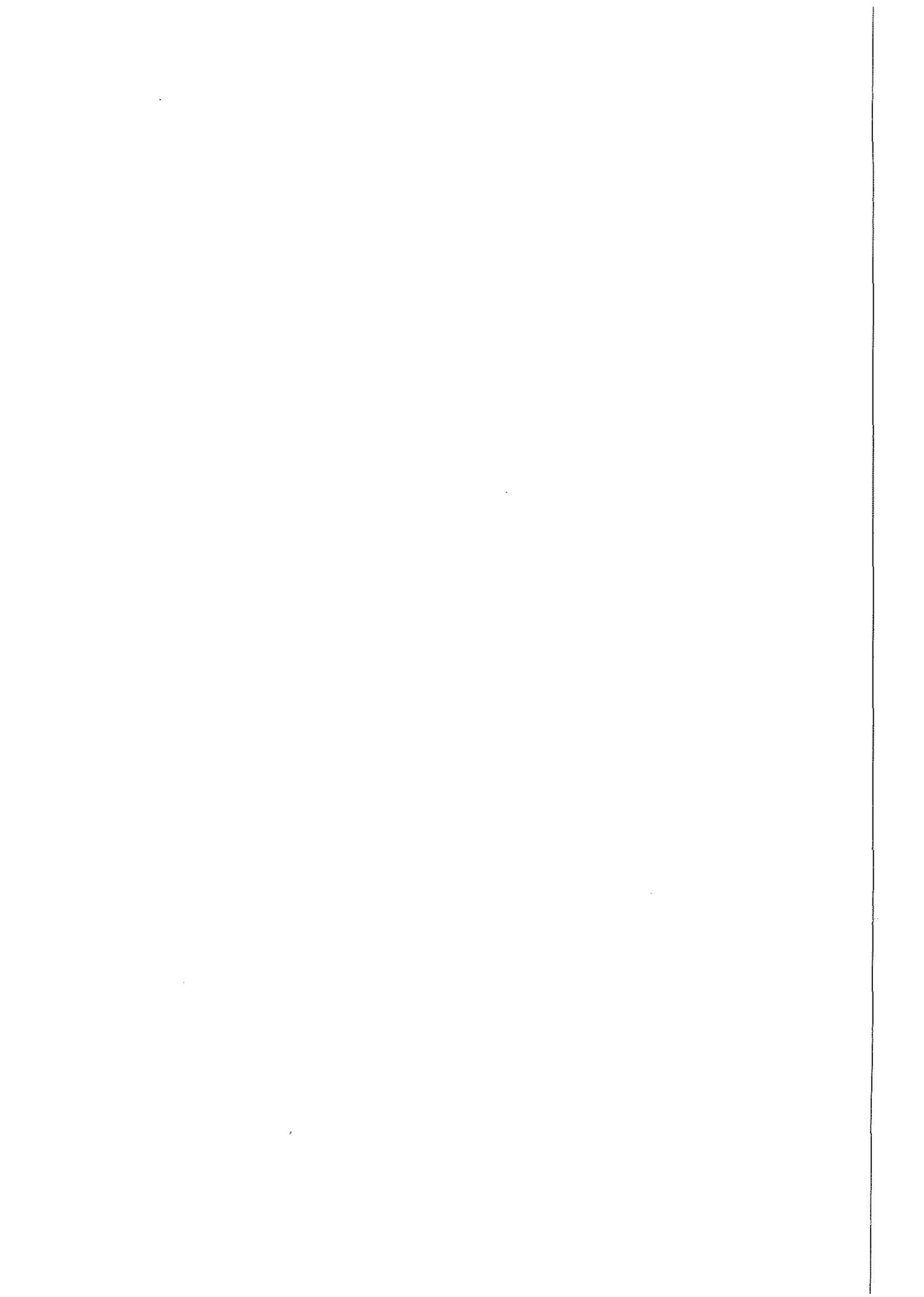


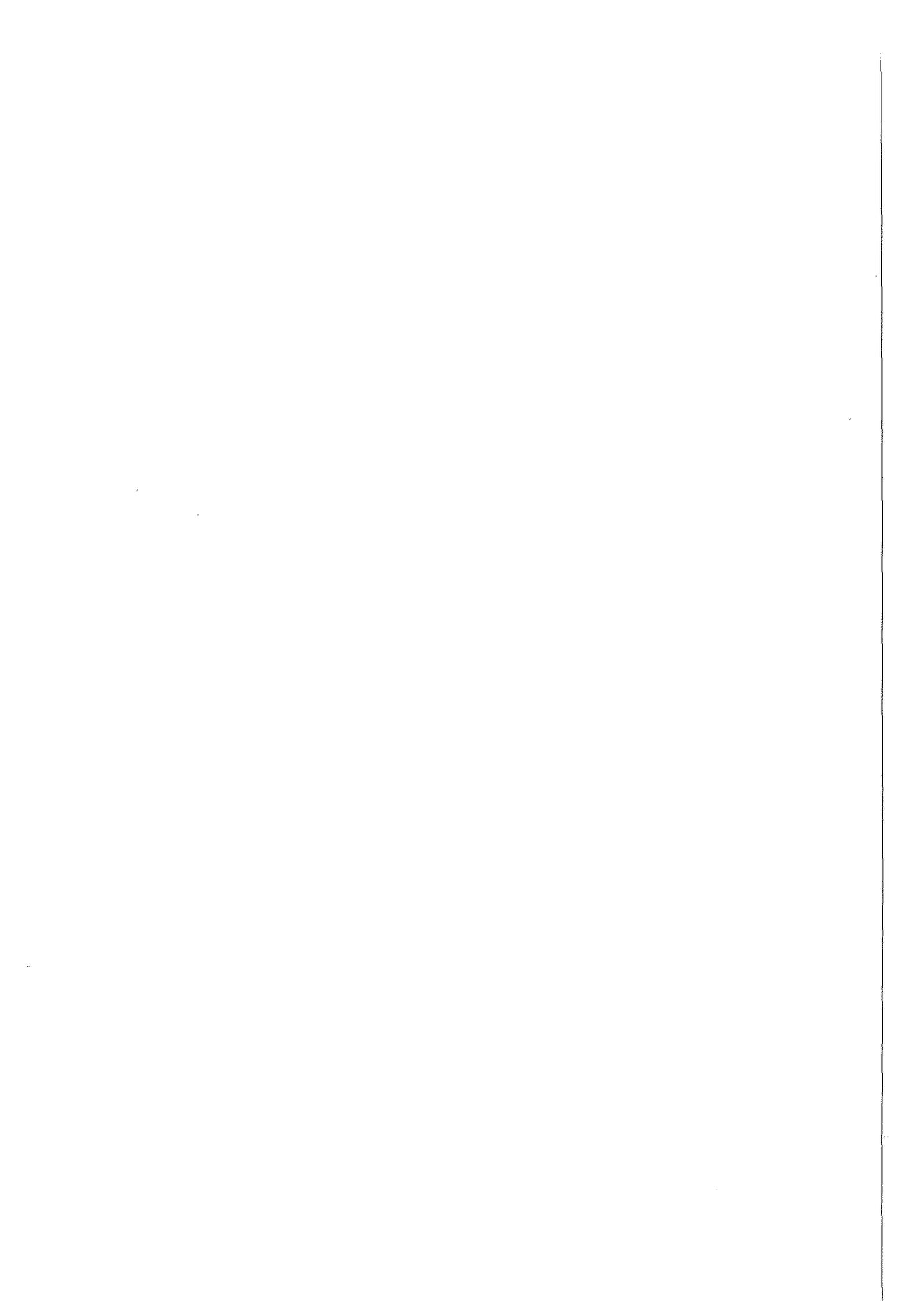


Institut für Werkstoffe und Verfahren
der Energietechnik

*Reproduzierbare Herstellung und
Charakterisierung von plasmagespritzten
Wärmedämmschichtsystemen
auf ZrO₂-Basis*

Bernhard Siebert





***Reproduzierbare Herstellung und
Charakterisierung von plasmagespritzten
Wärmedämmschichtsystemen
auf ZrO₂-Basis***

Bernhard Siebert

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3669

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik Jül-3669

D 294 (Diss. Univ. Bochum, 1999)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Reproduzierbare Herstellung und Charakterisierung von plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen auf ZrO_2 - Basis

Kurzfassung

Der heutige Stand der Technik ermöglicht das Aufbringen von plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen - speziell auch im Turbinenbau - mit dem Ziel, durch höhere Eintrittstemperaturen den Wirkungsgrad von Turbinen zu steigern und damit die Rentabilität zu erhöhen bzw. Schadstoffemission und (Stromerzeugungs-) Kosten zu senken. Es kommt dabei ein 2-Schichtsystem zum Einsatz, das aus einer metallischen, vakuumplasmagespritzten NiCoCrAlY-Haftvermittlerschicht zum Oxidationsschutz und einer keramischen, atmosphärisch plasmagespritzten 7-8 Gew.% Y_2O_3 - ZrO_2 Wärmedämmschicht als Hitzeschild besteht.

Untersucht wird in dieser Arbeit die Schichtherstellung zum einen mit dem in der Industrie schon länger zum Einsatz kommenden F4-Plasmabrenner sowie mit der neuen Triplex-Brenner Technologie. Hierbei wurden Parametervariationen und -studien für die Bond-Coats ausschließlich mit dem F4-Brenner durchgeführt, für die Top-Coats mit F4- und Triplex-Brenner. Zum anderen erfolgten zur Charakterisierung der hergestellten Schichten umfangreiche Untersuchungen mittels Quecksilberporosimetrie, Bildanalyse, Mikroindenter und Härtemessung, Thermozyklertest, Ramanmikroskopie, Rauheitsmessungen, Dilatometrie, REM und Lichtmikroskopie.

Mit dem Faktorenversuchsplan wird ein Verfahren angewendet, das eindeutig den Spritzabstand als wichtigsten Faktor bezüglich der Porosität und des Auftragswirkungsgrades beim Triplex-Brenner ermittelt. Für beide Brenner läßt sich zunehmender Verschleiß (vor allem an den Kathoden) an Hand unterschiedlicher Schichtporositäten nachweisen, wobei der Triplex-Brenner einem wesentlich stärkeren Verschleiß unterliegt als der F4-Brenner. Verschleißreduzierende Maßnahmen, wie z.B. die Verwendung einer geringeren elektrischen Leistung, tragen dazu bei, eine sehr gute Reproduzierbarkeit bei der Schichtherstellung zu erzielen. Parametersätze können dabei jedoch nicht von Flachproben direkt auf Zylinderproben oder andere Probegeometrien übertragen werden. Ausführlich wird auch auf die Eignung und Reproduzierbarkeit der einzelnen Untersuchungsmethoden für die Charakterisierung von keramischen Wärmedämmschichten eingegangen: So belegen die Quecksilberporosimetriemessungen eine bimodale Porenverteilung der Keramik, die durch die Bildanalyse bei realistischen Vergrößerungen und Versuchsaufwand nicht festgestellt werden kann. Für die genaue Ermittlung von Spannungsmessungen in einer WDS erwiesen sich die durchgeführten Ramanuntersuchungen als zu ungenau. Ebenso ist die Messung des E-Moduls nicht trivial, da der Wert z.B. von der Auflagelast, der Meßmethode und der Porenform abhängt. Generell sind Meßmethoden des E-Moduls, bei denen ein möglichst großer Teil des Gefüges einen Einfluß auf das Meßergebnis hat, lokal stark begrenzten Meßmethoden wie dem Mikroindenter vorzuziehen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Schichtherstellung mittels Plasmaspritzens aufgrund der hohen Komplexität und der Vielzahl der Einflußfaktoren ständiger Kontrolle und Überprüfung bedarf. Die Reproduzierbarkeit der Schichtmorphologien und -eigenschaften konnte durch Verbesserungen im Spritzbetrieb sichergestellt und weiterentwickelt werden. Der Triplex-Brenner hat sich im Betrieb trotz Verschleiß als extrem zuverlässig erwiesen und ermöglicht eine sehr homogene und reproduzierbare Schichtherstellung. Die Wahl der Charakterisierungsmethode und ihre Interpretation muß besonders kritisch durchgeführt werden. Das gilt vor allem für die zu untersuchenden porösen Keramiken mit ihren großen Inhomogenitätsdichten.



Reproducible manufacturing and characterization of plasma-sprayed thermal barrier coatings based on ZrO_2

Abstract

The present state-of-the-art enables the deposition of plasma-sprayed thermal barrier coating systems, especially in turbine construction, with the aim of improving the efficiency of turbines by higher inlet temperatures and thus increasing profitability and reducing pollutant emissions and (electricity generation) costs. To achieve this improvement, a two-layer system is used, consisting of a metallic, vacuum-plasma-sprayed NiCoCrAlY bond coat for oxidation protection and a ceramic 7-8 wt% - Y_2O_3 ZrO_2 thermal barrier coating produced by atmospheric plasma spraying and serving as a heat shield.

The studies described in this thesis concern, on the one hand, the production of coatings using the F4 plasma torch with an established history in the industry as well as the new Triplex torch technology. Parameter variations and parameter studies for the bond coats were carried out exclusively with the F4 torch. The top coat studies were performed with both the F4 and triplex torches. For characterization, on the other hand, extensive studies were carried out using mercury analysis, image analysis, microindenter Young's Modulus and hardness measurement, thermal cycling, Raman microscopy, roughness measurements, dilatometry, SEM and optical microscopy.

The factor test scheme presented here is a procedure which unambiguously defines the spraying distance as the most important factor influencing porosity and spray efficiency with the Triplex torch. For both torches, increasing wear (in particular of the cathods) is detected on the basis of different layer porosities. The Triplex torch was subjected to much stronger wear than the F4 torch. Wear reducing measures, such as using lower electrical power, contribute to very good reproducibilities for coating production. However, parameter sets cannot be directly transferred from flat specimens to cylindrical specimens or specimens of different shapes. The suitability and reproducibility of the individual investigation methods for the characterization of ceramic thermal barrier coatings is also dealt with in more detail. Thus, for example, mercury porosity measurements document a bimodal pore distribution of the ceramic which cannot be identified by image analysis with realistic magnifications and experimental effort. For the precise characterization of stress measurements of a TBC, the Raman investigations carried out proved to be too imprecise. The measurement of the Young's modulus is not trivial either, since the value depends, for example, on the coating load, the measuring method and the pore shape. In general, those methods of measuring the Young's modulus where the greatest possible portion of the microstructure has an influence on the measuring result are preferable to locally greatly restricted measurement techniques like the microindenter.

In summary, it may be stated that coating production by plasma spraying requires constant control and verification due to the great complexity and the multitude of influential factors. The reproducibility of the coating morphologies and coating properties was ensured and further developed by improving spraying operations. In spite of the wear problems the Triplex torch has proved to be extremely reliable and enables homogeneous and reproducible coating production. The choice of the characterization method and its interpretation must be critically geared. That goes especially for the porous ceramic material to be investigated which shows a high density of inhomogenities.



Inhaltsangabe

KURZFASSUNG	I
ABSTRACT	II
INHALTSANGABE	III
ABKÜRZUNGEN	VI
1 EINLEITUNG	1
1.1 Zielsetzung	2
2 GRUNDLAGEN ZU WERKSTOFFEN UND VERFAHREN	4
2.1 Werkstoffsysteme für den Einsatz in Gas-Turbinen	4
2.1.1 Prinzip eines Wärmedämmschichtsystems	5
2.1.2 Substrat und Substratentwicklung	7
2.1.3 Metallische Haftvermittlerschicht (Bond-Coat)	8
2.1.4 Keramische Wärmedämmschicht (Top-Coat)	9
2.1.4.1 Modifikationen und Stabilisationsgrade des Zirkonoxids	10
2.2 Verfahren zur Herstellung keramischer Wärmedämmschichtsysteme	13
2.2.1 Thermische Spritzverfahren.....	13
2.2.2 PVD-Verfahren.....	14
2.2.3 CVD-Verfahren	16
2.3 Grundlagen des Plasmaspritzens	16
2.3.1 Plasmaspritzverfahren.....	17
2.3.2 Brennerkonzepte	19
2.3.2.1 Der F4-Brenner.....	19
2.3.2.2 Der Triplex-Brenner	20
2.3.3 Schichtentstehung und struktureller Aufbau.....	21
2.3.4 Eigenschaften plasmagespritzter ZrO_2 -Schichten	22
2.3.5 Einfluß ausgewählter Spritzparameter auf die Schichtausbildung	23

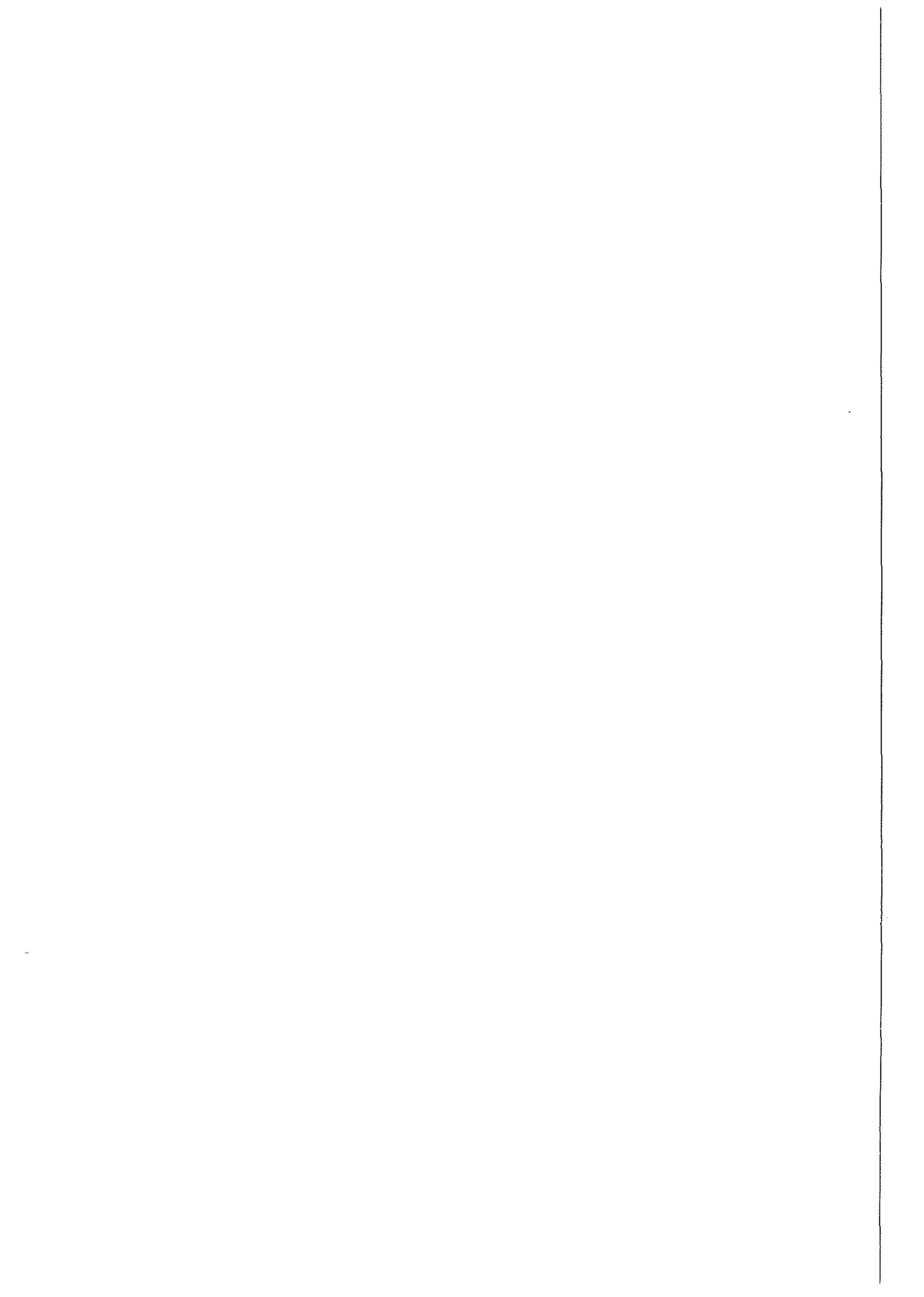
3 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN.....	25
3.1 Schichtherstellung.....	25
3.1.1 Reproduzierbarkeitsuntersuchungen.....	26
3.1.2 Probenhalterung, Beschichtungsvorgang und Temperaturmessungen	26
3.1.3 Haftvermittler-Beschichtungen durch Vakuumplasmaspritzen.....	29
3.1.4 Glühbehandlungen der Haftvermittlerschichten	29
3.1.5 Wärmedämmbeschichtungen durch atmosphärisches Plasmaspritzen	30
3.1.5.1 Parametervariation mit dem F4-Brenner	31
3.1.5.2 2 ⁿ -Faktorenversuche mit dem Triplex-Brenner	31
3.2 Schichtcharakterisierung	34
3.2.1 Korngrößenverteilungen und Elementanalysen der Spritzpulver	34
3.2.2 Gefügeuntersuchungen	35
3.2.3 Bestimmung des Auftragwirkungsgrades	36
3.2.4 Rauigkeitsuntersuchungen	37
3.2.5 Elastizitätsmodul- und Härtemessungen.....	38
3.2.6 Porositätsmessungen.....	40
3.2.6.1 Bildanalyse	41
3.2.6.2 Quecksilberporosimetrie.....	42
3.2.7 Ramanspektroskopie.....	42
3.3 Thermische Behandlung der Schichten	43
3.3.1 Versinterungsbehandlungen / Glühbehandlungen	43
3.3.2 Die Thermozyklieberhandlungen.....	44
3.3.2.1 Temperaturmessung mit Thermoelement und Pyrometer	45
3.3.2.2 Topographiemessungen an zyklerten Proben	46
4 ERGEBNISSE.....	47
4.1 Haftvermittlerschicht: Herstellung und Charakterisierung.....	47
4.1.1 Korngrößenverteilungen und Elementanalyse der Spritzpulver	48
4.1.2 Gezieltes Einstellen von Rauigkeiten	49
4.1.2.1 Einfluß der Substratoberfläche	50
4.1.2.2 Einfluß verschiedener Plasmaspritzparameter.....	51
4.1.3 Schichtdicken und R_{Max} der Haftvermittlerschichten	52
4.1.4 Elastizitätsmodul- und Härtemessungen.....	53
4.1.5 Auswirkungen von Feuchtigkeit auf die Mikrostruktur der HVS	54

4.2 Wärmedämmschicht: Herstellung und Charakterisierung	55
4.2.1 Festlegung geeigneter Parametersätze für den F4-Brenner	55
4.2.2 Festlegung geeigneter Parametersätze mittels 2 ⁿ -Faktorenversuchen beim Triplex-Brenner	59
4.2.2.1 Auftragswirkungsgrad als Zielgröße	59
4.2.2.2 Die Porosität als Zielgröße	62
4.2.3 Reproduzierbarkeitsuntersuchungen.....	64
4.2.3.1 Auswirkungen auf die Porosität	65
4.2.3.2 Einfluß und Verschleißbild des Brenners	67
4.2.4 Korngrößenverteilungen und Elementanalyse der Spritzpulver	69
4.2.5 Elastizitätsmodul- und Härtemessungen.....	71
4.2.6 Porositätsbestimmungen	75
4.2.6.1 Bildanalyse	75
4.2.6.2 Quecksilberporosimetrie (Hg-P).....	76
4.2.7 Ramanspektroskopie.....	80
4.3 Thermische Behandlungen.....	81
4.3.1 Versinterungsversuche.....	82
4.3.2 Thermozyklierversuche.....	84
4.3.2.1 Temperaturmessungen.....	85
4.3.2.1.1 Thermoelement.....	85
4.3.2.1.2 Pyrometer.....	87
4.3.2.2 Hot-Spots.....	88
4.3.2.3 Versuchsergebnisse	90
5 DISKUSSION.....	93
5.1 Haftvermittlerschichten - Herstellung und Charakterisierung.....	93
5.2 Herstellung von Wärmedämmschichten mit dem F4- und dem Triplex-Brenner	94
5.3 Charakterisierung von Wärmedämmschichten	98
5.4 Thermische Behandlungen.....	103
6 ZUSAMMENFASSUNG.....	107
7 LITERATURVERZEICHNIS	111

Abkürzungen

α	Wärmeausdehnungskoeffizient [K^{-1}]
θ	Benetzungswinkel, Beugungswinkel [$^{\circ}$]
ρ	Dichte [g/cm^3]
ϵ	Emissionsfaktor
σ	Spannung [N/mm^2]
λ	Wellenlänge [μm]
Δm	Massenänderung [g]
ΔT	Temperaturdifferenz [K]
7-8 YSZ	mit 7-8 Molprozent Y_2O_3 teilstabilisiertes ZrO_2
a	Spritzabstand [mm]
A	Fläche [mm^2]
A23-A68	Versuchs- und Probenbezeichnungen für die F4-Brenner-Versuche
Al_2O_3	Aluminiumoxid
APS	atmosphärisches Plasmaspritzen
BC	Bond-Coat, Haftvermittlerschicht
BN	Bornitrid
CPV	Cumulative Pore Volume [mm^3/g], kumulative Porenvolumen
CVD	Chemical Vapour Deposition (Vakuum Beschichtungsverfahren)
c_x	Strahlungskonstanten
D	Schichtdicke [μm]
d	Durchmesser [mm]
d_{10}, d_{50}, d_{90}	Partikelgrößenangabe (10, 50 bzw. 90 Vol % sind kleiner als dieser Wert)
DE	Deposition Efficiency [%], Auftragsrate
E	Elastizitätsmodul [GPa]
EDX	energiedispersive Röntgenstrahlanalyse
F	Kraft [mN]
Gew. %	Gewichtsanteil [%]
h	Stunde [60 min]
HA01-HA26	Versuchs- und Probenbezeichnung für die F4-Brenner-Versuche mit Inneninjektion des Pulvers
HCl	Salzsäure
H_{el}	elastische Härte
Hg-P	Quecksilberporosimetrie
HOSP	Homogeneous Oven Spherical Powder, sprühgetrocknetes, im Ofen nachverdichtetes, hohles Pulver
h_p	Planck'sche Konstante
H_{pl}	plastische Härte [N/mm^2]
HV	Härte nach Vickers [HV]
HVS	Haftvermittlerschicht, Bond Coat
I	Strom [A]
IN 617	Nickelbasis-Superlegierung
IN 738	Nickelbasis-Superlegierung
IPS	Inertgas-Plasmaspritzen

JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standard, Standardkartei der Röntgenbeugungsspektren
j_d	Diffusionsstromdichte [$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]
k-ZrO₂	kubische Modifikation des ZrO ₂
l	Länge [mm]
LPSP	Low Pressure Plasma Spraying, Niederdruck-Plasmaspritzen
m	Masse [g]
MCrAlY	Abkürzung für z.B. NiCoCrAlY (siehe unten) mit M=Metall
min	Minute [60s]
Mol%	molarer Anteil [%]
m_x	Steigung einer Geraden
m-ZrO₂	monokline Modifikation des ZrO ₂
NiCoCrAlY	PS-Pulver mit Hauptbestandteilen zur Bond-Coat Herstellung
P	Porosität [%]
p	Druck [bar]
P_{el}	elektrische Leistung [kW]
PVD	Physical Vapor Deposition, Vakuum Beschichtungsverfahren
r	Radius [mm]
R_a	arithmetische Mittenrauheit [μm]
REM	Rasterelektronenmikroskopie
R_{Max}, R_t	maximale Rauheitstiefen [μm]
rpm	rounds per minute [min^{-1}], Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
s	Sekunde [s]
SiO₂	Siliziumdioxid
slpm	Gasdurchfluß, Standardliter pro Minute [l min^{-1}]
St 37	Bezeichnung eines unedlen Stahls
T	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)
t	Zeit [s]
T01-T32	Versuchs- und Probenbezeichnungen für die Triplex-Faktoren-Versuche
TBC	Thermal Barrier Coating, Wärmedämmschicht oder auch Top-Coat
TGO	Thermally Grown Oxide, Oxidationsschicht zwischen Substrat und Bond-Coat
T_M	Schmelzpunkt, melting point
T_{SK}	Temperatur eines schwarzen Körpers
t-ZrO₂	tetragonale Modifikation des ZrO ₂
U	Spannung [V]
U_M	Umdrehungen pro Minute [min^{-1}]
US	Ultraschall
V	Volumen [mm^3]
v	Bewegungsgeschwindigkeit des Roboters [mm/s]
V2A	Edelstahl
vol. %	Volumenanteil [%]
VPS	Vakuum-Plasmaspritzen
W	Weibullmodul
WDS	Wärmedämmschicht, Top-Coat
x	Eindringtiefe des Indenters [μm]
Y₂O₃	Yttriumoxid
ZrO₂	Zirkondioxid



1 Einleitung

Die Konkurrenzfähigkeit des Wirtschaftsstandortes Deutschland wird entscheidend auch von den Innovationen in der Werkstoffherstellung und -entwicklung bestimmt. Gerade im Maschinenbau, dem klassischen, weltweiten Aushängeschild der deutschen Exportwirtschaft, finden werkstoffwissenschaftliche Weiterentwicklungen jeglicher Art bevorzugte Anwendungen. Grund für diese Entwicklung sind die stetig wachsenden Anforderungen in Bezug z.B. auf Einsetzbarkeit, Belastbarkeit, Zuverlässigkeit und Wirtschaftlichkeit der Bauteile und Komponenten.

