer Verringerung der Partikelgeschwindigkeit führen, da mehr Partikel im Gasstrom sich gegenseitig beeinflussen und somit die Geschwindigkeit reduzieren [130, 132]. Dieser Effekt tritt vor allem bei sehr hohen Fördermengen auf. Bei geringeren Fördermengen, wie sie üblicherweise verwendet werden, ist der Einfluss jedoch minimal, wie Neo et al. [133] und Ozdemir et al. [134] feststellten. Des Weiteren beeinflusst die Förderrate auch das Profil der Spritzspur. Bei höheren Förderraten werden beispielsweise dickere Spuren gebildet [130, 135].

Die Gasgeschwindigkeit im Spritzstrahl sinkt nach dem Austritt aus der Düse durch Interaktionen mit dem Umgebungsmedium und durch die Expansion ab [135]. Somit hat auch die Spritzdistanz einen Einfluss auf die Schichtbildung. Zunächst erfolgt bei geringen Spritzdistanzen eine weitere Beschleunigung der Partikel, da die Gasgeschwindigkeit kurz nach dem Düsenaustritt noch hoch ist. Wird aber die Gasgeschwindigkeit mit steigender Spritzdistanz geringer, so sinkt auch die Partikelgeschwindigkeit nach einiger Zeit wieder. Aber auch andere Faktoren wie beispielsweise der Spritzwinkel oder die Düsengeometrie können einen Einfluss auf die entstehende Schicht haben. [130]

2.3.4 Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft

Das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen wird den Verbrennungsspritzverfahren zugeordnet [34]. Es wird zwischen zwei Prozessen unterschieden. Zum einen dem Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Sauerstoff (HVOF engl.: High Velocity Oxygen Fuel), bei welchem ein Brenngas mit Sauerstoff verbrannt wird und zum anderen dem Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft (HVAF engl.: High Velocity Air Fuel), bei welchem komprimierte Luft anstatt Sauerstoff verwendet wird [115].

Das HVAF gewinnt zunehmend an Bedeutung in der thermischen Spritzindustrie und erfährt auch in der Forschung eine wachsende Beachtung. Dies ist vor allem auf die folgenden Gründe zurückzuführen: Das HVAF erzeugt höhere Gasgeschwindigkeiten und somit auch Partikelgeschwindigkeiten, bei moderaten Gas- bzw. Partikeltemperaturen, als das HVOF [34, 136]. Dies führt zu einem geringeren thermischen Einfluss auf das Einsatzmaterial, wodurch negative Aspekte wie beispielsweise Oxidation, Entkohlung und Phasenumwandlungen vermieden werden [121, 136, 137]. Aufgrund der hohen ki-

netischen Energie und der daraus resultierenden höheren Partikelverformung können dichte Schichten erzeugt werden. Zudem können durch die Verwendung von Luft anstatt Sauerstoff die Kosten reduziert werden [121]. Aufgrund dieser Faktoren eignet sich das Verfahren besonders für die Herstellung von Verschleiß- und Korrosionsschutzschichten, worauf sich auch ein Großteil der Forschung konzentriert [136, 138, 139, 140]. Diese Vorteile machen diesen Prozess auch zu einer attraktiven Reparaturmethode.

Aufbau der Spritzanlage, Prozessablauf und Schichtaufbau

Abbildung 2.6 veranschaulicht auf schematische Weise den Aufbau eines HVAF-Brenners. Der Prozess beginnt mit der Vermischung des Brennstoffs, beispielsweise Propan, mit Luft. Auch der Einsatz anderer Gase wie Methan oder Propylen ist möglich, wodurch die Gastemperatur erhöht bzw. gesenkt werden kann. Das Brenngasgemisch wird dann durch einen Keramikeinsatz mit mehreren kleinen Öffnungen in die Brennkammer geleitet, wo es entzündet wird, um eine kontrollierte Verbrennung zu ermöglichen.

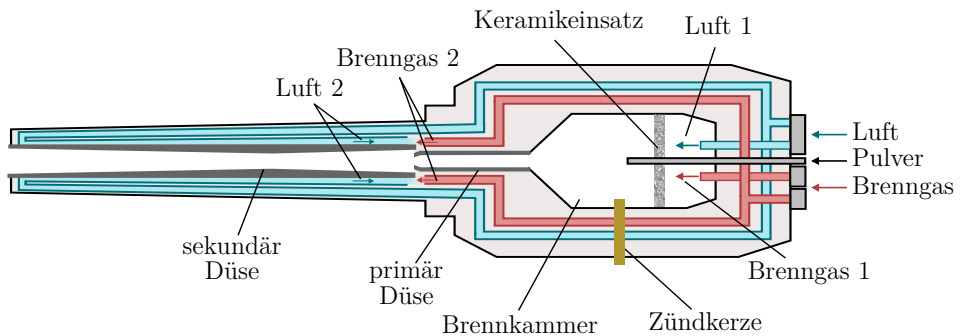


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau eines HVAF-Brenners (nach [141] veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Parallel dazu wird das Pulver axial in die Brennkammer eingeführt, wobei ein Trägergas verwendet wird, um einen gleichmäßigen und stabilen Transport zu gewährleisten. Der HVAF-Prozess kann mit einer oder zwei aufeinanderfolgenden Düsen betrieben werden, die entweder gerade oder konvergent-divergent sind. Wenn nur eine konvergent-divergente Düse verwendet wird, bewirkt die fortgesetzte Expansion im divergenten Abschnitt der Düse die Bildung eines Strahls mit Überschallgeschwindigkeit. Diese Konfiguration ermöglicht es, die Partikel auf höhere Geschwindigkeiten zu beschleunigen, was gleichzeitig zu einer deutlichen Reduzierung der Gas- und somit auch Partikeltemperatur führt. Eine Erhöhung der Gesamteffizienz des Prozesses kann durch

die Verwendung der sekundären Düse erzielt werden, da höhere Partikeltemperaturen (Ausgleich des Wärmeverlustes und zusätzlicher Energieeintrag durch eine zweite Kraftstoffverbrennung) realisiert werden können. Vor dem Einlass in die sekundäre Düse wird die Luft, die zur Kühlung des Brenners dient, mit einem zweiten Brenngasstrom kombiniert. Diese Kombination ermöglicht die sekundäre Verbrennung. In der sekundären Düse werden die Partikel weiter erhitzt und beschleunigt, um schließlich mit hoher Geschwindigkeit auf das Substrat aufzutreffen, wo sie durch die hohe kinetische Energie verformt werden. Dabei können die Partikel in einem geschmolzenen oder halbgeschmolzenen Zustand vorliegen. Für den Prozess können unterschiedliche Brennkammern und diverse sekundäre Düsen verwendet werden, wodurch sich unterschiedliche Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten einstellen lassen [142, 143].

Nur wenige Studien zum Bindungsmechanismus lassen sich in der Literatur finden. Es ist davon auszugehen, dass es zu einer mechanischen Verklammerung der Partikel mit dem Substrat kommt. Die zuerst auftreffenden Partikel verbinden sich mechanisch mit der Oberfläche des Substrats, wobei die folgenden Partikel auf diese haftenden Partikel treffen und nach und nach die Schicht aufbauen. Eine Untersuchung von Trompetter et al. [144] zeigte, dass das Erhitzen eines NiCr-Pulvers unterhalb seines Schmelzpunktes und dessen anschließendes Spritzen auf ein weiches Substrat zur tiefen Penetration der Partikel in das Substrat führt, wodurch eine mechanische Verklammerung entsteht. Bei Verwendung eines harten Substrats hingegen konnte ein höherer Anteil geschmolzener Partikel auf dem Substrat beobachtet werden. Dies legt nahe, dass die Partikel während des Aufpralls einen Teil ihrer kinetischen Energie in Wärme umwandeln, vermutlich aufgrund der erhöhten Deformation. Eine zusätzliche Konsequenz der beträchtlichen kinetischen Energie der Partikel zeigt sich in dem Phänomen des sogenannten Peening, das die Entstehung von Druckeigenspannungen in den Beschichtungen begünstigt [34].

Prozessparametereinfluss

Die Lavaldüse nimmt eine entscheidende Stellung im HVOF-Prozess ein, da sie maßgeblich die Beschichtungsqualität beeinflusst, indem sie den Zustand der Partikel während des Spritzvorgangs reguliert. Durch unterschiedliche Geometrien der Lavaldüse wird eine Steuerung der Partikeltemperatur und -geschwindigkeit ermöglicht. Die umfangreiche Diskussion über die vielfältigen Düsengeometrien ist in der Fachliteratur ausführlich dokumentiert [142, 143, 145, 146, 147].

Matikainen et al. [142] widmeten sich speziell den Auswirkungen verschiedener Düsengeometrien, bzw. Düsenausgangsdurchmesser auf den HVOF-Prozess. Die Unter-

suchungen ergaben, dass die Verwendung konvergent-divergenter Düsen und größerer Ausgangsdurchmesser zu einer erhöhten Partikelgeschwindigkeit und damit zu einer gesteigerten Dichte der erzeugten Beschichtung führen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Alroy [140] erzielt, der feststellte, dass die Porosität bei Verwendung unterschiedlicher Düsenausgangsdurchmesser Unterschiede aufwies. Bei Verwendung längerer Düsen und größerer Ausgangsdurchmesser konnte eine leichte Verringerung der Porosität beobachtet werden. Des Weiteren wurde festgestellt, dass bei kleineren Düsenausgangsdurchmessern eine höhere Depositionseffizienz erreicht wurde. Mit zunehmender Düsenlänge stieg die Depositionseffizienz zunächst an, um dann wieder abzunehmen.

Matikainen et al. [148] untersuchten zudem den Einfluss der Pulverpartikelgröße auf Temperatur und Geschwindigkeit. Eine Verringerung der Partikelgröße führte zu höheren Geschwindigkeiten und niedrigeren Temperaturen, was sich mit der geringeren Partikelmasse und der somit geringeren Trägheit zusammenhängt. Alroy [140] und Tor-kashvand [145] analysierten ebenfalls verschiedene Partikelgrößen und stellten fest, dass grobkörnige Pulver eine höhere Depositionseffizienz und Porosität aufweisen, bedingt durch unterschiedliche thermische und beschleunigungsbezogene Eigenschaften.

Die Brennstoffdrücke beeinflussen die Mikrostruktur der Beschichtungen ebenfalls. Lyphout et al. [146] fanden heraus, dass höhere Brennstoffdrücke zu höheren Partikeltemperaturen und somit Schichtdicken führen, während der Einfluss auf die Porosität gering war. Khamsepour et al. [39] untersuchten den Innen-Durchmesser-HVAF-Brenner mit Ti-6Al-4V-Pulver für geringe Spritzdistanzen und stellten fest, dass steigende Drücke die Porosität verringern. Höhere Luft- und Kraftstoffdrücke erhöhen die Partikelgeschwindigkeit und kinetische Energie.

Des Weiteren ergaben Untersuchungen von Khamsepour et al. [39], dass die Schichtdicke mit zunehmenden Drücken bei höheren Spritzdistanzen anstieg. Bei geringeren Spritzdistanzen konnte jedoch kein signifikanter Einfluss beobachtet werden. Daraus wurde geschlussfolgert, dass bei kürzeren Spritzdistanzen viele Partikel von der Oberfläche abprallen, was dazu führt, dass sie lediglich zur Verdichtung der Schicht beitragen und somit zu einer geringeren Porosität. Zusätzlich führte ein größerer Spritzabstand zu einer geringeren Substrattemperatur, was sich negativ auf die Erweichung und die Verformung der Partikel auswirken kann. Lyphout et al. [146] stellten fest, dass geringere Spritzabstände zu höheren Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten führen. Untersuchungen zur Pulverförderrate zeigten keinen Einfluss auf Porosität oder Oxidgehalt [34, 139]. Bobzin et al. [139] fanden jedoch heraus, dass die Korrosionsbeständigkeit mit steigender Pulverfördermenge abnimmt.

2.3.5 Vakuum-Plasma-Spritzen

Das letzte hier vorgestellte thermische Spritzverfahren ist das Vakuum-Plasma-Spritzen (VPS), welches 1974 von Mühlberger entwickelt wurde [34, 115]. Bei diesem Beschichtungsverfahren, welches im Vakuum stattfindet, wird ein Material in einem Plasma geschmolzen, beschleunigt und dann auf einer Oberfläche abgeschieden. [101]

Hauptvorteil des Verfahrens ist eine geringe Oxidation der Partikel während des Flugs und auch der Schicht- bzw. Substratoberfläche aufgrund der kontrollierten Atmosphäre. Hierdurch eignet es sich besonders für die Verarbeitung von hoch-schmelzenden oder hoch-reaktiven Materialien [115, 149]. Ein weiterer Vorteil sind die höheren Plasmageschwindigkeiten (2000–3000 m/s) im Vergleich zum Atmosphärischen-Plasma-Spritzen, welche zu höheren Partikelgeschwindigkeiten und somit zu einer geringeren Schichtporosität führen [34, 115]. Zudem kann das Substrat als Kathode geschaltet werden, wodurch die Probe gereinigt werden kann. Wird das Substrat positiv gepolt, so ist ein Heizen des Substrates möglich [101, 115].

Neben den Vorteilen sind jedoch die hohen Kosten als größter Nachteil des Verfahrens zu nennen. Durch den Betrieb im Vakuum erhöhen sich die Anlagekosten aufgrund des speziell erforderlichen Aufbaus. Vor allem im industriellen Rahmen sind die Kosten mehr als eine Größenordnung höher als für das atmosphärische Plasmaspritzen. Jedoch sind auch die aufwändige Wartung und die langen Durchlaufzeiten als nachteilig zu bewerten [115]. [34, 150, 151]

Anwendung findet das Verfahren hauptsächlich bei der Herstellung von Bondcoats für Turbinenschaufeln [34, 115]. Auch für Reparaturen der Haftvermittlerschicht findet eine Nutzung des Niederdruck-Plasmaspritzen (engl.: Low Pressure Plasma Spraying) statt [17].

Aufbau der Spritzanlage, Prozessablauf und Schichtaufbau

Der Prozess findet im Vakuum statt. Hierzu wird die Spritzkammer zunächst mit Vakuumpumpen evakuiert. Ein niedriger Druck (5–20 kPa) in der Kammer verhindert die Wechselwirkung der Plasmapartikel mit der Umgebungsluft. Der schematische Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten F4-Plasmbrenners ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Der Brenner wird während des Prozesses mit Kühlwasser gekühlt. Ein Plasma wird durch einen Lichtbogen erzeugt. Hierzu wird zwischen einer Anode und einer Kathode, die konzentrisch aufgebaut sind, eine elektrische Spannung (Gleichstrom) angelegt, wodurch der Lichtbogen entsteht. In diesen wird dann das Plasmagas eingeleitet.

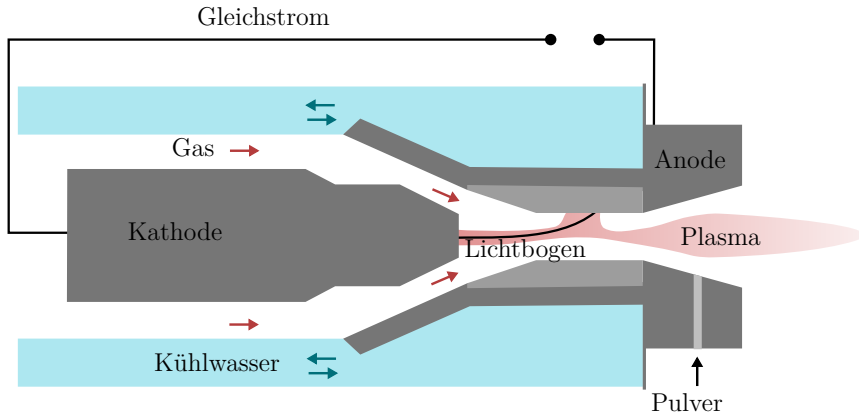


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau des F4-Plasmabrenners (adaptiert nach © Oerlikon Metco, mit freundlicher Genehmigung von Oerlikon Metco)

Als Plasmagase können Wasserstoff (H_2), Argon (Ar), Stickstoff (N_2) oder Helium (He) eingesetzt werden. Durch die Ionisation der Gasatome entsteht Plasma. Das Pulver wird radial in das Plasma eingespeist, als Trägergas kommt Ar zum Einsatz. Abhängig von der angelegten Spannung und dem verwendeten Plasmagas können Plasmatemperaturen von ca. 10000 K erreicht werden. [34, 115]

Die aufgeschmolzenen Pulverpartikel treffen mit hohen Geschwindigkeiten auf das Substrat, flachen ab und erstarren dort schnell aufgrund der deutlich geringeren Substrattemperatur. Die Geometrie der hierbei entstehenden Splats hängt von der Partikeltemperatur, der Partikelgeschwindigkeit und der Substrattemperatur ab, welche wiederum durch den Werkstoff und die Prozessparameter gesteuert werden können [152]. Die Schicht bildet sich nach und nach durch die Überlappung der einzelnen Splats aus.

Prozessparametereinfluss

Der VPS-Betrieb ist vergleichbar mit dem Atmosphärischen Plasmaspritzen. Lediglich die Spritzabstände unterscheiden sich aufgrund des Vakuums deutlich. Durch den Betrieb bei sehr geringen Drücken ist der Plasmastrahl länger und breiter. Ursache sind geringere Dichtegradienten zwischen Plasma und dem umgebenden Medium, was für verringerte Turbulenzen und somit auch einen verringerten Kaltgaseintrag sorgt. Daher muss unter anderem ein vergleichsweise höherer Spritzabstand gewählt werden, um ein Überhitzen des Substrats zu vermeiden. [34]

Refke et al. [153] zeigten, dass sowohl die Plasmageschwindigkeit als auch die Plasma- und Partikeltemperatur mit zunehmender Spritzdistanz sinken. Die Partikelgeschwindigkeit nimmt zunächst mit zunehmender Spritzdistanz leicht zu. In der Studie von Refke et al. [153] verhielt sich die Partikeltemperatur jedoch ähnlich wie die Geschwindigkeit. Kalfhaus et al. [154] fanden heraus, dass höhere Spritzabstände sowohl mit einer erhöhten Porosität als auch mit einem erhöhten Sauerstoffgehalt einhergehen.

Wird die geförderte Pulvermenge erhöht, kommt es zu einer Verringerung der Gasgeschwindigkeit und -temperatur, welche ebenfalls die Partikelgeschwindigkeiten und -temperaturen verringert [34]. Dies wiederum führt zu einer schnelleren Erstarrung, wodurch die Porosität steigt, während der Sauerstoffgehalt abnimmt [154]. Wird die Oberflächengeschwindigkeit erhöht, verringert sich die lokale Substrattemperatur und die Porosität steigt an. Auch der Sauerstoffgehalt nimmt zu.

Durch die Variation der Substrattemperatur beim Plasmaspritzen lässt sich die Schichtmikrostruktur beeinflussen. Durch die höheren Temperaturen nimmt die Erstarrungsgeschwindigkeit ab, wodurch sich der auftreffende Splat dem Untergrund besser anpassen kann und die Porosität verringert wird [154]. Kovářik et al. [155] stellte fest, dass über die Substrattemperatur beispielsweise die Spaltemorphologie, Korngröße und Schichtporosität beeinflusst werden können. Ab einer Substrattemperatur von über 400 °C konnten dichte Schichten mit guten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden.

In mehreren Studien konnte bei erhöhten Substrattemperaturen ein epitaktisches Wachstum der Schichten beobachtet werden [154, 156, 157]. Yoa et al. [156] und Yang et al. [157] zeigten für das atmosphärische Plasmaspritzen, dass hohe Abscheidetemperaturen beziehungsweise Substrattemperaturen zu einer epitaktischen Ausrichtung der Schichten führen. Kalfhaus stellte fest, dass beim Vakuum-Plasma-Spritzen bei hohen Substrattemperaturen vereinzelte epitaktische Bereiche in den Schichten entstehen, welche sich durch eine anschließende Wärmebehandlung mittels Heißisostatischem Pressen weiter in die Schicht hinein ausdehnten [36].

Wie auch bei den anderen Verfahren haben weitere Prozessparameter, wie beispielsweise der Spritzwinkel oder der Strom, einen Einfluss auf die entstehende Schicht [34]. Wird beispielsweise der Strom erhöht, so steigt die Plasmaleistung an und somit steigen sowohl die Plasmageschwindigkeit und -länge als auch die Plasmatemperatur [153].

2.3.6 Thermisches Spritzen als Reparaturprozess

In der Fachliteratur sind zahlreiche Untersuchungen zu finden, die den Einsatz des Thermischen Spritzens als Reparaturverfahren behandeln [37, 154, 158, 159, 160, 161, 162]. Zudem finden sich auch Patente, die die Reparatur von Turbinenschaufeln und Hochdruckturbinenkomponenten mittels KGS oder VPS behandeln, was die Relevanz des Themas widerspiegelt. [163, 164].

Yin et al. [165] sowie Raoelison et al. [166] präsentieren jeweils eine Zusammenfassung von Reparaturmöglichkeiten mittels Kaltgasspritzen. Anwendung findet das Kaltgasspritzen beispielsweise bei der Reparatur von Außenhautbauteilen an Militärflugzeugen [167]. Bei diesen Bauteilen kommt es zum Verschleiß durch Scheuern an den Befestigungslöchern, wodurch die Bauteile unbrauchbar werden. Mittels Kaltgasspritzen konnten die Aluminium 2024-T6 Bauteile mit 6061-Al-Pulver dauerhaft wiederhergestellt werden, wobei die Bauteile teilweise die geforderten Traglasten übertrafen. Fiebig et al. [160] demonstrierten die Herstellung von 3 mm dicken IN 738 Schichten mittels Kaltgasspritzen auf laserstrukturierten IN738-Substraten. Diese Nickelbasis-Superlegierungen werden häufig in Hochtemperaturanwendungen eingesetzt. Ogawa et al. [124] identifizierten, dass die Integration von Kaltgasspritzen mit nachfolgender Wärmebehandlung die mechanischen Eigenschaften von IN 738LC verbessert, was das Verfahren als potenziellen Reparaturprozess qualifiziert.

Insgesamt gibt es in der Literatur vergleichsweise wenige Studien, die die Eignung des HVAF-Verfahrens als Reparaturverfahren analysieren. Owoseni et al. [37] verwendeten das HVAF-Verfahren zur Reparatur von Ti-6Al-4V unter Verwendung von Pulver mit der gleichen Zusammensetzung. Die Beschichtungen wiesen eine hohe Dichte auf, mit einer Porosität von weniger als 0,5 %. Darüber hinaus zeigten diese Beschichtungen sowohl beim Gleit- als auch beim Erosionsverschleiß gute Leistungen, vergleichbar mit dem Ti-6Al-4V Substratmaterial. Eine andere Studie von Khamsepour et al. [39] untersuchte die Eignung des Inner Diameter-High Velocity Air Fuel Brenners als Reparaturmethode für Ti-6Al-4V. In diesem Fall kam es jedoch zu einer unerwünschten Phasenumwandlung. Zudem wiesen die hergestellten Proben eine zu hohe Porosität im Vergleich zu den Kaltgas gespritzten Vergleichsproben auf. Baiamonte et al. [168] untersuchten das handgeführte HVAF-Verfahren zur Unterstützung von Vor-Ort-Reparaturen für karbidreiche Beschichtungen in Anlagen, die reine Biomasse verarbeiten. Die erzielten Ergebnisse sind mit dem derzeitigen Stand der Technik vergleichbar und zeigen das hohe Potenzial des HVAF-Verfahrens für die Reparatur.

Publikationen, die sich mit der Nutzung des VPS als Reparaturverfahren befassen, sind ebenfalls selten. Im Rahmen des SFB TR103-Vorgängerprojekts untersuchten Kalfhaus et al. [154] das Verfahren zur Wiederherstellung von einkristallinen CMSX-4-Substraten mithilfe eines Pulvers ähnlicher chemischer Zusammensetzung. Dabei wurde der Einfluss verschiedener Prozessparameter analysiert. Besonderes Augenmerk wurde auf die Untersuchung des Substrattemperatureinflusses mittels beheizbarem Probenhalter gelegt. Durch optimierte Beschichtungsparameter und eine gezielte Wärmebehandlung mittels Heißisostatischem Pressen konnten dichte Schichten mit optimalen γ/γ' -Mikrostrukturen hergestellt werden.

2.4 Gerichtete Rekristallisation

Wie in der Literatur beschrieben, hat die Korngröße einen erheblichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften eines Werkstoffs. So kann, wie bereits in Kapitel 2.2.1 erwähnt, durch die Verwendung einkristalliner Nickelbasis-Superlegierungen die TET einer Turbine gesteigert werden. Die Kornstruktur in einem Gefüge kann durch eine gezielte Wärmebehandlung eingestellt werden.

Das gerichtete Glühen, auch gerichtete Rekristallisation genannt, stellt eine Möglichkeit dar, die Mikrostruktur in einem Material zu modifizieren. Das Verfahren wurde erstmals in den 1930er Jahren von Andrade angewendet [169]. Hierbei wird das Werkstück durch eine heiße Zone mit einem hohen Temperaturgradienten bewegt. So ist es möglich, ein gerichtetes Gefüge mit kolumnaren Körnern bis hin zu einer einkristallinen Mikrostruktur zu erzeugen [40, 170].

Der Prozess wird in der Literatur nach den zwei Hauptantriebskräften in die primäre und die sekundäre Rekristallisation unterteilt, welche auch in Kombination auftreten können. Aus der Literatur ist bekannt, dass nach dem Kaltumformen eines Gefüges eine Kornstruktur entsteht, die zu einer erhöhten Festigkeit, aber gleichzeitig geringer Dehnung führt. Die Ursache für diese Verfestigung sind Versetzungen, die sich während der plastischen Verformung bilden und ansammeln. Ein ähnlicher Prozess, bei dem sich starke Umformungen der Partikel ereignen, findet auch bei kinetischen Spritzprozessen, wie dem KGS, statt [171]. Bei der primären Rekristallisation handelt es sich hauptsächlich um die Reduktion der in Versetzungen gespeicherten Energie, die durch die Umformung entstanden ist. Es entstehen neue Körner durch die thermische Aktivierung der Rekristallisationsmechanismen (Keimbildung und Keimwachstum). Dieser Prozess hilft, die durch Verformung eingeführte Energie abzubauen. Höhere Verformungsgrade beschleunigen

nigen die primäre Rekristallisation und führen zu einem feiner ausgeprägten Gefüge. In der Literatur gibt es Ansätze, die zeigen, dass durch Verformung eine bevorzugte Textur im Material erzeugt werden kann. Diese Textur zusammen mit dem feinen, entstehenden Gefüge kann die Grundlage für eine gerichtete primäre Rekristallisation darstellen. [40, 43, 172]

Ein weiteres Kornwachstum wird durch eine geringe Korngröße bedingt. Hierbei unterscheidet man zwischen zwei Mechanismen. Zum einen die stetige Kornvergrößerung, bei welcher sich der mittlere Korndurchmesser gleichmäßig erhöht. Dies führt zu einer homogenen Zunahme der Korngröße im gesamten Material. Zum anderen die unstetige Kornvergrößerung. Diese wird auch als sekundäre Rekristallisation bezeichnet und beschreibt den Prozess, bei dem nur einzelne Körner wachsen, während andere ihre Größe kaum verändern. Dies führt zu einer heterogenen Korngrößenverteilung im Material. Die Verringerung der Korngrenzfläche pro Volumeneinheit ist die treibende Kraft hinter diesem Prozess. Kleinere Körner haben eine höhere Oberfläche im Vergleich zum Volumen als größere, was dazu führt, dass durch Diffusionsprozesse größere Körner auf Kosten von kleinen wachsen. [40, 43, 172]

Die treibende Kraft für die primäre Rekristallisation ist deutlich höher als die für die sekundäre Rekristallisation, weshalb die sekundäre Rekristallisation langsamer bzw. bei höheren Temperaturen stattfindet. Zudem treten bei geringeren Temperaturen Erholungsprozesse auf, bei welchen es zum Abbau von Versetzungen kommt, ohne eine Neubildung des Gefüges. [43]

Prozessparameter wie die Ziehgeschwindigkeit, die Glühtemperatur und der Temperaturgradient vor der heißen Zone, zusammen mit mikrostrukturellen Parametern wie der anfänglichen Korngröße, der Textur sowie der Verteilung von unlöslichen und löslichen Partikeln, haben einen maßgeblichen Einfluss auf die entstehende Mikrostruktur bei der gerichteten Rekristallisation [40].

Für die primäre Rekristallisation ist eine Aktivierungstemperatur erforderlich, die in der Regel das 0,3-0,5-fache der Schmelztemperatur beträgt. Höhere Glühtemperaturen beschleunigen die primäre Rekristallisation aufgrund von vermehrter Keimbildung, was zu einem feineren Gefüge bei kürzerer Haltezeit führt. Eine zu geringe Glühtemperatur führt bei der sekundären Rekristallisation zu einer geringeren Korngrenzmobilität, sodass die Körner nicht ausreichend schnell wachsen. Im Gegensatz dazu führen zu hohe Temperaturen zu unerwünschtem Kornwachstum vor der heißen Zone. Mit einer steigenden Temperatur kann auch die Ziehgeschwindigkeit erhöht werden, da eine höhere Korngrenzmobilität vorliegt. [40, 42, 43]

Ein zu niedriger Temperaturgradient bedingt eine unzureichende Triebkraft für das gerichtete Wachstum, wodurch eine äquiaxiale Struktur entsteht [40]. Einige Studien zeigen jedoch, dass auch geringe Gradienten zu einem kolumnaren Wachstum führen können [40, 173, 174]. So zeigten Crains et al. [175] für Nickelbasis-Superlegierungen, dass ein Gradient von 35-55 °C/cm ausreichend ist, um eine kolumnare Struktur zu erzielen.

Auch für die Ziehgeschwindigkeit existiert sowohl ein oberes als auch ein unteres Limit, was in der Literatur umfassend dokumentiert ist [41, 42]. Diese hängen sowohl vom Material als auch von der Glühtemperatur ab. Bei zu langsamer Ziehgeschwindigkeit kann sich vor der heißen Zone eine äquiaxiale Kornstruktur bilden. Andererseits führen zu hohe Geschwindigkeiten dazu, dass die Korngrenzgeschwindigkeit überschritten wird, was schließlich bei viel zu hohen Geschwindigkeiten ebenfalls zur Bildung einer äquiaxialen Kornstruktur führt. Zhang et al. [42] stellte zudem fest, dass die optimale Ziehgeschwindigkeit mit steigender Glühtemperatur zunimmt, da die Korngrenzgeschwindigkeit steigt.

Neben den Prozessparametern haben auch mikrostrukturelle Aspekte einen entscheidenden Einfluss. Zu diesen Faktoren zählen die gespeicherte Umformenergie, die Korngröße, die Textur sowie die Phasen, deren Größe, Verteilung und Löslichkeit bei der Verarbeitungstemperatur. Genaue Einflussfaktoren unterscheiden sich je nach Material.

Ein kritischer Verformungsgrad muss erreicht werden, bevor die primäre Rekristallisation einsetzen kann. Unterhalb dieses kritischen Wertes erfolgt lediglich eine Erholung [43]. Die primäre Rekristallisation beeinflusst die sekundäre Rekristallisation insofern, als sie das Ausgangsgefüge für die sekundäre Rekristallisation bildet [40]. Ebenfalls spielt die Textur einen wesentlichen Einfluss, so kann sie das Wachstum einer kolumnaren Struktur behindern. Zhang et al. [176] zeigten für reines Eisen, dass eine stärkere Texturierung, bedingt durch eine stärkere Umformung, die Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen und Zwillingsgrenzen begünstigt, die eine geringere Korngrenzmobilität aufweisen und somit das kolumnare Kornwachstum behindern. [172].

Auch lösliche Phasen wie die γ' -Phase üben einen Einfluss aus. Für die primäre Rekristallisation existieren widersprüchliche Angaben darüber, ob die γ' -Phase aufgelöst sein muss, um die Bildung der primären Rekristallisation zu ermöglichen [40]. Bei der sekundären Rekristallisation hingegen ist eine Auflösung der γ' -Phase erforderlich. Cox et al. [177] beobachteten eine Zunahme der rekristallisierten Fläche bei Temperaturen oberhalb der γ' -Lösungstemperatur. γ' -Phasenanteile wurden in dieser Studie mittels ThermoCalc ermittelt. Ab 1100 °C nimmt der Phasenanteil bei CMSX-4 rapide ab,

bis bei 1275 °C nur noch 20-30 % vorliegen. Auch Lee et al. [178] beobachteten, dass die Korngrenzenbewegung kurz oberhalb der γ' -Lösungstemperatur ein Maximum erreicht, bevor sie aufgrund eines veränderten Diffusionsmechanismus wieder abnimmt. Für CMSX-4 fand Ramsperger [179], dass die γ' -Phase in einem Temperaturbereich von 1250 °C und 1350 °C aufgelöst wird. Handelt es sich um ein Material, das mittels selektivem Elektronenstrahlschmelzen hergestellt wurde, weicht dieser Wert leicht ab.

Zudem haben auch unlösliche Partikel durch ihre Anordnung und Verteilung einen Einfluss auf das Wachstum und die Ausrichtung der Körner, wobei sie sowohl förderliche als auch hemmende Wirkungen ausüben können [40]. So konnte für oxiddispersionsverstärkte-Legierungen gezeigt werden, dass die ins Material eingebrachten, gerichtet vorliegenden Oxide auch unter isothermen Bedingungen zu einem kolumnaren Wachstum führen können. Liegt die Schiebrichtung normal zur Extrusionsrichtung also zur Anordnung der Oxide, so ist das kolumnare Wachstum reduziert. [180]

Selbst geringe Mengen von Fremdphasen oder Verunreinigungen können die Bewegung von Korngrenzen während der Rekristallisation erheblich beeinflussen. Die Wirkung dieser Partikel auf die Korngrenzenbewegung hängt dabei maßgeblich von ihrer Größe und Verteilung ab. Während grobe Partikel die Rekristallisation durch eine erleichterte Keimbildung tendenziell fördern, führen feine, homogen verteilte Teilchen zu einer deutlichen Behinderung des Prozesses. Der zugrundeliegende Mechanismus, das sogenannte Zener-Pinning, beruht auf der Energieeinsparung, wenn eine Korngrenze auf ein Teilchen trifft. Da beim Ablösen diese Energie wieder aufgebracht werden müsste, entsteht eine rücktreibende Kraft auf die Korngrenze, die deren Bewegung hemmt oder bei ausreichender Stärke komplett unterbinden kann. [40, 43, 172]

Die Beweglichkeit der Korngrenze hängt auch von der Orientierungsbeziehung ab. Die Korngrenzen lassen sich in verschiedene Typen unterteilen, die sich deutlich in ihren Eigenschaften und ihrer Beweglichkeit unterscheiden. Kleinwinkelkorngrenzen mit Missorientierungen unter 10-15 ° bestehen aus regelmäßigen Versetzungsanordnungen und weisen aufgrund ihrer Orientierungsbeziehung eine relativ geringe Mobilität auf, was die Rekristallisation tendenziell hemmt. Im Gegensatz dazu zeigen Großwinkelkorngrenzen (>10-15 ° Missorientierung) eine komplexere Struktur und aufgrund ihrer Orientierungsbeziehung eine deutlich höhere Mobilität, wodurch sie die Rekristallisation begünstigen. [172]

Kalffhaus et al. [159] hat die Korngrenzgeschwindigkeit für eine mittels VPS hergestellte Probe mit einer mittleren Korngröße von 5 μm bestimmt, um hierdurch die Schiebgeschwindigkeit der Probe abzuschätzen. Die Berechnung ergab eine Korngrenzge-

schwindigkeit von ca. 1 mm/min. Die maximale Geschwindigkeit der Korngrenzenbewegung lässt sich dabei durch folgende Gleichung beschreiben [181]:

$$v_{\text{KG}} = \delta \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)\right). \quad (2.6)$$

Dabei bezeichnet Q die Aktivierungsenergie für die Atomübertragung an der Korngrenze (entspricht der Ni-Selbstdiffusion mit 142,3 kJ/mol¹ [181]), R die Gaskonstante, δ die Sprungweite der Atome (0,2034 nm [182]), ν die atomare Sprungfrequenz (10^{13} 1/s [183]), T die Temperatur und ΔG_{Kw} die treibende Kraft für das Kornwachstum.

Die treibende Kraft ΔG_{Kw} ist unabhängig von der Geschwindigkeit der heißen Zone und setzt sich aus zwei Komponenten, der gespeicherten Energie der Korngrenzen ΔG_{K} und dem hemmenden Zener-Pinning-Effekt zusammen ΔG_{P} [180]:

$$\Delta G_{\text{Kw}} = \Delta G_{\text{K}} - \Delta G_{\text{P}}. \quad (2.7)$$

Die hemmende Wirkung des Zener-Pinning-Effekts wird durch Oxidpartikel verursacht und hängt von deren Grenzflächenenergie, Volumenanteil und Radius ab. Da der nachgewiesene Oxidgehalt jedoch gering war, wurde er von Kalfhaus et al. vernachlässigt. Die Korngrenzenergie ΔG_{K} berechnet sich nach [184]:

$$\Delta G_{\text{K}} = \frac{2\gamma}{r_{\text{K}}}. \quad (2.8)$$

Mit γ als Energie einer Großwinkelkorngrenze (0,88 J/m² [184]) und r_{K} als mittlerem Kornradius.

3 Materialien und Probenherstellung

3.1 Materialien

Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Materialien vorgestellt. Es wird auf die Herstellungsprozesse des Substrates und der Pulver sowie auf die chemischen Zusammensetzungen eingegangen. Zudem wird der Sauerstoffgehalt und die Partikelgrößenverteilungen der Pulver bestimmt. Die verwendeten Charakterisierungsmethoden und das Vorgehen werden in Kapitel 4 genauer erläutert.

3.1.1 Substratmaterial

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wird eine einkristalline EBRO 1 Legierung als Substrat verwendet, welche in ihrer chemischen Zusammensetzung auf der CMSX-4 Legierung der Firma Canon-Muskegon (Lincoln, USA) basiert. Die Bezeichnung ERBO 1 setzt sich aus den zwei Hauptstandorten (Erlangen und Bochum) des SFB Transregio 103 zusammen und wird im Rahmen dieses Projektes verwendet. Die Legierung lässt sich den Nickelbasis-Superlegierungen der zweiten Generation zuordnen, welche typischerweise drei Gew.-% Re enthalten. Materialdaten der Legierung sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Verwendete Materialdaten für die Berechnung der Aufprallbedingungen mittels KSS-Software

Dichte in Kg/m ³	Solidustemperatur in °C	Liquidustemperatur in °C	Wärmekapazität in J/(Kg K)	Zugfestigkeit in N/mm ²
8700 [185]	1330 [179]	1396 [179]	400 [185]	942 [36]

Anwendung findet diese Legierung bei Hochtemperatur-Laufschaufeln sowohl in Flugzeuggasturbinen als auch in stationären Gasturbinen, bei welchen eine hohe Hochtemperaturfestigkeit, Oxidations- und Heißgaskorrosionsbeständigkeit gefordert ist. In Tabelle 3.2 ist die chemische Zusammensetzung des Substratmaterials gegeben.

Tabelle 3.2: Chemische Zusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten ERBO 1 Legierung in Gew.-% (nach mitgeliefertem Datenblatt)

Element	Ni	Co	Cr	Al	W	Re	Ta	Ti	Mo	Hf
ERBO 1	bas.	9,6	6,4	5,6	6,4	2,9	6,5	1	0,6	0,1

Die einkristallinen Gussplatten mit den Abmaßen 110 mm x 100 mm x 20 mm werden mittels Bridgman-Prozess bei der Firma Arconic Engines Research Center (Pittsburgh, USA) aus einer Masterschmelze der Firma Canon-Muskegon (Muskegon, USA) hergestellt und vom Projekt SFB Transregio 103 zur Verfügung gestellt. Einkristalline Platten im Gusszustand weisen die Kennzeichnung ERBO 1A auf. Um die geforderten Materialeigenschaften einzustellen, müssen diese nach dem Guss wärmebehandelt werden. Erfolgt ein anschließendes Lösungsglühen mit schnellem Abschrecken, erhalten die Platten die Bezeichnung ERBO 1B. In diesem ersten Schritt der Wärmebehandlung erfolgt eine zweistufige Lösungsglühbehandlung (siehe Tabelle 3.3). In einem zweiten Schritt werden die Platten einer Ausscheidungshärtung unter Schutzgas (Argon) unterzogen, hiernach erhalten sie die Bezeichnung ERBO 1C. In der vorliegenden Arbeit werden die Substrate im vollständig wärmebehandelten Zustand verwendet. Die gemessene Vickershärte beträgt für ERBO 1C 426 HV. Detailliertere Informationen zur Wärmebehandlung von Nickelbasis-Superlegierungen finden sich in Kapitel 2.2.2.

Tabelle 3.3: Wärmebehandlungsschritte der in dieser Arbeit verwendeten ERBO 1 Legierung

Wärmebehandlung	Stufe	Temperatur in °C	Heiz-/Kühlrate in °C/min	Haltezeit in h
Lösungsglühen (ERBO 1B)	Aufheizen	1290	20	-
	Halten	1290	-	1
	Aufheizen	1300-1315	1	-
	Halten	1300-1315	-	6
	Kühlen	≤ 800	150-400	-
Ausscheidungshärten (ERBO 1C)	Halten	1140	-	4
	Kühlen	RT	-	-
	Halten	870	-	16
	Kühlen	RT	-	-

Anschließend werden aus den Platten Proben mittels Drahterodieren herausgetrennt. Es werden unterschiedliche Probengeometrien verwendet (vgl. Tabelle 3.4). Zum Einen quadratische Proben (25 mm x 25 mm x 3 mm), welche für die gesamte mikrostrukturelle Charakterisierung der Prozessparameteroptimierung (PPO), Single-Splat-Experimente

(SS), die Spannungsbestimmung mittels inkrementeller Bohrlochmethode (BL) (siehe Kapitel 4.7.1) und die finalen Proben (FP) verwendet werden. Zur Ermittlung der Haftzugfestigkeit (HZ) (siehe Kapitel 4.7.2) wurden zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von 3 mm verwendet. Als Substratmaterial für die Spannungsmessungen mittels Krümmungsmethode mit dem In-situ coating properties (ICP) Sensors (Kapitel 4.7.1) kommt Edelstahl zum Einsatz. ERBO 1 Substrate mit den benötigten Abmessungen von 228 mm x 25,4 mm x 3 mm stehen nicht zur Verfügung. Die chemische Zusammensetzung des Edelstahls ist im Anhang in Tabelle A.1 zu finden. Nach dem Beschichten werden aus den quadratischen Proben mit der finalen Beschichtung runde Proben ($\varnothing$ 6 mm) für die Wärmebehandlung zum gerichteten Kornwachstum (GK) mittels Drahterodieren herausgetrennt. Vor dem Beschichten werden alle Substrate zehn Minuten in einem Ultraschallbad gereinigt.

Tabelle 3.4: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Substratgeometrien, mit den dazugehörigen Materialien, Abmessungen und dem Verwendungszweck (Prozessparameteroptimierung (PPO), Single-Splat-Experimente (SS), Eigenspannungsmessungen mittels Bohrlochmethode (BL), Haftzugversuche (HZ), finale Proben zur Probenanalyse (FP) und Wärmebehandlung gerichtetes Kornwachstum (GK))

Form	Maße in mm	Material	Verwendungszweck
Quadratisch	25 x 25 x 3	ERBO 1B/1C	PPO, SS, BL, FP
Rund	$\varnothing$ 25 x 3	ERBO 1C	HZ
Rechteckig	228 x 25,4 x 3	Edelstahl	ICP
Rund	$\varnothing$ 6	ERBO 1C	GK

Substratvorbehandlung

Um den Einfluss unterschiedlicher Substratvorbehandlungen auf die Haftung der Schichten zu untersuchen, werden verschiedene Verfahren verwendet. Die verwendeten Substratvorbehandlungen sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Hier wird auch der Verwendungszweck der Substrate angegeben: Prozessparameteroptimierung (PPO), Single-Splat-Experimente (SS), Eigenspannungsmessungen mittels Bohrlochmethode (BL), Haftzugversuche (HZ), finale Proben (FP) für die Probenanalyse und Proben für die gerichtete Rekristallisation (GK). Die Rauheit der Substrate (R_a und R_{max}) wird mit dem Cyberscan CT350 von cyberTECHNOLOGIES (Eching, Deutschland) nach DIN EN ISO 4287 gemessen (vgl. Kapitel 4.6.7).

Tabelle 3.5: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Substratvorbehandlungen, die erzielten Rauheiten (R_a und R_{max}), sowie der Verwendungszweck (Prozessparameteroptimierung (PPO), Single-Splat-Experimente (SS), Eigenspannungsmessungen mittels Bohrlochmethode (BL), Haftzugversuche (HZ), finale Proben zur Probenanalyse (FP) und Proben für die Wärmebehandlung(GK))

Vorbehandlung	R_a in μm	R_{max} in μm	Verwendungszweck
Heißsandstrahlen	5,11	63,24	PPO HVAF
Lasertexturieren	7,36	56,68	FP, GK (HVAF); HZ, BL (KGS, HVAF, VPS)
Schleifen (P 80)	0,53	7,0	FP, GK, PPO, HZ, BL (KGS)
Schleifen (P 1200)	-	-	SS
Polieren (1 μm)	0,02	0,24	FP, GK, PPO, HZ, BL (VPS)

In dieser Arbeit werden die mittels HVAF hergestellten Proben vor dem Beschichten heiß gesandstrahlt. Das Verfahren wird wegen der einfachen Handhabung und ausreichenden Aufrauung der Oberfläche für die Prozessparameterstudie verwendet. Hierzu wird der HVAF-Brenner mit einer 4L4-Düse betrieben. Al_2O_3 -Partikel mit einer F36-Körnung (425-600 μm) werden beschleunigt und auf die Probenoberfläche geschossen. Neben der Erhöhung der Rauheit wird die Oberfläche zusätzlich von möglichen Oxiden befreit. Die Anwendung führt zwangsläufig zu Rückständen von Al_2O_3 -Partikeln im Substrat. Ein essenzieller Faktor für die finale Probenherstellung ist deshalb die Minimierung von Sandstrahlpartikeln an der Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung. Diese Partikel würden das einkristalline Wachstum ausgehend vom Substrat während der nachfolgenden Wärmebehandlung beeinträchtigen. Deshalb werden Lasertexturieren und Schleifen als weitere Methoden untersucht.

Das Lasertexturieren erfolgt mit dem TruMark 5020 der Firma Trumpf (Ditzingen, Deutschland), der einen Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet. Um Oxidation zu vermeiden, wird der Prozess unter Argonatmosphäre durchgeführt. Im gepulsten Modus wird bei 55 %iger Leistung, einer Frequenz von 45 kHz und einer Pulslänge von 80 ns Material abgetragen. Die Belichtungsfläche des Lasers hat einen Durchmesser von 40 μm , der Punktabstand in X- und Y-Richtung wird auf 60 μm festgelegt. Jeder Punkt wird 12 Mal belichtet. Das Lasertexturieren wird auch zur Probenherstellung von Haftzugproben und Eigenspannungsmessungen mittels Bohrlochmethode bei allen Verfahren angewandt. Hierdurch sollen vergleichbare Versuchsbedingungen umgesetzt werden. Zudem werden die optimierten, finalen HVAF-Proben für die Wärmebehandlungen mit lasertexturierter Oberfläche beschichtet.

Für KGS- und HVAF-Versuche werden die Substrate mit SiC-Schleifpapier der Körnung P80 bearbeitet. Für das KGS wird das Schleifen generell zur Prozessparameteroptimierung eingesetzt, da es eine einfache und praktikable Methode darstellt. Zusätzlich verhindert es Rückstände auf dem Substrat, die die Beschichtung beeinträchtigen könnten. Darüber hinaus zeigte Kalfhaus [36], dass das Sandstrahlen der ERBO Substrate zu einer erhöhten Festigkeit im oberflächennahen Bereich und somit zu einer verminderten Haftung der Beschichtung führt. Neben der KGS-Prozessparameteroptimierung werden auch Proben für Haftzugversuche, Eigenspannungsmessungen mittels Bohrlochmethode und finale KGS-Proben für die Wärmebehandlungen hergestellt.

Die letzte verwendete Substratvorbehandlung ist das Polieren mit einer 1 μm Diamantpaste, welches ausschließlich für das VPS genutzt wird. Kalfhaus [36] und weitere Studien [156, 157] zeigen, dass bei erhöhten Substrattemperaturen auf polierten Substraten ein epitaktisches Wachstum der Beschichtungen zu beobachten ist. Dies ist für die nachfolgende Wärmebehandlung vorteilhaft zu bewerten. Sowohl die Proben für die VPS-Prozessparameteroptimierung als auch Proben für Haftzugversuche, Eigenspannungsmessungen mittels Bohrlochmethode und finale VPS-Proben für die Wärmebehandlungen werden vor dem Beschichten poliert.

In Abbildung 3.1 sind Lasermikroskopaufnahmen (vgl. Kapitel 4.6.6) der behandelten Substratoberflächen sowie die entsprechenden R_a -Werte dargestellt. Die laserstrukturierte Oberfläche zeigt eine regelmäßige Anordnung kreisförmiger Krater in einem Abstand von 60 μm und einer durchschnittlichen Kraterbreite von ca. 35 μm . An den Kraterändern ist es zu einem Materialauswurf gekommen. Mit einem R_a -Wert von 7,36 μm erreicht die lasertexturierte Oberfläche die höchste Aufrauung. Die heiß gesandstrahlte Probe weist den zweithöchsten R_a -Wert auf und zeigt eine unregelmäßig aufgeraute Oberfläche, gefolgt von der geschliffenen Probe mit einem R_a -Wert von 0,53 μm . Die polierte Oberfläche hat, wie zu erwarten, die geringste Rauheit (vgl.3.5).

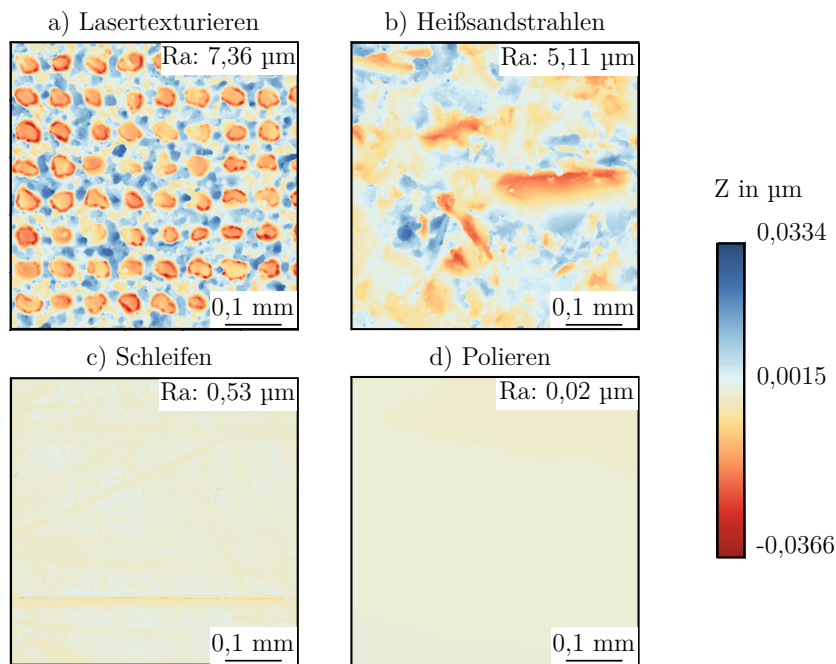


Abbildung 3.1: Lasermikroskopaufnahmen der unterschiedlich vorbehandelten Substratoberflächen und die dazugehörigen R_a -Werte: a) Lasertexturieren, b) Heißsandstrahlen, c) Schleifen und d) Polieren

3.1.2 Pulvermaterial

Da die Versuche darauf abzielen, Reparaturschichten für CMSX-4 Turbinenschaufeln herzustellen, handelt es sich auch bei dem verwendeten Pulver um ein CMSX-4 Pulver. Die CMSX-4 Superlegierungspulver werden von der Firma TLS Technik GmbH Spezialpulver KG (Bitterfeld-Wolfen, Deutschland) durch Gasverdüsen unter Argonatmosphäre hergestellt. Die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Pulver sind in Tabelle 3.6 gegeben.

Tabelle 3.6: Chemische Zusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten CMSX-4 Pulver in Gew.-%

Pulver/Element	Ni	Co	Cr	Al	W	Re	Ta	Ti	Mo	Hf
CMSX-4 (< 25 µm)	bas.	9,1	5,9	5,6	5,7	2,7	5,7	1	0,6	0,1
CMSX-4 (25-45 µm) Batch 1	bas.	9,5	6,3	5,9	6,1	2,7	6,6	1	0,6	0,2
CMSX-4 (25-45 µm) Batch 2	bas.	9,3	6,4	5,4	6,3	2,8	6,1	1	0,6	0,1

Batch 1 des gröberen Pulvers wird für die KGS-Versuche, Batch 2 für die Versuche mittels HVAF und VPS verwendet. Das feine Pulver wird für die KGS- und HVAF-Versuche verwendet. Nach der Herstellung des Pulvers erfolgt die Einstellung der Partikelgrößenverteilungen durch Vibrationssieben. Mittels Laserdiffraktometrie werden diese im Anschluss bestimmt. Die D_x -Werte der Partikelgrößenverteilung sind in Tabelle 3.7 gegeben.

Tabelle 3.7: Partikelgrößenverteilungen und Sauerstoffgehalte der in dieser Arbeit verwendeten CMSX-4 Pulver

Pulver	D_{10} in μm	D_{50} in μm	D_{90} in μm	Sauerstoffgehalt in Gew.-%
CMSX-4 ($< 25 \mu\text{m}$)	9	18	29	0,036
CMSX-4 (25-45 μm) Batch 1	31	43	62	0,016
CMSX-4 (25-45 μm) Batch 2	14	41	61	0,014

D_x bezeichnet die Partikelgröße, die der kumulativen Häufigkeit von $x\%$ entspricht. Detaillierte Partikelgrößenanalysen sind im Anhang in Abbildung A.1 zu finden. Ebenso ist der Sauerstoffgehalt der Pulver, welcher durch das Heiextraktionsverfahren ermittelt wird, in der Tabelle aufgeführt.

Die Abbildung 3.2 zeigt zwei RE-REM-Bilder des Pulvers. Das Pulver weist eine regelmäßige sphärische Morphologie auf. Viele der Partikel verfügen über sogenannte Satelliten (kleinere Partikel, rot markiert in Abbildung 3.2), die während der Zerstäubung beim Gasverdsen gebildet werden. Eine detaillierte Pulveranalyse erfolgt in Kapitel 5.

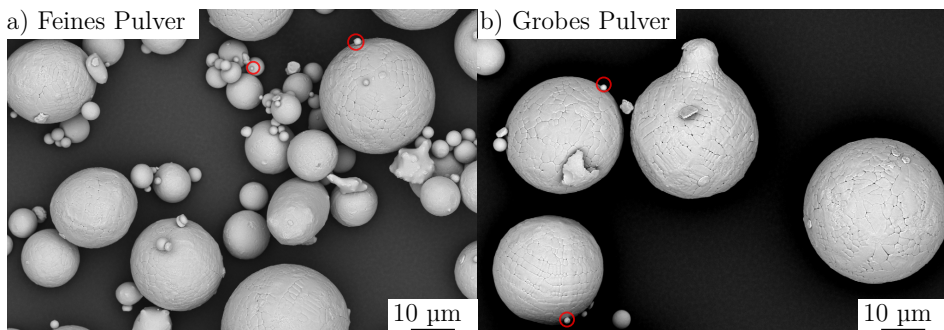


Abbildung 3.2: RE-REM-Aufnahmen des a) feinen CMSX-4 Pulvers ($< 25 \mu\text{m}$) und b) groben Pulvers (25-45 μm , Batch 1), rot markiert Satelliten Partikel

3.2 Kaltgasspritzen

Um die erste Fragestellung dieser Dissertation zu beantworten, ob das Kaltgasspritzen eine geeignete Methode zur Reparatur darstellt, wird eine Prozessparameteroptimierung durchgeführt und anschließend werden die Schichteigenschaften charakterisiert. Die Kaltgasprobenherstellung erfolgte auf der Impact 5/11 Anlage (Abbildung 3.3 a)), der Firma Impact Innovation GmbH (Rattenkirchen, Deutschland), mit einer wassergekühlten D-24-Lavaldüse (Abbildung 3.3 b)). Durch die Verwendung einer langen Vorkammer (170 mm) soll eine längere Verweilzeit des Pulvers eine höhere Partikeltemperatur ermöglichen. Das Pulver wird radial eingeleitet. Als Trägergas kommt Stickstoff zum Einsatz. Die Proben werden zunächst auf ca. 300 °C vorgeheizt. Dazu fährt die Spritzpistole über das Substrat und heizt dieses durch den Gasstrom ohne Pulverbeladung auf. Vor dem Beschichten werden die Proben, falls nicht anders angegeben, mit SiC-Schleifpapier (P 80) geschliffen, um grobe Verunreinigungen zu entfernen und einen definierten Oberflächenzustand zu erzielen (siehe Kapitel 3.1.1).

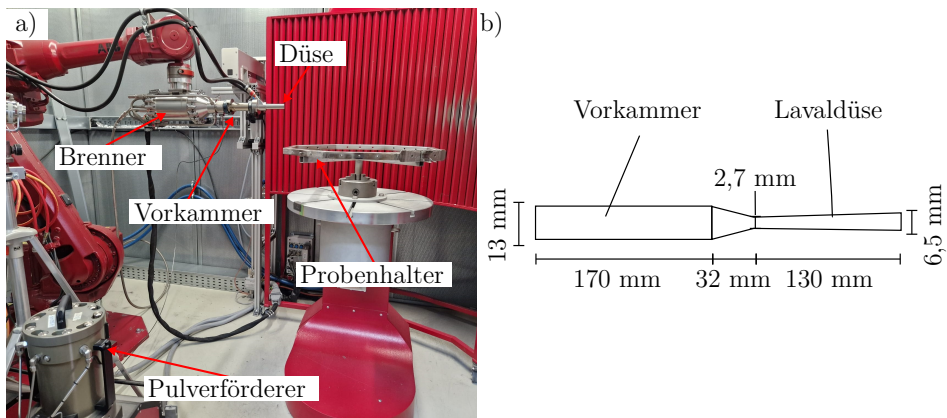


Abbildung 3.3: a) Versuchsaufbau der Impact 5/1 Kaltgasanlage und b) schematische Skizze der verwendeten Düse

Tabelle 3.8 bietet einen Überblick über die durchgeführten Versuche. Verschiedene Spritzparameter wie die Gastemperatur, der Gasdruck und der Spritzabstand werden untersucht, um den optimalen Parametersatz für die Probenbeschichtung zu ermitteln. Dabei kommen sowohl das feine Pulver ($< 25 \mu\text{m}$) als auch das grobe Pulver ($25\text{--}45 \mu\text{m}$; Batch 1) zum Einsatz. Die Beschichtung erfolgt bei einer Robotergeschwindigkeit von 500 mm/s in zwölf Beschichtungszyklen. Zusätzlich werden Single-Splat-Proben mit beiden Pulversorten hergestellt, um ein tieferes Verständnis der Schichtbildung zu gewinnen.

nen. Dafür wird nur ein Linienprofil mit dem Brenner abgefahren und die Robotergeschwindigkeit auf 4000 mm/s erhöht, um eine Überlappung der abgeschiedenen Partikel zu vermeiden, welche eine separate Analyse erschwert.

Tabelle 3.8: Versuchsübersicht der KGS-Versuche zur Untersuchung des Prozessparametereinflusses (SS: Single-Splat-Proben)

Probenname	Pulver in μm	Gastemperatur in $^{\circ}\text{C}$	Gasdruck in bar	Spritzdistanz in mm
KGS P 1	< 25	700	50	60
KGS P 2	< 25	850	50	60
KGS P 3	< 25	950	50	60
KGS P 4/SS	< 25	1100	50	60
KGS P 5	< 25	950	40	60
KGS P 6	< 25	1100	45	60
KGS P 7	< 25	1100	50	30
KGS P 8/SS	< 25	1100	50	10
KGS P 9	25-45	700	50	60
KGS P 10	25-45	850	50	60
KGS P 11	25-45	950	50	60
KGS P 12/SS	25-45	1100	50	60
KGS P 13	25-45	950	40	60
KGS P 14	25-45	1100	45	60
KGS P 15	25-45	1100	50	30
KGS P 16	25-45	1100	50	10

Nach der Prozessparameteroptimierung erfolgen Partikelgeschwindigkeitsmessungen mittels Cold Spray Meter (Kapitel 4.4.2) und Untersuchungen des Eigenspannungszustands mittels Krümmungsmethode (ICP-Sensor). Eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in Kapitel 4.7.1. Dabei werden die optimierten Parameter, also eine Gastemperatur von 1100 $^{\circ}\text{C}$, ein Gasdruck von 50 bar und eine Robotergeschwindigkeit von 500 mm/s verwendet. Das feine und grobe Pulver werden bei zwei unterschiedlichen Spritzdistanzen analysiert. Für die ICP-Messungen kommen Edelstahl-Substrate zur Anwendung, da keine ERBO 1C Substrate in der erforderlichen Größe zur Verfügung stehen. Um Verformungen der Proben zu vermeiden, werden diese vor den ICP-Versuchen nicht geschliffen. Weitere verwendete Parameter, wie beispielsweise die Spritzdistanz und die Beschichtungszyklen, sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst.

Zudem erfolgt die Analyse des Eigenspannungszustands mithilfe der Bohrlochmethode. Mit den optimierten Prozessparametern (Gastemperatur 1100 °C, Gasdruck 50 bar, Robotergeschwindigkeit 500 mm/s und Spritzdistanz 10 mm) werden Proben (KGS BL, Tabelle 3.9) mit einer Schichtdicke von etwa 500 µm hergestellt. Dabei kommen zwei unterschiedliche Substratvorbehandlungen zum Einsatz. Zum einen das übliche geschliffene Substrat, zum anderen ein lasertexturiertes Substrat, um für alle betrachteten thermischen Beschichtungsverfahren einen einheitlichen Versuchsaufbau sicherzustellen.

Tabelle 3.9: Versuchsübersicht der KGS-Versuche zu Analysezwecken mit optimierten Prozessparametern (Eigenspannungsmessungen mittels Krümmungsmessung (ICP), Eigenspannungsmessungen mittels Bohrlochmethode (BL), Haftzugversuche (HZ), finale Proben zur Probenanalyse (FP), und Wärmebehandlung gerichtetes Kornwachstum (GK))

Probenname	Pulver in µm	Substrat	Vorbehandlung	Spritzdistanz in mm	Zyklen
KGS ICP 1	25-45	Va Stahl	-	60	12
KGS ICP 2	25-45	Va Stahl	-	10	12
KGS ICP 3	< 25	Va Stahl	-	60	12
KGS ICP 4	< 25	Va Stahl	-	10	12
KGS BL 1	< 25	ERBO 1C	geschliffen (P 80)	10	26
KGS BL 2	< 25	ERBO 1C	lasertexturiert	10	26
KGS HZ 1 (3x)	< 25	ERBO 1C	geschliffen (P 80)	10	26
KGS HZ 2 (3x)	< 25	ERBO 1C	lasertexturiert	10	26
KGS FP	< 25	ERBO 1C	geschliffen	10	26
KGS GK	< 25	ERBO 1C	geschliffen	10	52
KGS 2 mm	< 25	ERBO 1C	geschliffen	10	104

Mit diesen Parametern werden auch Buttonproben (KGS HZ) für die Untersuchung der Haftzugfestigkeit (siehe Kapitel 4.7.2) mit beiden Substratvorbehandlungen hergestellt. Jeweils drei Substrate werden beschichtet. Eine weitere Probe wird unter gleichen Bedingungen für Analysezwecke des „as sprayed“ Zustands (FP) vorbereitet. Eine zusätzliche Probe mit einer angestrebten Schichtdicke von 1 mm diente der Wärmebehandlung im Röhrenofen, um ein gerichtetes Kornwachstum zu erzielen (GK) (Kapitel 3.5). Abschließend wird eine Probe hergestellt, um zu prüfen, ob Schichtdicken von 2 mm realisiert werden können.