Extreme Beanspruchungen können oft von einem herkömmlichen Werkstoff nicht mehr oder nur in ungenügender Weise erfüllt werden. Ebenso sind der Weiterentwicklung konventioneller Werkstoffe Grenzen gesetzt. Hieraus wurde die Forderung nach "aufgabenangepaßten" Werkstoffen abgeleitet mit dem Ziel, unterschiedliche Eigenschaften verschiedener Ausgangswerkstoffe in einer neuen Werkstoffkombination zu vereinigen, den sogenannten Werkstoffverbunden. Sie werden gezielt an den Stellen höchster Belastungen eingesetzt und erhöhen dadurch die Effizienz und Lebensdauer der Systeme, um nicht zuletzt auch den wachsenden ökologischen und ökonomischen Anforderungen der Gesellschaft gerecht werden zu können.

Ein prägnantes Beispiel für eine solche Reihe von Werkstoffweiterentwicklungen liefert der moderne Turbinenbau stationärer Systeme. Seit den fünfziger Jahren /Bos97, Mil97/ wurde der Werkstoff für die Schaufelherstellung von Schmiede- über Gußlegierungen bis hin zu gerichtet erstarrten Legierungen und Einkristallegierungen verbessert. Ursächlich für diese Entwicklung war das Streben der Turbinenhersteller nach höheren Wirkungsgraden ihrer Aggregate, die unter anderem durch eine Erhöhung der Gaseintrittstemperaturen realisierbar sind. Auch wenn diese Wirkungsgradsteigerung bei dem heutigen hohen Stand der Technik nur noch bei einigen wenigen Prozent liegt, ist bei einem Nettostromverbrauch in Deutschland (1997) von gut 480 Mrd. kWh und einem Umsatz der Energieunternehmen von 350 Mrd. DM die Bedeutung auch minimaler Steigerungen immens /Bri97, Mut97/. Da es beim Einsatz von Turbinen aber nicht nur zu thermischen Belastungen, sondern zusätzlich zu hohen korrosiven und mechanischen Beanspruchungen kommt, sind die Kapazitäten für die ausschließliche Verwendung von metallischen Strukturen erschöpft.

Seit Mitte der achtziger Jahre kommen deshalb Werkstoffverbunde zum Einsatz, wobei die Turbinenkomponenten mit einer metallischen Haftvermittler- und Korrosionsschutzschicht (HVS) sowie einer keramischen Wärmedämmschicht (WDS) versehen werden. Bei gleichzeitiger innerer Kühlung der Schaufeln können so Gaseinlaßtemperaturen realisiert werden, die einige 100°C über denen ohne Beschichtungen liegen.

Für die Herstellung solcher Schichtverbundwerkstoffe, auch Makroverbunde genannt, gewinnen geeignete Beschichtungsverfahren zunehmend an Bedeutung. Gewünscht sind hier vor allen Dingen Verfahren, die die Veredlung möglichst schnell, präzise, reproduzierbar und endkonturnah realisieren. Hier bietet gerade das Plasmaspritzen eine vergleichsweise kostengünstige und bewährte Methode, die erst bei sehr hohen Temperaturen schmelzenden Keramiken aufzubringen.

Zur reproduzierbaren Herstellung und exakten Charakterisierung geeigneter WDS-Systeme besteht zur Optimierung ihrer thermischen und mechanischen Eigenschaften und Haltbarkeit über eine lange Lebensdauer ein großer Forschungsbedarf.

1.1 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Wärmedämmschichtsysteme auf ZrO_2 -Basis mittels zweier verschiedener Brennertypen reproduzierbar herzustellen und durch unterschiedliche Untersuchungsmethoden zu charakterisieren; dabei wird ein besonderer Schwerpunkt auf die Charakterisierung und vor allem die Eignung unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden für die untersuchten Schichtverbundwerkstoffe gelegt, um die Eigenschaften und das Zustandekommen dieser Eigenschaften und damit das Verfahren besser zu verstehen.

Ausgegangen wird von dem Problem der *reproduzierbaren* Herstellung metallischer und keramischer Schichten (Bild 1).

Das Prinzip des Plasmaspritzens ist seit Jahrzehnten als Beschichtungstechnik etabliert, die Einflüsse der Spritzparameter größtenteils bekannt. Teilziel ist daher nicht nur die Herstellung geeigneter WDS für die Anwendung in Turbinen, sondern vor allem die Reproduzierbarkeit verschiedener Brennersysteme ("F4" und "Triplex") genauer zu untersuchen. In der Beherrschung der Anfälligkeit gegenüber äußeren Einflüssen sowie der Vielzahl der Parameter beim Plasmaspritzen besteht heute nämlich noch das größte Problem einer zunehmenden Sicherstellung der Reproduzierbarkeit des Prozesses. So wurde unter anderem Wert gelegt auf gerade häufig vernachlässigte Einflüsse wie unterschiedliche Operateure, Verweilzeiten des Pulvers im Förderer, Brennersverschleiß usw. Eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit ist heute aufgrund höchster Belastungen der Bauteile und geringster Toleranzen in der Fertigung unumgänglich. Dabei müssen neben denen in der Branche bekannten Spritzparametern zusätzlich und zunehmend die Einflüsse beachtet werden, die nicht generell als Parameter notiert und angegeben werden. Solche Einflußfaktoren sind bislang kaum untersucht.

Weiterer Untersuchungsaufwand bei der Herstellung von Schichten gilt der Etablierung der neuen Triplex-Technologie. Dabei sollen mit möglichst geringem Aufwand effiziente Parametersätze gefunden werden, die die Herstellung unterschiedlicher Porositäten ermöglichen. Zudem ist von Interesse, ob sich die gleichmäßigere Temperaturverteilung der Triplex-Plasmaflamme /Has95/ auch durch eine gesteigerte Homogenität und Reproduzierbarkeit der Schichten bestätigen läßt.

Zur Kontrolle und zur Wertung des Herstellungsverfahrens werden die Schichten dann direkt oder nach einer weiteren Belastung (z.B. Glühung) einer Charakterisierung unterzogen

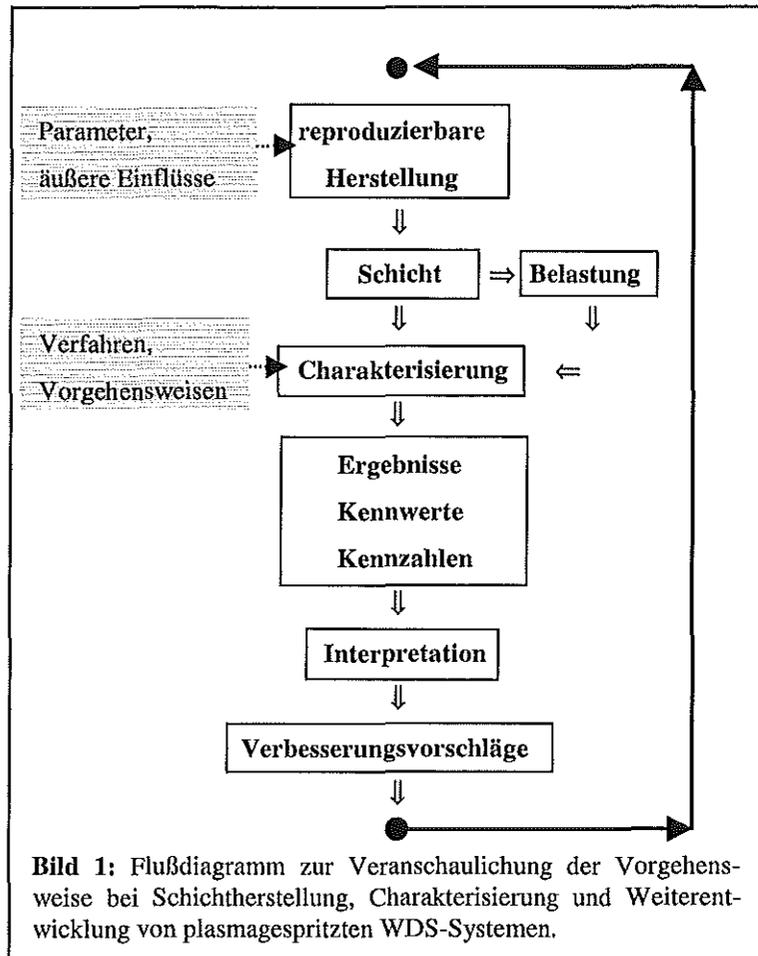


Bild 1: Flußdiagramm zur Veranschaulichung der Vorgehensweise bei Schichterstellung, Charakterisierung und Weiterentwicklung von plasmagespritzten WDS-Systemen.

(Bild 1). Es sind zahlreiche Charakterisierungsmethoden verfügbar, die jedoch nicht alle gleichermaßen geeignet sind, aussagekräftige Daten für keramische Wärmedämmschichtsysteme zu liefern. Da die erwarteten Unterschiede durch die Herstellung zum Teil nur sehr gering sind, werden besonders hohe Anforderungen an die Genauigkeit der Charakterisierungsmethoden gestellt. Ziel ist dabei, nicht nur herauszufinden, welche Untersuchungsmethoden sich gut oder weniger gut für die Angabe eines Kennwertes eignen. Ebenso wichtig ist bei jedem einzelnen *Verfahren* auch die *Vorgehensweise*, wie der Wert erlangt wird. So sind deutliche Unterschiede zu erwarten, ob E-Modulmessungen mit einem Makro- oder Mikroindenter durchgeführt werden, ob es sinnvoller ist, große oder kleine Auflagelasten zu wählen, wie viele Messungen für eine statistische Auswertung angefertigt werden müssen und ob die Messungen statistisch auf der Schicht verteilt werden oder gezielt nur in die Keramik (und nicht in die Poren) gesetzt werden.

Es sind demnach detaillierte Charakterisierungsmethoden zu finden, damit die Ergebnisse aus den Spritzparametervariationen nicht durch eventuell falsch gewählte Vorgehensweisen oder Verfahren überdeckt werden. Zudem sind exakte Charakterisierungen nötig, um genaue Aussagen über die Schichten machen zu können und eine Weiterentwicklung nach vorhergehender Interpretation und Verständnis der Ergebnisse zu ermöglichen (Bild 1).

Zusammenfassend verfolgt die Arbeit folgende Ziele:

- Herstellung für den Turbinenbau geeigneter Wärmedämmschichten mittels verschiedener Brennersysteme.
- Sicherstellung einer möglichst hohen Reproduzierbarkeit bei der Herstellung. Dabei sollen auch versteckte Beeinträchtigungen erkannt, möglichst quantifiziert und weitestgehend beseitigt werden.
- Festlegen geeigneter Charakterisierungsverfahren möglichst hoher Reproduzierbarkeit, die für eine exakte Beschreibung keramischer WDS-Systeme von Nöten sind. Hierzu sollen die Eignung der einzelnen Methoden und die Fehlermöglichkeiten bei ihrer Anwendung klar herausgestellt werden.

Damit wird ein Beitrag geleistet, daß man in Zukunft durch eine kontrollierbare, genaue Herstellung und durch verbesserte, reproduzierbare Charakterisierungsmethoden und -verfahren die Wirkungsweise von WDS-Systemen umfassender verstehen und ihre Haltbarkeit optimieren kann.

Durch eine richtigere Auswahl und ein erweitertes Verständnis der verwendeten Charakterisierungsmethoden wird eine genauere Kontrolle des Schichtherstellungsprozesses und seiner Reproduzierbarkeit möglich. Damit wird dazu beigetragen, Verbesserungen von Herstellungsprozessen und somit letztlich Wirkungsgradsteigerungen zu erzielen, die es ermöglichen, dem Verbraucher die elektrische Energie umweltfreundlicher, rohstoffsparender und kostengünstiger anbieten zu können.

2 Grundlagen zu Werkstoffen und Verfahren

Das vorliegende Kapitel soll dem Leser einen Einblick geben in die der Arbeit zu Grunde liegenden Werkstoffe, Werkstoffkombinationen und Verarbeitungsverfahren.

Dabei wird zunächst eingegangen auf die Entwicklung sowie Eigenheiten und Besonderheiten der verwendeten Substrate, Haftvermittler- und Wärmedämmschichten. Anschließend werden verschiedene Schichtherstellungsverfahren vorgestellt und ihre Eignung für die Herstellung von Wärmedämmschichten bewertet, bevor dann genauer auf das zur Herstellung der Schichten angewendete Plasmaspritzen mit den zwei untersuchten Brennersystemen (F4- und Triplex-Brenner) eingegangen wird.

2.1 Werkstoffsysteme für den Einsatz in Gas-Turbinen

Die Umwandlung von Primärenergie in technisch nutzbare Formen wie z.B. Elektrizität bildet ein wichtiges Standbein der Leistungsfähigkeit von Industrieanlagen. Zur Einsparung fossiler Energie und aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und des Umweltschutzes werden dabei hohe Wirkungsgrade von Kraftwerken gefordert. Seit einigen Jahren wird deshalb verstärkt der Bau von kombinierten Gas- und Dampfturbinen (GuD) weitergetrieben. Die als Kombikraftwerke bezeichneten Anlagen besitzen durch den nachgeschalteten Dampfprozeß Wirkungsgrade von ca. 60 % /DeM94/, was eine deutliche Steigerung des Wirkungsgrades gegenüber der ausschließlichen Verwendung einer Dampf- oder Gasturbine darstellt (Bild 2).

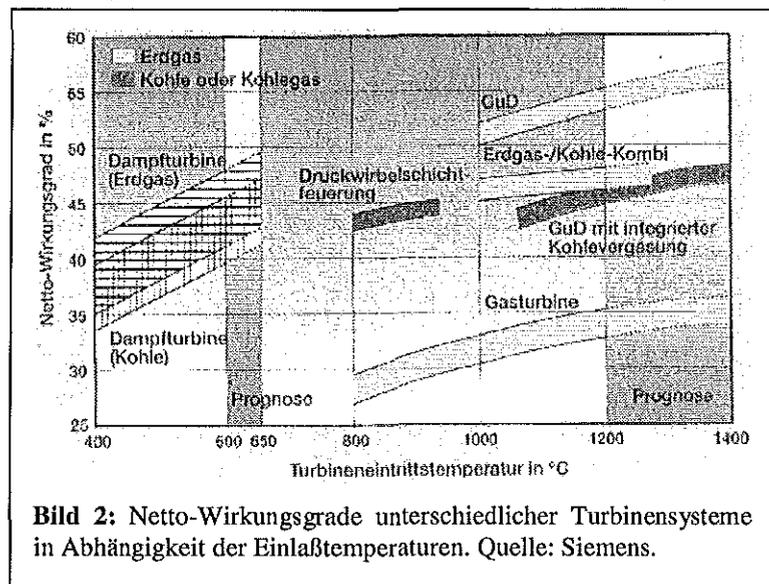


Bild 2: Netto-Wirkungsgrade unterschiedlicher Turbinensysteme in Abhängigkeit der Einlaßtemperaturen. Quelle: Siemens.

Neben der Ausnutzung von Restenergie durch den oben beschriebenen kombinierten Prozeß kann der Gesamtwirkungsgrad eines solchen Systems (Bild 3) darüber hinaus auch durch die Optimierungen der einzelnen Komponenten und Bauteile (Reduzierung des Kühlluftverbrauchs, Verbesserung der Verbrennung, Verbesserung der Aerodynamik in der Turbine) sowie durch höhere Gaseintrittstemperaturen gesteigert werden.

Eine Erhöhung der Gaseintrittstemperatur bedeutet jedoch gerade für die thermisch hochbelasteten Bauteile der Turbine eine zusätzliche Beanspruchung der verwendeten Werkstoffe. Um die Einsetzbarkeit unter den gegebenen Bedingungen zu garantieren, ist eine Weiterentwicklung und Optimierung der eingesetzten Materialien notwendig. Die anzustrebende Lebensdauer einer Beschichtung, die bei > 25.000 Stunden liegt /Bee96/, stellt die Hersteller durch die Beherrschung wachsender thermischer Belastungen vor Probleme; weitere Ursachen für den Verschleiß sind:

- Verschmutzung
- Korrosion
- Erosion
- Ermüdung durch mechanische Beanspruchung
- Alterung

Die Komplexität und Aggressivität dieser unterschiedlichen, parallel auftretenden Belastungsmechanismen hatte bald zur Folge, daß ein einzelner Werkstoff alleine mit seinem charakteristischen, begrenzten Eigenschaftsprofil nicht mehr in der Lage war, den gewünschten vielfältigen Anforderungen zu genügen.

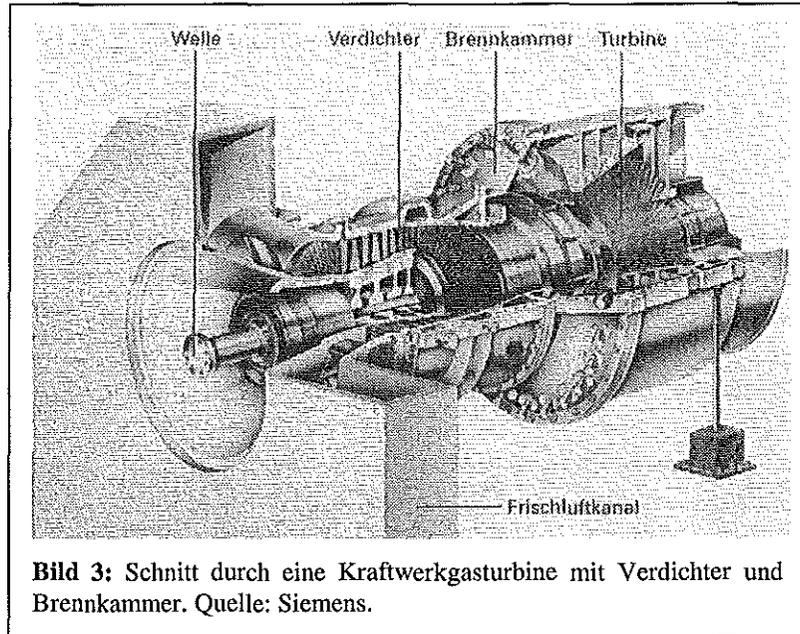


Bild 3: Schnitt durch eine Kraftwerksgasturbine mit Verdichter und Brennkammer. Quelle: Siemens.

Einen Weg aus dem scheinbaren Dilemma bieten hier die Werkstoffverbunde, bei denen gezielt unterschiedliche Eigenschaften verschiedener Werkstoffe in einer Werkstoffkombination aus den einzelnen Materialien vereinigt werden. Da diese neuen Werkstoffe eine größere Anzahl teilweise sehr aufwendiger Herstellungsprozesse durchlaufen, sind sie zumeist teuer und werden deshalb nur an den Stellen größter Belastungen eingeführt. Um die Herstellungskosten so niedrig wie möglich zu halten, werden aus diesem Grund polykristalline, gerichtet erstarrte, einkristalline und Bauelemente mit WDS-System je nach der auftretenden Belastung in der Turbine eingebaut. Eine mit Kühlbohrungen versehene (Bild 4), später dann noch mit einer Keramik beschichtete Schaufel ist am kostenintensivsten, wird in Zukunft aber auch die höchsten Gastemperaturen und damit die besten Wirkungsgrade sicherstellen /Bos97/.

Im folgenden soll nun Prinzip und Aufbau eines Wärmedämmschichtsystems für Gasturbinen erläutert werden.

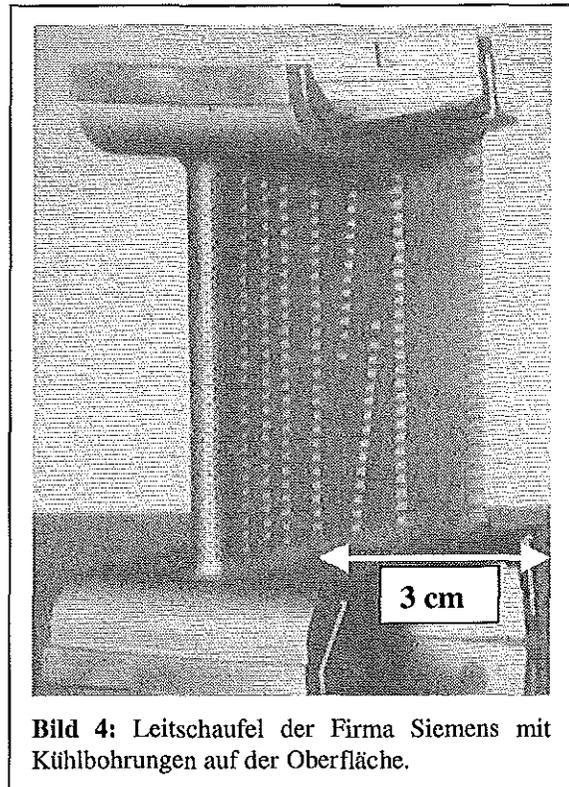


Bild 4: Leitschaufel der Firma Siemens mit Kühlbohrungen auf der Oberfläche.

2.1.1 Prinzip eines Wärmedämmschichtsystems

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wärmedämmschichtsystem handelt es sich um ein Zweischichtsystem. Primäre Aufgabe der Wärmedämmschicht (WDS) ist der Schutz eines unterliegenden Bauteils vor Wärme. Hierfür bieten sich Keramiken an, die einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzen und eine große Inertheit auch bei hohen Temperaturen aufweisen. Aufgrund seiner besonderen Werkstoffeigenschaften (siehe unten) hat sich teilstabilisier-

tes Zirkonoxid (ZrO_2) als ein idealer Werkstoff erwiesen. Die hohe Härte der Schichten bewirkt dabei zudem einen Schutz vor erosiven Belastungen des Bauteils.

Da die Schichten allerdings nicht gasdicht sind und in der Turbine hohe Temperaturen und eine korrosive Atmosphäre herrscht, wird zuvor eine, zwischen Wärmedämmschicht und Substrat liegende Oxidationsschutzschicht, die auch als Haftvermittlerschicht (HVS) wirkt, aufgebracht. Primäre Funktion der Schicht liegt also im Schutz des Substratwerkstoffes vor Korrosion. Sie muß nur geringeren Temperaturen ($< 1000^\circ C$) standhalten als die WDS und besteht deshalb aus einer metallischen, oxidationshemmenden NiCoCrAlY-Legierung (allgemein MCrAlY-Schicht {M=Metall} genannt). Unter der zusätzlich bereitgestellten Haftvermittlung ist vor allen Dingen die Bereitstellung einer „Zwischenzone“ zwischen WDS und Substrat zu verstehen. Die gravierenden physikalischen, chemischen und mechanischen Unterschiede der Werkstoffe würden ansonsten einen dauerhaften Verbund der Schichten unter dem auftretenden Belastungsprofil nicht ermöglichen. Neben lokalen Verschweißungen spielt dabei auch die mechanische Verklammerung in Form der Oberflächenrauigkeit eine wichtige Rolle. So können Rißbildungen an den Interfaces und Abplatzungen, wenn auch z. T. nicht vollständig vermieden, dann doch zumindest verringert werden. Grundvoraussetzung dafür ist eine möglichst verunreinigungsfreie Oberfläche. Damit kann die Haftung der Schichten untereinander optimal gewährleistet werden, und physikalische Fehlpassungen z.B. durch Duktilitätsunterschiede, unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten und Ausdehnungskoeffizienten führen nicht zu einem baldigen katastrophalen Versagen.

Der Temperaturverlauf über ein Wärmedämmschichtsystem und das Gefüge einer in Gastur-

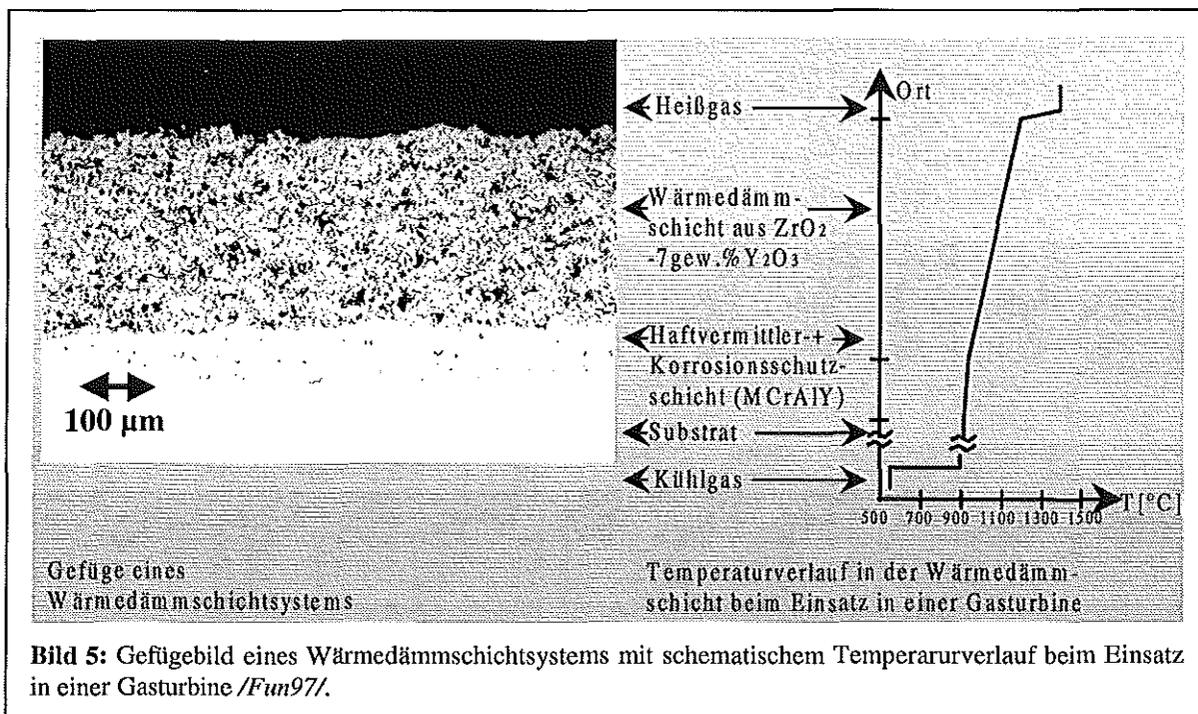


Bild 5: Gefügebild eines Wärmedämmschichtsystems mit schematischem Temperaturverlauf beim Einsatz in einer Gasturbine /Fun97/.

binen verwendeten Wärmedämmschicht ist in **Bild 5** zu sehen. Zum Erzielen einer hohen Temperaturdämmwirkung bei gleichzeitiger Einstellung möglichst guter mechanischer Eigenschaften wird im allgemeinen eine Porosität der WDS von 15 % bis 20 % angestrebt /Ond94, Mun89/. Bei der HVS werden möglichst niedrige Porositäten (kleiner 2 % bis 3 %) angestrebt, um den Korrosionsschutz überall gleichermaßen sicherzustellen und nicht durch innere Oxidation o.ä. ein vorzeitiges Versagen der Schicht zu provozieren. Die Gaseinlaßtemperaturen einer Gasturbine liegen bei ca. $1450^\circ C$ und erzeugen an der WDS-Oberfläche eine Temperatur von ungefähr $1200^\circ C$. Durch Bohrungen im Substratinneren strömt permanent Kühlgas, so daß ein Temperaturgradient über das System eingestellt werden kann, da sich ansonsten ja bei

genügend langen Betriebszeiten trotz WDS immer ein Temperaturngleichgewicht einstellen würde. So jedoch bewirkt die 300 µm starke, Y_2O_3 -teilstabilisierte ZrO_2 -Schicht in Kombination mit der Kühlung eine Temperaturdifferenz zwischen ihrer Ober- und Unterseite von ca. 200°C. Als Resultat liegen die Temperaturen der HVS- Oberfläche dann bei nur kleiner oder gleich 950°C. Trotz Heißgastemperaturen von 1450°C und Bauteiloberflächentemperaturen von 1200°C muß das Substrat dann nur Temperaturen standhalten, die 900°C bis 950°C nicht übersteigen. Anders ausgedrückt: Die Gaseinlaßtemperaturen können ohne Schädigung des Grundwerkstoffes wesentlich höher als ohne WDS-System gewählt werden, was eine deutliche Steigerung des Wirkungsgrades ermöglicht.

2.1.2 Substrat und Substratentwicklung

In Abhängigkeit von der Temperaturbelastungen auf die einzelne Schaufel werden verschiedene, speziell abgestimmte Nickelbasis-Superlegierungen in der Turbine eingesetzt /Bri97/. Ihre Zusammensetzung ist primäre Voraussetzung für einen korrosionsbeständigen Einsatz unter Hochtemperaturbelastungen und sei am Beispiel der in dieser Arbeit meist verwendeten IN 738 LC (Low Carbon) - Legierung erwähnt:

IN 738 LC: 61.4 % Ni, 16.0 % Cr, 8.5 % Co, 3.4 % Ti, 3.4 % Al, 2.8 % W, 1.7 % Ta, 1.7 % Mo, 0.9 % Nb, 0.1 % C.

Aufgrund der maximierten Temperaturbelastungen der Schichten und der guten Diffusionsmöglichkeiten des Sauerstoffs im ZrO_2 läßt sich die Korrosion der Substrate und die nachfolgende Oxidation der Legierungsbestandteile nicht vollständig vermeiden. Es werden deshalb Korrosionsschutzschichten aufgebracht, deren Zusammensetzung der Art ist, daß stabile Oxide (wie Al_2O_3) dünn, dicht und fest haftend aufwachsen, die dann das gesamte Bauteil vor einem weiteren Angriff schützen. Da im Rahmen dieser Arbeit die Oxidation des Substrates nicht Ziel von Untersuchungen war, soll auch an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen und nur auf die umfangreiche Literatur /Döp98, Jok93, Qua99, Vos97/ und die Erläuterungen im folgenden Kapitel verwiesen werden.

Die Temperaturbeständigkeit und mechanische Haltbarkeit der Substrate kann jedoch auch durch das Einstellen bestimmter Gefüge weiter verbessert werden. Dabei kommen drei verschiedene Gefügetypen zum Einsatz (**Bild 6**):

1. polykristalline Gefüge aus konventionellem Guß
Conventional Cast = CC
2. gerichtet erstarrte Gefüge
Directional Solidification = DS
3. monokristalline Gefüge
Single Cristal = SC

Früher kamen auch Schmiedelegerungen zum Einsatz, die heute aber im Turbinenbau keine Bedeutung mehr haben /Bee95, Han94/.

Bei den hohen Einsatztemperaturen der Werkstoffe stellen die Korngrenzen der konventionell gegossenen Bauteile Schwach-

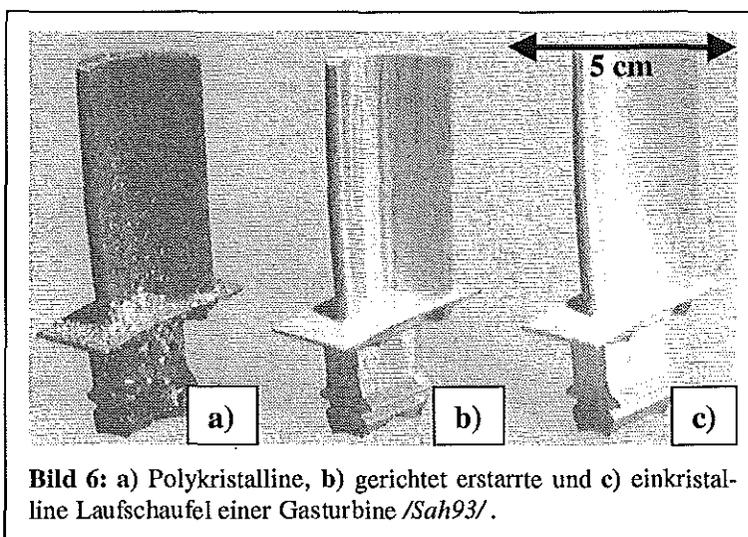


Bild 6: a) Polykristalline, b) gerichtet erstarrte und c) einkristalline Laufschaufel einer Gasturbine /Sah93/.

stellen des Gefüges dar, die bei den Schmiedelegierungen noch durch eine hohe Versetzungsdichte verstärkt werden. Die Entwicklung verlief also über Schmiedelegierungen und konventionell gegossenen Bauteilen zu den gerichtet erstarrten Legierungen. Die nicht zuletzt durch die Rotationsbewegung der Schaufeln besonders belasteten Querkorngrenzen entfielen damit, wodurch der Einfluß von Korngrenzgleiten und Kerbwirkungen verringert wurde. Als nächster Optimierungsschritt wurde bald die Eliminierung sämtlicher Korngrenzen durch die Einkristallegierungen angestrebt. Auch die Entwicklung weniger korrosionsanfälliger Werkstoffzusammensetzungen bewirkte die Möglichkeit zu einer deutlichen Temperatursteigerung und damit auch Wirkungsgraderhöhung (**Bild 7**) in der Turbine. Wie oben bereits erwähnt und im **Bild 7** ebenfalls zu sehen, erreichten die Substratwerkstoffe damit eine Entwicklungsgrenze, die weitere Erhöhungen der Temperaturen mit diesen Werkstoffen alleine unmöglich machte. Erst das Aufbringen von Wärmedämmschichten und die Einführung der Filmkühlung der Oberfläche boten einen weiterführenden Weg zur Einstellung von höheren Wirkungsgraden an.

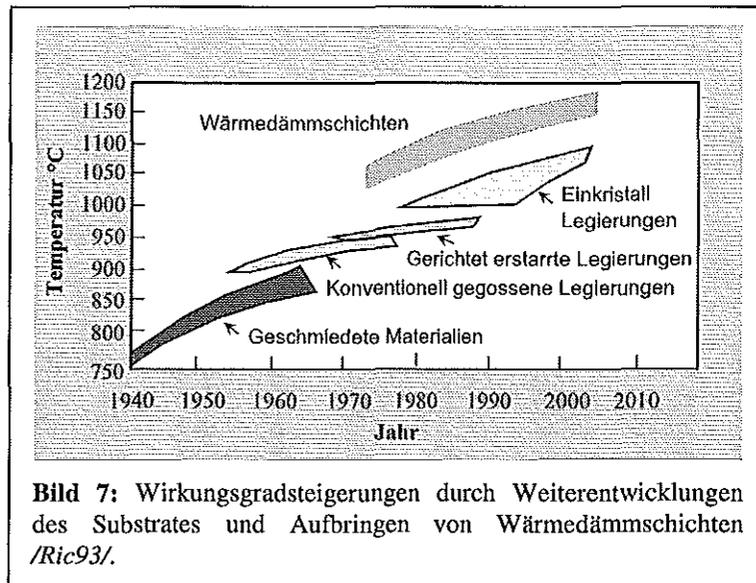


Bild 7: Wirkungsgradsteigerungen durch Weiterentwicklungen des Substrates und Aufbringen von Wärmedämmschichten /Ric93/.

Aufgrund der wesentlich größeren Abmessungen der Industriegasturbinen im Vergleich zu Flugturbinen werden die teureren und technisch sehr aufwendig herzustellenden Einkristallschaufeln nur in den extrem heißen Turbinenbereichen eingesetzt. Einzelnen oder im Zusammenwirken mit Wärmedämmschichten oder neuesten Kühltechnologien werden so größtmögliche Wirkungsgradsteigerungen bei gleichzeitig möglichst geringem Kostenaufwand erzielt.

Aufgrund der wesentlich größeren Abmessungen der Industriegasturbinen im Vergleich zu Flugturbinen werden die teureren und technisch sehr aufwendig herzustellenden Einkristallschaufeln nur in den extrem heißen Turbinenbereichen eingesetzt. Einzelnen oder im Zusammenwirken mit Wärmedämmschichten oder neuesten Kühltechnologien werden so größtmögliche Wirkungsgradsteigerungen bei gleichzeitig möglichst geringem Kostenaufwand erzielt.

2.1.3 Metallische Haftvermittlerschicht (Bond-Coat)

In der diffizilen Haftvermittlung zwischen Substrat und WDS besteht nur eine der Aufgaben des Bond-Coats. Die primäre Aufgabe ist jedoch der gezielte Schutz der oberflächennahen Bereiche vor Oxidation. Dabei bleiben die Anforderungen an die Festigkeit des Bauteils durch den Substratwerkstoff erhalten, das Korrosions- und Oxidationsverhalten der Randbereiche verbessert sich aber durch die Eigenschaften der zusätzlich aufgetragenen ca. 100 µm starken MCrAlY-Schicht. Dieses Anforderungsprofil erfordert eine möglichst hohe Dichtigkeit der Schicht, weshalb bei Haftvermittlerschichten Porositäten von 3 % oder weniger angestrebt werden. Art und Umfang des Heißgaskorrosionsangriffes auf das Bauteil hängen neben der oben erwähnten Zusammensetzung und Ausbildung des Gefüges auch von weiteren Faktoren, wie z.B. der Temperatur und der Zusammensetzung des Gases ab /Döp98/. In hohen Temperaturbereichen geht dabei die Heißgaskorrosion in die Hochtemperturoxidation über, wie **Bild 8** schematisch zeigt. Da die Enthalpiedifferenz bei der Oxidation immer negativ ist, läßt sie sich generell nicht unterdrücken. Ziel der Beschichtung ist daher, die Bauteillebensdauer durch eine gezielte, *langsame* und gesteuerte Oxidation zu erhöhen. Der langsamste Schritt ist hierbei immer geschwindigkeitsbestimmend, was in diesem Fall die Diffusion im Festkörper ist und somit der Wachstumsgeschwindigkeit des Oxidfilms entspricht /Bee94/. Ein expliziter

Überblick über die oben beschriebenen Phänomene befindet sich in /Lit94/ und kann dort im Detail nachgelesen werden.

Eine Heißgaskorrosions- und Hochtemperaturoxidationsschutzschicht ist deshalb als sogenannte „Spenderschicht“ aufgebaut. Sie muß Elemente wie z.B. Aluminium (Al) und Silizium (Si) enthalten, damit eine schützende Oxidhaut auf der Oberfläche gebildet werden kann, die den darunterliegenden Substratwerkstoff vor einer weiteren Oxidation schützt. Diese Schutzschicht wächst, bis sie durch thermisch oder mechanisch induzierte Spannungen aufbricht und anschließend wieder lokal erneuert wird.

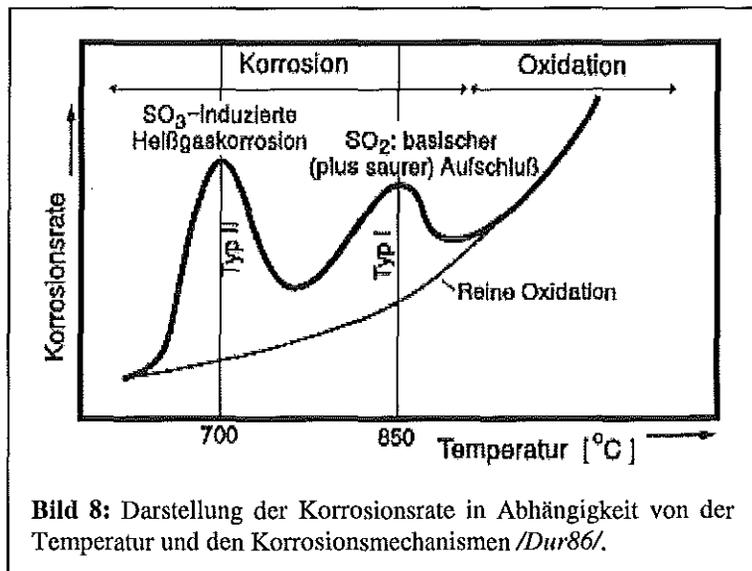


Bild 8: Darstellung der Korrosionsrate in Abhängigkeit von der Temperatur und den Korrosionsmechanismen /Dur86/.

Kommt es nach zunehmender Betriebsdauer im Einsatz zu einer Verarmung der oxidbildenden Elemente, wird im zunehmenden Maße aus der Metallionendiffusion in Richtung der Schutzschichtoberfläche eine Sauerstoffionendiffusion in Richtung des Bauteils. Die entstehenden Oxide (z.B. Cr₂O₃, CoO, NiO) haben nur eine geringere Schutzwirkung, was zu einer Bauteilschädigung mit Rißbildung und letztlich zu einem Versagen des Bauteils führt /Bee94/.

Der Umfang der Heißgaskorrosion wird am wirkungsvollsten durch Chromoxidbildner reduziert, der der Hochtemperaturoxidation durch Aluminiumoxidbildner /Sin92/. Im Hinblick auf die Betriebsbedingungen können folglich gezielt optimierte Schichtsysteme hergestellt werden, die einen größtmöglichen Schutz gegen den jeweiligen Bauteilangriff darstellen. **Tabelle 4 in Kapitel 3** gibt die Zusammensetzungen verschiedener MCrAlY-Pulver wieder, wobei genaue Zusammensetzungen oft zu dem Know-how der Firmen gehören und nicht weiter veröffentlicht werden dürfen. Allgemein kann jedoch gesagt werden, daß Yttrium (Y) zu den Aktivelementen gehört und die Aktivität – genau wie oftmals zugesetztes Silizium (Si) – der Deckschichtbildner steigert. Rhenium (Re) reduziert die Oxidationsrate und verbessert gleichzeitig das thermomechanische Verhalten des Systems /Sin92, Bee94/.

Die vorgestellten Verbesserungen der Werkstoffeigenschaften, die den Korrosions- und Oxidationsschutz betreffen, wurden im Laufe vieler Jahrzehnte bewerkstelligt. Ähnlich bedeutende Fortschritte werden in Zukunft auch durch den großflächigen Einsatz von Wärmedämmschichten erwartet, die nochmals einen deutlichen Temperaturanstieg und damit eine erhebliche Wirkungsgradsteigerung zulassen.

2.1.4 Keramische Wärmedämmschicht (Top-Coat)

Die vorrangige Aufgabe der Wärmedämmschicht ist der Schutz des darunterliegenden Gefüges vor Überhitzung und der daraus folgenden Zerstörung des Bauteils. Über ihre Dicke von 300 µm besteht ein Temperaturgradient von rund 200°C (Bild 5), der der niedrigeren Wärmeleitfähigkeit von Keramiken und der bewußt eingestellten Porosität von ca. 15 % bis 20 % zu verdanken ist. Ursprünglich wurden sie nur als wärmedämmende Auskleidungen für Bren-

ner entwickelt, woran sich aber die Applikation als Leit- und auch Laufschaufeln in der Turbine anschloß /Jon96/.

Erst die (Teil-) Stabilisierung des ZrO_2 z.B. durch Y_2O_3 ermöglicht den Einsatz dieses Werkstoffes in der Turbine (siehe unten). Generell sind Keramiken auch wegen ihrer hohen Härte und ihres hohen Widerstandes gegenüber Abrasion als Oberflächenschichtsystem für Turbinen bestens geeignet. Die hohen mechanischen Belastungen, die auf eine Turbinenschaufel einwirken, stellen jedoch ein Problem bei der Auslegung der Top-Coats dar. Aus Gründen der Wärmeisolation wäre eine möglichst hohe Porosität wünschenswert, die aber wegen der hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Rotoren und einer gewissen nötigen Resistenz gegenüber kleinsten Festkörperpartikelchen im Gas auf den oben angegebenen Wert beschränkt bleiben muß. Auch Spannungen stellen ein Problem für die Haltbarkeit des Schichtverbundes dar. Die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten des metallischen Substrats ($13 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ bis $16 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) und der keramischen Wärmedämmschicht ($10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) /Dub90/ erzeugen beim Aufheizen Zugspannungen. Nach der Relaxation durch den Bond-Coat während der Heizphase entstehen Druckspannungen beim Abkühlen in der Keramik /Fun97_3/. In diesem Zusammenhang ist auch die Forderung nach einer guten Thermoschockbeständigkeit zu erwähnen, wodurch Abplatzungen z.B. bei wiederholten Anfahrvorgängen der Turbine verhindert werden sollen. Generell reagieren Keramiken dabei auf Druckspannungen weniger empfindlich als auf Zugspannungen /Stö96/. Eine weitere deutliche Steigerung der WDS-Dicke ist zudem nicht möglich, da die zunehmende Temperaturdifferenz zwischen Ober- und Unterseite eine Zerstörung der Schicht durch innere Spannungen nach sich ziehen würde /Ben94/ und die Oberflächentemperaturen der Keramik zu hoch lägen. Wie oben bereits erwähnt, besitzt ZrO_2 eine sehr hohe O^{2-} -Ionenleitfähigkeit, so daß es bei den hohen Temperaturen generell zu einer Oxidation der darunterliegenden MCrAlY-Schicht kommt. Die plasmaspritztechnische Herstellung bewirkt ein ausgedehntes Rißnetzwerk. Das läßt zum einen eine gewisse Dehnungstoleranz der Schicht durch Rißaufweitung zu, zum anderen wird aber die Gasdurchlässigkeit nochmals erhöht, was die Notwendigkeit der oben beschriebenen speziellen Oxidationsschutzmaßnahmen zusätzlich verdeutlicht.

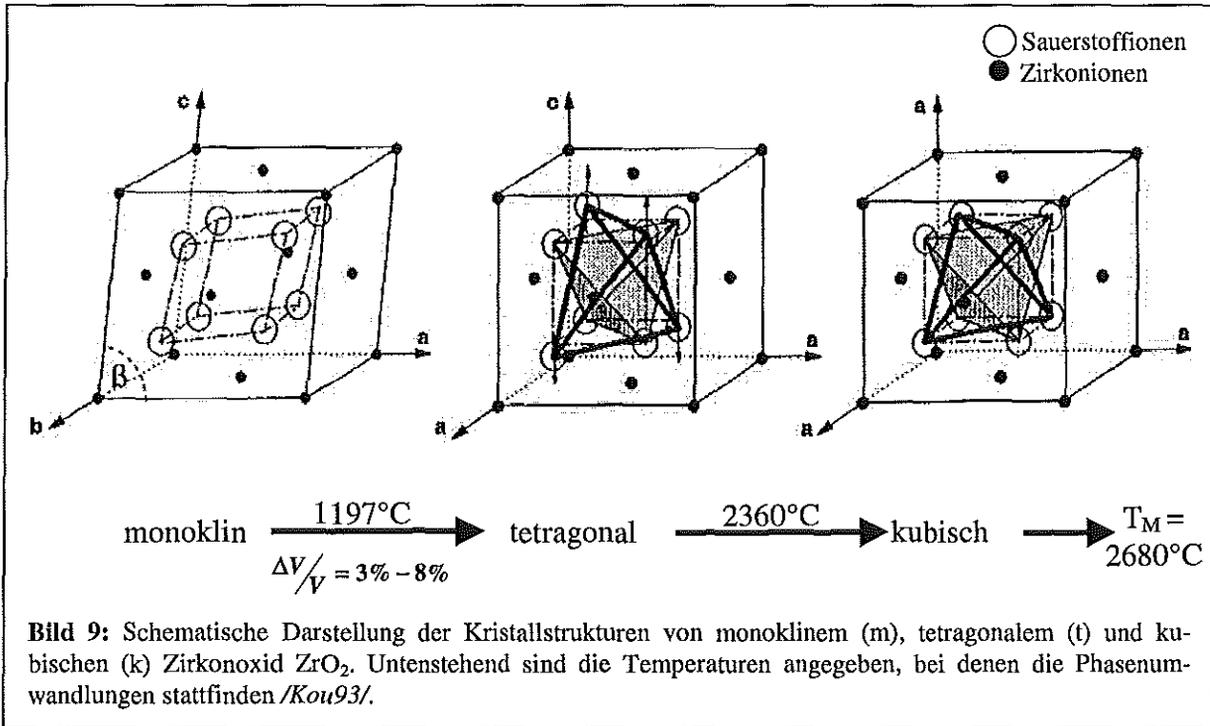
Für die Auswahl eines zur Wärmedämmung geeigneten Werkstoffes für metallische Grundwerkstoffe ist neben geringer Erosion, hohem Schmelzpunkt, geringer Wärmeleitfähigkeit, angepaßtem (hohem) Wärmeausdehnungskoeffizienten, guter Thermoschockbeständigkeit und möglichst hoher Porosität auch eine geringe Neigung zur Sinterung während des Betriebs wichtig. Versinterungen bewirken eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der WDS und eröffnen damit die Möglichkeit zu einem früheren Versagen. Ein Versagen (Abplatzen) des Wärmedämmschichtsystems zieht jedoch durch die ungedämmte Temperatureinwirkung auf die darunterliegenden Schichten das Versagen des gesamten Systems nach sich.

Da der Schwerpunkt der Arbeit auf der Untersuchung der keramischen Wärmedämmschichten liegt und sich das teilstabilisierte ZrO_2 auf breiter Basis für den Einsatz in Turbinen durchgesetzt hat, soll im folgenden näher auf diesen Werkstoff und seine Eigenschaften und Besonderheiten eingegangen werden.

2.1.4.1 Modifikationen und Stabilisationsgrade des Zirkonoxids

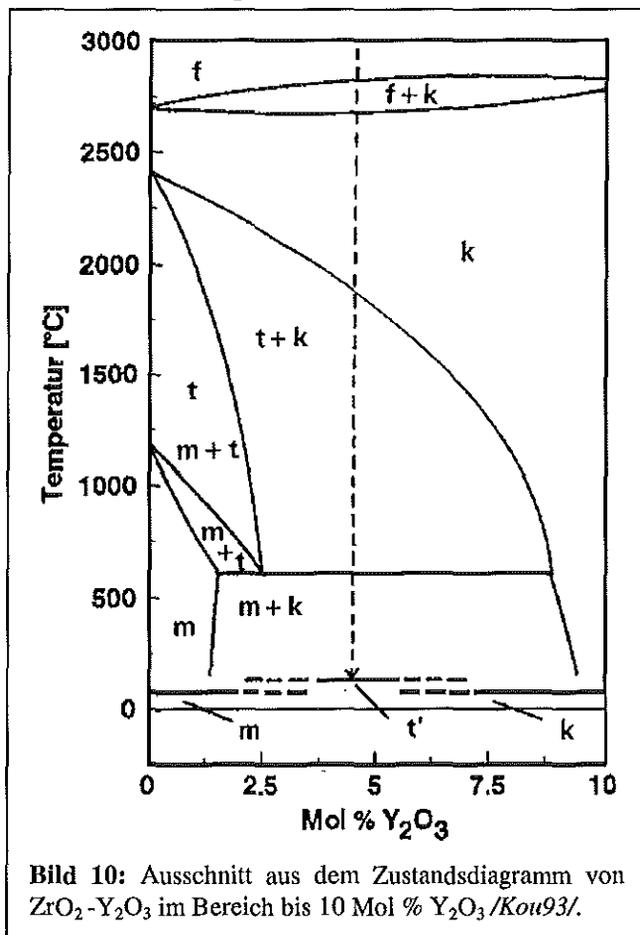
ZrO_2 wird größtenteils aus 'Zirkon' $ZrSiO_4$ hergestellt und ist in seiner reinen Form als technischer Werkstoff nicht einsetzbar. Grund hierfür ist der Volumensprung zwischen der monoklinen und tetragonalen Phase, auf den im Folgenden näher eingegangen wird.

Die ZrO_2 -Struktur liegt prinzipiell in drei Modifikationen (monoklin {m}, tetragonal {t} und kubisch {k}) vor und weist einen Fluorit-Gittertyp auf, d.h., daß sich die Zirkonionen (Zr^{4+}) auf den monoklin/tetragonal/kubisch (m/t/k) flächenzentrierten Gitterpositionen befinden, die



Sauerstoffionen (O^{2-}) auf den Mitten der Achtelwürfel dieses m/t/k-Übergitters. Deutlich wird dies in der schematischen Darstellung der Kristallstrukturen des ZrO_2 in **Bild 9**.