3.3 Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft

Um die Eignung des Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft als Reparaturmethode zu erörtern, wird ebenfalls eine Parameterstudie durchgeführt. Die Durchführung dieser Versuche erfolgt an der Universität West in Trollhättan, Schweden. Für die Beschichtungen kommt ein HVOF-System mit einer UltraCoat Prozesssteuerung in Kombination mit einem M3-Brenner der Firma Uniquecoat Technologies (LLC, Oilville, VA, USA) zum Einsatz (vgl. Abbildung 3.4 a)). Der luftgekühlte M3-Brenner wird mit Propan als Brenngas betrieben. Ein Doppeldüsenystem wird verwendet, um höhere Flammentemperaturen zu erreichen.

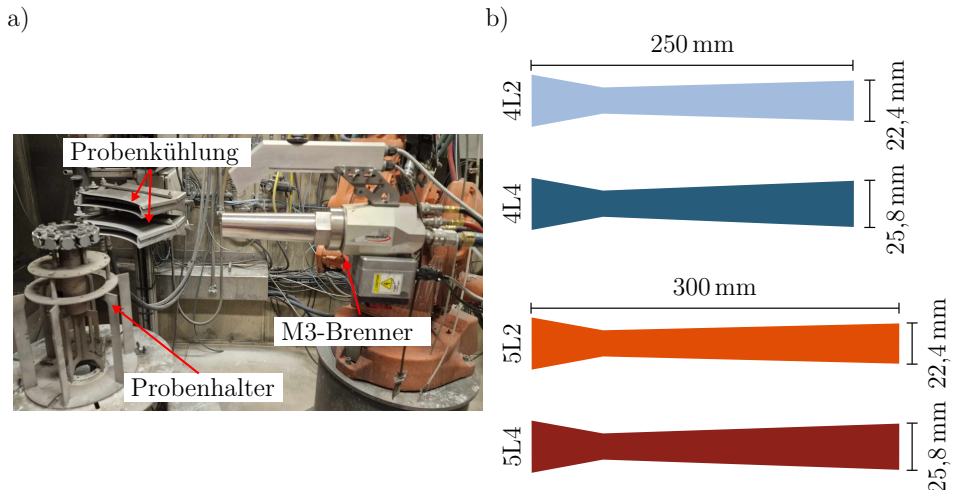


Abbildung 3.4: a) Versuchsaufbau der HVOF-Anlage mit dem M3-Brenner und b) schematische Skizze der unterschiedlichen Düsengeometrien der sekundären Keramikdüsen (adaptiert nach [186] veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Als primäre Düse kommt eine Keramikdüse mit konstantem Durchmesser zum Einsatz, während für die sekundäre Düse verschiedene Geometrien einer konvergent-divergenten Düse verwendet werden. Die Pulverdosierung erfolgt über einen gravimetrischen G4-Pulverdosierer (Uniquecoat Technologies, LLC, Oilville, VA, USA), wobei das Pulver axial in die Brennkammer eingespritzt wird. Für die Probenbeschichtung wird ein Karussell mit einem Durchmesser der Probenhalterung von 150 mm verwendet und es erfolgt eine kontinuierliche Probenkühlung. Im Rahmen der Parameterstudie werden die Substrate vor dem Beschichten heiß sandgestrahlt (vgl. Kapitel 3.1.1).

Zunächst wird der Einfluss verschiedener sekundärer Keramikdüsen (Abbildung 3.4 b)) bei zwei unterschiedlichen Druckeinstellungen auf die Porosität, den Sauerstoffgehalt und die Schichtdicke untersucht. Im ersten Schritt kommen niedrigere Drücke für Luft, Brennstoff 1 und Brennstoff 2 zum Einsatz (Tabelle 3.10: HVAF P1-P4 & P9-P12). Anschließend werden höhere Drücke für alle drei Gase verwendet (Tabelle 3.10: HVAF P5-P8 & P13-P16). Die Düsen werden sowohl mit beiden Pulverfraktionen getestet.

Tabelle 3.10: Versuchsübersicht der durchgeführten HVAF-Versuche zur Untersuchung der Düsen-, Pulver- und Druckeinflüsse (SS: Single-Splat-Proben)

Probenname	Düse	Pulver in μm	Druck _{Luft} in MPa	Druck _{Brennstoff 1} in MPa	Druck _{Brennstoff 2} in MPa
HVAF P 1/SS	4L2	< 25	0,74	0,69	0,72
HVAF P 2/SS	4L4	< 25	0,74	0,69	0,72
HVAF P 3/SS	5L2	< 25	0,77	0,69	0,72
HVAF P 4/SS	5L4	< 25	0,74	0,69	0,72
HVAF P 5	4L2	< 25	0,81	0,72	0,79
HVAF P 6	4L4	< 25	0,77	0,69	0,76
HVAF P 7	5L2	< 25	0,78	0,72	0,79
HVAF P 8	5L4	< 25	0,78	0,72	0,79
HVAF P 9/SS	4L2	25-45	0,74	0,69	0,72
HVAF P 10/SS	4L4	25-45	0,74	0,69	0,72
HVAF P 11/SS	5L2	25-45	0,77	0,69	0,72
HVAF P 12/SS	5L4	25-45	0,74	0,69	0,72
HVAF P 13	4L2	25-45	0,81	0,72	0,79
HVAF P 14	4L4	25-45	0,77	0,69	0,76
HVAF P 15	5L2	25-45	0,78	0,72	0,79
HVAF P 16	5L4	25-45	0,78	0,72	0,79

Die Düsen 4L4 und 5L4 haben im Vergleich zu den Düsen 4L2 und 5L2 einen größeren Ausgangsdurchmesser und somit ein größeres Expansionsverhältnis. Das Expansionsverhältnis, definiert als das Verhältnis zwischen dem Austrittsdurchmesser der Düse und dem Halsdurchmesser (19 mm), beträgt 1,39 für die Düsen 4L2 und 5L2, während es 1,84 für die Düsen 4L4 und 5L4 beträgt. Die Düsen 5L2 und 5L4 haben im Vergleich zu den Düsen 4L2 und 4L4 einen 50 mm längeren divergenten Teil. Hierdurch lassen sich unterschiedliche Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten realisieren. Die verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 3.10 aufgeführt. Für diese Versuche wird eine Spritzdistanz von 300 mm und ein Pulverfördergasstrom von 45 l/min verwendet. Die Oberflächengeschwindigkeit während der Beschichtungen beträgt 100 m/min und das Pulver wird mit 100 g/min gefördert. Die Beschichtung erfolgte in 15 Beschichtungszyklen.

Um den Einfluss der Düsen auf die Partikeltemperatur und -geschwindigkeit und somit auf die entstehende Mikrostruktur detaillierter zu analysieren, werden Temperatur- und Geschwindigkeitsmessungen mit dem Accuraspray-System (siehe Kapitel 4.4.3) durchgeführt. Zudem werden Single-Splat-Proben angefertigt, um ein besseres Verständnis der Partikelzustände bei Verwendung der unterschiedlichen Düsen zu erlangen. Die Substrate werden dazu vor dem Beschichten auf eine Körnung von P 2500 geschliffen. In diesen Versuchen wird die Förderrate auf 20 g/min reduziert, die Oberflächengeschwindigkeit auf 150 m/min erhöht und lediglich ein Linienprofil beschichtet. Hierdurch soll vermieden werden, dass zu viele Partikel auf dem Substrat abgeschieden werden und ein Überlappen dieser die Analyse erschwert.

Basierend auf diesen Versuchen wird die 5L4-Düse in Kombination mit den höheren Drücken ($\text{Druck}_{\text{Luft}}$ 0,78 MPa, $\text{Druck}_{\text{Brennstoff 1}}$ 0,72 MPa und $\text{Druck}_{\text{Brennstoff 2}}$ 0,79 MPa) und dem feinen Pulver für weitere Experimente ausgewählt (siehe Tabelle 3.10: HVAF P8). Hierbei wird der Einfluss des Spritzabstandes, der Oberflächengeschwindigkeit, des Trägergasstroms sowie der Pulverförderrate auf die Porosität, den Sauerstoffgehalt und die Schichtdicke untersucht. Sofern nötig, wird die Zyklenzahl angepasst, um eine vergleichbare Schichtdicke zu erhalten. Eine Übersicht dieser Versuche ist in Tabelle 3.11 aufgeführt. Wie bereits erläutert, führt das Sandstrahlen zu Rückständen von Aluminiumoxidpartikeln im Substrat. Da diese die nachfolgende Wärmebehandlung behindern würden, werden Schleifen und Lasertexturieren als alternative Substratvorbehandlung verwendet (siehe Kapitel 3.1.1). Gleichzeitig wird bei diesen Versuchen bereits untersucht, ob Schichtdicken von ca. 500 μm erzielt werden können. Aus diesem Grund wird die Anzahl der Beschichtungszyklen erhöht.

Wie auch bei den Kaltgasversuchen werden mit den optimierten Parametern (Spritzdistanz 300 mm, Oberflächengeschwindigkeit 100 m/min, Pulverförderrate 100 g/min und Trägergasstrom 45 l/min) Proben zur Beurteilung des Eigenspannungszustands mittels Bohrlochmethode (HVAF BL) und der Haftzugfestigkeit (HVAF HZ) hergestellt. Damit die unterschiedlichen Verfahren verglichen werden können, wird auch in diesem Fall eine Schichtdicke von ca. 500 μm angestrebt und ein lasertexturiertes Substrat verwendet. Ebenfalls werden Proben für Analysezwecke des „as sprayed“ Zustands (FP), sowie eine Probe für die gerichtete Wärmebehandlung im Röhrenofen gefertigt (GK). Zuletzt wird auch mittels HVAF eine Probe gefertigt, bei welcher eine Schichtdicke von 2 mm angestrebt wird.

Tabelle 3.11: Versuchsübersicht der durchgeführten HVAF-Versuche zur Untersuchung weiterer Prozessparameter

Probe	Spritzdistanz in mm	Geschwindigkeit in m/min	Pulverförderrate in g/min	Trägergasstrom in l/min	Zyklen	Substratvorbehandlung
HVAF P 17	300	100	100	45	16	gestrahlt
HVAF P 18	150	100	100	45	16	gestrahlt
HVAF P 19	200	100	100	45	16	gestrahlt
HVAF P 20	250	100	100	45	16	gestrahlt
HVAF P 21	350	100	100	45	16	gestrahlt
HVAF P 22	400	100	100	45	16	gestrahlt
HVAF P 23	450	100	100	45	16	gestrahlt
HVAF P 24	300	100	100	30	16	gestrahlt
HVAF P 25	300	100	100	60	16	gestrahlt
HVAF P 26	300	100	50	45	32	gestrahlt
HVAF P 27	300	100	150	45	11	gestrahlt
HVAF P 28	300	100	200	45	8	gestrahlt
HVAF P 29	300	25	100	45	4	gestrahlt
HVAF P 30	300	50	100	45	8	gestrahlt
HVAF P 31	300	75	100	45	12	gestrahlt
HVAF P 32	300	125	100	45	20	gestrahlt
HVAF P 33	300	150	100	45	24	gestrahlt
HVAF P 34	300	100	100	45	70	geschliffen (P 80)
HVAF P 35	300	100	100	45	70	lasertexturiert

Tabelle 3.12: Versuchsübersicht der HVOF-Versuche zu Analysezwecken mit optimierten Prozessparametern (Eigenspannungsmessungen mittels Bohrlochmethode (BL), Haftzugversuche (HZ), finale Proben zur Probenanalyse (FP) und Wärmebehandlung gerichtetes Kornwachstum (GK))

Probenname	Zyklen
HVOF BL	70
HVOF HZ (3x)	70
HVOF FP (= HVOF P35)	70
HVOF GK	70
HVOF 2 mm	140

3.4 Vakuum-Plasma-Spritzen

Als letztes Reparaturverfahren wird das Vakuum-Plasma-Spritzen untersucht. Wie bereits erläutert, konnten Kalfhaus et al. [154] erfolgreich CMSX-4 VPS-Reparaturschichten mit einem beheizbaren Probenhalter herstellen. Dadurch ließ sich die Schichtporosität reduzieren. Darüber hinaus wurde an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht ein epitaktisches Schichtwachstum festgestellt, was für einkristallines Wachstum potenziell vorteilhaft ist. Da die Verwendung des Probenheizers aufwendig ist, soll überprüft werden, ob ein Aufheizen der Probe mittels Plasma dieselben Effekte erzielen kann.

Die Probenfertigung erfolgt auf dem Oerlikon Metco AG (Pfäffikon, Schweiz) Multi Coat VPS-System (Abbildung 3.5) mit dem F4VB-Brenner.

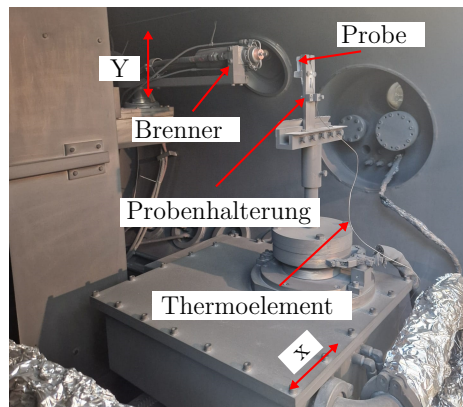


Abbildung 3.5: Versuchsaufbau der VPS-Anlage mit dem F4-Brenner

Der Brenner (Düsendurchmesser 7 mm) ist in Y-Richtung verfahrbar, während der Probentisch in X-Richtung verfahren wird. Vor dem Prozess werden die Substrate poliert. Die Proben werden mittels Plasma auf 1000 °C vorgeheizt. Die Temperatur wird an der Rückseite der Substrate mit einem Thermoelement überwacht. Für die Beschichtung kommt das CMSX-4 Pulver (25-45 µm, Batch 2) zum Einsatz. Als Plasmagas wird eine Mischung aus 50 NLPM Argon und 10 NLPM Wasserstoff eingesetzt. Ein Strom von 640 A wird bei einem Kammerdruck von 60 mbar verwendet. Die durchgeführten Versuche zur Prozessparameteroptimierung sind in Tabelle 3.13 aufgeführt.

Wie bereits bei den beiden anderen Prozessen werden Proben mit optimierten Prozessparametern für Eigenspannungsmessungen mittels Bohrlochmethode, Haftzugfestigkeitsproben, finale Proben für Analysezwecke des „as sprayed“ Zustandes und die

Tabelle 3.13: Versuchsübersicht der VPS-Versuche zur Untersuchung des Prozessparameterinflusses

Probe	Spritzdistanz in mm	Robotergeschwindigkeit in mm/s	Pulverförderrate in %	Zyklen
VPS P 1	250	250	8	30
VPS P 2	275	250	8	30
VPS P 3	300	250	8	30
VPS P 4	275	100	8	10
VPS P 5	275	500	8	60
VPS P 6	275	250	4	60
VPS P 7	275	250	12	20

Wärmebehandlung gefertigt. Zusätzlich wird eine 2 mm dicke Probe hergestellt. Für die Herstellung dieser Proben wird eine Spritzdistanz von 250 mm, eine Brennergeschwindigkeit von 100 mm/s und eine Förderrate von 12 % verwendet. Zudem wird mit dem finalen Parametersatz auch eine Single-Splat-Probe angefertigt.

Tabelle 3.14: Versuchsübersicht der VPS-Versuche zu Analysezwecken mit optimierten Prozessparametern (Eigenspannungsmessungen mittels Bohrlochmethode (BL), Haftzugversuche (HZ), finale Proben zur Probenanalyse (FP) und Wärmebehandlung gerichtetes Kornwachstum (GK))

Probenname	Substratvorbehandlung	Zyklen
VPS BL 1	poliert (1 μm)	4
VPS BL 2	lasertexturiert	4
VPS HZ 1 (3x)	poliert (1 μm)	4
VPS HZ 2 (3)	lasertexturiert	4
VPS FP	poliert (1 μm)	4
VPS GK	poliert (1 μm)	8
VPS 2 mm	poliert (1 μm)	16

3.5 Gerichtete Rekristallisation

Wie bereits in den Grundlagen erläutert, bieten kolumnare oder einkristalline Gefüge in Turbinenschaufeln verbesserte mechanische Eigenschaften, die für den Einsatz in Gasturbinen von großer Bedeutung sind. Um die polykristallinen Reparatschichten in kolumnare oder sogar einkristalline Strukturen umzuwandeln, wird die Methode der gerichteten Rekristallisation angewendet. Da die Verringerung der Korngrenzenergie die treibende Kraft für die sekundäre Rekristallisation darstellt, sind Mikrostrukturen mit geringer Korngröße besonders vorteilhaft. Durch thermische Spritzprozesse ist es möglich, ein sehr feines Gefüge zu erzielen. Daher soll überprüft werden, ob sich aus den Reparatschichten durch die Wärmebehandlung kolumnare Strukturen einstellen lassen. In der Literatur gibt es bereits zahlreiche Studien, die zeigen, wie sich mit dieser Methode für Nickellegierungen gerichtete Gefüge herstellen lassen.

Hierzu ist ein gerichteter Temperaturgradient erforderlich, bei dem die Probe kontinuierlich in eine heiße Zone bewegt wird, um ein gerichtetes, un stetiges Kornwachstum zu fördern. Für die Umsetzung wird ein horizontaler Röhrenofen RHTH 120/600/16/P570 der Firma Nabertherm GmbH (Lilienthal, Deutschland) verwendet, welcher auf eine Temperatur von 1500 °C aufgeheizt wird (Abbildung 3.6 a)). An den Stirnseiten ist der Ofen mit wassergekühlten Ofenflaschen ausgestattet. Die Heizelemente befinden sich in der Mitte des Ofens, nach außen hin ist das Ofenrohr nicht isoliert. Hierdurch stellt sich ein Temperaturgradient in dem Ofen ein. Der Temperaturverlauf im Ofen ist in Abbildung 3.6 b) dargestellt. Die gesamte Wärmebehandlung findet unter Argon/Wasserstoff-Atmosphäre statt, um eine Oxidation zu vermeiden.

Die Probe wird in einem Rohr aus Ofenkeramik platziert, das eine innere Schicht aus isolierender, poröser Al_2O_3 -Ofenkeramik aufweist. Um den Temperaturgradienten in der Probe zu erhöhen, wird die Stirnseite der Probe (die Oberfläche der Reparatschicht) poliert und anschließend mit einem polierten CMSX-4 Stab so in Kontakt gebracht, dass die beiden polierten Flächen bündig aufeinanderliegen. Die isolierende Keramik sorgt dafür, dass der Aufbau stabil in Position gehalten wird. Der schematische Aufbau ist vereinfacht in Abbildung 3.6 c) dargestellt. Für die Versuche wird der Ofen mit einer Aufheizrate von 2 °C/min auf 1500 °C erhitzt. Schnellere Aufheizraten sind nicht möglich, da sie zu einer Schädigung des Ofenrohrs führen könnten. Während des Aufheizvorgangs wird die Probe im kälteren Bereich bei etwa 854 °C gehalten.

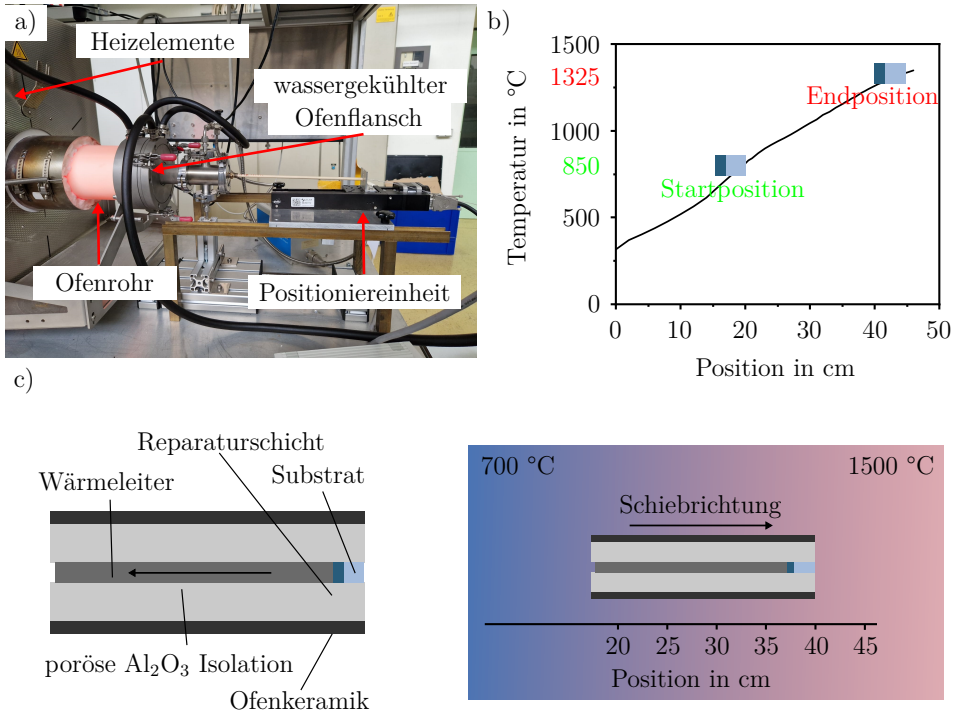


Abbildung 3.6: Versuchsaufbau zur gerichteten Rekristallisation: a) Übersicht des Ofenaufbaus, b) Temperaturverlauf im Ofenrohr mit eingezeichneter Start- und Endposition der Probe, c) schematischer Querschnitt des Probenhalters mitsamt Probe und Wärmeleiter und d) schematische Darstellung der Versuchsdurchführung (adaptiert [159], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

In ersten Versuchen werden alle Proben für die thermischen Spritzverfahren zügig bis zu einer Position von 40 cm im Ofen geschoben, bei welcher eine Temperatur von 1259 °C herrscht. Anschließend kommt eine mechanische PS 10-32 Positioniereinheit in Kombination mit einem Präzisions-Lineartisch LTM 60-150-HSM der Firma OWIS GmbH (Staufen im Breisgau, Deutschland) zum Einsatz, um die Probe mit einer Geschwindigkeit von 0,3 mm/min für weitere 4 cm in den heißen Bereich des Ofens zu schieben. An der Position wird zuvor eine Temperatur von 1323 °C gemessen. Ein weiteres Experiment wird für die VPS-Beschichtungen durchgeführt. Zum einen wird das Schieben bei einer höheren Temperatur an der Position von 42 cm ($T = 1292^\circ\text{C}$) begonnen, gefolgt von einem weiteren Vorschub von 4 cm in den Ofen. Am angegebenen Endpunkt herrscht eine Temperatur von 1347 °C.

4 Charakterisierungsmethoden

Im folgenden Kapitel werden die Charakterisierungsmethoden der verwendeten Ausgangsmaterialien und der erzeugten Reparaturbeschichtungen erläutert. Einen weiteren Aspekt stellen die Temperatur- und Geschwindigkeitsmessungen dar, die zur Beurteilung unterschiedlicher Prozesskonfigurationen herangezogen werden.

4.1 Chemische Analyse - Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Als qualitative und quantitative Analyse zur chemischen Zusammensetzung der Pulver wird die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) verwendet. Aus einer Pulverprobe wird zunächst eine Lösung hergestellt. Diese wird in ein durch hochfrequente elektromagnetische Induktion erzeugtes Argonplasma eingebracht. Die hohen Temperaturen des Plasmas ionisieren die Elemente nach Verdampfung der Lösung, sodass die Atome in angeregtem Zustand vorliegen. Wenn diese in einen Zustand niedriger Energie zurückkehren, emittieren sie eine für das Element charakteristische Strahlung. Diese charakteristischen Emissionsspektren werden anschließend analysiert. Die Lichtintensität ist proportional zur Atommenge eines Elements. [187, 188]

Die Analysen werden am ZEA-3 des FZJ durchgeführt. Zur Analyse der CMSX-4 Pulver werden zwei Pulverproben von je 50 mg verwendet. Die Proben werden in einer Lösung aus 3 ml Salzsäure (HCl), 3 ml Salpetersäure (HNO₃) und 0,2 ml Flußsäure (HF) gelöst. Dieser Lösungsprozess erfolgt auf einer Heizplatte bei einer Temperatur von etwa 80 °C für circa eine Stunde. Nach dem Aufschluss werden die Lösungen auf ein Gesamtvolumen von 50 ml aufgefüllt. Zur weiteren Analyse werden zwei Parallelverdünnungen für jede Aufschlusslösung hergestellt: eine Verdünnung um den Faktor 200 und eine um den Faktor 10. Diese werden anschließend mit dem Gerät iCAP 7600 der Firma Thermo Fisher Scientific (Waltham, USA) analysiert.

4.2 Sauerstoffanalyse - Elementaranalysator

Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts im Pulver und den Schichten erfolgt mit einem Sauerstoff/Stickstoff/Wasserstoff-Elementaranalysator. Hierfür werden die VPS- und KGS-Beschichtungen mittels einer Drahtsäge abgetrennt. Aufgrund eines größeren Probenvolumens und der begrenzten Verfügbarkeit des Pulvers werden bei der HVAF-Prozessparameterstudie nur Proben mit geringeren Schichtdicken hergestellt. Da die Schichten sich nicht mit einer Säge von den Proben trennen lassen, werden die HVAF-Proben zusätzlich auf dünne Bleche beschichtet. Die Schichten werden anschließend durch Biegen vom Blech abgelöst.

Das Probenmaterial wird zunächst gewogen und dann in einen Graphittiegel gegeben. Dieser Tiegel wird in einem Widerstandsofen erhitzt, wodurch Analysegas freigesetzt werden. Der Sauerstoff in der Probe reagiert mit dem Graphittiegel und bildet Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂). Die entstehenden Gase werden dann durch spezielle Detektoren im Elementaranalysator nachgewiesen und gemessen. [189]

Die hier beschriebene Analyse wird ebenfalls am ZEA-3 am FZJ in Auftrag gegeben. Zur Durchführung der Messungen kommt das Gerät LECO ON836 der Firma LECO Corporation (St. Joseph, USA) zum Einsatz.

4.3 Partikelgrößenanalyse - Laserbeugung

Die Partikelgrößenverteilungen, einschließlich der D₁₀-, D₅₀- und D₉₀-Werte, der verwendeten Pulver werden mittels Laserbeugung bestimmt. Diese Methode basiert auf der Streuung von Licht an Partikeln und nutzt insbesondere die Beziehung zwischen dem Streuwinkel und den Partikelgrößen. Generell werden zwei Methoden unterschieden. Die Fraunhofer-Methode wird verwendet, um Partikeldurchmesser im Mikrometerbereich zu bestimmen. Für kleinere Partikel wird die Mie-Methode angewandt. [190]

Da sich die Partikelgrößen der in dieser Arbeit verwendeten Pulver im Mikrometerbereich befinden, wird die Fraunhofer-Methode verwendet. Bei dieser Methode werden Partikel mit Laserlicht beleuchtet und die Intensität des zurückgestreuten Lichts bei verschiedenen Streuwinkeln ermöglicht die Bestimmung der Partikelgröße unter Verwendung der Beugungstheorie. Kleinere Partikel führen hierbei zu größeren Beugungswinkeln, während größere Partikel kleinere Beugungswinkel verursachen. [190]

Die Partikelgrößen der beiden CMSX-4 Pulver werden unter Verwendung der Fraunhofer-Methode mit dem Gerät LA-950 V2 der Firma HORIBA (Kyoto, Japan) ermittelt. Hier-

zu wird das Pulver in einer Flüssigkeit (deionisiertes Wasser oder Ethanol) dispergiert, Ultraschallwellen verhindern eine Agglomeration der Partikel. Laserlicht (Wellenlänge: 405 nm) beleuchtet die Suspension und die Streuung wird detektiert.

4.4 Partikeltemperatur und -geschwindigkeitsmessungen

Messungen der Partikeltemperatur und -geschwindigkeit ermöglichen einen Einblick in verschiedene Anlagenkonfigurationen und Prozessparametereinstellungen. Hierdurch wird das Prozessverständnis verbessert und es lassen sich gezieltere Rückschlüsse auf die entstehenden Mikrostrukturen ziehen. In dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Messsysteme verwendet. Zum einen das Accuraspray System (G3) für den HVAF-Prozess und zum anderen das Cold Spray Meter für Geschwindigkeitsmessungen während des Kaltgasspritzens. Zusätzlich wird für das Kaltgasspritzen die Simulationssoftware der Firma Kinetik Spray Solutions (Buchholz, Deutschland) verwendet, um die Partikeltemperatur und -geschwindigkeit beim Aufprall zu bestimmen.

4.4.1 Simulationssoftware - Kinetik Spray Solutions

Neben den Temperaturmessungen wurde der Aufprallzustand der Partikel simuliert. Hierfür wurde die Software Kinetic Spray Solution der Firma Kinetic Spray Solution GmbH (Buchholz, Deutschland) verwendet. Hierbei handelt es sich um ein 1-dimensionales, isentropes Modell. Anhand dieses Modells lässt sich, mit gegebenen Materialkennwerten (Tabelle 3.1), den D_x -Werten der Partikelgrößenverteilung (Tabelle 3.7) und den jeweiligen Prozessparametern ein Spritzfenster berechnen, welches sich zwischen v_{krit} und v_{ero} aufspannt. Detaillierte Beschreibungen zur Berechnung der strömungsmechanischen Grundlagen finden sich in [118, 191].

4.4.2 Cold Spray Meter

Die Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit beim Kaltgasspritzen erfolgt unter Verwendung eines optischen Messsystems, dem Cold Spray Meters (CSM) eVOLUTION der Firma Tecnar Automation Ltd. (Saint-Bruno-de-Montarville, Kanada) (Abbildung 4.1 a)). Das System verwendet einen Laserstrahl (monochromatisches Infrarotlicht, Wellenlänge 790 nm, Leistung 3,3 W), welcher senkrecht auf den Partikelstrahl ausgerichtet ist.

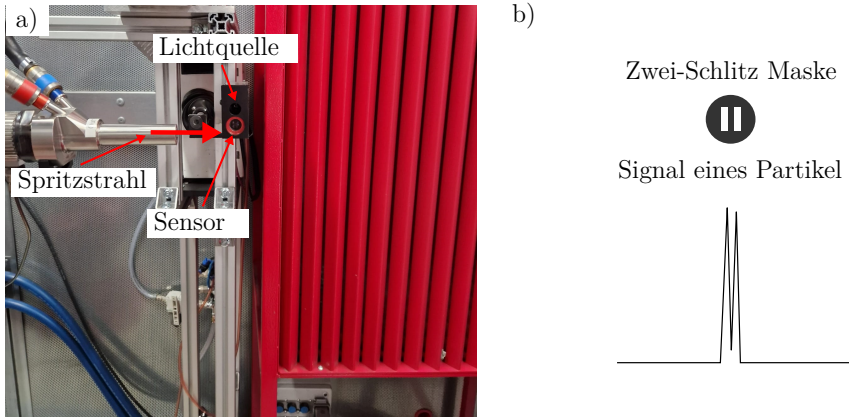


Abbildung 4.1: a) Versuchsaufbau zur Messung der Partikelgeschwindigkeit mittels CSM und b) erzeugtes Messsignal durch die Zwei-Schlitz-Maske (mit freundlicher Genehmigung von Tecnar Automation Ltd.)

Das Messvolumen umfasst einen Bereich von $\varnothing 0,4 \text{ mm} \times 1,9 \text{ mm}$. Die Partikel reflektieren das Licht, welches von einem Sensor erfasst wird. Dieser ist mit einem Abstand von 100 mm zur Brennerachse montiert. Durch Verfahren des Brenners können unterschiedliche Spritzdistanzen untersucht werden. Ein Verschieben des Fokus ermöglicht eine Messung über die gesamte Höhe des Spritzstrahls. Vor jeder Messung wird der Fokus automatisch auf den Punkt der höchsten Triggerrate des Spritzstrahls fokussiert. Der Sensor ist mit einer optischen Zwei-Schlitz-Maske ausgestattet. Ein passierender Partikel erzeugt entsprechend zwei Messsignale (vgl. Abbildung 4.1 b)). Anhand der Flugzeit zwischen den beiden Schlitzen und den bekannten Abmessungen der Maske (Abstand von Mitte zu Mitte zwischen den Schlitzen) kann die Partikelgeschwindigkeit berechnet werden. Die Messgenauigkeit liegt bei 0,5 % und der untersuchbare Bereich der Partikelgeschwindigkeit erstreckt sich von 50-1200 m/s. Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit des Pulvers werden für die Messung des groben Pulvers 10000, beim feinen Pulver hingegen lediglich 5000 Partikel vermessen.

Zur Bestimmung der Partikeldurchmesser muss zunächst eine Kalibrierung mit Referenzpartikeln mit einem bekannten volumetrischen mittleren Partikeldurchmesser durchgeführt werden. Die Schätzung der Partikeldurchmesser erfolgt anhand der gemessenen Energien, wobei angenommen wird, dass die gestreute Strahlungsintensität der Oberfläche eines kugelförmigen Partikels entspricht. Der Messbereich liegt bei Durchmessern von 10-300 μm , die Messgenauigkeit der Partikeldurchmesser liegt bei 7-15 %.

4.4.3 Accuraspray System

Um die mittlere Partikeltemperatur und -geschwindigkeit der Partikel im HVAF-Prozess zu ermitteln, wird das Accuraspray G3 System (Abbildung 4.2) der Firma Tecnar Automation Ltd. (Saint-Bruno-de-Montarville, Kanada) verwendet.

Mittels CCD-Kamera erfolgt die Bildgebung der Spritzflamme. Die Partikeltemperatur wird mittels Zwei-Wellenlängen-Pyrometrie bestimmt. Nach dem Planck'schen Strahlungsgesetz hängt die durch Strahlung abgegebene Energie von der Wellenlänge ab. Unter der Annahme, dass das Partikel als grauer Strahler betrachtet wird, bei dem die Emissivität wellenlängenunabhängig ist, lässt sich die Temperatur aus dem Verhältnis der bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen emittierten Energien bestimmen. Die Bestimmung der Teilchengeschwindigkeit basiert auf demselben Prinzip wie beim Cold Spray Meter. [192, 193]

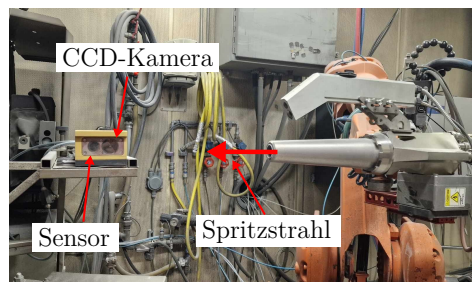


Abbildung 4.2: Versuchsaufbau zur Messung der Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur mittels Accuraspray System

Es ist wichtig hervorzuheben, dass die Messungen lediglich einen gemittelten Wert des Partikelstrahls wiedergeben und keine Informationen über die Verteilung der individuellen Partikelgeschwindigkeiten und -temperaturen liefern. Das Messvolumen beträgt $\varnothing 0,4 \text{ mm} \times 1,9 \text{ mm}$. Partikelgeschwindigkeiten von 0-1200 m/s können detektiert werden. Für die Messung der Partikeltemperatur hat das Accuraspray System ein minimales Nachweisvermögen für Partikeltemperaturen von etwa 1000 °C, was hauptsächlich auf die begrenzte Wärmestrahlung kalter Partikel zurückzuführen ist.

4.5 Metallographische Präparation

Zur mikrostrukturellen Beurteilung der hergestellten Reparaturschichten werden Querschliffe der Proben angefertigt. Der Prozess beginnt mit der Reinigung der Proben mit Ethanol oder Isopropanol, gefolgt vom Einbetten, Trennen, Schleifen und Polieren.

Nach der Reinigung werden die Proben mit einem Zwei-Komponenten-Einbettmittel eingebettet. In Jülich kommt hierfür Epoxy 2000 (Cloeren Technology GmbH, Wegberg, Deutschland) zum Einsatz, während an der Universität West in Trolhättan EpoxiCure 2 (Buehler, ITW Company, Glenview, Illinois, Vereinigte Staaten) verwendet wird. Um Hohlräume in der Probe zu füllen, erfolgt die Einbettung im Vakuumimprägniergerät. Nach dem Einbetten folgt ein Aushärten für 48 Stunden. Proben für EBSD-Analysen werden mit dem leitfähigen Zwei-Komponenten-Einbettmittel CEM3070 (Cloeren Technology GmbH, Wegberg, Deutschland) an Luft eingebettet, wobei die Aushärtung nur etwa eine Stunde dauert.

Nach dem Aushärten werden die Proben mit der Trennmaschine Discotom 10 der Firma Struers GmbH (Willich, Deutschland) getrennt. Eine Al_2O_3 -Trennscheibe (50A30) der gleichen Firma wird hierfür bei 3000 U/min und geringstmöglichem Vorschub verwendet, um die mechanische Belastung zu minimieren. Während des Trennvorgangs erfolgt eine kontinuierliche Kühlung mit Wasser.

Nach dem Trennen erfolgt das Schleifen der Proben auf der Präparationsmaschine Saphir 550 der Firma ATM Qness GmbH (Mammelzen, Deutschland) bis zu einer Körnung von P 1200. Hierzu wird ein schrittweise feiner werdendes SiC Schleifpapier (WS flex 18 C SK) der Firma Hermes Schleifwerkzeuge GmbH & Co. KG (Hamburg, Deutschland) verwendet. Jeder Schleifschritt wird für zwei Minuten mit einer Kraft von 5 N pro Probe und einer Tellerdrehzahl von 150 u/min durchgeführt. Abschließend werden die Proben auf derselben Maschine in drei Schritten poliert. Für die ersten beiden Schritte (3 und 1 μm a 5 Minuten) werden Kunstseidenpoliertücher (PT Seda Blue) und Diamantpolierpasten (Mono 3 & 1 μm) verwendet. Der letzte Polierschritt erfolgt für 1 Minute auf einem Synthetikpoliertuch (PT Chem) mit einer SiO_2 -Suspension (Partikelgröße: 0,05 μm). Alle für das Polieren verwendeten Materialien stammen von der Firma Cloeren Technology GmbH (Wegberg, Deutschland). Für die Bestimmung der Kornstruktur wird der letzte Polierschritt (mit SiO_2 -Suspension) auf eine Stunde verlängert. Zwischen den einzelnen Präparationsschritten werden die Proben mit Wasser und Ethanol/Isopropanol gereinigt. Abschließend erfolgt eine Reinigung der Proben im Ultraschallbad.

4.6 Mikrostruktur- und Oberflächencharakterisierung

Dieses Kapitel befasst sich mit der Mikrostrukturcharakterisierung der Pulver und Reparaturbeschichtungen. Insbesondere werden die Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie bzw. Rastertransmissionselektronenmikroskopie betrachtet. Ein weiterer Aspekt sind die Topografieuntersuchungen der unterschiedlich vorbehandelten Substrate sowie der ICP-Substrate.

4.6.1 Röntgendiffraktometrie

Um die Phasen im Pulver zu bestimmen, wird die Röntgendiffraktometrie (XRD) eingesetzt, eine analytische Methode zur Untersuchung von Kristallstrukturen.

Bei diesem Verfahren zur Bestimmung kristallographischer Eigenschaften werden monochromatische Röntgenstrahlen verwendet, deren Wellenlänge in der gleichen Größenordnung liegt wie die üblichen Gitterabstände a in den analysierten Materialien. Ein Großteil der Strahlung durchdringt den Kristall, während ein geringer Anteil der Strahlung hingegen am Kristall gebeugt wird. Zu einer konstruktiven Interferenz, d.h. einer Reflexion der Strahlung, kommt es, wenn die gebeugte Strahlung der einzelnen Atome einer Gitterebene sich gegenseitig überlagert und verstärkt. Dieser Reflexionsprozess wird durch das Braggsche Gesetz beschrieben. [43]

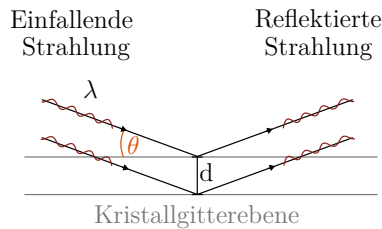


Abbildung 4.3: Schematische Skizze des Braggschen Gesetzes, welches Grundlage der Röntgendiffraktometrie ist (nach [194] veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Gemäß diesem Gesetz erfolgt die Reflexion nur dann, wenn ein Röntgenstrahl mit einer bestimmten Wellenlänge λ unter einem bestimmten Winkel θ auf eine Gitterebene mit einem Ebenenabstand d trifft [43]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

Durch die Reflexion entsteht ein materialspezifisches Beugungsmuster. Dieses Muster gibt Aufschluss über die kristallografische Struktur und den Gitterabstand, was die Materialbestimmung ermöglicht.

Für die XRD-Analysen wurde ein Röntgenpulverdiffraktometer, Empyrean (Malvern Panalytical GmbH), verwendet. Die XRD-Daten wurden im 2θ -Bereich von 10° bis 90° mit einer Schrittweite von $0,026^\circ$ und einer Zählzeit von 250 s unter Verwendung eines 255-Kanal-linearen PIXcel-Detektors erfasst.

4.6.2 Rasterelektronenmikroskopie

In dieser Arbeit wird ein Rasterelektronenmikroskop (REM) für eine Vielzahl von mikrostrukturellen Untersuchungen verwendet. Die REM-Aufnahmen dienen insbesondere der Beurteilung der Mikrostruktur, der Porosität, der TCP-Phasengröße und der Schichtdicke. Auch die Analyse der Single-Splat-Proben erfolgt mittels REM-Aufnahmen der Oberfläche und teilweise an Querschliffen. Darüber hinaus werden Elementmappings mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) erstellt und die Kristallorientierung durch Elektronenrückstreuung (EBSD) bestimmt.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie, die im Vakuum stattfindet, rastert ein fokussierter Elektronenstrahl die Probe ab. Die Wechselwirkungen der Elektronen mit der Materialoberfläche erzeugen verschiedene Signalarten, die mit geeigneten Detektoren identifiziert und analysiert werden können. Sekundärelektronen (SE) sind Elektronen, die durch die auftreffenden Elektronen aus einem Material herausgelöst werden. Sie liefern Informationen über die Oberflächentopographie der Probe. Rückstreuungselektronen (RE) hingegen werden elastisch an den Atomen der Probe gestreut, wobei die Intensität dieser rückgestreuten Elektronen von der Ordnungszahl des Probenmaterials abhängt und zu einem materialspezifischen Kontrast führt. Schwere Atome (mit hoher mittlerer Ordnungszahl) streuen mehr Elektronen zurück und erscheinen somit heller. Die Untersuchung der elementaren Zusammensetzung des untersuchten Bereichs erfolgt mittels EDX. Elektronen mit hoher Beschleunigungsspannung regen Atome an, wodurch Elektronen aus der inneren Schale herausgeschlagen werden. Dieser instabile Zustand führt dazu, dass ein Elektron aus einer äußeren Schale nachrückt. Beim Übergang zwischen den Schalen wird eine elementspezifische Röntgenstrahlung emittiert.

Die EBSD-Messung ermöglicht es, Aussagen zur Kristallorientierung, Korngrößenverteilung und den Phasen in kristallinen Materialien zu treffen. Die Probe wird hierzu in einem Winkel von 70° zum Elektronenstrahl verkippt und mit hochenergetischen Elek-

tronen (typischerweise über 15 keV) beschossen. Wenn die Elektronen auf die Probe treffen, interagieren sie mit den Atomen im Material. Ein Teil dieser Elektronen wird elastisch zurückgestreut und verlässt die Probe. Wenn es zur konstruktiven Interferenz (Gleichung 4.1) kommt, bilden sich Kossel-Kegel, die charakteristisch für die Kristallstruktur und -orientierung der Probe sind. Diese Interferenzmuster erscheinen in Form von Kikuchi-Linien auf einem nahe der Probe angebrachten Phosphorschirm. Eine Software interpretiert die Position und Winkel der Kikuchi-Linien im Beugungsmuster, um die Kristallorientierung in der Probe zu bestimmen. Das Ergebnis ist eine kristallographische Karte der Probe, die detaillierte Informationen über die Kornorientierung, Korngrößenverteilung und Korngrenzen liefert. [195, 196, 197]

Für die Mikrostrukturanalyse (Schichtdicke, Porosität, TCP-Phasen) und die Untersuchung der Single-Splat-Proben wird ein Hitachi TM3000 Rasterelektronenmikroskop der Firma Hitachi High-Technologies Europe GmbH (Krefeld, Deutschland) eingesetzt. Hochauflösende Schichtabbildungen, EDX- sowie EBSD-Messungen werden mit dem Gemini SEM 450 (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) durchgeführt, das mit einem EDX-Detektor ULTIM MAX 170, bzw. einem C NANO Detektor (Oxford Instruments, Abingdon, Vereinigtes Königreich) ausgestattet ist. Zusätzlich wird für einige EDX-Messungen ein EVO 15 der Firma Zeiss (Oberkochen, Deutschland), ausgestattet mit einem ULTIM MAX 100 EDS-Detektor von Oxford Instruments, verwendet.

4.6.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erzielt wesentlich höhere Auflösungen als die Licht- oder Rasterelektronenmikroskopie und ist daher im Bereich der Analyse von Gitterfehlern, Korngrenzen oder Ausscheidungen eine hilfreiche Analysemethode. Bei dem Verfahren werden sehr dünne ($d < 0,1 \mu\text{m}$) Proben von einem breiten Elektronenstrahl mit Energien $> 100 \text{ keV}$ durchstrahlt. Für diese Art der Analyse werden dünne Lamellen des zu analysierenden Materials benötigt. Für die Präparation einer Fokussierten-Ionen-Strahl-Lamelle (FIB-Lamelle) wird das FEI Helios G4 CX System der Firma Thermo Fisher Scientific (Waltham, USA) verwendet. Zunächst wird eine Kohlenstoffschutzschicht aufgetragen. Das Herauslösen, Übertragen und Verdünnen auf eine Dicke von $400 \mu\text{m}$ erfolgt bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV . Um Strahlenschäden zu minimieren, wird die Beschleunigungsspannung des Ionenstrahls schrittweise reduziert. Zunächst auf 16 kV für die Reduzierung der Wandstärke von $400 \mu\text{m}$ auf $200 \mu\text{m}$ und auf 8 kV für die abschließende Abtragung bis zur Elektronen-Transparenz. [196, 198]

Die einfallenden Elektronen werden im durchstrahlten Probenmaterial abgelenkt, was zu Phasenverschiebung führt. Als Signalquelle dienen vorwärts gestreute Elektronen, die in Richtung des Primärelektronenstrahls gestreut werden. Auf diese Weise können sowohl Hellfeld- als auch Dunkelfeldaufnahmen angefertigt werden. Hellfeldaufnahmen (HF) werden durch die Verwendung des direkten, ungebeugten Strahls erzeugt, Dunkelfeldaufnahmen (DF) hingegen durch die Verwendung der gestreuten Elektronen. Eine weitere Analysemethode ist die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (RTEM, engl. STEM). Anders als beim TEM, wird ein fein fokussierter Elektronenstrahl verwendet, um die Probe abzurastern. Sowohl die DF- als auch die HF-Aufnahmen werden mit ringförmigen Detektoren erzeugt (AHF und ADF). Hiermit ist es möglich, anhand der Signalintensität chemische Elemente zu unterscheiden. Grund hierfür ist, dass die Streuung in dem detektierten Winkelbereich annähernd mit dem Quadrat der Ordnungszahl korreliert. Mittels TEM und RTEM kann auch die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt werden, um die Elementverteilung in der Probe zu analysieren (vgl. Abschnitt 4.6.2). [196, 198]

Die TEM- und RTEM-Untersuchungen werden an der Ruhr-Universität Bochum am Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft des Instituts für Werkstoffe und von Projektpartnern an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU) im Institut für Mikro- und Nanostrukturforschung durchgeführt. Für die RTEM-Analysen an der RUB wird ein JEOL JEM-ARM200F NEOARM (JEOL, Japan) bei einer Betriebsspannung von 200 kV eingesetzt. Weitere RTEM-EDS-Untersuchungen wurden bei 300 kV mit einem doppelt Cs-korrigierten FEI Titan Themis3 TEM, ausgestattet mit einem Super-X-Detektor, durchgeführt. Die Datensätze werden mit der Velox-Software (Thermo Fisher Scientific) ausgewertet.

4.6.4 Bildgestützte Analyse

Die bildgestützte Analyse dient der Beurteilung von Porosität, Schichtdicke und Single-Splat-Versuchen und wird in dieser Arbeit mit der Fiji-Software durchgeführt.

Die Ermittlung der Porosität und der Schichtdicke erfolgt anhand von REM-Querschliffbildern. Zur Beurteilung der Porosität werden jeweils sieben Bilder mittels REM an zufällig gewählten Bereichen der Schicht bei gleicher Vergrößerung aufgenommen und analysiert. Die Software wandelt die Bilder in ein Binärbild um, anhand dessen sich der Volumenanteil der Porosität innerhalb einer Schicht bestimmen lässt. Mit dieser Methode kann sowohl die geschlossene als auch die offene Porosität bestimmt werden.

Es ist jedoch zu beachten, dass diese Analysemethode fehleranfällig ist. Sowohl leicht unterschiedliche Einstellungen bei den REM-Aufnahmen als auch bei der Fiji-Software führen zu möglichen Abweichungen. Auch werden im REM dunkel erscheinende Phasen, wie beispielsweise Oxide, mitgemessen. Die Schichtdicke wird durch je drei Messungen an drei separaten REM-Aufnahmen bestimmt.

Zur Analyse der HVAF-Single-Splat-Experimente werden sieben zufällige REM-Bilder der Probenoberfläche bei gleicher Vergrößerung aufgenommen. Anschließend wird die Gesamtzahl der Partikel und die Anzahl vollständig geschmolzener Partikel/Splats auf dem Bild gezählt. Hierbei werden nur Partikel gezählt, die vollständig abgebildet sind. Darüber hinaus werden bei den einzelnen Splat-Proben für das grobe Pulver nur Partikel gezählt, die größer als 10 µm sind. Der Durchmesser der geschmolzenen Splats wird für drei zufällig ausgewählte Bilder vermessen.

4.6.5 Bestimmung der Depositionseffizienz

Zur Bestimmung der Abscheideeffizienz wird in der Literatur üblicherweise die sogenannte Depositionseffizienz (DE) als Kennwert angegeben. Diese bezieht sich auf das relative Verhältnis aus Schichtgewicht und der Masse von über der Probe abgeschiedenem Material und wird wie folgt bestimmt:

$$DE = \frac{\text{Schichtgewicht}}{\text{Pulverfördertrate}/60} \cdot \frac{\text{Mäanderabstand}}{\text{Substratfläche}} \cdot \frac{\text{Oberflächengeschwindigkeit}}{\text{Beschichtungszyklen}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

4.6.6 Konfokale Laserscanning-Mikroskopie

Ein konfokales Lasermikroskop wird zur Erstellung von hochauflösenden dreidimensionalen Oberflächenstrukturen der unterschiedlich vorbehandelten Substrate und der Kaltgas-Single-Splat-Proben verwendet.

Konfokale Lasermikroskope nutzen einen fokussierten Laserstrahl (kohärente und monochromatische Lichtquelle mit definierter Wellenlänge), um die Oberfläche einer Probe punktweise abzurastern. Eine konfokale Blende befindet sich in der Detektionsebene und sorgt dafür, dass nur das Licht aus der fokussierten Probenebene erfasst wird. Indem die Probe schrittweise abgerastert wird, können die Höheninformationen der Oberfläche erfasst werden und präzise topographische Darstellungen der Probe erzeugt werden. In dieser Arbeit wird das 3D-Farblasermikroskop VK-9700K von Keyence Deutschland GmbH (Neu-Isenburg, Deutschland) verwendet.

4.6.7 Profilometer - Weißlichttopographie

Kontaktlose Rauheitsmessungen der vorbehandelten Substrate, Krümmungsmessung der ICP-Proben und Analysen der wärmebehandelten Proben werden mithilfe eines optischen Profilometers durchgeführt. Das verwendete Profilometer arbeitet mit einem konfokalen Weißlicht-Sensor, welcher auf einer verfahrbaren z-Achse positioniert ist. Über eine x-, y-Verfahrenheit können die zu untersuchenden Proben beliebig abgerastert werden. Je nach Anwendung werden verschiedene Sensoren mit unterschiedlichen Auflösungen verwendet. Bei dieser Messmethode wird Licht unterschiedlicher Wellenlängen durch eine chromatisch dispersive Linse auf verschiedene Tiefenebenen fokussiert. Ein Spektrometer misst dann die Wellenlänge des reflektierten Lichts. Zusammen mit der Fokusdistanz der Linse lässt sich so der Abstand des reflektierenden Objekts präzise bestimmen.

In dieser Arbeit wird für die Messungen das Modell CT 350T der Firma cyberTECHNOLOGIES GmbH (Eching-Dietersheim, Deutschland) verwendet. Für die Rauheitsmessungen wird das Gerät mit einem CHR 1000 Sensor (z-Auflösung: 0,035 μm) verwendet und ein Bereich von 20 mm x 20 mm analysiert. Für die Krümmungsmessungen und die Analyse der wärmebehandelten Proben wird der CHR 10000 Sensor verwendet, da dieser eine geringere z-Auflösung von 0,1 μm hat. Zur Ermittlung der Probenkrümmung der ICP-Proben wird die gesamte Probe abgerastert.

4.7 Analyse der mechanischen Schichteigenschaften

4.7.1 Eigenspannungsmessungen

Eigenspannungen können zur Rissbildung und Schichtdelamination führen, weshalb eine Analyse von Bedeutung ist. Zur Untersuchung der Eigenspannungen in den Reparaturschichten werden zwei verschiedene Methoden eingesetzt, die im Folgenden näher beschrieben werden. Die Bohrlochmethode ist eine (teil-)zerstörende Prüfmethode, die nach dem Beschichtungsprozess an einer Testprobe angewendet wird. Im Gegensatz dazu ermöglichen Messungen mit dem in-situ coating properties (ICP) Sensor eine kontinuierliche Überwachung der Eigenspannungen während des Beschichtungsprozesses, basierend auf der Probenkrümmung.

Inkrementelle Bohrlochmethode

Mithilfe der Bohrlochmethode werden die Eigenspannungen in den hergestellten Schichten gemessen und verglichen. Bei der inkrementellen Bohrlochmethode handelt es sich um ein teilzerstörendes, mechanisches Messverfahren zur Ermittlung der Schichteigenspannungen, welches nach ASTM E837-20 [199] genormt ist. Das sukzessive Bohren eines Lochs stört gezielt das Eigenspannungsgleichgewicht, was zu einer messbaren Verformung an der Oberfläche führt. Diese Veränderungen werden mithilfe von Dehnmessstreifen (DMS) erfasst und analysiert. Für die Analyse werden die DMS auf der Oberfläche in Rosettenform (Winkel 0° , 45° und 90°) (vgl. Abbildung 4.4) angeordnet. Anhand der Dehnungsveränderung werden die Eigenspannungen bestimmt. Somit lässt sich durch das schrittweise Bohren und Analysieren der entstehenden Dehnungen der

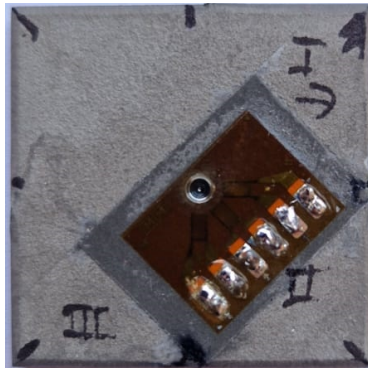


Abbildung 4.4: Probe mit aufgeklebter Dehnmessrosette und den drei eingezeichneten Dehnungsrichtungen

Eigenspannungs-Tiefenverlauf bestimmen. Um Eigenspannungen aus gemessenen Dehnungsveränderungen zu berechnen, werden zumeist die Differentialmethode und die Integralmethode verwendet. Zur Auswertung sind zusätzliche Kalibrierfunktionen bezüglich Bohrlochgeometrie, Rosettendesign und Materialeigenschaften nötig, da durch das Bohren nur ein Teil der Eigenspannungen freigesetzt wird. Die Kalibrierungen können für homogene Materialien experimentell oder numerisch bestimmt werden. [114, 115, 200]

Die Untersuchungen mittels Bohrlochmethode finden am Karlsruher Institut für Technologie am Institut für angewandte Materialien-Werkstoffkunde (IAM-WK) statt. Ein Bohrlochgerät RS-200 Milling Guide der Firma Vishay Precision Group (Malvern, USA), ausgestattet mit einer TiN-beschichteten Stirnfräse ($\varnothing 1,6\text{ mm}$), wird für die Bohrun-

gen verwendet. Dehnungsmessrosetten des Typs CEA-06-031-120 der Firma Micro-Measurements (Raleigh, NC, USA) werden zur Spannungsaufzeichnung verwendet. Die Schrittweite für das sukzessive Einbringen des Bohrlochs wird mit zunehmender Bohrlochtiefe schrittweise vergrößert. Die Bohrlochtiefe beträgt 1,2 mm. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte nach der Differentialmethode [201]. Dabei werden die elastischen Konstanten $E = 222885 \text{ MPa}$ und $\nu = 0,301$ verwendet, die nach Kröner [202] auf Basis von Einkristallkoeffizienten aus [203] ermittelt wurden. Die Messungenauigkeit des Verfahrens liegt bei ca. 20 MPa.

In-Situ Coating Properties Sensor

Eine weitere Methode zur Analyse von Eigenspannungen ist die Verwendung des In-Situ Coating Properties (ICP) Sensors (Abbildung 4.5) der Firma Reliacoat Technologies LLC (East Setauket, USA). Es handelt sich um ein In-Situ-Verfahren, das den Spannungsaufbau während des Beschichtungsprozesses nachvollziehbar macht. Anhand der durchgeführten Versuche soll der Eigenspannungszustand während des KGS analysiert werden, für beide Pulverfraktionen bei jeweils zwei unterschiedlichen Spritzabständen. Eine Verwendung für die beiden anderen Verfahren ist technisch nicht möglich.

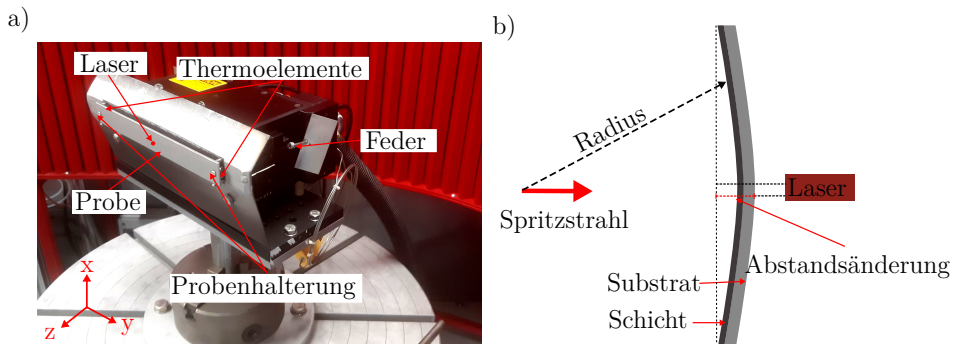


Abbildung 4.5: a) Aufbau des ICP-Sensors und b) schematische Skizze des Messprinzips

Diese Technik basiert auf der Annahme, dass ein ebener und homogener Eigenspannungszustand in den Beschichtungen zu einer Probenkrümmung führt. So führen z.B. unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat dazu, dass es zu einem entgegengesetzten Kräftepaar kommt, welches bei Kompensation ein Biegemoment bedingt, das zur Krümmung der Probe führt.

Für den Versuch wird eine Edelstahl-Probe auf beiden Seiten eingespannt, da keine ERBO 1C Substrate in der benötigten Größe vorliegen. Durch die Verwendung von Federelementen zur Einspannung wird die Krümmung nicht behindert. In der Nähe der beiden Einspannungen wird zudem mit zwei Thermoelementen (NiCr-Thermoelemente (Typ K)) die Temperatur erfasst. Ein Laser misst während der Beschichtung und der anschließenden Abkühlphase kontinuierlich die Abstandsänderung der Probe, wodurch gleichzeitig die Probenkrümmung, in Form eines angenäherten Kreises, bestimmt wird. Die Ermittlung der Eigenspannung (σ_{St}) aus der Krümmung erfolgt für dünne Schichten anhand der Stoney-Gleichung [108]:

$$\sigma_{St} = \frac{E'_{Su} t_{Su}^2}{6 t_B} \cdot \kappa \quad (4.3)$$

Hierbei ist κ die linearisierte Krümmung aus der Deformation ($\kappa = 1/R$; R : Radius der Krümmung), E'_{Su} ist der in-plane Elastizitätsmodul des Substrats ($E'_{Su} = E/(1 - \nu_{Su})$), wobei ν_{Su} die Poissonzahl des Substrats darstellt und t_{Su} , t_B die Dicke des Substrats bzw. der Beschichtung. Die Verwendung dieser Gleichung ist für dünne Schichten bei $t_{Su}/t_B \leq 0,1$ gültig, da in diesem Fall ein Großteil der Dehnung von der Schicht übernommen wird. Der finale Eigenspannungszustand setzt sich aus den Beschichtungsspannungen (Peening-Eigenspannungen oder Abschreckeigenspannungen) und den thermischen Spannungen während des Abkühlprozesses zusammen. [111, 204]

4.7.2 Haftzugversuche

Eine wichtige Kenngröße zur Beurteilung von thermisch gespritzten Schichten ist die Haftzugfestigkeit der Schicht auf dem Substrat (DIN EN ISO 14916) [205]. In dieser Arbeit sollen die mittels unterschiedlicher thermischer Spritzverfahren hergestellten Beschichtungen miteinander verglichen werden. Die beschichteten Substrate werden vor der Beschichtung alle mittels Lasertexturieren aufgeraut. Bei allen Spritzverfahren wird dieselbe Substratvorbehandlung und Schichtdicke gewählt, um vergleichbare Versuchsbedingungen zu gewährleisten. Zusätzlich werden für das KGS-Verfahren und das VPS-Verfahren die üblichen Substratvorbehandlungen (Schleifen und Polieren) untersucht (vgl. Kapitel 3.1.1).

Zur Prüfung der Haftzugfestigkeit werden beschichtete Rundproben zwischen zwei Metallzylinder geklebt (vgl. Abbildung 4.6 a) und b)). Die Zylinder werden in eine Zugprüfmaschine eingespannt und mit konstanter Geschwindigkeit bis zur maximalen Haftfestigkeit der Schicht oder des Klebers belastet. Die erforderliche Trennkraft wird aufgezeichnet, und die maximale Belastung wird durch die Querschnittsfläche der Probe geteilt, um die Haftzugfestigkeit zu bestimmen.