Bei Raumtemperatur ist unstabilisiertes ZrO_2 monoklin und durchläuft bei 1197°C eine Phasenumwandlung in die t-Modifikation, die der k-Hochtemperaturmodifikation bereits sehr ähnlich ist. Es findet also ein kontinuierlicher Zuwachs der Kristallsymmetrie bei zunehmenden Temperaturen statt. Der Schmelzpunkt von ZrO_2 liegt bei 2680°C , was auch im Phasendiagramm (**Bild 10**) zu erkennen ist. Die Stabilisierung der Hochtemperaturphasen (t und k) stellt ein noch nicht geklärtes Problem dar /Kou93/. Durch herkömmliches Abschrecken können diese Phasen nicht metastabil hergestellt werden. Die einzige Möglichkeit, die Stabilisierung zu erreichen, die Umwandlung in die monokline Modifikation zu unterdrücken und den Werkstoff somit einer technischen Nutzung zugänglich zu machen, ist die Dotierung mit Oxiden, deren Kristallstruktur der von ZrO_2 bei Normalbedingungen entspricht. Hier bietet sich Y_2O_3 an, aber auch andere Stabilisatoroxide wie MgO , CaO und CeO_2 werden dem reinen ZrO_2 zugemischt. Diese Gruppe der sogenannten legierten ZrO_2 -Keramiken werden in drei Bereiche unterteilt /Mun89, Ond94 und Tel95/:



1. CSZ (Cubic Stabilized Zirconia):

CSZ ist ein einphasiges, kubisches Gefüge, das entsteht, wenn hohe Stabilisatorgehalte (größer als 10 Mol %) und Herstellungstemperaturen (1600°C bis 1800°C) das Erreichen des kubischen Phasenfeldes ermöglichen. Die Keramiken werden als Funktionskeramiken (Lambdasonde, $P_{(O_2)}$ -Messungen von Metallschmelzen) eingesetzt und besitzen wegen der großen Korngröße (bis 150 μm) nur geringe mechanische Festigkeiten und somit eine hohe Sprödigkeit.

2. PSZ (Partially Stabilized Zirconia):

Auch dieser Typ wird im kubischen Homogenitätsbereich hergestellt, besitzt wegen des geringeren Y_2O_3 -Gehaltes (8 Mol % bis 10 Mol %) aber eine kleinere Korngröße (50 μm) und eine kohärente, tetragonal ausgeschiedenen Phase, die in die monokline Phase umwandeln kann. Dieser martensitische, nicht diffusionsgesteuerte Umklappvorgang ($t \Rightarrow m$) geht mit einer Volumenzunahme von 3 % bis 8 % einher, da die tetragonale Modifikation eine höhere Dichte als die monokline besitzt. Eingespannt in ein dichtgesintertes Gefüge können sich die tetragonalen Körner aber nicht ohne weiteres ausdehnen und geraten so unter stabilisierende Gegenspannungen. Damit kann ein beträchtlicher Anteil bis zur Raumtemperatur in der t-Phase gehalten werden. Die Umwandlung der metastabilen, tetragonalen Körner kann durch das Einwirken einer äußeren Spannung bewirkt werden. Dieser Effekt ist als spannungsinduzierte Umwandlung bekannt und bewirkt eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Keramik. Trifft z.B. eine Rißspitze mit ihrem Spannungsfeld auf ein solches Teilchen, wandelt es sich in die monokline Modifikation um und "drückt" so die Rißspitze zu, was eine verbesserte Bruchzähigkeit und höhere Ausbruchfestigkeit des Werkstoffs bewirkt. Einsatzgebiete sind sehr stark verschleißbeanspruchte Bauteile im Maschinenbau wie z.B. Drahtziehhülsen.

3. TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals):

Bei diesem Typ werden nur 2 Mol % bis 3 Mol % Y_2O_3 zulegiert, wodurch die tetragonale Phase bis ca. 600°C erhalten bleibt (**Bild 10**). Auch unterhalb dieser Temperatur findet keine Umwandlung in die monokline Modifikation statt, weil die kleine Korngröße von nur 0,5 μm die Aktivierungsenergie dieser Umwandlung stark erhöht. Einsatzgebiete sind Messer, Mahlkugeln und Fadenführer.

Die - gerade in der kubischen ZrO_2 -Struktur - sehr unbeweglichen Zr^{4+} -Ionen bewirken einen niedrigen Diffusionskoeffizienten, was die hohe Beständigkeit des Werkstoffes gegenüber Säuren und Laugen sowie den hohen Schmelzpunkt erklärt. Die O^{2-} -Ionen hingegen sind sehr beweglich, wodurch eine hohe Ionenleitfähigkeit erreicht wird, die durch die Dotierung mit z.B. Y^{3+} -Ionen noch gesteigert werden kann (zusätzliche Sprungstellen durch Leerstellen im Gitter) und die sehr guten elektrischen Eigenschaften der Keramik bewirkt (Lambdasonde). Für den Einsatz als Wärmedämmschicht ist neben der schlechten Wärmeleitfähigkeit aber noch eine andere Eigenschaft ausschlaggebend, die im folgenden näher erläutert wird.

Aufgrund ihres Stabilisatorgehaltes (ca. 7-8 Gew % $\text{Y}_2\text{O}_3 \approx 5$ Mol % Y_2O_3) gehören die für Wärmedämmschichten eingesetzten ZrO_2 -Keramiken zum Typ PSZ und weisen in dieser Zusammensetzung eine optimierte Haltbarkeit auf /Man95/. Sie werden allerdings nicht im kubischen Homogenitätsbereich hergestellt, da eine dadurch mögliche spätere Umwandlung der tetragonalen Phase in die monokline Phase bei Wärmedämmschichten unerwünscht ist. Die hier vorliegende, als t'-Phase bezeichnete Modifikation ist kristallographisch identisch zur regulären tetragonalen Phase, morphologisch jedoch verschieden. Sie befindet sich in einem Ungleichgewichtszustand, wird durch die ultraschnelle Schockabkühlung aus dem schmelzflüssigen Zustand beim Plasmaspritzen erhalten und weist einen erhöhten in Lösung gehaltenen Anteil an Y_2O_3 auf. Der Erhalt der t'-Phase ist in **Bild 10** an Hand der gestrichelten Linie nachzuvollziehen.

2.2 Verfahren zur Herstellung keramischer Wärmedämmschichtsysteme

Während Bauteile oder Beschichtungen aus niedrigschmelzenden Elementen oder Legierungen vergleichsweise einfach z.B. durch Gießen hergestellt oder aufgebracht werden können, besteht bei den keramischen Werkstoffen das Problem der für eine Aufbringung notwendigen Verflüssigung des Materials. Mit Schmelztemperaturen von mehreren 1000°C scheiden herkömmliche Verfahren für eine industrielle Fertigung großer Stückzahlen aus.

Dennoch gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren, die eine ausreichend hohe Temperatur zur Verfügung stellen und sich nur dadurch unterscheiden, wie die einzelnen oder mehreren Ausgangsstoffe in eine keramische Schicht überführt werden. Die wichtigsten Verfahren sind:

- Thermisches Spritzen (TS)
- Physical Vapour Deposition (PVD)
- Chemical Vapour Deposition (CVD)

Sie werden im folgenden näher vorgestellt und ihre Bedeutung und Eignung für die Herstellung von Wärmedämmschichten eingehend erläutert.

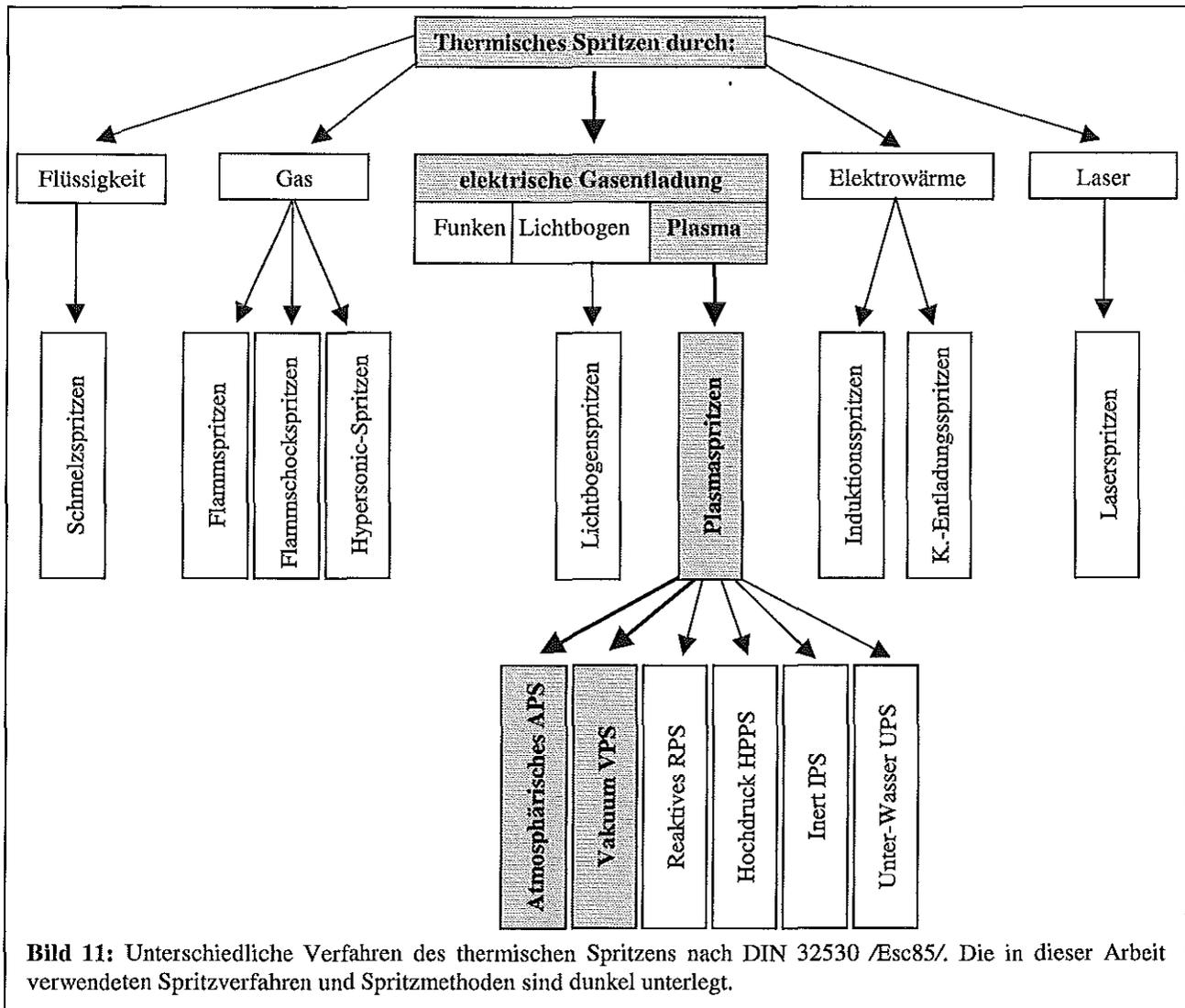
2.2.1 Thermische Spritzverfahren

Unter dem thermische Spritzen wird allgemein eine Materialaufbringung von Teilchen im geschmolzenen oder teilgeschmolzenen Zustand auf ein Substrat verstanden, wobei die Mikrostruktur der entstehenden Schicht aus der Verfestigung und der Versinterung der Partikel untereinander resultiert /Paw95/.

Generell können jegliche Materialien verarbeitet werden, solange sie in den schmelzflüssigen Zustand überführt werden können und folglich keine Zersetzung bei höheren Temperaturen stattfindet. Neben der Pulverform können die Ausgangsmaterialien auch als Stäbe, Drähte oder Schnüre vorliegen. Unabhängig von den Verfahrensvarianten sind allen thermischen Spritzverfahren die folgenden vier Prozeßschritte gemeinsam:

1. Aufschmelzen des Werkstoffs im Brenner,
2. Beschleunigung des Werkstoffs in Richtung Substrat,
3. Flugphase der Partikel und
4. Aufprall der Spritzpartikel auf dem Substrat und Bildung einer neuen Schicht.

Die Ausbildung der entstehenden Schicht ist dabei von einer enormen Anzahl an Spritzparametern des entsprechenden Verfahrens abhängig, wie z.B. Verarbeitungstemperatur, Umgebungsdruck und -gase, Spritzabstand, zu verarbeitender Werkstoff, Viskosität der Teilchen und viele andere physikalische und mechanische Größen der spezifischen Verfahrensmethode. Verschiedene Spritzverfahren sind in **Bild 11** aufgeführt. Aus der Vielzahl der Möglichkeiten läßt sich ableiten, daß für fast jeden Verwendungszweck das optimale Verfahren gefunden werden kann. Die Techniken sind dabei erprobt und etabliert und lassen eine industrielle Fertigung im großen Maßstab zu vergleichsweise (im Vergleich zu PVD und CVD) kostengünstigen Bedingungen zu. Dabei sind Schichtdicken von wenigen 10 µm bis in den Zentimeterbereich hinein möglich /Paw95/, was die Anwendungsgebiete zusätzlich erweitert. Auch die Bauteilgröße spielt im Vergleich zu PVD und CVD gerade auch in Bezug auf die benötigte Beschichtungszeit eine untergeordnete Rolle. Die große Anzahl unterschiedlichster Kühlmöglichkeiten für das Substrat während der Beschichtung ermöglicht zudem Bauteil- und Umgebungstemperaturen, die auch die Beschichtung temperaturempfindlicherer Werkstoffe erlaubt.



Generell stellt das Verfahren des thermischen Spritzens durch die elektrische Gasentladung eines Plasmas die bedeutendste und industriell am weitesten verbreitete Methode zur Herstellung keramischer Wärmedämmschichten dar /Paw95/. Da das Plasmaspritzen ein Hauptbestandteil dieser Arbeit ist, wird im **Kapitel 2.3 Grundlagen des Plasmaspritzens** explizit näher darauf eingegangen.

2.2.2 PVD-Verfahren

PVD steht als Abkürzung für **Physical Vapour Deposition** und bezeichnet Vakuumbdampfungsverfahren zur Herstellung dünner Schichten, bei denen das Beschichtungsmaterial durch rein physikalische Methoden in die Gasphase überführt wird, um dann auf dem Substrat abgeschieden zu werden /Fal89/. Damit ergeben sich auch die drei grundlegenden Verfahrensschritte:

1. Erzeugung der Dampfphase (Verdampfung)
2. Transport der Teilchen zum Substrat
3. Kondensation (Schichtbildung)

Prinzipiell können Schichtdicken von wenigen Nanometern bis zu einigen Millimetern eingestellt werden, wobei im wesentlichen drei unterschiedliche Verfahrenstechniken zur Anwendung kommen:

1. Beim **Aufdampfen** wird das Beschichtungsmaterial im Hochvakuum bis zum Übergang vom festen über den flüssigen in den gasförmigen Zustand erhitzt. Je nach Material kann auch der direkte Übergang fest => gasförmig (Sublimation) auftreten. Die notwendige Erwärmung wird im allgemeinen

über elektrische Widerstandsheizungen, durch hochenergetische Elektronen oder durch Laserbeschuss zugeführt. Neben diesen bewährten Heiztechniken gewinnt das Verfahren des Bogenverdampfens (Electron-Beam-PVD oder EB-PVD) gerade auch für die Wärmedämmschichtherstellung immer mehr an Bedeutung (Bild 12) /Fal89/. Dabei wird durch Zünden eines Lichtbogens zwischen zwei Elektroden das Elektrodenmaterial verdampft. Die Beschichtung mit Y_2O_3/ZrO_2 findet unter Sauerstoffzugabe statt, um ein Sauerstoffdefizit des ZrO_2 auszugleichen, das durch eine teilweise Dissoziation während des Verdampfens auftritt. Im Gegensatz zum Plasmaspritzen sollte die Oberfläche möglichst glatt oder sogar poliert sein, um einen ebenen und gleichmäßigen Aufbau der Schicht zu erhalten. Die Schichten weisen herstellungs-

bedingt einen stengelförmigen Gefügebau auf (Bild 13), wodurch eine sehr gute Temperaturwechselbeständigkeit der Schichten erreicht wird.

2. Beim **Zerstäuben** kommt es durch Beschuss eines Targets, das aus dem gewünschten Beschichtungsmaterial besteht, mit energiereichen Edelgas-Ionen zur Zerstäubung der Oberfläche. Als Ionenquelle dient meist ein Edelgasplasma. Je nachdem, ob dieses durch ein Gleich- oder Wechselstromfeld angeregt wird, spricht man vom DC-Sputtern bzw. RF-Sputtern. Mit RF-Sputtern können auch nichtleitende Materialien zerstäubt werden /Fal89/.

3. Auch mit **Ionenstrahlen** kann die Oberfläche des Targetmaterials abgetragen werden. Diese Technik erlaubt sehr genaue Abtrags- und entsprechend genaue Aufwachsdaten auf dem Substrat /Fal89/.

Die Verfahren werden auch häufig kombiniert verwendet, wobei für die Wärmedämmschichtherstellung allein das EB-PVD-Verfahren eine zunehmende Bedeutung wegen der deutlich besseren Temperaturwechselbeständigkeit der stengelförmig aufgebauten Schichten im Vergleich zur fladenförmigen Gefügestruktur beim Plasmaspritzen gewinnt. Als nachteilig zu erwähnen ist jedoch der hohe Kostenaufwand, die geringen möglichen Bauteilgrößen und der langsame, zeitaufwendige Abscheidungs- bzw. Schichtaufbauprozess. Aus diesem Grund werden bevorzugt Untersuchungen zum Einsatz als Beschichtungsmethode für Laufschaufeln der ersten Stufe durchgeführt, da diese vergleichsweise klein sind und maximalen Temperaturen widerstehen müssen.

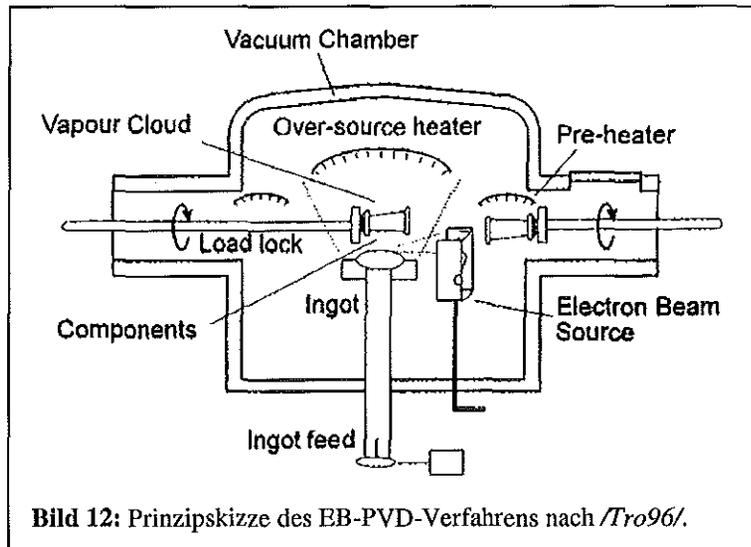


Bild 12: Prinzipskizze des EB-PVD-Verfahrens nach /Tro96/.

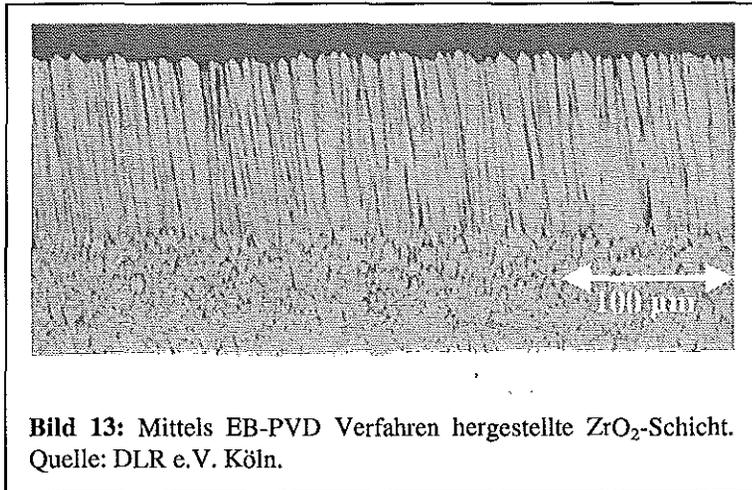


Bild 13: Mittels EB-PVD Verfahren hergestellte ZrO_2 -Schicht. Quelle: DLR e.V. Köln.

2.2.3 CVD-Verfahren

Bei der Gasphasenabscheidung, auch CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition) genannt, laufen im Gegensatz zum PVD-Verfahren chemische Prozesse ab /Lin92/. Die Temperaturen liegen bei diesem Prozeß für die Verarbeitung von Keramiken bei über 1000°C. Je nach der Art der Energiezufuhr spricht man von thermischer, plasma-, photonen- oder laseraktivierter Gasphasenabscheidung. Die einzelnen Gaskomponenten werden mit einem inerten Trägergas, i.A. Argon, bei Drücken zwischen 10 mbar und 1 bar durch eine Reaktionskammer geleitet, in der die chemische Reaktion stattfindet und die sich dabei gebildeten Festkörperkomponenten als dünne Schicht abscheiden. Die flüchtigen Nebenprodukte werden mit dem Trägergas abgeführt. Mit der Gasphasenabscheidung lassen sich Substrate (vorausgesetzt, sie sind bei den Temperaturen stabil) mit zahlreichen Metallen, Halbleitern, Karbiden, Nitriden, Boriden, Siliziden und Oxiden beschichten. Die Anwendung liegen u.a. in der Herstellung von Verschleißschichten (TiN, TiC, W₂C), Korrosionsschutzschichten (z.B. NbC, BN, TiB₂, Al₂O₃, Ta und Silizide), sowie von hochreinem Silizium bzw. GaAs in der Halbleitertechnologie /Fal89/. Für die Herstellung von Wärmedämmschichten hat sich dieses Verfahren vor allem wegen der hohen Bauteiltemperaturen bei der Beschichtung nicht durchgesetzt, weshalb es an dieser Stelle auch nur ergänzend aufgeführt ist.

2.3 Grundlagen des Plasmaspritzens

Wie oben bereits erwähnt, handelt es sich beim Plasmaspritzen um das bedeutendste und am weitesten verbreitete Verfahren zur Herstellung keramischer Wärmedämmschichtsysteme, wobei die Technik schon Anfang der sechziger Jahre patentiert wurde /Paw95/. Das Plasmaspritzen gehört zu den thermischen Spritzverfahren durch eine Gasentladung (Bild 11). Dabei wird zwischen einer anodisch gepolten, wassergekühlten Plasmaausströmdüse (i.A. Kupfer mit Wolfram-Phasern) und einer thorierten Wolframkathode ein Lichtbogen mittels Hochfrequenz gezündet (siehe auch Bild 16). Dieser ionisiert das zwischen beiden Elektroden hindurchströmende Plasmagas, welches aus Gasen wie Ar, He, N₂, H₂ oder Gasmischen besteht. Je nach Verfahren beträgt die Länge des Plasmafreistrahls 5 cm bis 30 cm. Die Wahl der jeweiligen Plasmagase erfolgt nach ihrem Wärmehalt und Reaktionsvermögen. Die erhöhte Enthalpie zweiatomiger Gase durch die vorherige Dissoziation der Moleküle (Bild 14) macht sich dabei durch eine höhere Flammtemperatur bemerkbar, was besonders beim Aufschmelzen hochschmelzender Werkstoffe von Vorteil ist /Ste96/. Weitere Energie gelangt durch den Lichtbogen selbst in das Plasma. Die Plasmaflammtemperatur beträgt bis zu 20.000°C und ermöglicht so im Gegensatz zu den meisten anderen thermischen Spritzverfahren auch das Aufbringen von Materialien wie ZrO₂, Al₂O₃, BC

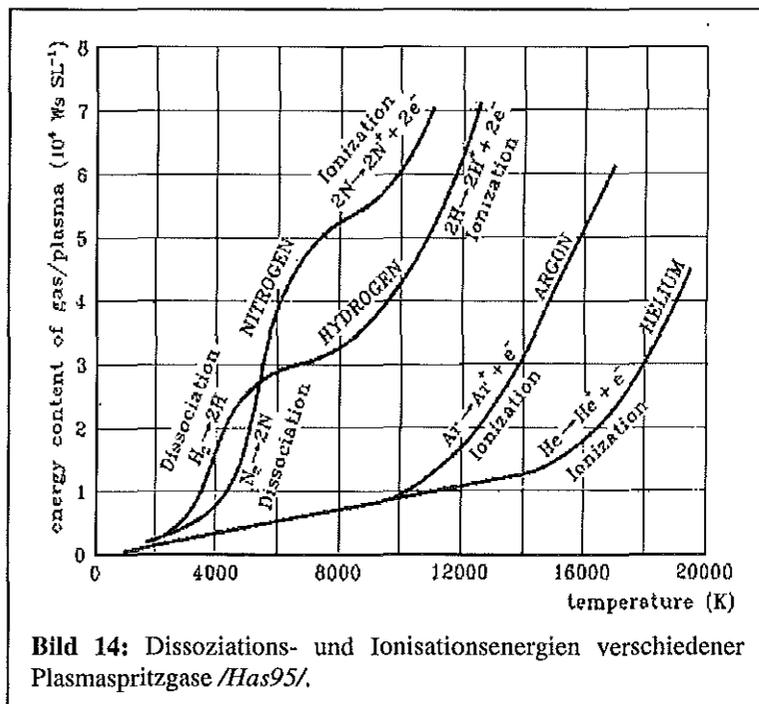


Bild 14: Dissoziations- und Ionisationsenergien verschiedener Plasmaspritzgase /Has95/.

und BN. Einzige Voraussetzung für die Verarbeitung von Materialien ist das Erreichen des schmelzflüssigen Zustands. Es darf folglich nicht zur Sublimierung oder Zersetzung der Beschichtungswerkstoffe kommen /Amb97/. Aufgrund der exakten Dosierbarkeit und ihres guten Aufschmelzverhaltens werden beim Plasmaspritzen fast ausschließlich Pulver verarbeitet. Sie werden entweder innerhalb des Brenners (Inneninjektion) oder außerhalb des Brenners (Außeninjektion) der Plasmaflamme durch einen Inertgasstrom (meist Argon) zugegeben. In Abhängigkeit der Pulverfördergasmenge, des Injektionswinkels, der Teilchengröße, Plasmagaschwindigkeit und -temperatur u.v.m. schmelzen die Teilchen unterschiedlich stark auf, was Auswirkungen auf die entstehende Schichtmorphologie hat (siehe unten).

Der Erfolg dieser Methode ist auf die extrem weitgefächerten, breiten Anwendungsbereiche zurückzuführen, die sich die systemspezifischen Vorteile des Verfahrens zu Nutze machen. Prinzipiell ist dabei /Ste96/

- jedes Material mit einem stabilen Schmelzpunkt zu verarbeiten,
- jedes Material zu beschichten, das den Beschichtungstemperaturen von minimal 100°C bis 200°C widersteht,
- jede Bauteilgröße und Geometrie zu beschichten,
- eine exzellente Automatisierbarkeit des Prozesses erreichbar
- und ein flexibler Einsatz, eine gute Reproduzierbarkeit, eine hohe Maßgenauigkeit sowie ein hoher Qualitätsstandard als Vorteile zu benennen.