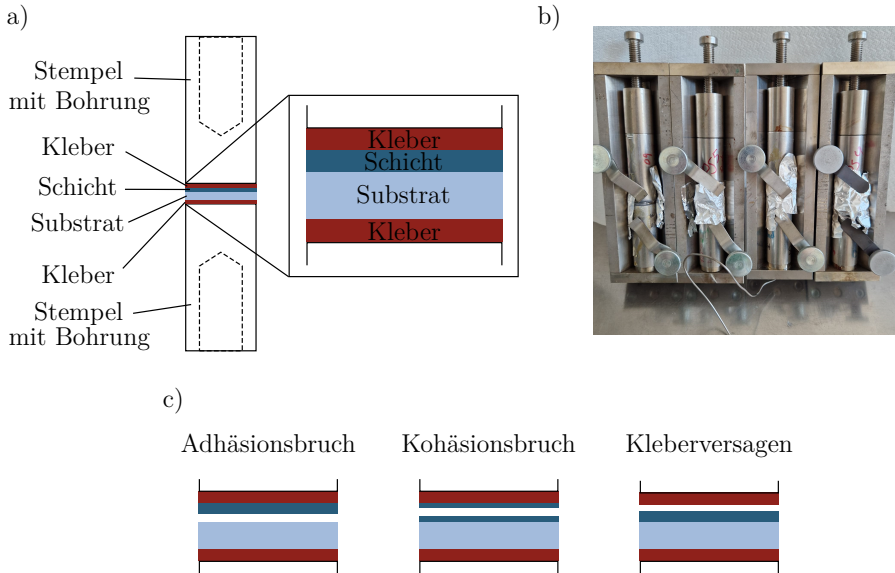


Abbildung 4.6: a) Schematischer Versuchsaufbau des Haftzugversuchs, b) Halterung zum Verkleben der Proben unter Druck und c) mögliche Versagensarten: Adhäsionsbruch, Kohäsionsbruch und Kleberversagen (angelehnt an [206], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

Nach dem Versuch werden die Proben analysiert, um die Versagensart zu bestimmen (Abbildung 4.6 c)). Hierbei werden vier Fälle unterschieden: Der Adhäsionsbruch beschreibt das Versagen an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht. Ein Versagen in der Schicht wird als Kohäsionsbruch bezeichnet. Die dritte Möglichkeit stellt eine Kombination aus beiden zuvor genannten Arten dar. Ist die Haftfestigkeit des Schichtverbunds sehr gut, kann es auch vorher zu einem Versagen des Klebers kommen. [206]

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Haftzugversuche werden, wie auch schon die Eigenspannungsmessungen mittels Bohrlochmethode, am Karlsruher Institut für Technologie im Institut für angewandte Materialien-Werkstoffkunde (IAM-WK) durchgeführt. Beschichtete ERBO 1C Rundproben ($\varnothing 25 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) werden zwischen zwei

Metallzylinder/Stempel ($\varnothing 25$ mm) geklebt. Die Kontaktflächen der Stempel werden vor dem Verkleben mittels Sandstrahlen (Al_2O_3 , F36, 6 bar) aufgeraut. Anstelle des üblicherweise verwendeten FM1000 Klebers der Firma HTK Hamburg GmbH (Hamburg, Deutschland) wird ein alternativer Kleber eingesetzt, da die Produktion des FM1000 eingestellt wurde. Hierbei ist zu beachten, dass sich der neue Kleber Loctite 9658 der Firma HTK Hamburg GmbH (Hamburg, Deutschland) noch in der Testphase befindet und im Forschungsbereich des Thermischen Spritzens noch kein einheitlicher Ersatzklebstoff festgelegt wurde. Für die Versuche müssen pro Seite zwei Klebefolien (ca. $600\text{ }\mu\text{m}$) verwendet werden. Zum Verkleben werden, wie in der Norm beschrieben, die Proben in einer Halterung eingespannt und mittels Schraub- und Zylinderdruckfeder aneinandergedrückt. Hierbei wird für das Verschrauben ein Drehmomentschlüssel verwendet, um ein definiertes Drehmoment aufzubringen. Die Proben werden anschließend, wie vom Klebstoffproduzenten vorgegeben, zum Verkleben für eine Haltedauer von zwei Stunden bei $177\text{ }^\circ\text{C} \pm 6\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Ofen behandelt. Die Haftfestigkeit des Klebers wird vom Hersteller mit 100 MPa angegeben. Pro untersuchten Zustand werden drei Proben verwendet. Zusätzlich wird ein Dummy hergestellt, um die Haftfestigkeit des Klebers zu prüfen. Hierdurch sollen eventuelle Schwankungen, beispielsweise durch die Ofentemperatur, berücksichtigt werden. Anschließend werden die Proben in einer Zugprüfmaschine (ZMART.PRO) der Firma Zwick Roell GmbH & Co. KG (Ulm, Deutschland) mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/s geprüft.

5 Pulvercharakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wird das CMSX-4 Pulver einer umfassenden Analyse unterzogen. Dazu kommen Methoden wie XRD, REM sowie TEM/RTEM zum Einsatz. Ziel der Untersuchung ist es, die im Pulver vorhandenen Phasen zu identifizieren, da spröde Phasen in der Legierung einen erheblichen Einfluss auf den Spritzprozess und die Qualität der resultierenden Reparaturschichten haben können. Dieses Kapitel basiert auf einem zuvor veröffentlichten Beitrag [207] und wird für die vorliegende Dissertation überarbeitet und angepasst.

5.1 Pulver XRD-Analyse

In der XRD-Analyse der beiden Pulver (Abbildung 5.1) werden charakteristische Reflexe identifiziert, welche die Präsenz der γ -Phase belegen ($2\theta = 44^\circ$, 51° und 75°) [208].

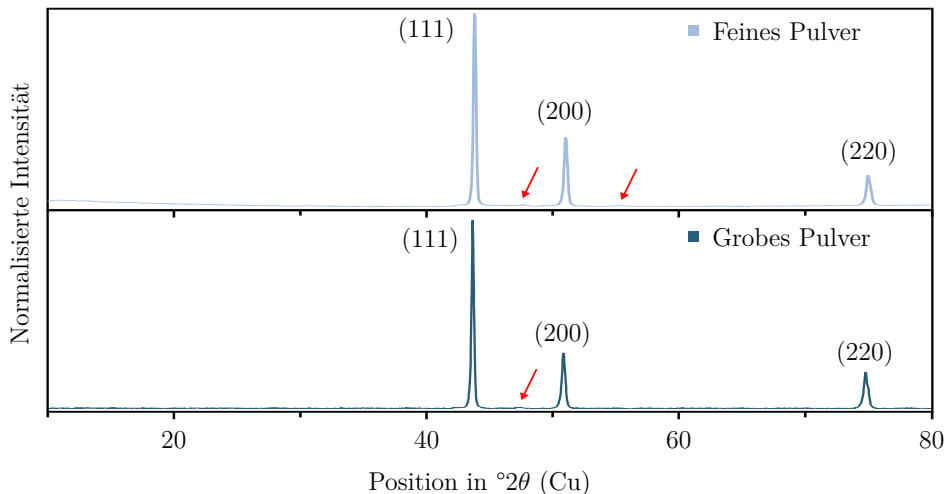


Abbildung 5.1: a) XRD-Diffraktogramme des feinen ($< 25 \mu\text{m}$) und groben ($25\text{--}45 \mu\text{m}$) Pulvers (adaptiert aus [207], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

Die γ' -Phase weist Reflexe bei nahezu identischen Winkeln auf [209]. Wegen der ähnlichen Gitterparameter beider Phasen können sich Reflexe überlagern. Die für die geordnete γ' -Phase typischen Überstrukturreflexe bei 25° und $38^\circ 2\theta$ wurden jedoch nicht gemessen [198, 209]. Jedoch wurden ebenfalls Reflexe gefunden (rote Pfeile in Abbildung 5.1), die auf eine tetragonal verzerrte γ' -Phase hindeuten, aber auch hier sind keine Überstrukturreflexe sichtbar. Das Fehlen dieser Reflexe wird in Kapitel 5.4 erörtert.

5.2 Pulver REM-EDX-Analyse

Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wird eine Elementkartierung des groben Pulvers erstellt (Abbildung 5.2).

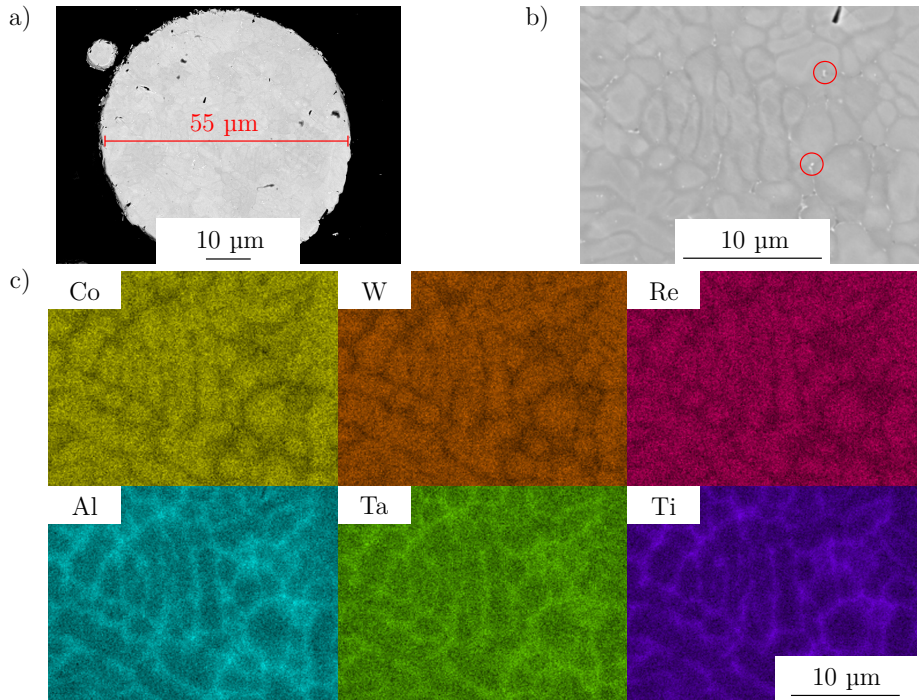


Abbildung 5.2: EDX-Analyse des groben Pulvers (25-45 µm): a) RE-REM-Aufnahme des analysierten Partikels, b) RE-REM-Aufnahme des Analysebereichs (rot markiert: helle Ausscheidungen) und c) Elementverteilung (adaptiert aus [207], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

Hierzu wird der Querschliff eines ca. 55 μm großen Partikels herangezogen. Es ist zu erkennen, dass das Pulver dendritisch erstarrt ist (Abbildung 5.2 a)). Insgesamt zeigt sich eine relativ homogene Mikrostruktur. In Abbildung 5.2 b), welche den Analysebereich darstellt, sind helle, weiße Ausscheidungen (rote Kreise) zu erkennen, welche nachfolgend mittels TEM und RTEM-EDX-Messungen (Kapitel 5.3) genauer analysiert werden. Das Elementmapping (Abbildung 5.2 c)) zeigt eine Anreicherung von niedrig schmelzenden Elementen wie Al, Ti und Ta in den interdendritischen Bereichen. Diese Elemente sind charakteristisch für die γ' -Phase. Neben Nickel enthält die γ -Phase typischerweise weitere Elemente wie Co, Cr und W, Re und Mo. Eine Anreicherung einiger dieser Elemente (Co, W, Re) kann in den dendritischen Strukturen beobachtet werden.

5.3 Pulver (R)TEM-Analyse

Für die TEM-Untersuchungen werden zwei FIB-Lamellen (Abbildung 5.3 blaue Pfeile) aus unterschiedlich großen Pulverpartikeln hergestellt (Abbildung 5.3). Der kleinere Partikel hat einen Durchmesser von ca. 13 μm der größere Partikel einen Durchmesser von ca. 37 μm . Für die Lamelle des kleinen Pulverpartikels wird der gesamte Partikel verwendet. Auf den Bildern ist zu erkennen, dass größere Partikel eine dendritische Struktur aufweisen, kleinere Partikel hingegen nicht.

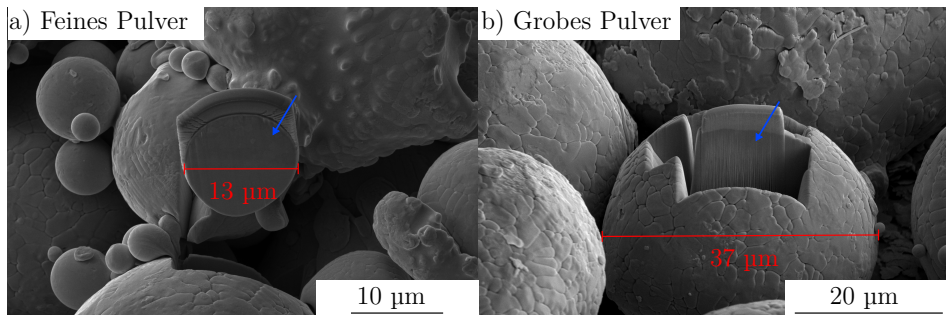


Abbildung 5.3: Sekundärelektronen (SE)-REM-Bilder der untersuchten Partikel während der Lamellenpräparation mittels FIB mit eingezeichneter Partikelgröße und gekennzeichneten Lamellen (blaue Pfeile): a) Feines Pulver ($< 25 \mu\text{m}$) und b) grobes Pulver ($25\text{--}45 \mu\text{m}$) (adaptiert aus [207], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

Die Abbildungen 5.4 a) und c) zeigen Hellfeldaufnahmen (HF) der Analysebereiche. Im HF hängt der Kontrast nur von der Kornorientierung ab. Körner, die in einer Bragg-Bedingung ausgerichtet sind, erscheinen dunkler. Die entsprechenden Beugungsmuster

sind in Abbildung 5.4 b) und d) zu sehen. Zu erkennen sind die Überstruktureffekte (rote Kreise), welche typisch für die γ' -Phase sind. Hierdurch lässt sich die Präsenz der γ' -Phase in beiden Pulvern nachweisen.

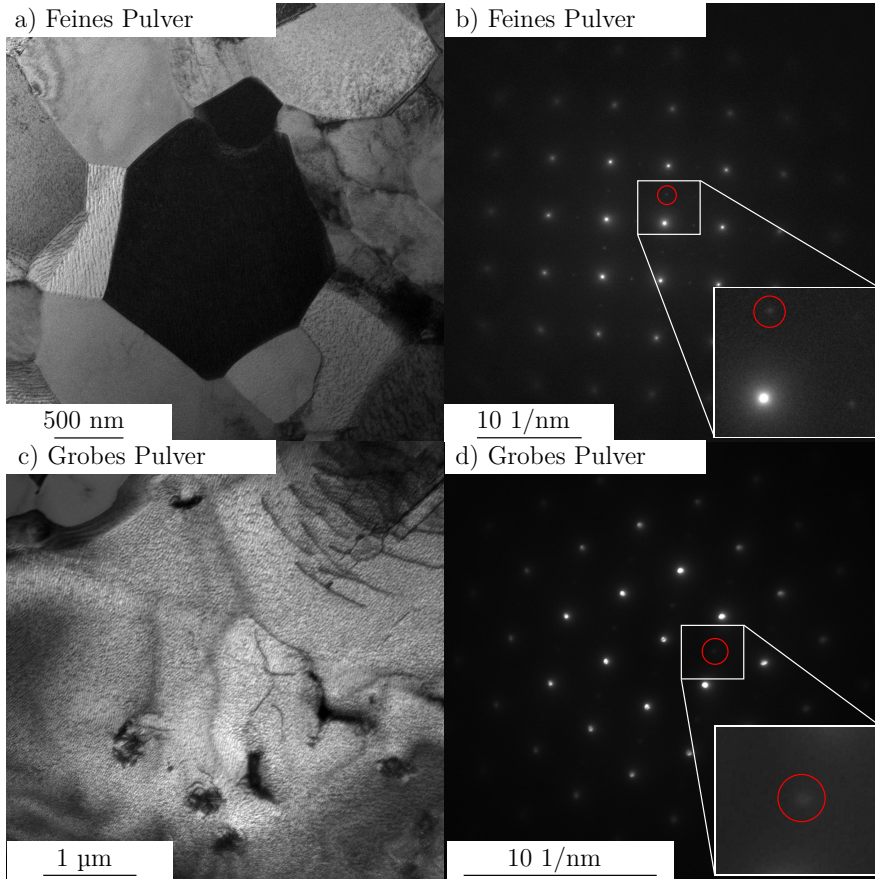


Abbildung 5.4: TEM-Analysen des feinen ($< 25 \mu\text{m}$) und groben ($25\text{-}45 \mu\text{m}$) Pulvers: a) Hellfeldaufnahme des feinen Pulvers, b) Beugungsmuster des feinen Pulvers (rot markiert: Überstruktureffekte), c) Hellfeldaufnahme des groben Pulvers und d) Beugungsmuster des groben Pulvers (rot markiert: Überstruktureffekte) (adaptiert aus [207], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

Die Beugungsmuster der beiden Phasen sind bis auf die Überstruktureffekte identisch. Es ist jedoch nicht möglich, ein Beugungsmuster nur von der γ -Phase zu detektieren. Hierzu werden mehrere Messungen durchgeführt, sowohl am ZGH der Ruhr-Universität Bochum als auch am IMN der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Da

die einzelnen Beugungspunkte und auch der Hintergrund zwischen den Reflexen diffus hell sind, besteht die Möglichkeit, dass weitere Reflexe in die Objektivblende gestreut haben. Dies könnte sowohl durch die Überlagerung beider Phasen als auch durch eine zu dicke Probe verursacht werden.

Deshalb werden für das grobe Pulver weitere Untersuchungen durchgeführt. Aufnahmen hiervon sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Das HF-Bild 5.5 a) zeigt das Vorhandensein von zwei Körnern, von denen eines in der $[001]$ -Achse liegt, was einen starken Bragg-Kontrast hervorruft, bei dem das Korn dunkel erscheint.

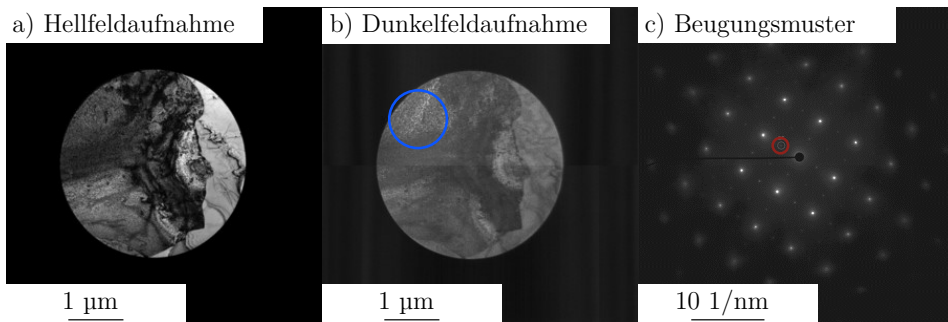


Abbildung 5.5: Detaillierte TEM-Analysen des groben ($25\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$) Pulvers: a) Hellfeldaufnahme und b) Dunkelfeldaufnahme des Überstrukturereflexes (in blau gekennzeichnet: Bereich mit hellem Kontrast) und c) entsprechendes Beugungsmuster mit dem hervorgehobenen Punkt (rot markiert), der für das DF-Bild ausgewählt wurde (adaptiert aus [207], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

Im Dunkelfeldmodus (DF) wird das Bild (Abbildung 5.5 b)) durch einen ausgewählten Beugungspunkt erzeugt. In diesem Fall durch den (010) Überstrukturereflex (Abbildung 5.5 c) roter Kreis), welcher ausschließlich durch die γ' -Phase gebildet wird. Die ursprüngliche Intensität dieses Strahls ist sehr gering, wodurch ein geringerer Kontrast auftritt. Mikrostrukturelle Merkmale, die mit dem ausgewählten Punkt verbunden sind, erscheinen im DF hell, sodass bestimmt werden kann, von welchem Bereich der TEM-Probe der gebeugte Strahl ausgeht. Bereiche der Probe, die nicht zur Strahlbeugung beitragen, erscheinen dunkel. Das DF-TEM-Bild zeigt das Vorhandensein eines Bereichs mit hellem Kontrast (markiert mit einem blauen Kreis) innerhalb des Korns, der im Bragg-Kontrast erscheint. Dies deutet auf das Vorhandensein einer fein verteilten γ' -Phase hin. Auch das Dunkelfeldbild zeigt eine diffus verteilte Intensität, die wahrscheinlich von inelastischer Streuung herrührt. Dies ist vermutlich auf dieselben Gründe zurückzuführen, die bereits beim Beugungsmuster erläutert wurden.

In dem groben Pulver finden sich, wie bereits erwähnt, helle Ausscheidungen an den Korngrenzen und in den interdendritischen Bereichen. Diese werden im kleineren Pulverpartikel nicht gefunden (Abbildung 5.6 a) und b)), vermutlich aufgrund der höheren Abkühlrate. Diese Ausscheidungen sind wahrscheinlich TCP-Phasen des Materials, die typischerweise als deutlich hellere mikrostrukturelle Komponenten erscheinen.

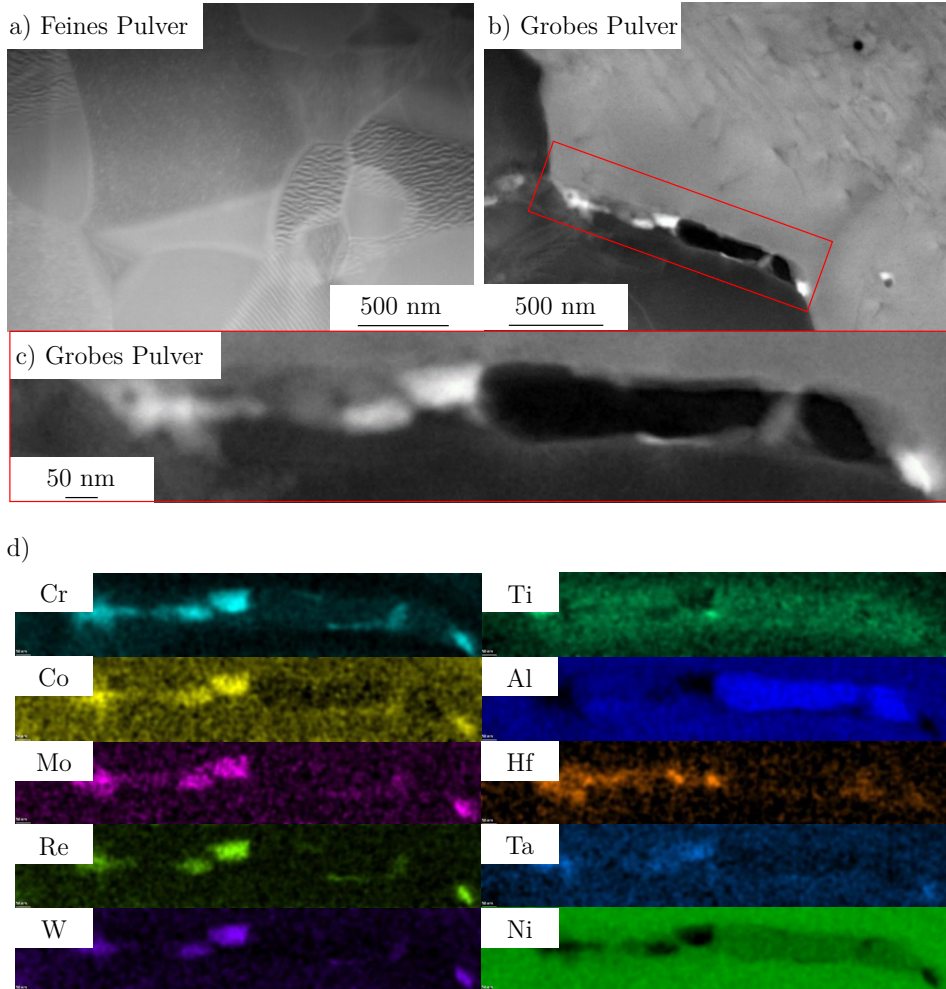


Abbildung 5.6: Annulare Dunkelfeld (ADF) RTEM-Bilder des a) feinen Pulvers ($< 25 \mu\text{m}$) und b) groben Pulvers ($25\text{-}45 \mu\text{m}$), c) der vergrößerte Analysebereich der EDX-Analyse und d) die Elementverteilungen von Cr, Co, Mo, Re, W, Ti, Al, Hf, Ta, Ni (adaptiert aus [207], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

Das ADF-RTM-Bild und die zugehörigen EDX-Mappings zeigen eine Anreicherung von Mo, Re, W, Cr und Co (Abbildung 5.6 d)). Zudem ist rechts in der Abbildung eine weitere Phase zu erkennen, welche eine Aluminiumanreicherung aufweist. Möglicherweise handelt es sich hierbei um Aluminiumoxid.

5.4 Zusammenfassung: Pulvercharakterisierung

Der Unterschied zwischen den XRD-Analysen und den R(TEM)-Untersuchungen der beiden Pulver ist nicht abschließend geklärt; während im XRD nur die γ -Phase klar nachgewiesen wird, kann im TEM ausschließlich die γ' -Phase klar identifiziert werden. Jedoch deuten zusätzliche, schwache Reflexe im XRD, zusätzlich zu den Reflexen der γ -Phase, auf das Vorhandensein einer weiteren Phase hin. Diese Annahme wird durch die TEM-Analyse unterstützt, da anhand dieser die γ' -Phase nachgewiesen wird. Dass kein Beugungsmuster der γ -Phase im TEM gefunden wird, ist vermutlich auf ein Überlappen der Reflexe zurückzuführen. Die Beugungsmuster der Phasen sind identisch, mit der Ausnahme, dass im Falle der γ' -Phase die zusätzlichen Überstrukturreflexe vorhanden sind. Ist die γ' -Phase im Pulver sehr fein verteilt, besteht die Möglichkeit, dass stets beide Phasen detektiert werden und ein Signal erzeugen. In diesem Fall wäre es also nicht möglich, ein reines Beugungsmuster der γ -Phase zu erhalten. Wieso die Überstrukturreflexe der γ' -Phase im XRD nicht detektiert werden, ist nicht vollständig geklärt. Derzeit laufen hierzu Untersuchungen an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Vermutet wird, dass es sich um ein Beugungsphänomen handelt, welches durch die unterschiedlichen Kohärenzlängen der beiden Verfahren verursacht wird. Die Kohärenzlänge, welche die Distanz beschreibt, bei welcher die Wellen noch miteinander interferieren können, ist bei der XRD größer und bei der TEM typischerweise kleiner. So werden beim XRD die Röntgenstrahlen gleichzeitig an sehr vielen γ' -Ausscheidungen gebeugt und haben anschließend genügend Zeit miteinander zu interferieren. Die teilweise vermutlich „out of phase“ zueinander liegenden Ausscheidungen können somit die Überstrukturreflexe gegenseitig auslöschen. Im TEM hingegen interferieren die Elektronen nach der Beugung nicht mehr so stark miteinander, sodass sich die Intensitäten aufaddieren und Überstrukturreflexe sichtbar werden.

Neben der γ' -Phase wurden im groben Pulverpartikel ebenfalls TCP-Phasen nachgewiesen. Daher ist davon auszugehen, dass der Anteil dieser Phasen im groben Pulver höher ist. Sowohl die γ' -Phase als auch die TCP-Phasen sind wie bereits erläutert spröde. Obwohl einkristalline Nickelbasis-Superlegierungen relativ duktil sind, weisen

polykristalline Varianten bei niedrigeren Temperaturen eine erhebliche Korngrenzsprödigkeit auf. Die Faktoren, die zur Sprödigkeit an Korngrenzen beitragen, werden in der Literatur beschrieben und analysiert [210, 211]. Darüber hinaus sind die im Material vorkommenden TCP-Phasen spröde und neigen unter Belastung zum Bruch. Zusätzlich führt das erhebliche Gittermissverhältnis zwischen der γ' -Phase und den TCP-Phasen zu inneren Spannungen, die zur Rissbildung führen können [212].

6 Prozessparameteroptimierung: Kaltgasspritzen

In diesem Kapitel wird die zweite Forschungsfrage dieser Dissertation untersucht: ob es möglich ist, mittels Kaltgasspritzen (KGS) Reparaturbeschichtungen für CMSX-4 herzustellen. Besonderes Augenmerk liegt hierbei darauf, dass dichte Schichten mit möglichst geringem Sauerstoffgehalt hergestellt werden. Da die Mikrostruktur eng mit den Prozessparametern verknüpft ist, werden unterschiedliche Parameter, wie die Gastemperatur oder der Gasdruck, untersucht. Zudem werden zwei Pulver mit unterschiedlicher Partikelgröße verwendet. Eine Übersicht dieser Versuche ist in Kapitel 3.2 zu finden. Für ein besseres Verständnis zur Schichtbildung werden zudem Partikelgeschwindigkeitsmessungen, Eigenspannungsmessungen mittels Krümmungsmethode (ICP-Sensor) und Single-Splat-Proben analysiert. Teile dieses Kapitels wurden in Quelle [207] veröffentlicht.

6.1 Einfluss der Gastemperatur

In Abbildung 6.1 ist das Spritzfenster, mittels KSS-Software (vgl. Kapitel 4.4.1) ermittelt, dargestellt. Es sind die Partikeltemperaturen und Geschwindigkeiten für die D_{10} , D_{50} und D_{90} -Werte des feinen und groben Pulvers bei 700 °C und 1100 °C Gastemperatur gegeben. Die genauen Werte sind im Anhang in Tabelle A.2 aufgeführt. Alle anderen Parameter werden konstant gehalten. Es ist zu sehen, dass bei 700 °C sowohl das feine als auch das grobe Pulver fast außerhalb des Spritzfensters liegen. Für 1100 °C liegen hingegen beide Pulverfraktionen im Spritzfenster. Die Gastemperatur hat, wie bereits in Kapitel 2.3.3 erläutert, einen wesentlichen Einfluss auf die Partikeltemperatur und -geschwindigkeit. Wird sie reduziert, so sinken sowohl die Partikeltemperatur als auch die -geschwindigkeit. Die Abnahme der Partikelgeschwindigkeit ist mit einer geringeren Gasgeschwindigkeit zu begründen. In der Regel weisen kleinere Partikel beim Aufprall eine geringere Temperatur auf, da sie aufgrund ihrer geringeren Masse schneller auskühlen. Gleichzeitig ist ihre Geschwindigkeit höher als die größerer Partikel, da sie durch die geringere Masse schneller beschleunigt werden.

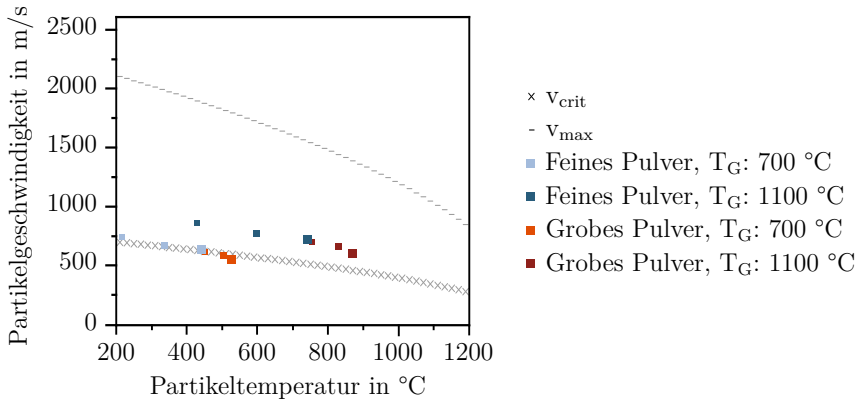


Abbildung 6.1: Einfluss der Gastemperatur (T_G) auf die mittels KSS-Software berechneten Aufprallbedingungen für das feine ($< 25 \mu\text{m}$) und grobe ($25\text{--}45 \mu\text{m}$) Pulver (betrachtet werden drei D_x -Werte für jedes Pulver, wobei die Größe der Datenpunkte mit den D_x -Werten korreliert)

Die Schichtdicken und Porositäten der hergestellten Schichten sind in Abbildung 6.2 a) und b) dargestellt. Die genauen Werte sind im Anhang in Tabelle A.3 zu finden. Porositätsmessungen erfolgen nur, wenn eine ausreichende Schichtdicke vorhanden ist. Es ist zu sehen, dass die Schichtdicke mit steigender Gastemperatur und somit mit höherer Partikeltemperatur und -geschwindigkeit zunimmt. Für das feine Pulver können höhere Schichtdicken und somit Depositionseffizienzen erzielt werden. Wird das grobe Pulver bei Gastemperaturen von 700°C verspritzt, werden nur vereinzelt Partikel auf dem Substrat abgeschieden (Abbildung 6.3 b)). Beim Einsatz des feinen Pulvers entsteht eine durchgängige Beschichtung mit einer geringen Dicke von $27 \pm 23 \mu\text{m}$. Bei den Beschichtungen, die bei 850 und 950°C mit dem groben Pulver hergestellt werden, bildete sich ebenfalls eine durchgehende, aber dünne Schicht. Für das feine Pulver hingegen wird bei diesen Temperaturen eine höhere Schichtdicke erzielt. Diese Schichten zeigen horizontale Risse und eine schlechte Bindung zwischen den Partikeln. Sowohl die Anbindung zwischen Substrat und Partikel als auch die Partikel-Partikel-Bindung sind nicht ausreichend gegeben. Zudem sind gering oder gar nicht verformte Partikel zu finden. Bei einer Gastemperatur von 1100°C werden nahezu die gleichen Schichtdicken erzielt ($163 \pm 13 \mu\text{m}$ und $184 \pm 24 \mu\text{m}$). Auch bei diesen Proben liegen horizontale Risse und schlecht verformte Partikel vor. Wenn man die Querschliffe und die Porositätswerte der beiden bei 1100°C produzierten Schichten vergleicht (Abbildung 6.3 und 6.2 b)), wird deutlich, dass die Beschichtungen mit dem feinen Pulver dichter sind.

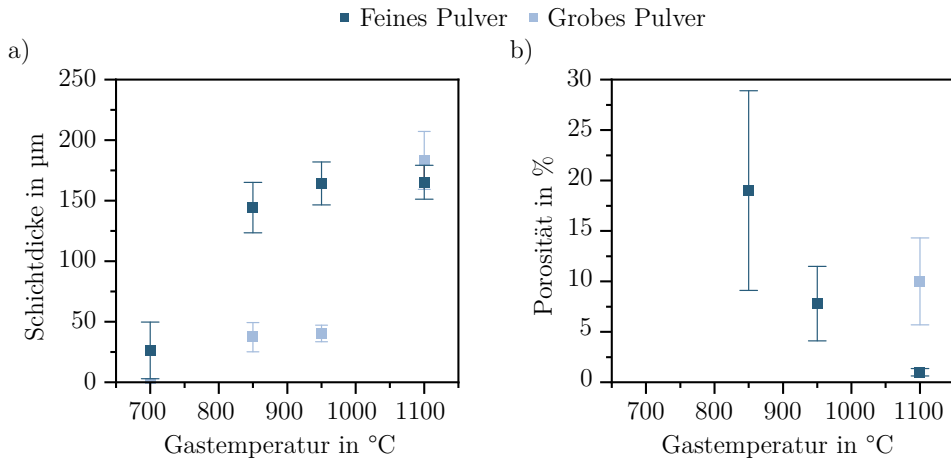


Abbildung 6.2: Einfluss der Gastemperatur auf a) die Schichtdicke für das feine ($< 25 \mu\text{m}$) und grobe ($25\text{-}45 \mu\text{m}$) Pulver und b) die Porosität für das feine und grobe Pulver

Eine Reduzierung der Gastemperatur führt sowohl zu einer Abnahme der Partikeltemperatur als auch der Partikelgeschwindigkeit, was sich negativ auf die Schichtqualität auswirkt. Es ist somit zu vermuten, dass die geringeren Temperaturen zu einer verminderten Duktilität der auftreffenden Partikel führen und die Geschwindigkeiten bzw. die kinetische Energie nicht ausreichend ist, um eine Anbindung der einzelnen Partikel zu erzielen. Vergleicht man jedoch die beiden Pulver, so fällt auf, dass das feine Pulver, welches geringere Temperaturen und kinetische Energien (trotz höherer Geschwindigkeit) beim Aufprall aufweist, trotz allem eine verbesserte Schichtanhaftung zeigt. Dies wird zu einem späteren Zeitpunkt detaillierter erläutert.

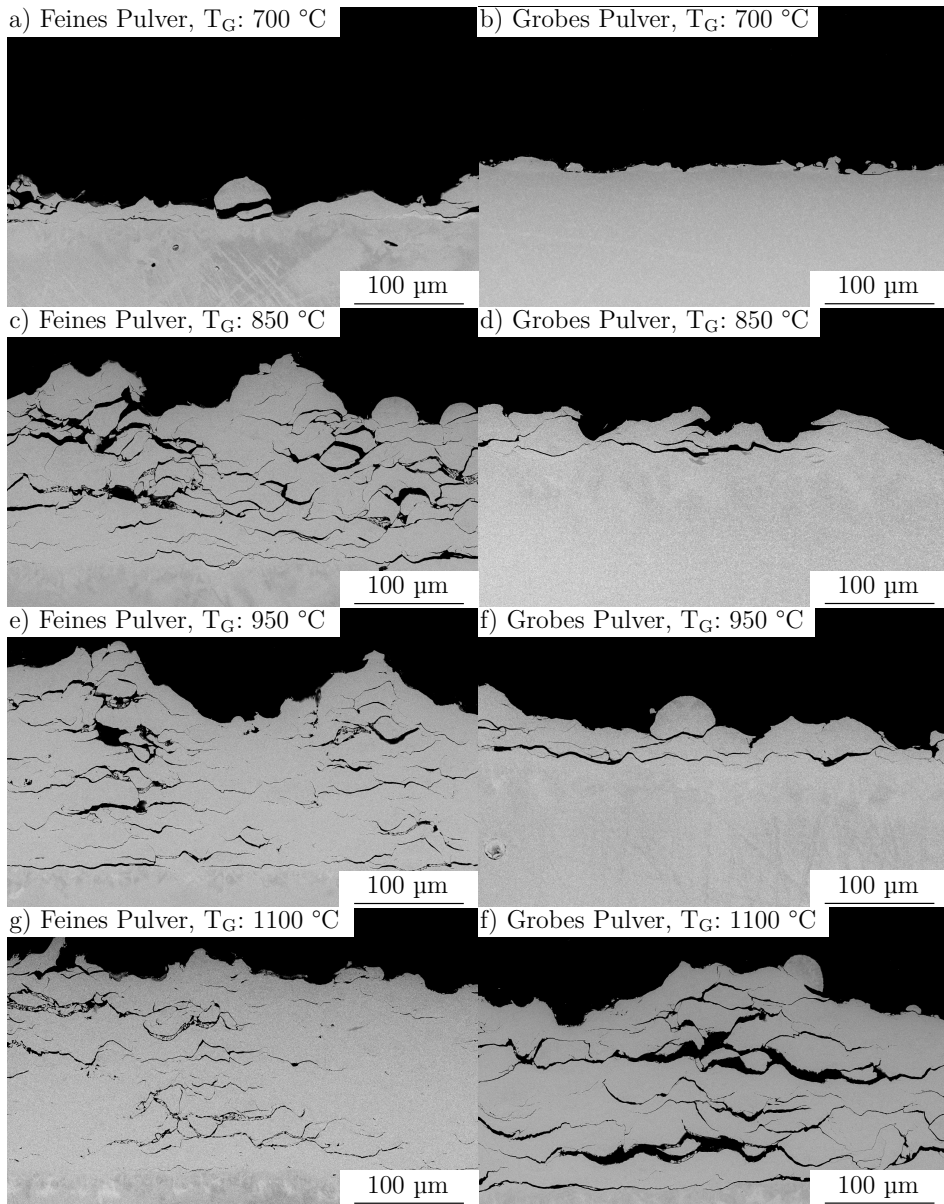


Abbildung 6.3: RE-REM-Querschliffaufnahmen der mit feinem ($< 25\text{ }\mu\text{m}$) und groben ($25\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$) Pulver hergestellten Kaltgasbeschichtungen bei unterschiedlichen Gastemperaturen

6.2 Einfluss des Gasdrucks

In Abbildung 6.4 ist beispielhaft der Einfluss eines verringerten Gasdrucks bei einer Gastemperatur von 1100 °C auf die Partikeltemperatur und -geschwindigkeit für beide Pulverfraktionen dargestellt. Wird der Druck um 5 bar reduziert, so verringert sich die Partikelgeschwindigkeit geringfügig (< 10 m/s). Die Partikeltemperatur hingegen steigt leicht an (< 5 °C), weil die Partikel eine längere Verweilzeit in der Düse haben, um sich zu erwärmen. Aus Anlagensicht ist es nicht möglich, den Druck bei den gegebenen Temperaturen weiter zu senken, da sonst das Heizelement Schaden nehmen könnte.

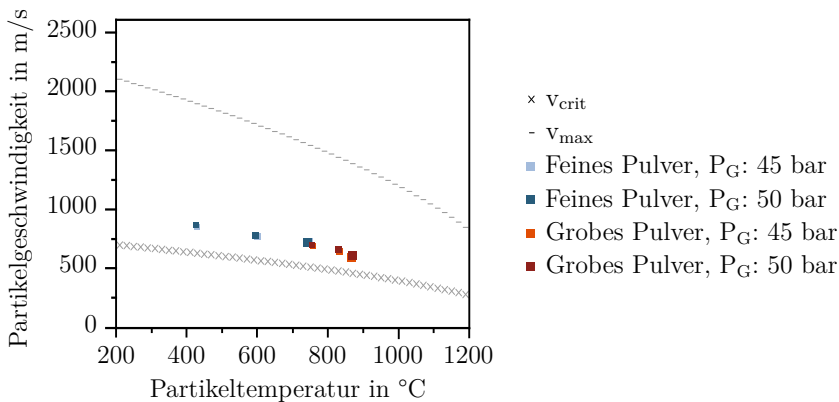


Abbildung 6.4: Einfluss des Gasdrucks (P_G) auf die mittels KSS-Software berechneten Aufprallbedingungen für das feine ($< 25 \mu\text{m}$) und grobe ($25\text{--}45 \mu\text{m}$) Pulver (betrachtet werden drei D_x -Werte für jedes Pulver)

Eine Reduktion des Gasdrucks bei einer Gastemperatur von 1100 °C führt bei der Verwendung des feinen Pulvers zu einem leichten Anstieg der Schichtdicke (vgl. Abbildung 6.5 a)) und somit auch der Depositionseffizienz (vgl. Anhang Tabelle A.3). Im Gegensatz dazu zeigen die Messungen bei 950 °C für zwei unterschiedliche Drücke ähnliche Schichtdicken. Jedoch ist auch in diesem Fall die Depositionseffizienz leicht erhöht. Ursache hierfür ist möglicherweise, dass durch die höheren Geschwindigkeiten mehr Material von der Probe abbricht. Bei Verwendung des groben Pulvers mit einer Gastemperatur von 950 °C bleibt die Schichtdicke bei Druckänderung konstant. Bei 1100 °C führt jedoch ein geringerer Druck zu einer Abnahme der Schichtdicke.

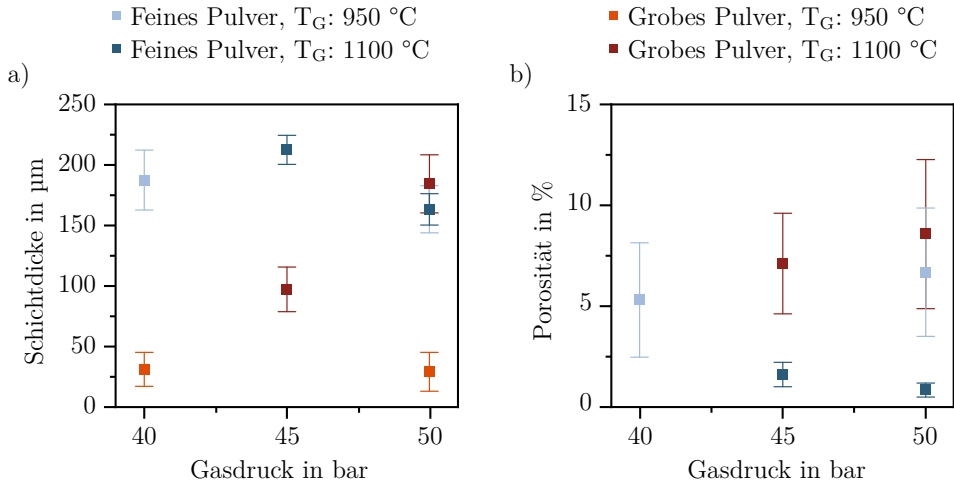


Abbildung 6.5: Einfluss des Gasdrucks bei unterschiedlichen Gastemperaturen (T_G) auf a) die Schichtdicke für das feine ($< 25\text{ }\mu\text{m}$) und grobe ($25\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$) Pulver und b) die Porosität für das feine und grobe Pulver

Aussagen zur Porosität der Schichten sind aufgrund der großen Schwankungen schwer möglich. Die Porosität der Schichten scheint durch eine Gasdruckänderung jedoch nicht stark beeinflusst zu werden. Eine Porositätsbestimmung bei den 950 °C Proben des groben Pulvers ist aufgrund der geringen Schichtdicke nicht sinnvoll. Wie bereits auch zuvor, ist festzustellen, dass mit dem feinen Pulver hergestellte Schichten dichter sind. Die Beschichtungen sind in Abbildung 6.6 dargestellt, die Anbindung zwischen dem Substrat und den Partikeln untereinander ist schlecht ausgebildet. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Unterschiede bei einer Änderung des Drucks eher gering ausfallen, vermutlich weil die Änderungen für Partikeltemperatur und -geschwindigkeit relativ gering sind.

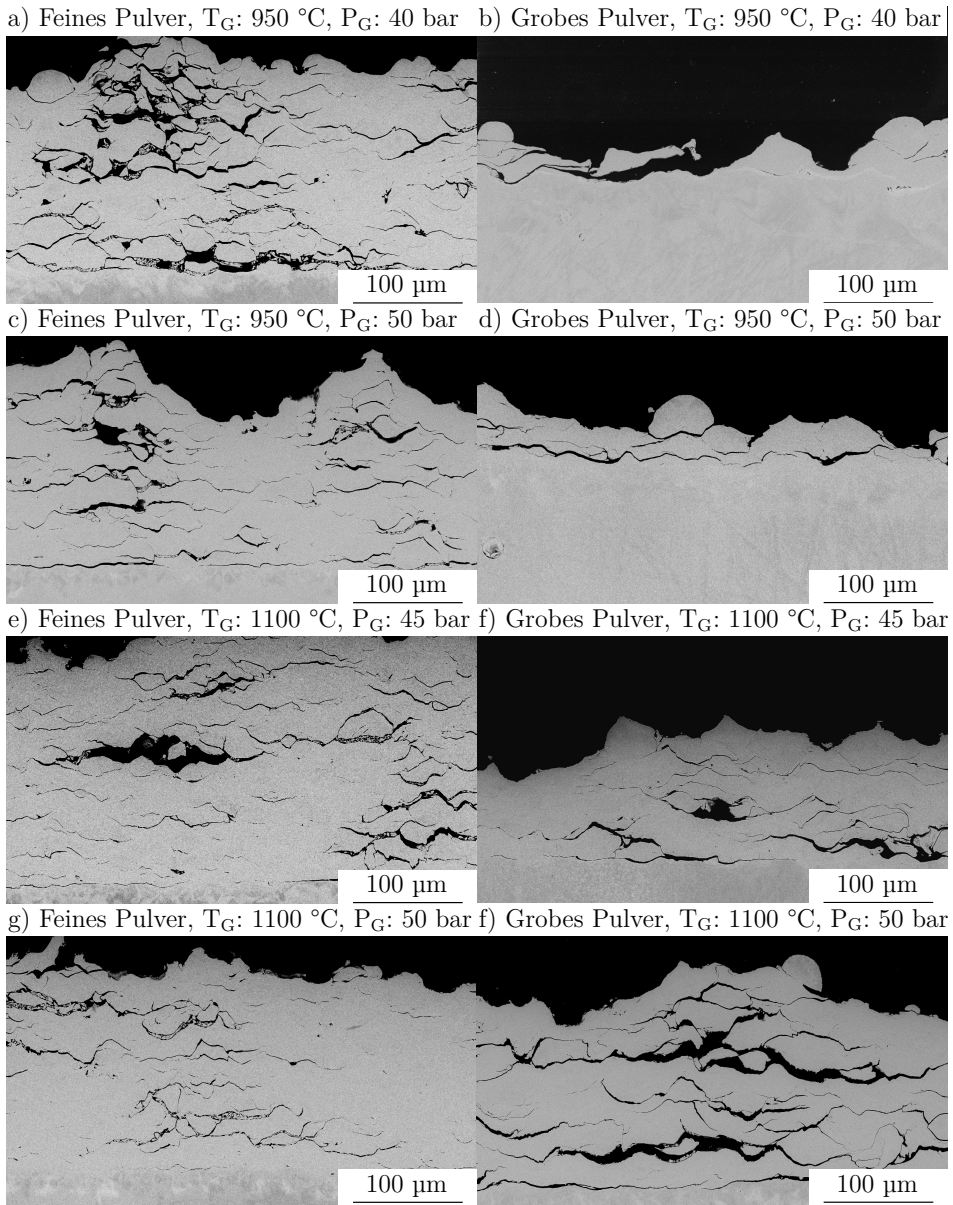


Abbildung 6.6: RE-REM-Querschliffaufnahmen der mit feinem ($< 25 \mu\text{m}$) und groben ($25\text{-}45 \mu\text{m}$) Pulver hergestellten Kaltgasbeschichtungen bei unterschiedlichen Gasdrücken (P_G) und -temperaturen (T_G)

6.3 Einfluss der Spritzdistanz

Eine Berechnung mittels KSS-Software ergibt, dass durch die Verringerung der Spritzdistanz von 60 mm auf 10 mm die Partikeltemperatur ansteigt, die Partikelgeschwindigkeit hingegen leicht absinkt (Abbildung 6.7). Für einen D_{50} -Partikel des groben Pulvers steigt die Temperatur beispielsweise um 30°C und die Geschwindigkeit sinkt um ca. 38 m/s . Bei dem feinen Pulver ist ein Partikeltemperaturanstieg von 52°C und eine reduzierte Partikelgeschwindigkeit von 26 m/s zu verzeichnen. Ursache für den stärkeren Temperaturabfall mit steigender Spritzdistanz bei kleineren Partikeln ist die größere Oberfläche im Verhältnis zum Volumen, was dazu führt, dass sie schneller auskühlen. Der größere Anstieg der Partikelgeschwindigkeit ist durch die geringere Masse zu erklären, welche eine geringere Trägheit bei der Beschleunigung aufweist.

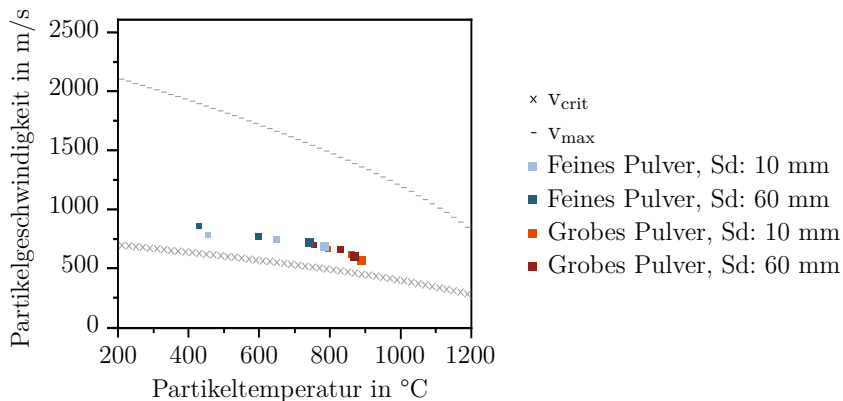


Abbildung 6.7: Einfluss der Spritzdistanz (Sd) auf die mittels KSS-Software berechneten Aufprallbedingungen für das feine ($< 25\mu\text{m}$) und grobe ($25\text{--}45\mu\text{m}$) Pulver (betrachtet werden drei D_x -Werte für jedes Pulver)

Sowohl für das feine als auch das grobe Pulver ist kein signifikanter Einfluss der Spritzdistanz auf die Schichtdicke zu erkennen (Abbildung 6.8 a)). Die Schichtdicken sind für das feine Pulver geringfügig höher, bis auf die Schichtdicke bei 60 mm Spritzdistanz. Wie bereits erläutert, liegt für das feine Pulver jedoch eine geringere Porosität vor. Ein Vergleich der Reparaturbeschichtungen, die mit kürzeren Spritzdistanzen aufgetragen werden, mit jenen, die mit größeren Abständen appliziert werden, zeigt eine Verbesserung der Mikrostruktur (siehe Abbildungen 6.8 b) und 6.9)).

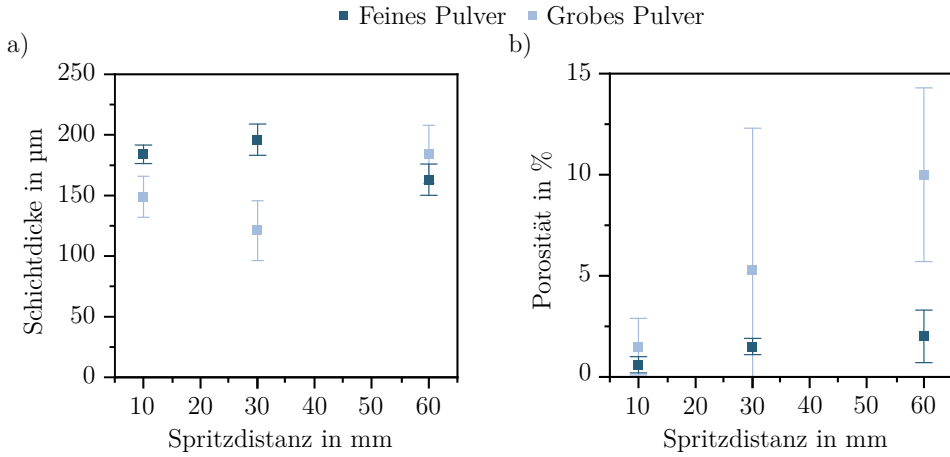


Abbildung 6.8: Einfluss der Spritzdistanz auf a) die Schichtdicke für das feine ($< 25 \mu\text{m}$) und grobe ($25\text{--}45 \mu\text{m}$) Pulver und b) die Porosität für das feine und grobe Pulver

Insbesondere zeigt die Schicht, die mit grobem Pulver gefertigt wird, bei reduzierter Spritzdistanz eine signifikante Verringerung der Porosität. Bei einem kürzeren Spritzabstand verringert sich die Porosität des groben Pulvers um 8,6 %, was zu einem Endwert von $1,4 \pm 1,4 \%$ führt. Im Gegensatz dazu zeigt das feine Pulver nur marginale Veränderungen in der Porosität, die von $1,1 \pm 0,4 \%$ bei einer Spritzdistanz von 60 mm auf $0,7 \pm 0,6 \%$ bei 10 mm sinkt. Bei einer Spritzdistanz von 60 mm sind Bereiche mit sichtbaren Rissen in den Beschichtungen zu beobachten, während solche Risse in den Mikrostrukturen, die bei einer geringen Spritzdistanz von 10 mm aufgetragen werden, weniger ausgeprägt sind. Zudem steigt auch die Depositionseffizienz für beide Pulver in Kombination mit geringeren Spritzdistanzen leicht an. Als Erklärung für die geringere Porosität kommt die bei geringeren Spritzdistanzen vermutlich höhere Partikeltemperatur in Betracht. In den folgenden Kapiteln soll hierauf genauer eingegangen werden. Ebenso wie auf den Unterschied zwischen beiden Pulverfraktionen.

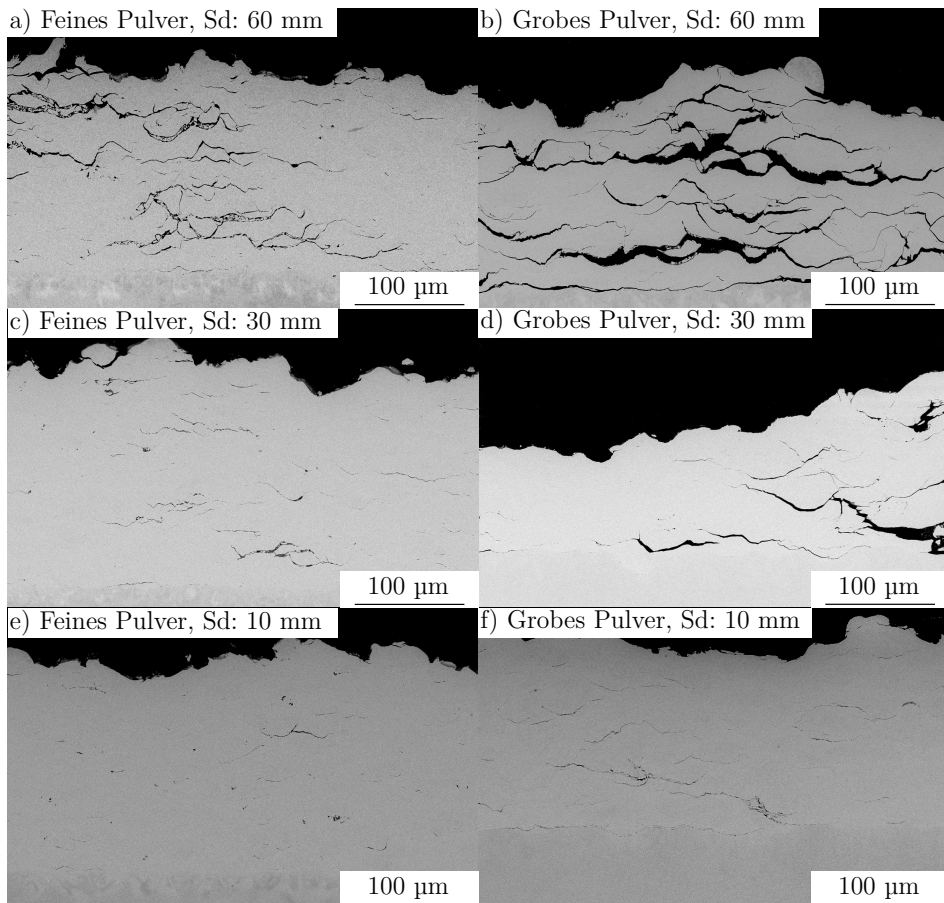


Abbildung 6.9: RE-REM-Aufnahmen der mit feinem ($< 25 \mu\text{m}$) und groben ($25\text{--}45 \mu\text{m}$) Pulver hergestellten Kaltgasbeschichtungen bei unterschiedlichen Spritzdistanzen (Sd)

6.3.1 Cold Spray Meter-Messungen - Partikelgeschwindigkeit

Um diese Ergebnisse genauer zu erklären, werden Partikelgeschwindigkeitsmessungen mit einem Cold Spray Meter durchgeführt, wie in Abbildung 6.10 dargestellt. Die großen Fehlerbalken in den Daten spiegeln die relativ breite Partikelgrößenverteilung wider. Es zeigte sich, dass das feine Pulver höhere Partikelgeschwindigkeiten im Vergleich zum groben Pulver erreichte. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass kleinere Partikel aufgrund ihrer geringeren Masse und Trägheit leichter beschleunigt werden können.

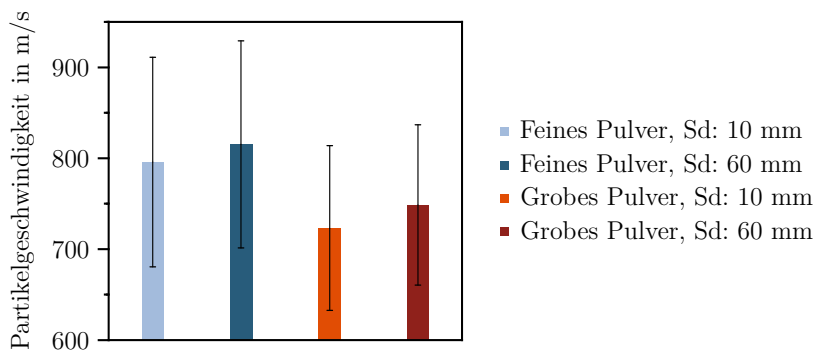


Abbildung 6.10: Mittlere Partikelgeschwindigkeit für das feine ($< 25 \mu\text{m}$) und grobe ($25\text{--}45 \mu\text{m}$) Pulver bei unterschiedlichen Spritzdistanzen (Sd) gemessen mit dem Cold Spray Meter (adaptiert nach [207], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

Obwohl die kleineren Partikel höhere Geschwindigkeiten erreichen, besitzen die größeren Partikel eine höhere kinetische Energie. Die kinetische Energie (E_{kin}) wurde repräsentativ für ein D_{50} -Partikel beider Pulverfraktionen anhand der gemessenen CSM-Geschwindigkeiten berechnet. Die verwendeten Parameter und die resultierenden Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (6.1)$$

In der folgenden Berechnung steht m für die Masse des Partikels und v für seine Geschwindigkeit. Für einen Partikeldurchmesser von $18 \mu\text{m}$ und eine Geschwindigkeit von $815,5 \text{ m/s}$ beträgt die kinetische Energie $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ J}$. Bei einem Partikeldurchmesser von $43 \mu\text{m}$ und einer Geschwindigkeit von $748,5 \text{ m/s}$ ergibt sich eine kinetische Energie von $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ J}$.

Tabelle 6.1: Parameter zur Berechnung der kinetischen Energie für einen kleinen und einen großen Partikel

Spritzdistanz mm	Radius m	Dichte Kg/m ³	Partikelgeschwindigkeit m/s	Kinetische Energie J
60	0,000009	8700	815,5	$8,8 \cdot 10^{-6}$
60	0,0000215	8700	748,5	$1,0 \cdot 10^{-4}$
10	0,000009	8700	795,8	$8,4 \cdot 10^{-6}$
10	0,0000215	8700	723,1	$9,4 \cdot 10^{-5}$

Bis zu einer bestimmten Erosionsgeschwindigkeit wird erwartet, dass die höhere kinetische Energie zu einer verbesserten Abscheidung und damit zu einer besseren Beschichtungsqualität beiträgt, da die Partikel stärker verformt werden [117]. Bei beiden Pulvern ist festzustellen, dass die Partikel bei einem kürzeren Spritzabstand etwa 20-25 m/s langsamer sind, da sie noch nicht das maximale Beschleunigungsniveau erreicht haben. Eine geringere Geschwindigkeit führt zu einer reduzierten kinetischen Energie, was in diesem Fall zu schlechteren Ergebnissen führen könnte, da weniger Energie zur Überwindung der Bindungsbildung zur Verfügung steht. Die Mikrostrukturen zeigen jedoch ein gegenteiliges Bild. Es ist möglich, dass die geringere kinetische Energie für das CMSX-4 Pulver vorteilhaft ist, da die hohe Sprödigkeit des Pulvers bei höheren kinetischen Energien zu Problemen durch Deformation führen könnte. Neben der Geschwindigkeit spielen weitere Einflussgrößen eine Rolle, welche in den folgenden Kapiteln diskutiert werden.

6.3.2 ICP-Krümmungsmessungen - Eigenspannungen

Zudem wird der Eigenspannungszustand der Beschichtungen für beide Pulver und beide Spritzabstände untersucht. Die Abkühlungsspannungen werden nicht im Detail analysiert, da das Materialsystem aus Substrat (Edelstahl) und Beschichtung (CMSX-4) nicht dem realen Anwendungsfall entspricht (CMSX-4 auf CMSX-4). Im realen Fall, in dem für Substrat und Beschichtung die gleichen Werkstoffe verwendet werden, dürften die Abkühlungsspannungen keine signifikanten Auswirkungen haben. Aufgrund der Verwendung eines anderen Substratmaterials ist nur ein relativer Vergleich der einzelnen Bedingungen möglich. In Abbildung 6.11 sind die Daten der ICP-Messungen für die verschiedenen Versuche dargestellt. Die In-situ-Krümmung und die gemessene Temperatur (linke Probenseite) sind als Funktion der Zeit aufgetragen. Um vergleichbare Vorheiztemperaturen zu erreichen, werden bei einem Spritzabstand von 60 mm drei Vorwärmzyklen durchgeführt, während bei einem Abstand von 10 mm ein einziger Zyklus ausreichend ist. Anschließend wird die Beschichtung in 12 Zyklen aufgetragen.