In Verbindung mit den im Vergleich zu PVD- und CVD-Verfahren deutlich geringeren Kosten zur Bauteilbeschichtung stellt das Plasmaspritzen ein optimales Verfahren zum Aufbringen sowohl der oxidationsempfindlichen Haftvermittlerschichten als auch der hochschmelzenden keramischen Wärmedämmschichten dar. Für diese unterschiedlichen Eigenschaften der Werkstoffe sind generell die gleichen Plasmaspritztechniken verwendbar, es kommen jedoch andere Plasmaspritzverfahren zum Einsatz.

2.3.1 Plasmaspritzverfahren

Die oben erwähnten mannigfaltigen Vorzüge des Plasmaspritzens führten im Laufe der Jahre zu einer Spezifizierung des Prozesses, wodurch es zur Entwicklung unterschiedlicher Plasmaspritzverfahren kam. Bedeutende Plasmaspritzverfahren sind dabei das Atmosphärische-, Vakuum-, Reaktiv-, Hochdruck-, Inertgas- und Unter-Wasser-Plasmaspritzverfahren (**Bild 11**). Näher eingegangen werden soll hier nur auf die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren des Atmosphärischen- und Vakuum-Plasmaspritzens.

Atmosphärisches Plasmaspritzverfahren (APS): Das atmosphärische Plasmaspritzverfahren findet unter Luft und bei Umgebungsdruck statt. Damit entfällt die Installation eines kostenintensiven Druckbehälters und weiterer Komponenten zur Einstellung gewünschter Drücke oder Atmosphären, was auch die Beschichtung größter Bauteile ermöglicht. Das Verfahren besitzt damit eine maximale Flexibilität und kann auch mittels einer Handspritzpistole eingesetzt werden. Zum Schutz vor Lärm befinden sich die Brennersysteme jedoch meist in Schallschutzkabinen und werden von einer Mechanik oder einem Roboter geführt, um eine reproduzierbare Herstellung von Schichten zu ermöglichen /Paw95/. Grundvoraussetzung für das atmosphärische Plasmaspritzverfahren ist jedoch die Verarbeitung von sauerstoffunempfindlichen Spritzmaterialien. Da die Partikel in der Plasmaflamme aufschmelzen, kommt es ansonsten zu einer unerwünschten Oxidation. Oxidationsunempfindliche Materialien mit zudem hohem Schmelzpunkt - wie Keramiken - bieten sich deshalb ideal für das APS an. Die Plasmaspritzflamme ist wegen des höheren Umgebungsdrucks im Vergleich zum Vakuumplasmaspritzverfahren wesentlich

kürzer und weist somit auch einen höheren Wärmeinhalt pro Raumelement auf (**Bild 15**). Neben der hohen Flexibilität ist als weiterer Vorteil vor allem das schnelle, problemlose Wechseln der Substrate zu nennen, was einen sehr hohen Bauteildurchsatz der Anlagen ermöglicht, weil jegliche Wartezeiten zur Einstellung von Drücken und Atmosphären entfallen. Nach Zündung des Plasmas wird der Plasmafreistrahler häufig zum Vorwärmen des Substrates verwendet, um eine bessere Haftung zwischen Werkstück und Beschichtung sicher zu stellen /Paw95/. Erst dann wird das Pulver hinzugegeben und der eigentliche Beschichtungsprozeß beginnt. In

Abhängigkeit der Spritzparameter können unterschiedlichste Schichtmorphologien eingestellt werden. Je nach der Anzahl der Übergänge sind Schichtdicken von ca. 10 µm bis in den Zentimeterbereich hinein möglich. Bei der Herstellung der keramischen ZrO₂-Wärmedämmschichten wurden Schichtdickenzunahmen von ca. 20 µm bis 30 µm pro Zyklus erreicht. Die untersuchten Schichten hatten eine Dicke von 300 µm, wobei die Substrattemperatur beim Spritzen durch eine herkömmliche Kühlung mit Preßluft effektiv kontrolliert werden kann.

Vakuum Plasmaspritzen (VPS): Beim sogenannten Vakuum-Plasmaspritzen handelt es sich in den meisten Fällen (und so auch in dieser Arbeit) genauer um ein Niederdruck-Plasmaspritzen (**Low Pressure Plasma Spraying** oder **LPPS**). Die anlagentechnischen Voraussetzungen sind im Prinzip die gleichen wie beim APS, der Brenner samt Roboter muß sich dafür jedoch in einem evakuierbaren Gefäß befinden. Die Luft wird auf weniger als 1/10 mbar abgepumpt und der Tank dann auf wenige 10 mbar mit einem Schutzgas (z.B. Argon) vor dem Spritzen geflutet. Wegen fehlender Kühlmöglichkeiten im "Vakuum" werden meist größere Spritzdistanzen verwendet. Die äußerst niedrige Konzentration des Sauerstoffs während des Spritzvorganges macht auch die Verarbeitung oxidationsempfindlicher Materialien - wie von Metallen - möglich. Durch das Prinzip des übertragenen Lichtbogens (**Kapitel 3.1.3**) kann zudem beim VPS eine optimale Substratreinheit erzielt werden, die für die Schichthftung ebenso wichtig ist, wie eine ausreichende Schichtrauhigkeit /Paw95/. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der höhere Zeitaufwand, der durch die Evakuierung und langsamere Abkühlung des Bauteils entsteht. Bei großen Substraten und dementsprechend voluminösen Vakuumgefäßen und Abkühlzeiten werden deshalb oftmals Träger zur gleichzeitigen Beschichtung mehrerer Bauteile eingesetzt, um die Anzahl der notwendigen Wartezeiten zu reduzieren. Bei der Herstellung der metallischen Haftvermittlerschichten wurden ebenfalls Schichtdickenzunahmen von ca. 20 µm bis 30 µm pro Zyklus erreicht. Die untersuchten Schichten wiesen eine Stärke von ca. 100 µm auf.

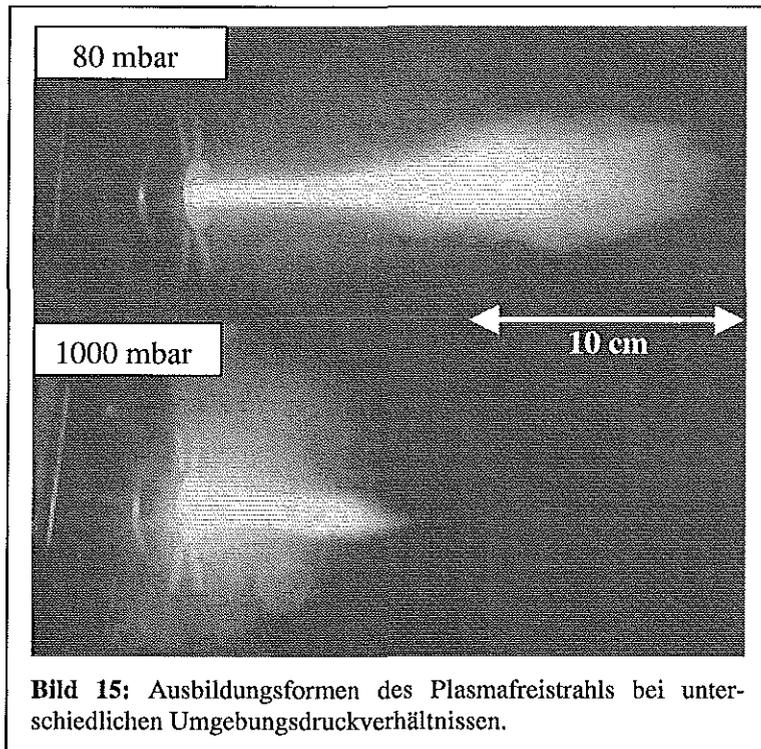


Bild 15: Ausbildungsformen des Plasmafreistrahls bei unterschiedlichen Umgebungsdruckverhältnissen.

2.3.2 Brennerkonzepte

Nicht nur die Plasmaspritzverfahren werden wegen des großen Interesses an diesem Herstellungsverfahren verbessert und weiterentwickelt, sondern auch die Peripherietechnologie und das Kernstück einer jeden Anlage, der Plasmaspritzbrenner.

Generell ist zunächst einmal zwischen Stab-, Draht- oder Pulververarbeitung zu unterscheiden. Beim Einsatz von Pulvern ist wiederum ein Unterschied zwischen der Innen- und Außeninjektion zu machen (siehe auch **Bild 23**) /Döp98/. Bei der Inneninjektion (**Bild 16**) wird das Pulver noch im Brenner der Flamme hinzugegeben, was hohe Plasmatemperaturen am Injektionsort sicherstellt, oftmals aber auch zur Verstopfung des Brenners führen kann. Bei der Außeninjektion sind keine Verstopfungen möglich, der Ort der Injektion ist jedoch ungenauer, die Verteilung und das Verhalten der Partikel im Plasma grundsätzlich unterschiedlich zur Inneninjektion /Has95/. Zudem ist bei beiden Injektionsvarianten das Verhalten der Partikel vom Injektionswinkel abhängig.

Auf die Technologie und die Besonderheiten der in dieser Arbeit verwendeten F4- und Triplex-Brenner soll im folgenden näher eingegangen werden.

2.3.2.1 Der F4-Brenner

Bei der bewährten F4-Brenner-Technologie handelt es sich um einen ca. 25 cm langen, wassergekühlten Einkathoden-Brenner mit wanderndem Lichtbogen (**Bild 16**). Der Lichtbogen wird von einer 70 V hohen Spannung erzeugt, die zwischen der konisch zulaufenden Kupferkathode (Durchmesser ca. 10 mm) und der Wolfram-anode während des Spritzens anliegt. Dabei werden Stromstärken von ca. 800 A und Leistungen von ca. 50 kW erreicht, die für die Zündung sowie für einen Teil der Wärme der Plasmaspritzflamme erforderlich sind. Als Plasmagase kommen für die Herstellung keramischer WDS-Systeme meist Argon und Wasserstoff zum Einsatz /Amb97/. Durch geringe Leistungsschwankungen, hauptsächlich aber wegen Strömungsturbulenzen der durch einen Verteilerring eingeführten Plasmaspritzgase, bewegt sich der Anodenfußpunkt des Lichtbogens permanent auf der Anode hin und her, weshalb von einem wandernden Lichtbogen gesprochen wird. Bei diesem Brennerprinzip und den hohen Leistungen ist das Wandern des Lichtbogens über die gesamte Elektrodenfläche nicht nur erwünscht, sondern auch für eine lange Haltbarkeit von Nöten, weil sich sonst Riefen und Löcher ausbilden, die einen frühzeitigen Verschleiß dieser Bauteile und eine geringere Reproduzierbarkeit des Spritzprozesses nach sich ziehen würden. Da die gesamte Leistung an nur einer Kathode anliegt, ist die Ausführung des

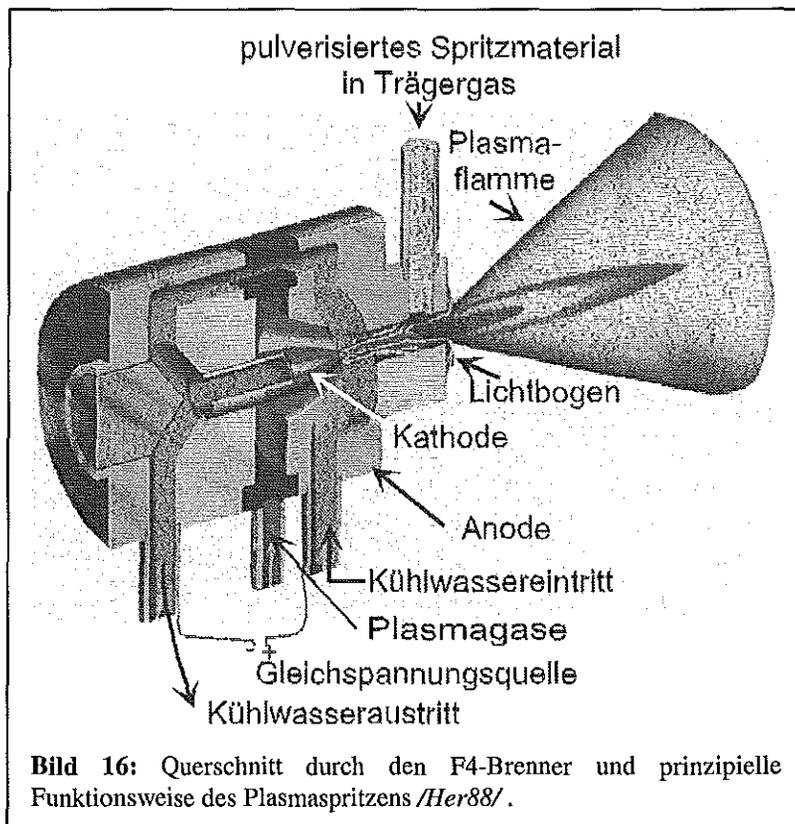


Bild 16: Querschnitt durch den F4-Brenner und prinzipielle Funktionsweise des Plasmaspritzens /Her88/.

Brenners sehr robust im Vergleich zum Triplex-Brenner. In Verbindung mit einem Vakuumpfäß und weiteren Plasmagasanschlüssen (z.B. Stickstoff) ist dieser Brenner, mit Ausnahme des Unter-Wasser-Plasmaspritzens, für alle Arten des Plasmaspritzens zu verwenden.

2.3.2.2 Der Triplex-Brenner

Bei der neueren Triplex-Technologie handelt es sich ebenfalls um einen wassergekühlten Brenner, der jedoch drei Kathoden besitzt und mit festen Lichtbögen arbeitet (Bild 17). Die drei stabförmigen Kathoden (2 mm bis 3 mm Durchmesser) sind in einem Kathodenhalter aus Bornitrid im Kreis um eine zentrale Achse in gleichen Abständen zueinander angeordnet. Die Lichtbögen werden ebenso von einer ca. 70 V hohen Spannung erzeugt (Leistung ca. 30 kW), wobei sich der Strom von maximal 360 A gleichmäßig auf die drei Kathoden verteilt. Aus diesem Grund dürfen sie auch wesentlich graziler gebaut sein als beim F4-Brenner. Es kommt prinzipiell ebenso wie beim F4-Brenner zu Verwirbelungen des Plasmaspritzgases im Brenner, wobei Argon und Helium verwendet werden. Die Lichtbögen befinden sich aber stationär an einer Stelle, da es sich hier um eine anodisch gepolte, kaskadierte Düse handelt. Das bedeutet, daß sich zwischen den Kathodenspitzen und dem Anodenring ein Plasma-Führungskanal befindet, der von einem Stapel ringförmiger, voneinander elektrisch isolierter Neutroden gebildet wird. Ein Wandern des Anodenfußpunktes auf der Anodenoberfläche wird wegen der begrenzten Ausdehnung des Anodenringes weitestgehend verhindert. Dadurch kommt es nicht nur zu einer konstanten Position des Lichtbogens im Brenner, sondern auch zu einer immer gleichbleibenden Lichtbogenlänge, was im Zusammenspiel eine homogene Temperatureinleitung in die Plasmaflamme ermöglicht und eine gleichmäßige Temperaturverteilung sicherstellt /Has95/. Auch das Splitten der Leistungs-

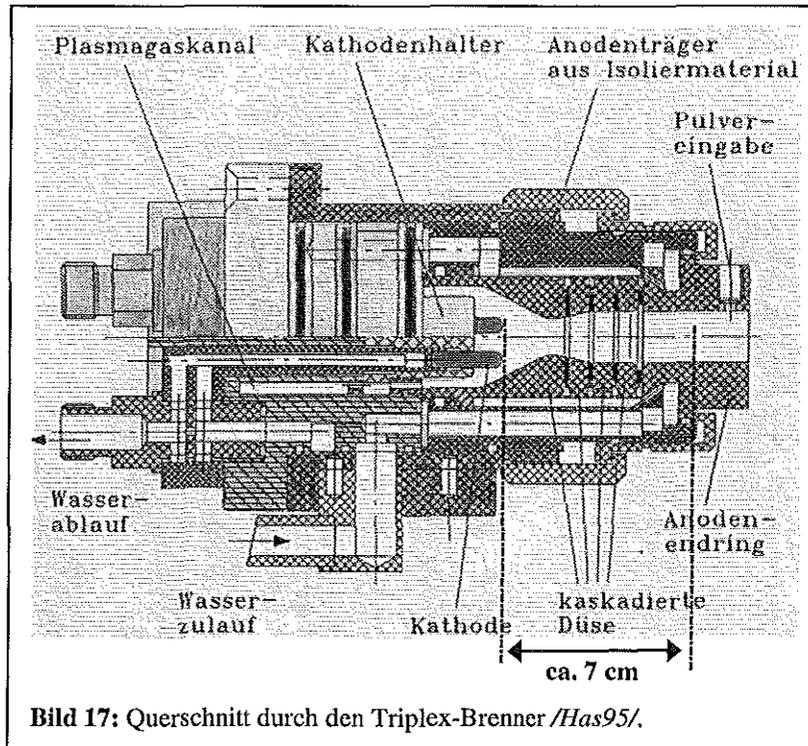


Bild 17: Querschnitt durch den Triplex-Brenner /Has95/.

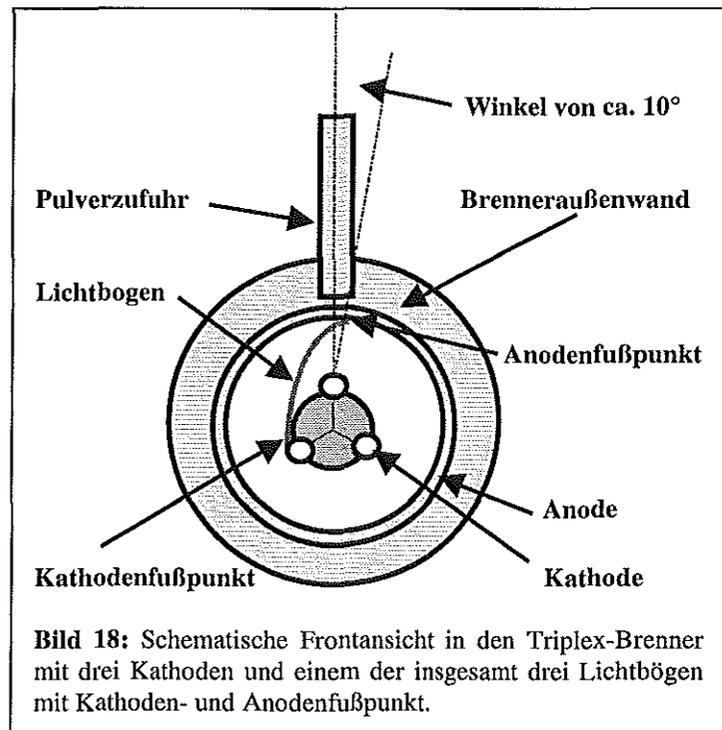


Bild 18: Schematische Frontansicht in den Triplex-Brenner mit drei Kathoden und einem der insgesamt drei Lichtbögen mit Kathoden- und Anodenfußpunkt.

im Brenner, sondern auch zu einer immer gleichbleibenden Lichtbogenlänge, was im Zusammenspiel eine homogene Temperatureinleitung in die Plasmaflamme ermöglicht und eine gleichmäßige Temperaturverteilung sicherstellt /Has95/. Auch das Splitten der Leistungs-

führung auf drei Lichtbögen kommt einer homogenisierten Wärmeeinleitung entgegen. Im Bereich der ersten Kathode liegt im 45° -Winkel der Einlaufkanal für die Plasmagase. Für eine optimierte Vermischung werden die Plasmagase mit einem Drall in den Brenner eingeleitet, der die Lichtbögen um einen Winkel von 130° auf dem Weg zwischen Kathodenspitze und Anodenfußpunkt dreht. In der Frontansicht liegt damit jeder Anodenfußpunkt um 10° verschoben zum nächsten Kathodenfußpunkt, der sich in einer Ebene ca. 7 cm hinter der Anodenebene befinden (**Bild 17** und **Bild 18**).

Bild 16 und **Bild 17** zeigen die Brennersysteme jeweils mit Inneninjektion der Pulver, wobei sich aber der prinzipielle Aufbau der Systeme mit Außeninjektion nur in soweit unterscheidet, als daß die Pulverzufuhr vor den Brennern mit einer zusätzlichen Schelle befestigt ist (**Bild 23**). Je nach Kornverteilung und Dichte der Pulver kann die Pulverzufuhr auch von der Seite oder von unten erfolgen. An beiden Brennern befinden sich neben den Plasmagas-, Pulverfördergas-, Wasser- und Stromanschlüssen auch Druckluftanschlüsse (nicht abgebildet), die eine zusätzliche Substratkühlung von der Brennerseite aus möglich machen. Zwischen Eintritt der Partikel in den Plasmafreistrahle und Erstarrung des aufgeschmolzenen Tröpfchens auf der Substratoberfläche vergehen nur wenige zehntel Millisekunden.

Im folgenden wird nun auf die Entstehung der Schicht und ihren Aufbau eingegangen, wobei die grundlegenden Vorgänge prinzipiell für alle Materialien gleich sind. Speziell soll hier jetzt näher auf ZrO_2 eingegangen werden, weil der Schwerpunkt der Arbeit in der Herstellung, Untersuchung und Charakterisierung dieser Keramik liegt.

2.3.3 Schichtenentstehung und struktureller Aufbau

Die Schicht ist das Produkt des Auftreffens vieler kleiner Partikel auf die Oberfläche des Substrates. Ein Teil der feinen Pulverteilchen verdampft in der Plasmaflamme wegen ihres zu geringen Gewichtes und trägt damit nicht zur Schichtbildung bei. Die anderen Teilchen erreichen die Oberfläche in einem mehr oder weniger aufgeschmolzenem Zustand. Der Grad der Aufschmelzung ist dabei von den Plasmaspritzparametern abhängig. Eine sehr heiße Flamme läßt auch größere Partikel noch aufschmelzen, während ein großer Spritzabstand den Teilchen mehr Zeit für eine zunehmende Abkühlung läßt. Schematisch ist der Aufbau der entstehenden Schicht in **Bild 19** wiedergegeben. Große, kaum oder gar nicht aufgeschmolzene Teilchen liegen in ihrer ursprünglichen Form lose im Schichtverbund vor und schwächen die mechanischen Eigenschaften des Verbundes [Paw95]. Einzelne Teilchen sind während des Flugs eventuell oxidiert oder sind nur ver-

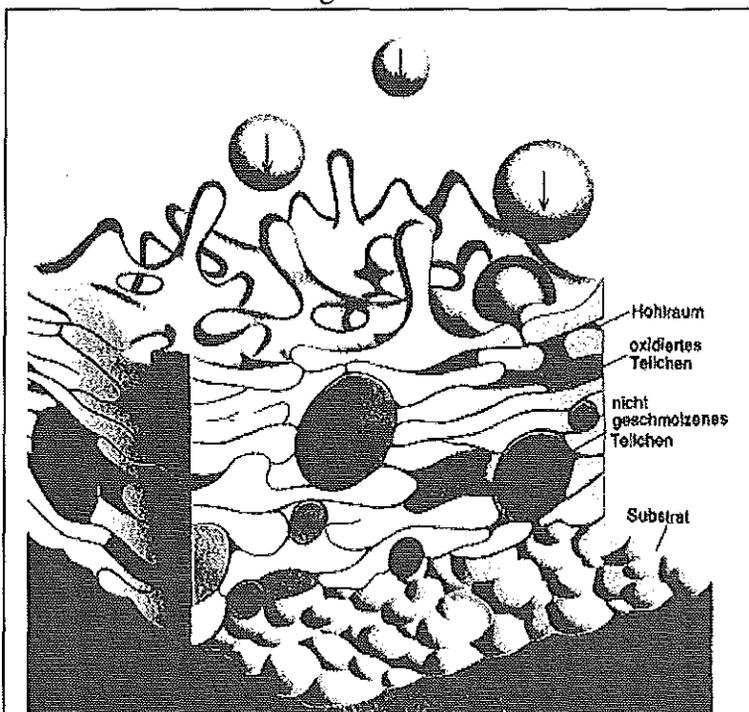


Bild 19: Schematische Darstellung der Entstehung und des Aufbaus einer plasmagespritzten Schicht [Ste96].

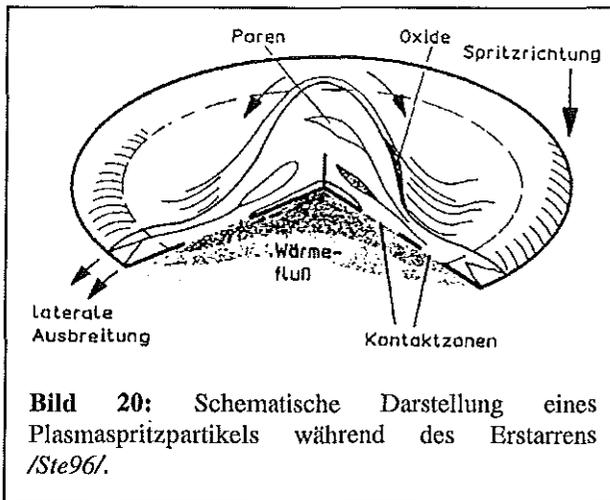


Bild 20: Schematische Darstellung eines Plasmaspritzpartikels während des Erstarrens /Ste96/.