Zunächst ist anzumerken, dass eine Krümmungs- oder Temperaturspitze einem Beschichtungszyklus entspricht. Die erheblichen Schwankungen (Rauschen) während der Vorwärm- und Beschichtungszyklen sind auf die hohen Geschwindigkeiten des Gassstroms zurückzuführen. Durch das Vorheizen verschiebt sich das Substrat bis zu einem Maximum von ca. zwei Millimetern. Das Vorheizen ohne Pulverbeladung führt zu einer positiven Krümmung des Substrats, was auf Zugspannungen hinweist. Diese Krümmung wird vermutlich durch die hohe Gasgeschwindigkeit verursacht, die das erwärmte und

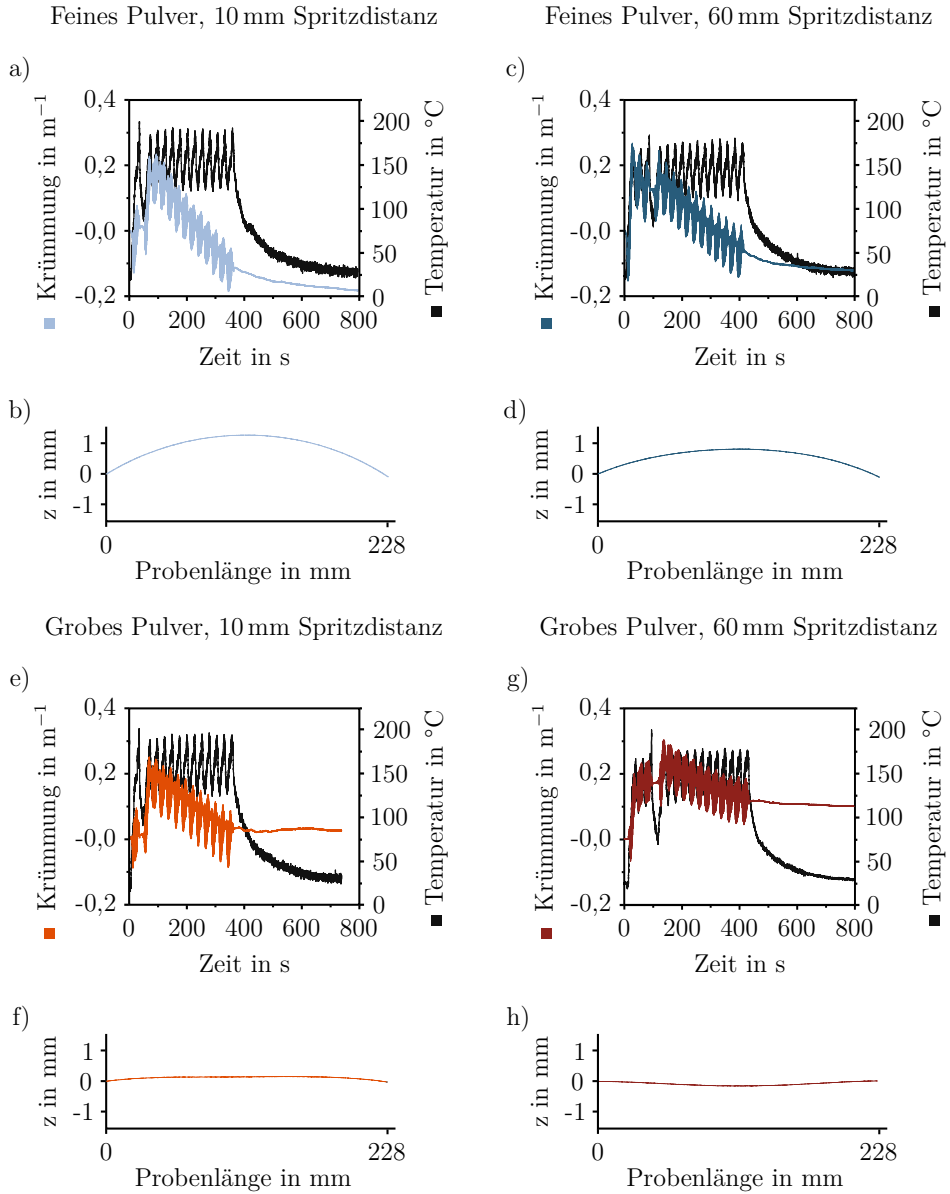


Abbildung 6.11: ICP-Messungen mit Diagrammen für Krümmung und Temperatur (a, c, e und g), und Konturdiagramme der Probe (b, d, f und h) für die unterschiedlichen Pulvergrößen und Spritzdistanzen (adaptiert nach [207], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

damit stärker verformbare Substrat zum Sensor hin biegt, was einer positiven Krümmungsänderung entspricht. Während des ersten Beschichtungszyklus kommt es zu einer zusätzlichen positiven Krümmung. Es ist wahrscheinlich, dass die hohe Aufprallenergie und die begrenzte plastische Verformbarkeit des Substrats eine positive Ablenkung zum ICP-Sensor hin bewirken. Mit jedem weiteren Beschichtungszyklus nimmt die positive Krümmung weiter ab, bis sie schließlich negative Werte erreicht. Dies dient als Indikator für die Druckspannungen, die beim Kaltgasverfahren infolge des Peening-Effekts typisch sind. Aufgrund der anfänglichen positiven Verschiebung während des ersten Beschichtungszyklus wird die Eigenspannung während des Beschichtens bestimmt, indem die linearisierte Krümmungsänderung vom zweiten bis zum letzten Abscheidungszyklus in die Gleichung von Stoney eingesetzt wird. Die resultierenden Abscheidekrümmungen und Eigenspannungen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: In-Situ Substratkrümmungen und Eigenspannungen für die durchgeführten Untersuchungen

Pulver μm	Spritzdistanz mm	Krümmungsänderung m^{-1}	Eigenspannungen MPa
Feines Pulver ($< 25 \mu\text{m}$)	10	-0,295	-480,7
Feines Pulver ($< 25 \mu\text{m}$)	60	-0,207	-412,6
Grobes Pulver ($25\text{-}45 \mu\text{m}$)	10	-0,146	-298,0
Grobes Pulver ($25\text{-}45 \mu\text{m}$)	60	-0,103	-252,2

Beim Vergleich von grobem und feinem Pulver zeigt sich, dass die resultierenden Druckspannungen bei feinem Pulver stärker ausgeprägt sind. Dies wird auch durch eine stärkere Endkrümmung der Substrate bestätigt, die mit dem Cyberscan gemessen wurde (vgl. Abbildung 6.11). Eine kürzere Spritzdistanz führt zu einer stärkeren Substratkrümmung, was auf erhöhte Druckspannungen schließen lässt. Die mit grobem Pulver und einer größeren Spritzdistanz hergestellte Probe/Messung verdeutlicht die Vorteile der Überwachung der In-situ-Krümmung. Die Ex-situ gemessene positive Endkrümmung des Substrats (Abbildung 6.11 h)) weist auf das Vorhandensein von Zugspannungen innerhalb der Beschichtung hin. Im Gegensatz dazu zeigt die In-situ-Krümmung eine negative Änderung der Krümmung während des Abscheidungsprozesses. Es wird daher angenommen, dass die anfängliche positive Krümmung, die durch das Vorheizen und den anfänglichen Partikeleinschlag verursacht wird, die Messergebnisse verfälscht, indem sie die während des Beschichtens entstehende Krümmung überlagert.

Vergleicht man die beiden Pulver, so zeigt sich, dass das feine Pulver zu höheren Spannungen führt. Lang et al. [213] stellten fest, dass bei höheren Temperaturen und niedrigeren Partikelgeschwindigkeiten die Spannungen in einem Pulver tendenziell abnehmen, was mit den in dieser Studie beobachteten Ergebnissen für die unterschiedlichen Pulver übereinstimmt. Allerdings ist die kinetische Energie der groben Partikel bei beiden Spritzdistanzen höher, sodass höhere Abscheidungseigenstressungen zu erwarten sind [214, 215]. Die Querschliffe (Abbildung 6.12) der ICP-Proben liefern eine Erklärung für die beobachteten Abscheidungseigenstressungen. Bei beiden Spritzdistanzen zeigen die Beschichtungen, welche mit grobem Pulver hergestellt werden, ausgeprägtere Risse. Dies deutet darauf hin, dass sich keine höheren Druckspannungen in der Beschichtung aufbauen, da sie sich durch die Rissbildung und das Abplatzen abbauen. Es ist jedoch auch denkbar, dass die höheren Temperaturen des groben Pulvers zu den geringeren Spannungen beitragen.

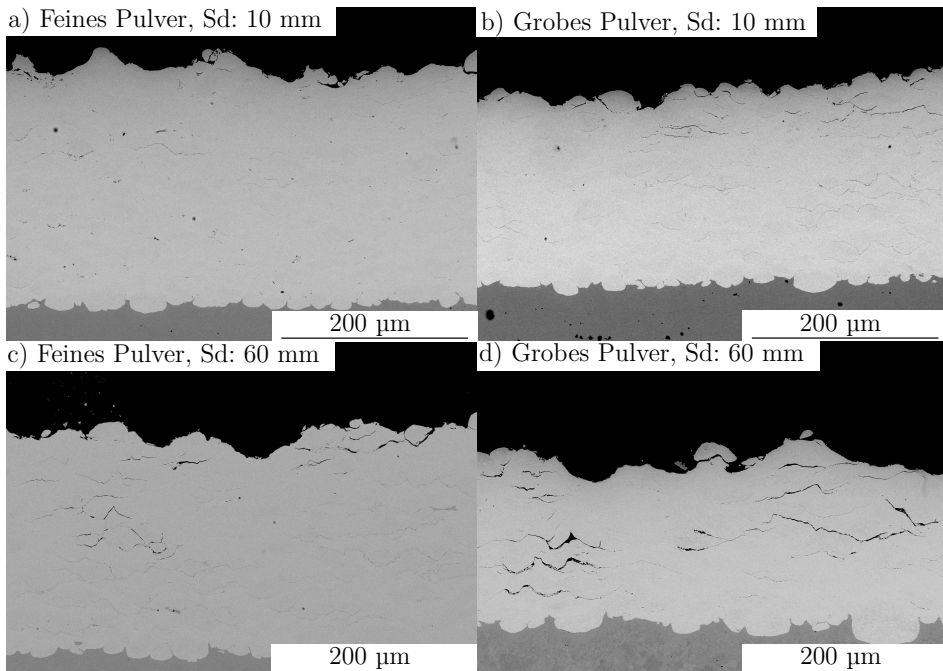


Abbildung 6.12: RE-REM-Querschliffe der ICP-Mikrostrukturen für die verschiedenen Pulvergrößen und Spritzdistanzen (Sd) (adaptiert nach [207], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

Bei größeren Spritzabständen sind die Partikel kälter und schneller, was zu einer leicht höheren kinetischen Energie führt. Während dies normalerweise zu höheren Druckeigenspannungen führen würde, werden solche Spannungen bei den ICP-Messungen nicht beobachtet, da sie sich wahrscheinlich auch durch Rissbildung abbauen. Dieser Effekt ist bei Verwendung des groben Pulvers stärker ausgeprägt als beim feinen. Die geringere Porosität und die höhere DE bei kürzeren Spritzabständen sind vermutlich auf die geringere kinetische Energie zurückzuführen. Zusätzlich erreichen die Partikel eine höhere Temperatur, was ihre Verformbarkeit verbessert. Auch die Substrattemperatur bei kürzeren Spritzdistanzen ist leicht erhöht (vgl. Abbildung 6.11). Es wird angenommen, dass der erhöhte lokale Wärmeeintrag das Verformungsverhalten noch weiter unterstützt. Es ist wahrscheinlich, dass die höheren Temperaturen in Kombination mit den leicht reduzierten Partikelgeschwindigkeiten zu einer besseren Verformbarkeit und einer geringeren Neigung zu Materialbrüchen führen. Schmitt et al. [111] konnten zeigen, dass durch langsamere Robotergeschwindigkeiten der lokale Wärmeeintrag ansteigt, aufgrund eines erhöhten Materialauftrags pro Zeiteinheit. Hierdurch kommt es zu einem Temperaturgradienten zwischen den warmen oberen Schichten und der kalten unteren Schicht. Somit verschiebt sich der Spannungszustand von Druckspannungen bei hohen Geschwindigkeiten zu Zugspannungen bei langsamen Geschwindigkeiten. Zusätzlich ist auch ein leichter Anstieg der Substrattemperatur zu beobachten. Zudem könnte das Substrat aufgrund der höheren Temperaturen weicher werden, was zu einer geringeren Verformung der Partikel beiträgt [216, 217]. Dies wiederum führt zu einer verminderten Verfestigung der einzelnen Beschichtungslagen, da die Partikel beim Auftreffen weniger stark verformt werden [127]. Infolgedessen wird die kritische Bruchspannung seltener überschritten, was zu dichteren Beschichtungen und einer leicht verbesserten DE führt. Dies stimmt auch mit der höheren DE und der geringeren Porosität (vgl. Tabelle 6.3) überein, die auf den Edelstahlsubstraten beobachtet wird, welche weicher sind (150 HV) als die ERBO 1C-Substrate mit einer Härte von 426 HV.

Tabelle 6.3: Beschichtungsdicke, Porosität und Depositionseffizienz für die durchgeführten ICP-Untersuchungen

Pulver μm	Spritzdistanz mm	Schichtdicke μm	Depositionseffizienz %	Porosität %
Fein ($< 25 \mu\text{m}$)	10	263 ± 17	18	$0,4 \pm 0,2$
Fein ($< 25 \mu\text{m}$)	60	215 ± 18	15,2	$0,8 \pm 0,6$
Grob ($25\text{--}45 \mu\text{m}$)	10	210 ± 15	14,7	$0,3 \pm 0,1$
Grob ($25\text{--}45 \mu\text{m}$)	60	175 ± 10	11,8	$2,0 \pm 1,3$

6.3.3 Single-Splat-Versuche

Um ein besseres Verständnis der resultierenden Schichten zu gewinnen, werden Single-Splat-Experimente für beide Pulversorten bei einem Spritzabstand von 60 mm durchgeführt. Die Abbildungen 6.13 a) und b) zeigen Bilder der Proben in der Draufsicht. Bei dem groben Pulver sind signifikant weniger Partikel auf der Probe zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass weniger Partikel pro Zeiteinheit zugeführt und folglich abgeschieden werden, obwohl die gleiche Förderscheibe und Förderscheibendrehzahl verwendet werden. Auch die Förderrate ist nahezu identisch. Für das feine Pulver beträgt sie 30,88 g/min und für das grobe Pulver 28,98 g/min. Außerdem ist es möglich, dass mehr Material von der Substratoberfläche abgeprallt ist, da die größeren Partikel möglicherweise eine zu geringe Geschwindigkeit für eine effektive Bindung aufweisen.

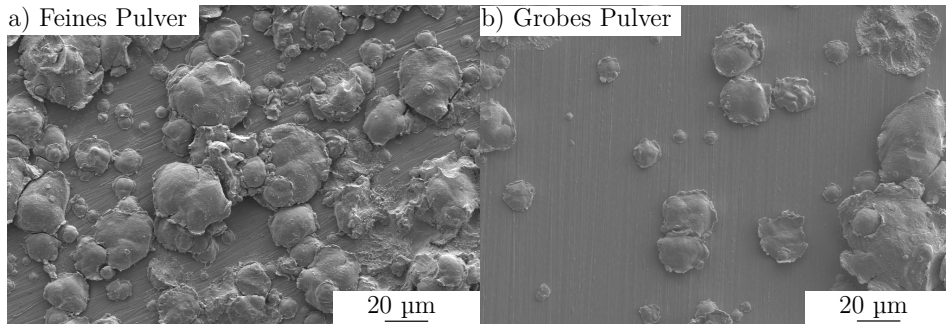


Abbildung 6.13: SE-REM-Bilder der Splat Probe für a) feines Pulver ($< 25 \mu\text{m}$), b) grobes Pulver ($25\text{--}45 \mu\text{m}$) (adaptiert nach [207], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

Darüber hinaus ist bei beiden Pulvern die für den Kaltgasprozess typische Entwicklung von Jetting (adiabate Scherinstabilität) an den Kanten der Partikel zu beobachten. Bei der Splat-Probe des groben Pulvers fällt auf, dass sich ein hoher Anteil an feinen Partikeln auf der Probe abgelagert hat. Viele Partikel haben einen Durchmesser von etwa 2 bis $8 \mu\text{m}$, ein Größenbereich, der im Ausgangspulver nicht oder nur in geringen Mengen vorhanden ist (vgl. Abbildung A.1). So machen beispielsweise Partikel mit einer Größe von $1\text{--}2 \mu\text{m}$ nur 0,89 % der Gesamtmenge aus. Da die Partikel während des Prozesses verformt werden, kann nur ein qualitativer Vergleich der Durchmesser vorgenommen werden. Ein möglicher Grund für die kleinen Partikel könnten Satellitenpartikel sein, die sich während des Prozesses von den Hauptpartikeln ablösen können. Außerdem könnten kleine Partikel, die durch das Zerbrechen größerer Partikel entstehen, wieder

beschleunigt werden und am Material haften bleiben. Ein ähnliches Verhalten wurde von Yin et al. [218] berichtet.

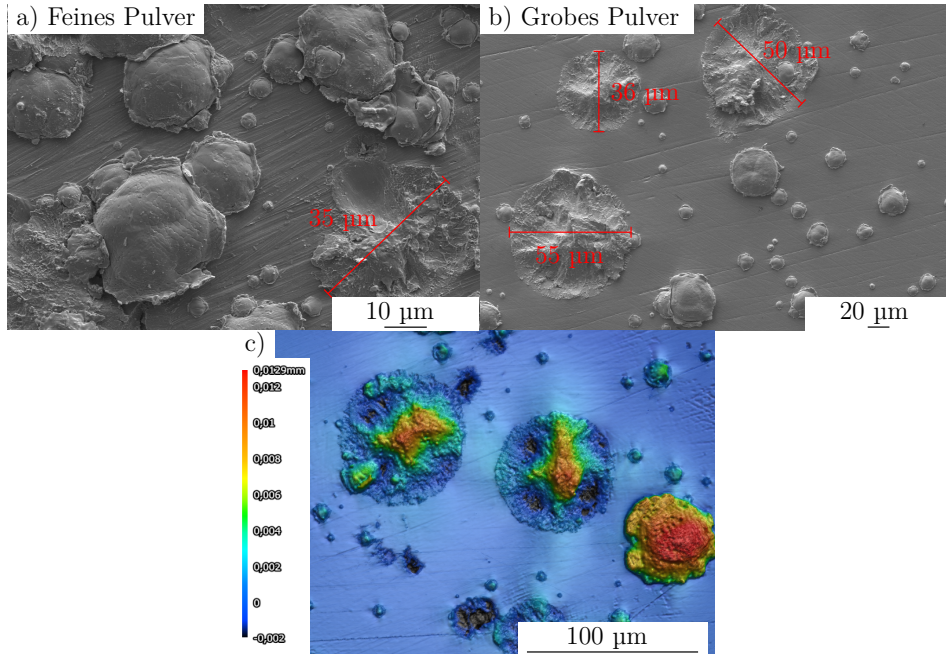


Abbildung 6.14: a) SE-REM-Abbildung der Krater an der Oberfläche der Single-Splat-Probe des feinen Pulvers ($< 25 \mu\text{m}$), b) SE-REM-Abbildung der Krater an der Oberfläche der Single-Splat-Probe des groben Pulvers ($25\text{-}45 \mu\text{m}$) und c) Lasermikroskop Aufnahme der Krater, aufgenommen auf der mit grobem Pulver hergestellten Probe (adaptiert nach [207], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

Bei Verwendung des groben Pulvers werden, wie zuvor beschrieben, schlechtere Schichtqualitäten erzielt. Dies könnte durch die in Abbildung 6.14 a) und b) sichtbaren Krater erklärt werden, die offenbar von zerbrochenen Partikeln herrühren. Das Bild der Lasermikroskopie 6.14 c) zeigt, dass die Krater im Vergleich zur ursprünglichen Substratoberfläche in den Randbereichen tiefer sind und eine Materialanhäufung in der Mitte aufweisen. Diese Krater finden sich sowohl bei den feinen als auch bei den groben Pulvern. Die Krater haben meist einen Durchmesser von mindestens $35 \mu\text{m}$ und sind damit im Durchschnitt größer als die anderen abgelagerten Partikel. Die Tatsache, dass für beide Pulverfraktionen die gleiche Kratergröße beobachtet wird, ist wahrscheinlich auf das Vorhandensein eines signifikanten Anteils größerer Partikel im feinen Pulver

zurückzuführen, wie bereits in der Partikelgrößenanalyse festgestellt. Es scheint also eine Grenzpartikelgröße zu geben, bei der das Partikel vollständig anhaftet. Diese Größe ist in beiden verwendeten Pulvern vorhanden. Da im groben Pulver häufiger größere Partikel vorhanden sind, kommt es vergleichsweise häufiger zu Kraterbildung und es haftet weniger Pulver an den Probenoberflächen, bzw. es sind mehr Risse in den Beschichtungen zu finden.

Die Kraterbildung kann wie folgt erklärt werden. Wenn die Partikel auf das Material treffen, beginnen sie sich aufgrund der hohen kinetischen Energie zu verformen (Abbildung 6.15 a)). Wie in der Literatur [117, 116, 216] häufig beschrieben, treten in den Randbereichen aufgrund hoher Druckgradienten und adiabatischer Bedingungen Scherspannungen auf (Abbildung 6.15 a)). Die adiabaten Bedingungen und die durch die intensive Verformung in diesem Bereich erzeugte Wärme (90 % der kinetischen Energie [116]) führen zur Erweichung der Randzonen und zum Spannungsabbau. Dieser Effekt führt auch dazu, dass ein Teil des Materials als Jet zur Seite hinausgedrückt wird. Die lokale thermische Erweichung überwiegt die Verfestigungseffekte, was zum Haften des Partikels führt.

Im zentralen unteren Teil des Partikels kommt es jedoch zu einer Verdichtung. Zwar wird das Material in diesem Bereich verformt, aber nicht so stark wie in den Randbereichen, was zu einem geringeren Temperaturanstieg und damit zu keiner Erweichung des Materials führt. Aufgrund des Vorhandenseins von spröden Phasen (γ' - und TCP-Phasen) sind diese Bereiche für eine plastische Verformung ungünstig, was zur Rissbildung und zum Abbruch der oberen Partikelteile führt. Dies wird durch die Beobachtung in Abbildung 6.15 c) unterstützt, wo die Partikel dazu neigen, entlang der Korngrenzen zu brechen, wo sich die TCP-Phasen anreichern. Im Querschliff (Abbildung 6.16 a)) ist zu erkennen, dass der untere Teil der Partikel in der Mitte mit dem Substrat verbunden bleibt. Dieser Bereich, der in Abbildung 6.15 b) mit A bezeichnet ist, zeigt eine typische Bruchfläche, wie sie bei einem Sprödbbruch zu erwarten ist. In den Bereichen, die von adiabatischer Scherinstabilität betroffen sind (vgl. Abbildung 6.15 b) Bereich B), ist das Material erweicht. Die Partikelablösung erfolgt durch diesen erweichten Randbereich, wodurch eine charakteristische duktile, grübchenartige Bruchfläche entsteht, wie in Abbildung 4.14 d) dargestellt. Dieses Verhalten in der ASI-Zone wurde auch von Huang et al. [219] und Ichikawa et al. [220] berichtet.

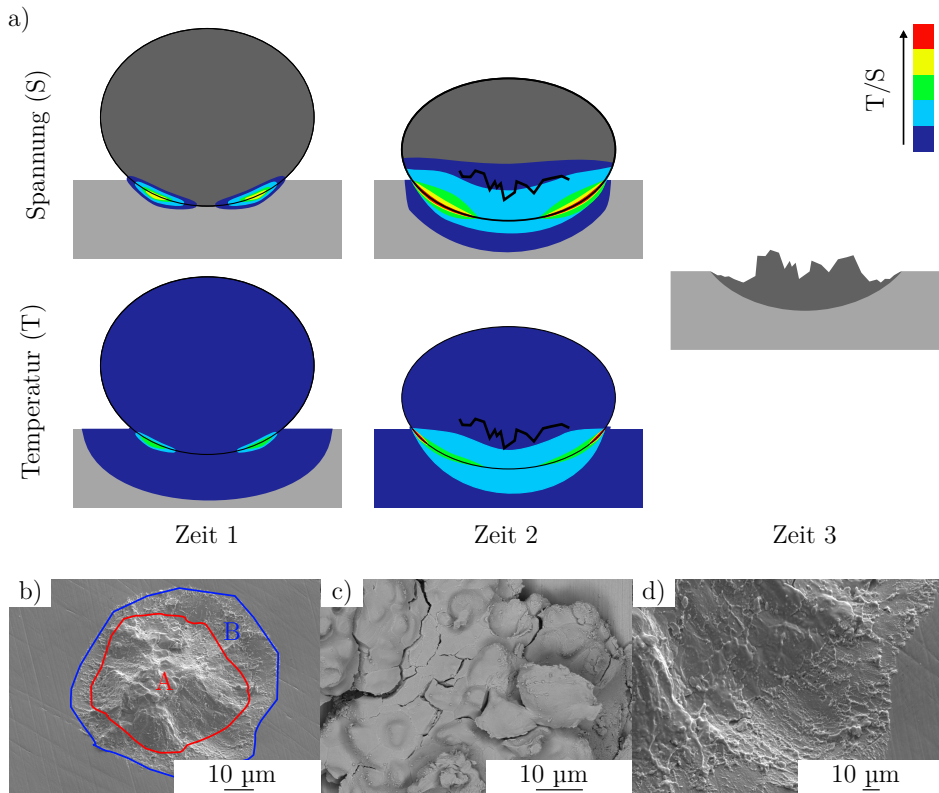


Abbildung 6.15: a) Schematische Darstellung der Kraterbildung, die die Spannungs- und Temperaturverteilung im Partikel und im Substrat bei verschiedenen Zeitschritten zeigt, b) SE-REM-Aufnahme eines Kraters (mit zwei verschiedenen Bruchzonen A und B), c) hochauflösende SE-REM-Aufnahme eines gebrochenen Partikels und d) hochauflösende SE-REM-Aufnahme des Kraterrandes (adaptiert nach [207], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

Abbildung 6.16 zeigt Splats unterschiedlicher Größe. Da es zu einer Verformung der Partikel und zur Bildung von adiabaten Scherinstabilitäten kommt, wird davon ausgegangen, dass keine äußeren Faktoren, wie z.B. Oxide, den Bindungsprozess behindern. Risse werden auch bei mittelgroßen Partikeln beobachtet, obwohl diese nicht zu einer vollständigen Ablösung des oberen Bereichs führen. Viele kleinere Partikel hingegen weisen keine Risse auf und scheinen gut angebunden zu sein. Hierfür könnte es mehrere Gründe geben.

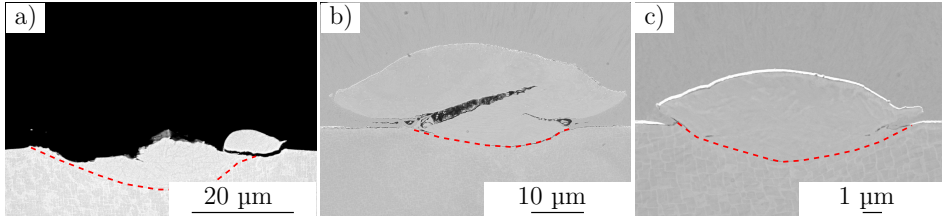


Abbildung 6.16: SE-REM-Abbildung von Querschnitten der Single-Splat-Experimente: a) Krater, b) mittelgroßer Partikel mit Riss und c) kleiner Partikel ohne Riss (Die Grenzfläche zwischen Substrat und Partikel ist rot markiert) (nach [207], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

Wenn man davon ausgeht, dass die kinetische Energie vollständig in Wärme umgewandelt wird, dann ist $E_{\text{kin}} = Q_w$, mit:

$$Q_w = m \cdot c_p \cdot \Delta T. \quad (6.2)$$

Dabei steht m für die Masse, c_p für die spezifische Wärmekapazität und ΔT für die Temperaturdifferenz. Daraus wird ersichtlich, dass:

$$\Delta T = \frac{v^2}{2c_p}. \quad (6.3)$$

Der Temperaturanstieg während des Aufpralls hängt direkt von der Teilchengeschwindigkeit ab. Da diese bei den kleineren Teilchen höher ist, ist davon auszugehen, dass der Temperaturanstieg bei den kleinen Teilchen höher ist. Es ist jedoch zu beachten, dass die Anfangstemperatur der größeren Partikel höher ist. Zudem ist es möglich, dass kleinere Partikel aufgrund ihrer geringeren Masse beim Aufprall effizienter erhitzt werden, wenn die kinetische Energie in Wärme umgewandelt wird. Dadurch erreichen sie eine insgesamt gleichmäßigere Erwärmung. Gleichzeitig kühlen die kleineren Partikel aufgrund der geringeren Masse nach dem Aufprall schneller ab und verfestigen schneller, was ein mögliches Risswachstum schneller stoppt. Zudem könnte die größere Masse der größeren Partikel den Rückpralleffekt verstärken, sodass sich diese Partikel nach dem Aufprall leichter ablösen. Eine weitere Ursache könnte sein, dass die höhere kinetische Energie der größeren Partikel zu einer stärkeren Umformung und somit zu erhöhten

Spannungen im Material führt. Darüber hinaus ist es möglich, dass die TCP-Phasen, die in den feinen Partikeln nicht vorhanden waren, die Sprödigkeit der größeren Partikel erhöhen. Zudem ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten größerer Defekte in größeren Partikeln höher. Außerdem könnte die Streckgrenzanomalie der CMSX-4 Legierung eine Rolle spielen. Die Streckgrenze steigt im Temperaturbereich von 600 bis 800 °C an, da die γ' -Phase als Barriere für die Versetzungsbewegung wirkt. Aus Literaturberichten geht hervor, dass dieser Effekt bei größeren γ' -Ausscheidungen stärker ausgeprägt ist als bei kleineren. Kleinere Ausscheidungen lassen sich leichter schneiden oder durch Steigen umgehen [221, 91]. Es ist möglich, dass die kleineren Partikel feinere γ' -Ausscheidungen aufweisen, da sie in der Herstellung schneller erstarren, was zu einer geringer ausgeprägten Streckgrenzanomalie führen würde. Da die γ' -Phase jedoch bei den TEM-Untersuchungen nicht eindeutig visualisiert werden konnte, ist davon auszugehen, dass sie zu klein ist, um in diesem Fall einen Einfluss zu haben.

6.4 Zusammenfassung: Kaltgasspritzen

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Gastemperatur, Spritzdistanz und Pulvergröße einen erheblichen Einfluss auf die entstehenden Mikrostrukturen haben. Eine Mindestgastemperatur ist erforderlich, um eine generelle Schichtbildung zu ermöglichen. Eine höhere Gastemperatur führt zudem zu einer geringeren Porosität bzw. zu einer Schicht mit weniger ausgeprägten Rissen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass eine höhere Partikeltemperatur das Material erweicht und die Bindung verbessert. Zudem wird die Partikelgeschwindigkeit erhöht, sodass genügend kinetische Energie für eine effektive Bindung zur Verfügung steht. Schichten, welche mit dem feinen Pulver hergestellt werden, führen zu einer geringeren Porosität. Durch die Verwendung einer geringen Spritzdistanz in Kombination mit beiden Pulverfraktionen kann die Porosität der Beschichtungen ebenfalls reduziert werden.

Partikelgeschwindigkeitsmessungen mittels Cold Spray Meter zeigen, dass das feinere Pulver höhere mittlere Partikelgeschwindigkeiten erreicht. Berechnungen ergaben, dass trotz der höheren Partikelgeschwindigkeiten eine niedrigere kinetische Energie für einen durchschnittlichen D_{50} -Partikel vorliegt, was auf die geringere Masse der kleineren Partikel zurückzuführen ist. Eine geringere kinetische Energie würde, bei sonst gleichen Bedingungen, zu geringeren Druckeigenspannungen in der Schicht führen. Eigenspannungsmessungen mittels ICP-Sensor zeigen dennoch, dass bei Verwendung des feineren Pulvers höhere Druckspannungen in der Schicht auftreten. Eine Analyse der

Mikrostruktur deutet darauf hin, dass die höhere kinetische Energie bei der Verwendung des groben Pulvers zu erhöhten Spannungen führt, welche, wie auch in Single-Splat-Experimenten beobachtet, den Bruch der Partikel verursachen können. Dadurch wird die Spannung in der Schicht relaxiert, was zu geringeren Druckspannungen bei der ICP-Messung führt. Anhand der Single-Splat-Experimente lässt sich beobachten, dass kleinere Partikel tendenziell besser haften und weniger Risse aufweisen. Dies kann auf mehrere Faktoren zurückgeführt werden, wie die geringere kinetische Energie der kleinen Partikel und einen höheren Temperaturanstieg bei der Umwandlung von kinetischer Energie in Wärme während des Aufpralls. Ebenso können eine schnellere Abkühlung und Verfestigung, ein geringer Rückpralleffekt sowie mögliche Unterschiede in der Mikrostruktur, insbesondere die Defektgröße, eine Rolle spielen. Diese Erkenntnis lässt sich auf kürzere Spritzdistanzen übertragen, bei welchen trotz geringerer kinetischer Energie und höherer Temperaturen erhöhte Druckspannungen gemessen wurden. Dies lässt sich ebenfalls durch das vermehrte Auftreten von Rissen in der Mikrostruktur bei größeren Spritzdistanzen erklären, was zu einem Spannungsabbau führt. Im Vergleich zu anderen Nickellegierungen [111] zeigt diese Legierung generell deutlich höhere Spannungen. Diese Spannungen führen zu einem Abbrechen der Partikel, was sich in der geringen Depositionseffizienz widerspiegelt. Dadurch wird deutlich, dass die Herstellung einer CMSX-4-Reparaturschicht mittels KGS zu hohen Pulververlusten führt und daher weniger wirtschaftlich ist als andere Verfahren für diese Anwendung.

Aus den Versuchen ist abzuleiten, dass unter Verwendung von feinem Pulver, einer Gastemperatur von 1100 °C, einem Gasdruck von 50 bar und einer Spritzdistanz von 10 mm dichte Schichten mittels Kaltgasspritzen hergestellt werden können. Diese Schichten weisen jedoch eine geringe Depositionseffizienz auf. Die Parameter sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Schichten, die mit diesen Parametern hergestellt werden, dienen als Grundlage für weiterführende Untersuchungen. Diese werden in Kapitel 9 diskutiert.

Tabelle 6.4: Optimierte Prozessparameter zur Herstellung von CMSX-4 KGS Reparaturschichten

Substratvorbehandlung	Schleifen
Pulver	< 25 µm
Gastemperatur	1100 °C
Gasdruck	50 bar
Spritzdistanz	10 mm
Robotergeschwindigkeit	500 mm/s

7 Prozessparameteroptimierung:

Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft

In diesem Kapitel wird die dritte Forschungsfrage untersucht, ob durch den HVAF-Prozess dichte CMSX-4 Reparatschichten mit einem niedrigen Sauerstoffgehalt hergestellt werden können. Zunächst wird der Einfluss der sekundären Keramikdüsen, der Pulverpartikelgrößenverteilungen und der Druckeinstellung auf die entstehenden Reparatschichten diskutiert. Hierzu werden auch die Partikeltemperatur und -geschwindigkeitsmessungen, sowie die Single-Splat-Versuche herangezogen. Nach der Auswahl einer geeigneten Düse mit passenden Druckeinstellungen und einem Pulver wird der Prozessparametereinfluss analysiert. Der Einfluss der Spritzdistanz, der Oberflächen- geschwindigkeit, des Trägergasstroms und der Pulverförderate auf die Mikrostruktur wird betrachtet. Diese Untersuchungen werden durch Partikeltemperatur- und Partikelgeschwindigkeitsmessungen erweitert. Mit optimierten Prozessparametern wird in einem letzten Schritt die Substratvorbehandlung untersucht. Teile des Kapitels wurden aus Quelle [186] übernommen.

7.1 Einfluss der sekundären Düsengeometrie, Pulverpartikelgrößenverteilung und Druckeinstellungen

7.1.1 Accuraspray-Messungen: Partikeltemperatur und Partikelgeschwindigkeit

In den Abbildungen 7.1 a) und b) sind die für verschiedene Düsen gemessenen Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten dargestellt, sowohl für das feine als auch für das grobe Pulver. Auch zwei untersuchte Druckeinstellungen werden berücksichtigt. Zum einen werden die Drücke für Luft und Brennstoff₂ gering eingestellt, im zweiten Fall werden sie leicht erhöht. Wird das grobe Pulver in Kombination mit der 4L4-Düse verwendet, konnte keine Messung erfolgen. Ursache ist, dass die Partikeltemperatur vermutlich zu gering ist und die Partikel somit nicht detektiert werden können. Zudem ist zu beachten, dass die Accuraspray-Messungen einen gemittelten Wert des Pulverstrahls darstellen und keinen Einblick in die Streuung der Partikelgeschwindigkeiten

und -temperaturen bieten. Das Accuraspray-System hat eine untere Detektionsgrenze für Partikeltemperaturen von etwa 1000 °C. Ursächlich hierfür ist in erster Linie die begrenzte Wärmestrahlung, die von kalten Partikeln emittiert wird.

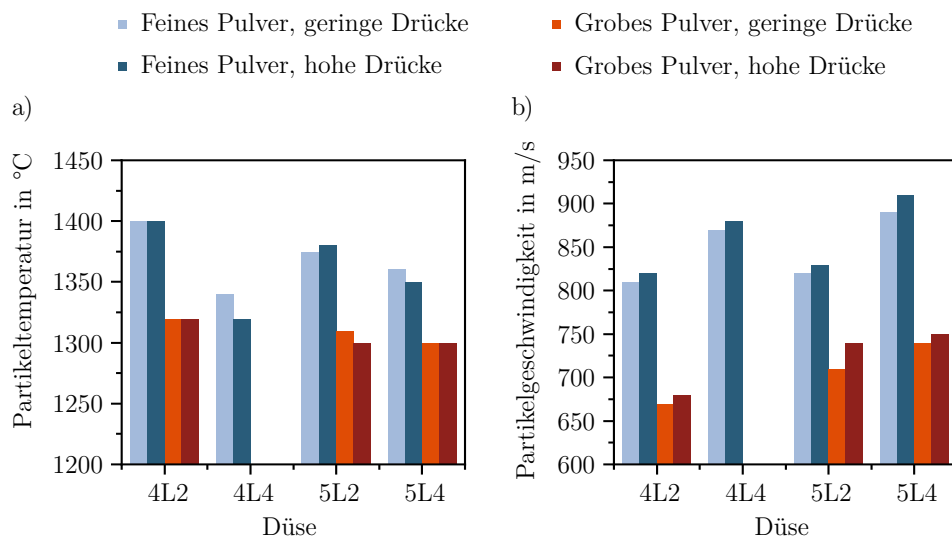


Abbildung 7.1: Accuraspray-Messungen für das feine ($< 25 \mu\text{m}$) und das grobe ($25\text{-}45 \mu\text{m}$) Pulver gemessen für die unterschiedlichen sekundären Düsen: a) Partikeltemperaturen und b) Partikelgeschwindigkeiten (adaptiert nach [186], veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Im Allgemeinen sind die Partikeltemperaturen (Abbildung 7.1 a)) für das grobe Pulver niedriger als für das feine Pulver. Es ist davon auszugehen, dass die Zeit in der Düse nicht ausreicht, um die größeren und schwereren Partikel trotz der vermutlich längeren Verweilzeiten und damit niedrigeren Geschwindigkeiten vollständig aufzuheizen. Die höhere Trägheit zeigt sich auch durch die geringeren Partikelgeschwindigkeiten im Vergleich zum feinen Pulver. Es ist zu beachten, dass die Temperaturen und Geschwindigkeiten vor allem beim groben Pulver vermutlich niedriger sind, da möglicherweise ein großer Partikelanteil aufgrund der niedrigen Temperaturen nicht vom Accuraspray-System detektiert wird. Bei einer Druckerhöhung ist bei beiden Pulvern über alle Düsen hinweg ein leichter Anstieg der Partikelgeschwindigkeiten zu erkennen (Abbildung 7.1 b)). Dieses Phänomen ergibt sich aus einem gesteigerten Gasdurchfluss. Aufgrund der etwas kürzeren Verweilzeiten und höheren Geschwindigkeiten in der Düse nimmt die Partikeltemperatur entweder leicht ab (bis zu 20 °C) oder bleibt konstant. Nur bei der

5L2-Düse in Kombination mit dem feinen Pulver ist ein geringfügiger Temperaturanstieg (5 °C) zu beobachten. Es ist jedoch wichtig zu beachten, dass dies möglicherweise durch Messungenauigkeiten verursacht wurde, da die Temperaturunterschiede bei verschiedenen Drücken im Allgemeinen sehr gering sind.

Für beide Pulverfraktionen lassen sich folgende Ergebnisse feststellen. Wird der Düsenausgangsdurchmesser vergrößert, d. h. das Expansionsverhältnis erhöht (von 1,39 auf 1,84), steigt die Partikelgeschwindigkeit und die Partikeltemperatur sinkt leicht (4L2 auf 4L4, 5L2 auf 5L4). Beispielsweise steigt die Partikelgeschwindigkeit des feinen Pulvers bei niedrigen Druckeinstellungen von 810 m/s auf 870 m/s, wenn mit der 4L4-Düse anstelle der 4L2-Düse beschichtet wird. Die Temperatur hingegen sinkt um 60 °C. Der Grund dafür ist, dass durch die Lavalldüse hohe Strömungsgeschwindigkeiten erzielt werden, bei denen Fluide komprimierbar sind [222]. Wird der Düsenausgangsdurchmesser vergrößert, so nimmt die Fluidichte in diesem Fall ab. Um den Massenfluss aufrechtzuerhalten, nimmt die Geschwindigkeit des Gases zu, bei einer gleichzeitigen Temperaturverringerung. Infolgedessen erfahren auch die Partikel eine höhere Beschleunigung, bei gleichzeitiger Partikeltemperaturminderung.

Wird die Düse verlängert, also von 4L2 auf 5L2 oder von 4L4 auf 5L4 gewechselt, so nimmt die Partikelgeschwindigkeit geringfügig um 10 bis 20 m/s zu. Da die Düsen 5L2 und 5L4 50 mm länger sind, haben die Partikel eine längere Verweilzeit in der Düse, wodurch sie weiter beschleunigen. Die Partikeltemperatur steigt beim Vergleich der 4L4-Düse mit der 5L4-Düse an. Beim Vergleich der 4L2- und der 5L2-Düse ist jedoch eine Verringerung der Partikeltemperatur zu beobachten. Die Partikeltemperaturen des groben Pulvers unterscheiden sich nur wenig, da die Verweilzeit in der Düse meist zu kurz ist, um die Partikel effektiv zu erwärmen, was zu Problemen bei der Erkennung durch das Accuraspray-System führt. Zwei gegenläufige Effekte sind vermutlich für die Partikeltemperatur des feinen Pulvers verantwortlich. Eine längere Düse führt zwar zu höheren Temperaturen durch mehr Verweilzeit, aber eine höhere Geschwindigkeit senkt sie gleichzeitig wieder. Beim feinen Pulver sinkt die Partikeltemperatur von der 4L2- zur 5L2-Düse, bei der 4L4- und 5L4-Düse steigt sie jedoch an. Ursache könnten Unterschiede in der Gasstöchiometrie zwischen den Düsen sein. Jede Düse arbeitet unter bestimmten Druckbedingungen, um die Flammenstabilität zu gewährleisten, was zu leichten Druckanpassungen zwischen den Düsentypen führt. Darüber hinaus haben Mauer et al. [223] gezeigt, dass selbst bei identischen Drücken die Massendurchsätze zwischen diesen Düsen variieren, was das Temperaturverhalten der Partikel weiter beeinflusst.

7.1.2 Singl-Splat-Versuche

Diese im letzten Kapitel analysierten Ergebnisse lassen sich auch durch die Single-Splat-Versuche verdeutlichen. Draufsichten der Single-Splat-Proben bei geringen Drücken für das feine und grobe Pulver bei Verwendung der 4L2- und der 4L4-Düse sind in Abbildung 7.2 gegeben. Die Abbildungen für die 5L2- und 5L4-Düsen sind im Anhang in Abbildung A.2 zu finden. Anhand der Proben ist es möglich, den Zustand der Partikel beim Auftreffen auf das Substrat zu bestimmen. So kann unterschieden werden, ob die Partikel geschmolzen (Abbildung 7.2 1 & 2), halb geschmolzen (Abbildung 7.2 3 & 4) oder lediglich erweicht (Abbildung 7.2 5 & 6) wurden.

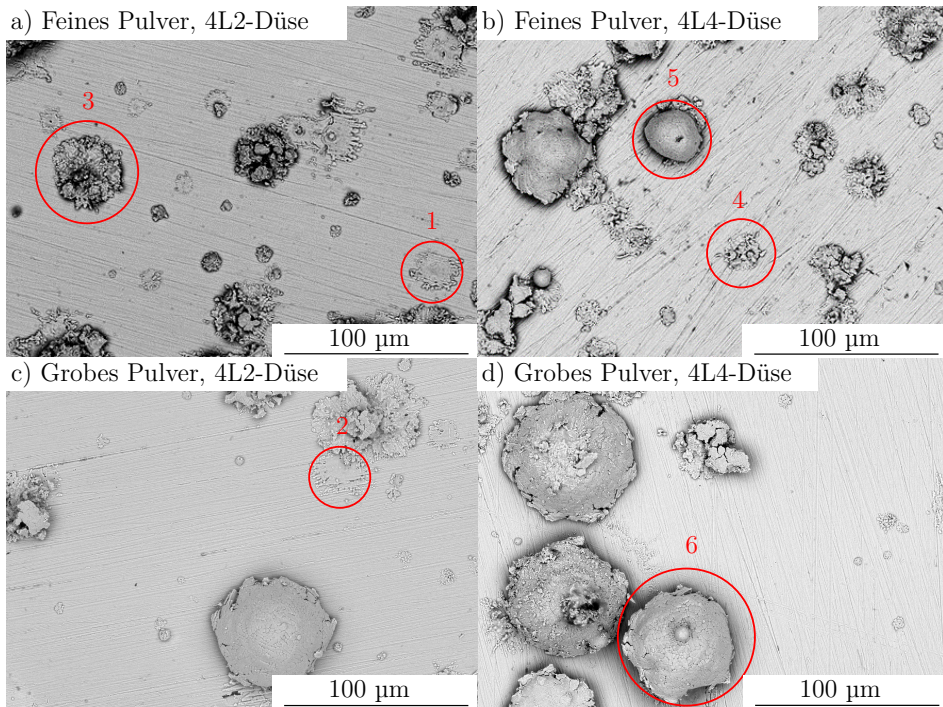


Abbildung 7.2: RE-REM-Aufnahmen der Single-Splat-Probenoberflächen gefertigt mit der 4L2- und der 4L4-Düse bei geringen Drücken für das feine ($< 25 \mu\text{m}$) und das grobe Pulver ($25\text{--}45 \mu\text{m}$): 1 & 2 geschmolzene Partikel, 3 & 4 halb geschmolzene Partikel, 5 & 6 erweichte Partikel (adaptiert nach [186], veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Um eine quantitative Aussage zu treffen, werden sieben Bilder von zufälligen Positionen aufgenommen und die geschmolzenen Partikel und die Gesamtpartikelanzahl gezählt (Tabelle 7.1). Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass eine präzise Quantifizierung eine Herausforderung darstellt. Zum einen kommt es im mittleren Bereich der Spritzspur zu einer Überlagerung der Partikel, was bedeutet, dass die Zählung stets in einem Bereich durchgeführt wird, in dem es möglich ist, einzelne Splats/Partikel zu identifizieren. Aufgrund der variierenden Spritzspurbreite je nach Düsenkonfiguration kann nicht ausgeschlossen werden, dass die betrachteten Bereiche zu einem gewissen Fehler führen. Es ist anzunehmen, dass die Anzahl der geschmolzenen Partikel von der Mitte der Spritzspur ausgehend abnimmt. Zudem gestaltet sich die Abgrenzung einzelner Partikel teilweise schwierig, so ist es an einigen Stellen schwer zu erkennen, ob es sich um einen Partikel handelt oder lediglich um ein abgebrochenes Partikelstück. Darüber hinaus wurde nachträglich festgestellt, dass der Brenner bei den Versuchen mit hohen Drücken defekt war, weshalb eine Diskussion dieser Versuche nicht sinnvoll wäre. Daher werden folgend nur die Ergebnisse bei geringen Drücken diskutiert. Abbildung 7.3 zeigt die Anzahl der vollständig geschmolzenen Splats in Abhängigkeit von ihrer Größe.

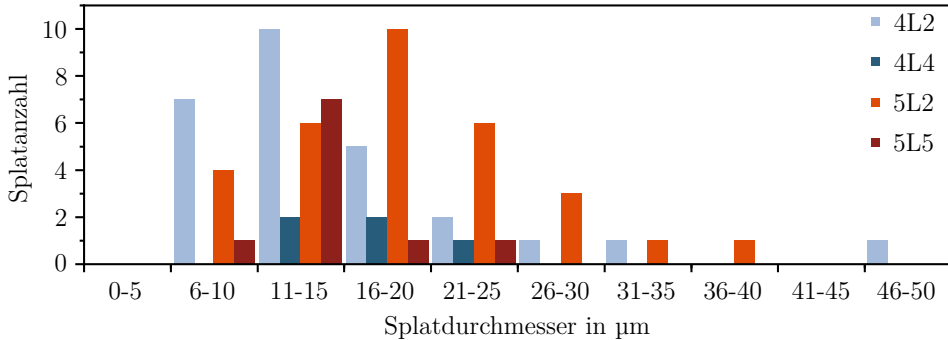
Tabelle 7.1: Auswertung der absolut und prozentual geschmolzenen Partikel für das feine ($< 25 \mu\text{m}$) und das grobe ($25\text{-}45 \mu\text{m}$) Pulver bei Verwendung der unterschiedlichen sekundären Düsen bei geringen Drücken und die mittels Accuraspray gemessenen Partikeltemperaturen

Düse	Pulver in μm	geschmolzene Partikel		Gesamtpartikelzahl	Partikeltemperatur in $^{\circ}\text{C}$
		Anzahl	in %		
4L2	< 25	61	37	165	1400
4L4	< 25	5	3	149	1340
5L2	< 25	69	42	165	1375
5L4	< 25	24	21	117	1360
4L2	25-45	19	49	39	1320
4L4	25-45	4	15	27	-
5L2	25-45	14	40	35	1310
5L4	25-45	7	21	34	1200

Beim feinen als auch beim groben Pulver weisen die Proben, welche mit den Düsen 4L2 und 5L2 beschichtet werden, die höchste Gesamtpartikelanzahl sowie die größte Anzahl vollständig geschmolzener Partikel auf, sowohl in absoluten Zahlen als auch prozentual (siehe Tabelle 7.1). Dies deckt sich ebenfalls mit den in Kapitel 7.1.3 diskutierten Schichtdicken und Depositionseffizienzen der Beschichtungen. Die höheren Partikeltemperaturen bei diesen Düsen führen dazu, dass mehr Partikel vollständig schmelzen oder

ausreichend erweichen, um optimal an der Materialoberfläche zu haften. Im Gegensatz dazu führt die 4L4-Düse, die die niedrigste Partikeltemperatur aufweist, zum geringsten Anteil an geschmolzenen Partikeln und zur niedrigsten Gesamtpartikelanzahl.

a) Feines Pulver



b) Grobes Pulver

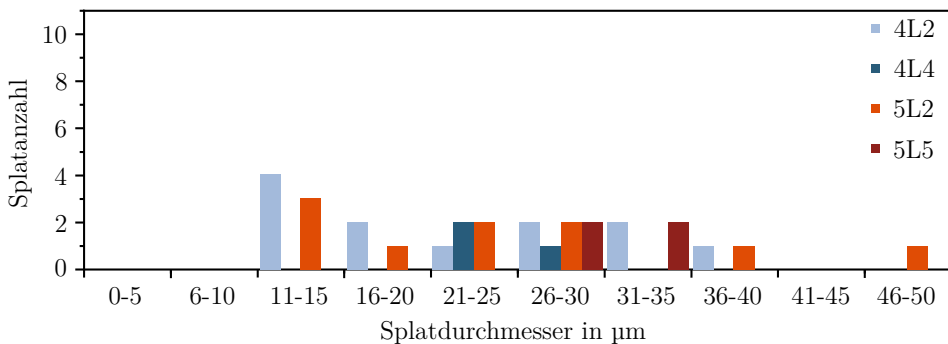


Abbildung 7.3: Anzahl der vollständig aufgeschmolzenen Splats aufgetragen über ihren Durchmesser bei Verwendung der unterschiedlichen Düsen für das a) feine Pulver ($< 25 \mu\text{m}$) und b) grobe Pulver ($25\text{--}45 \mu\text{m}$) (adaptiert nach [186], veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Es fällt auf, dass bei Verwendung des groben Pulvers weniger Partikel abgeschieden werden. Dieser Effekt könnte auf die niedrigeren Partikeltemperaturen zurückzuführen sein, die ein Abprallen von der Oberfläche begünstigen. Zudem sind die Partikel größer, was bei gleicher Förderrate zu einer geringeren Anzahl geförderter Partikel führt. Der prozentuale Anteil geschmolzener Partikel bleibt jedoch ähnlich hoch wie beim feinen Pulver.

Es ist ersichtlich, dass es sich bei den geschmolzenen Splats größtenteils um kleinere Partikel handelt, da diese aufgrund ihrer geringeren Masse schneller erhitzen. Die größten vollständig geschmolzenen Splats aller analysierten Proben haben einen Durchmesser von ca. $45\text{ }\mu\text{m}$. Sie sind sowohl auf der Probe, die mit der 4L2-Düse in Kombination mit feinem Pulver, als auch auf der Probe, die mit der 5L2-Düse unter Verwendung von grobem Pulver beschichtet wurde, zu finden. Der Durchmesser wird durch das Abflachen des Partikels beim Aufprall im Vergleich zum ursprünglichen Partikeldurchmesser vergrößert. Deshalb ist davon auszugehen, dass die ursprünglichen Partikeldurchmesser kleiner als $45\text{ }\mu\text{m}$ waren. Dass in beiden Pulverfraktionen dieselbe maximale Größe der geschmolzenen Partikel festgestellt wird, lässt sich durch die Überlappung der Pulverfraktionen (vgl. Abbildung A.1) erklären, wodurch ein gewisser Anteil der Partikel dieselbe Größe aufweist. Diese Größe scheint innerhalb des Bereichs der vollständig schmelzbaren Masse zu liegen. Splats mit einem größeren Durchmesser sind nicht zu finden. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass diese eher im mittleren Bereich der Spritzspur zu finden sind, da anzunehmen ist, dass die Temperaturen in diesem Bereich der Flamme höher sind und somit auch ein Aufschmelzen größerer Partikel möglich ist.

Die Düsen 4L2 und 5L2, welche die höchsten Partikeltemperaturen erreichten, zeigen sowohl die größte Anzahl geschmolzener Partikel (Abbildung 7.3) als auch die größten Splats, sowohl für das feine als auch für das grobe Pulver. Durch die höheren Temperaturen werden größere Partikel vollständig aufgeschmolzen. Im Gegensatz dazu weist die 4L4-Düse, welche die niedrigsten Partikeltemperaturen erzielt, vollständig geschmolzene Splats mit einer maximalen Größe von nur $30\text{ }\mu\text{m}$ auf. Somit sind die vollständig aufgeschmolzenen Splats kleiner als die anderer Düsen. Allgemein zeigt sich, dass mit dem feinen Pulver hergestellte Proben vollständig geschmolzene Splats mit kleineren Durchmessern aufweisen als die mit grobem Pulver hergestellten Proben. Dies lässt sich durch die jeweilige Partikelgrößenverteilung erklären.

7.1.3 Schichtdicke, Porosität und Sauerstoffgehalt

Die bereits gewonnenen Erkenntnisse aus den Accuraspray-Messungen und den Single-Splat-Versuchen lassen sich mit den folgenden Mikrostrukturanalysen in Verbindung bringen. In Abbildung 7.4 sind beispielhaft zwei Schichten, welche mit der 5L4-Düse hergestellt wurden, dargestellt. Die gestrichelten roten Linien zeigen die Grenzflächen zwischen Substrat und Beschichtung an. Mit dem feinen Pulver lassen sich dichte Schichten herstellen (vgl. Abbildung 7.4 a)). Wird hingegen das grobe Pulver verwendet, lassen sich nur Schichten mit stark schwankender Schichtdicke erzeugen (Abbildung 7.4 b)).

Bei der Beschichtung mit grobem Pulver verlaufen zahlreiche horizontale Risse durch das Material, und die Bindung zwischen den Partikeln ist gering. Das spröde Pulvermaterial wird nicht ausreichend erhitzt, sodass eine Verformung der Partikel erschwert wird. In Kombination mit der hohen Geschwindigkeit brechen die Partikel oder prallen zurück, ähnlich wie beim Kaltgasspritzen mit dem groben Pulver. Grobes Pulver erzeugt eine schlechtere Schichtqualität, was die Splat-Experimente bestätigen. Die Verwendung des groben Pulvers führt im Allgemeinen zu weniger Partikeln auf der Oberfläche, dies deckt sich ebenfalls mit der geringeren Schichtdicke (Abbildung 7.5) und Depositionseffizienz (Anhang Tabelle A.5) für diese Versuche. Außerdem treten im Vergleich zu feinem Pulver häufiger Rückprallkrater und Partikel auf, die nur leicht erweicht sind und nahezu ihre ursprüngliche runde Form beibehalten haben.

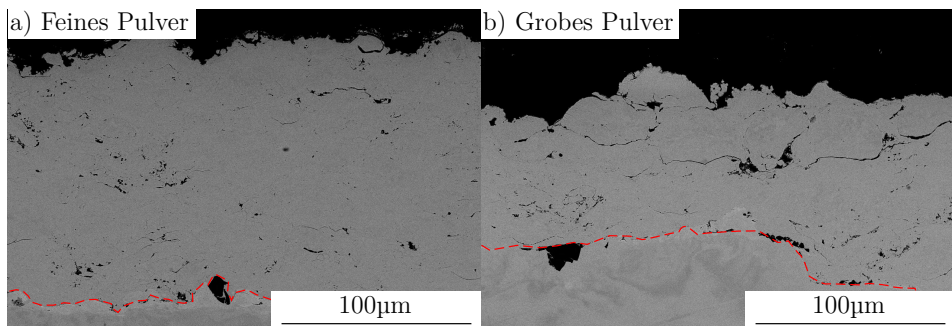


Abbildung 7.4: RE-REM-Aufnahmen der mit der 5L4-Düse hergestellten Schichten (rote, gestrichelte Linie zeigt die Grenzfläche von Substrat zu Schicht): a) feines Pulver ($< 25 \mu\text{m}$) und b) grobes Pulver ($25\text{--}45 \mu\text{m}$) (adaptiert nach [186], veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Die Schichtdicken der mit unterschiedlichen Düsen gespritzten Schichten sind im folgenden Diagramm 7.5 a) dargestellt. Es ist zu sehen, dass die 4L4-Düse die geringste und die 4L2-Düse die höchste Schichtdicke erzeugt. Dies gilt sowohl für das feine als auch für das grobe Pulver und auch für beide Druckeinstellungen. Auch wenn sich die meisten Fehlerbalken überschneiden und keine eindeutigen Aussagen zulassen, lässt sich für beide Pulver und Druckeinstellungen der gleiche Trend beobachten. Es ist also davon auszugehen, dass es bei der Verwendung der verschiedenen Düsen Unterschiede in der Schichtdicke gibt. Diese Befunde korrelieren mit den Accuraspray-Messungen und den Single-Splat-Versuchen, bei denen für die Düsen 4L2 und 5L2 die höchsten Temperaturen, die größte Gesamtpartikelanzahl und der höchste Anteil geschmolzener Partikel gemessen wurden.

Die Schichtdicke der Proben nimmt mit steigender Partikeltemperatur (Abbildung 7.5 b)) zu. Es ist zu beachten, dass aufgrund der nicht messbaren Partikeltemperaturen für die 4L4-Düse in Kombination mit dem groben Pulver die Datenpunkte dieser Düse im Diagramm nicht aufgetragen sind. Das feinere Pulver führt zu höheren Schichtdicken und damit zu höheren Depositionseffizienzen als das grobe Pulver. Die Schichtdicke der Proben nimmt mit steigender Partikeltemperatur (Abbildung 7.5 b)) zu. Es ist zu beachten, dass aufgrund der nicht messbaren Partikeltemperaturen für die 4L4-Düse in Kombination mit dem groben Pulver die Datenpunkte dieser Düse im Diagramm nicht aufgetragen sind. Das feinere Pulver führt zu höheren Schichtdicken und damit zu höheren Depositionseffizienzen als das grobe Pulver.

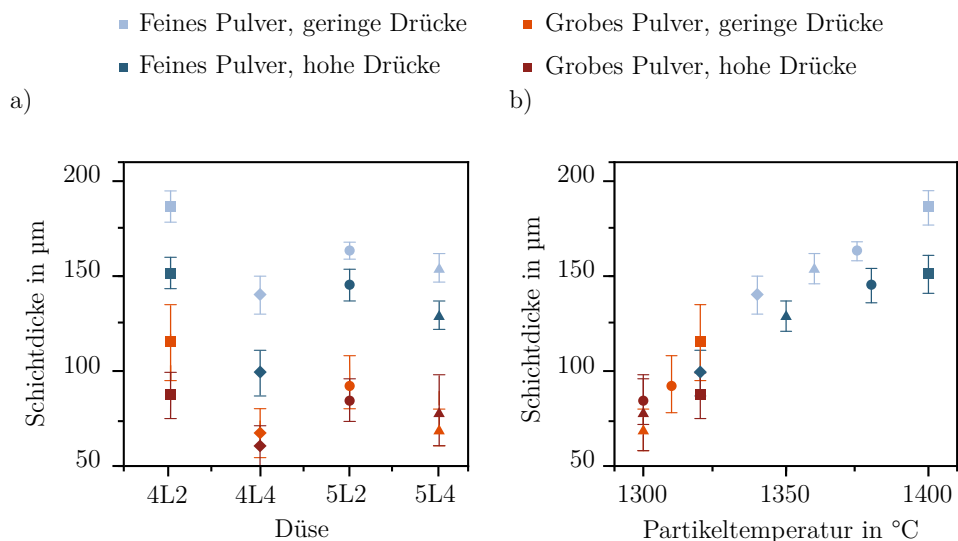


Abbildung 7.5: a) Schichtdicke bei Verwendung der verschiedenen Sekundärdüsen, gemessen bei niedrigem und hohem Druck für das feine ($< 25 \mu\text{m}$) und das grobe ($25\text{--}45 \mu\text{m}$) Pulver und b) Schichtdicke in Abhängigkeit von der Partikeltemperatur (adaptiert nach [186], veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Bei der Betrachtung der Daten des feinen Pulvers unter verschiedenen Druckeinstellungen bei 1400°C fällt auf, dass höhere Drücke zu einer dünneren Beschichtung führen. Die Partikelgeschwindigkeit könnte ebenfalls die Schichtdicke beeinflussen, da höhere Drücke für mehr kinetische Energie und somit für erhöhtes Ablösen des Pulvers sorgen. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass Ungenauigkeiten bei Temperaturmessungen ebenfalls zu einer Verzerrung der Ergebnisse beitragen.

Vergleicht man die Porosität (Abbildung 7.6) der Proben, welche mit unterschiedlichen Düsen hergestellt werden, so sieht man eine Abhängigkeit von der Partikelgeschwindigkeit. Bei höheren Partikelgeschwindigkeiten weisen die Schichten eine geringere Porosität auf. So wird mit der 5L4-Düse die geringste, mit der 4L2-Düse die höchste Porosität beobachtet. Der Grund dafür ist vermutlich, dass die höhere kinetische Energie zu einer besseren Partikelverformung führt, wodurch die Porosität in der Beschichtung reduziert wird. Für das gröbere Pulver ist generell eine höhere Porosität als bei dem feinen Pulver zu beobachten. Jedoch ist zu beachten, dass diese Werte bedingt aussagekräftig sind, da auch die schlechten Anbindungen und Risse mit in die Porosität einfließen.

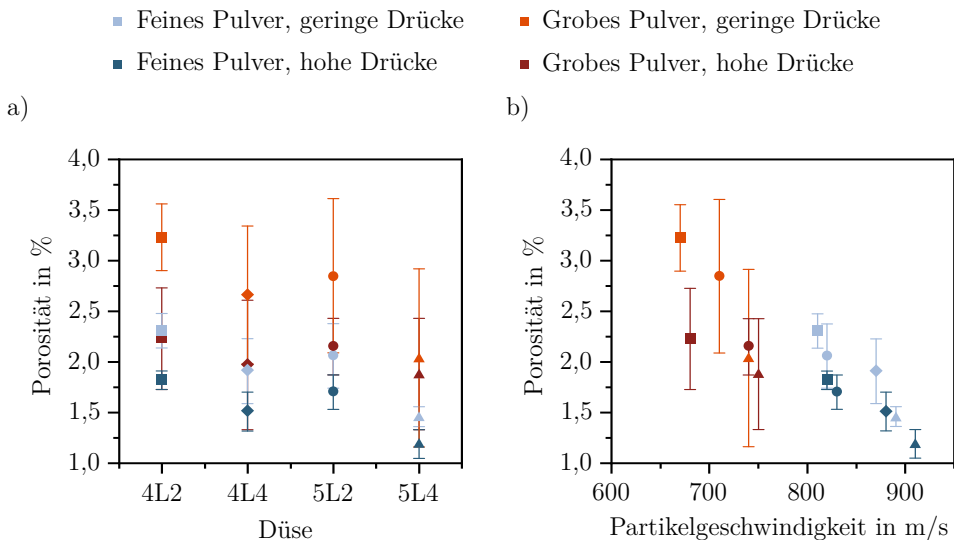


Abbildung 7.6: a) Schichtporosität bei Verwendung der verschiedenen Sekundärdüsen, gemessen bei niedrigem und hohem Druck für das feine ($< 25 \mu\text{m}$) und das grobe ($25\text{-}45 \mu\text{m}$) Pulver und b) Schichtporosität in Abhängigkeit von der Partikelgeschwindigkeit (adaptiert nach [186], veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

In Abbildung 7.7 sind die Sauerstoffwerte der Beschichtungen dargestellt. Für die 4L4-Düse werden lediglich zwei Messungen statt drei durchgeführt. Für das grobe Pulver liegen keine Messdaten vor, da eine Abtrennung des Materials vom Substrat nicht möglich war. Es ist zu erkennen, dass es während des Spritzens zu einer Sauerstoffaufnahme kommt, da der Sauerstoffgehalt im Ausgangspulver um $0,112\text{-}0,224 \text{ Gew.}\%$ niedriger ist als in den Beschichtungen (vgl. Tabelle 3.7).

Die höchsten Sauerstoffwerte werden bei Verwendung der 4L2- und der 5L2-Düse gemessen. Die Verwendung der unterschiedlichen Druckeinstellungen zeigt keinen Einfluss, vermutlich da die Temperaturunterschiede sehr gering sind. Bringt man die Sauerstoffwerte mit den gemessenen Partikeltemperaturen in Verbindung, so lässt sich erkennen, dass der Sauerstoffgehalt mit steigenden Temperaturen zunimmt. Dies ist auf eine erhöhte Reaktivität der Elemente bei höheren Temperaturen zurückzuführen.

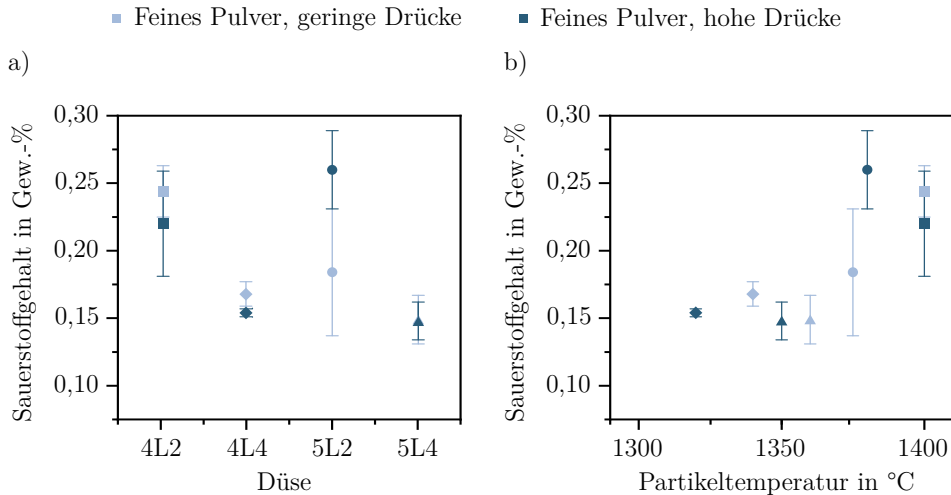


Abbildung 7.7: a) Sauerstoffgehalt bei Verwendung der verschiedenen Sekundärdüsen, gemessen bei niedrigem und hohem Druck für das feine Pulver ($< 25 \mu\text{m}$) und b) Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit von der mittels Accuraspray gemessenen Partikeltemperatur (adaptiert nach [186], veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Für die weiteren Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter wird das feinere Pulver verwendet, da es sowohl eine höhere Depositionseffizienz als auch eine geringere Porosität aufweist. Als Düse wird die 5L4-Düse in Kombination mit höheren Drücken ausgewählt, da mit dieser Düse die geringste Porosität und die geringsten Sauerstoffgehalte bei gleichzeitig guter Schichtdicke erreicht werden können. In diesem Fall wird der Porosität und dem Sauerstoffgehalt eine höhere Priorität beigemessen als der Schichtdicke, da diese Fehlstellen für die geplanten Wärmebehandlungen von Nachteil sind (Erklärung siehe Kapitel 2.4). Die den Diagrammen zugrunde liegenden Messwerte für Porosität, Schichtdicke, Depositionseffizienz und Sauerstoffgehalt sind in Tabelle A.5 im Anhang zu finden.

7.2 Einfluss der Spritzdistanz

Abbildung 7.8 zeigt die Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten, gemessen mit dem Accuraspray-System in Abhängigkeit von der Spritzdistanz. Anfangs steigen sowohl Temperatur als auch Geschwindigkeit leicht an, da die Partikel erst die Temperatur und Geschwindigkeit des Prozessgases erreichen müssen. Die maximale Partikeltemperatur wird bei 200 mm, die maximale Partikelgeschwindigkeit bei 250 mm erreicht. Danach sinken beide Werte aufgrund der Abkühlung des Prozessgases, was den Rückgang der Beschichtungsdicke bei größeren Spritzdistanzen erklärt (siehe Abbildung 7.9 a)).

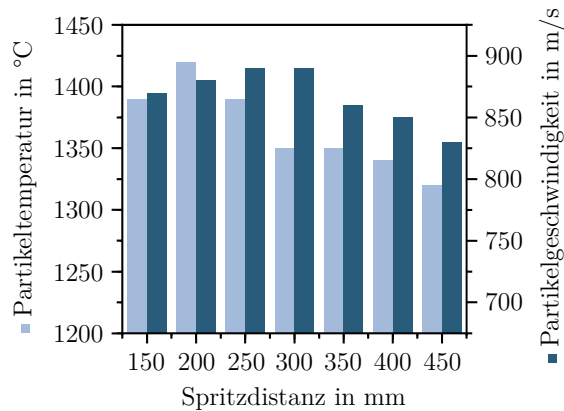


Abbildung 7.8: Einfluss der Spritzdistanz auf Partikeltemperaturen und Partikelgeschwindigkeiten, gemessen mit dem Accuraspray-System (adaptiert nach [186], veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Mit zunehmender Spritzdistanz über 300 mm sinkt die Beschichtungsdicke aufgrund abnehmender Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten. Abbildung 7.9 b) zeigt, dass der Sauerstoffgehalt in den Beschichtungen mit zunehmender Spritzdistanz zunächst abnimmt, vermutlich aufgrund der sinkenden Flammentemperatur. Ab einer Spritzdistanz von 350 mm steigt der Sauerstoffgehalt wieder an, was möglicherweise auf die erhöhte Schichtporosität und die längere Flugzeit zurückzuführen ist. Die Porosität hängt deutlich von der Spritzdistanz ab und ist bei 300 mm mit 1,2 % am geringsten und nimmt bei kürzeren oder längeren Distanzen zu. Trotz großer Standardabweichungen ist dieser Trend erkennbar und korreliert mit den gemessenen Partikelgeschwindigkeiten. Höhere Geschwindigkeiten bis 300 mm verringern die Porosität durch stärkere und besser verformte Partikel. Auch leicht erhöhte Partikeltemperaturen tragen zur geringeren Porosität bei. Bei größeren Distanzen steigt die Porosität wieder an.

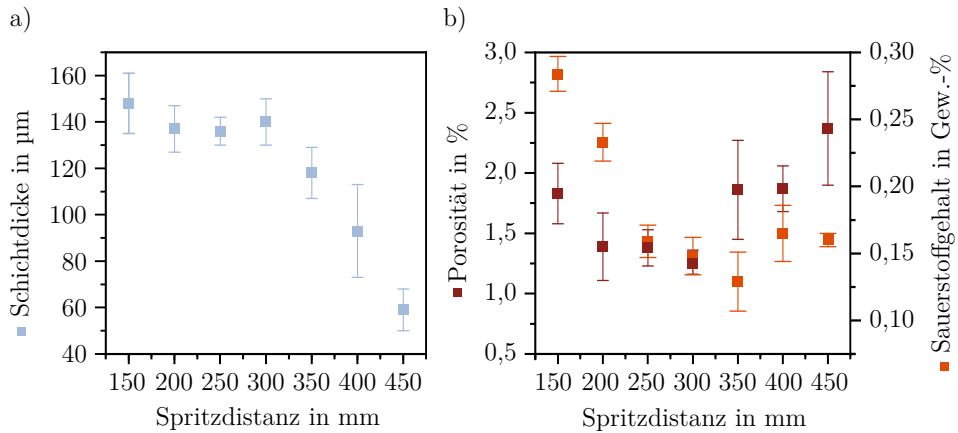


Abbildung 7.9: Einfluss der Spritzdistanz auf a) die Schichtdicke und b) die Porosität und den Sauerstoffgehalt (adaptiert nach [186], veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

7.3 Einfluss der Pulverförrate

Die in Abbildung 7.10 gezeigten Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten bleiben in Abhängigkeit von der Pulverförrate konstant. Die Beschichtungszyklen werden so angepasst, dass in jedem Versuch die gleiche Menge an Pulver zugeführt wird.

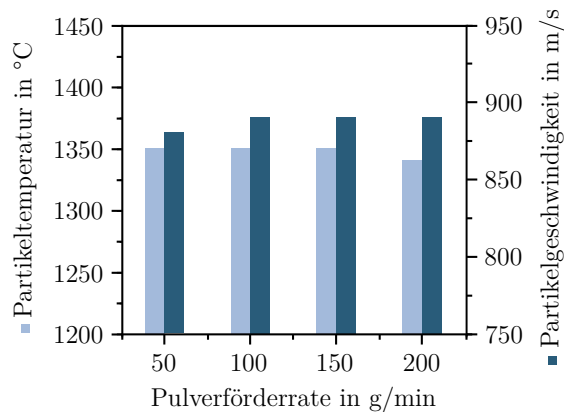


Abbildung 7.10: Einfluss der Pulverförrate auf Partikeltemperaturen und Partikelgeschwindigkeiten, gemessen mit dem Accuraspray-System (nach [186], CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Abbildung 7.11 zeigt, dass die Pulverförrate weder die Beschichtungsdicke noch den Sauerstoffgehalt oder die Porosität wesentlich beeinflusst.

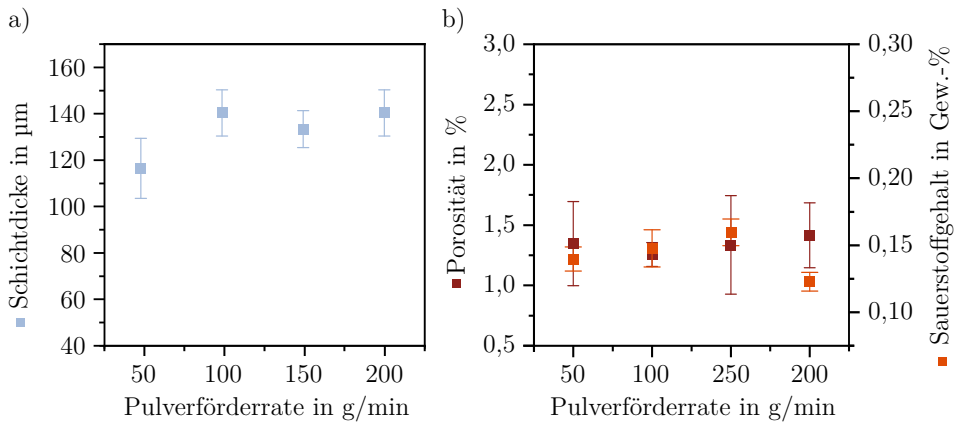


Abbildung 7.11: Einfluss der Pulverförderrate auf a) die Schichtdicke und b) die Porosität und den Sauerstoffgehalt (adaptiert nach [186], veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

7.4 Einfluss des Trägergasstroms

Bei einer Änderung des Trägergasstroms lassen sich keine signifikanten Unterschiede in der Partikeltemperatur und -geschwindigkeit feststellen (siehe Abbildung 7.12).

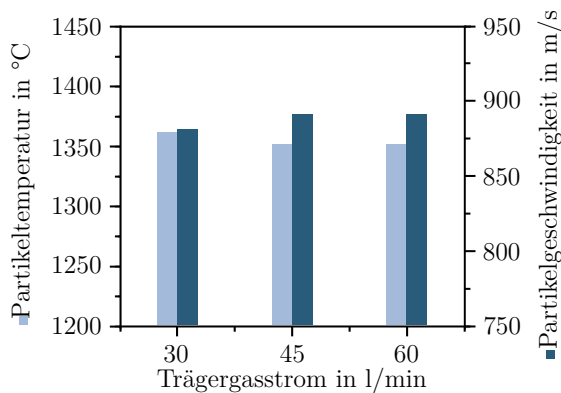


Abbildung 7.12: Einfluss des Trägergasstroms auf Partikeltemperaturen und Partikelgeschwindigkeiten, gemessen mit dem Accuraspray-System (nach [186], CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Abbildung 7.13 zeigt, dass auch die charakteristischen Werte der Beschichtungen bei einer Änderung des Trägergasstroms nahezu konstant bleiben.

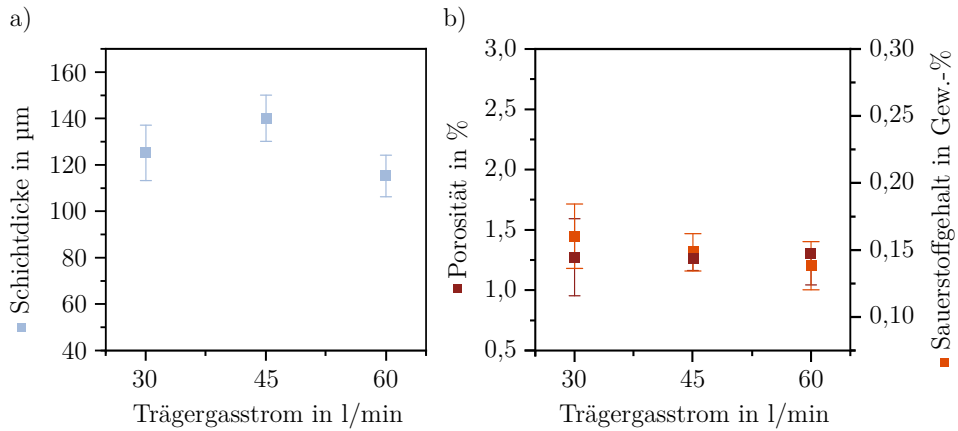


Abbildung 7.13: Einfluss des Trägergasstroms auf a) die Schichtdicke und b) die Porosität und den Sauerstoffgehalt (adaptiert nach [186], veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

7.5 Einfluss der Oberflächengeschwindigkeit

In Abbildung 7.14 wird der Einfluss der Oberflächengeschwindigkeit auf die Beschichtungsdicke, den Sauerstoffgehalt und die Porosität dargestellt.

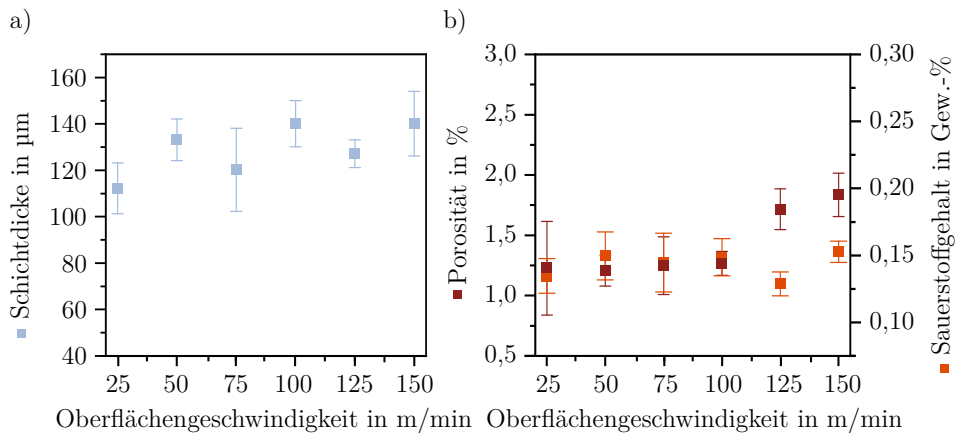


Abbildung 7.14: Einfluss der Oberflächengeschwindigkeit auf a) die Schichtdicke und b) die Porosität und den Sauerstoffgehalt (nach [186], veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Wie bei der Pulverfördererrate wird die Anzahl der Beschichtungszyklen angepasst. Die Beschichtungsdicke zeigt keine Abhängigkeit von der Oberflächengeschwindigkeit. Die

Porosität nimmt bei Geschwindigkeiten über 100 m/min geringfügig zu. Bei reduzierter Geschwindigkeit steigt die lokale Substrattemperatur vermutlich an, was dazu führt, dass die Partikel nach dem Aufprall langsamer erstarren. Dies führt wiederum zu einer geringeren Porosität.

7.6 Einfluss der Substratvorbehandlung

Ein relevanter Gesichtspunkt ist die Vermeidung von Sandstrahlpartikeln an der Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung. Diese Partikel könnten während der anschließenden Wärmebehandlung das einkristalline Wachstum vom Substrat aus behindern. Wird das (Heiß-) Sandstrahlen als Substratvorbehandlung angewendet, ist es unvermeidlich, dass einzelne Aluminiumoxidpartikel im Substrat verbleiben. Das Verfahren wird aufgrund der einfachen Anwendung für die Prozessparameteroptimierung verwendet. In Abbildung 7.15 a) sind die Restanhaftungen der Al_2O_3 Partikel an der Substratoberfläche zu erkennen. Daher werden Schleifen und Lasertexturieren als Methoden zur Substratvorbehandlung untersucht. Ziel der Untersuchung ist es, mit allen drei Vorbehandlungsmethoden 500 μm dicke Schichten herzustellen.

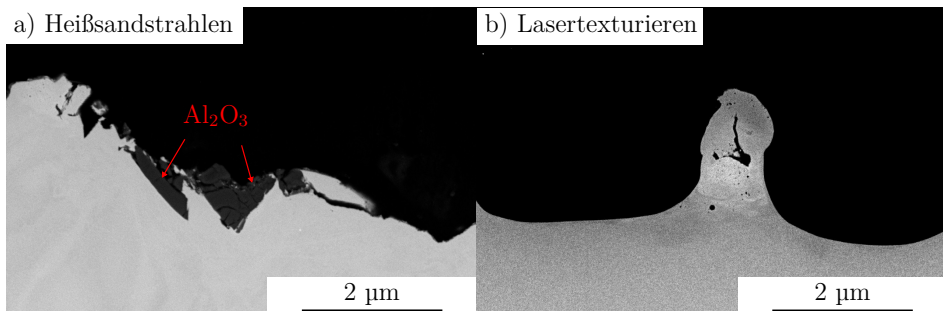


Abbildung 7.15: RE-REM-Aufnahmen der unterschiedlich vorbehandelten Substratoberflächen a) Heißsandstrahlen (rot markierte Al_2O_3 -Strahlpartikel) und b) Lasertexturieren

Laserstrukturieren erhöht die Oberflächenrauigkeit (siehe Kapitel 3.1.1), während Schleifen zu einer geringeren Rauigkeit führt. Für die laserstrukturierte Substratoberfläche wird in Abbildung 7.15 b) ein Steg gezeigt, der zwischen zwei Kratern entsteht. Während des Prozesses wird ein Teil des Materials verdampft, während ein anderer Teil aufgeschmolzen und seitlich sowie nach oben gedrückt wird, wo es feinkristallin erstarrt. Durch die schnelle Erstarrung bildet sich im Randbereich, wie von Kalfhaus [36]

beschrieben, keine γ' -Phase, was das Material weicher macht und potenziell zu einer verbesserten Haftung beitragen kann. In der Mitte des Stegs ist eine Pore erkennbar, die für die geplanten nachfolgenden Wärmebehandlungen nachteilig sein könnte. Sie stellt eine potenzielle Fehlstelle im Gefüge dar und könnte das Kornwachstum behindern.

Bei der Probe, welche geschliffen wurde, wird in den Versuchen eine Delamination der Schicht festgestellt (vgl. Anhang, Abbildung A.3). Dies deutet darauf hin, dass die Rauheit zu gering ist, um eine ausreichende mechanische Verklammerung der Partikel mit dem Substrat zu gewährleisten. Die beiden anderen Substratvorbehandlungen führen zu homogenen Schichten, bei denen keine Delamination auftritt. Die Schichtdicken beider Schichten sind mit 511 μm identisch. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich das Lasertexturieren als effektive Substratvorbehandlung für die Herstellung von Schichten mittels HVOF-Prozess eignet. Negativ ist jedoch die aufwändigere Probenvorbereitung aufgrund der längeren Substratvorbehandlung zu bewerten. Zudem könnten sich die durch das Lasertexturieren entstandenen Poren in den Stegen bei der nachfolgenden Wärmebehandlung negativ auswirken und das Kornwachstum behindern.

7.7 Zusammenfassung: Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft

Das HVOF-Verfahren ermöglicht die erfolgreiche Herstellung von polykristallinen Nickelbasis-Superlegierungs-Schichten, was einen wichtigen Schritt in Richtung der Reparatur von Einkristalllegierungen darstellt. Verschiedene Sekundärdüsen beeinflussen die Partikeltemperatur und -geschwindigkeit, was wiederum Auswirkungen auf die resultierende Mikrostruktur der Beschichtung hat. Obwohl die Unterschiede in der Porosität gering sind, führt die 5L4-Düse mit der höchsten gemessenen Partikelgeschwindigkeit zur dichtesten Schicht. Die größte Schichtdicke wird mit der 4L2-Düse erzielt, bei der auch die höchsten Partikeltemperaturen gemessen werden. Zudem ermöglicht feineres Pulver dickere und weniger poröse Beschichtungen, da gröbere Partikel nicht ausreichend erhitzt werden und es zum spröden Abbrechen der Partikel kommt, ähnlich wie beim Kaltgasspritzen. Die Ergebnisse der Single-Splat-Experimente bestätigen diese Erkenntnisse. Düsen mit höheren gemessenen Temperaturen zeigen eine höhere Anzahl abgeschiedener Partikel und einen größeren Anteil vollständig geschmolzener Splats. Das grobe Pulver weist aufgrund der geringeren Partikeltemperaturen eine reduzierte Partikelabscheiderate auf. Höhere Druckeinstellungen steigern die Partikelgeschwindigkeit und reduzieren somit die Porosität, da die höhere kinetische Energie zu einer

stärkeren Partikelverformung führt. Der Einfluss weiterer Spritzparameter wird untersucht, wobei der Spritzabstand als einziger Parameter einen signifikanten Einfluss auf die Beschichtungseigenschaften zeigt. Eine detaillierte Aufschlüsselung der Ergebnisse (Porosität, Schichtdicke, Depositionseffizienz und Sauerstoffgehalt) ist im Anhang in Tabelle A.6 enthalten. Ein größerer Spritzabstand führt zu einer Abnahme von Partikeltemperatur und -geschwindigkeit, was eine geringere Schichtdicke, eine höhere Porosität und einen erhöhten Sauerstoffgehalt zur Folge hat. Die Prozessparameteroptimierung erfolgt an heißgestrahlten Substraten. Da Strahlpartikel die nachfolgende gerichtete Rekristallisation negativ beeinflussen würden, wird eine Lasertexturierung als alternative Oberflächenvorbehandlung erfolgreich etabliert. Eine reine Schleifbehandlung erweist sich als unzureichend, da die resultierende Oberflächenrauheit zu gering ist und teilweise Delamination auftritt. Daher werden für weiterführende Versuche die in Tabelle 7.2 aufgeführten Prozessparameter verwendet, welche hinsichtlich eines geringen Sauerstoffgehalts und einer reduzierten Porosität optimiert sind. Ein detaillierter Vergleich (Mikrostruktur, Eigenspannungen, Haftzugfestigkeit) der finalen Reparaturschichten, welche mit den unterschiedlichen Spritzverfahren hergestellt werden, erfolgt in Kapitel 9.

Tabelle 7.2: Optimierte Prozessparameter zur Herstellung von CMSX-4 HVOF Reparaturschichten

Substratvorbehandlung	Lasertexturieren
Düse	5L4
Pulver	< 25 μm
	$\text{Druck}_{\text{Luft}}$ 0,78 MPa
Druckeinstellungen	$\text{Druck}_{\text{Brennstoff 1}}$ 0,72 MPa
	$\text{Druck}_{\text{Brennstoff 2}}$ 0,79 MPa
Spritzdistanz	300 mm
Pulverförderrate	100 g/min
Trägergasstrom	45 l/min
Oberflächengeschwindigkeit	100 m/min

8 Prozessparameteroptimierung: Vakuum-Plasma-Spritzen

Das zuletzt untersuchte Verfahren zur Herstellung von CMSX-4 Reparaturschichten ist das Vakuum-Plasma-Spritzen. Dieses Verfahren wurde bereits von T. Kalfhaus [36] auf seine Eignung für diese Anwendung hin überprüft. Hierbei wurde ein beheizbarer Probenheizer verwendet, um die Substrate vor dem Beschichten vorzuheizen. Wie bereits in Kapitel 3.4 erläutert, wird daher in dieser Arbeit untersucht, ob der Probenheizer durch ein Vorheizen mittels Plasmastrahl ersetzbar ist. Hierzu wird der Prozesseinfluss auf die Schichteigenschaften, insbesondere Porosität und Sauerstoffgehalt, analysiert. Zudem wird die Substrattemperatur auf der Substratrückseite mittels Thermoelement aufgenommen. Die einzelnen Werte für Porosität, Schichtdicke, Depositionseffizienz und Sauerstoffgehalt sind im Anhang in Tabelle A.7 aufgeführt.

8.1 Einfluss des Spritzdistanz

In Abbildung 8.1 sind Substrattemperatur-Zeit-Verläufe während der Versuche aufgeführt. Es ist zu sehen, dass die Substrattemperaturen zunächst durch das Aufheizen mit dem Plasmastrahl bis auf die Zieltemperatur von ca. 1000 °C ansteigen. Die Aufheizzeiten variieren je nach Spritzdistanz, da für die geringeren Spritzdistanzen die Brennerleistung langsam erhöht wird. Hierdurch soll ein Überhitzen bzw. Aufschmelzen der Probe durch höhere Temperaturen bei geringeren Abständen vermieden werden. Da zunächst sowohl die Protokollführung als auch die Pulverförderung gestartet werden müssen, dauert es einige Sekunden, bis die eigentliche Beschichtung beginnt. Während der eigentlichen Beschichtung ist ein oszillierender Temperaturverlauf zu verzeichnen. Bewegt sich der Plasmastrahl direkt über die Probe, so steigt lokal die Temperatur, was anhand der Temperaturmaxima zu sehen ist. Anhand dieses Verlaufs lassen sich auch die Beschichtungszyklen identifizieren. Eine geringe Spritzdistanz von 250 mm führt zu der höchsten durchschnittlichen Beschichtungstemperatur von ca. 1020 °C. Für die beiden anderen Distanzen sinkt die Beschichtungstemperatur nach dem Vorheizen ab. Ist

der Abstand vom Brenner zum Substrat am größten, ist die Beschichtungstemperatur mit ca. 870 °C am geringsten.

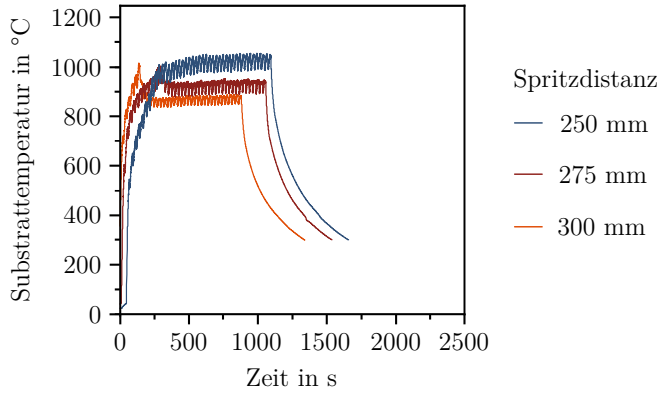


Abbildung 8.1: Einfluss der Spritzdistanz auf die Substrattemperatur-Zeit-Verläufe

Auch für die Schichtdicke ist dieser Trend zu beobachten (vgl. Abbildung 8.2 a)), je weiter der Brenner vom Substrat entfernt ist, desto geringer ist die Schichtdicke. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei geringeren Spritzdistanzen ein fokussierterer Plasmastrahl eine schmalere Spritzspur erzeugt. Somit trifft mehr Material auf die Probe auf.

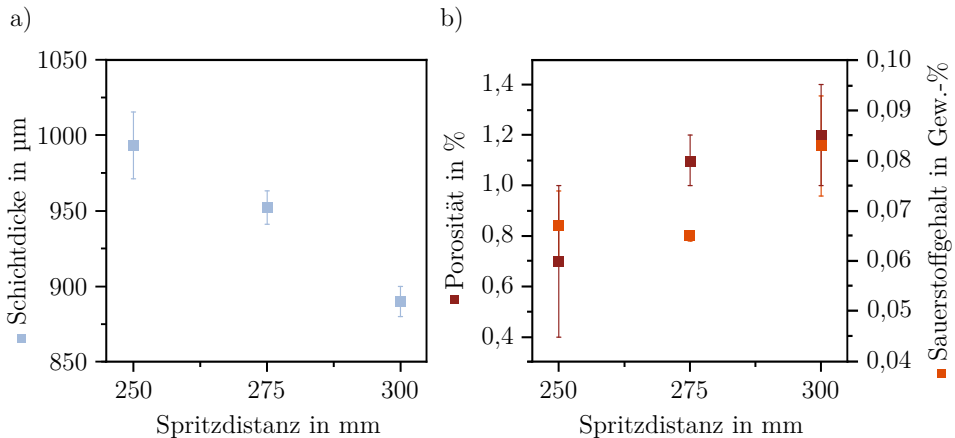


Abbildung 8.2: Einfluss der Spritzdistanz auf a) die Schichtdicke und b) die Porosität und den Sauerstoffgehalt

Porosität und Sauerstoffgehalt (vgl. Abbildung 8.2 b)) nehmen mit steigendem Spritzabstand zu. Ursache für den Anstieg der Porosität mit zunehmendem Spritzabstand

sind geringere Plasmatemperaturen und somit auch Partikeltemperaturen. Beide Faktoren führen letztendlich zu geringeren Substrattemperaturen. Aufgrund der höheren Temperaturen verläuft die Erstarrung bei geringen Distanzen langsamer. Dies führt dazu, dass die auftreffenden Splats länger flüssig sind und somit eine geringere Viskosität aufweisen. Hierdurch adaptieren sie die Oberflächenstruktur besser. Generell liegen die Porositätswerte mit 0,7 bis 1,2% in einem geringen Bereich. Trotz des Vakuums ist eine Sauerstoffaufnahme des Materials festzustellen, was auf die Verunreinigung des Argons mit Sauerstoff oder auf Undichtigkeiten im System zurückzuführen sein könnte. So steigt der Sauerstoffgehalt im Vergleich zum Ausgangspulver um 0,031-0,047 Gew.-%. Der Sauerstoffgehalt nimmt mit steigender Spritzdistanz in einem geringen Maß zu. So steigt der Wert von 0,067 auf 0,083 Gew.-% an. Eine eindeutige Tendenz ist jedoch nicht zu erkennen, was durch die Überlappung der Fehlerbalken der Messpunkte unterstrichen wird. Der höhere Sauerstoffgehalt ist möglicherweise auf die höhere Porosität in der Schicht und die längere Flugzeit der Partikel zurückzuführen.

8.2 Einfluss der Robotergeschwindigkeit

Ähnlich verhält es sich bei der Robotergeschwindigkeit, wird diese erhöht, verringert sich die Substrattemperatur (Abbildung 8.3). Bei langsameren Geschwindigkeiten steigt die durchschnittliche Temperatur auf circa 1080 °C, da das Plasma pro Zeiteinheit länger auf eine Fläche einwirkt. Bei einer hohen Geschwindigkeit von 500 mm/s liegt sie hingegen bei 795 °C.

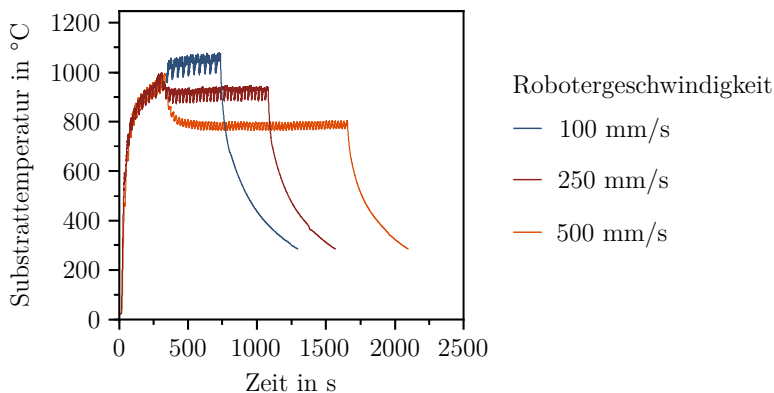


Abbildung 8.3: Einfluss der Robotergeschwindigkeit auf die Substrattemperatur-Zeit-Verläufe

Bei langsameren Geschwindigkeiten treffen mehr Partikel pro Fläche und Zeit auf dem Substrat auf, was zu einem zusätzlich erhöhten, lokalen Wärmeeintrag in die Schicht und das Substrat führt. Durch langsamere Geschwindigkeiten entsteht somit eine dickere Spritzspur. Folglich sind bei langsameren Bewegungen weniger Beschichtungszyklen erforderlich.

Aufgrund der genannten Faktoren kommt es bei langsameren Geschwindigkeiten zu einer verzögerten Erstarrung, was zu einer geringeren Porosität führt (Abbildung 8.4 b)). Zudem ermöglicht die dickere Spritzspur einen schnelleren Schichtaufbau mit weniger Beschichtungszyklen. Hierdurch ist die gesamte Oberfläche, die der Umgebung ausgesetzt ist, geringer, was die Oxidation der Oberfläche minimiert. Die verkürzte Prozesszeit könnte ebenfalls zu einer verminderten Sauerstoffaufnahme führen. Es ist jedoch anzumerken, dass die Unterschiede in Porosität und Sauerstoffgehalt nur minimal sind. Ein Einfluss auf die Schichtdicke ist nicht festzustellen (Abbildung 8.4 a)).

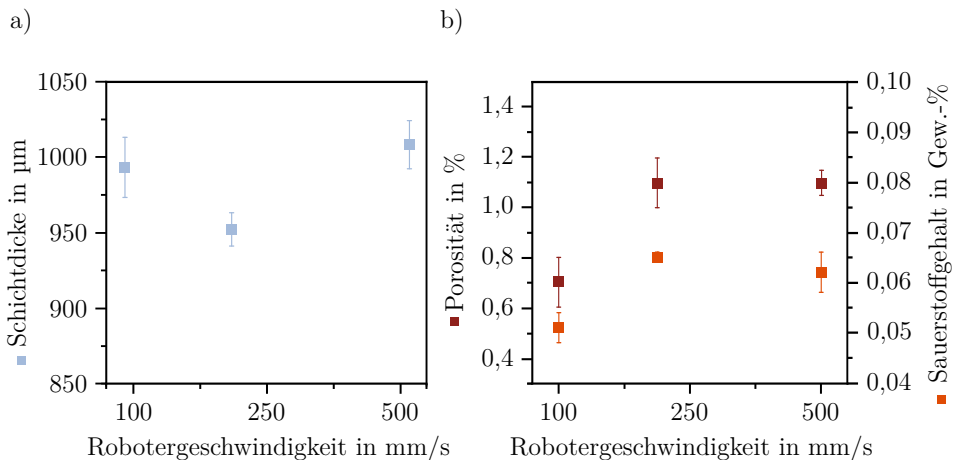


Abbildung 8.4: Einfluss der Robotergeschwindigkeit auf a) die Schichtdicke und b) die Porosität und den Sauerstoffgehalt

8.3 Einfluss der Pulverförrate

Der Einfluss der Pulverförrate auf die Beschichtungstemperatur ist geringer als bei Spritzdistanz und Brennerggeschwindigkeit (Abbildung 8.5). Für geringe Förraten beträgt die durchschnittliche Substrattemperatur 950 °C, während sie bei höheren Förraten auf 900 °C sinkt. Daher führt eine Erhöhung der Pulverförrate zu einer

Zunahme der Porosität, wie in Abbildung 8.6 b) dargestellt. Ursache hierfür ist, dass eine erhöhte Pulverzufuhr dem Plasma mehr Energie entnimmt, da eine höhere Masse pro Zeit erhitzt werden muss.

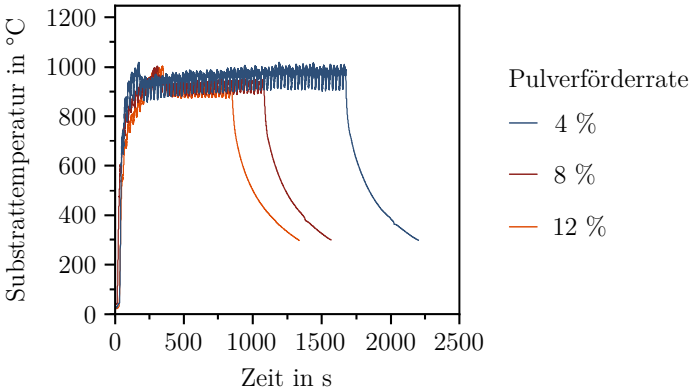


Abbildung 8.5: Einfluss der Pulverfördertrate auf die Substrattemperatur-Zeit-Verläufe

Somit sinken sowohl die Pulver- als auch die Plasmatemperatur und letztendlich die Viskosität der einzelnen Partikel. Der Sauerstoffgehalt in den Schichten verringert sich mit steigender Pulverfördertrate (Abbildung 8.6 b)).

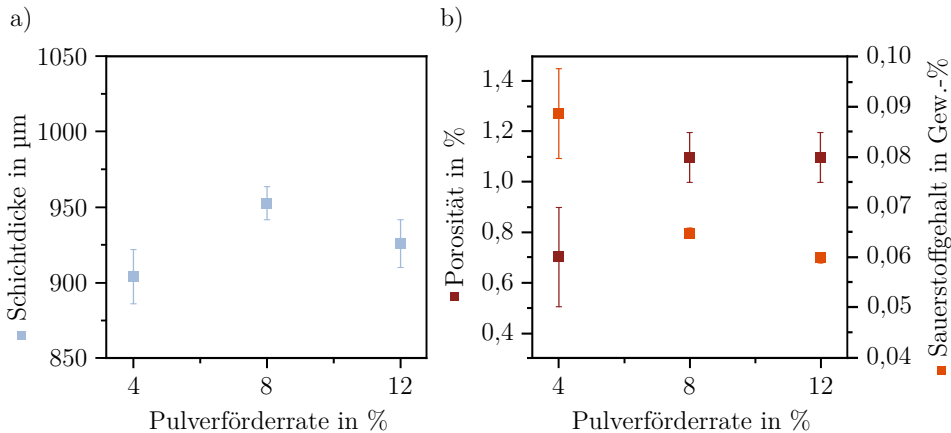


Abbildung 8.6: Einfluss der Pulverfördertrate auf a) die Schichtdicke und b) die Porosität und den Sauerstoffgehalt

Der schnelle Schichtaufbau reduziert vermutlich die oxidierbare Oberfläche und verkürzt die Prozesszeit, wodurch die Sauerstoffaufnahme weiter verringert wird. Die Pulverfördertrate zeigt keinen Einfluss auf die Schichtdicke (Abbildung 8.6 a)).

8.4 Mikrostruktur der Reparaturschicht

Die Mikrostruktur der erzeugten Schichten zeigt eine hohe Ähnlichkeit, unterscheidet sich jedoch in Hinblick auf Porosität, sowie Anteil und Größe der Fremdphasen, auf welche in diesem Kapitel eingegangen wird. Bei den hellen Ausscheidungen an den Korngrenzen handelt es sich vermutlich um TCP-Phasen des μ -Typs, wie von Kalfhaus et al. [154] bereits diskutiert. Die TCP-Phasenausprägung korreliert mit den variierenden mittleren Substrattemperaturen und Beschichtungszeiten, welche durch die Prozessparametervariation unterschiedliche Werte annehmen.

Es ist davon auszugehen, dass die TCP-Phasen im Pulver während des Schmelzprozesses vollständig gelöst werden, da sie sich bei Temperaturen über 1100–1200 °C auflösen [224]. Eine erneute Phasenausscheidung erfolgt erst während des Schichtaufbaus. In den unteren Schichtbereichen, nahe dem Substrat, findet sich ein höherer TCP-Phasenanteil als in den oberen Bereichen (Abbildung 8.7). Dies lässt sich vermutlich durch die längeren Verweilzeiten bei höheren Temperaturen erklären, während die oberen Schichtbereiche den höheren Temperaturen nur für eine kürzere Dauer ausgesetzt sind.

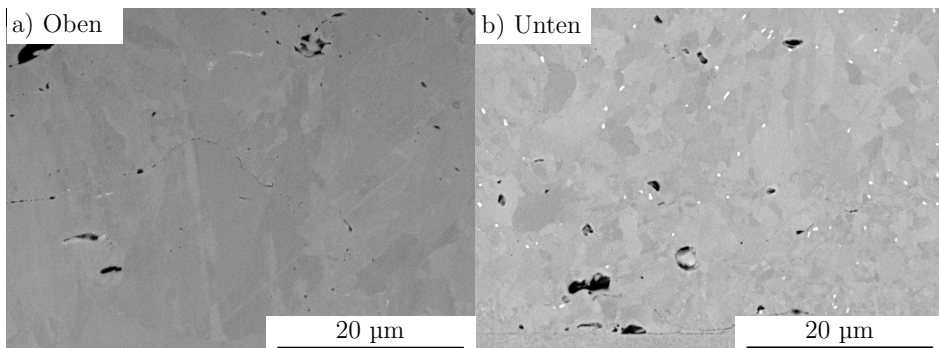


Abbildung 8.7: RE-REM-Aufnahmen der TCP-Phasen in der VPS-Schicht: a) an der Schichtoberfläche und b) an der Grenzfläche zum Substrat

In Abbildung 8.8 sind die unterschiedlichen Prozessbedingungen der jeweiligen Versuche mit den zugehörigen Mikrostrukturen aufgetragen. Betrachtet man Anzahl und Größe der TCP-Phasen im unteren Schichtbereich in Abhängigkeit der Beschichtungs-temperatur und Beschichtungszeit, so wird ersichtlich, dass unterhalb von 800 °C keine TCP-Phasen im Gefüge vorliegen, trotz vergleichsweise langer Beschichtungsdauer. Wird die Temperatur auf 950 °C erhöht, bei ungefähr gleicher Prozessdauer, sind viele große TCP-Phasen in der Schicht zu finden. Dies deckt sich mit Literaturangaben [224],

nach welchen die Bildung eine gewisse Temperatur benötigt. Ursächlich hierfür sind die bei erhöhten Temperaturen beschleunigt ablaufenden Diffusionsprozesse. Im mittleren Temperatur- und Zeitbereich sind viele kleine TCP-Phasen zu finden. Dies deutet darauf hin, dass die Phasen mit einer längeren Prozessdauer wachsen. Wird die Temperatur hingegen auf über 1000 °C erhöht, so verringert sich der TCP-Phasenanteil, aber die Ausscheidungsgröße nimmt zu. Dies ist auf die beschleunigte Diffusion zurückzuführen. Zusammenfassend ist festzustellen, dass hohe Temperaturen die Elementdiffusion begünstigen und somit das Wachstum der Phase. Zudem wird durch eine längere Beschichtungsdauer das Wachstum begünstigt.

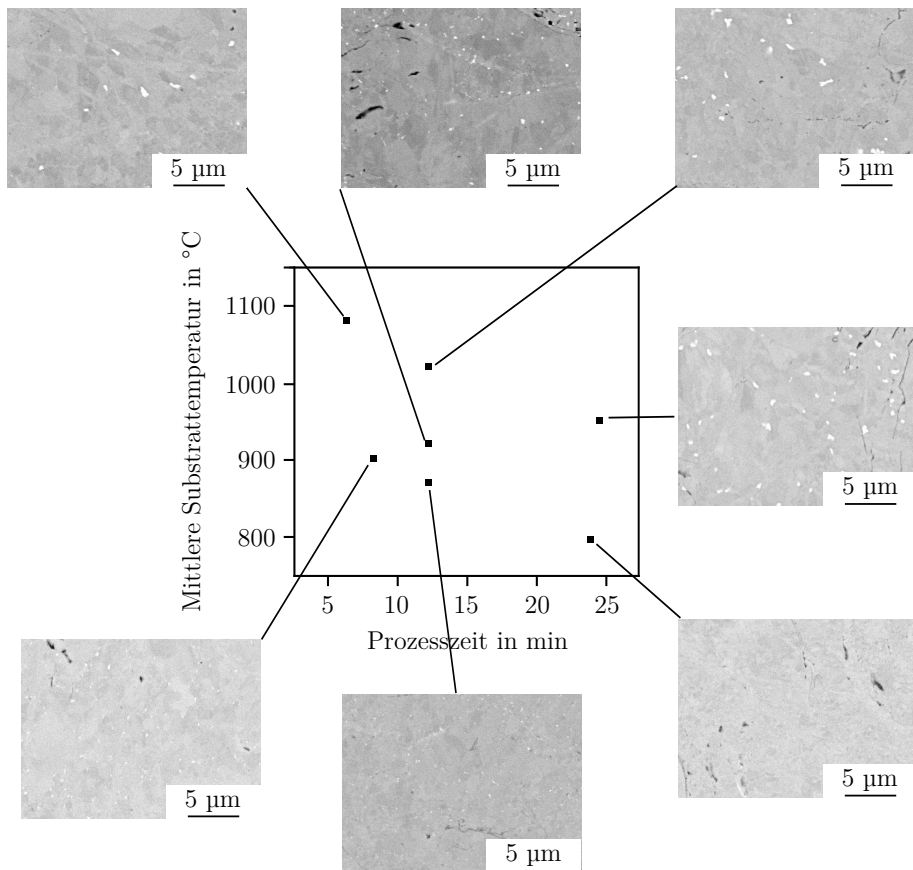


Abbildung 8.8: Einfluss der Prozessbedingungen (mittlere Substrattemperatur und Prozesszeit) auf die TCP-Phasenausbildung in der VPS-Reparaturschicht anhand von RE-REM-Aufnahmen

8.5 Zusammenfassung: Vakuum-Plasma-Spritzen

Abschließend ist festzustellen, dass auch mit dem letzten untersuchten Verfahren die CMSX-4 Reparaturschichtherstellung möglich ist. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit denen von Kalfhaus et al. [154] erzielten Ergebnissen. Somit ist anzunehmen, dass der Substratheizer durch das in der Anwendung einfachere Plasmastrahlvorheizen ersetzt werden kann.

Eine Substrattemperatur- oder Partikeltemperaturerhöhung (geringe Spritzdistanz, geringe Robotergeschwindigkeit und geringe Pulverfördertrate) führte zu einer höheren Schichtdichte. Grund hierfür ist die langsamere Erstarrung, da das Material länger flüssig ist und eine geringere Viskosität aufweist. Somit adaptiert das Material die Oberflächenstruktur der vorherigen Schicht bzw. des Substrates besser. Trotz des Spritzens im Vakuum kommt es zu einer Sauerstoffaufnahme des Materials, was auf Verunreinigung des Argons mit Sauerstoff oder auf Undichtigkeiten im System zurückgeführt werden kann. Der Sauerstoffgehalt ist bei geringen Spritzdistanzen, geringen Robotergeschwindigkeiten und hohen Pulverförderraten am niedrigsten. Dies ist auf unterschiedliche Faktoren, wie eine geringere Porosität, längere Flugzeiten der Partikel und einen schnelleren Schichtaufbau zurückzuführen. Die Schichtmikrostrukturen zeigen grundsätzlich ähnliche Charakteristika, unterscheiden sich jedoch in Porosität und TCP-Phasenverteilung, wobei letztere als helle Ausscheidungen an den Korngrenzen auftreten. Die Bildung und das Wachstum der TCP-Phasen werden maßgeblich durch Temperatur und Beschichtungszeit beeinflusst. Unterhalb von 800 °C entstehen keine TCP-Phasen, während bei 950 °C viele große Ausscheidungen auftreten. Bei Temperaturen über 1000 °C reduziert sich ihre Anzahl bei gleichzeitiger Größenzunahme aufgrund beschleunigter Diffusion. Dabei zeigen die unteren Schichtbereiche aufgrund längerer Verweilzeiten bei hohen Temperaturen einen höheren TCP-Phasenanteil als die oberen Bereiche. Für die folgenden Versuche werden die in Tabelle 8.1 zusammengefassten Parameter verwendet, welche hinsichtlich Porosität und Sauerstoffgehalt optimiert sind:

Tabelle 8.1: Optimierte Prozessparameter zur Herstellung von CMSX-4 VPS-Reparaturschichten

Substratvorbehandlung	Polieren
Pulver	25-45 µm
Spritzdistanz	250 mm
Pulverfördertrate	12 %
Robotergeschwindigkeit	100 mm/s

9 Vergleich der thermisch gespritzten Reparaturbeschichtungen

In diesem Kapitel werden die finalen Reparaturschichten, die mit verschiedenen thermischen Beschichtungsverfahren nach einer Prozessparameteroptimierung (Kapitel 6, 7 und 8) hergestellt wurden, miteinander verglichen. Durch die unterschiedlichen Prozessbedingungen entstehen dabei jeweils spezifische Partikelzustände hinsichtlich Temperatur und Geschwindigkeit, die maßgeblich den Schichtbildungsprozess beeinflussen. In diesem Kapitel werden die Partikelzustände anhand von Temperatur- und Geschwindigkeitsmessungen sowie durch Single-Splat-Experimente analysiert. Neben einem allgemeinen Vergleich der resultierenden Mikrostrukturen werden auch die Haftzugfestigkeit und der Eigenspannungszustand der Schichten untersucht. Dieses Kapitel wird in [225] eingereicht.

9.1 Vergleich der Partikeltemperatur und -geschwindigkeit

Unter Verwendung der finalen Prozessparameter für die unterschiedlichen thermischen Beschichtungsverfahren wird zunächst eine Partikelzustandsanalyse durchgeführt. Die Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten haben einen entscheidenden Einfluss auf die resultierenden Schichten. Je nach Verfahren variieren die thermischen und kinetischen Bedingungen erheblich, was zu unterschiedlichen Schichtbildungsmechanismen führt. Eine Untersuchung der Partikelzustände ermöglicht ein besseres Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Prozessparametern und den resultierenden Schichteigenschaften für die unterschiedlichen Beschichtungsverfahren.

Hierzu werden für das HVOF Messungen der Partikeltemperatur und der Partikelgeschwindigkeit mittels Accuraspray durchgeführt. Im Gegensatz dazu erlauben die niedrigen Partikeltemperaturen beim KGS nur eine Geschwindigkeitsmessung mittels Cold Spray Meter. Für das VPS konnten keine direkten Partikelzustandsmessungen durchgeführt werden. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass die VPS-Partikeltemperaturen signifikant höher sind als bei den anderen thermischen Beschichtungsverfahren [34]. In

der Abbildung 9.1 sind die Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten sowohl qualitativ durch einen Bereich als auch – sofern Messwerte vorlagen – quantitativ dargestellt.

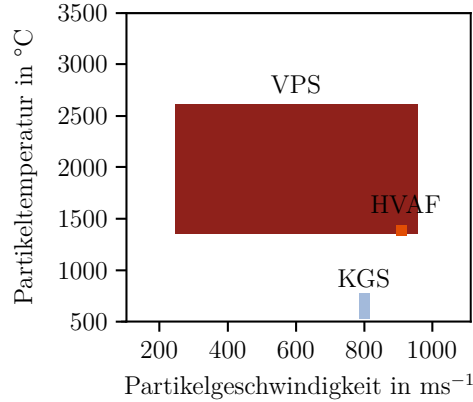


Abbildung 9.1: Partikeltemperatur und Partikelgeschwindigkeit für die drei verwendeten Verfahren (KGS, HVAF und VPS), (Messwerte werden, falls vorhanden, präzise angegeben; ansonsten werden die Temperatur- und Geschwindigkeitsbereiche geschätzt (nach [225], eingereicht bei JTST; geplant unter CC BY 4.0))

Es wird deutlich, dass mit dem HVAF die höchsten mittleren Partikelgeschwindigkeiten (920 m/s) und somit die höchste kinetische Energie erzielt werden können. Die durchschnittliche KGS-Partikelgeschwindigkeit liegt etwa 100 m/s darunter. Für das VPS werden hingegen die niedrigsten Geschwindigkeiten vermutet. Im Gegensatz dazu wird für das VPS die höchste mittlere Partikeltemperatur und somit die größte thermische Energie erwartet, trotz Verwendung des groben Pulvers [34]. Dies würde zu einem vollständigen Partikelaufschmelzen führen. Das KGS weist hingegen die niedrigsten Temperaturen auf, da aufgrund der Gastemperatur von 1100 °C Partikeltemperaturen deutlich unter diesem Wert zu erwarten sind. Ein Schmelzen der Partikel ist daher nicht zu erwarten. Für das HVAF hingegen wurde eine durchschnittliche Partikeltemperatur von 1350 °C gemessen, was im Bereich der Schmelztemperatur von konventionell gegossenem CMSX-4 (T_s 1330 °C und T_l 1396 °C [179]) liegt. Hieraus lässt sich ableiten, dass einige der Partikel vollständig geschmolzen oder zumindest teilweise aufgeschmolzen bzw. erweicht sind. Es ist jedoch wichtig zu beachten, dass die gemessene Temperatur lediglich die Oberflächentemperatur der Partikel darstellt.

9.2 Vergleich der Single-Splat-Experimente

Die Temperatur- und Geschwindigkeitsanalysen (Kapitel 9.1) bieten einen ersten Vergleich der verschiedenen Verfahren. Um weitere Einblicke in den Partikelzustand zu gewinnen, wurden zusätzlich Single-Splat-Analysen durchgeführt. Diese Experimente ermöglichen eine detaillierte Untersuchung einzelner Partikel beim Auftreffen auf die Substratoberfläche. In Abbildung 9.2 sind RE-REM-Aufnahmen der Single-Splat-Probenoberflächen für die drei untersuchten Verfahren aufgeführt. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass das feine Pulver für die KGS- und HVAF-Proben verwendet wird, für die VPS-Proben hingegen das grobe Pulver.

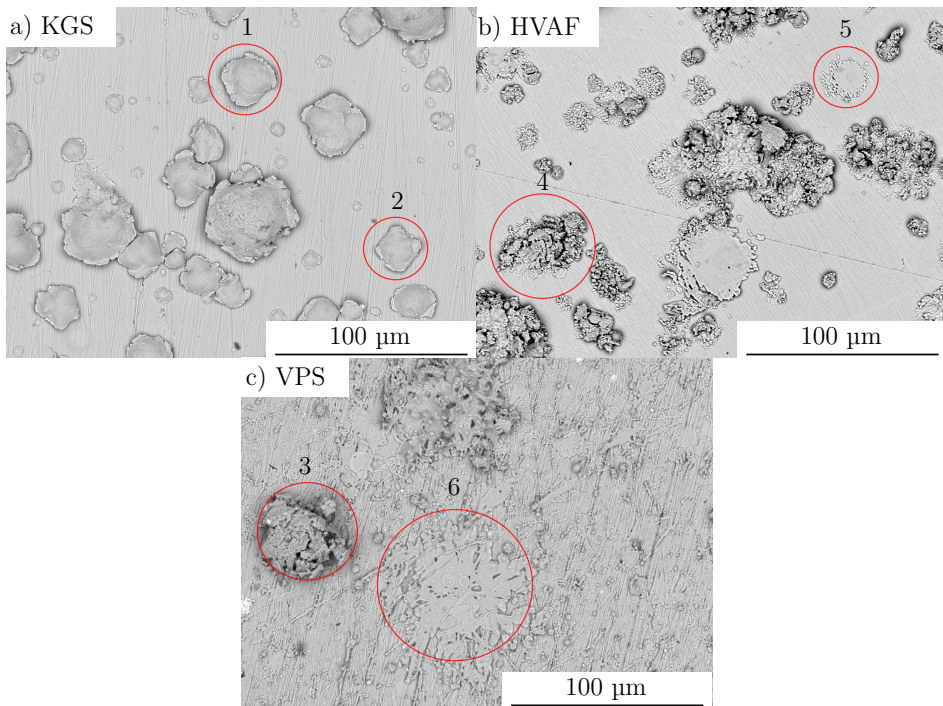


Abbildung 9.2: RE-REM-Aufnahmen der Single-Splat-Proben für die unterschiedlichen Verfahren (in Rot eingezeichnet die unterschiedlichen Partikelzustände: 1 & 2 erweichte, 3 & 4 teilweise geschmolzene und 5 & 6 geschmolzene Splats): a) KGS, b) HVAF und c) VPS (nach [225], eingereicht bei JTST; geplant unter CC BY 4.0)

Die Partikel beim KGS (Abbildung 9.2 a)) behalten weitgehend ihre ursprüngliche kompakte Form bei und verformen sich beim Aufprall zu abgeflachten, scheibenför-

migen Partikeln. Dies korreliert mit den geringen Partikeltemperaturen, die ein Aufschmelzen bzw. Erweichen der Partikel nicht ermöglichen und somit zu einer geringeren Verformbarkeit beitragen. Darüber hinaus sind an den Partikelrändern morphologische Merkmale zu beobachten, die auf Materialausstoß hindeuten, was auf das Auftreten adiabatischer Scherinstabilitäten während des Aufpralls schließen lässt. Der Haftmechanismus beim KGS wird in Kapitel 2.3.3 detaillierter erläutert. Zudem sind Krater, auf welche bereits detailliert in Kapitel 6.3.3 eingegangen wird, auf der Probenoberfläche zu finden, was darauf hindeutet, dass einzelne Splats aufgrund der spröden Phasen im Material (vgl. Kapitel 5) abbrechen.

Bei den HVOF-Splats hingegen behalten nur wenige Partikel ihre ursprüngliche Form bei (Abbildung 9.2 b)). Wie bereits in Kapitel 7.1.2 erläutert, weisen die Partikel nach dem Beschichtungsprozess unterschiedliche Zustände auf. Einige Partikel sind nur teilweise geschmolzen und zeigen eine zerklüftete, gebrochene Struktur. Innerhalb eines Splats können sowohl feste als auch geschmolzene Bereiche auftreten. Zusätzlich gibt es auch komplett geschmolzene Splats, wie anhand der gemessenen Partikeltemperatur zu erwarten. Der Schmelzzustand hängt oft von der Größe der Partikel ab. Kleinere Partikel schmelzen wegen ihrer geringeren Masse schneller.

Die VPS-Probe zeigt (Abbildung 9.2 c)), dass hohe Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes zu vollständig geschmolzenen Splats führen. Diese Beobachtung bestätigt, dass die hohe Energie und die ausreichende Verweildauer der Partikel im Plasma ein vollständiges Schmelzen der Partikel vor dem Aufprall ermöglichen. Auf der Probenoberfläche sind auch einige erweichte und teilweise geschmolzene Partikel vorhanden, was auf die Unterschiede der Partikelflugbahn und der Verweildauer in der Plasmaflamme hinweist. Diese Partikel haben den optimalen Hochtemperaturkern des Plasmastrahls verfehlt und somit nicht genügend Wärmeenergie für ein vollständiges Schmelzen erhalten. Vollständig geschmolzene Splats sind oft spritzerförmig statt rund, dies ist vermutlich auf eine schlechte Benetzung zurückzuführen, wie in [34] diskutiert.

Je nach Splat-Zustand unterscheiden sich die Mikrostrukturen der Beschichtungen und beeinflussen Eigenschaften wie Porosität, Haftung und Eigenspannung. So ist davon auszugehen, dass für das KGS und das HVOF Druckeigenspannungen in den Schichten vorliegen, da die Partikel in einem festen Zustand auftreffen und somit zu einem Peening führen. Für das VPS-Verfahren hingegen sind Zugspannungen zu erwarten, da es zu Abschreckspannungen kommt. Zudem ist aufgrund der teilweise geschmolzenen Partikel und ihrer Struktur beim HVOF mit einer höheren Porosität zu rechnen. Daher erfolgt zunächst eine detaillierte Analyse der Mikrostrukturen.

9.3 Vergleich der Mikrostrukturen

Übersichtsaufnahmen der Querschliffe der durch unterschiedliche Verfahren erzeugten Reparaturschichten sind in Abbildung 9.3 a), d) und e) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Beschichtungen, die mittels KGS und VPS gefertigt werden, eine geringfügig höhere Dichte aufweisen als jene, die mittels HVAF erzeugt werden. Generell weisen jedoch alle drei Reparaturschichten eine hohe Dichte auf. Die Porositätswerte und Sauerstoffgehalte der Beschichtungen sind in Tabelle 9.1 angegeben. Es ist zu erwähnen, dass der Sauerstoffwert der HVAF-Probe von den zuvor durchgeführten Messungen der Prozessparameteroptimierung stammt, da nicht genügend Probenmaterial vorliegt.

Die geringste Porosität wird durch das KGS ($0,6 \pm 0,1 \%$) und das VPS ($0,7 \pm 0,1 \%$) erzielt, während die höchste Porosität von $1,8 \pm 0,2 \%$ in den HVAF-Schichten auftritt. VPS-Beschichtungen erreichen ihre hohe Dichte durch die hohen Partikeltemperaturen, die dazu führen, dass der Großteil der Partikel vollständig aufschmilzt und sich besser verformt. Zudem sorgt die langsame Erstarrung, die durch die hohe Temperatur der Beschichtungsoberfläche bedingt ist, dafür, dass die Partikel langsamer abkühlen. Dadurch adaptieren Partikel/Splats die Oberflächenstruktur aufgrund der geringeren Viskosität besser. Wieso die HVAF-Beschichtung trotz höherer Temperaturen und Geschwindigkeiten im Vergleich zu der KGS-Probe eine porösere Struktur aufweist, lässt sich anhand der Single-Splats erläutern. Bei den HVAF-Partikeln entsteht durch die hohe Anzahl an teilweise angeschmolzenen Partikeln, welche beim Aufprall brechen, eine zerklüftete Struktur. Da der Peening-Effekt aufgrund der weicheeren Partikel vermutlich geringer ist als beim KGS, können diese Bereiche nicht vollständig durch nachfolgende Partikel verdichtet werden. Die KGS-Partikel hingegen bleiben in ihrer dichten Ausgangsstruktur bestehen, da sie nicht angeschmolzen werden. Risse in den Partikeln werden vermutlich durch den Peening-Effekt nachfolgender Partikel verschlossen. Wie bereits erläutert, ist aufgrund der geringen Depositionseffizienz (siehe Tabelle 9.1) jedoch davon auszugehen, dass ein Großteil der Partikel beim KGS abbrechen.