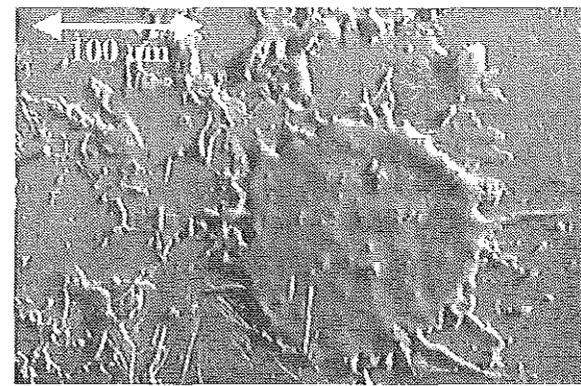


Bild 21: Bild eines erstarnten Plasmaspritztropfens /Paw95/.

gleichsweise gering aufgeschmolzen, so daß sie sich von ihrer Form her nicht vollständig der Umgebung anpassen können und Hohlräume der unterschiedlichsten Formen und Ausdehnungen bilden. Resultat ist eine für die Plasmaspritzbedingungen und das verwendete Pulver charakteristische Porosität. Durch Veränderungen der Plasmaspritzparameter kann auch z.B. die Porosität erhöht oder erniedrigt werden. Die sehr hohen Abkühlraten von 10^6 K/s bis 10^7 K/s lassen für die Partikeldeformation nur Zeiten von geschätzten 10^{-10} s bis 10^{-9} s zu /Paw95/. Ein vollständig aufgeschmolzenes Teilchen verhält sich

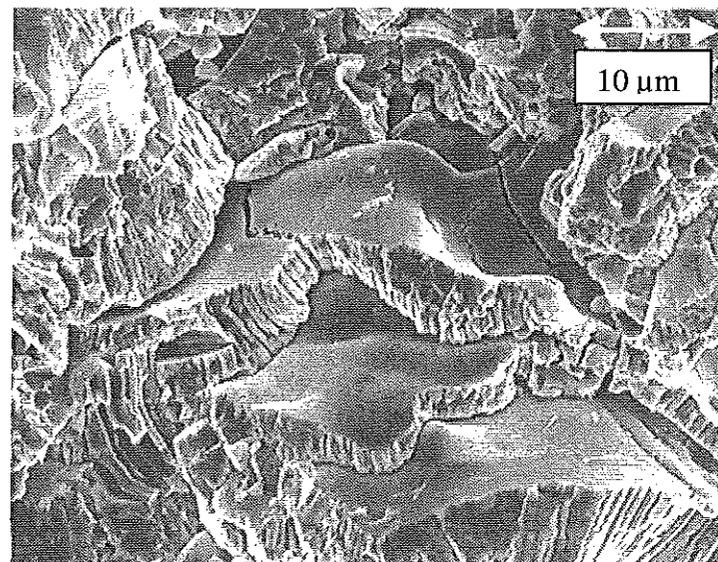


Bild 22: Lamellare Struktur einzelner Fladen einer plasmagespritzten ZrO_2 -Schicht /Cha87/.

dabei schematisch wie in **Bild 20** zu sehen und besitzt nach der Abkühlung ein fladenförmiges Aussehen, wie **Bild 21** des einzeln erstarnten Plasmaspritzpartikels belegt. Die schlagartige, in das Substrat gerichtete Wärmeabfuhr während des Abkühlens bewirkt dabei eine lamellare Erstarrungsmorphologie, die deutlich in **Bild 22** zusammen mit den fladenförmig erstarrten Pulverteilchen zu erkennen ist /Cha87/. Vor dem nächsten Überlauf der Plasmafackel ist jedes Teilchen schon lange auf die Substrattemperatur abgekühlt, die beim Plasmaspritzen von ZrO_2 auf Metall in der Regel zwischen 200°C und 250°C liegt. Die beim Abkühlen entstehenden Eigenspannungen zwischen Schicht und neu aufgetragenem Teilchen führen zu einem ausgedehnten Netzwerk von Rissen, die kreuz und quer durch die Schicht verlaufen. Auch diese Risse sind um das Teilchen in der Mitte von **Bild 22** herum zu sehen und für plasmagespritzte Schichten im Zustand "wie gespritzt" charakteristisch. Sie tragen zu den Schichteigenschaften einer WDS bei, auf die im folgenden nur kurz und allgemein eingegangen werden soll.

2.3.4 Eigenschaften plasmagespritzter ZrO_2 -Schichten

Generell können die Schichteigenschaften in mechanische, thermophysikalische sowie elektrische und magnetische Eigenschaften untergliedert werden. Die elektrischen und magnetischen

Eigenschaften interessieren im Rahmen dieser Arbeit nicht; die mechanischen und thermophysikalischen Eigenschaften hingegen sind für den Einsatz von Wärmedämmschichten sehr wichtig und eng miteinander verbunden.

Wie oben bereits erwähnt und anhand der Atomstruktur schon begründet, ist ZrO_2 ein sehr harter, verschleiß- und erosionsfester Werkstoff, was der Verwendung beim Einsatz als Werkstoff im Turbinenbau entgegenkommt. Die hohe Sprödigkeit in Verbindung mit dem niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten des Bulk-Materials stellt für eine Werkstoffkombination Keramik-Metall jedoch - gerade bei den Temperaturwechselbelastungen, die in einer Turbine auftreten - ein großes Problem dar. So sind z.B. dichte Wärmedämmschichtsysteme oder Systeme mit Dicken deutlich größer als 300 μm nicht verwendbar, weil sich die Schicht aufgrund der steilen Temperaturgradienten durch innere Spannungen selber zerstören würde /Cru98/. Die plasmaspritztechnische Herstellung der keramischen Wärmedämmschicht bietet eine sehr gute Methode, die Neigung zum Abplatzen der Deckschicht vom Substrat zu verringern. Durch die bewußt eingestellte Porosität und das aufgrund der Herstellungsmethode gleichzeitig immer vorhandene Mikrorißnetzwerk (wie auch später in **Bild 99** zu sehen) reagieren die Schichten z.B. durch minimale Rißaufweitung wesentlich dehnungstoleranter. Das ist primäre Voraussetzung, um den großen Vorteil der keramischen Wärmedämmschichten, nämlich die geringe thermische Leitfähigkeit, für den Schutz des Grundwerkstoffes vor hohen Temperaturen ausnutzen zu können. Die Poren und selbst kleinste Risse im Gefüge (**Bild 22**) erhöhen dabei sogar noch die wärmedämmende Wirkung der Schicht. Andererseits wird mit steigender Porosität wiederum die mechanische Stabilität verringert, so daß ein Optimum zwischen thermischer Beständigkeit und mechanischer Festigkeit gefunden werden muß. Hierbei spielt auch die Fließfähigkeit des Bond-Coats eine bedeutende Rolle, die ein wichtiges Bindeglied zwischen Substrat und WDS bildet. Ihre zweite Hauptaufgabe, der Oxidationsschutz, ist deshalb von Nöten, weil plasmagespritzte keramische Wärmedämmschichten nicht gasdicht sind. Das oben angesprochene Mikrorißnetzwerk durchzieht die Keramik vollständig und ist auch Grund dafür, daß es praktisch keine geschlossene Porosität der mit diesem Verfahren hergestellten Schichten gibt /Bar95/. Je nach Fremdelementgehalt des keramischen Ausgangsmaterials sintern die kleinen Risse und Poren zumindest zum Teil wieder zu, was bei Wärmedämmschichten generell unerwünscht ist, da zwar die mechanische Festigkeit damit wieder steigt, die thermomechanische Belastbarkeit aber gleichzeitig durch die festeren Verbindungen der Partikel untereinander drastisch fällt /Cla97/.

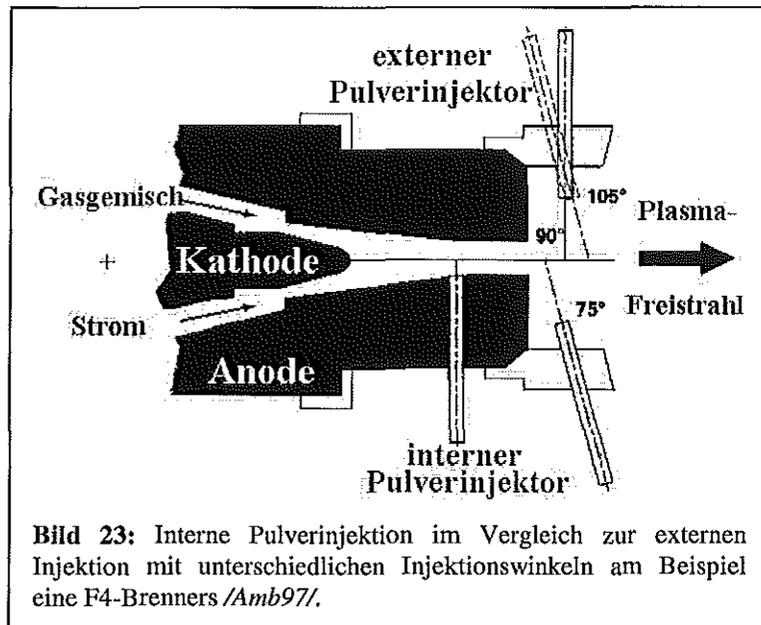
Generell widerstehen Keramiken aufgrund ihrer Sprödigkeit Druckbelastungen besser als Zugbelastungen, bei denen schon geringere Kräfte ausreichen, um Risse zu initiieren und weiterlaufen zu lassen, was auf lange Sicht zur Zerstörung der Keramik führt /Ond94/.

2.3.5 Einfluß ausgewählter Spritzparameter auf die Schichtausbildung

Zum besseren Verständnis, wie die Plasmaspritzparameter den Aufschmelzgrad der Teilchen und damit z.B. die Schichtmorphologie verändern, werden im folgenden die Einflüsse einiger wichtiger Spritzparameter erläutert. Damit sollen dem Leser die Prinzipien der Vorgänge zwischen Pulverinjektion einerseits und Schichtabscheidung auf der Substratoberfläche andererseits (also während der Flugphase) nähergebracht werden.

Im Allgemeinen bewirkt eine heißere Flamme eine geringere Porosität durch einen höheren Aufschmelzgrad und ein damit verbundenes gestiegenes Formfüllungsvermögen der Partikel. Die Flammtemperatur muß dabei jedoch auf die Korngrößenverteilung angepaßt sein, weil zu hohe Temperaturen die Verdampfung des Feinanteils bewirken. Bei zu niedrigen Temperaturen hingegen können große Partikel nicht aufschmelzen. Beides führt zu einem schlechteren

Auftragwirkungsgrad /Kay96/. Im ersten Fall erreichen die kleinen Teilchen die Oberfläche erst gar nicht, im zweiten Fall prallen sie von ihr ab, bleiben aber nicht haften, wodurch ebenfalls kein Beitrag zum Schichtaufbau geleistet werden kann. Höhere Temperaturen sind z.B. durch eine höhere Leistung des Lichtbogens und höhere Plasmagasströme des Wasserstoffs (F4-Brenner) bzw. des Heliums (Triplex-Brenner) einstellbar. Molekulare Gase wie H_2 erhöhen dabei den Wärmegehalt der Flamme stärker als atomare Gase wie He, weil sich neben der Ionisierungsenergie auch noch die Dissoziationsenergie (vergleiche **Bild 14**) in einer höheren Temperatur der Plasmaflamme bemerkbar macht. Aufgrund der Ionisation des Argons wird bei beiden Brennersystemen zwar Energie in die Plasmaflamme abgegeben, höhere Argonflüsse bewirken gleichzeitig aber auch stark ansteigende Plasmagasgeschwindigkeiten. Dadurch wiederum fällt die Verweilzeit der Partikel im Plasma, der Grad der Aufschmelzung fällt und die Porosität der entstehenden Schicht steigt. Die Porosität steigt auch dann, wenn die Pulverteilchen nicht bis in das Zentrum der Flamme, dem heißesten Ort des Plasmas, gelangen. Dies ist über die Pulverfördergasmenge und den Injektionswinkel steuerbar (**Bild 23**). Hohe Fördergasmenge bewirken einen großen Impuls der Teilchen, so daß sie bis ins Flammeninnere vordringen



können. Ein zu großer Impuls läßt sie allerdings durch die Flamme hindurchfliegen. Injektionswinkel kleiner als 90° bewirken längere Verweilzeiten im Plasma als die senkrechte Injektion, Winkel größer 90° bewirken kürzere Verweilzeiten. Bei der Inneninjektion werden generell vergleichsweise lange Verweilzeiten erreicht. Der Aufschmelzgrad der Teilchen ist allerdings nicht nur von den Plasmaspritzparametern des Brenners abhängig, sondern auch von den Bedingungen des Wärmeeintrags in die einzelnen Partikel. Eine rauhere und damit größere Teilchenoberfläche bewirkt einen besseren Wärmeübergang und damit ein vollständigeres Aufschmelzen bei gleichen Plasmaspritzbedingungen und damit Plasmatemperaturen. Ebenso beeinflussen andere Plasmaspritzparameter wie Brennergeschwindigkeit, Substrattemperatur, Druckluftkühlung usw. die Schichtmorphologie, ohne daß dabei Einfluß auf die Brennerflamme genommen würde.

Zusammenfassend ist damit zu sagen, daß die Summe aller Spritzparameter das endgültige Erscheinungsbild der aufzubringenden Schicht bestimmt. Dabei kommt es zu Überlagerungen und Beeinflussungen der Einzelparameter untereinander, so daß sich Wirkungen addieren aber auch subtrahieren können. Auswirkungen von Parametervariationen können so zwar prinzipiell vorausgesagt werden, der genaue Grad der Veränderung ist jedoch nur durch das Experiment exakt bestimmbar.

3 Experimentelle Untersuchungen

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Untersuchungen, Verfahren und Methoden eingehend besprochen, die zur Herstellung der plasmagespritzten Schichten sowie zu ihrer Charakterisierung von Nöten waren. Neben der detaillierten Beschreibung der Funktionsweisen und der Prinzipien der Versuche wird auch auf Besonderheiten der Herstellungs- und Meßmethoden eingegangen. Der Leser soll so einen Einblick in die der Arbeit zugrunde liegenden praktischen Tätigkeiten erhalten.

3.1 Schichtherstellung

Sämtliche im Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV-1) gespritzten Schichten wurden auf Anlagen der Firma SULZER METCO (mit Sitz in der Schweiz) vom Typ SM A 3000 hergestellt.

Die erste Anlage, im folgenden *Anlage 1* genannt, ist in **Bild 24** zu sehen. Sie wird ausschließlich mit dem F4-Brenner mit Außen- oder Inneninjektion betrieben, der sich während des Spritzens in einem 5400 l großen Druckbehälter befindet, wodurch Vakuum- (VPS), Atmosphärisches- (APS), Inertgas- (IPS), Reaktives- (RPS) und Hochdruckplasmaspritzen (HPPS) ermöglicht werden. Es lassen sich Drücke von 20 mbar bis 2 bar einstellen. Als Spritzatmosphäre im Druckbehälter ist neben Luft auch Argon und Stickstoff einstellbar; als Plasmagase können Argon, Wasserstoff, Helium und Stickstoff verwendet werden.

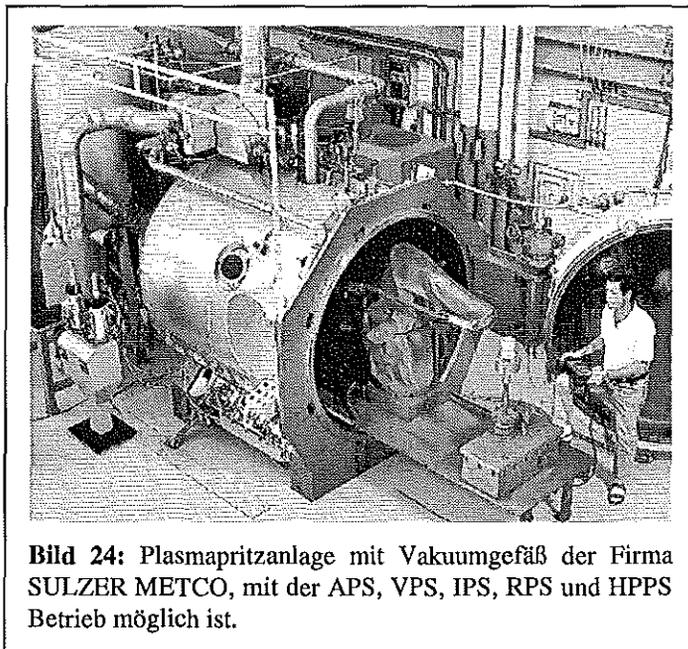


Bild 24: Plasmaspritzanlage mit Vakuumgefäß der Firma SULZER METCO, mit der APS, VPS, IPS, RPS und HPPS Betrieb möglich ist.

An dem Brenner mit maximal 55 kW Leistung können vier Pulverförderer gleichzeitig angeschlossen werden, um auch die Herstellung schrittweise gradiertter Schichten zu realisieren. Der Brenner ist auf einem 5-achsigen ABB-Roboter plus zusätzlicher externer Rotationsachse angebracht, so daß Bauteile bis zu einer Größe von $0,6 \times 0,6 \text{ m}^2$ beschichtet werden können und gleichzeitig ein Höchstmaß an Reproduzierbarkeit gewährleistet wird. Am Brenner befindliche Preßluftdüsen sorgen – wenn gewünscht – für Kühlung des Substrats. Temperaturmessungen finden mit einem NiCrNi-Thermoelement und/oder einem Pyrometer der Firma Mawi Therm Typ IR-AP (Meßbereich 500°C bis 1500°C) statt.

Die zweite Anlage, im folgenden *Anlage 2* genannt, ist in **Bild 25** zu sehen. Ihre Schall- und Staubschutzkabine ermöglicht zwar nicht das Einstellen unterschiedlicher Drücke. Deshalb ist nur atmosphärisches Plasmaspritzen möglich. Der Vorteil liegt hier jedoch in dem schnelleren Aufeinanderfolgen der Spritzvorgänge, sowie der Option, durch wenige Handgriffe den F4-Brenner durch den Triplex-Brenner ersetzen zu können. Mit dem Triplex-Brenner ist eine ma-

ximale Leistung von 30 kW möglich. Als Plasmagase stehen Argon und Helium zur Verfügung. Zudem gehören zwei Pulverförderer zur Ausstattung. Die Brenner können einzeln auf einem 6-achsigen ABB-Roboter plus einer externen Rotationsachse angebracht werden, so daß Beschichtungen von Bauteilen bis zu einer Größe von 1,2 x 1,2 m² möglich sind. Preßluftdüsen am Brenner und am Rotationstisch sorgen für zahlreiche, alternative Kühlmöglichkeiten. Auch bei dieser Anlage sind Temperaturmessungen mit einem Pyrometer der Firma Raytek Typ ET 2 LTSFK (Meßbereich 0°C bis 1000°C) und/oder mit einem NiCrNi-Thermoelement durchführbar.

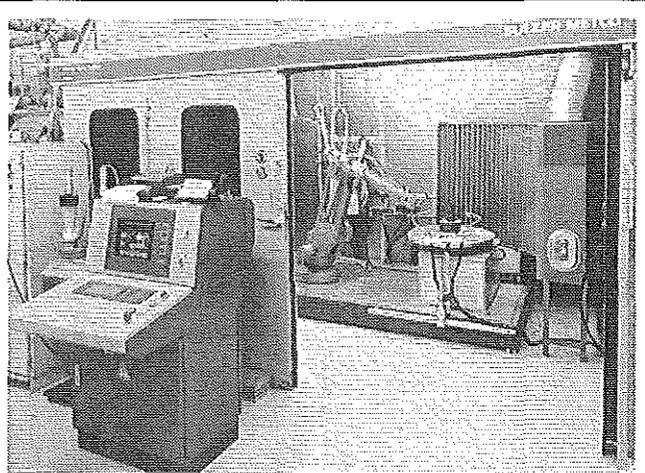


Bild 25: Plasmapritzanlage der Firma SULZER METCO, die Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) mit F4- und Triplex-Technologie erlaubt.

Die Anlagen werden nur seriell betrieben. Alle wichtigen Plasmaspritzparameter werden unmittelbar nach der Beschichtung ausgedruckt und stehen dem Operator sofort zur Verfügung.

3.1.1 Reproduzierbarkeitsuntersuchungen

Die Möglichkeit, eine aussagekräftige Schichtcharakterisierung zu betreiben, hängt ganz entscheidend von der Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung ab. Es ist daher von großem Interesse festzustellen, in wie weit sich durch unterschiedliche Faktoren Abweichungen von einer gewünschten Schichtstruktur ergeben, obwohl alle ‚herkömmlichen‘ Plasmaspritzparameter konstant gehalten werden. Zudem ist von Interesse, ob die Reproduzierbarkeit des Spritzens auch von der Verwendung unterschiedlicher Plasmaspritzparametersätze abhängt oder ob alle Parametersätze gleichermaßen reproduzierbar herzustellen sind.

Mit Installation der neuen *Anlage 2* sowie des neuen Triplex-Brennersystems wurden deshalb in regelmäßigen Abständen immer wieder zwei Wärmedämmschichten unterschiedlicher Porosität gespritzt. Dabei kamen z.B. unterschiedliche Bediener und unterschiedliche Verschleißgrade des Brenners zum Tragen. Die so hergestellten Schichten wurden anhand ihrer Schliffbilder und anhand quecksilberporosimetrischer Untersuchungen charakterisiert und miteinander verglichen.

Da auch die gewählten Untersuchungsmethoden mit einem gewissen Fehler behaftet sind, kann generell nur ein gewisser Bereich (Streuband) angegeben werden, in dem Schichtstrukturen als ‚gleich‘ angesehen werden können.

3.1.2 Probenhalterung, Beschichtungsvorgang und Temperaturmessungen

Der Probenhalterung kommt im Spritzalltag eine entscheidende Bedeutung zu. Sie muß zum einen eine einfache und robuste Handhabung sicherstellen. Zum andern müssen aber auch Beeinträchtigungen und Unregelmäßigkeiten durch die Probenhalterungen an der aufzuspritzenden Oberfläche minimiert werden. Am IWV-1 sind zu diesem Zweck zwei Probenhalterungen entwickelt worden, die in **Bild 26** und **Bild 27** dargestellt sind.

Für die Beschichtung von runden Scheibenproben für die Thermozyklierung wurde eine Halterung entwickelt, die die Proben an der äußersten Kante an drei Punkten arretiert (**Bild 26**). Zum Einspannen der Probe mit einem Durchmesser von 30 mm und angefasster Kante kann der obere Punkt gelöst und bewegt werden. Mit Ausnahme dieser drei Punkte konnte die Probefläche so vollständig beschichtet werden. Da diese Probengeometrie durch laufende Projekte vorgegeben war, mußten die geringfügigen Oberflächenbeeinträchtigungen in Kauf genommen werden. Zudem waren Temperaturmessungen während des Spritzens durch ein Thermoelement an der Rückseite der Probe möglich.

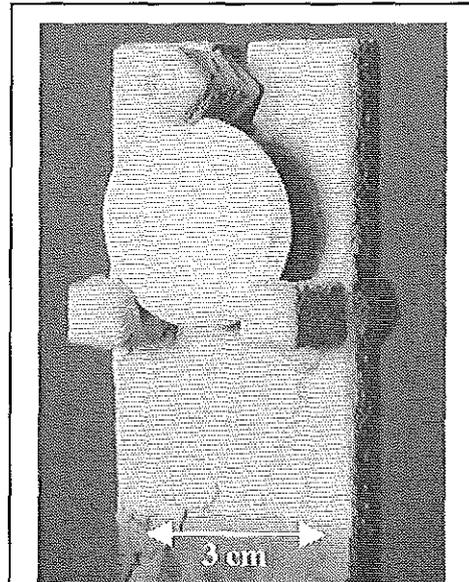


Bild 26: Probenhalterung zur Beschichtung einer Rundprobe. Probe wird seitlich an drei Punkten durch Klemmen gehalten.

Für die Beschichtung von rechteckigen Proben für die verschiedensten Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden wurde eine Halterung entwickelt, die die Proben an der Schmalseite durch eine Nut arretiert und die gleichzeitige Beschichtung von zwei Proben erlaubt (**Bild 27**). Um das „Zusammenwachsen“ der Proben während des Spritzens zu verhindern, werden sie durch zwei in die Nut der Halterung einsteckbaren Schrauben voneinander getrennt. Die so zu beschichtenden Proben der Größe $4 \times 8 \text{ cm}^2$ weisen eine durchgehend homogene Schicht auf. Aus Gründen der Vorsicht wurde dennoch der Randbereich der Schmalseiten nicht für Charakterisierungen herangezogen.

Vor dem Einbau in die Halterung wurden die Proben mit Korund (OSU Hessler, Edelkorund Typ EKW) der Körnungen F22 bzw. F36 gesandstrahlt. Durch die unterschiedlichen Körnungen konnten gewünschte Oberflächenrauigkeiten für die mechanische Verklammerung eingestellt werden, die im Bereich von $R_a = 7 \mu\text{m}$ bis $R_a = 15 \mu\text{m}$ lagen. Anschließend folgte eine Reinigung der Substrate von ca. 15 min mit Aceton im Ultraschallbad, um Reste der Sandstrahlpartikel und andere Verschmutzungen zu beseitigen. Die zu beschichtende Oberfläche wurde nach der Ultraschallreinigung nicht mehr berührt und die Probe direkt in die Halterung zur Beschichtung eingebaut, um jegliche Möglichkeiten der Verschmutzung zu minimieren.

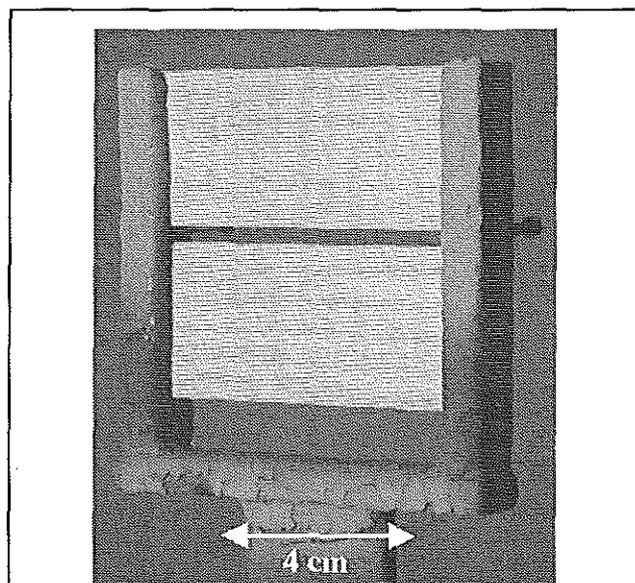


Bild 27: Probenhalterung zum gleichzeitigen Beschichten zweier rechteckiger Proben. Proben werden seitlich durch Nuten gehalten.

Bestimmte Bauformen der Probenhalterung sowie Anzahl der gleichzeitig zu beschichtenden Proben legen einen weiteren Parameter des Beschichtungsvorganges fest: Die zur Beschichtung notwendige Roboterbewegung, die den Brenner führt. Auch hierbei handelt es sich um einen wichtigen Parameter, der die Erwärmung des Substrats und damit die Porositätsausbildung und Haltbarkeit der Schichten entscheidend beeinflusst.

Bild 28 zeigt eine typische Mäanderbewegung, wie sie zum Spritzen von runden und eckigen Flachproben verwendet wurde. Der Mäander ist dabei nicht nur durch die Anzahl der Wiederholungen charakterisiert, sondern auch durch die Länge l_m und die Abstände d_m der einzelnen Teilbewegungen sowie die Gesamthöhe h_m . Ebenso spielt die Brennergeschwindigkeit eine entscheidende Rolle, welche die Gesamtdauer eines Zyklusses beeinflusst. Um den Overspray möglichst gering zu halten, ist es vor allen Dingen für die Industrie wichtig, ein Mäander zu fahren, der nur wenig über die Grenzen der zu beschichtenden Probe hinausragt, aber trotzdem eine gleichmäßige Schichtdicke erzeugt /Cla87/. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde allerdings speziell darauf Wert gelegt, daß das Gefüge nicht durch über oder nahe der Probe liegende Mäanderwendepunkte beeinflusst wurde. Dadurch kommen auch die großzügigen Bewegungen des Mäanders zustande, wie sie in **Tabelle 1** am Beispiel für den Halter aus **Bild 27** angegeben sind. Auf einen Versatz der Mäander wurde aufgrund der geringen Probengröße im Verhältnis zur Auffächerung des Plasmastrahls verzichtet.