Tabelle 9.1: Porosität und Sauerstoffgehalt der mit unterschiedlichen Verfahren hergestellten Reparaturbeschichtungen

Verfahren	Porosität in %	Sauerstoffgehalt in Gew.-%	Depositionseffizienz in %
KGS	$0,6 \pm 0,1$	$0,073 \pm 0,002$	15,2
HVAF	$1,8 \pm 0,2$	$0,148 \pm 0,014$	34,2
VPS	$0,7 \pm 0,1$	$0,062 \pm 0,008$	49,1

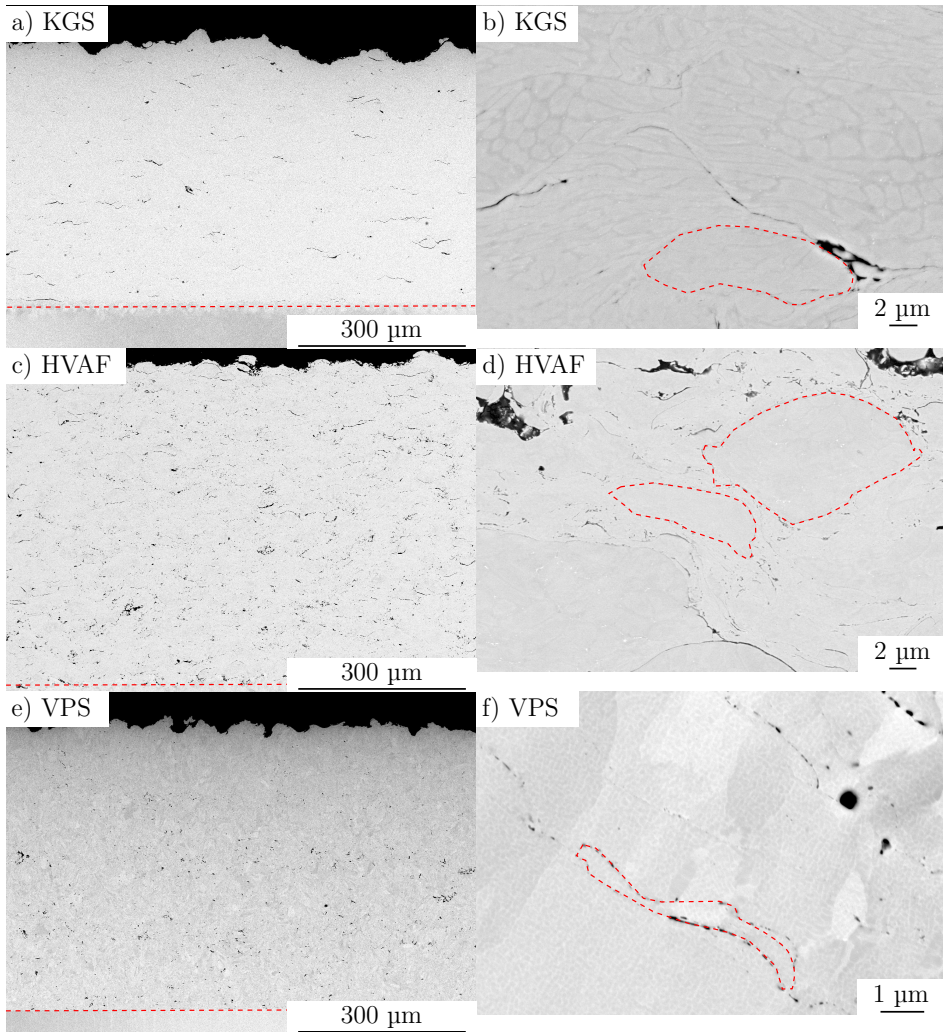


Abbildung 9.3: RE-REM-Übersichtsaufnahmen der mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren hergestellten Reparaturschichten mit eingezeichneter Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht (rot, gestrichelte Linien): a) KGS, c) HVAF und e) VPS und RE-REM-Aufnahmen der mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren hergestellten Reparaturschichten mit einer höheren Vergrößerung aufgenommen, mit eingezeichneten Splats (rot, gestrichelte Linien): b) KGS, d) HVAF und f) VPS (nach [225], eingereicht bei JTST; geplant unter CC BY 4.0)

Während höhere Temperaturen im Allgemeinen die Oxidationskinetik fördern, wird der endgültige Sauerstoffgehalt in thermischen Spritzbeschichtungen letztlich durch die Verfügbarkeit von Sauerstoff (die Prozessatmosphäre) bestimmt. HVAF weist die höchste Sauerstoffaufnahme auf, was darauf zurückzuführen ist, dass der Prozess unter normalen atmosphärischen Bedingungen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wird. Diese sauerstoffreiche Umgebung in Verbindung mit der höheren Porosität führt dazu, dass mehr Sauerstoff in den Poren eingeschlossen wird. CGS, das ebenfalls unter Umgebungsbedingungen, jedoch bei niedrigeren Temperaturen arbeitet, weist mit $0,073 \pm 0,002$ Gew.-% einen geringeren Sauerstoffgehalt auf. Im Gegensatz dazu zeigt die VPS-Beschichtung, welche bei den höchsten Prozesstemperaturen hergestellt wird, die niedrigsten Sauerstoffgehalte, da dieses Verfahren unter Vakuumbedingungen durchgeführt wird. Dennoch kommt es im Vergleich zum Ausgangspulver (vgl. Tabelle 3.7) auch hier zu einer Sauerstoffaufnahme.

In den mittels KGS hergestellten Beschichtungen lassen sich einzelne Splats innerhalb der Schicht identifizieren, was teilweise auch bei den HVAF-Beschichtungen der Fall ist. In den Abbildungen 9.3 b) und d) sind beispielhaft Partikel durch rote, gestrichelte Linien markiert. Bei den Partikeln in der HVAF-Beschichtung handelt es sich um größere Partikel, die aufgrund der vergleichsweise niedrigeren Partikeltemperaturen nicht vollständig geschmolzen sind. Die Splats kleinerer, vollständig aufgeschmolzener oder stark verformter Partikel sind hingegen schwerer erkennbar. Die dendritische Ausgangsstruktur des verwendeten Pulvers ist bei den KGS-Beschichtungen noch vollständig und bei der HVAF-Beschichtung in den größeren Partikeln noch deutlich zu erkennen. Im Gegensatz dazu sind bei der VPS-Beschichtung einzelne Splats schwer identifizierbar. Die dendritische Erstarrungsstruktur der Partikel ist nicht mehr zu erkennen, was auf das nahezu vollständige Aufschmelzen der Partikel zurückzuführen ist. Stattdessen zeigt die Schicht bereits eine ausgeprägte Kornstruktur, auf die später detaillierter eingegangen wird. Im Vergleich zu den anderen Beschichtungen sind in dieser Schicht bereits zahlreiche, fein verteilte in Abbildung 9.3 f) dunkel grau erscheinende γ' -Ausscheidungen sichtbar. Dies ist auf die höheren Prozesstemperaturen, insbesondere die erhöhte Substrat- und Schichttemperatur während des Beschichtungsprozesses (durchschnittliche Substratbeschichtungstemperatur: 1072°C), zurückzuführen, die das Ausscheiden und Wachsen der γ' -Phase begünstigen. Laut Literatur tritt ein beschleunigtes Wachstum der γ' -Phase bei Temperaturen oberhalb von ca. 800°C / 900°C auf [226, 227].

9.3.1 Fremdphasen in der Mikrostruktur

In diesem Kapitel erfolgt eine detaillierte Analyse der Fremdphasen in den Beschichtungen. In allen Schichten sind die in den REM-Aufnahmen hell erscheinenden TCP-Phasen vorzufinden (vgl. Abbildung 9.4 a), c) und e)), welche schon im Ausgangspulver in größeren Partikeln (vgl. Abbildung 5.6) vorliegen. In den KGS-Schichten sind in den kleineren Partikeln keine hellen Phasen erkennbar, was den Ergebnissen der Pulveranalyse entspricht. Größere Partikel hingegen zeigen die hellen Ausscheidungen. In den aus geschmolzenen Partikeln gebildeten HVAF-Schichtbereichen fehlen diese Phasen ebenfalls. Dieses Fehlen könnte zum einen auf das bevorzugte Schmelzen kleinerer Partikel zurückzuführen sein, die keine TCP-Phasen enthalten. Zudem lösen sich TCP-Phasen in den heißeren oder geschmolzenen Partikeln bei den erhöhten HVAF-Prozesstemperaturen auf, da sich diese Phasen im Allgemeinen oberhalb von 1100-1200 °C auflösen [224]. Die schnelle Abkühlung beim Aufprall der Partikel auf das Substrat verhindert eine erneute Ausscheidung der TCP-Phasen. Auch in der VPS-Beschichtung lassen sich die Phasen finden. Beispielhaft wurde eine größere TCP-Phase mittels EDX analysiert (Abbildung 9.4 e) und f)). Dabei wurden erhöhte Konzentrationen von RE und W festgestellt, die typischerweise in hohen Anteilen in dieser Phase vorkommen. Da die Bereiche klein sind, wird auch das umgebende Gefüge detektiert, was eine quantitative Analyse ausschließt. Zudem fällt auf, dass in den unteren Schichtbereichen der VPS-Schicht ein höherer Anteil an TCP-Phasen vorliegt als in den oberen Bereichen (vgl. Abbildung 8.7). Durch das Aufschmelzen der meisten Partikel während des Prozesses werden die TCP-Phasen ebenfalls vollständig gelöst. Aufgrund der während des Beschichtungsprozesses herrschenden hohen Temperaturen (durchschnittliche Beschichtungstemperatur: 1072 °C) kommt es jedoch erneut zur Ausscheidung dieser Phasen in der Schicht. In der Reparaturschicht lassen sich daher vereinzelt größere TCP-Phasen beobachten, wie bereits in Kapitel 8.4 beschrieben. Kalfhaus et al. [154] identifizieren diese Phasen als TCP-Phasen vom μ -Typ. Diese bilden sich während der Erstarrung aufgrund der lokalen chemischen Zusammensetzung [228].

Zwischen den einzelnen Splats sind in den KGS- und HVAF-Beschichtungen Poren und Oxidsäume zu finden. Die Bereiche, in welchen EDX-Messungen durchgeführt werden, sind in den Abbildungen 9.4 a) und c) eingezeichnet. Es ist zu beachten, dass es sich um kleine Bereiche handelt, sodass umgebendes Gefüge mit detektiert wird. An diesen Stellen, die in den RE-REM-Bildern dunkler erscheinen, was durch die niedrigere mittlere Ordnungszahl von Oxiden in RE-Aufnahmen zu erklären ist, lassen sich dennoch erhöhte Sauerstoff- und Aluminiumwerte nachweisen (siehe Abbildungen 9.4 b) und d)).

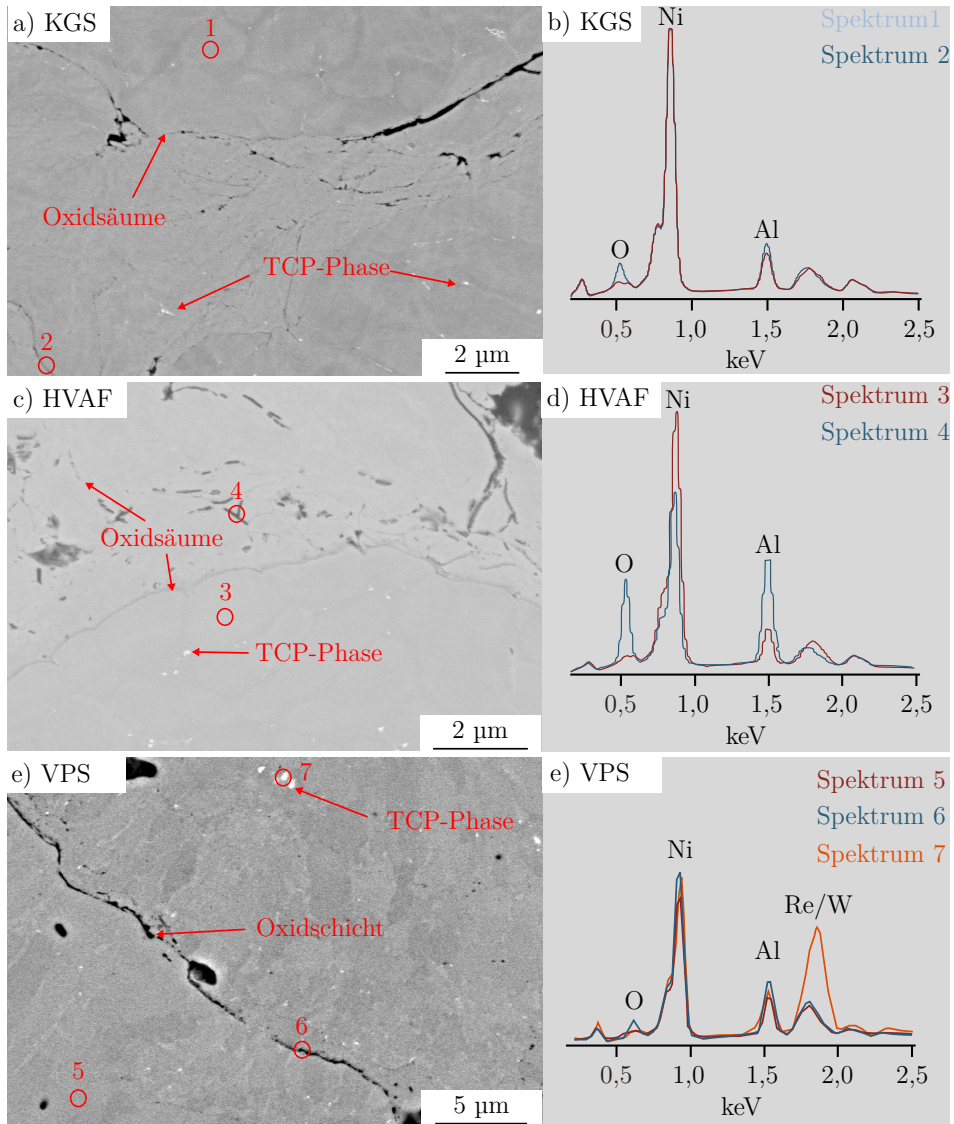


Abbildung 9.4: RE-REM-Aufnahmen der mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren hergestellten Beschichtungen mit eingezeichneten EDX-Analysebereichen: a) KGS, c) HVAF und e) VPS und die zugehörigen Spektren: b) KGS, d) HVAF und f) VPS (nach [225], eingereicht bei JTST; geplant unter CC BY 4.0)

Dies deutet auf das Vorhandensein von Aluminiumoxid hin. Es wird angenommen, dass während des Beschichtungsprozesses, insbesondere während des Partikelflugs, eine Oxidschicht um die Partikel gebildet wird. Darüber hinaus kann auch eine Oxidation der Substrat- oder Schichtoberfläche auftreten. Bei der VPS-Schicht kommt es hingegen zu einer Oxidation zwischen den einzelnen Beschichtungslagen (vgl. Abbildung 9.4 e) und f) und Abbildung 9.5). Dies deutet darauf hin, dass die Hauptoxidation zwischen den einzelnen Beschichtungszyklen stattfindet und nicht während des Partikelflugs. Die kann für die KGS- und HVAF-Schichten nicht nachgewiesen werden, da der Auftrag pro Übergang zu gering ist und keine Lagen sichtbar sind.

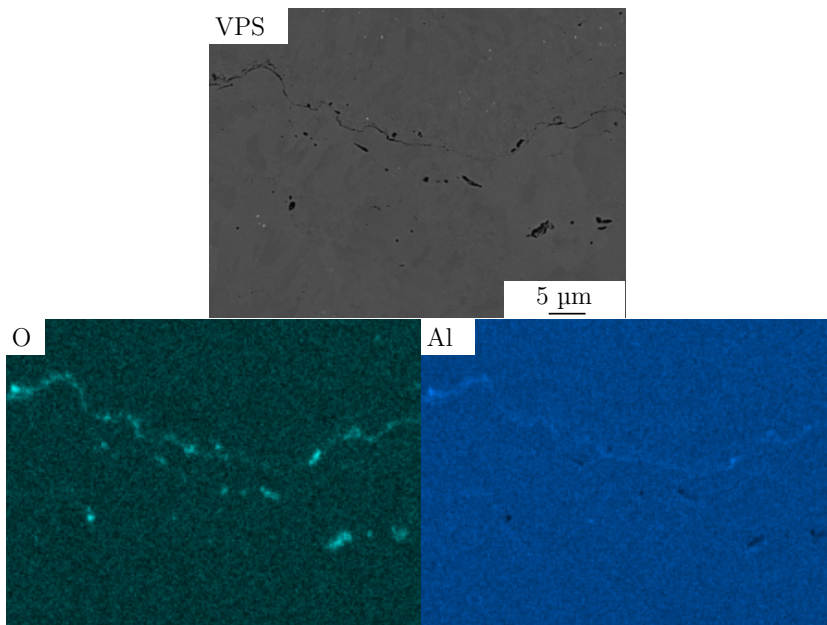


Abbildung 9.5: EDX-Analyse zwischen zwei VPS-Schichtlagen mit dem analysierten Bereich und den Elementmappings für Sauerstoff und Aluminium (nach [225], eingereicht bei JTST; geplant unter CC BY 4.0)

9.3.2 Kornstruktur der Mikrostruktur

Durch die unterschiedlichen Prozessbedingungen wird auch die Kornstruktur der Reparaturschicht beeinflusst. Aus diesem Grund werden EBSD-Analysen an den Reparaturschichtungen durchgeführt. In Abbildung 9.6 sind die EBSD-Daten dargestellt.

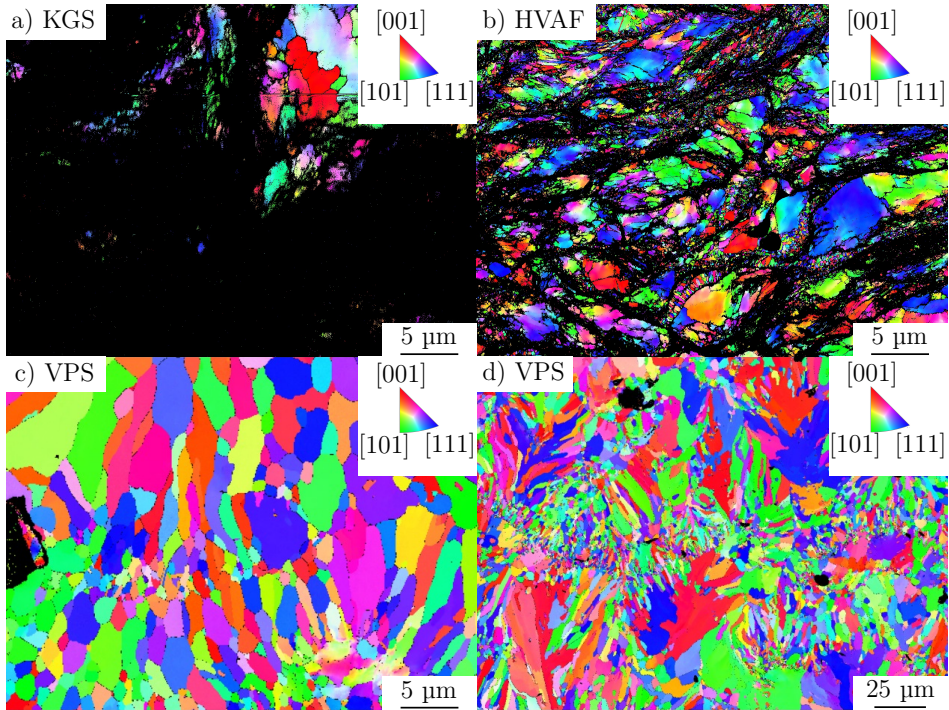


Abbildung 9.6: Farbcodierte EBSD IPF-Z-Karte: a) KGS, b) HVOF, c) VPS und d) VPS bei einer geringeren Vergrößerung (nach [225], eingereicht bei JTST; geplant unter CC BY 4.0)

Insbesondere für die farbcodierte IPF-Z-Karte (Aufbaurichtung) der KGS-Probe (Abbildung 9.6 a)) zeigen sich viele schwarze Bereiche. Diese sind auch in deutlich geringerer Form bei der HVOF-Probe (Abbildung 9.6 b)) zu sehen. Diese Bereiche sind durch den Schichtbildungsprozess der beiden Verfahren zu erläutern. Die festen Partikel werden hauptsächlich am Rand stark verformt, während der Kern weitgehend unverändert bleibt. Es gibt zwei mögliche Gründe für das fehlende Signal in den stark verformten Bereichen. Erstens könnte es infolge der starken plastischen Verformung zu einer dynamischen Rekristallisation gekommen sein [229]. Auf diese Weise bildet sich ein feines nanokristallines Gefüge, welches unterhalb der Schrittgröße und der Auflösungsgrenzen des EBSD-Detektors liegt. Zweitens könnte die hohe Versetzungsdichte in diesen Bereichen die Detektion behindern. Die IPF-Karte der Proben zeigt ebenfalls eine zufällige Textur, also keine bevorzugte Orientierung der Körner. Für das HVOF ist ebenfalls möglich, dass die schnelle Abkühlung der geschmolzenen und halbgeschmolzenen Partikel auf dem Substrat zu dem feinen Gefüge beiträgt. Zudem sind in beiden

Schichten Kleinwinkelkorngrenzen sichtbar. Diese Beobachtung wird durch die allmählichen Orientierungsänderungen innerhalb einzelner Körner in den IPF-Karten bestätigt. Die VPS-Schicht (Abbildung 9.6 c/d)) zeigt in einigen Bereichen der Schicht, wie bereits von Kalfhaus et al. [154] berichtet, eine kolumnare/säulenförmige Kornstruktur. Es wird angenommen, dass die kolumnare Kornmorphologie durch die gerichtete Wärmeabfuhr durch das Substrat verursacht wird. Die Gesamttextur ist jedoch schwach ausgeprägt, was auf die zufällige Ausrichtung einzelner Splats und das überlappende Wachstum mehrerer Abscheidungsschichten zurückzuführen ist. Die Korngrößen in der Beschichtung variieren stark, wie in Abbildung 9.6 d) zu sehen.

In Abbildung 9.7 ist die Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat für die VPS-Beschichtung dargestellt, wie bereits von Kalfhaus et al. [154] gezeigt, kommt es zu einem epitaktischen Wachstum in einigen Bereichen aufgrund der hohen Substrattemperatur. Die rote Färbung der IPF-Z-Karte belegt das epitaktische Wachstum der Körner in $[001]$ -Orientierung des einkristallinen Substrats. Diese Körner ragen bis zu $5\text{ }\mu\text{m}$ tief in die Schicht und überbrücken somit vermutlich mehrere Splats. Solche epitaktischen Bereiche können die Haftung auf dem Substrat verbessern, indem sie eine durchgängige kristallographische Grenzfläche mit weniger Großwinkelkorngrenzen bereitstellen. Dadurch werden beispielsweise die Lastübertragung und die Reduzierung potenzieller Rissbildungsstellen verbessert. Hierdurch kann gezeigt werden, dass ein Vorheizen mittels Plasma vergleichbare Mikrostrukturen (Porosität, Sauerstoffgehalt, epitaktische Bereiche) erzielt, wie ein Vorheizen mit Substratheizer, wie von Kalfhaus et al. [154] verwendet.

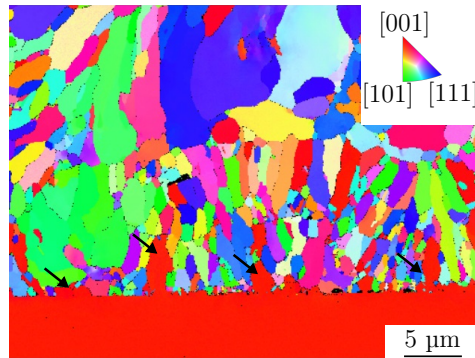


Abbildung 9.7: Farbcodierte EBSD-IPF-Z-Karte der VPS-Grenzfläche, schwarze Pfeile kennzeichnen epitaktisch gewachsene Körner (nach [225], eingereicht bei JTST; geplant unter CC BY 4.0)

9.4 Vergleich der Eigenspannungen

In diesem Kapitel werden die Eigenspannungszustände der mittels verschiedener thermischer Spritzverfahren aufgetragenen Schichten unter Anwendung der Bohrlochmethode detailliert untersucht. Die Untersuchung der Eigenspannungen ist von zentraler Bedeutung, da diese maßgeblich zur Rissbildung oder Delamination der Schichten beitragen können. Es ist zu erwarten, dass aufgrund der unterschiedlichen Prozessbedingungen, wie beispielsweise den Partikelzuständen während der Beschichtung, unterschiedliche Eigenspannungszustände in den Schichtsystemen vorliegen. Um eine verbesserte Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen, wird, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, für alle Verfahren eine identische Substratvorbehandlung angewendet. Da für das HVAF lediglich das Lasertexturieren als Vorbehandlung in Frage kommt, wird auch für die beiden anderen Verfahren diese Vorbehandlung untersucht. Für das KGS und das VPS werden zusätzlich auch die eigentlich verwendeten Substratvorbehandlungen untersucht. In Abbildung 9.8 sind die aus den gemessenen Dehnungen ermittelten Eigenspannungsverläufe über die Schichtdicke für die verschiedenen Verfahren dargestellt. Es ist zu beachten, dass die Eigenspannungswerte direkt an der Oberfläche aufgrund der ausgeprägten Oberflächentopografie gespritzter Schichten mit Unsicherheiten behaftet sind. Allgemein lässt sich feststellen, dass der Eigenspannungsverlauf der beiden Hauptspannungen (σ_a und σ_c) gut übereinstimmt, was einen axialsymmetrischen in-plane Eigenspannungszustand nachweist.

In den KGS- und HVAF-Schichten lassen sich Druckspannungen nachweisen. Dies lässt sich wie folgt erklären. Beim KGS kommt es nicht zum Aufschmelzen der Partikel. Die Ergebnisse der Single-Splat-Analysen zeigen zudem, dass auch beim HVAF nur vereinzelt ein vollständiges Aufschmelzen der Partikel auftritt. Daher ist im Gegensatz zu den wärmeren thermischen Spritzverfahren nicht überwiegend mit Abschreckspannungen zu rechnen, welche in Zugeigenspannungen resultieren würden. Stattdessen treffen in beiden Prozessen die relativ festen Partikel mit hoher Geschwindigkeit und somit hoher kinetischer Energie auf die Oberfläche auf. Dies führt zu einer plastischen Deformation, welche in-plane Druckeigenspannungen in der Schicht erzeugt [230, 112]. Im oberflächennahen Bereich lassen sich die höchsten Druckeigenspannungen nachweisen, die über die Schichtdicke hinweg abnehmen und schließlich in Form von Zugspannungen kompensiert werden. Der Grund für diesen Trend könnte durch die dynamische Biegung der Probe während des kontinuierlichen Beschichtungsprozesses erklärt werden. Die Krümmung nimmt mit jeder aufgetragenen Schicht zu, wodurch die vorhandenen Schichten weiter verformt werden [231].

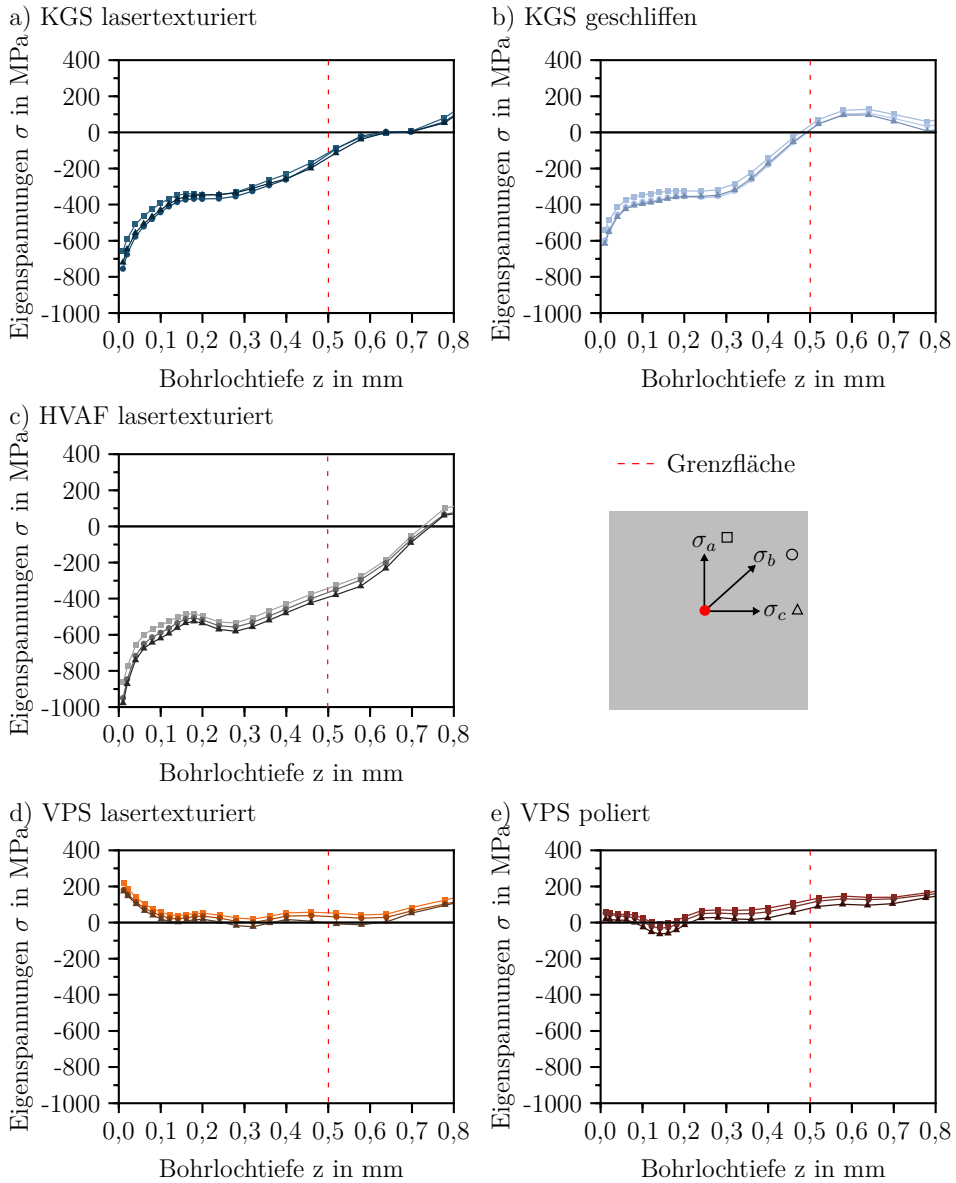


Abbildung 9.8: Eigenspannungstiefenverläufe gemessen mittels inkrementeller Bohrlochmethode: a) KGS lasertexturiert, b) KGS geschliffen, c) HVAf lasertexturiert, d) VPS lasertexturiert und e) VPS poliert (nach [225], eingereicht bei JTST; geplant unter CC BY 4.0)

Diese Verformung führt zu einem geringeren Anteil an Druckeigenspannungen in den tieferen Schichten, was den beobachteten Anstieg der Eigenspannungen an der Oberfläche verursacht. Darüber hinaus kann auch die Art und Weise, wie die Probe eingespannt wird, das Ergebnis beeinflussen. Diese Effekte wären wahrscheinlich weniger ausgeprägt, wenn dickere Substrate verwendet würden. Es ist jedoch klar, dass in beiden kinetischen Prozessen Druckeigenspannungen vorhanden sind. Trotz einer leichten Verformung der Proben bleiben die Ergebnisse vergleichbar und spiegeln Bedingungen wider, die auch in einer realen Anwendung vorliegen. Folglich stellt die gemessene Eigenspannung als Funktion der Tiefe einen entscheidenden Prozessparameter dar, da sie wertvolle Einblicke in die Entwicklung von Eigenspannungsprofilen unter diesen spezifischen Bedingungen liefert.

Die HVOF-Beschichtung zeigt Druckeigenspannungen im Bereich von etwa 500 bis 600 MPa, während bei KGS-Beschichtungen Spannungen von ungefähr 400 MPa gemessen werden. Eine mögliche Ursache hierfür ist die höhere mittlere Partikelgeschwindigkeit, die beim HVOF erreicht wird. Diese höhere Geschwindigkeit führt somit zu einer höheren kinetischen Energie der Partikel. Hierdurch steigen die Druckeigenspannungen in der Schicht [214, 215]. Gleichzeitig ist jedoch auch die Partikeltemperatur beim HVOF erhöht, was zu einer gesteigerten Verformbarkeit der auftreffenden Partikel führt und somit den Peening-Effekt abschwächt. Darüber hinaus kann auch die dynamische Rekristallisation eine Rolle bei der Verringerung der Eigenspannungen in beiden Verfahren spielen, obwohl dieser Effekt aufgrund der insgesamt höheren Temperaturen bei HVOF wahrscheinlich stärker ausgeprägt ist. Es ist wahrscheinlich, dass, wie bereits in Kapitel 6.3.2 erläutert, die Rissbildung des spröden Pulvers und das Abplatzen vieler Partikel beim KGS zu einer Relaxation der Eigenspannungen führt. Dies wird durch den niedrigen DE-Wert für das KGS unterstrichen.

Im Gegensatz dazu zeigen die VPS-Schichten einen nahezu spannungsfreien Zustand bis hin zu leichten Zugeigenspannungen. Typischerweise entstehen bei thermischen Spritzverfahren Zugeigenspannungen in der Beschichtung, da die einzelnen Splats auf dem kalten Substrat abgeschreckt werden. Aufgrund der hohen durchschnittlichen Substratbeschichtungstemperatur von 1072 °C ist der Temperaturunterschied geringer und die Splats werden nicht so stark abgeschreckt, wodurch die Eigenspannungen geringer ausfallen. Aufgrund der hohen Temperaturen werden die Eigenspannungen teilweise abgebaut, sodass die Schicht entweder spannungsfrei oder nur geringfügig unter Zugeigenspannungen steht. Es ist kein wesentlicher Unterschied für die unterschiedlichen Oberflächenvorbehandlungen beim KGS und VPS ersichtlich.

9.5 Vergleich der Haftzugfestigkeiten

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Haftzugfestigkeit der mit unterschiedlichen Verfahren hergestellten Reparaturschichten diskutiert. Auch hier wird zur besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Verfahren die gleiche Substratvorbehandlung für alle Beschichtungen verwendet. Zusätzlich werden für das KGS und das VPS auch die jeweiligen spezifischen Substratvorbereitungen untersucht. Abbildung 9.9 a) zeigt die durchschnittliche Haftzugfestigkeit, ermittelt an jeweils drei Proben (für Einzelwerte siehe Anhang Tabelle A.8).

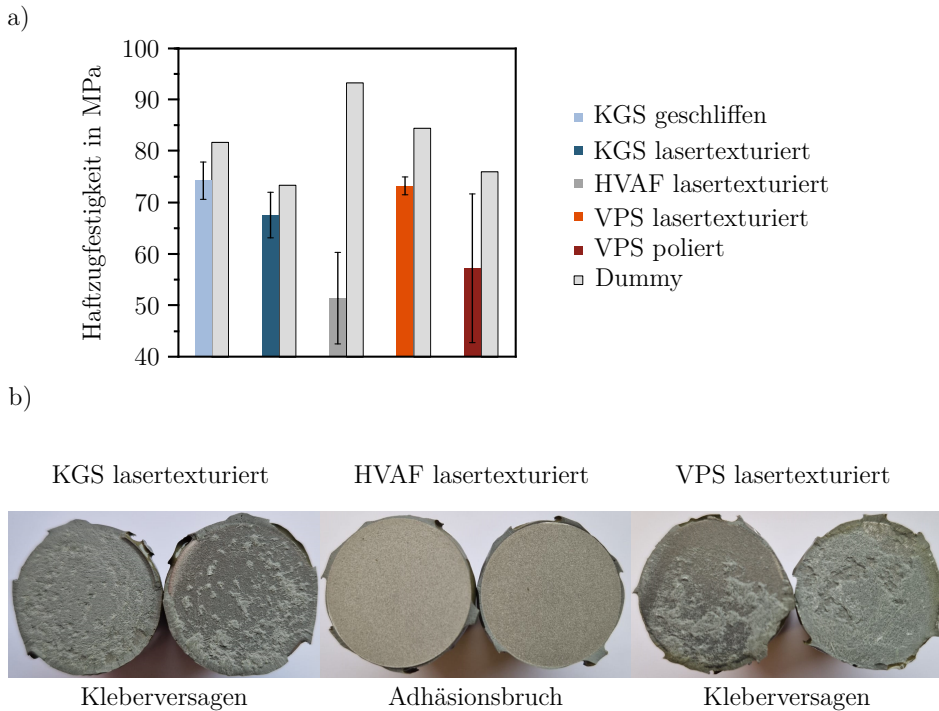


Abbildung 9.9: a) Haftzugfestigkeiten der mittels Kaltgasspritzen (geschliffen und lasertexturiert), Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (lasertexturiert), und Vakuum-Plasma-Spritzen (poliert und lasertexturiert) hergestellten Beschichtungen, zusätzlich sind rechts in hellgrau die jeweiligen Dummy Proben der einzelnen Testläufe angegeben, die als Referenzwerte dienen und b) die beispielhafte Stempelflächen der unterschiedlichen Versuche, welche die unterschiedlichen Versagensarten zeigen (nach [225], eingereicht bei JTST; geplant unter CC BY 4.0)

Zunächst wird anhand der Dummy-Proben ersichtlich, dass die vom Hersteller mit 100 MPa angegebene Haftzugfestigkeit unterschritten wurde. Dies könnte möglicherweise an zu geringen Aufheizraten liegen, wodurch es bei dem Klebstoff zu einer vorzeitigen Aushärtung kommen kann. Die Dummy-Experimente zeigen ebenfalls eine Abweichung von etwa 20 MPa. Diese Diskrepanz kann daher als experimenteller Fehler zwischen den Messungen betrachtet werden. Mögliche Auswirkungen auf die Ergebnisse der Haftzugversuche können durch leichte Krümmungen der Proben entstehen, die zu einer ungleichmäßigen Klebeverbindung führen. Diese Uneinheitlichkeit der Verbindung kann die Integrität der Haftung beeinträchtigen und folglich zu verzerrten Ergebnissen führen.

Beim Vergleich der Haftzugfestigkeiten der verschiedenen Verfahren bei identischer Substratvorbehandlung zeigt sich, dass die Haftzugfestigkeiten für die KGS- und VPS-Proben jeweils die Haftzugfestigkeit des Klebers überschreiten, das heißt, es kommt zu einem Kleberversagen (vgl. Abbildung 9.9 b)). Daher lassen sich keine Aussagen treffen, welches der beiden Verfahren eine höhere Haftzugfestigkeit aufweist. Lediglich die HVAF-Proben weisen eine deutlich geringere Haftfestigkeit auf. Hier trat ein Adhäsionsversagen an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht auf. Dies lässt sich durch die generell erhöhten Druckeigenstressungen in der HVAF-Beschichtung erklären, was auf eine höhere gespeicherte elastische Energie in der HVAF-Schicht hindeutet. Wird die kritische Energiefreisetzungsrate der Grenzfläche überschritten, kommt es zur Delamination.

Ein Vergleich der beiden Vorbehandlungsmethoden für das KGS zeigt nahezu identische Haftzugfestigkeiten, die über der Festigkeit des verwendeten Klebstoffs liegen. Deshalb ist keine Aussage möglich, ob die Substratvorbehandlung einen Einfluss auf die Haftzugfestigkeit hat. Im Gegensatz dazu weisen die Haftzugversuche bei den polierten Proben des VPS eine breite Streuung der Ergebnisse auf. Zwei Proben zeigen ein Kleberversagen, wovon jedoch eine bereits bei ca. 55 MPa versagt. Der Dummy dieser Versuchsreihe zeigt hingegen eine Haftzugfestigkeit von 76 MPa, die auch von der zweiten Probe mit Kleberversagen erreicht wird. Eine mögliche Ursache für diese Abweichungen könnte eine nicht vollständig koaxiale Verklebung der Stempel sein, die zu einem ungleichmäßigen Belastungszustand geführt hat. Die dritte Probe der Versuchsreihe zeigt einen Adhäsionsbruch zwischen Schicht und Substrat und erreicht nur eine Haftzugfestigkeit von 40,8 MPa. Eine genaue Analyse der Bruchfläche (vgl. Abbildung 9.10 b) zeigt jedoch, dass vermutlich Klebstoff zwischen die Schicht und das Substrat eingedrungen ist. Da die Probenhalterung beim VPS seitlich angreift, kann es beim Ablösen der Pro-

ben aus den Haltekralen zu einer teilweisen Ablösung der Schicht kommen. Dies ist in Abbildung 9.10 a) zu erkennen. Dies führt dazu, dass während des Verklebens der Probe mit den Stempeln Kleber zwischen Schicht und Substrat läuft. Hierdurch kann es zu einer Schwächung der Haftung kommen.

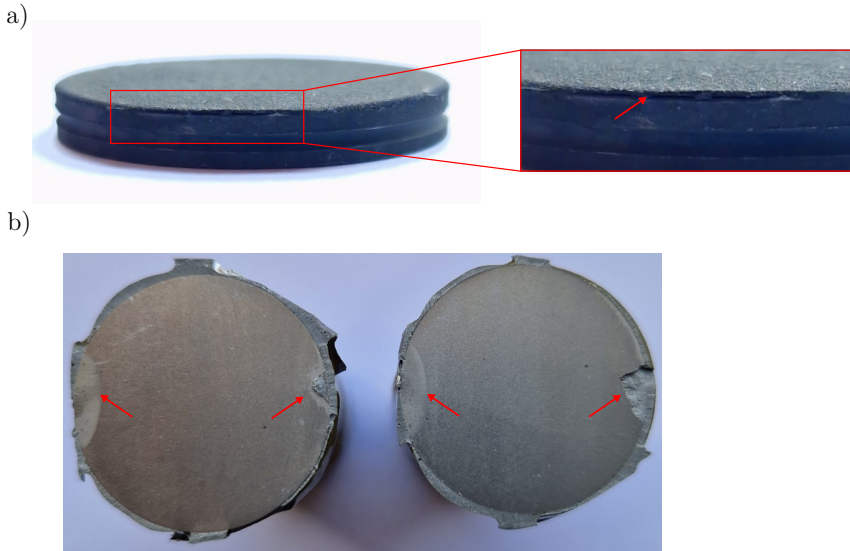


Abbildung 9.10: a) Beschichtete VPS-Haftzugprobe mit abgelöster Schicht in dem Bereich, wo die Probe während des Beschichtungsprozesses eingespannt ist und b) VPS-Probe nach der Haftzugprüfung mit einem Adhäsionsbruch und mit roten Pfeilen markierte die Stellen, an welchen der Kleber zwischen Schicht und Substrat gelaufen ist (nach [225], eingereicht bei JTST; geplant unter CC BY 4.0)

Diese Ergebnisse spiegeln sich auch im Versuch wider, 2 mm dicke Reparaturbeschichtungen mit den unterschiedlichen Verfahren herzustellen. Hierbei kommt es bei den HVAF-Schichten zu einer Delamination der Schicht, bei einer erzielten Schichtdicke von ca. 1,2 mm, die KGS-Schicht delaminiert nach etwa 1,5 mm. Lediglich mit dem VPS lassen sich 2 mm dicke Beschichtungen herstellen. Dies deutet darauf hin, dass die kritische Energiefreisetzungsrate der Grenzfläche während des Beschichtens überschritten wird. Da die Druckeigenspannungen in der Beschichtung während des HVAF am höchsten sind, delaminiert diese Schicht als erstes. Für das KGS hingegen lässt sich aufgrund der geringen Depositionseffizienz und der in Kapitel 6.3.2 gewonnenen Erkenntnisse vermuten, dass eine kontinuierliche Spannungsrelaxation während des Beschichtens vorliegt. Hierbei kommt es bereits zum Abplatzen von Partikelfragmenten. Letztendlich über-

schreitet auch die verbleibende Beschichtung die kritische Energiefreisetzungsrate und delaminiert. Darüber hinaus könnte die dynamische Rekristallisation zu einer Verringerung der Restspannungen und damit zu einer besseren Haftung beitragen. Andererseits sind VPS-Beschichtungen nahezu frei von Eigenspannung (vgl. Kapitel 9.4), sodass die gespeicherte elastische Energie minimal ist und sie hinsichtlich der Beschichtungsstärke am stabilsten sind. Darüber hinaus verbessern epitaktisch gewachsene Körner durch die nahtlose Erweiterung des Kristallgitters des Substrats die Haftung der Beschichtung, indem sie eine starke metallurgische Verbindung bilden und Defekte an der Grenzfläche reduzieren.

9.6 Zusammenfassung: Vergleich der thermischen Beschichtungen

In diesem Kapitel wurden die drei thermischen Beschichtungsverfahren KGS, HVOF und VPS hinsichtlich ihrer Eignung für Reparaturschichten detailliert verglichen. Die Analyse der Partikelzustände (Partikeltemperatur und -geschwindigkeit) zeigt deutliche Unterschiede in den Prozessbedingungen: Während HVOF die höchsten Partikelgeschwindigkeiten erreicht, erzeugt das VPS die höchsten Temperaturen, die zu einem vollständigen Aufschmelzen der Partikel führen. Das KGS führt zu den niedrigsten Partikeltemperaturen ohne ein Aufschmelzen dieser. Diese unterschiedlichen Prozessbedingungen spiegeln sich in den Single-Splat-Experimenten wider, bei denen KGS-Partikel ihre Form weitgehend beibehalten, HVOF-Partikel verschiedene Zustände von fest bis geschmolzen aufweisen und VPS-Proben überwiegend vollständig aufgeschmolzene Splats mit feinen Spritzern zeigen. Bedingt durch die unterschiedlichen Partikelzustände unterscheiden sich auch die erzeugten Mikrostrukturen. Die Mikrostrukturanalyse ergab die geringsten Porositätswerte für das KGS und das VPS (0,6-0,7%), während das HVOF mit 1,8% die höchste Porosität aufweist. In allen Beschichtungsvarianten wurden zudem Hinweise auf das Vorhandensein von Aluminiumoxiden gefunden. Bei den Sauerstoffgehalten zeigt das VPS aufgrund der Vakuumbedingungen die niedrigsten und das HVOF die höchsten Werte. In allen Beschichtungen finden sich TCP-Phasen. In den mittels KGS und HVOF hergestellten Schichten sind keine γ' -Phasen nachweisbar, während VPS-Schichten unregelmäßig γ' -Phasen aufweisen. EBSD-Analysen zeigen für KGS- und HVOF-Schichten nanokristalline Gefügebereiche in stark verformten Zonen, wobei diese beim Kaltgasspritzen stärker ausgeprägt sind. Dies resultiert daraus, dass beim KGS wenig verformte Partikelbereiche überwiegend abplatzen. VPS-Schichten weisen

hingegen teilweise kolumnare Kornstrukturen auf und zeigen epitaktisches Wachstum an der Substrat-Beschichtungs-Grenzfläche.

Hinsichtlich des Eigenspannungszustands entwickeln KGS- und HVAF-Beschichtungen Druckeigenspannungen durch den Peening-Effekt, wobei diese bei der HVAF-Schicht einen höheren Wert zeigen. Eine mögliche Ursache hierfür sind die höheren Partikelgeschwindigkeiten beim HVAF und das Abplatzen von Partikeln beim KGS, was zur Spannungsrelaxation führt. VPS-Schichten sind dagegen nahezu spannungsfrei oder weisen leichte Zugspannungen auf. Bei der Haftzugfestigkeit erreichen KGS- und VPS-Schichten Werte über der Kleberfestigkeit, während HVAF-Schichten deutlich geringere Werte mit Adhäsionsversagen an der Grenzfläche zeigen. Bei dickeren Beschichtungen (2 mm) werden die Grenzen der Verfahren deutlich. Die HVAF-Schicht delaminiert bei ca. 1,2 mm, die KGS-Schicht bei ca. 1,5 mm, während mittels VPS erfolgreich Beschichtungen bis 2 mm hergestellt werden können. Diese Unterschiede in der Haftung lassen sich auf die verschiedenen Eigenspannungszustände zurückführen, wobei die hohen Druckeigenspannungen und die damit verbundene höhere gespeicherte elastische Energie in HVAF-Schichten zu früher Delamination führen. Der nahezu spannungsfreie Zustand der VPS-Schichten ermöglicht die problemlose Produktion von 2 mm dicken Schichten.

10 Gerichtete Rekristallisation

Um einkristalline Turbinenschaufeln vollständig wiederherzustellen, ist es nach dem thermischen Beschichten notwendig, das polykristalline Reparaturgefüge umzuwandeln. Wie bereits erläutert, wäre es wünschenswert, ein gerichtetes Kornwachstum oder idealerweise vollständig einkristalline Reparaturschichten zu erzielen. In diesem Kapitel wird somit die sechste Forschungsfrage dieser Dissertation behandelt. Hierzu wurden, wie in den Kapiteln 6-8 bereits erläutert, Proben mit einem möglichst geringen Sauerstoffgehalt und einer möglichst niedrigen Porosität hergestellt. Es wird davon ausgegangen, dass Oxide und Poren das Kornwachstum in der Schicht behindern könnten.

10.1 Wärmebehandlung

Um diese Frage zu beantworten, werden zunächst die mit unterschiedlichen Spritzverfahren hergestellten Reparaturschichten alle der gleichen Wärmebehandlung unterzogen, wie in Kapitel 3.5 erläutert. Anschließend wird für die VPS-Schichten ein weiterer Parameter untersucht. Aus zeitlichen Gründen war eine detailliertere Studie aller Schichten nicht möglich. Da mit dem VPS-Verfahren die höchsten Schichtdicken erzielt werden können, was im Kontext von Reparaturen von besonderer Bedeutung ist, wird der Fokus zunächst auf diese Schichtart gelegt.

In Abbildung 10.1 sind die resultierenden Schichten nach der Wärmebehandlung für alle drei Verfahren dargestellt. Die Schichten weisen deutliche Unterschiede in ihrer Mikrostruktur auf, was auf die unterschiedlichen Ausgangsmikrostrukturen (vgl. Kapitel 9) und Herstellungsprozesse der Proben zurückzuführen ist. Die KGS-Schicht zeigt eine vergleichsweise feinere, äquiaxiale Kornstruktur, wobei gerichtete Körner in der Mikrostruktur nicht vorhanden sind. Zudem sind im oberflächennahen Bereich feinere Körner zu sehen. Das Gefüge zeigt eine Vielzahl an Zwillingskorngrenzen, welche einen Nachweis für die Rekristallisation darstellen. Die HVOF-Schicht hingegen zeigt sowohl säulenförmig gewachsene als auch äquiaxiale Körner. Auch hier werden die Körner im oberflächennahen Bereich zunehmend feiner, und die Struktur nimmt eine überwiegend äquiaxiale Form an. An den Korngrenzen sind Ansammlungen von Poren und Oxiden

zu beobachten, welche in der KGS-Schicht nicht in diesem Ausmaß vorhanden sind. Dies ist vermutlich auf die höhere Porosität der HVOF-Ausgangsschicht zurückzuführen. Die dritte Probe, welche durch VPS hergestellt wurde, weist insbesondere im oberen Bereich eine kolumnare Kornstruktur auf. Einzelne Körner weisen hier eine Länge von ca. 200 μm auf. Vereinzelt lassen sich auch im substratnahen Bereich Körner mit leicht bevorzugter Wachstumsrichtung mit dem Wärmefluss feststellen. In diesem Bereich sind jedoch vermehrt äquiaxiale Körner zu finden. An der Oberfläche sind, ähnlich wie bei den anderen Proben, vereinzelt feinere Körner zu beobachten.

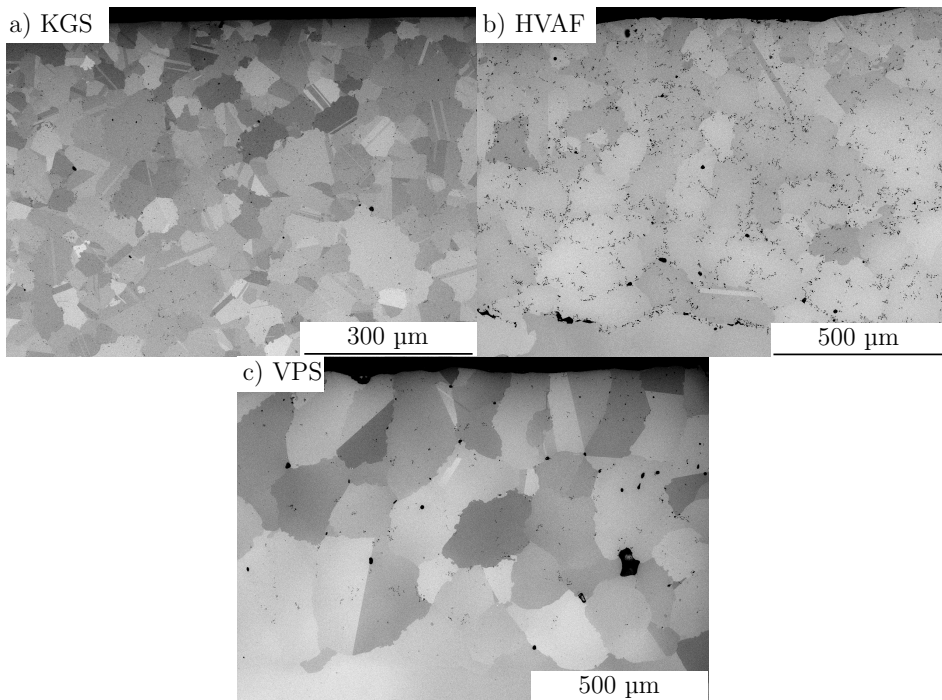


Abbildung 10.1: RE-REM-Übersichtsaufnahmen der wärmebehandelten Proben: a) KGS, b) HVOF und c) VPS

Da das Ausgangsgefüge durch den KGS-Prozess typischerweise kaltverfestigt ist, ist anzunehmen, dass zunächst die primäre Rekristallisation stattfindet. Die aus den EBSD-Analysen (vgl. Kapitel 9.3.2) gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass in der Schicht ein sehr hoher Anteil stark deformierter Körner vorliegt. Bei der primären Rekristallisation wird die in den Versetzungen gespeicherte Energie durch Kornbildung und -wachstum abgebaut, was zu einer Gefügeänderung in der gesamten Schicht führt. Aufgrund des

hohen Umformgrades führt die primäre Rekristallisation zu einer sehr feinen Kornstruktur [43, 172]. Da bereits am Ende des Aufheizprozesses Temperaturen von ca. 854 °C im Probenbereich vorliegen, ist davon auszugehen, dass die primäre Rekristallisation bereits während des Aufheizens beginnt und höhere Umformgrade die primäre Rekristallisation zu niedrigeren Temperaturen verschieben [172]. Es sollte berücksichtigt werden, dass die Triebkraft der primären Rekristallisation verringert sein kann, da eine mögliche dynamische Rekristallisation bereits während des Beschichtungsprozesses einen Abbau von Versetzungen bewirkt haben könnte. Zudem ist in der Ausgangsmikrostruktur dieser Probe keine γ' -Phase im gespritzten Zustand sichtbar (vgl. Kapitel 9.3), welche die sekundäre Rekristallisation behindern könnte. Die hohe Anzahl an Zwillingskorngrenzen, welche in den wärmebehandelten Schichten sichtbar ist, kann unter Umständen ebenfalls die Wachstumsgeschwindigkeit der Körner herabsetzen, da diese Korngrenzen in der Regel eine geringere Beweglichkeit aufweisen.

Gleiche Feststellungen lassen sich für die HVAF-Beschichtung treffen. Hier liegt ebenfalls eine stark umgeformte Ausgangsstruktur vor, wenn auch in einem geringeren Ausmaß als bei der KGS-Schicht. Zudem sind ebenfalls vereinzelt Zwillingskorngrenzen sichtbar. Einen bedeutenden Einfluss hat auch der erhöhte Sauerstoffgehalt der Proben und das damit einhergehende verstärkte Auftreten von Aluminiumoxid und die erhöhte Porosität der Probe. Wie in den Proben zu beobachten ist, sammeln sich diese Oxide und Poren an den Korngrenzen an. Da die Triebkraft für ein Wachstum der Körner in Richtung des Temperaturgradienten höher ist, besteht die Möglichkeit, dass das Wachstum in senkrechter Richtung zum Temperaturgradienten zusätzlich durch das Pinnen von Aluminiumoxid und Poren an den Korngrenzen verlangsamt wird.

Das VPS-Verfahren findet bei deutlich höheren Temperaturen als die beiden anderen Prozesse statt, weshalb sich in diesem Fall kein kaltverfestigtes Gefüge ausbildet. In den EBSD-Messungen der Ausgangsschicht zeigt sich bereits eine Vielzahl kolumnarer Körner, die parallel zur Schichtaufbaurichtung verlaufen. Beim anschließenden gerichteten Glühen tritt daher primär eine sekundäre Rekristallisation auf. Die Triebkraft zur Kornvergrößerung wird zusätzlich durch das Vorhandensein der γ' -Phase und der TCP-Phasen gehemmt. Warum die Körner in den unteren Bereichen der Probe eher äquiaxial ausgeprägt sind, ist nicht vollständig geklärt. Im unteren Schichtbereich sind nach dem thermischen Beschichten der VPS-Proben höhere Anteile an TCP-Phasen vorhanden (Kapitel 8.4 und Kapitel 9.3.1), die das Kornwachstum behindern. Diese Phasen lösen sich möglicherweise nicht schnell genug auf und führen zu einem Korngrenzpinning, was das Wachstum hemmt. Es ist möglich, dass die hohe Temperatur und

der sofortige Beginn des Schiebeprozesses dazu führen, dass die γ' -Phase zunächst nicht genügend Zeit hat, sich aufzulösen und somit ebenfalls das Kornwachstum behindert. Dass die γ' -Phase nach der Wärmebehandlung in allen drei Schichten vorliegt, ist auf die langsame Abkühlung der Probe zurückzuführen, die zur Ausscheidung dieser Phase führt.

In einem weiteren Versuch wurde eine VPS-Probe bei erhöhter Glüh Temperatur wärmebehandelt, indem sie tiefer in den Ofen eingebracht wurde. Die resultierende Aufnahme 10.2 zeigt ein verstärktes Wachstum der kolumnaren Körner im oberflächennahen Bereich. Die Körner haben eine Länge von bis zu 600 μm . Diese Entwicklung lässt sich durch die temperaturbedingt erhöhte Korngrenz mobilität erklären, die bei gleichbleibender Schiebgeschwindigkeit zu längeren und stärker ausgeprägten kolumnaren Körnern führt. Diese Beobachtung lässt die Vermutung zu, dass bei den vorherigen Versuchen die Schiebgeschwindigkeit zu hoch gewählt wurde, da mit steigender Glüh Temperatur und der damit verbundenen höheren Korngrenz mobilität die optimale Schiebgeschwindigkeit theoretisch niedriger sein müsste. Im unteren Probenbereich bleibt trotz erhöhter Temperatur die äquiaxiale Kornstruktur bestehen und erscheint sogar noch ausgeprägter. Dies lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass die Verweilzeit in diesem Bereich nicht ausreicht, um die TCP-Phasen und die γ' -Phase vollständig aufzulösen. Die erhöhte Temperatur steigert die Korngrenzengeschwindigkeit, wodurch die Zeit für die Phasenauflösung geringer ist. Folglich wird das Kornwachstum weiterhin durch die nicht aufgelösten Phasen behindert, was die Beibehaltung der äquiaxialen Struktur erklärt.

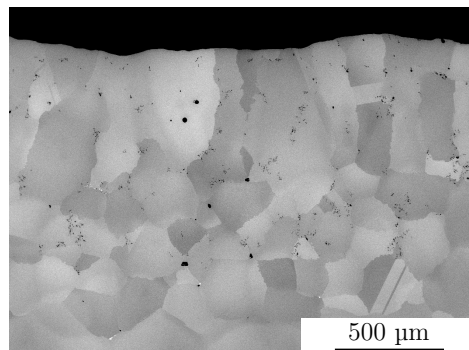


Abbildung 10.2: RE-REM-Übersichtsaufnahme der bei höheren Temperaturen wärmebehandelten VPS-Probe

10.2 Zusammenfassung Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlung thermisch gespritzter Reparaturschichten (KGS, HVAF und VPS) zielt darauf ab, ein gerichtetes Kornwachstum oder idealerweise einkristalline Strukturen zu erreichen. Nach der Wärmebehandlung zeigen die verschiedenen Schichten deutlich unterschiedliche Mikrostrukturen. Während KGS-Schichten eine feine, äquiaxiale Kornstruktur mit vielen Zwillingskorngrenzen entwickeln, was auf starke Rekristallisation hinweist, bilden HVAF-Schichten eine Mischung aus säulenförmigen und äquiaxialen Körnern mit Poren und Oxiden an den Korngrenzen aus. Die ausgeprägteste kolumnare Struktur weisen die VPS-Schichten auf, besonders im oberen Bereich, wo Kornlängen bis zu 200 μm erreicht werden. Diese Unterschiede lassen sich hauptsächlich auf unterschiedliche Ausgangsmikrostrukturen zurückführen. Hierbei hat vermutlich der Umformgrad der Ausgangsmikrostruktur, der γ' -Gehalt, sowie der TCP-Phasenanteil, als auch die Porosität und der Oxidgehalt in den Schichten einen Einfluss. Aufgrund des geringen Versuchsumfanges konnte der genaue Einfluss der einzelnen Faktoren nicht ausreichend untersucht werden. Es ist zu vermuten, dass die Schiebgeschwindigkeit der Proben nicht optimal ist, da keine vollständig kolumnare Struktur erzielt wurde. Vermutlich ist die Schubgeschwindigkeit zu hoch gewählt, dies wird durch ein weiteres Experiment mit einer VPS-Probe unterstützt, bei dem die Probe auf eine höhere Temperatur erhitzt wird. Dies resultiert in einer deutlich ausgeprägteren kolumnaren Struktur. Da höhere Temperaturen die Mobilität der Korngrenzen erhöhen und die kolumnare Kornstruktur bei diesen Temperaturen besser ausgeprägt ist als bei niedrigeren Temperaturen, lässt sich daraus schließen, dass die Schubgeschwindigkeit bei niedrigeren Temperaturen zu hoch angesetzt ist.

Die Experimente zeigten deutliche prozessbedingte Einschränkungen des verwendeten Versuchsaufbaus. Der eingesetzte Ofen unterliegt erheblichen Temperaturschwankungen, die eine genaue Prozessführung erschweren. Beispielsweise wird an der Position von 40 mm eine Temperaturdifferenz von 13,7 °C (1258,7 °C und 1245 °C) gemessen. Zudem ist die Temperaturerfassung nicht direkt an der Probe möglich. Problematisch ist zudem die beobachtete Deformation der Proben, die auf die hohen Prozesstemperaturen nahe des Soliduspunktes zurückzuführen ist. Dabei wäre eine genaue Bestimmung sowohl von der T_S als auch der γ' -Solvustemperatur der Beschichtungen wichtig, da diese, wie Rampsberg [179] für additiv gefertigte Materialien zeigte, durchaus von den Werten des Gussmaterials abweichen können.

Die mikrostrukturelle Analyse zeigt große Poren in den Proben (vgl. Anhang: Abbildung A.4). Als potenzielle Entstehungsmechanismen sind sowohl Materialerweichung, bedingt durch Temperaturen, die nahe der T_S liegen, als auch temperaturbedingtes Porenwachstum denkbar. Diese Probleme zeigen, dass der verwendete Versuchsaufbau für die angestrebte Anwendung nur bedingt geeignet ist. Dennoch konnte erfolgreich nachgewiesen werden, dass ein kolumnares Kornwachstum grundsätzlich möglich ist. Für künftige Untersuchungen könnten sich alternative Versuchsaufbauten mit besserer Prozesskontrolle, wie sie in der Literatur [40, 232] beschrieben werden, als erfolgversprechender erweisen.

11 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird die Reparatur von einkristallinen CMSX-4 Komponenten untersucht. Diese einkristalline Nickelbasis-Superlegierung findet Anwendung bei einkristallinen Turbinenschaufeln in den ersten Beschaufelungsreihen hinter der Brennkammer. Aufgrund der extremen Bedingungen in diesem Bereich der Turbine kommt es zu einer Schädigung der Komponenten. Eine Reparatur von einkristallinen Turbinenschaufeln ist aufgrund des komplexen Herstellungsprozesses und der hohen Materialkosten von besonderer Bedeutung.

In dieser Studie wird die Kombination von thermischen Spritzprozessen mit einer nachfolgenden gerichteten Rekristallisation als Reparaturansatz untersucht. Als thermische Beschichtungsverfahren werden das Kaltgasspritzen (KGS), das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft (HVOF) und das Vakuum-Plasma-Spritzen (VPS) verwendet. Diese Verfahren ermöglichen aufgrund ihrer spezifischen Prozessbedingungen die Herstellung dichter und sauerstoffarmer Beschichtungen, welche die Grundlage für die anschließende Gefügeumwandlung bilden. Durch eine gerichtete Rekristallisation soll in den aufgetragenen Schichten eine kolumnare beziehungsweise einkristalline Kornstruktur erzeugt werden. Die treibenden Kräfte für diesen Prozess sind zum einen die Reduzierung der Korngrenzenergie durch Kornwachstum (sekundäre Rekristallisation) und zum anderen der Abbau von Versetzungen, welche durch starke Umformung entstanden sind (primäre Rekristallisation). Thermisch gespritzte Schichten weisen dabei ideale Voraussetzungen auf: Sie zeichnen sich durch eine sehr geringe Korngröße aus, und insbesondere bei den kinetisch dominierten Prozessen (KGS und HVOF) kommt es zu einer ausgeprägten Kaltumformung. Die Eignung dieser Kombination von Prozessen wird im Rahmen dieser Arbeit systematisch untersucht.

In einem ersten Schritt erfolgt eine eingehende Analyse des Beschichtungsmaterials, da dieses maßgeblichen Einfluss auf die Schichtbildung hat. Für die Untersuchungen werden zwei CMSX-4 Pulverfraktionen verwendet: eine feine ($< 25 \mu\text{m}$) und eine grobe ($25\text{--}45 \mu\text{m}$) Fraktion. Die XRD-Analysen weisen bei beiden Pulvern die γ -Phase nach, während die γ' -Phase nicht eindeutig identifiziert werden kann. Mittels TEM-Untersuchungen wird hingegen in beiden Pulvern die γ' -Phase nachgewiesen, wobei

kein Beugungsmuster erzeugt werden konnte, das ausschließlich die γ -Phase zeigt. Diese scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse lassen sich vermutlich durch die unterschiedlichen Kohärenzlängen der Messverfahren erklären. Während beim XRD die Überstrukturreflexe der γ' -Phase möglicherweise durch Interferenzeffekte ausgelöscht werden, sind diese im TEM aufgrund der geringeren Interferenz der Elektronen sichtbar. In den größeren Pulverpartikeln wurden zusätzlich TCP-Phasen nachgewiesen. Sowohl die γ' -Phase als auch die TCP-Phasen tragen zur Sprödigkeit des Materials bei, was für die weitere Anwendung berücksichtigt werden muss.

Die Prozessparameteroptimierung der thermischen Beschichtungsverfahren zeigt, dass mit allen drei Verfahren dichte CMSX-4 Reparaturbeschichtungen mit geringem Sauerstoffgehalt hergestellt werden können.

Während der Prozessparameteroptimierung des KGS zeigt sich, dass eine Erhöhung der Gastemperatur zu höheren Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten führt. Dies resultiert in dichteren Schichten mit reduzierter Rissbildung, was auf zwei Haupteffekte zurückzuführen ist. Zum einen wird durch die höhere Temperatur die Materialumformbarkeit verbessert, zum anderen führt die gesteigerte Partikelgeschwindigkeit zu einer verbesserten Partikelanbindung durch die Ausbildung der adiabaten Scherinstabilität. Das feine Pulver und kürzere Spritzdistanzen (für beide Pulverfraktionen) führen jeweils zu einer geringeren Porosität. Zur Erklärung dieser Effekte wurden Messungen der Partikelgeschwindigkeit mittels Cold Spray Meter durchgeführt. Diese zeigen zwar höhere mittlere Partikelgeschwindigkeiten des feinen Pulvers, jedoch weist dieses aufgrund der geringeren Masse eine niedrigere kinetische Energie auf. Bei kürzeren Spritzdistanzen werden geringere Geschwindigkeiten gemessen, was ebenfalls eine geringere kinetische Energie zur Folge hat. Es wäre zu erwarten, dass durch die geringere kinetische Energie die Eigenspannungen in der Schicht verringert sind. Zur Überprüfung der Spannungszustände durchgeführte In-situ-Krümmungsmessungen zeigen jedoch höhere Druckeigenspannungen für kleinere Partikel und kürzere Spritzdistanzen. Dies steht im Widerspruch zu den Erwartungen, da eine geringere kinetische Energie unter sonst gleichen Bedingungen zu geringeren Druckeigenspannungen in der Schicht führen müsste. Die Mikrostruktur- und Single-Splat-Untersuchungen liefern die Erklärung für diese scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse. Bei Verwendung des groben Pulvers und größeren Spritzdistanzen führt die höhere kinetische Energie häufiger zum Partikelbruch, was eine Spannungsrelaxation bewirkt und somit die geringeren gemessenen Druckeigenspannungen erklärt. Bei geringerer Spritzdistanz tragen zusätzlich die höheren Partikel- und Substrattemperaturen zu einer besseren Materialverformung bei, was ebenfalls zu

geringeren Spannungen führen kann. Die verbesserte Haftung kleinerer Partikel resultiert aus reduzierter Partikelbruchwahrscheinlichkeit durch geringere kinetische Energie, effizienterer Erwärmung beim Aufprall, schnellerer Abkühlung und Verfestigung, reduziertem Rückpralleffekt sowie weniger TCP-Phasen in der Mikrostruktur. Die geringe Depositionseffizienz stellt die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens grundsätzlich in Frage.

Auch das HVAF ermöglicht die erfolgreiche Herstellung von CMSX-4 Reparaturschichten. Die Untersuchungen verschiedener Sekundärdüsen zeigen deren Einfluss auf Partikeltemperatur und -geschwindigkeit, was die Mikrostruktur der Beschichtung bestimmt. Die 5L4-Düse erzielt durch höchste Partikelgeschwindigkeiten die dichtesten Schichten, während die 4L2-Düse mit höchsten Partikeltemperaturen die höchsten Schichtdicken ermöglicht. Feineres Pulver führt zu dickeren und weniger porösen Beschichtungen, da gröbere Partikel durch unzureichende Erhitzung zum spröden Abbrechen neigen, ähnlich wie beim KGS. Single-Splat-Experimente bestätigen diese Erkenntnisse durch höhere Abscheideraten und einen höheren Anteil vollständig aufgeschmolzener Splats bei Düsen, welche höhere Partikeltemperaturen generieren. Höhere Druckeinstellungen verringern durch gesteigerte Partikelgeschwindigkeit die Schichtporosität. Bei der Untersuchung weiterer Prozessparameter zeigt sich, dass lediglich der Spritzabstand einen signifikanten Einfluss hat. Größere Spritzabstände führen zu reduzierten Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten, was sich in geringeren Schichtdicken, erhöhter Porosität und einem höheren Sauerstoffgehalt widerspiegelt. Als Substratvorbehandlung wurde zunächst Heißstrahlen eingesetzt, was sich für die Prozessparameteroptimierung als praktikabel erwies. Da jedoch verbliebene Strahlpartikel die spätere gerichtete Rekristallisation stören würden, wird nach Alternativen gesucht. Lasertexturierung kann als erfolgreiche Vorbehandlungsmethode identifiziert werden. Schleifen stellte sich als ungeeignet heraus, da die erzielte Oberflächenrauheit für eine ausreichende Schichthftung zu gering war und zu partieller Delamination führte.

Mittels VPS lassen sich ebenfalls erfolgreich CMSX-4 Reparaturbeschichtungen herstellen, wobei der Substrateizer durch ein Vorheizen mittels Plasmastrahl ersetzt werden kann. Höhere Substrat- und Partikeltemperaturen, erreicht durch geringe Spritzdistanzen, niedrige Robotergeschwindigkeiten und eine reduzierte Pulverfördertrate, führen zu dichteren Schichten durch verbesserte Materialadaption während der langsameren Erstarrung. Trotz des Spritzens im Vakuum tritt eine gewisse Sauerstoffaufnahme auf, die bei geringen Spritzdistanzen, niedrigen Robotergeschwindigkeiten und hohen Pulverförderraten minimiert werden kann. Die Mikrostrukturanalyse zeigt temperatur- und zeitabhängige TCP-Phasenbildung: Während unter 800 °C keine TCP-Phasen entste-

hen, bilden sich bei 950 °C zahlreiche Ausscheidungen. Über 1000 °C nimmt ihre Anzahl ab, während ihre Größe durch beschleunigte Diffusion zunimmt. Zudem weisen untere Schichtbereiche aufgrund längerer Hochtemperaturexposition einen erhöhten TCP-Phasenanteil auf.

Nach den individuellen Prozessparameteroptimierungen der verschiedenen Beschichtungsverfahren wird ein Vergleich der mit optimierten Parametern hergestellten Schichten durchgeführt. Die Analyse der Partikelzustände zeigt deutliche Unterschiede zwischen den Verfahren, die sich aus den spezifischen Prozessbedingungen ergeben. Das HVAF-Verfahren erreicht die höchsten Partikelgeschwindigkeiten, während das VPS die höchsten Partikeltemperaturen erzeugt. Im Gegensatz dazu erreichen Partikel beim KGS die niedrigsten Partikeltemperaturen. Diese unterschiedlichen Prozessbedingungen spiegeln sich auch in den Single-Splat-Experimenten wider und beeinflussen maßgeblich die resultierenden Schichteigenschaften. Die Single-Splat-Analysen offenbaren charakteristische Unterschiede in der Partikeldeformation. Bei KGS-beschichteten Proben behalten die Partikel weitgehend ihre ursprüngliche Morphologie bei und zeigen lediglich Verformungen durch den Aufprall. Die HVAF-Splats weisen hingegen ein breites Spektrum unterschiedlicher Partikelzustände auf - von nahezu unveränderten bis hin zu vollständig aufgeschmolzenen Partikeln. Im Gegensatz dazu zeigen die VPS-Proben hauptsächlich vollständig aufgeschmolzene Splats. Die Mikrostrukturanalyse zeigt bei KGS- und VPS-Schichten die geringsten Porositätswerte (0,6-0,7%), während die HVAF-Schicht eine Porosität von 1,8% aufweist. VPS erreicht die niedrigsten Sauerstoffgehalte durch die Vakuumbedingungen. Während KGS und HVAF-Schichten keine γ' -Phasen im gespritzten Zustand zeigen, weisen VPS-Schichten diese unregelmäßig verteilt auf. TCP-Phasen und Aluminiumoxide sind in allen Beschichtungen nachweisbar. EBSD-Analysen zeigen bei KGS- und HVAF-Schichten nanokristalline Gefügebereiche in verformten Zonen, besonders ausgeprägt sind diese bei KGS-Schichten. VPS-Schichten entwickeln teilweise kolumnare Strukturen mit epitaktischem Wachstum an der Substratgrenzfläche. Die mechanischen Schichteigenschaften unterscheiden sich deutlich. KGS und HVAF-Schichten weisen Druckeigenspannungen durch den Peening-Effekt auf, wobei die HVAF-Schicht höhere Werte zeigt. VPS-Schichten sind nahezu spannungsfrei oder weisen leichte Zugspannungen auf, aufgrund der hohen Prozesstemperaturen. Bei der Haftzugfestigkeit übertreffen KGS- und VPS-Schichten die Kleberfestigkeit, während HVAF-Schichten ein Adhäsionsversagen zeigen. Bei der Produktion von dicken 2 mm Beschichtungen delaminiert die HVAF-Schicht bei 1,2 mm, die KGS-Schicht bei 1,5 mm, während VPS erfolgreich 2 mm dicke Schichten ermöglicht. Dies ist auf die unterschiedlichen Eigenspannungszustände zurückzuführen, so weist die HVAF-

Beschichtung höhere Druckspannungen auf, welche respektive auch zu einer höheren gespeicherten elastischen Energie führen. Zusammenfassen lässt sich also feststellen, dass für die Reparatur von größeren Bereichen vermutlich nur das VPS-Verfahren in Frage kommt, da die beiden anderen Verfahren zu einer frühzeitigen Schichtdelamination führen könnten.

Die nachfolgende, gerichtete Rekristallisation der erzeugten Reparaturschichten zielt auf die Erzeugung gerichteter oder einkristalliner Strukturen ab. Nach der Wärmebehandlung zeigen die Schichten unterschiedliche Mikrostrukturen. KGS-Schichten entwickeln eine feine, äquiaxiale Kornstruktur mit vielen Zwillingskorngrenzen, HVAF-Schichten bilden eine Mischung aus säulenförmigen und äquiaxialen Körnern, und VPS-Schichten weisen die ausgeprägtesten kolumnaren Strukturen, mit Kornlängen bis zu 200 μm im oberen Bereich, auf. Diese Unterschiede sind auf die unterschiedlichen Ausgangsmikrostrukturen zurückzuführen, wie beispielsweise den Grad der Kaltverfestigung, den γ' -Phasenanteil oder den Oxid- und Porengehalt. Dass keine vollständig kolumnaren Strukturen erzeugt werden können, kann durch eine nicht optimal angepasste Schiebgeschwindigkeit erklärt werden. Aufgrund des begrenzten Umfangs der Versuche war es nicht möglich, die einzelnen Einflüsse ausreichend zu untersuchen, um deren detaillierte Auswirkungen zu klären. Der Versuchsaufbau zeigt allerdings deutliche Einschränkungen durch Temperaturschwankungen im Ofen von bis zu 13,7 °C, fehlende direkte Temperaturmessung an der Probe, Probendeformation, sowie Porenbildung. Trotz dieser Limitierungen wird die grundsätzliche Machbarkeit kolumnaren Kornwachstums nachgewiesen. Künftige Untersuchungen sollten verbesserte Versuchsaufbauten mit präziserer Prozesskontrolle nutzen.

Literaturverzeichnis

- [1] World Population Prospects 2022: Summary of Results, United Nations, New York, (2022).
- [2] World Oil Outlook 2045, Organization of the Petroleum Exporting Countries, (2023).
- [3] Statistical Review of World Energy, Energy Institute, (2023), 72nd edition.
- [4] World Energy Outlook 2023, International Energy Agency (2023).
- [5] Statistical Review of World Energy 2022, BP, (2022).
- [6] World Air Cargo Forecast 2022-2041, Boeing, (2022).
- [7] Luftverkehr - Flüge in Europa bis 2030, Statista, (2024), <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1414526/umfrage/entwicklung-des-flugaufkommens-im-europaeischen-luftverkehr/>, (2024-11-06).
- [8] Framework Convention on Climate Change: Adoption of the Paris Agreement, United Nations, (2015).
- [9] So läuft der Ausbau der Erneuerbaren Energien in Deutschland, Bundesregierung, (2024), <https://www.bundesregierung.de/breg-de/aktuelles/ausbau-erneuerbare-energien-2225808>, (2024-11-06).
- [10] Einigung zur Kraftwerksstrategie, Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, (2024), <https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Pressemitteilungen/2024/02/20240205-einigung-zur-kraftwerksstrategie.html>, (2024-11-07).
- [11] A. Mehta, H. Vasudev, S. Singh, Recent developments in the designing of deposition of thermal barrier coatings - A review, Materials Today: Proceedings 26 (2020) 1336–1342. doi:10.1016/j.matpr.2020.02.271.
- [12] R. C. Reed, The Superalloys: Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, (2009). doi:10.1017/CB09780511541285.
- [13] C. Lechner, J. Seume (Eds.), Stationäre Gasturbinen, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2010). doi:10.1007/978-3-540-92788-4.

- [14] R. Bürgel, Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen, 4th Edition, Springer Vieweg. in Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, (2011).
- [15] D. Goldschmidt, Einkristalline Gasturbinenschaufeln aus Nickelbasis-Legierungen. Teil I: Herstellung und Mikrogefüge, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 25 (8) (1994) 311–320. [doi:10.1002/mawe.19940250804](https://doi.org/10.1002/mawe.19940250804).
- [16] B. Heine, Nickelbasis-Superlegierungen für Flugzeugantriebe aus metallkundlicher Sicht, 1st Edition, WOTech GbR, DE, (2014).
- [17] K. Antony, G. Goward, Aircraft Gas Turbine Blade and Vane Repair, in: Superalloys 1988 (Sixth International Symposium), TMS, (1988), pp. 745–754. [doi:10.7449/1988/Superalloys_1988_745_754](https://doi.org/10.7449/1988/Superalloys_1988_745_754).
- [18] S. Hohenstein, Einfluss komplexer Oberflächenstrukturen auf das aerodynamische Verlustverhalten von Turbinenbeschaufelungen, Ph.D. thesis (2014). [doi:10.15488/8271](https://doi.org/10.15488/8271).
- [19] S. Ackert, Basics of Aircraft Maintenance Reserve Development and Management, Aircraft Monitor (2012).
- [20] M. Weiner, Triebwerksinstandhaltung passgenau, MTU AEROREPORT, (2017), <https://aeroreport.de/de/aviation/triebwerksinstandhaltung-passgenau>, (2024-11-06).
- [21] B. Rottwinkel, A. Pereira, I. Alfred, C. Noelke, V. Wesling, S. Kaierle, Turbine blade tip single crystalline clad deposition with applied remelting passes for well oriented volume extension, Journal of Laser Applications 29 (2) (2017) 022310. [doi:10.2351/1.4983667](https://doi.org/10.2351/1.4983667).
- [22] A. Basak, R. Acharya, S. Das, Additive Manufacturing of Single-Crystal Superalloy CMSX-4 Through Scanning Laser Epitaxy: Computational Modeling, Experimental Process Development, and Process Parameter Optimization, Metallurgical and Materials Transactions A 47 (8) (2016) 3845–3859. [doi:10.1007/s11661-016-3571-y](https://doi.org/10.1007/s11661-016-3571-y).
- [23] A. Gontcharov, Y. Tian, P. Lowden, R. Tollett, M. Brochu, Advanced Welding Materials and Technologies for Repair of Turbine Engine Components Manufactured of High Gamma Prime Nickel Based Superalloys, in: Volume 6: Ceramics; Controls, Diagnostics, and Instrumentation; Education; Manufacturing Materials and Metallurgy, American Society of Mechanical Engineers, Oslo, Norway, (2018), p. V006T24A013. [doi:10.1115/GT2018-75862](https://doi.org/10.1115/GT2018-75862).

- [24] J. M. Wilson, C. Piya, Y. C. Shin, F. Zhao, K. Ramani, Remanufacturing of turbine blades by laser direct deposition with its energy and environmental impact analysis, *Journal of Cleaner Production* 80 (2014) 170–178. doi:[10.1016/j.jclepro.2014.05.084](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.05.084).
- [25] A. Aprilia, N. Wu, W. Zhou, Repair and restoration of engineering components by laser directed energy deposition, *Materials Today: Proceedings* 70 (2022) 206–211. doi:[10.1016/j.matpr.2022.09.022](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.022).
- [26] S. S. Babu, S. A. David, J. W. Park, J. M. Vitek, Joining of nickel base superalloy single crystals, *Science and Technology of Welding and Joining* 9 (1) (2004) 1–12. doi:[10.1179/136217104225017080](https://doi.org/10.1179/136217104225017080).
- [27] B. A. Rottwinkel, Verfahrenstechnische Grundlagen für das epitaxiale Risssschweißen in einkristallinen Nickelbasis-Superlegierungen, Ph.D. thesis, MyCoRe Community (2022). doi:[10.21268/20221111-0](https://doi.org/10.21268/20221111-0).
- [28] M. Gäumann, S. Henry, F. Cléton, J.-D. Wagnière, W. Kurz, Epitaxial laser metal forming: analysis of microstructure formation, *Materials Science and Engineering: A* 271 (1-2) (1999) 232–241. doi:[10.1016/S0921-5093\(99\)00202-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00202-6).
- [29] M. Gäumann, C. Bezençon, P. Canalis, W. Kurz, Single-crystal laser deposition of superalloys: processing–microstructure maps, *Acta Materialia* 49 (6) (2001) 1051–1062. doi:[10.1016/S1359-6454\(00\)00367-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00367-0).
- [30] R. Vilar, A. Almeida, E. C. Santos, Multilayer laser-assisted deposition on single crystal superalloy substrates, *International Journal of Microstructure and Materials Properties* 8 (1/2) (2013) 4. doi:[10.1504/IJMMP.2013.052642](https://doi.org/10.1504/IJMMP.2013.052642).
- [31] S. Kaierle, L. Overmeyer, I. Alfred, B. Rottwinkel, J. Hermsdorf, V. Wesling, N. Weidlich, Single-crystal turbine blade tip repair by laser cladding and remelting, *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology* 19 (2017) 196–199. doi:[10.1016/j.cirpj.2017.04.001](https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2017.04.001).
- [32] B. Rottwinkel, L. Schweitzer, C. Noelke, S. Kaierle, V. Wesling, Challenges for Single-crystal (SX) Crack Cladding, *Physics Procedia* 56 (2014) 301–308. doi:[10.1016/j.phpro.2014.08.175](https://doi.org/10.1016/j.phpro.2014.08.175).
- [33] R. Vilar, A. Almeida, Repair and manufacturing of single crystal Ni-based superalloys components by laser powder deposition - A review, *Journal of Laser Applications* 27 (S1) (2015) S17004. doi:[10.2351/1.4862697](https://doi.org/10.2351/1.4862697).

- [34] P. L. Fauchais, J. V. Heberlein, M. I. Boulos, Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part, Springer US, Boston, MA, (2014). [doi:10.1007/978-0-387-68991-3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-68991-3).
- [35] E. Lugscheider, F.-W. Bach (Eds.), Handbuch der thermischen Spritztechnik: Technologien - Werkstoffe - Fertigung, no. 139 in Fachbuchreihe Schweißtechnik, Verl. für Schweißen und Verwandte Verfahren, DVS-Verl, Düsseldorf, (2002).
- [36] T. Kalfhaus, Entwicklung von Reparaturmethoden für Nickel-Superlegierungen mittels thermischer Spritzverfahren, Ph.d. thesis, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsbibliothek (2019). [doi:10.13154/294-6620](https://doi.org/10.13154/294-6620).
- [37] T. A. Owoseni, I. Ciudad De Lara, S. Mathiyalagan, S. Björklund, S. Joshi, Microstructure and Tribological Performance of HVAF-Sprayed Ti-6Al-4V Coatings, Coatings 13 (11) (2023) 1952. [doi:10.3390/coatings13111952](https://doi.org/10.3390/coatings13111952).
- [38] R. Raelison, C. Verdy, H. Liao, Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications, Materials & Design 133 (2017) 266–287. [doi:10.1016/j.matdes.2017.07.067](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.067).
- [39] P. Khamsepour, J. Oberste-Berghaus, M. Aghasibeig, F. B. Ettouil, A. Dolatabadi, C. Moreau, The Effect of Spraying Parameters of the Inner-Diameter High-Velocity Air–Fuel (ID-HVAF) Torch on Characteristics of Ti-6Al-4V In-Flight Particles and Coatings Formed at Short Spraying Distances, Journal of Thermal Spray Technology 32 (2-3) (2023) 568–585. [doi:10.1007/s11666-023-01535-z](https://doi.org/10.1007/s11666-023-01535-z).
- [40] C. Yang, I. Baker, Directional recrystallisation processing: a review, International Materials Reviews 66 (4) (2021) 256–286. [doi:10.1080/09506608.2020.1819688](https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1819688).
- [41] J. Li, S. Johns, B. Iliescu, H. Frost, I. Baker, The effect of hot zone velocity and temperature gradient on the directional recrystallization of polycrystalline nickel, Acta Materialia 50 (18) (2002) 4491–4497. [doi:10.1016/S1359-6454\(02\)00265-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00265-3).
- [42] Z. Zhang, G. Chen, G. Chen, The effect of drawing velocity and phase transformation on the structure of directionally annealed iron, Materials Science and Engineering: A 434 (1-2) (2006) 58–62. [doi:10.1016/j.msea.2006.07.016](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.016).
- [43] G. Gottstein, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen, Springer-Lehrbuch, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2014). [doi:10.1007/978-3-642-36603-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36603-1).

-
- [44] R. Vaßen, E. Bakan, D. E. Mack, O. Guillon, A Perspective on Thermally Sprayed Thermal Barrier Coatings: Current Status and Trends, *Journal of Thermal Spray Technology* 31 (4) (2022) 685–698. doi:10.1007/s11666-022-01330-2.
- [45] H. Rick, *Gasturbinen und Flugantriebe: Grundlagen, Betriebsverhalten und Simulation*, VDI-Buch, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2013). doi:10.1007/978-3-540-79446-2.
- [46] H. Pucher, *Gasturbinen*, in: K.-H. Grote, J. Feldhusen (Eds.), *Dubbel*, Springer Berlin Heidelberg, (2005), pp. R82–R96. doi:10.1007/3-540-26620-8_120.
- [47] S. Energy, SGT-800, <https://www.siemens-energy.com/global/en/home/products-services/product/sgt-800.html>, (2024-11-07).
- [48] K. Ranasinghe, K. Guan, A. Gardi, R. Sabatini, Review of advanced low-emission technologies for sustainable aviation, *Energy* 188 (2019) 115945. doi:10.1016/j.energy.2019.115945.
- [49] W. W. Bathie, *Fundamentals of Gas Turbines*, 2nd Edition, J. Wiley & Sons, (1996).
- [50] Isentropenexponent, <https://www.chemie.de/lexikon/Isentropenexponent.html>, (2024-11-07).
- [51] N. P. Padture, M. Gell, E. H. Jordan, Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications, *Science* 296 (5566) (2002) 280–284. doi:10.1126/science.1068609.
- [52] D. R. Clarke, M. Oechsner, N. P. Padture, Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines, *MRS Bulletin* 37 (10) (2012) 891–898. doi:10.1557/mrs.2012.232.
- [53] S. Stecura, Two-layer thermal barrier coating for turbine airfoils - furnace and burner rig test results, NTRS - NASA Technical Reports Server, (2013).
- [54] D. Clarke, C. Levi, Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings, *Annual Review of Materials Research* 33 (1) (2003) 383–417. doi:10.1146/annurev.matsci.33.011403.113718.
- [55] N. P. Padture, Advanced structural ceramics in aerospace propulsion, *Nature Materials* 15 (8) (2016) 804–809. doi:10.1038/nmat4687.
- [56] G. Mehboob, M.-J. Liu, T. Xu, S. Hussain, G. Mehboob, A. Tahir, A review on failure mechanism of thermal barrier coatings and strategies to extend their life-

- me, *Ceramics International* 46 (7) (2020) 8497–8521. doi:[10.1016/j.ceramint.2019.12.200](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.200).
- [57] H.-J. Allelein, E. Bollin, H. Oehler, U. Schelling, *Energietechnik: Systeme zur Energieumwandlung. Kompaktwissen für Studium und Beruf*, 5th Edition, SpringerLink Bücher, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, (2010). doi:[10.1007/978-3-8348-9704-6](https://doi.org/10.1007/978-3-8348-9704-6).
- [58] A. Kracke, Superalloys, the Most Successful Alloy System of Modern Times-Past, Present, and Future, in: E. Ott, J. Groh, A. Banik, I. Dempster, T. Gabb, R. Helmink, X. Liu, A. Mitchell, G. Sjöberg, A. Wusatowska-Sarnek (Eds.), *Superalloy 718 and Derivatives*, 1st Edition, Wiley, (2010), pp. 13–50. doi:[10.1002/9781118495223.ch2](https://doi.org/10.1002/9781118495223.ch2).
- [59] T. M. Pollock, S. Tin, Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure and Properties, *Journal of Propulsion and Power* 22 (2) (2006) 361–374. doi:[10.2514/1.18239](https://doi.org/10.2514/1.18239).
- [60] R. Schafrik, R. Sprague, *Saga of Gas Turbine Materials*, Part III, AMP - ASM International (2004) 29–33.
- [61] F. I. Versnyder, M. Shank, The development of columnar grain and single crystal high temperature materials through directional solidification, *Materials Science and Engineering* 6 (4) (1970) 213–247. doi:[10.1016/0025-5416\(70\)90050-9](https://doi.org/10.1016/0025-5416(70)90050-9).
- [62] T. Maciąg, K. Rzyman, R. Przeliorz, DSC Analysis Of Order–Disorder Transition In Ni3Al Based Alloys From Ni-Al-Cr System, *Archives of Metallurgy and Materials* 60 (3) (2015) 1871–1876. doi:[10.1515/amm-2015-0319](https://doi.org/10.1515/amm-2015-0319).
- [63] M. E. Pessah, P. Caron, T. Khan, Effect of phase on the mechanical properties of a nickel-base single crystal superalloy, *Superalloys* (1992) 567–576.
- [64] K. Wintrich, *Schädigungsverhalten der einkristallinen Superlegierung CMSX-4 bei Hochtemperaturbelastung*, Ph.D. thesis, Universität Darmstadt (2004).
- [65] G. Çam, M. Koçak, Progress in joining of advanced materials, *International Materials Reviews* 43 (1) (1998) 1–44. doi:[10.1179/imr.1998.43.1.1](https://doi.org/10.1179/imr.1998.43.1.1).
- [66] A. Basak, Additive manufacturing of high-gamma prime nickel-based superalloys through selective laser melting (SLM), (2019), pp. 554–575, proceedings of the 30th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium - An Additive Manufacturing Conference, SFF 2019. Conference date: 12-08-2019 Through 14-08-2019.

-
- [67] B. Rutttert, Heiisostatisches Pressen von Ni-basis Superlegierungen, Ph.d. thesis, Bochum (2019). doi:[10.13154/294-6787](https://doi.org/10.13154/294-6787).
- [68] M. V. Nathal, R. A. Mackay, R. G. Garlick, Temperature Dependence of γ - γ' Lattice Mismatch in Nickel-base Superalloys, *Materials Science and Engineering* 75 (1985) 195–205. doi:[10.1016/0025-5416\(85\)90189-2](https://doi.org/10.1016/0025-5416(85)90189-2).
- [69] L. Mller, T. Link, M. Feller-Kniepmeier, Temperature dependence of the thermal lattice mismatch in a single crystal nickel-base superalloy measured by neutron diffraction, *Scripta Metallurgica et Materialia* 26 (8) (1992) 1297–1302. doi:[10.1016/0956-716X\(92\)90580-8](https://doi.org/10.1016/0956-716X(92)90580-8).
- [70] R. Vlkl, U. Glatzel, M. Feller-Kniepmeier, Measurement of the lattice misfit in the single crystal nickel based superalloys CMSX-4, SRR99 and SC16 by convergent beam electron diffraction, *Acta Materialia* 46 (12) (1998) 4395–4404. doi:[10.1016/S1359-6454\(98\)00085-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00085-8).
- [71] D. Siebrger, H. Knake, U. Glatzel, Temperature dependence of the elastic moduli of the nickel-base superalloy CMSX-4 and its isolated phases, *Materials Science and Engineering: A* 298 (1-2) (2001) 26–33. doi:[10.1016/S0921-5093\(00\)01318-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01318-6).
- [72] K. Demtröder, G. Eggeler, J. Schreuer, Influence of microstructure on macroscopic elastic properties and thermal expansion of nickel-base superalloys ERBO/1 and LEK94: Zum Einfluss der Mikrostruktur auf die elastischen Eigenschaften und auf die thermische Ausdehnung der einkristallinen Superlegierungen ERBO/1 und LEK, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 46 (6) (2015) 563–576. doi:[10.1002/mawe.201500406](https://doi.org/10.1002/mawe.201500406).
- [73] R. Hobbs, L. Zhang, C. Rae, S. Tin, Mechanisms of Topologically Close-Packed Phase Suppression in an Experimental Ruthenium-Bearing Single-Crystal Nickel-Base Superalloy at 1100 °C, *Metallurgical and Materials Transactions A* 39 (5) (2008) 1014–1025. doi:[10.1007/s11661-008-9490-9](https://doi.org/10.1007/s11661-008-9490-9).
- [74] C. Rae, R. Reed, The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys, *Acta Materialia* 49 (19) (2001) 4113–4125. doi:[10.1016/S1359-6454\(01\)00265-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00265-8).
- [75] M. Gell, D. Duhl, A. Giamei, The Development of Single Crystal Superalloy Turbine Blades, in: *Superalloys 1980 (Fourth International Symposium)*, TMS, (1980), pp. 205–214. doi:[10.7449/1980/Superalloys_1980_205_214](https://doi.org/10.7449/1980/Superalloys_1980_205_214).

- [76] E. Çadırılı, A. Aker, Y. Kaygısız, M. Şahin, Influences of Growth Velocity and Fe Content on Microstructure, Microhardness and Tensile Properties of Directionally Solidified Al-1.9Mn-xFe Ternary Alloys, *Materials Research* 20 (3) (2017) 801–813. [doi:10.1590/1980-5373-mr-2017-0048](https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0048).
- [77] C. Hagenlocher, F. Fetzer, D. Weller, R. Weber, T. Graf, Explicit analytical expressions for the influence of welding parameters on the grain structure of laser beam welds in aluminium alloys, *Materials & Design* 174 (2019) 107791. [doi:10.1016/j.matdes.2019.107791](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107791).
- [78] J. Miller, Heat Extraction and Dendritic Growth during Directional Solidification of Single-Crystal Nickel-base Superalloys (2011).
- [79] P. W. Bridgman, Crystals and their manufacture, US1793672A (1931).
- [80] P. R. Sahm, I. Egry, T. Volkmann (Eds.), *Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (1999). [doi:10.1007/978-3-642-58523-4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-58523-4).
- [81] D. M. Stefanescu, R. Ruxanda, Fundamentals of Solidification, in: G. F. Van der Voort (Ed.), *Metallography and Microstructures*, ASM International, (2004), pp. 71–92. [doi:10.31399/asm.hb.v09.a0003724](https://doi.org/10.31399/asm.hb.v09.a0003724).
- [82] E. Rzyankina, M. Pytel, N. Mahomed, A. Nowotnik, Solution Heat Treatment of Single Crystal Castings of CMSX-4 Nickel-base Superalloy International Conference on Competitive Manufacturing at Stellenbosch, South Africa (2016).
- [83] S. Hegde, R. Kearsey, J. Beddoes, Designing homogenization-solution heat treatments for single crystal superalloys, *Materials Science and Engineering: A* 527 (21–22) (2010) 5528–5538. [doi:10.1016/j.msea.2010.05.019](https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.05.019).
- [84] S. Hegde, R. Kearsey, J. Beddoes, Resolidification behavior of single-crystal superalloys, *Scripta Materialia* 57 (9) (2007) 837–840. [doi:10.1016/j.scriptamat.2007.07.001](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.07.001).
- [85] M. Karunaratne, P. Carter, R. Reed, Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni-Re, Ni-Ta and Ni-W systems between 900 and 1300°C, *Materials Science and Engineering: A* 281 (1–2) (2000) 229–233. [doi:10.1016/S0921-5093\(99\)00705-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00705-4).
- [86] M. Karunaratne, P. Carter, R. Reed, On the diffusion of aluminium and titanium in the Ni-rich Ni-Al-Ti system between 900 and 1200°C, *Acta Materialia* 49 (5) (2001) 861–875. [doi:10.1016/S1359-6454\(00\)00390-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00390-6).

- [87] M. H. Müller, Untersuchungen zum Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Schädigung und Instandhaltung von Turboluftstrahltriebwerken, Ph.D. thesis, Universität Stuttgart (2013).
- [88] J.-P. Immarigeon, W. Beres, P. Au, A. Fahr, W. Wallace, Life cycle management strategies for aging engines (Feb. 2003).
- [89] J. Rösler, M. Bäker, H. Harders (Eds.), Mechanisches Verhalten der Werkstoffe, 3rd Edition, SpringerLink Bücher, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, (2008). doi: [10.1007/978-3-8351-9245-4](https://doi.org/10.1007/978-3-8351-9245-4).
- [90] K. Harris, G. Erickson, S. Sikkenga, W. Brentnall, J. Aurrecoechea, K. Kubarych, Development of the Rhenium Containing Superalloys CMSX-4 & CM 186 LC for Single Crystal Blade and Directionally Solidified Vane Applications in Advanced Turbine Engines, in: Superalloys 1992 (Seventh International Symposium), TMS, (1992), pp. 297–306. doi: [10.7449/1992/Superalloys_1992_297_306](https://doi.org/10.7449/1992/Superalloys_1992_297_306).
- [91] A. Sengupta, S. K. Putatunda, L. Bartosiewicz, J. Hangas, P. J. Nailos, M. Peputapeck, F. E. Alberts, Tensile behavior of a new single crystal nickel-based superalloy (CMSX-4) at room and elevated temperatures, Journal of Materials Engineering and Performance 3 (5) (1994) 664–672. doi: [10.1007/BF02645265](https://doi.org/10.1007/BF02645265).
- [92] D. Radaj, M. Vormwald, Ermüdungsfestigkeit: Grundlagen für Ingenieure, 3rd Edition, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2007). doi: [10.1007/978-3-540-71459-0](https://doi.org/10.1007/978-3-540-71459-0).
- [93] Rolls-Royce Limited, Rolls-Royce Plc (Eds.), The Jet Engine, 6th Edition, Rolls-Royce, London, 2005.
- [94] B. C. Wilson, J. A. Hickman, G. E. Fuchs, The effect of solution heat treatment on a single-crystal Ni-based superalloy, JOM 55 (3) (2003) 35–40. doi: [10.1007/s11837-003-0158-z](https://doi.org/10.1007/s11837-003-0158-z).
- [95] G. Erickson, The Development and Application of CMSX-10, in: Superalloys 1996 (Eighth International Symposium), TMS, (1996), pp. 35–44. doi: [10.7449/1996/Superalloys_1996_35_44](https://doi.org/10.7449/1996/Superalloys_1996_35_44).
- [96] A. Aprilia, W. L. K. Nguyen, A. Khairyanto, W. C. Pang, S. B. Tor, G. Seet, Towards automated remanufacturing process with additive manufacturingProc. Of the 3rd Intl. Conf. on Progress in Additive Manufacturing (Pro-AM 2018) (2018). doi: [10.25341/D4SW2N](https://doi.org/10.25341/D4SW2N).

- [97] R. M. Macintyre, The Use of Lasers in Rolls-Royce, in: C. W. Draper, P. Mazzoldi (Eds.), *Laser Surface Treatment of Metals*, Springer Netherlands, Dordrecht, (1986), pp. 545–549. doi:[10.1007/978-94-009-4468-8_47](https://doi.org/10.1007/978-94-009-4468-8_47).
- [98] Q.-l. Zhang, J.-h. Yao, J. Mazumder, Laser Direct Metal Deposition Technology and Microstructure and Composition Segregation of Inconel 718 Superalloy, *Journal of Iron and Steel Research International* 18 (4) (2011) 73–78. doi:[10.1016/S1006-706X\(11\)60054-X](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(11)60054-X).
- [99] H. Qi, M. Azer, A. Ritter, Studies of Standard Heat Treatment Effects on Microstructure and Mechanical Properties of Laser Net Shape Manufactured INCONEL 718, *Metallurgical and Materials Transactions A* 40 (10) (2009) 2410–2422. doi:[10.1007/s11661-009-9949-3](https://doi.org/10.1007/s11661-009-9949-3).
- [100] Z. Chen, W. Li, L. Wang, X. Wei, Z. Liu, Investigation on the hot crack sensitivity of a nickel-based single crystal superalloy fabricated by epitaxial laser metal forming, *Journal of Alloys and Compounds* 931 (2023) 167436. doi:[10.1016/j.jallcom.2022.167436](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167436).
- [101] F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz, Deutsche Gesellschaft für Materialkunde, Universität Hannover (Eds.), *Moderne Beschichtungsverfahren*, Wiley-VCH, Weinheim, (2005).
- [102] Thermisches Spritzen - Begriffe, Einteilung (ISO 14917:2017) (2017).
- [103] Jülich Thermal Spray Center (JTSC), <https://www.fz-juelich.de/de/imd/imd-2/forschung/werkstoffe-fuer-hochtemperaturtechnologien-1/juelich-thermal-spray-center-jtsc>, (2024-12-15).
- [104] T. Clyne, Residual Stresses in Surface Coatings and Their Effects on Interfacial Debonding, Vol. 116-117, 1995. doi:[10.4028/www.scientific.net/KEM.116-117.307](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.116-117.307).
- [105] A. G. Evans, G. B. Crumley, R. E. Demaray, On the mechanical behavior of brittle coatings and layers, *Oxidation of Metals* 20 (5-6) (1983) 193–216. doi:[10.1007/BF00656841](https://doi.org/10.1007/BF00656841).
- [106] E. Macherauch, H.-W. Zoch, *Praktikum in Werkstoffkunde: 91 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik*, 11th Edition, SpringerLink Bücher, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, (2011). doi:[10.1007/978-3-8348-9884-5](https://doi.org/10.1007/978-3-8348-9884-5).
- [107] P. Withers, H. Bhadeshia, Residual stress. Part 2 - Nature and origins, *Materials Science and Technology* 17 (4) (2001) 366–375. doi:[10.1179/026708301101510087](https://doi.org/10.1179/026708301101510087).

- [108] T. W. Clyne, S. C. Gill, Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work, *Journal of Thermal Spray Technology* 5 (4) (1996) 401–418. [doi:10.1007/BF02645271](https://doi.org/10.1007/BF02645271).
- [109] S. Kuroda, T. Clyne, The quenching stress in thermally sprayed coatings, *Thin Solid Films* 200 (1) (1991) 49–66. [doi:10.1016/0040-6090\(91\)90029-W](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90029-W).
- [110] T. Varis, T. Suhonen, J. Laakso, M. Jokipii, P. Vuoristo, Evaluation of Residual Stresses and Their Influence on Cavitation Erosion Resistance of High Kinetic HVOF and HVOF-Sprayed WC-CoCr Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 29 (6) (2020) 1365–1381. [doi:10.1007/s11666-020-01037-2](https://doi.org/10.1007/s11666-020-01037-2).
- [111] J. Schmitt, J. Fiebig, S. Schröder, O. Guillon, R. Vaßen, Adjusting Residual Stresses During Cold Spray Deposition of IN718, *Journal of Thermal Spray Technology* 33 (1) (2024) 210–220. [doi:10.1007/s11666-023-01673-4](https://doi.org/10.1007/s11666-023-01673-4).
- [112] V. Luzin, K. Spencer, M.-X. Zhang, Residual stress and thermo-mechanical properties of cold spray metal coatings, *Acta Materialia* 59 (3) (2011) 1259–1270. [doi:10.1016/j.actamat.2010.10.058](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.10.058).
- [113] S. Rech, A. Trentin, S. Vezzù, J.-G. Legoux, E. Irissou, M. Guagliano, Influence of Pre-Heated Al 6061 Substrate Temperature on the Residual Stresses of Multipass Al Coatings Deposited by Cold Spray, *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (1-2) (2011) 243–251. [doi:10.1007/s11666-010-9596-7](https://doi.org/10.1007/s11666-010-9596-7).
- [114] E. Held, Eigenspannungsanalyse an Schichtverbunden mittels inkrementeller Bohrlochmethode, Ph.D. thesis (2014).
- [115] R. C. Tucker (Ed.), *ASM handbook. 5A: Thermal spray technology*, ASM International, Materials Park, Ohio, (2013).
- [116] H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye, Bonding mechanism in cold gas spraying, *Acta Materialia* 51 (15) (2003) 4379–4394. [doi:10.1016/S1359-6454\(03\)00274-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00274-X).
- [117] T. Schmidt, H. Assadi, F. Gärtner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, T. Klassen, From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (5-6) (2009) 794. [doi:10.1007/s11666-009-9357-7](https://doi.org/10.1007/s11666-009-9357-7).
- [118] T. Stoltenhoff, H. Kreye, Kaltgasspritzen von Kupfer: eine strömungsmechanische und werkstoffkundliche Analyse und Optimierung des Spritzprozesses, *Berichte aus der Werkstofftechnik*, Shaker, Aachen, (2004).

- [119] M. Yamada, H. Isago, H. Nakano, M. Fukumoto, Cold Spraying of TiO₂ Photocatalyst Coating With Nitrogen Process Gas, *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (6) (2010) 1218–1223. doi:[10.1007/s11666-010-9520-1](https://doi.org/10.1007/s11666-010-9520-1).
- [120] S. Ravanbakhsh, H. Assadi, H. Nekoomanesh, A. Hassanzadeh, E. Taheri-Nassaj, Cold Spraying of Ceramic Coatings - A Feasibility Study, Hamburg, Germany, (2011), pp. 303–307. doi:[10.31399/asm.cp.itsc2011p0303](https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2011p0303).
- [121] A. Vardelle, C. Moreau, J. Akedo, H. Ashrafizadeh, C. C. Berndt, J. O. Berghaus, M. Boulos, J. Brogan, A. C. Bourtsalas, A. Dolatabadi, M. Dorfman, T. J. Eden, P. Fauchais, G. Fisher, F. Gaertner, M. Gindrat, R. Henne, M. Hyland, E. Irissou, E. H. Jordan, K. A. Khor, A. Killinger, Y.-C. Lau, C.-J. Li, L. Li, J. Longtin, N. Markocsan, P. J. Masset, J. Matejcek, G. Mauer, A. McDonald, J. Mostaghimi, S. Sampath, G. Schiller, K. Shinoda, M. F. Smith, A. A. Syed, N. J. Themelis, F.-L. Toma, J. P. Trelles, R. Vassen, P. Vuoristo, The 2016 Thermal Spray Roadmap, *Journal of Thermal Spray Technology* 25 (8) (2016) 1376–1440. doi:[10.1007/s11666-016-0473-x](https://doi.org/10.1007/s11666-016-0473-x).
- [122] L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*, J. Wiley and sons, Chichester, West Sussex, (2008).
- [123] Kaltgassspritz-Systeme | Impact Innovations.
- [124] K. Ogawa, D. Seo, Repair of Turbine Blades Using Cold Spray Technique, in: E. Benini (Ed.), *Advances in Gas Turbine Technology*, InTech, (2011). doi:[10.5772/23623](https://doi.org/10.5772/23623).
- [125] M. Grujicic, C. Zhao, W. DeRosset, D. Helfrich, Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process, *Materials & Design* 25 (8) (2004) 681–688. doi:[10.1016/j.matdes.2004.03.008](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.03.008).
- [126] M. Hassani-Gangaraj, D. Veysset, V. K. Champagne, K. A. Nelson, C. A. Schuh, Adiabatic shear instability is not necessary for adhesion in cold spray, *Acta Materialia* 158 (2018) 430–439. doi:[10.1016/j.actamat.2018.07.065](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.07.065).
- [127] V. K. Champagne, D. J. Helfrich, M. D. Trexler, B. M. Gabriel, The effect of cold spray impact velocity on deposit hardness, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 18 (6) (2010) 065011. doi:[10.1088/0965-0393/18/6/065011](https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/6/065011).

- [128] M. A. Adaan-Nyiaak, A. A. Tiamiyu, Recent advances on bonding mechanism in cold spray process: A review of single-particle impact methods, *Journal of Materials Research* 38 (1) (2023) 69–95. [doi:10.1557/s43578-022-00764-2](https://doi.org/10.1557/s43578-022-00764-2).
- [129] R. Huang, H. Fukanuma, Study of the Influence of Particle Velocity on Adhesive Strength of Cold Spray Deposits, *Journal of Thermal Spray Technology* 21 (3-4) (2012) 541–549. [doi:10.1007/s11666-011-9707-0](https://doi.org/10.1007/s11666-011-9707-0).
- [130] S. Yin, M. Meyer, W. Li, H. Liao, R. Lupoi, Gas Flow, Particle Acceleration, and Heat Transfer in Cold Spray: A review, *Journal of Thermal Spray Technology* 25 (5) (2016) 874–896. [doi:10.1007/s11666-016-0406-8](https://doi.org/10.1007/s11666-016-0406-8).
- [131] P. C. King, M. Jahedi, Relationship between particle size and deformation in the cold spray process, *Applied Surface Science* 256 (6) (2010) 1735–1738. [doi:10.1016/j.apsusc.2009.09.104](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.09.104).
- [132] M. Meyer, S. Yin, K. McDonnell, O. Stier, R. Lupoi, Feed rate effect on particulate acceleration in Cold Spray under low stagnation pressure conditions, *Surface and Coatings Technology* 304 (2016) 237–245. [doi:10.1016/j.surfcoat.2016.07.017](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.017).
- [133] R. G. Neo, K. Wu, S. C. Tan, W. Zhou, Effect of Spray Distance and Powder Feed Rate on Particle Velocity in Cold Spray Processes, *Metals* 12 (1) (2022) 75. [doi:10.3390/met12010075](https://doi.org/10.3390/met12010075).
- [134] O. C. Ozdemir, C. A. Widener, M. J. Carter, K. W. Johnson, Predicting the Effects of Powder Feeding Rates on Particle Impact Conditions and Cold Spray Deposited Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 26 (7) (2017) 1598–1615. [doi:10.1007/s11666-017-0611-0](https://doi.org/10.1007/s11666-017-0611-0).
- [135] J. Pattison, S. Celotto, R. Morgan, M. Bray, W. O'Neill, Cold gas dynamic manufacturing: A non-thermal approach to freeform fabrication, *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 47 (3-4) (2007) 627–634. [doi:10.1016/j.ijmachtools.2006.05.001](https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2006.05.001).
- [136] S. Joshi, P. Nylen, Advanced Coatings by Thermal Spray Processes, *Technologies* 7 (4) (2019) 79. [doi:10.3390/technologies7040079](https://doi.org/10.3390/technologies7040079).
- [137] D. L.-M. Berger, D. S. Matthews, Potenzial von HVOF-Spritzprozessen Potential of HVOF Spray Processes, *Thermal Spray Bulletin*, Ausgabe 1 2013 (2013).
- [138] K. Torkashvand, S. Joshi, M. Gupta, Advances in Thermally Sprayed WC-Based Wear-Resistant Coatings: Co-free Binders, Processing Routes and Tribological

- Behavior, *Journal of Thermal Spray Technology* 31 (3) (2022) 342–377. doi:
[10.1007/s11666-022-01358-4](https://doi.org/10.1007/s11666-022-01358-4).
- [139] K. Bobzin, M. Öte, M. A. Knoch, J. Sommer, Influence of powder feed rate on corrosion and wear properties of Fe-based HVOF coatings, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 373 (2018) 012012. doi:[10.1088/1757-899X/373/1/012012](https://doi.org/10.1088/1757-899X/373/1/012012).
- [140] R. J. Alroy, R. Pandey, M. Kamaraj, G. Sivakumar, Role of process parameters on microstructure, mechanical properties and erosion performance of HVOF sprayed Cr₃C₂-NiCr coatings, *Surface and Coatings Technology* 449 (2022) 128941. doi:[10.1016/j.surfcoat.2022.128941](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128941).
- [141] A. Ganvir, A. R. Jahagirdar, A. Mulone, L. Örnfeldt, S. Björklund, U. Klement, S. Joshi, Novel utilization of liquid feedstock in high velocity air fuel (HVOF) spraying to deposit solid lubricant reinforced wear resistant coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 295 (2021) 117203. doi:[10.1016/j.jmatprotec.2021.117203](https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117203).
- [142] V. Matikainen, H. Koivuluoto, P. Vuoristo, J. Schubert, Houdková, Effect of Nozzle Geometry on the Microstructure and Properties of HVOF-Sprayed WC-10Co₄Cr and Cr₃C₂-25NiCr Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 27 (4) (2018) 680–694. doi:[10.1007/s11666-018-0717-z](https://doi.org/10.1007/s11666-018-0717-z).
- [143] S. Mahade, O. Aranke, S. Björklund, S. Dizdar, S. Awe, R. Mušálek, F. Lukáč, S. Joshi, Influence of processing conditions on the microstructure and sliding wear of a promising Fe-based coating deposited by HVOF, *Surface and Coatings Technology* 409 (2021) 126953. doi:[10.1016/j.surfcoat.2021.126953](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126953).
- [144] W. Trompetter, M. Hyland, D. McGrouther, P. Munroe, A. Markwitz, Effect of Substrate Hardness on Splat Morphology in High-Velocity Thermal Spray Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (4) (2006) 663–669. doi:[10.1361/105996306X147261](https://doi.org/10.1361/105996306X147261).
- [145] K. Torkashvand, M. Gupta, S. Björklund, F. Marra, L. Baiamonte, S. Joshi, Influence of nozzle configuration and particle size on characteristics and sliding wear behaviour of HVOF-sprayed WC-CoCr coatings, *Surface and Coatings Technology* 423 (2021) 127585. doi:[10.1016/j.surfcoat.2021.127585](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127585).
- [146] C. Lyphout, S. Björklund, M. Karlsson, M. Runte, G. Reisel, P. Boccaccio, Screening Design of Supersonic Air Fuel Processing for Hard Metal Coatings, *Journal*

- of Thermal Spray Technology 23 (8) (2014) 1323–1332. doi:[10.1007/s11666-014-0139-5](https://doi.org/10.1007/s11666-014-0139-5).
- [147] R. K. Kumar, M. Kamaraj, S. Seetharamu, T. Pramod, P. Sampathkumaran, Effect of Spray Particle Velocity on Cavitation Erosion Resistance Characteristics of HVOF and HVAF Processed 86WC-10Co4Cr Hydro Turbine Coatings, Journal of Thermal Spray Technology 25 (6) (2016) 1217–1230. doi:[10.1007/s11666-016-0427-3](https://doi.org/10.1007/s11666-016-0427-3).
- [148] V. Matikainen, K. Khanlari, A. Milanti, H. Koivuluoto, P. Vuoristo, Spray Parameter Effect on HVAF Sprayed (Fe, Cr)C-30FeNiCrSi Hardmetal Coatings, in: A. Agarwal, G. Bolelli, A. Concustell, Y.-C. Lau, A. McDonald, F.-L. Toma, E. Turunen, C. Widener (Eds.), ITSC 2016, Shanghai, People's Republic of China, 2016, pp. 184–189. doi:[10.31399/asm.cp.itsc2016p0184](https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2016p0184).
- [149] H. R. Salimijazi, T. W. Coyle, J. Mostaghimi, Vacuum plasma spraying: A new concept for manufacturing Ti-6Al-4V structures, JOM 58 (9) (2006) 50–56. doi:[10.1007/s11837-006-0083-z](https://doi.org/10.1007/s11837-006-0083-z).
- [150] M. Di Ferdinando, A. Fossati, A. Lavacchi, U. Bardi, F. Borgioli, C. Borri, C. Giolli, A. Scrivani, Isothermal oxidation resistance comparison between air plasma sprayed, vacuum plasma sprayed and high velocity oxygen fuel sprayed CoNi-CrAlY bond coats, Surface and Coatings Technology 204 (15) (2010) 2499–2503. doi:[10.1016/j.surfcoat.2010.01.031](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.01.031).
- [151] S. Saeidi, K. T. Voisey, D. G. McCartney, Mechanical Properties and Microstructure of VPS and HVOF CoNiCrAlY Coatings, Journal of Thermal Spray Technology 20 (6) (2011) 1231–1243. doi:[10.1007/s11666-011-9666-5](https://doi.org/10.1007/s11666-011-9666-5).
- [152] S. Sampath, H. Herman, Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition, Journal of Thermal Spray Technology 5 (4) (1996) 445–456. doi:[10.1007/BF02645275](https://doi.org/10.1007/BF02645275).
- [153] A. Refke, G. Barbezat, J. Dorier, M. Gindrat, C. Hollenstein, Characterization of LPPS Processes Under Various Spray Conditions for Potential Applications, Orlando, Florida, USA, (2003), pp. 581–588. doi:[10.31399/asm.cp.itsc2003p0581](https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2003p0581).
- [154] T. Kalfhaus, M. Schneider, B. Rutttert, D. Sebold, T. Hammerschmidt, J. Frenzel, R. Drautz, W. Theisen, G. Eggeler, O. Guillon, R. Vassen, Repair of Ni-based single-crystal superalloys using vacuum plasma spray, Materials & Design 168 (2019) 107656. doi:[10.1016/j.matdes.2019.107656](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107656).

- [155] O. Kovářík, P. Haušild, J. Siegl, T. Chráska, J. Matějčíček, Z. Pala, M. Boulos, The influence of substrate temperature on properties of APS and VPS W coatings, *Surface and Coatings Technology* 268 (2015) 7–14. [doi:10.1016/j.surfcoat.2014.07.041](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.041).
- [156] S.-W. Yao, T. Liu, C.-J. Li, G.-J. Yang, C.-X. Li, Epitaxial growth during the rapid solidification of plasma-sprayed molten TiO₂ splat, *Acta Materialia* 134 (2017) 66–80. [doi:10.1016/j.actamat.2017.05.052](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.052).
- [157] E.-J. Yang, G.-J. Yang, X.-T. Luo, C.-J. Li, M. Takahashi, Epitaxial Grain Growth During Splat Cooling of Alumina Droplets Produced by Atmospheric Plasma Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology* 22 (2-3) (2013) 152–157. [doi:10.1007/s11666-012-9862-y](https://doi.org/10.1007/s11666-012-9862-y).
- [158] V. Champagne, D. Helfrich, Critical Assessment 11: Structural repairs by cold spray, *Materials Science and Technology* 31 (6) (2015) 627–634. [doi:10.1179/1743284714Y.0000000723](https://doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000723).
- [159] T. Kalfhaus, H. Schaar, F. Thaler, B. Rutttert, D. Sebold, J. Frenzel, I. Steinbach, W. Theisen, O. Guillon, T. Clyne, R. Vassen, Path to single-crystalline repair and manufacture of Ni-based superalloy using directional annealing, *Surface and Coatings Technology* 405 (2021) 126494. [doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126494](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126494).
- [160] J. Fiebig, E. Bakan, T. Kalfhaus, G. Mauer, O. Guillon, R. Vaßen, Thermal Spray Processes for the Repair of Gas Turbine Components, *Advanced Engineering Materials* 22 (6) (2020) 1901237. [doi:10.1002/adem.201901237](https://doi.org/10.1002/adem.201901237).
- [161] J. W. Murray, M. V. Zuccoli, T. Hussain, Heat Treatment of Cold-Sprayed C355 Al for Repair: Microstructure and Mechanical Properties, *Journal of Thermal Spray Technology* 27 (1-2) (2018) 159–168. [doi:10.1007/s11666-017-0665-z](https://doi.org/10.1007/s11666-017-0665-z).
- [162] W. Li, K. Yang, S. Yin, X. Yang, Y. Xu, R. Lupoi, Solid-state additive manufacturing and repairing by cold spraying: A review, *Journal of Materials Science & Technology* 34 (3) (2018) 440–457. [doi:10.1016/j.jmst.2017.09.015](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.09.015).
- [163] D. E. Budinger, Method for HVOF or LPPS restoration coating repair of a nickel-base superalloy article, US7811396B2 (2010).
- [164] M. Minor, Method of repairing worn portions of a turbine component restoration using cathodic arc or low pressure plasma spraying (LPPS) and high isostatic pressing (HIP), EP1629929A1 (2004).

-
- [165] S. Yin, P. Cavaliere, B. Aldwell, R. Jenkins, H. Liao, W. Li, R. Lupoi, Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications, *Additive Manufacturing* 21 (2018) 628–650. doi:10.1016/j.addma.2018.04.017.
- [166] R. Raoelison, Y. Xie, T. Sapanathan, M. Planche, R. Kromer, S. Costil, C. Langlade, Cold gas dynamic spray technology: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date, *Additive Manufacturing* 19 (2018) 134–159. doi:10.1016/j.addma.2017.07.001.
- [167] C. A. Widener, M. J. Carter, O. C. Ozdemir, R. H. Hrabe, B. Hoiland, T. E. Stamey, V. K. Champagne, T. J. Eden, Application of High-Pressure Cold Spray for an Internal Bore Repair of a Navy Valve Actuator, *Journal of Thermal Spray Technology* 25 (1-2) (2016) 193–201. doi:10.1007/s11666-015-0366-4.
- [168] L. Baiamonte, S. Björklund, A. Mulone, U. Klement, S. Joshi, Carbide-laden coatings deposited using a hand-held high-velocity air-fuel (HVOF) spray gun, *Surface and Coatings Technology* 406 (2021) 126725. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126725.
- [169] E.N. da C. Andrade, Preparation of single crystal wires of metals of high melting point, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* 163 (912) (1937) 16–18. doi:10.1098/rspa.1937.0206.
- [170] I. Baker, J. Li, Directional annealing of cold-rolled copper single crystals, *Acta Materialia* 50 (4) (2002) 805–813. doi:10.1016/S1359-6454(01)00384-6.
- [171] P. Poza, M. Garrido-Maneiro, Cold-sprayed coatings: Microstructure, mechanical properties, and wear behaviour, *Progress in Materials Science* 123 (2022) 100839. doi:10.1016/j.pmatsci.2021.100839.
- [172] F. Humphreys, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Elsevier, (2004). doi:10.1016/B978-0-08-044164-1.X5000-2.
- [173] R. K. Hotzler, T. K. Glasgow, The influence of γ' on the recrystallization of an oxide dispersion strengthened superalloy - Ma 6000e, *Metallurgical Transactions A* 13 (10) (1982) 1665–1674. doi:10.1007/BF02647821.
- [174] M. Mujahid, J. W. Martin, Development of microstructures of high grain aspect ratio during zone annealing of oxide dispersion strengthened superalloys, *Materials Science and Technology* 10 (8) (1994) 703–710. doi:10.1179/mst.1994.10.8.703.

- [175] R. L. Cairns, L. R. Curwick, J. S. Benjamin, Grain growth in dispersion strengthened superalloys by moving zone heat treatments, *Metallurgical Transactions A* 6 (1) (1975) 179–188. doi:[10.1007/BF02673686](https://doi.org/10.1007/BF02673686).
- [176] Z.-W. Zhang, G.-L. Chen, G. Chen, The effect of crystallographic texture on columnar grain growth in commercial pure iron during directional annealing, *Materials Science and Engineering: A* 435–436 (2006) 573–578. doi:[10.1016/j.msea.2006.07.094](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.094).
- [177] D. C. Cox, B. Roebuck, C. M. F. Rae, R. C. Reed, Recrystallisation of single crystal superalloy CMSX-4, *Materials Science and Technology* 19 (4) (2003) 440–446. doi:[10.1179/026708303225010731](https://doi.org/10.1179/026708303225010731).
- [178] S. Lee, D. Yoon, M. Henry, Abnormal grain growth and grain boundary faceting in a model Ni-base superalloy, *Acta Materialia* 48 (12) (2000) 3071–3080. doi:[10.1016/S1359-6454\(00\)00119-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00119-1).
- [179] M. Ramsperger, R. F. Singer, C. Körner, Microstructure of the Nickel-Base Superalloy CMSX-4 Fabricated by Selective Electron Beam Melting, *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (3) (2016) 1469–1480. doi:[10.1007/s11661-015-3300-y](https://doi.org/10.1007/s11661-015-3300-y).
- [180] W. Sha, H. K. D. H. Bhadeshia, Directional recrystallization in mechanically alloyed oxide dispersion-strengthened metals by annealing in a moving temperature gradient, *Journal of Materials Science* 30 (6) (1995) 1439–1444. doi:[10.1007/BF00375245](https://doi.org/10.1007/BF00375245).
- [181] J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys. 1: Equilibrium and General Kinetic Theory*, 2nd Edition, no. 15 in *International Series on Materials Science and Technology*, Pergamon Pr, Oxford, (1975).
- [182] S. Weissmann, *Selected powder diffraction data for metals and alloys*, (1978).
- [183] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data.*, (1995).
- [184] J. Li, I. Baker, An EBSP study of directionally recrystallized cold-rolled nickel, *Materials Science and Engineering: A* 392 (1-2) (2005) 8–22. doi:[10.1016/j.msea.2004.07.017](https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.07.017).
- [185] P. N. Quested, R. F. Brooks, L. Chapman, R. Morrell, Y. Youssef, K. C. Mills, Measurement and estimation of thermophysical properties of nickel based superalloys, *Materials Science and Technology* 25 (2) (2009) 154–162. doi:[10.1179/174328408X361454](https://doi.org/10.1179/174328408X361454).