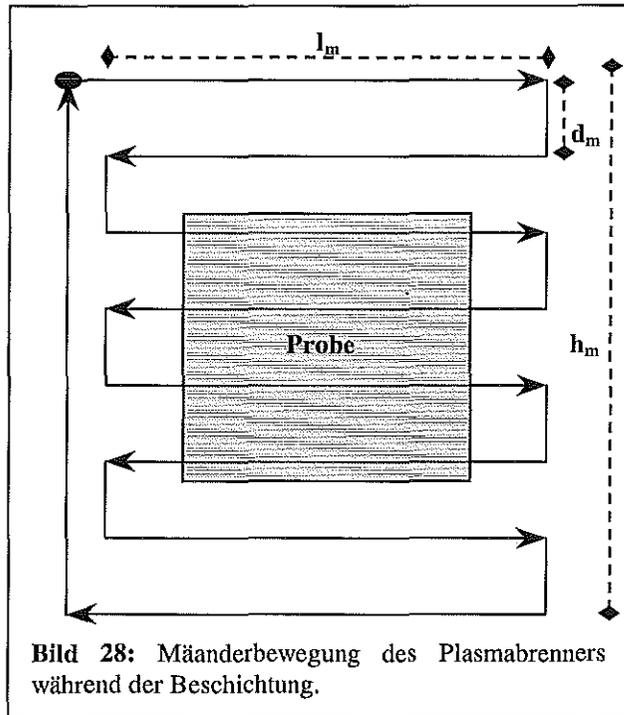


Bild 28: Mäanderbewegung des Plasmabrenners während der Beschichtung.

Um bestimmte Porositäten reproduzierbar herstellen zu können, ist eine genaue Einhaltung der Spritztemperaturen geboten. Ohne genaue Kenntnis der Substrattemperaturen kommt es zu unterschiedlich guter

Anbindung der Schichten untereinander und unterschiedlichen Porositäten, was beides dramatische Auswirkungen auf die Haltbarkeit des gesamten Systems haben kann /Fis88/.

Parameter	Geschwindigkeit	Länge l_m	Breite d_m	Höhe h_m	Anzahl	Wartezeiten
Wert	500 mm/s	150 mm	4 mm	180 mm	20	keine

Tabelle 1: Typische Parametereinstellung für die Mäanderbewegung beim Spritzen einer ZrO_2 -Schicht.

Zur Regelung der Substrattemperaturen beim VPS-Spritzen ($T_{Sub} \approx 850^\circ C$) steht deshalb ein Pyrometer der Marke Chino IR-AP von Mawi Therm mit einem Meßbereich von $500-1500^\circ C$ zur Verfügung. Zur Kontrolle niedrigerer Beschichtungstemperaturen wird beim APS-Spritzen (T_{Sub} $200^\circ C$ bis $500^\circ C$) ein Pyrometer der Marke Raytek mit einem Meßbereich von $0^\circ C$ bis $1000^\circ C$ verwendet. Aus technischen Gründen erfolgt die pyrometrische Temperaturmessung von vorne und damit auf der zu beschichtenden Oberfläche. Da sich zum Teil der Brenner, zum Teil die Brennerflamme – aufgrund der Mäanderbewegung – zwischen Pyrometer und Substratoberfläche befindet, ist diese Temperaturmessung erschwert und mit einem Fehler behaftet. In den Zeiträumen, in denen der Brenner nicht mehr über die Probe selbst fährt (großer Mäander), kann eine genauere Messung erfolgen, die die tatsächliche Temperatur der Substratoberfläche wiedergibt. Als Referenz wird darüber hinaus die Temperatur der Probenrückseite mit einem NiCrNi-Thermoelement registriert, das einen Temperaturbereich von $-50^\circ C$ bis $1200^\circ C$ abdeckt. Prinzipiell kann auch jedes andere Thermoelement verwendet werden. Die hier gemessenen Temperaturen liegen natürlich unter denen der Oberfläche (Frontseite), ermöglichen aber auf einfachem Wege den Vergleich unterschiedlicher Spritzungen.

3.1.3 Haftvermittler-Beschichtungen durch Vakuumplasmaspritzen

Zur Beschichtung der Substrate mit der Haftvermittlerschicht (HVS) kam ausschließlich *Anlage 1* mit dem F4-Brenner und Außeninjektion der Pulver von unten und oben zum Einsatz, weil es sich bei dem verwendeten MCrAlY-Pulver (Sicoat 2453, Praxair AWN 3672.9 und Praxair AWN 3671.34) um oxidationsempfindliche Metallpulver handelt, die zum Korrosionsschutz im VPS-Betrieb zu verspritzen sind. Um einen möglichst geringen Sauerstoffpartialdruck in der Plasmaspritzkammer zu erhalten, wurde zunächst mit einem Pumpensystem die Luft bis auf 0,07 mbar abgepumpt. Danach wurde der Tank bis 200 mbar mit Argon geflutet, erneut bis 60 mbar abgepumpt, um dann den Kammerdruck konstant bei diesem Wert zu halten. Als Plasmagase wurden unterschiedliche Kombinationen von Argon und Wasserstoff verwendet. Konkrete Spritzbedingungen sind dem **Kapitel 4 Ergebnisse** zu entnehmen.

Vor und während des ersten Spritzüberganges wurden die Proben ‚gesputtert‘, um sie von Verunreinigungen zu säubern und so einen guten Kontakt zwischen Substrat und Schicht sicherzustellen. Bei dieser Reinigung und Aktivierung der Oberfläche durch den ‚übertragenen Lichtbogen‘ wird dem zu reinigenden Werkstück ein negatives Potential in Bezug zur Brenneranode aufgeprägt, wodurch es zu sich rasch bewegenden Gasentladungen kommt, die zu einer Entfernung der Beläge und zu einer leicht aufgerauhten, hoch aktivierten Oberfläche führen. Dazu wurden Stromstärken von 20 A für die Dauer von ca. 4 ‚Reinigungs‘- und Aufheizzyklen und 5 A für den ersten Spritzzyklus angelegt. Die Reinigung erfolgt dabei nicht – wie häufig angenommen – durch einen Ionenbeschuß (die erreichten Energien sind hierfür zu klein). Es kommt vielmehr zu einer Anlagerung von positiven Ionen des Plasmastrahls auf den nur schlecht leitenden Oxiden und Verunreinigungen der Substratoberfläche. Das Substrat selbst ist hingegen sehr gut leitend. Wegen der geringen Dicke der Verschmutzungsschichten werden so extrem hohe Feldstärken erreicht. Es kommt zu einer Entladung, die als Sprühentladung bezeichnet werden kann. Bei der Rekombination der Ionen mit den Elektronen werden beträchtliche Energien frei, die zur Verdampfung des Oxid-Schichtmaterials führen. Die Oberfläche wird so also nicht nur gereinigt und zusätzlich aufgerauht, sondern bleibt zudem – da sich der Vorgang im Vakuum bzw. unter Schutzgas abspielt – auch noch ‚ideal‘ sauber /Hen97/.

Gleichzeitig zur Reinigung durch den ‚übertragenen Lichtbogen‘ wird das Substrat durch die Plasmaflamme auf Temperaturen von 850°C bis 900°C aufgeheizt, um die Haftfestigkeit der Spritzschicht zu erhöhen. Nachdem der Brenner in eine Warteposition gefahren ist, wird das Pulver zugegeben. Nach Erreichen einer gleichmäßigen Pulverförderleistung beginnt der eigentliche Beschichtungsvorgang. Für eine HVS von 100 µm bis 150 µm werden ca. 4 Zyklen in Mäanderbewegung benötigt.

Nach dem Beschichten wird zunächst bis 0,05 mbar abgepumpt, die Probe abgekühlt und danach bis auf 200 mbar mit Argon geflutet, bevor der Tank dann mit Luft bis zum Umgebungsdruck gefüllt und anschließend geöffnet wird. Wegen der langen Pumpzeiten sind so für die Herstellung pro Spritzprozeß 30 min bis 40 min zu veranschlagen.

3.1.4 Glühbehandlungen der Haftvermittlerschichten

Durch die aufgerauhte Oberfläche und den schmelzflüssigen Zustand der Teilchen beim Auftreffen auf die Oberfläche des Substrats kommt es zu einer mechanischen Verklammerung und zu lokalen Verschweißungen zwischen Substrat und HVS /Mel96/. Um jedoch den vielfältigen Belastungsbeanspruchungen in der Turbine standhalten zu können, wird der Werkstoffverbund nach der VPS-Beschichtung einer Glühbehandlung unterzogen. Dadurch wird

eine zusätzliche Anbindung und Festigkeit der Schicht auf dem Substrat erreicht. Die durchlaufene Temperaturbehandlung ist schematisch **Bild 29** zu entnehmen.

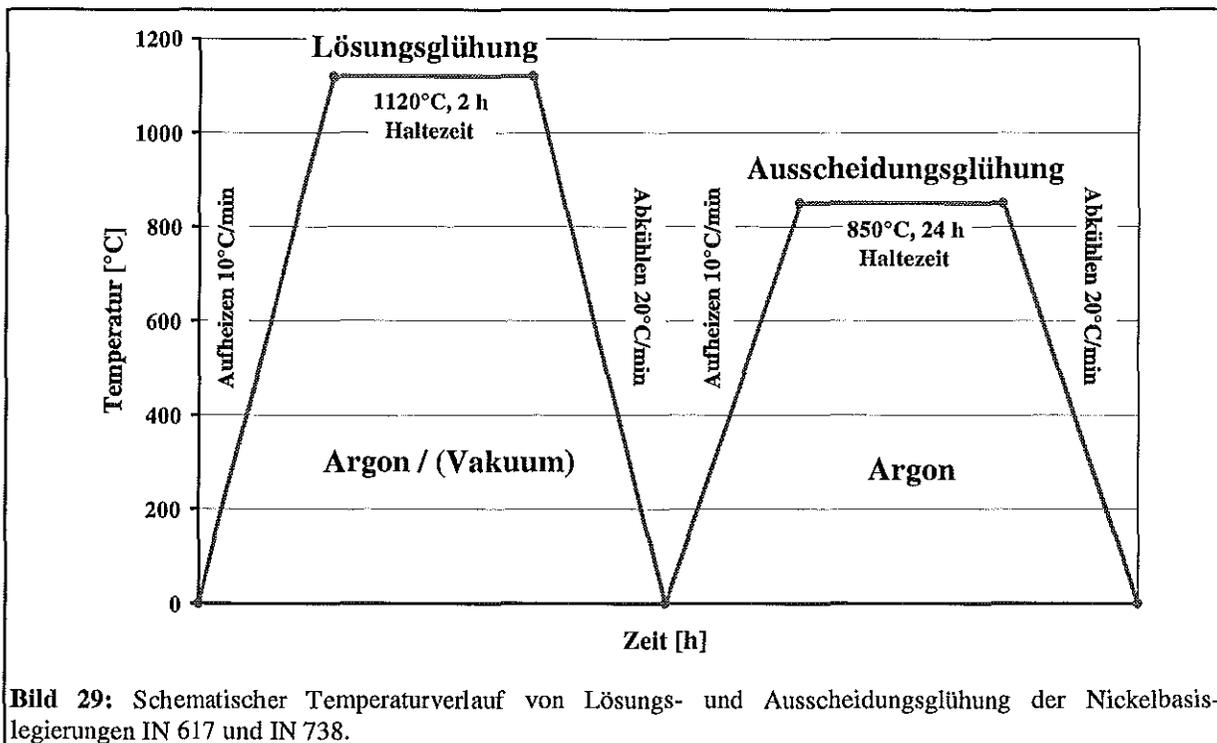


Bild 29: Schematischer Temperaturverlauf von Lösungs- und Ausscheidungsglühungen der Nickelbasislegierungen IN 617 und IN 738.

Nach einer schnellen Aufheizphase findet eine zweistündige Lösungsglühung bei 1120°C statt. Dabei lösen sich die im Substrat befindlichen Ausscheidungen aus. Gleichzeitig diffundieren die Legierungselemente von HVS und Substrat, durch unterschiedliche Aktivitäten angetrieben, über das Interface hinweg. Die Diffusionsstromdichte j_d [$\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$], also die Anzahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit fließen, ist dabei dem Konzentrationsunterschied proportional und entgegengerichtet (**1. Fick'sches Gesetz**):

$$j_d = -D \text{ grad } c \quad \text{oder eindimensional: } j_d = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

Die nachgeschaltete Ausscheidungshärtung für 24 h bei 850°C bewirkt die kontrollierte Bildung von Ausscheidungsteilchen, die eine zweite Phase bilden. Die bei einer Verformung entstehenden Versetzungen müssen sich jetzt durch die Ausscheidungen hindurch bewegen (kohärente oder teilkohärente Phasengrenzen) oder sie umgehen, wobei zusätzliche Kräfte überwunden werden müssen. Folge ist eine Härtung des Gefüges /Got94/. Die Glühungen wurden in der Zentralabteilung Technologie (ZAT) des Forschungszentrums Jülich unter kontrollierter Argon-Atmosphäre durchgeführt und anhand von Temperatur- und Druckschrieben protokolliert. Die geglühten Proben wurden dann bei Bedarf nach vorhergehender erneuter Reinigung mit der gewünschten ZrO_2 -Schicht versehen.

3.1.5 Wärmedämmbeschichtungen durch atmosphärisches Plasmaspritzen

Die Wärmedämmschichten aus teilstabilisiertem ZrO_2 wurden zum Teil in der *Anlage 1* mit dem F4-Brenner aufgebracht. Nach erfolgter Installation der *Anlage 2* mit der neuen Triplex-technologie wurden alle keramischen Top-Coats auf dieser Anlage mit dem Triplex-Brenner gespritzt; die Bond-Coat Herstellung erfolgte nach wie vor auf der älteren VPS-Anlage.

Bei Proben, die als komplettes WDS-System (Substrat, Bond-Coat und Top-Coat) vorliegen mußten, z.B. um thermozyklisch belastet zu werden, wurde der Top-Coat auf das wärmebehandelte Substrat mit Bond-Coat aufgespritzt. Wurde für Untersuchungszwecke jedoch nur der keramische Top-Coat benötigt, wurde dieser direkt auf ein gesandstrahltes und ultraschallgereinigtes St37- oder V2A-Blech (ohne Bond-Coat) gespritzt. Auf diese Weise wurde sowohl die aufwendige und kostspielige VPS-Beschichtung umgangen, als auch der Verbrauch an IN 617 und IN 738 Superlegierungen vermindert. Oberflächenrauigkeiten und Substratabmessungen wurden bei allen Werkstoffen natürlich konstant gehalten.

Bei beiden Systemen wurde zunächst eine Vorauswahl verschiedener Parametersätze gespritzt, um ein sinnvolles Parameterfeld für weitere Untersuchungen abzustecken.

3.1.5.1 Parametervariation mit dem F4-Brenner

Bei der Schichtherstellung mit dem F4-Brenner galt es zunächst einmal eine für eine Wärmedämmschicht geeignete Schicht herzustellen und dann, durch gezieltes Variieren einzelner Parameter, deren Einfluß auf die Schichtmorphologie zu studieren. Zudem sollten Probleme und Fehler beim Spritzvorgang beseitigt und grundlegende Einflüsse quantifiziert werden.

Ein Faktorenversuchsplan, wie im folgenden Kapitel beschrieben, bot sich jedoch nicht an, da zu Beginn – neben dem unbekanntem Einfluß grundlegender Plasmaspritzparameter – allein vier verschiedene Pulver untersucht wurden (Metco 204 NS, Metco 204 B-NS, Metco 204 NS-G und Amperit 827.090). Einen Versuchsplan mit 32 oder gar 64 aufeinander aufbauenden Versuchen zu fahren, setzte jedoch genau voraus, was Grundlage für die Parametervariation war: Routine, Wissen um Besonderheiten der Anlage und des Spritzens sowie konstant zu haltende und gezielt zu variierende Plasmaspritzparameter. Darüber hinaus können zwischen den verschiedenen Pulver nicht nahtlos Vergleiche gezogen werden.

Da es sich hierbei um keine streng formale Vorgehensweise der Versuchsreihenfolgen handelte, sondern immer nur kleinere Reihen zur Untersuchung bestimmter Größen, kann an dieser Stelle kein Versuchsschema aufgeführt werden. Die Ergebnisse werden im **Kapitel 4** in zusammenhängenden Einheiten dargestellt.

3.1.5.2 2ⁿ-Faktorenversuche mit dem Triplex-Brenner

Im Gegensatz zu den Spritzversuchen mit dem F4-Brenner lagen beim Triplex-Brenner große Erfahrungswerte bezüglich des Plasmaspritzens und der Einflüsse von Plasmaspritzparametern vor. So waren die Handhabung des Roboters, der Probenhalterungen und -kühlung, die Temperaturmessungen etc. vertraute Größen, früher aufgetretene Fehler und Probleme beseitigt. Es bot sich deshalb die Verwendung eines 2ⁿ-Faktorenversuchsplanes an, der den einfachsten vollständigen Versuchsplan darstellt, um den Einfluß von n Faktoren auf ein Versuchsergebnis zu prüfen /Rez75/. Ein *Faktor* ist dabei eine unabhängige, willkürlich einstellbare Größe, die vermutlich einen Einfluß auf das Ergebnis hat. Jeder dieser Faktoren wird im Verlauf des Versuches auf *zwei Niveaus* gestellt (hoch und tief). Durch die unterschiedlichen Niveaus erhält man eine Änderung des Ergebnisses, hier *Zielgröße* genannt. Vor Versuchsbeginn müssen also die zu untersuchenden Faktoren (hier Plasmaspritzparameter) und die Zielgrößen bekannt sein, auf die der Vorgang hin optimiert werden soll.

Die Wahl der wichtigen *Plasmaspritzfaktoren* Stromfluß, Heliumfluß, Argonfluß, Pulverfördergasfluß und Spritzabstand führte zu einem Faktorenversuchsplan mit $2^5 = 32$ Versuchen. Für die Plasmaspritzparameter wurde eine Anzahl von Vorversuchen durchgeführt, in denen es galt, extreme, aber zur Herstellung einer Plasmaspritzschicht noch sinnvolle *Eckparameter* der neuen Plasmaspritztechnologie festzulegen. Ausgangspunkt waren Parametereinstellungen

gen, die in Zusammenarbeit mit der Firma Sulzer Metco als Grundparameter erarbeitet worden waren. Zur Beurteilung der Schichten wurde die Porositätsverteilung, die Gesamtporosität, auftretende Risse und die Schichtdicke herangezogen. **Tabelle 2** gibt die Eckpunkte des untersuchten Parameterraumes der Faktorenversuche zum Triplex-Brenner an:

Plasmaspritzfaktoren		Niveau 1	Niveau 2
A	Strom	300 [A]	360 [A]
B	Heliumfluß	13 [slpm]	18 [slpm]
C	Argonfluß	20 [slpm]	40 [slpm]
D	Fördergasmenge	1.5 [slpm]	2.5 [slpm]
E	Spritzabstand	90 [mm]	150 [mm]

Tabelle 2: Eckparameter des untersuchten Spritzparameterraumes zur Herstellung von Wärmedämmschichten mit dem Triplex-Brenner.

Für die zu untersuchenden *Zielgrößen* wurde die *Porosität* und der *Auftragswirkungsgrad* festgelegt. Es handelt sich hierbei um vergleichsweise einfach und schnell zu messende Größen, die sowohl für die Charakterisierung einer WDS von großer Wichtigkeit sind (Porosität), als auch der Forderung der Industrie nach kostengünstiger Produktion (Auftragswirkungsgrad) gerecht werden.

Die 32 Versuche werden dabei so gewählt, daß beide Niveaus eines Faktors mit allen Niveauekombinationen der anderen Faktoren untersucht werden. Zweckmäßiger Weise werden die Versuche dann in einer sogenannten *Standardanordnung* notiert, wie in **Tabelle 3** zu sehen. Die interne Bezeichnung ist in Spalte 1 (T = Triplex) abzulesen, die offizielle Bezeichnung der statistischen Versuchsplanung ist der Spalte 2 zu entnehmen. Dabei stehen die Buchstaben jeweils für die Faktoren des Versuchs, die auf 'hoch' gestellt wurden. So waren bei Versuch T4 die Faktoren a und b (=> Strom und Heliumfluß) auf ihre hohen Werte gesetzt, alle anderen Faktoren standen auf den niedrigen Werten. Die Bezeichnung (1) von Versuch 1 mit der laufenden Nummer T1 ist die Bezeichnung für den Versuch, bei dem alle Faktoren auf der niedrigen Stufe untersucht werden /Rez75/.

Bei Faktorenversuchsplänen liegen also *alle* Einstellungen an den Grenzen des Parameterraumes. Im Gegensatz dazu befinden sich beim herkömmlichen Parameterversuchsplan normalerweise alle Parameter innerhalb oder sogar in der Mitte des untersuchten Parameterraumes. Der Faktorenversuchsplan enthält deshalb nicht einen einzigen Versuch aus dem herkömmlichen Plan und deckt einen größeren Versuchsraum ab. Da eine lineare Abhängigkeit zwischen Faktor und Zielgröße im untersuchten Bereich angenommen wird, werden Nichtlinearitäten vernachlässigt. Dementsprechend wichtig ist die Wahl geeigneter Eckparameter, die möglichst Anfangs- und Endpunkt eines linearen Einflusses der Zielgröße bilden sollten, um einen größtmöglichen Bereich charakteristisch abzudecken.

Generell kann gesagt werden, daß ein Faktorenversuchsplan einer Parametervariation dann vorzuziehen ist, wenn:

- schnell die Wirkung vieler Faktoren in einem *begrenzten* Gebiet geprüft werden soll;
- zwischen mehreren Faktoren eine Wechselwirkung besteht.

Beides war bei der WDS-Herstellung mit dem neuen Triplex-Brenner der Fall. Zudem läßt sich der Einfluß verschiedener Parameter nicht nur graphisch darstellen, sondern es lassen sich Wirkungen und Wechselwirkungen auch eindeutig durch Maßzahlen definieren. Sie geben wieder, wie sich die Zielgröße ändert, wenn der zugehörige Faktor von einem mittleren auf ein höheres Niveau geändert wird.

Laufende Nummer	Bezeichnung des Versuches	A	B	C	D	E
		Strom [A]	He [slpm]	Ar [slpm]	Fördergas [slpm]	Distanz [mm]
T 1	(1)	300	13	20	1.5	90
T 2	a	360	13	20	1.5	90
T 3	b	300	18	20	1.5	90
T 4	ab	360	18	20	1.5	90
T 5	c	300	13	40	1.5	90
T 6	ac	360	13	40	1.5	90
T 7	bc	300	18	40	1.5	90
T 8	abc	360	18	40	1.5	90
T 9	d	300	13	20	2.5	90
T 10	ad	360	13	20	2.5	90
T 11	bd	300	18	20	2.5	90
T 12	abd	360	18	20	2.5	90
T 13	cd	300	13	40	2.5	90
T 14	acd	360	13	40	2.5	90
T 15	bcd	300	18	40	2.5	90
T 16	abcd	360	18	40	2.5	90
T 17	e	300	13	20	1.5	150
T 18	ae	360	13	20	1.5	150
T 19	be	300	18	20	1.5	150
T 20	abe	360	18	20	1.5	150
T 21	ce	300	13	40	1.5	150
T 22	ace	360	13	40	1.5	150
T 23	bce	300	18	40	1.5	150
T 24	abce	360	18	40	1.5	150
T 25	de	300	13	20	2.5	150
T 26	ade	360	13	20	2.5	150
T 27	bde	300	18	20	2.5	150
T 28	abde	360	18	20	2.5	150
T 29	cde	300	13	40	2.5	150
T 30	acde	360	13	40	2.5	150
T 31	bcde	300	18	40	2.5	150
T 32	abcde	360	18	40	2.5	150

Tabelle 3: Standardanordnung (Versuchsplan) nach /Rez75/ für die 2ⁿ-Faktorenversuche des Triplex-Brenners.

So liefert jeder einzelne Versuch ein Ergebnis der gewünschten Zielgröße. Betrachtet man nun z.B. die Unterschiede der Paare {b} und {ab} oder {bcd} und {abcd}, stellt man fest, daß diese Unterschiede nur auf den Faktor {a} zurückzuführen sind. Die Hälfte der Mittelwerte aller Unterschiede dieser Paare ist dann definiert als der Effekt von A. Die Zielgröße weicht somit um den negativen Betrag des Effektes vom Mittelwert ab, wenn der entsprechende Faktor von der mittleren auf die niedrige Stufe gestellt wird; entsprechendes gilt für das Stellen auf die höhere Stufe. Die Maßzahlen erlauben einen Vergleich der Effekte untereinander. Darüber hinaus ist ebenfalls der gemeinsame Einfluß von zwei Faktoren bestimmbar: Werden die Faktoren ‚E‘ und ‚C‘ gleichzeitig von ihren mittleren Niveaus auf ihre hohen Niveaus gestellt, dann ändert sich die Zielgröße um die Effekte von ‚E‘ und ‚C‘ und der Kombination aus beiden nämlich ‚CE‘. So können starke und schwächere Einflüsse und Einflußkombinationen unterschieden werden. Darüber hinaus bedeutet das, daß ein starker Effekt nicht immer eine große Änderung der Zielgröße bedeutet, weil auch das gegenseitige Aufheben von Effekten möglich ist und berücksichtigt werden muß. Ob ein Effekt aber wirklich meßbar ist, hängt unter anderem von der Versuchsstreuung ab. Bei einer vollständigen statistischen Versuchsplanung müssen deshalb noch Signifikanztests durchgeführt werden. Da im Rahmen dieser

Studie aber nur die wichtigsten Einflußfaktoren untersucht werden sollen, sind auch nur ‚große‘ Effekte von Interesse. Das ist eine willkürliche Beschränkung und soll den Blick fokussieren auf die wesentlichen, nachvollziehbaren Einflußparameter beim Plasmaspritzen.

3.2 Schichtcharakterisierung

Die Charakterisierungen dienen der Qualifizierung und Quantifizierung der hergestellten Wärmedämmschichtsysteme, der einzelnen Schichten, sowie der verwendeten Pulver. Sie bilden die Grundlage für eine objektive Beurteilung und Bewertung der hergestellten Verbunde und Ausgangspunkt für eine Modifizierung und Weiterentwicklung.

3.2.1 Korngrößenverteilungen und Elementanalysen der Spritzpulver

Vor umfangreichen Plasmaspritzversuchen mit neuen Pulvern bedarf es einer genauen Charakterisierung der Ausgangsstoffe mit dem Ziel, eine exakte Bestimmung der Pulvereigenschaften zu erlangen. Grundsätzlich wurden alle verwendeten Spritzpulver zusätzlich zu den Herstellerangaben hinsichtlich ihrer Morphologie, Partikelgrößenverteilung und chemischen Bestandteile untersucht. Zuvor ist ein mehrstündiges Mischen vor der Probenentnahme nötig, um Sedimentations- und Agglomerationserscheinungen durch die Lagerung der Pulver entgegenzuwirken, damit eine charakteristische Probe des Pulvers entnommen werden kann.