-
- [186] M. Létang, S. Björklund, S. Joshi, D. Sebold, O. Guillon, R. Vaßen, Repair of single-crystal CMSX-4 using the High Velocity Air Fuel process, *Journal of Thermal Spray Technology* 34 (2025) 1489–1506. doi:10.1007/s11666-025-01944-2.
- [187] S. Ghosh, V. L. Prasanna, B. Sowjanya, P. Srivani, M. Alagaraja, D. David, Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy: A Review., *Asian J. Pharm* 3 (1) (2013) 24–33.
- [188] J. Nölte, *ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide*, 1st Edition, Wiley, 2021. doi:10.1002/9783527823635.
- [189] L. Corporation, 836 Serie, <https://de.leco.com/products/836-series/> (2024-11-07).
- [190] G. B. J. De Boer, C. De Weerd, D. Thoenes, H. W. J. Goossens, Laser Diffraction Spectrometry: Fraunhofer Diffraction Versus Mie Scattering, *Particle & Particle Systems Characterization* 4 (1-4) (1987) 14–19. doi:10.1002/ppsc.19870040104.
- [191] H. Assadi, T. Schmidt, H. Richter, J.-O. Kliemann, K. Binder, F. Gärtner, T. Klassen, H. Kreye, On Parameter Selection in Cold Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (6) (2011) 1161–1176. doi:10.1007/s11666-011-9662-9.
- [192] T. Patterson, Effects Of Internal Oxidation On Thermo-mechanical Properties Of Atmospheric Plasma Sprayed Conicrally Coatings (2008).
- [193] G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Comparison and Applications of DPV-2000 and Accuraspray-g3 Diagnostic Systems, *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (3) (2007) 414–424. doi:10.1007/s11666-007-9047-2.
- [194] T. E. Weirich, A new paper-based approach for teaching Bragg’s law, *Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications* 81 (12) (2025) 1195–1199. doi:10.1107/S2056989025010576.
- [195] A.-C. Swertz, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an mehrschichtigen Nanopartikeln* (2017).
- [196] P. W. Hawkes, J. C. H. Spence (Eds.), *Springer Handbook of Microscopy*, Springer Handbooks, Springer International Publishing, Cham, (2019). doi:10.1007/978-3-030-00069-1.
- [197] O. C. Wells, A. Boyde, E. Lifshin, A. Rezanowich, *Scanning Electron Microscopy*, McGraw-Hill, New York, NY, (1974).

- [198] D. B. Williams, C. B. Carter (Eds.), Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, 2nd Edition, SpringerLink Bücher, Springer US, Boston, MA, (2009). [doi:10.1007/978-0-387-76501-3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3).
- [199] E28 Committee, Standard Test Method for Determining Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gage Method. [doi:10.1520/E0837-20](https://doi.org/10.1520/E0837-20).
- [200] E. Obelode, J. Gibmeier, Residual Stress Analysis on Thick Film Systems by the Incremental Hole-Drilling Method - Simulation and Experimental Results, Experimental Mechanics 53 (6) (2013) 965–976. [doi:10.1007/s11340-013-9720-y](https://doi.org/10.1007/s11340-013-9720-y).
- [201] Schwarz, Thomas, Kockelmann, Hans, Die Bohrlochmethode - ein für viele Anwendungsbereiche optimales Verfahren zur experimentellen Ermittlung von Eigenspannungen., Messtechnische Briefe (1993, 2).
- [202] E. Kröner, Berechnung der elastischen Konstanten des Vielkristalls aus den Konstanten des Einkristalls, Zeitschrift für Physik 151 (4) (1958) 504–518. [doi:10.1007/BF01337948](https://doi.org/10.1007/BF01337948).
- [203] A. Epishin, B. Fedelich, M. Finn, G. Künecke, B. Rehmer, G. Nolze, C. Leistner, N. Petrushin, I. Svetlov, Investigation of Elastic Properties of the Single-Crystal Nickel-Base Superalloy CMSX-4 in the Temperature Interval between Room Temperature and 1300 °C, Crystals 11 (2) (2021) 152. [doi:10.3390/cryst11020152](https://doi.org/10.3390/cryst11020152).
- [204] M. Mutter, G. Mauer, R. Mücke, R. Vaßen, H. C. Back, J. Gibmeier, Investigations on the Initial Stress Evolution During Atmospheric Plasma Spraying of YSZ by In Situ Curvature Measurement, Journal of Thermal Spray Technology 25 (4) (2016) 672–683. [doi:10.1007/s11666-016-0398-4](https://doi.org/10.1007/s11666-016-0398-4).
- [205] DIN EN ISO 14916:2017-08, Thermisches Spritzen Ermittlung der Haftzugfestigkeit (ISO 14916:2017); Deutsche Fassung EN ISO 14916:2017 (2017). [doi:10.31030/2588875](https://doi.org/10.31030/2588875).
- [206] R. Singh, S. Schrüfer, S. Wilson, J. Gibmeier, R. Vassen, Influence of Coating Thickness on Residual Stress and Bond-Strength of Cold-Sprayed Inconel 718 Coatings, Surface and Coatings Technology 350 (2018) 64–73. [doi:10.1016/j.surfcoat.2018.06.080](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.080).
- [207] M. Létang, J. Schmitt, Y. J. Sohn, D. Sebold, N. Karpstein, E. Spiecker, A. Kostka, O. Guillon, R. Vaßen, Challenges of single-crystal CMSX-4 repair using cold spray, Surface and Coatings Technology 513 (2025) 132368. [doi:10.1016/j.surfcoat.2025.132368](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132368).

-
- [208] A. Basak, S. Holenarasipura Raghu, S. Das, Microstructures and Microhardness Properties of CMSX-4® Additively Fabricated Through Scanning Laser Epitaxy (SLE), *Journal of Materials Engineering and Performance* 26 (12) (2017) 5877–5884. doi:10.1007/s11665-017-3008-9.
- [209] A.-C. Yeh, S.-C. Wang, C.-F. Cheng, Y.-J. Chang, S.-C. Chang, Oxidation Behaviour of Si-Bearing Co-Based Alloys, *Oxidation of Metals* 86 (1-2) (2016) 99–112. doi:10.1007/s11085-016-9623-2.
- [210] E. George, Environmental embrittlement and other causes of brittle grain boundary fracture in Ni3Al, *Materials Science and Engineering A* 92/1 93 (1995) 277–288.
- [211] Y.-t. Wu, C. Li, Y.-f. Li, J. Wu, X.-c. Xia, Y.-c. Liu, Effects of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Ni3Al-based superalloys: A review, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 28 (4) (2021) 553–566. doi:10.1007/s12613-020-2177-y.
- [212] H. Long, S. Mao, Y. Liu, Z. Zhang, X. Han, Microstructural and compositional design of Ni-based single crystalline superalloys - A review, *Journal of Alloys and Compounds* 743 (2018) 203–220. doi:10.1016/j.jallcom.2018.01.224.
- [213] F. Lang, J.-C. Schmitt, S. Cabeza, T. Pirling, J. Fiebig, R. Vassen, J. Gibmeier, IN718 cold gas repair spray of large cavities - microstructure and residual stresses, in: E. A. Ott, J. Andersson, C. Sudbrack, Z. Bi, K. Bockenstedt, I. Dempster, M. Fahrman, P. Jablonski, M. Kirka, X. Liu, D. Nagahama, T. Smith, M. Stockinger, A. Wessman (Eds.), *Proceedings of the 10th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives*, Springer Nature Switzerland, Cham, (2023), pp. 739–753.
- [214] S. C. Cao, A. X. Guo, G. Wu, Y. Wang, J. Lu, X. Zhang, A novel multiple impact model for predicting the residual stress state, *Journal of Materials Research and Technology* 23 (2023) 4779–4789. doi:10.1016/j.jmrt.2023.02.060.
- [215] G. Shayegan, H. Mahmoudi, R. Ghelichi, J. Villafuerte, J. Wang, M. Guagliano, H. Jahed, Residual stress induced by cold spray coating of magnesium AZ31B extrusion, *Materials & Design* 60 (2014) 72–84. doi:10.1016/j.matdes.2014.03.054.
- [216] M. R. Rokni, S. R. Nutt, C. A. Widener, V. K. Champagne, R. H. Hrabe, Review of Relationship Between Particle Deformation, Coating Microstructure, and Properties in High-Pressure Cold Spray, *Journal of Thermal Spray Technology* 26 (6) (2017) 1308–1355. doi:10.1007/s11666-017-0575-0.

- [217] S. Singh, R. K. S. Raman, C. C. Berndt, H. Singh, Influence of Cold Spray Parameters on Bonding Mechanisms: A Review, *Metals* 11 (12) (2021) 2016. [doi:10.3390/met11122016](https://doi.org/10.3390/met11122016).
- [218] S. Yin, M. Hassani, Q. Xie, R. Lupoi, Unravelling the deposition mechanism of brittle particles in metal matrix composites fabricated via cold spray additive manufacturing, *Scripta Materialia* 194 (2021) 113614. [doi:10.1016/j.scriptamat.2020.10.055](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.10.055).
- [219] C. Huang, T. Chen, B. Fu, Z. Zhang, A. List, L. Wiehler, B. Klusemann, W. Li, F. Gärtner, T. Klassen, Ductility and fracture behavior of cold spray additive manufactured zinc, *Additive Manufacturing* 89 (2024) 104310. [doi:10.1016/j.addma.2024.104310](https://doi.org/10.1016/j.addma.2024.104310).
- [220] Y. Ichikawa, R. Tokoro, M. Tanno, K. Ogawa, Elucidation of cold-spray deposition mechanism by auger electron spectroscopic evaluation of bonding interface oxide film, *Acta Materialia* 164 (2019) 39–49. [doi:10.1016/j.actamat.2018.09.041](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.09.041).
- [221] A. Parsa, M. Sirrenberg, D. Bürger, M. Mills, A. Dlouhy, G. Eggeler, Yield stress anomaly and creep of single crystal Ni-base superalloys - Role of particle size, *Materials Science and Engineering: A* 899 (2024) 146403. [doi:10.1016/j.msea.2024.146403](https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146403).
- [222] J. J. D. Anderson, *Modern Compressible Flow: With Historical Perspective* (McGraw-Hill Series in Aeronautical and Aerospace Engineering) (1982).
- [223] G. Mauer, K.-H. Rauwald, Y. J. Sohn, R. Vaßen, The Potential of High-Velocity Air-Fuel Spraying (HVOF) to Manufacture Bond Coats for Thermal Barrier Coating Systems, *Journal of Thermal Spray Technology* 33 (2) (2024) 746–755. [doi:10.1007/s11666-023-01659-2](https://doi.org/10.1007/s11666-023-01659-2).
- [224] Y. Cheng, X. Zhao, W. Xia, Q. Yue, Y. Gu, Z. Zhang, The overview of the formation mechanisms of topologically close-packed phases in Ni-based single crystal superalloys, *Materials & Design* 237 (2024) 112582. [doi:10.1016/j.matdes.2023.112582](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112582).
- [225] M. Létang, J. Schmitt, T. Sievert, S. Björklund, S. Joshi, J. Gibmeier, F. Lang, D. Sebold, O. Guillon, R. Vaßen, Comparative study of CGS, HVOF and VPS coatings on single crystal substrates for turbine blade repair, eingereicht bei *Journal of Thermal Spray Technology* (2026).
- [226] D. M. Collins, N. D'Souza, C. Panwisawas, C. Papadaki, G. D. West, A. Kostka, P. Kontis, Spinodal decomposition versus classical gamma-prime nucleation in

- a nickel-base superalloy powder: An in-situ neutron diffraction and atomic-scale analysis, *Acta Materialia* 200 (2020) 959–970. doi:10.1016/j.actamat.2020.09.055.
- [227] B. Wahlmann, F. Galgon, A. Stark, S. Gayer, N. Schell, P. Staron, C. Körner, Growth and coarsening kinetics of gamma prime precipitates in CMSX-4 under simulated additive manufacturing conditions, *Acta Materialia* 180 (2019) 84–96. doi:10.1016/j.actamat.2019.08.049.
- [228] J. Koßmann, C. H. Zenk, I. Lopez-Galilea, S. Neumeier, A. Kostka, S. Huth, W. Theisen, M. Göken, R. Drautz, T. Hammerschmidt, Microsegregation and precipitates of an as-cast Co-based superalloy - microstructural characterization and phase stability modelling, *Journal of Materials Science* 50 (19) (2015) 6329–6338. doi:10.1007/s10853-015-9177-8.
- [229] Y. Zou, W. Qin, E. Irissou, J.-G. Legoux, S. Yue, J. A. Szpunar, Dynamic recrystallization in the particle/particle interfacial region of cold-sprayed nickel coating: Electron backscatter diffraction characterization, *Scripta Materialia* 61 (9) (2009) 899–902. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.07.020.
- [230] M. Saleh, V. Luzin, K. Spencer, Analysis of the residual stress and bonding mechanism in the cold spray technique using experimental and numerical methods, *Surface and Coatings Technology* 252 (2014) 15–28. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.04.059.
- [231] Y. Tsui, T. Clyne, An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings Part 1: Planar geometry, *Thin Solid Films* 306 (1) (1997) 23–33. doi:10.1016/S0040-6090(97)00199-5.
- [232] C. P. Carter, Directional Recrystallization of an Additively Manufactured Oxide Dispersion-Strengthened Nickel-Base Superalloy (2024).

Abbildungsverzeichnis

2.1	a) Aufbau der SGT-800 Gasturbine der Firma Siemens Energy und b) Temperatur-Entropie-Diagramm des idealen Joule-Brayton-Prozess . .	5
2.2	Nickelbasis-Superlegierung: a) Rückstreuielektronen (RE) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (REM) der γ/γ' -Mikrostruktur und b) Elementarzellen der kubisch flächenzentrierten γ -Phase und der intermetallischen γ' -Phase	9
2.3	a) Schematische Skizze des Bridgman-Prozesses und b) Morphologie der Erstarrungsfront in Abhängigkeit der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit v und des Temperaturgradient G	12
2.4	Einordnung der thermischen Spritzverfahren nach erzielbaren Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten	19
2.5	Schematischer Aufbau einer Kaltgasanlage	23
2.6	Schematischer Aufbau eines HVOF-Brenners	27
2.7	Schematischer Aufbau des F4-Plasmaprenners	31
3.1	Lasermikroskopaufnahmen der unterschiedlich vorbehandelten Substratoberflächen und die dazugehörigen R_a -Werte: a) Lasertexturieren, b) Heißsandstrahlen, c) Schleifen und d) Polieren	44
3.2	RE-REM-Aufnahmen des a) feinen CMSX-4 Pulvers ($< 25 \mu\text{m}$) und b) groben Pulvers ($25\text{-}45 \mu\text{m}$, Batch 1), rot markiert Satelliten Partikel . .	45
3.3	a) Versuchsaufbau der Impact 5/1 Kaltgasanlage und b) schematische Skizze der verwendeten Düse	46
3.4	a) Versuchsaufbau der HVOF-Anlage mit dem M3-Brenner und b) schematische Skizze der unterschiedliche Düsengeometrien der sekundären Keramikdüsen	49
3.5	Versuchsaufbau der VPS-Anlage mit dem F4-Brenner	54

3.6	Versuchsaufbau zur gerichteten Rekristallisation: a) Übersicht des Ofenaufbaus, b) Temperaturverlauf im Ofenrohr mit eingezeichneter Start- und Endposition der Probe, c) schematischer Querschnitt des Probenhalters mitsamt Probe und Wärmeleiter und d) schematische Darstellung der Versuchsdurchführung	57
4.1	a) Versuchsaufbau zur Messung der Partikelgeschwindigkeit mittels CSM und b) erzeugtes Messsignal durch die Zwei-Schlitz-Maske	61
4.2	Versuchsaufbau zur Messung der Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur mittels Accuraspray System	62
4.3	Schematische Skizze des Braggschen Gesetztes, welches Grundlage der Röntgendiffraktometrie ist	64
4.4	Probe mit aufgeklebter Dehnmessrosette und den drei eingezeichneten Dehnungsrichtungen	70
4.5	a) Aufbau des ICP-Sensors und b) schematische Skizze des Messprinzips	71
4.6	a) Schematischer Versuchsaufbau des Haftzugversuchs, b) Halterung zum Verkleben der Proben unter Druck und c) mögliche Versagensarten: Adhäsionsbruch, Kohäsionsbruch und Kleberversagen	73
5.1	a) XRD-Diffraktogramme des feinen ($< 25 \mu\text{m}$) und groben ($25\text{-}45 \mu\text{m}$) Pulvers	75
5.2	EDX-Analyse des groben Pulvers ($25\text{-}45 \mu\text{m}$): a) RE-REM-Aufnahme des analysierten Partikels, b) RE-REM-Aufnahme des Analysebereichs (rot markiert: helle Ausscheidungen) und c) Elementverteilung	76
5.3	Sekundärelektronen (SE)-REM-Bilder der untersuchten Partikel während der Lamellenpräparation mittels FIB mit eingezeichneter Partikelgröße und gekennzeichneten Lamellen (blaue Pfeile): a) Feines Pulver ($< 25 \mu\text{m}$) und b) grobes Pulver ($25\text{-}45 \mu\text{m}$)	77
5.4	TEM-Analysen des feinen ($< 25 \mu\text{m}$) und groben ($25\text{-}45 \mu\text{m}$) Pulvers: a) Hellfeldaufnahme des feinen Pulvers, b) Beugungsmuster des feinen Pulvers (rot markiert: Überstruktureffexe), c) Hellfeldaufnahme des groben Pulvers und d) Beugungsmuster des groben Pulvers (rot markiert: Überstruktureffexe)	78

5.5	Detaillierte TEM-Analysen des groben (25-45 μm) Pulvers: a) Hellfeldaufnahme und b) Dunkelfeldaufnahme des Überstrukturefflexes (in blau gekennzeichnet: Bereich mit hellem Kontrast) und c) entsprechendes Beugungsmuster mit dem hervorgehobenen Punkt (rot markiert), der für das DF-Bild ausgewählt wurde	79
5.6	Annulare Dunkelfeld (ADF) RTEM-Bilder des a) feinen Pulvers (< 25 μm) und b) groben Pulvers (25-45 μm), c) der vergrößerte Analysebereich der EDX-Analyse und d) die Elementverteilungen von Cr, Co, Mo, Re, W, Ti, Al, Hf, Ta, Ni	80
6.1	Einfluss der Gastemperatur (T_G) auf die mittels KSS-Software berechneten Aufprallbedingungen für das feine (< 25 μm) und grobe (25-45 μm) Pulver (betrachtet werden drei D_x -Werte für jedes Pulver, wobei die Größe der Datenpunkte mit den D_x -Werten korreliert)	84
6.2	Einfluss der Gastemperatur auf a) die Schichtdicke für das feine (< 25 μm) und grobe (25-45 μm) Pulver und b) die Porosität für das feine und grobe Pulver	85
6.3	RE-REM-Querschliffaufnahmen der mit feinem (< 25 μm) und groben (25-45 μm) Pulver hergestellten Kaltgasbeschichtungen bei unterschiedlichen Gastemperaturen	86
6.4	Einfluss des Gasdrucks (P_G) auf die mittels KSS-Software berechneten Aufprallbedingungen für das feine (< 25 μm) und grobe (25-45 μm) Pulver (betrachtet werden drei D_x -Werte für jedes Pulver)	87
6.5	Einfluss des Gasdrucks bei unterschiedlichen Gastemperaturen (T_G) auf a) die Schichtdicke für das feine (< 25 μm) und grobe (25-45 μm) Pulver und b) die Porosität für das feine und grobe Pulver	88
6.6	RE-REM-Querschliffaufnahmen der mit feinem (< 25 μm) und groben (25-45 μm) Pulver hergestellten Kaltgasbeschichtungen bei unterschiedlichen Gasdrücken (P_G) und -temperaturen (T_G)	89
6.7	Einfluss der Spritzdistanz (S_d) auf die mittels KSS-Software berechneten Aufprallbedingungen für das feine (< 25 μm) und grobe (25-45 μm) Pulver (betrachtet werden drei D_x -Werte für jedes Pulver)	90
6.8	Einfluss der Spritzdistanz auf a) die Schichtdicke für das feine (< 25 μm) und grobe (25-45 μm) Pulver und b) die Porosität für das feine und grobe Pulver	91

6.9	RE-REM-Aufnahmen der mit feinem ($< 25\ \mu\text{m}$) und groben ($25\text{-}45\ \mu\text{m}$) Pulver hergestellten Kaltgasbeschichtungen bei unterschiedlichen Spritzdistanzen (Sd)	92
6.10	Mittlere Partikelgeschwindigkeit für das feine ($< 25\ \mu\text{m}$) und grobe ($25\text{-}45\ \mu\text{m}$) Pulver bei unterschiedlichen Spritzdistanzen (Sd) gemessen mit dem Cold Spray Meter	93
6.11	ICP-Messungen mit Diagrammen für Krümmung und Temperatur (a, c, e und g), und Konturdiagramme der Probe (b, d, f und h) für die unterschiedlichen Pulvergrößen und Spritzdistanzen	95
6.12	RE-REM-Querschliffe der ICP-Mikrostrukturen für die verschiedenen Pulvergrößen und Spritzdistanzen (Sd)	97
6.13	SE-REM-Bilder der Splat Probe für a) feines Pulver ($< 25\ \mu\text{m}$), b) grobes Pulver ($25\text{-}45\ \mu\text{m}$)	99
6.14	a) SE-REM-Abbildung der Krater an der Oberfläche der Single-Splat-Probe des feinen Pulvers ($< 25\ \mu\text{m}$), b) SE-REM-Abbildung der Krater an der Oberfläche der Single-Splat-Probe des groben Pulvers ($25\text{-}45\ \mu\text{m}$) und c) Lasermikroskop Aufnahme der Krater, aufgenommen auf der mit grobem Pulver hergestellten Probe	100
6.15	a) Schematische Darstellung der Kraterbildung, die die Spannungs- und Temperaturverteilung im Partikel und im Substrat bei verschiedenen Zeitschritten zeigt, b) SE-REM-Aufnahme eines Kraters (mit zwei verschiedenen Bruchzonen A und B), c) hochauflösende SE-REM-Aufnahme eines gebrochenen Partikels und d) hochauflösende SE-REM-Aufnahme des Kraterrandes	102
6.16	SE-REM-Abbildung von Querschnitten der Single-Splat-Experimente: a) Krater, b) mittelgroßer Partikel mit Riss und c) kleiner Partikel ohne Riss (Die Grenzfläche zwischen Substrat und Partikel ist rot markiert) . . .	103
7.1	Accuraspray-Messungen für das feine ($< 25\ \mu\text{m}$) und das grobe ($25\text{-}45\ \mu\text{m}$) Pulver gemessen für die unterschiedlichen sekundären Düsen: a) Partikeltemperaturen und b) Partikelgeschwindigkeiten	107
7.2	RE-REM-Aufnahmen der Single-Splat-Probenoberflächen gefertigt mit der 4L2- und der 4L4-Düse bei geringen Drücken für das feine ($< 25\ \mu\text{m}$) und das grobe Pulver ($25\text{-}45\ \mu\text{m}$): 1 & 2 geschmolzene Partikel, 3 & 4 halb geschmolzene Partikel, 5 & 6 erweichte Partikel	109

7.3	Anzahl der vollständig aufgeschmolzenen Splats aufgetragen über ihren Durchmesser bei Verwendung der unterschiedlichen Düsen für das a) feine Pulver ($< 25 \mu\text{m}$) und b) grobe Pulver ($25\text{-}45 \mu\text{m}$)	111
7.4	RE-REM-Aufnahmen der mit der 5L4-Düse hergestellten Schichten (rote, gestrichelte Linie zeigt die Grenzfläche von Substrat zu Schicht): a) feines Pulver ($< 25 \mu\text{m}$) und b) grobes Pulver ($25\text{-}45 \mu\text{m}$)	113
7.5	a) Schichtdicke bei Verwendung der verschiedenen Sekundärdüsen, gemessen bei niedrigem und hohem Druck für das feine ($< 25 \mu\text{m}$) und das grobe ($25\text{-}45 \mu\text{m}$) Pulver und b) Schichtdicke in Abhängigkeit von der Partikeltemperatur	114
7.6	a) Schichtporosität bei Verwendung der verschiedenen Sekundärdüsen, gemessen bei niedrigem und hohem Druck für das feine ($< 25 \mu\text{m}$) und das grobe ($25\text{-}45 \mu\text{m}$) Pulver und b) Schichtporosität in Abhängigkeit von der Partikelgeschwindigkeit	115
7.7	a) Sauerstoffgehalt bei Verwendung der verschiedenen Sekundärdüsen, gemessen bei niedrigem und hohem Druck für das feine Pulver ($< 25 \mu\text{m}$) und b) Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit von der mittels Accuraspray gemessenen Partikeltemperatur	116
7.8	Einfluss der Spritzdistanz auf Partikeltemperaturen und Partikelgeschwindigkeiten, gemessen mit dem Accuraspray-System	117
7.9	Einfluss der Spritzdistanz auf a) die Schichtdicke und b) die Porosität und den Sauerstoffgehalt	118
7.10	Einfluss der Pulverförderrate auf Partikeltemperaturen und Partikelgeschwindigkeiten, gemessen mit dem Accuraspray-System	118
7.11	Einfluss der Pulverförderrate auf a) die Schichtdicke und b) die Porosität und den Sauerstoffgehalt	119
7.12	Einfluss des Trägergasstroms auf Partikeltemperaturen und Partikelgeschwindigkeiten, gemessen mit dem Accuraspray-System	119
7.13	Einfluss des Trägergasstroms auf a) die Schichtdicke und b) die Porosität und den Sauerstoffgehalt	120
7.14	Einfluss der Oberflächengeschwindigkeit auf a) die Schichtdicke und b) die Porosität und den Sauerstoffgehalt	120
7.15	RE-REM-Aufnahmen der unterschiedlich vorbehandelten Substratoberflächen a) Heißsandstrahlen (rot markierte Al_2O_3 -Strahlpartikel) und b) Lasertexturieren	121

8.1	Einfluss der Spritzdistanz auf die Substrattemperatur-Zeit-Verläufe . .	125
8.2	Einfluss der Spritzdistanz auf a) die Schichtdicke und b) die Porosität und den Sauerstoffgehalt	125
8.3	Einfluss der Robotergeschwindigkeit auf die Substrattemperatur-Zeit- Verläufe	126
8.4	Einfluss der Robotergeschwindigkeit auf a) die Schichtdicke und b) die Porosität und den Sauerstoffgehalt	127
8.5	Einfluss der Pulverförderrate auf die Substrattemperatur-Zeit-Verläufe .	128
8.6	Einfluss der Pulverförderrate auf a) die Schichtdicke und b) die Porosität und den Sauerstoffgehalt	128
8.7	RE-REM-Aufnahmen der TCP-Phasen in der VPS-Schicht: a) an der Schichtoberfläche und b) an der Grenzfläche zum Substrat	129
8.8	Einfluss der Prozessbedingungen (mittlere Substrattemperatur und Pro- zesszeit) auf die TCP-Phasenausbildung in der VPS-Reparaturschicht anhand von RE-REM-Aufnahmen	130
9.1	Partikeltemperatur und Partikelgeschwindigkeit für die drei verwendeten Verfahren (KGS, HVOF und VPS), (Messwerte werden, falls vorhanden, präzise angegeben; ansonsten werden die Temperatur- und Geschwindig- keitsbereiche geschätzt	133
9.2	RE-REM-Aufnahmen der Single-Splat-Proben für die unterschiedlichen Verfahren (in Rot eingezeichnet die unterschiedlichen Partikelzustän- de: 1 & 2 erweichte, 3 & 4 teilweise geschmolzene und 5 & 6 geschmolzene Splats): a) KGS, b) HVOF und c) VPS	134
9.3	RE-REM-Übersichtsaufnahmen der mit unterschiedlichen Beschichtungs- verfahren hergestellten Reparatursschichten mit eingezeichneter Grenzflä- che zwischen Substrat und Schicht (rot, gestrichelte Linien): a) KGS, c) HVOF und e) VPS und RE-REM-Aufnahmen der mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren hergestellten Reparatursschichten mit einer höhe- ren Vergrößerung aufgenommen, mit eingezeichneten Splats (rot, gestri- chelte Linien): b) KGS, d) HVOF und f) VPS	137
9.4	RE-REM-Aufnahmen der mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren hergestellten Beschichtungen mit eingezeichneten EDX-Analysebereichen: a) KGS, c) HVOF und e) VPS und die zugehörigen Spektren: b) KGS, d) HVOF und f) VPS	140

9.5	EDX-Analyse zwischen zwei VPS-Schichtlagen mit dem analysierten Bereich und den Elementmappings für Sauerstoff und Aluminium	141
9.6	Farbcodierte EBSD IPF-Z-Karte: a) KGS, b) HVAF, c) VPS und d) VPS bei einer geringeren Vergrößerung	142
9.7	Farbcodierte EBSD-IPF-Z-Karte der VPS-Grenzfläche, schwarze Pfeile kennzeichnen epitaktisch gewachsene Körner	143
9.8	Eigenspannungstiefenverläufe gemessen mittels inkrementeller Bohrlochmethode: a) KGS lasertexturiert, b) KGS geschliffen, c) HVAF lasertexturiert, d) VPS lasertexturiert und e) VPS poliert	145
9.9	a) Haftzugfestigkeiten der mittels Kaltgasspritzen (geschliffen und lasertexturiert), Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (lasertexturiert), und Vakuum-Plasma-Spritzen (poliert und lasertexturiert) hergestellten Beschichtungen, zusätzlich sind rechts in hellgrau die jeweiligen Dummy Proben der einzelnen Testläufe angegeben, die als Referenzwerte dienen und b) die beispielhafte Stempelflächen der unterschiedlichen Versuche, welche die unterschiedlichen Versagensarten zeigen	147
9.10	a) Beschichtete VPS-Haftzugprobe mit abgelöster Schicht in dem Bereich, wo die Probe während des Beschichtungsprozesses eingespannt ist und b) VPS-Probe nach der Haftzugprüfung mit einem Adhäsionsbruch und mit roten Pfeilen markierte die Stellen, an welchen der Kleber zwischen Schicht und Substrat gelaufen ist	149
10.1	RE-REM-Übersichtsaufnahmen der wärmebehandelten Proben: a) KGS, b) HVAF und c) VPS	153
10.2	RE-REM-Übersichtsaufnahme der bei höheren Temperaturen wärmebehandelten VPS-Probe	155

Tabellenverzeichnis

- 3.1 Verwendete Materialdaten für die Berechnung der Aufprallbedingungen
mittels KSS-Software 39
- 3.2 Chemische Zusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten ERBO 1
Legierung in Gew.-% (nach mitgeliefertem Datenblatt) 40
- 3.3 Wärmebehandlungsschritte der in dieser Arbeit verwendeten ERBO 1
Legierung 40
- 3.4 Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Substratgeometrien, mit den
dazugehörigen Materialien, Abmessungen und dem Verwendungszweck
(Prozessparameteroptimierung (PPO), Single-Splat-Experimente (SS),
Eigenspannungsmessungen mittels Bohrlochmethode (BL), Haftzugver-
suche (HZ), finale Proben zur Probenanalyse (FP) und Wärmebehand-
lung gerichtetes Kornwachstum (GK)) 41
- 3.5 Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Substratvorbehandlun-
gen, die erzielten Rauheiten (R_a und R_{max}), sowie der Verwendungs-
zweck (Prozessparameteroptimierung (PPO), Single-Splat-Experimente
(SS), Eigenspannungsmessungen mittels Bohrlochmethode (BL), Haft-
zugversuche (HZ), finale Proben zur Probenanalyse (FP) und Proben
für die Wärmebehandlung(GK)) 42
- 3.6 Chemische Zusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten CMSX-4
Pulver in Gew.-% 44
- 3.7 Partikelgrößenverteilungen und Sauerstoffgehalte der in dieser Arbeit
verwendeten CMSX-4 Pulver 45
- 3.8 Versuchsübersicht der KGS-Versuche zur Untersuchung des Prozesspa-
rametereinflusses (SS: Single-Splat-Proben) 47
- 3.9 Versuchsübersicht der KGS-Versuche zu Analysezwecken mit optimierten
Prozessparametern (Eigenspannungsmessungen mittels Krümmungsmes-
sung (ICP), Eigenspannungsmessungen mittels Bohrlochmethode (BL),
Haftzugversuche (HZ), finale Proben zur Probenanalyse (FP), und Wär-
mebehandlung gerichtetes Kornwachstum (GK)) 48

3.10	Versuchsübersicht der HVAF-Versuche zur Untersuchung der Düsen-, Pulver- und Druckeinflüsse (SS: Single-Splat-Proben)	50
3.11	Versuchsübersicht der HVAF-Versuche zur Untersuchung weiterer Prozessparameter	52
3.12	Versuchsübersicht der HVAF-Versuche zu Analysezwecken mit optimierten Prozessparametern (Eigenspannungsmessungen mittels Bohrlochmethode (BL), Haftzugversuche (HZ), finale Proben zur Probenanalyse (FP) und Wärmebehandlung gerichtetes Kornwachstum (GK))	53
3.13	Versuchsübersicht der VPS-Versuche zur Untersuchung des Prozesseinflusses	55
3.14	Versuchsübersicht der VPS-Versuche zu Analysezwecken mit optimierten Prozessparametern (Eigenspannungsmessungen mittels Bohrlochmethode (BL), Haftzugversuche (HZ), finale Proben zur Probenanalyse (FP) und Wärmebehandlung gerichtetes Kornwachstum (GK))	55
6.1	Parameter zur Berechnung der kinetischen Energie für einen kleinen und einen großen Partikel	93
6.2	In-Situ Substratkrümmungen und Eigenspannungen für die durchgeführten Untersuchungen	96
6.3	Beschichtungsdicke, Porosität und Depositionseffizienz für die durchgeführten ICP-Untersuchungen	98
6.4	Optimierte Prozessparameter zur Herstellung von CMSX-4 KGS Reparaturschichten	105
7.1	Auswertung der absolut und prozentual geschmolzenen Partikel für das feine ($< 25 \mu\text{m}$) und das grobe ($25\text{-}45 \mu\text{m}$) Pulver bei Verwendung der unterschiedlichen sekundären Düsen bei geringen Drücken und die mittels Accuraspray gemessenen Partikeltemperaturen	110
7.2	Optimierte Prozessparameter zur Herstellung von CMSX-4 HVAF Reparaturschichten	123
8.1	Optimierte Prozessparameter zur Herstellung von CMSX-4 VPS-Reparaturschichten	131
9.1	Porosität und Sauerstoffgehalt der mit unterschiedlichen Verfahren hergestellten Reparaturbeschichtungen	136

Anhang

A Anhang

A.1 Materialien und Experimentelle Methoden

Tabelle A.1: Chemische Zusammensetzung des verwendeten ICP Edelstahl (1.4571)
Substrates in Gew.-%

Element	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	N
max.	bas.	0,08	0,75	2,00	0,045	0,015	18,00	13,50	2,50	0,70	0,10

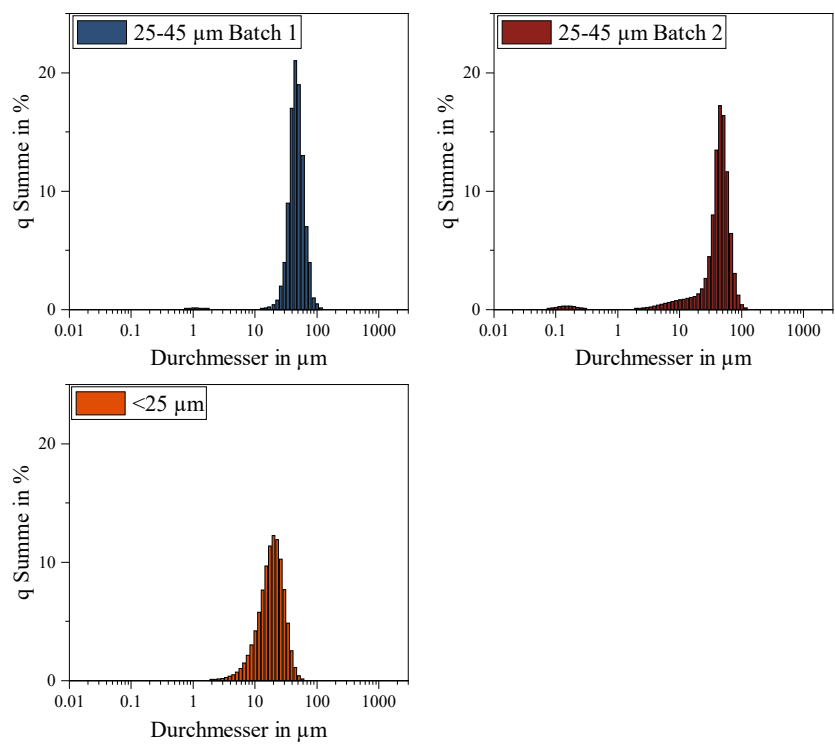


Abbildung A.1: Partikelgrößenverteilung der verwendeten CMSX-4 Pulver

A.2 Prozessparameteroptimierung: Kaltgasspritzen

Tabelle A.2: Partikeltemperatur und -geschwindigkeit mittels KSS-Software ermittelt

Pulver µm	Partikel- größe µm	Gas- temperatur °C	Gasdruck bar	Spritzdistanz in mm	Partikel- temperatur in °C	Partikelge- schwindigkeit in m/s
<25	9	700	50	60	215	738
<25	18	700	50	60	333	662
<25	29	700	50	60	437	623
<25	9	1100	50	60	429	860
<25	18	1100	50	60	594	770
<25	29	1100	50	60	737	709
<25	9	1100	45	60	431	853
<25	18	1100	45	60	599	763
<25	29	1100	45	60	740	699
<25	9	1100	50	10	454	788
<25	18	1100	50	10	646	744
<25	29	1100	50	10	778	677
25-45	31	700	50	60	450	616
25-45	43	700	50	60	502	581
25-45	62	700	50	60	520	536
25-45	31	1100	50	60	754	699
25-45	43	1100	50	60	827	649
25-45	62	1100	50	60	863	589
25-45	31	1100	45	60	758	688
25-45	43	1100	45	60	829	636
25-45	62	1100	45	60	861	575
25-45	31	1100	50	10	794	666
25-45	43	1100	50	10	857	611
25-45	62	1100	50	10	883	549

Tabelle A.3: Kaltgasversuche Schichtparameter: Schichtdicke (D), Depositionseffizienz (DE), Porosität (φ)

Probenname	Pulver in μm	Gastemperatur in $^{\circ}\text{C}$	Gasdruck in bar	Spritzdistanz in mm	Zyklen	Substratvorbehandlung	D in μm	De in %	φ in %
KGS P 1	<25	700	50	60	12	geschliffen	27 $\pm$ 23	2,1	-
KGS P 2	<25	850	50	60	12	geschliffen	145 $\pm$ 21	7,6	19 $\pm$ 9,9
KGS P 3	<25	950	50	60	12	geschliffen	163 $\pm$ 19	10,0	7,8 $\pm$ 3,7
KGS P 4	<25	1100	50	60	12	geschliffen	163 $\pm$ 13	9,5	1,1 $\pm$ 0,4
KGS P 5	<25	950	40	60	12	geschliffen	187 $\pm$ 24	11,8	6,2 $\pm$ 3,3
KGS P 6	<25	1100	45	60	12	geschliffen	212 $\pm$ 12	13,6	1,9 $\pm$ 0,7
KGS P 7	<25	1100	50	30	12	geschliffen	196 $\pm$ 12,9	12,7	1,0 $\pm$ 0,4
KGS P 8	<25	1100	50	10	12	geschliffen	184 $\pm$ 7,7	13	0,7 $\pm$ 0,6
KGS P 9	25-45	700	50	60	12	geschliffen	0	0,3	-
KGS P 10	25-45	850	50	60	12	geschliffen	38 $\pm$ 12	1,8	-
KGS P 11	25-45	950	50	60	12	geschliffen	29 $\pm$ 16	2,1	-
KGS P 12	25-45	1100	50	60	12	geschliffen	184 $\pm$ 24	10,6	10 $\pm$ 4,3
KGS P 13	25-45	950	40	60	12	geschliffen	31 $\pm$ 14	1,7	-
KGS P 14	25-45	1100	45	60	12	geschliffen	97 $\pm$ 18	7,0	-
KGS P 15	25-45	1100	50	30	12	geschliffen	121 $\pm$ 24,7	10,8	5,3 $\pm$ 7,0
KGS P 16	25-45	1100	50	10	12	geschliffen	149 $\pm$ 16,9	11,7	1,4 $\pm$ 1,4
KGS FP	<25	1100	50	10	26	geschliffen	477 $\pm$ 9	15,2	0,6 $\pm$ 0,1
KGS ICP 1	25-45	1100	50	60	12	geschliffen	175 $\pm$ 10	11,8	2,0 $\pm$ 1,3
KGS ICP 2	25-45	1100	50	10	12	geschliffen	210 $\pm$ 15	14,7	0,3 $\pm$ 0,1
KGS ICP 3	<25	1100	50	60	12	geschliffen	215 $\pm$ 18	15,2	0,8 $\pm$ 0,6
KGS ICP 4	<25	1100	50	10	12	geschliffen	263 $\pm$ 17	18	0,4 $\pm$ 0,2
KGS BL 1	<25	1100	50	10	26	geschliffen	-	-	-
KGS BL 2	<25	1100	50	10	26	lasertexturiert	-	-	-
KGS HZ 1 (3x)	<25	1100	50	10	26	geschliffen	-	-	-
KGS HZ 2 (3x)	<25	1100	50	10	26	lasertexturiert	-	-	-
KGS GK	<25	1100	50	10	52	geschliffen	-	-	-
KGS 2 mm	<25	1100	50	10	104	geschliffen	-	-	-

Tabelle A.4: Partikelgeschwindigkeiten (Median und Mittelwert) der beiden untersuchten Pulver bei zwei unterschiedlichen Spritzdistanzen gemessen mittels Cold Spray Meter

Pulver	Spritzdistanz in mm	Partikelgeschwindigkeit (Median) in m/s	Partikelgeschwindigkeit (Mittelwert) in m/s
Fein ($< 25 \mu\text{m}$)	10	778	795,78
	60	804	815,50
Grob ($25\text{-}45 \mu\text{m}$)	10	704	723,11
	60	737	748,52

A.3 Prozessparameteroptimierung: Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft

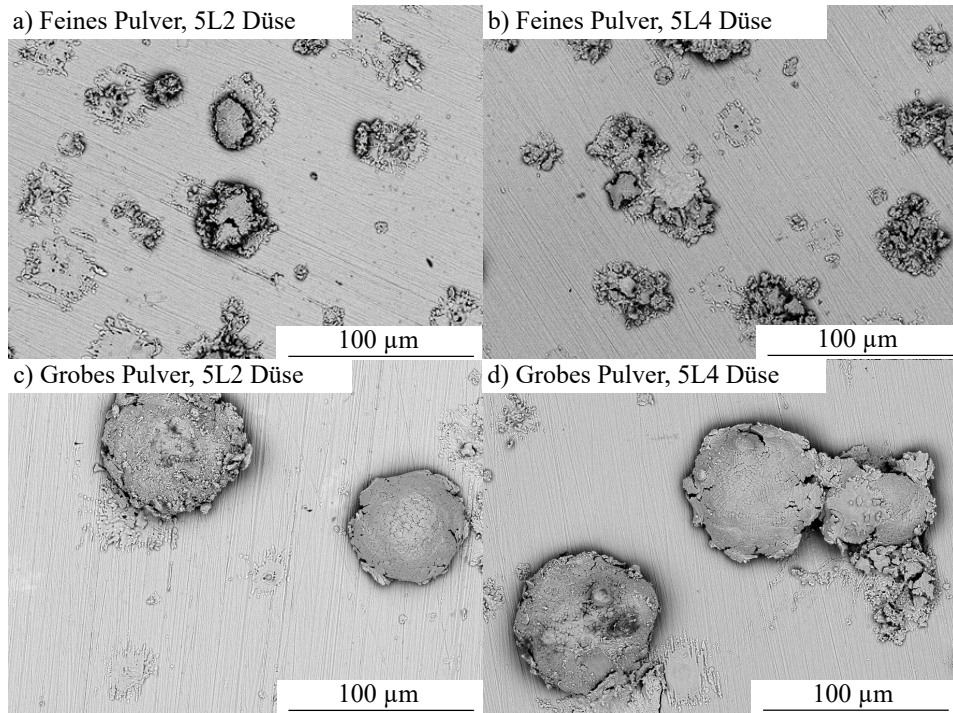


Abbildung A.2: RE-REM-Aufnahmen der Single-Splat-Probenoberflächen gefertigt mit den HVAF 5L2- und 5L4-Düsen bei geringen Drücken für das feine ($< 25 \mu\text{m}$) und das grobe Pulver ($25-45 \mu\text{m}$) (adaptiert nach [186], veröffentlicht unter CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Tabelle A.5: Nr. 1: Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft: Schichtdicke (D), Depositionseffizienz (DE), Porosität (φ) und Sauerstoffgehalt (O_2)

Probenname	Düse	Pulver in μm	Druck _{Luft} in MPa	Druck _{Brennstoff1} in MPa	Druck _{Brennstoff2} in MPa	D in μm	DE in %	φ in %	O_2 in Gew.-%
HVAF P 1	4L2	< 25	0,74	0,69	0,72	186 $\pm$ 9	58	2,3 $\pm$ 0,2	0,244 $\pm$ 0,019
HVAF P 2	4L4	< 25	0,74	0,69	0,72	140 $\pm$ 10	38	1,9 $\pm$ 0,3	0,168 $\pm$ 0,009
HVAF P 3	5L2	< 25	0,77	0,69	0,72	163 $\pm$ 5	43	2,0 $\pm$ 0,3	0,184 $\pm$ 0,047
HVAF P 4	5L4	< 25	0,74	0,69	0,72	156 $\pm$ 8	39	1,4 $\pm$ 0,1	0,116
HVAF P 5	4L2	< 25	0,81	0,72	0,79	151 $\pm$ 10	42	1,8 $\pm$ 0,1	0,220 $\pm$ 0,039
HVAF P 6	4L4	< 25	0,77	0,69	0,76	99 $\pm$ 12	30	1,5 $\pm$ 0,2	0,154 $\pm$ 0,003
HVAF P 7	5L2	< 25	0,78	0,72	0,79	145 $\pm$ 9	40	1,7 $\pm$ 0,1	0,260 $\pm$ 0,029
HVAF P 8	5L4	< 25	0,78	0,72	0,79	129 $\pm$ 8	36	1,2 $\pm$ 0,2	0,148 $\pm$ 0,014
HVAF P 9	4L2	25-45	0,74	0,69	0,72	115 $\pm$ 20	26	3,2 $\pm$ 0,3	-
HVAF P 10	4L4	25-45	0,74	0,69	0,72	66 $\pm$ 14	17	2,6 $\pm$ 0,7	-
HVAF P 11	5L2	25-45	0,77	0,69	0,72	93 $\pm$ 15	25	2,9 $\pm$ 0,8	-
HVAF P 12	5L4	25-45	0,74	0,69	0,72	69 $\pm$ 11	19	2,0 $\pm$ 0,9	-
HVAF P 13	4L2	25-45	0,81	0,72	0,79	87 $\pm$ 12	22	2,2 $\pm$ 0,5	-
HVAF P 14	4L4	25-45	0,77	0,69	0,76	58 $\pm$ 12	15	2,0 $\pm$ 0,6	-
HVAF P 15	5L2	25-45	0,78	0,72	0,79	84 $\pm$ 12	20	2,2 $\pm$ 0,3	-
HVAF P 16	5L4	25-45	0,78	0,72	0,79	78 $\pm$ 20	20	1,9 $\pm$ 0,6	-

Tabelle A.6: Nr. 2: Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit Luft: Schichtdicke (D), Depositionseffizienz (DE), Porosität (φ) und Sauerstoffgehalt (O_2)

Probe	Spritzdistanz in mm	Oberflächengeschwindigkeit in m/min	Pulverförderrate in g/min	Trärgasstrom in l/min	Zyklen	Vorbehandlung	D in μm	DE in %	φ in %	O_2 in Gew.-%
HVAF P 17	300	100	100	45	16	gestrahlt	140 $\pm$ 10	36	1,3 $\pm$ 0,1	-
HVAF P 18	150	100	100	45	16	gestrahlt	148 $\pm$ 13	37	1,8 $\pm$ 0,3	0,284 $\pm$ 0,013
HVAF P 19	200	100	100	45	16	gestrahlt	137 $\pm$ 10	35	1,4 $\pm$ 0,3	0,233 $\pm$ 0,014
HVAF P 20	250	100	100	45	16	gestrahlt	136 $\pm$ 6	35	1,4 $\pm$ 0,2	0,159 $\pm$ 0,012
HVAF P 21	350	100	100	45	16	gestrahlt	118 $\pm$ 11	24	1,9 $\pm$ 0,4	0,129 $\pm$ 0,022
HVAF P 22	400	100	100	45	16	gestrahlt	93 $\pm$ 20	23	1,9 $\pm$ 0,2	0,156 $\pm$ 0,021
HVAF P 23	450	100	100	45	16	gestrahlt	59 $\pm$ 9	16	2,4 $\pm$ 0,5	0,160 $\pm$ 0,005
HVAF P 24	300	100	100	30	16	gestrahlt	125 $\pm$ 12	35	1,3 $\pm$ 0,3	0,160 $\pm$ 0,024
HVAF P 25	300	100	100	60	16	gestrahlt	115 $\pm$ 9	35	1,3 $\pm$ 0,3	0,163 $\pm$ 0,018
HVAF P 26	300	100	50	45	32	gestrahlt	116 $\pm$ 13	36	1,4 $\pm$ 0,4	0,140 $\pm$ 0,009
HVAF P 27	300	100	150	45	11	gestrahlt	133 $\pm$ 8	36	1,3 $\pm$ 0,4	0,160 $\pm$ 0,010
HVAF P 28	300	100	200	45	8	gestrahlt	140 $\pm$ 10	36	1,4 $\pm$ 0,3	0,132 $\pm$ 0,007
HVAF P 29	300	25	100	45	4	gestrahlt	112 $\pm$ 11	35	1,2 $\pm$ 0,4	0,134 $\pm$ 0,013
HVAF P 30	300	50	100	45	8	gestrahlt	133 $\pm$ 9	36	1,2 $\pm$ 0,1	0,149 $\pm$ 0,018
HVAF P 31	300	75	100	45	12	gestrahlt	120 $\pm$ 18	35	1,2 $\pm$ 0,2	0,144 $\pm$ 0,022
HVAF P 32	300	125	100	45	20	gestrahlt	127 $\pm$ 6	35	1,7 $\pm$ 0,2	0,128 $\pm$ 0,009
HVAF P 33	150	100	100	45	24	gestrahlt	140 $\pm$ 14	36	1,8 $\pm$ 0,2	0,152 $\pm$ 0,008
HVAF P 34	300	100	100	45	70	geschliffen (80)	delaminiert	-	-	-
HVAF P FP	300	100	100	45	70	lasertexturiert	511 $\pm$ 19	-	1,8 $\pm$ 0,2	-
HVAF BL	300	100	100	45	70	lasertexturiert	-	-	-	-
HVAF HZ (3x)	300	100	100	45	70	lasertexturiert	-	-	-	-
HVAF GK	300	100	100	45	70	lasertexturiert	-	-	-	-
HVAF 2 mm	300	100	100	45	140	lasertexturiert	-	-	-	-

A.4 Prozessparameteroptimierung: Vakuum-Plasma-Spritzen



heiß gesandstrahlt



lasertexturiert



geschliffen

Abbildung A.3: HVOF-Beschichtungen auf unterschiedlich vorbehandelten Substraten

Tabelle A.7: Vakuum-Plasma-Spritzen Schichtparameter: Schichtdicke (D), Depositionseffizienz (DE), Porosität (φ) und Sauerstoffgehalt (O_2)

Probe	Spritzdistanz in mm	Robotergeschwindigkeit in mm/s	Pulverförderate in %	Zyklen	Substratvorbehandlung	D in μm	DE in %	φ in %	O_2 in Gew.-%
VPS P 1	250	250	8	30	poliert	993 $\pm$ 22	51,7	0,7 $\pm$ 0,3	0,067 $\pm$ 0,007
VPS P 2	275	250	8	30	poliert	952 $\pm$ 11	51,8	1,1 $\pm$ 0,1	0,065 $\pm$ 0,001
VPS P 3	300	250	8	30	poliert	890 $\pm$ 10	48,3	1,2 $\pm$ 0,2	0,083 $\pm$ 0,01
VPS P 4	275	100	8	10	poliert	993 $\pm$ 20	51,9	0,7 $\pm$ 0,1	0,051 $\pm$ 0,003
VPS P 5	275	500	8	60	poliert	1008 $\pm$ 16	57,5	1,1 $\pm$ 0,05	0,062 $\pm$ 0,004
VPS P 6	275	250	4	60	poliert	903 $\pm$ 18	47,6	0,7 $\pm$ 0,2	0,089 $\pm$ 0,009
VPS P 7	275	250	12	20	poliert	925 $\pm$ 16	52,2	1,1 $\pm$ 0,1	0,06 $\pm$ 0,001
VPS FP	250	100	12	4	poliert	501 $\pm$ 12	48,5	0,7 $\pm$ 0,1	0,062 $\pm$ 0,008
VPS BL 1	250	100	12	4	poliert	-	-	-	-
VPS BL 2	250	100	12	4	lasertexturiert	-	-	-	-
VPS HZ 1 (3x)	250	100	12	4	poliert	-	-	-	-
VPS HZ 1 (3x)	250	100	12	4	lasertexturiert	-	-	-	-
VPS GK	250	100	12	8	poliert	-	-	-	-
VPS 2 mm	250	100	12	16	poliert	-	-	-	-

A.5 Vergleich der thermisch gespritzten Reparaturbeschichtungen

Tabelle A.8: Ergebnisse Haftzugversuche

Verfahren	Probe	Haftzugfestigkeit in MPa
Kaltgas geschliffen	1	78,4
	2	69,8
	3	73
Kaltgas lasertexturiert	1	63,3
	2	64,9
	3	73,2
HVAF lasertexturiert	1	63,3
	2	42,9
	3	47,5
VPS poliert	1	54,6
	2	75,5
	3	49,8
VPS poliert	1	70,6
	2	74,7
	3	72,9

A.6 Gerichtete Rekristallisation

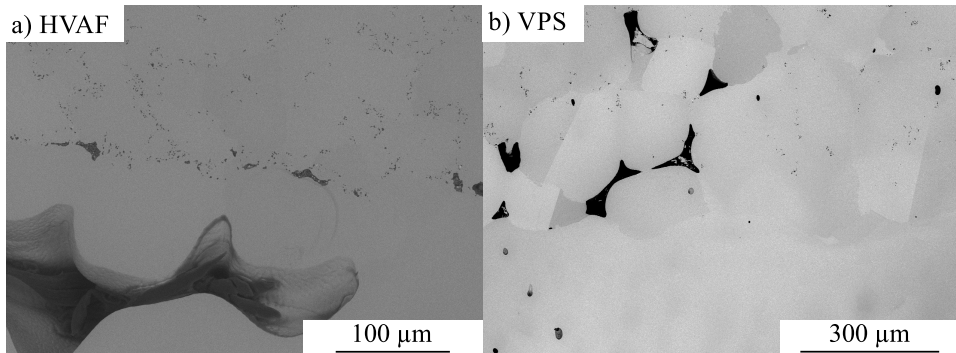


Abbildung A.4: RE-REM-Aufnahmen der Poren welche sich nach der gerichteten Rekristallisation in den Beschichtungen bilden: a) HVOF und b) VPS

B Veröffentlichungen und Beiträge

B.1 Veröffentlichungen

- M. Létang**, S. Björklund, S. Joshi, D. Sebold, O. Guillon, R. Vaßen, Repair of single-crystal CMSX-4 using the High Velocity Air Fuel process, *Journal of Thermal Spray Technology* 34 (2025), [doi:10.1007/s11666-025-01944-2](https://doi.org/10.1007/s11666-025-01944-2).
- M. Létang**, J. Schmitt, Y. J. Sohn, D. Sebold, N. Karpstein, E. Spiecker, A. Kostka, O. Guillon, R. Vaßen, Challenges of single-crystal CMSX-4 repair using cold spray, *Surface and Coatings Technology* 513 (2025), [doi:10.1016/j.surfcoat.2025.132368](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132368).
- M. Létang**, J. Schmitt, T. Sievert, S. Björklund, S. Joshi, J. Gibmeier, F. Lang, D. Sebold, O. Guillon, R. Vaßen, Comparative study of CGS, HVOF and VPS coatings on single crystal substrates for turbine blade repair, eingereicht bei *Journal of Thermal Spray Technology* (2026).

B.2 Konferenzbeiträge

- M. Létang**, Y.J. Sohn, D. Sebold, O. Guillon, R. Vaßen, Development of Repair Methods for Single Crystal Components using Thermal Spray Processes, RIPT Konferenz (2022), Posterbeitrag
- R. Vaßen, J.-C. Schmitt, J. Fiebig, **M. Létang**, F. Lang, J. Gibmeier, S. Schröder, Repair of Nickel-Based Alloys with High-Kinetic Thermal Spray Processes, HVOF Colloquium (2023), Präsentation
- M. Létang**, A. Kostka, Y.J. Sohn, D. Sebold, S. Björklund, S. Joshi, O. Guillon, R. Vaßen, Development of Repair Methods for Single Crystal Components using Thermal Spray Processes, ITSC Konferenz (2023), Präsentation
- M. Létang**, A. Kostka, Y.J. Sohn, D. Sebold, S. Björklund, S. Joshi, O. Guillon, R. Vaßen, Development of Repair Methods for Single Crystal Components using Thermal Spray Processes, RIPT Konferenz (2024), Posterbeitrag

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Maike Lena Létang
Geburtsdatum und -ort: 24.09.1992, Bonn-Duisdorf
Nationalität: deutsch

Praktische Erfahrungen

01/2026 – jetzt **Forschungszentrum Jülich, IMD-2**, Wissenschaftliche Mitarbeiterin
10/2025 – jetzt **Heat Pump Academy**
04/2021 – 12/2024 **Forschungszentrum Jülich, IMD-2**, Wissenschaftliche Mitarbeiterin
04/2023 – 06/2024 **University West**, Trollhättan, Schweden, Forschungsaufenthalt
04/2019 – 03/2020 **RWTH Aachen, IEHK**, Wissenschaftliche Mitarbeiterin
11/2016 – 12/2018 **RWTH Aachen, IEHK**, Studentische Hilfskraft
10/2015 – 03/2016 **AUDI AG**, Ingolstadt, Praktikum (Gießerei & additive Fertigung)
02/2015 – 08/2015 **RWTH Aachen, Gießerei-Institut**, Studentische Hilfskraft

Ausbildung

08/2022 – 09/2025 **Ruhr-Universität Bochum**, Promotionsstudium
04/2016 – 03/2019 **RWTH Aachen**, M. Sc. Werwerkstoffingenieurwesen
10/2012 – 03/2016 **RWTH Aachen**, B. Sc. Werkstoffingenieuren
10/2009 – 12/2009 **Lycée Pape Clément**, Bordeaux, Frankreich Schüleraustausch
09/2003 – 06/2012 **Frankengymnasium Zülpich**; Abitur

Danksagung

Ich möchte die Gelegenheit nutzen, um allen Menschen zu danken, die mich auf dem Weg zu dieser Dissertation begleitet haben. Ohne ihren Rückhalt wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Prof. Dr. Robert Vaßen, für seine Unterstützung und seine fachliche Kompetenz danken. Prof. Dr. Carolin Körner danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, und Prof. Dr. Andreas Ostendorf danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Besonderer Dank gilt dem Transferprojekt 5 des Sonderforschungsbereichs 103, das die Grundlage für diese Arbeit legte. Ich danke den Industriepartnern Siemens Energy, Rolls-Royce und Lufthansa für ihre Zusammenarbeit. Von unschätzbarem Wert war die Unterstützung durch die Projektpartner an der Ruhr-Universität Bochum und der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Mein besonderer Dank gilt Shrikant Joshi und Stefan Björklund von der University West in Trollhättan, Schweden, für die umfassende Unterstützung im Rahmen meines dreimonatigen Forschungsaufenthalts. Ebenso spreche ich dem KIT meinen Dank für die Durchführung der Messungen und Analysen aus, die einen wesentlichen Beitrag zu meiner Arbeit geleistet haben.

Den Mitarbeitenden des IMD-2, insbesondere Karl-Heinz Rauwald, Frank Kurze, Johannes Spelthann, Dr. Doris Sebold, Andrea Hilgers, Sigrid Schwarz-Lückge, Dr. Yoo Jung Sohn, Volker Bader, Michael Xhonneux, Vicky Tirtey, Sandra Schädel, Erhan Sucuoglu sowie dem gesamten Werkstatt-Team danke ich für ihre wertvolle Unterstützung. Besonderer Dank gilt meinen Kolleginnen und Kollegen, stellvertretend hierfür Jana, Jens, Johannes, Monica, Franziska, Alex, Walter, Tim, Simon und Vivien für die wertvollen fachlichen Diskussionen, die spannende Zusammenarbeit und die vielen schönen Stunden neben der Arbeit.

Über die fachliche und institutionelle Unterstützung hinaus möchte ich meinen Eltern von Herzen danken. Danke an meine Freunde für ihr Verständnis und die wertvolle Abwechslung zum Forschungsalltag. Mein besonderer Dank gilt Phillip, der mich durchgehend motiviert und mir in allen Phasen zur Seite gestanden hat. Ohne die Unterstützung wäre die Fertigstellung der Arbeit nicht möglich gewesen.

Band / Volume 680

Bewertung lokaler Eigenspannungsverteilungen bei der lokalen Bauteilreparatur durch Kaltgasspritzen

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

ISBN: 978-3-95806-861-2

Band / Volume 681

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

N. Yaqoob (2025), iii, 126 pp

ISBN: 978-3-95806-864-3

Band / Volume 682

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

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

ISBN: 978-3-95806-866-7

Band / Volume 683

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

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

ISBN: 978-3-95806-867-4

Band / Volume 684

Europäische Energiewende - Deutschland im Herzen Europas

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

ISBN: 978-3-95806-870-4

Band / Volume 685

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

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

ISBN: 978-3-95806-871-1

Band / Volume 686

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

N. Kaloterakis (2025), XXIX, 188 pp

ISBN: 978-3-95806-874-2

Band / Volume 687

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

M. Rüßmann (2026), ix, 188 pp

ISBN: 978-3-95806-877-3

Band / Volume 688

Model Perovskite Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction and their Material Sustainability Evaluation

L. Heymann (2026), vi, 174 pp

ISBN: 978-3-95806-878-0

Band / Volume 689

Development of an oxygen ion conducting solid oxide electrolysis cell based on gadolinium-doped cerium oxide as fuel electrode and electrolyte material

D. Ramler (2026), ix, 162 pp

ISBN: 978-3-95806-879-7

Band / Volume 690

Design of Local Multi-Energy Systems: Impact of Coupled Energy Vector Integration and Grid Service Participation

P. S. Glücker (2026), xxviii, 145 pp

ISBN: 978-3-95806-880-3

Band / Volume 691

A Parallel-in-Space Simulator for Accelerating Power System Simulation on Graphics Processing Units

J. Zhang (2026), 112 pp

ISBN: 978-3-95806-882-7

Band / Volume 692

Entwicklung von Reparaturmethoden für einkristalline Bauteile mittels thermischer Spritzverfahren

M. L. Létang (2026), X, 211 pp

ISBN: 978-3-95806-883-4

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 692
ISBN 978-3-95806-883-4