Die Pulvermorphologie – auch einzelner Körner – ließ sich anhand der Rasterelektronenmikroskopie (REM) beurteilen. Sie läßt Rückschlüsse auf das Aufschmelzverhalten und damit auf die Schichtausbildung zu.

Zur quantitativen Bestimmung der Partikelgrößenverteilung stand im IWV-3 ein FRITSCH Particle Analyser zur Verfügung. Zur Untersuchung werden die in Ethanol dispergierten Pulverteilchen kontinuierlich durch eine Meßzelle gepumpt, auf die ein Laser zielt. Nach dem Prinzip der Laserbeugung wird der Laserstrahl in Abhängigkeit der Teilchengröße um einen bestimmten Winkel abgelenkt, was eine für die Korngröße charakteristische Intensitätsverteilung erzeugt. Ein Detektor nimmt eine Vielzahl dieser Intensitätsverteilungen auf, wodurch auf die Häufigkeit der vorliegenden Partikelgrößen zurückgeschlossen werden kann. Um das Agglomerieren einzelner Teilchen im Gerät und damit eine Verfälschung der Ergebnisse zu verhindern, werden die Pulver im allgemeinen einer 3 x 5 - minütigen Ultraschallbehandlung unterzogen. Es zeigte sich jedoch, daß die Pulver dieser Belastung zum Teil nicht stand halten und zerbrechen /Sie97/. Dementsprechend wurden Partikelgrößenuntersuchungen mit und ohne vorheriger Ultraschallbehandlung durchgeführt. Neben der Pulververteilung werden auch die d_{10} -, d_{50} - und d_{90} -Werte bestimmt, die den Korndurchmesser angeben, den 10 %, 50 %, bzw. 90 % der Pulverteilchen nicht überschreiten.

Bei der chemischen Untersuchung der keramischen Pulver in der Zentralabteilung für chemische Analysen (ZCH) waren vor allem der Stabilisatorgehalt (Yttrium) sowie die Fremdelementgehalte (besonders Silizium und Aluminium) zur Beurteilung der Versinterungseigenschaften von Interesse. Dazu wurden 200 mg der Pulver naßchemisch bei 250°C in 4 ml H_2SO_4 und 2 g Ammoniumsulfat aufgeschlossen und mit 50 ml H_2O aufgefüllt. Der Gehalt der Probe an metallischen Elementen konnte dann über Zerstäubung in einem Argonplasma mittels optischer Emissionsspektroskopie (ICP/OES) ermittelt werden. Der Sauerstoffgehalt wurde über eine Heißgasextraktion im Heliumstrom und anschließender Infrarotabsorptionsdetektion des Gases analysiert.

Im Rahmen dieser Arbeit kamen drei metallische Bond-Coat-Pulver (Sicoat 2453, Praxair AWN 3672.9 und Praxair 3671.34) und fünf keramische Top-Coat-Pulver (Metco 204 NS, Metco 204 B-NS, Metco 204 NS-G, Amperit 827.090 und Praxair AWN ZRO 196) zur Anwendung.

3.2.2 Gefügeuntersuchungen

Sämtliche plasmagespritzten Proben sowie thermisch belasteten Proben wurden einer ausführlichen metallographischen Gefügeuntersuchung unterzogen. Im folgenden sind die Punkte der Behandlung einzeln aufgeführt.

- Zunächst wurde ein ca. 1,5 cm² großes Stück aus der Probe mit einer Diamanttrennscheibe mit Lauf- und Vorschubbewegung in Richtung Schicht-Grundwerkstoff *vorsichtig*, senkrechtstehend und einzeln unter Wasserkühlung herausgeschnitten, um Schädigungen der Schicht zu vermeiden.
- Die Probenränder des Substrates wurden entgratet, die Probe im Ultraschallbad gereinigt und dann intensiv getrocknet.
- Eingebettet wurde unter Vakuum mit Epoxidharz Araldit D und Härter HY 951 im Gewichtsverhältnis 9:1. Danach fand eine Aushärtung über Nacht (mindestens 12 Stunden) statt.
- Die Schleifbehandlung wurde im elektronischen Schleifgerät Ecomet 3 der Firma Wirtz-Buehler auf SiC-Papier unter Wasser bei gegenläufiger Drehrichtung des Schleifkopfes und 120 U/min der Schleifscheibe mit einer Anpreßkraft von 20 N durchgeführt. Dabei wurden folgende Körnungen verwendet:

P120	3-maliges Schleifen für 2,5 min
P240	1-maliges Schleifen für 2,5 min
P320	1-maliges Schleifen für 2,5 min
P400	1-maliges Schleifen für 2,5 min
P600	1-maliges Schleifen für 2,5 min
P800	3-maliges Schleifen für 2,5 min

- Die Politur erfolgte in dem Einzelprobenpoliergerät Minimet der Firma Wirtz-Buehler auf einem ‚Texmet Perforiert‘ Chemiefasertuch. Dabei wurden folgende Abrasivmittel verwendet:

6 µm Diamantlösung	ca. 15 min
3 µm Diamantlösung	ca. 15 min
1 µm Diamantlösung	ca. 30 min

Das aufwendige Polieren ermöglicht eine extrem plane, randscharfe und reliefarme Oberflächenausbildung, die praktisch keine Ausbrüche aufweist.

- Die Proben wurden gereinigt und dann in der Regel bei 200-facher Vergrößerung unter einem Leitz-Lichtmikroskop MM6 auf Planfilm fotografiert.

Für die Charakterisierung von keramischen Wärmedämmschichten sind Bestimmung der Gesamtporosität, Porengröße, Porenverteilung usw. von besonderem Interesse. Voraussetzung ist dabei eine optimale, auf die *einzelne Probe abgestimmte* Präparation. Die dargestellte Vorgehensweise kann daher nur ein Grundrezept sein und wurde dem Verhalten der Probe im Einzelfall angepaßt.

3.2.3 Bestimmung des Auftragwirkungsgrades

Zur Minimierung des Spritzpulververbrauches und somit zur Reduzierung der Herstellungskosten ist gerade bei möglicher späterer Herstellung der Schichten im industriellen Maßstab der Auftragwirkungsgrad des Plasmaspritzens von Interesse. Der Auftragwirkungsgrad wird in Prozent des geförderten Pulvers ermittelt und mit Hilfe der Pulverförderrate und der Auftragsrate wie folgt bestimmt:

- a) Zunächst wird die Pulverförderrate bestimmt. Dafür wird die Masse an Pulver gemessen, die in 15 Minuten vom Pulverförderer über die Zuleitung bis zum Brenner gefördert wird. Dazu stand eine Waage der Firma Sartorius zur Verfügung, die Messungen auf $\frac{1}{100}$ Gramm genau ermöglicht. Im Fall der Faktorenversuche wurde so eine Pulverförderrate von 27,7 [g/min] bestimmt. Da die Tellerdrehzahl im Verlauf dieser Versuche nicht variiert wurde, ist die Pulverförderrate für alle Versuche gleich. Zusätzliche Kontrollmessung zu einem späteren Zeitpunkt ergaben zur Bestätigung des vorherigen Ergebnisses exakt wieder den gleichen Wert.
- b) Um die Auftragsrate bestimmen zu können, wurden zunächst drei Versuche auf einem großen, gesandstrahlten Stahlblech durchgeführt. Dabei wurde der Brenner mit einem Parametersatz (T24)
 1. auf einem Punkt 30 s stehengelassen,
 2. über eine Strecke von 12,5 cm 30 s lang hoch und runter gefahren und
 3. über eine Strecke von 15 cm 30 s lang hoch und runter gefahren.

Vor und nach den einzelnen Versuchen wurde das Blech gewogen. Das Verhältnis aus dem erhaltenen Wert für die Auftragsrate in [g/min] und der zuvor ermittelten Pulverförderrate in [g/min] ergibt den Auftragwirkungsgrad in [%]:

$$\text{Auftragwirkungsgrad}[\%] = \frac{\text{Auftragsrate}[\text{g} / \text{min}]}{\text{Pulverförderrate}[\text{g} / \text{min}]} \quad (2)$$

Der $\text{AWG}_{(\text{Punkt})}$ liegt mit Sicherheit zu hoch, weil sich das Blech bei einem punktförmigen Bespritzen lokal sehr stark erhitzt und so mehr Pulverteilchen an der Oberfläche haften bleiben, als das bei einer geringeren Erwärmung zu erwarten ist.

Der $\text{AWG}_{(15\text{cm})}$ hingegen liegt mit Sicherheit etwas zu niedrig. Das liegt daran, daß zwar der Mäander bei den Faktorenversuchen und der AWG-Bestimmung jedesmal 15 cm groß war, das Blech bei der AWG-Bestimmung jedoch dicker und vor allem viel größer war, damit sich auch jeder Teil der Plasmaflamme zu jeder Zeit über dem Blech befand. Die Substratbeschichtungstemperatur bei der AWG-Bestimmung lag deshalb niedriger als bei den kleinen, dünnen Blechen des Faktorenversuchsplans. Es ist deshalb zu erwarten, daß mehr Pulverteilchen vom Blech abgeprallt sind; deshalb wurde das Ergebnis des $\text{AWG}_{(12,5\text{cm})}$ verwendet, weil ein kürzerer Mäander eine höhere Substrattemperatur erwarten läßt.

Bei diesen Messungen ist zu berücksichtigen, daß bei der Ermittlung der Auftragsrate Verluste des Pulvers durch Abprall nicht aufgeschmolzener oder Verdampfung sehr kleiner Teile berücksichtigt ist. *Nicht berücksichtigt hingegen sind Verluste, die bei der Herstellung der Proben durch einen bewußt größer eingestellten Mäander auftreten.* Unter Produktionsbedingungen kann versucht werden, dieses 'über-die-Seiten-Hinausspritzen' (Overspray) zu minimieren. Um Einflüsse auf das Gefüge durch die Umkehrpunkte des Brenners auszuschließen, wurde der Mäander bei den vorliegenden Versuchen bewußt groß gewählt. Der Auftragwirkungsgrad läge also dementsprechend schlechter. Die Mäanderverluste werden deshalb nicht

mit in den AWG eingerechnet, was auch in der Literatur so gehandhabt wird /Dap97, Lug95, Var97/.

Im Gegensatz zur Pulverförderrate ist die Auftragsrate Schwankungen unterworfen und immer nur für einen Parametersatz gültig. Um Unterschiede in der Auftragsrate zwischen sehr unterschiedlich dicken Proben exakt quantifizieren zu können, wurden die Auftragswirkungsgrade einiger stark unterschiedlicher Proben bestimmt und die übrigen mit Hilfe eines Diagrammes AWG über Gewichtszunahme berechnet. Einzelheiten zu diesem Thema siehe unter **Kapitel 4.2.2.1 Auftragswirkungsgrad als Zielgröße.**

3.2.4 Rauigkeitsuntersuchungen

Bei der Herstellung plasmagespritzter Wärmedämmschichtsysteme spielt die Rauigkeit der Schichten eine erhebliche Rolle. So tragen aufgeraute Substrate durch mechanische Verklammerung wesentlich zur Haltbarkeit und Belastbarkeit des Verbundes Haftvermittlerschicht-Substrat bei.

Vor Spritzbeginn wurden deshalb die Substrate in einer Hand-Sandstrahlkabine der Firma Stahlboss mit Al_2O_3 -Pulvern der Firma OSU Hessler aufgeraut (99,6% Al_2O_3 , 0,02% SiO_2 , 0,01% TiO_2 , 0,01% Rest). Um unterschiedliche Rauigkeiten zu erzielen, wurden die Körnungen F22 (Korngrößen: 0,7 mm - 1,0 mm) und F36 (Korngrößen: 0,4 mm - 0,6 mm) verwendet. Zum Entfernen von Strahlpartikeln aus der Oberfläche wurden die Substrate nach dem Sandstrahlen 15 Minuten im Aceton-Ultraschallbad gereinigt und dann erst – nach erfolgtem Trocknen – dem Spritzen zugeführt.

Für das Plasmaspritzen sind vor allem folgende zwei Rauigkeitsangaben von besonderem Interesse /Amb97, Dub90/ :

- **Die Arithmetische Mittenrauheit R_a :**

Die arithmetische Mittenrauheit R_a ist das Integral der Oberflächenkurve bezogen auf die Mittellinie über die Meßlänge l_m :

$$R_a = 1/l_m \int_0^{l_m} |y| dx \quad (3)$$

Bild 30 veranschaulicht diese Beziehung anhand einer Skizze:

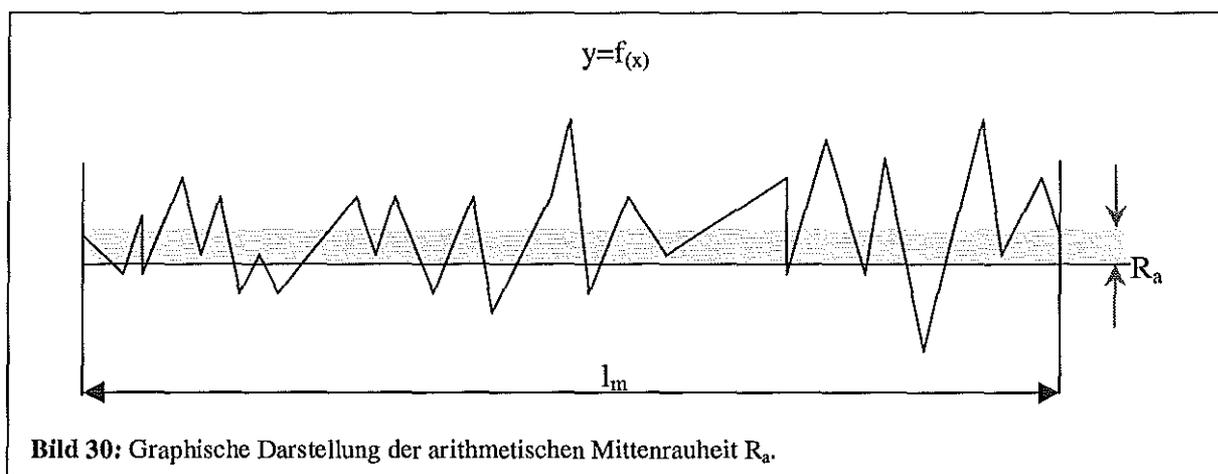
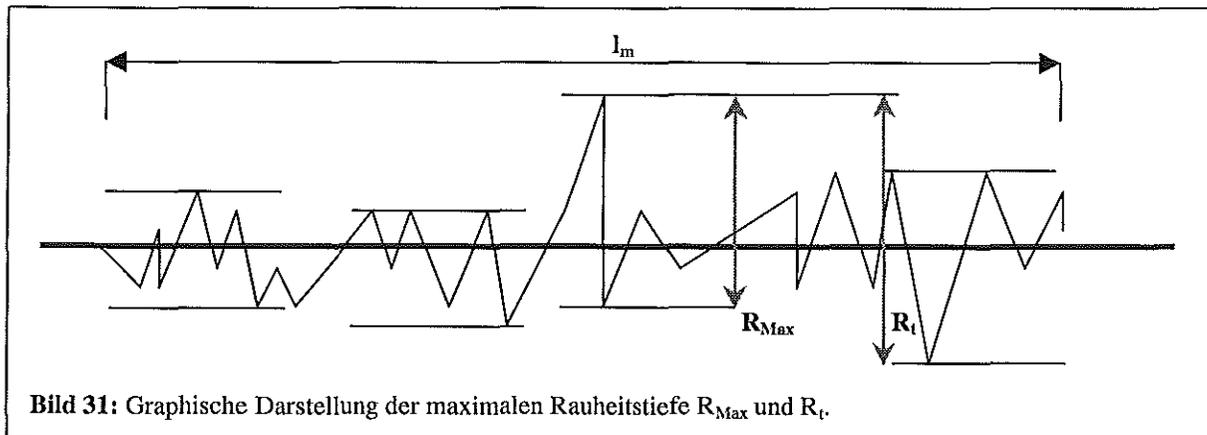


Bild 30: Graphische Darstellung der arithmetischen Mittenrauheit R_a .

- Die *maximale Rauheitstiefen* R_{Max} und R_t :

Die maximale Rauheitstiefe R_{Max} ist die größte Teilmessung einer Vielzahl von Messungen; R_t , ebenfalls maximale Rauheitstiefe genannt, ist die vertikale Distanz zwischen dem höchsten und dem tiefsten Meßpunkt über der Meßlänge l_m (beide in **Bild 31** dargestellt).



Verhältnisse $R_a/R_t = 1/10$ sind durchaus möglich. Wenn für den Bond-Coat beispielsweise Rauigkeiten von $R_a = 10 \mu\text{m}$ eingestellt werden sollen, heißt das also, daß – von einer Mittellinie aus gesehen – $50 \mu\text{m}$ hohe ‚Berge‘ und $50 \mu\text{m}$ tiefe ‚Täler‘ vorhanden sein können. Bei einer Bond-Coat-Dicke von $100 \mu\text{m}$ bis $150 \mu\text{m}$ sind bei R_a -Werten von $10 \mu\text{m}$ also ‚Berge‘ und ‚Täler‘ von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der Schichtdicke möglich!

Der in der Literatur gebräuchliche und in der Praxis zur Kontrolle einer Oberfläche einfach festzustellende Rauigkeitswert ist der R_a -Wert. Er gibt einen charakteristischen Kennwert für die eingestellte Rauigkeit an, der für die reproduzierbare Wiederholung und exakte Beschreibung eines Versuches und der eingestellten Parameter von Nöten ist. Die Angaben von maximalen Rauheitstiefen erübrigt sich bei der ingenieurmäßigen Betrachtung, da sie mit dem oben genannten Verhältnis abgeschätzt werden können und bei jedem Spritzen im gleichen Maße auftreten /Amb97/. Die R_a -Werte wurden mit dem Rauigkeitsmeßgerät Surtronic 10 der Firma Taylor-Hobson gemessen. Bei der Untersuchung eines einzelnen, speziellen Versagensfalles sind die maximalen Rauigkeitswerte hingegen von größerem Interesse, da Schädigungen (z.B. Risse) bevorzugt an Extremwertstellen (z.B. Rauigkeitsspitzen) auftreten. Bei einer solchen *lokalen* Betrachtung ist allerdings z.B. für die Simulation dieses Versagens dann auch die exakte Ausbildung der Inhomogenitäten von Bedeutung und in die Überlegungen mit einzubeziehen (spitzes, abgerundetes oder überhängendes Rauigkeitsmaximum).

3.2.5 Elastizitätsmodul- und Härtemessungen

E-Modulmessungen des keramischen Top-Coats gehören, zusammen mit der Porositätsmessungen und Zyklerversuchen, zu den wichtigsten Charakterisierungsmethoden von Wärmedämmschichtsystemen. Der E-Modul beeinflusst über das Hook'sche Gesetz die Spannung in der Schicht und in der Probe. Ferner ändert er sich mit der Gefügestruktur, so daß Versinterungserscheinungen festgestellt werden können, die dem Abbau von Spannungen entgegenwirken. Der E-Modul kann so nicht nur Kennwerte für die Haltbarkeit, sondern auch für Gefügeveränderungen eines Schichtverbundes liefern /Bes93, Cru97, Wan98/.

Die Messungen wurden mit dem Mikrohärt-Indenter-Messgerät Fischerscope 100 durchgeführt. Dabei wurde in 30 Schritten eine vorgegebene Kraft (300 mN bzw. 1000 mN) zuerst auf

eine pyramidenförmige Diamantspitze aufgegeben und dann in den gleichen Schritten diese Kraft wieder heruntergenommen. Computerunterstützt wurde parallel nicht nur die zu- und abnehmende Kraft, sondern auch die zugehörigen Eindringtiefen der Diamantspitze in die keramische Schicht bestimmt, aus der sowohl Härten als auch E-Module bestimmt werden können. Aus der Belastungskurve (A=>B) in **Bild 32** erhält man dabei die Universalhärte HU, die elastische und plastische Verformungsanteile enthält /Bas99, Ste95/ (Abkürzungen siehe Kästen in **Bild 32**).

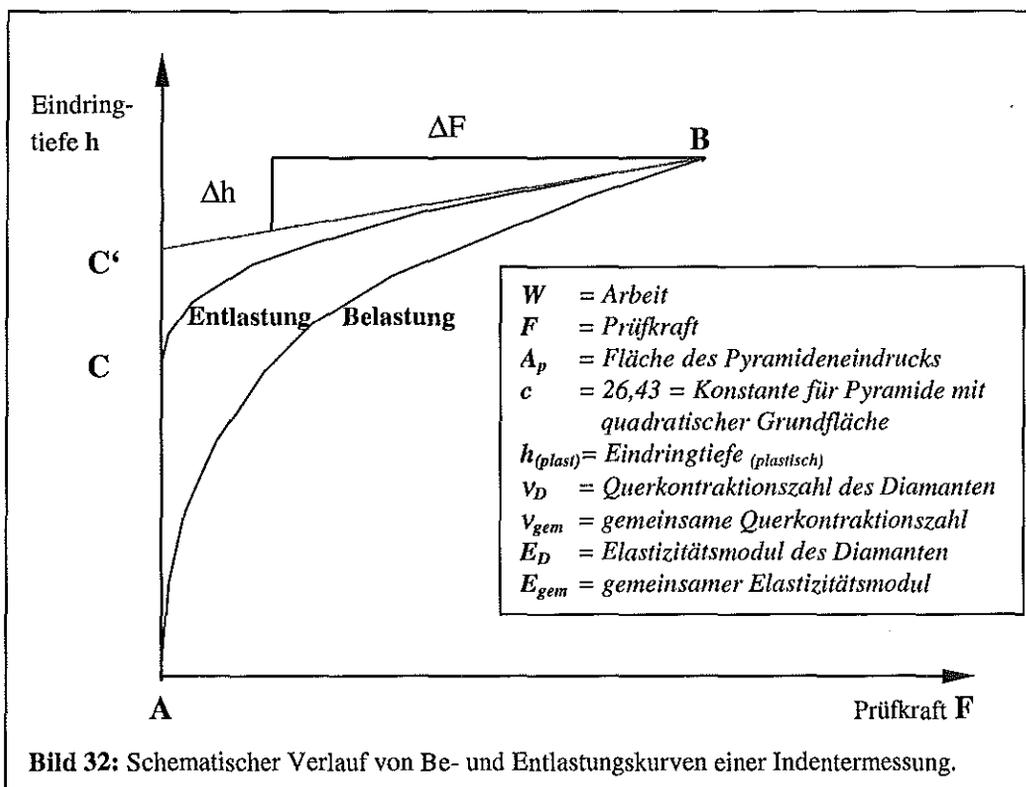
$$\text{Universalhärte} = HU = F/A_p = F / c \cdot h^2 \quad (4)$$

Da sich der elastische Anteil nach Entlastung wieder zurückbildet, wird jedoch meist die plastische Härte angegeben, die zudem leicht in die Härte nach Vickers umgerechnet werden kann. Für einen Vickersindenter gilt dann:

$$\text{Vickers - Härte} = H_v = \frac{1}{26.43} \frac{F}{h_{plast}^2} \quad (5)$$

Die plastische Härte wird mit Hilfe der Entlastungskurve (B=>C) und der zugehörigen Arbeit W (Fläche unter der Kurve) bestimmt. Der Anteil der plastischen Verformung beträgt:

$$r_p = \frac{W_{ges} - W_e}{W_{ges}} = 1 - \frac{W_e}{W_{ges}} = 1 - r_e \quad \text{mit } r_e = \frac{W_e}{W_{ges}} \text{ und } W_{xy} = F \cdot h_{xy} \quad (6)$$



Auch der E-Modul wird aus der Entlastungskurve bestimmt, wobei man davon ausgeht, daß die plastischen Verformung irreversibel ist und sich ausschließlich der elastische Anteil des Eindrucks zurückbildet. Für diesen Fall ergibt sich für die Kraft-Entlastungskurve eine Gerade, was allerdings nur in der Nähe der maximalen Prüfkraft richtig ist. Nur dort findet nämlich eine elastische Wirkung durch die Entlastung des Werkstoffs statt. Es wird eine Tangente an

die Entlastungskurve B=>C' gelegt, wobei jedoch C der Tiefe des verbleibenden plastischen Eindrucks h_{plast} entspricht. Durch die Tangente an die Entlastungskurve kann dann der E-Modul des Werkstoffs an dieser Stelle bestimmt werden. Dabei wird der Zusammenhang zwischen Prüfkraft, E-Modul und Eindruckgeometrie hergestellt /Ste95/:

$$\frac{\Delta F}{\Delta h} = \frac{2E_{gem}}{1-\nu_{gem}^2} \cdot \sqrt{\frac{c}{\Pi}} \cdot h_{plast} \quad (7)$$

Zu berücksichtigen ist noch, daß der gemessene E-Modul sich aus Anteilen des E-Moduls der Keramik und des Diamanten zusammensetzt:

$$\frac{1-\nu_{gem}^2}{E_{gem}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_D^2}{E_D} \quad (8)$$

Zunächst wurde mit einer Maximalkraft von 300 mN gearbeitet. Die Versuche wurden dann jedoch mit der höchsten an diesem Gerät einstellbaren Kraft – 1000 mN – durchgeführt, um auch den Einfluß größerer Poren bestmöglich erfassen zu können. Je kleiner nämlich die Auflagekraft auf die Diamantspitze ist, desto kleiner ist auch der für das Ergebnis wichtige Eindruck. Hat eine Keramik nun allerdings einen höheren Anteil an großen Poren, dann werden Indentereindrücke z.B. mitten in die große Pore gesetzt, die dann aber gar nicht als solche (Pore) vom Meßgerät erkannt werden kann. Es wird also eine scheinbar geringere Porosität und somit ein höherer E-Modul gemessen. Bei einer größeren Spitze beeinflussen auch zunehmend die größeren Poren die E-Modulmessung und liefern so ein charakteristischeres Bild der Eigenschaften der vorliegenden Keramik. Darüber hinaus wird das Meßergebnis durch den Verschleiß der Diamantspitze ungenau. Bei kleiner werdendem Eindruck (=> kleinere Fläche) steigt der Anteil, den die zunehmend verschleißende Spitze an dieser Fläche stellt und damit der Fehler. Die Berechnung und Verwendung der korrigierten Härte vermindert diesen Fehler. Ein möglichst großer Eindruck in Verbindung mit einer größeren Diamantspitze macht sich auch hier positiv auf das Meßergebnis bemerkbar.

Alle Messungen wurden *statistisch* auf einem polierten Querschliff der eingebetteten Probe senkrecht zur Oberfläche der zu untersuchenden Schicht verteilt, damit nicht bevorzugt Meßpunkte in die Keramik bzw. in die Poren gesetzt wurden, was das Ergebnis für die unterschiedlichen Porenverteilungen verfälscht hätte. Die dabei auftretende Streuungen der Werte für den E-Modul ändert die Steigung der Gerade in der Weibullauftragung. Für diese Auftragung des E-Moduls wurden 20 Meßwerte bestimmt. Geringe Steigungen spiegeln die Inhomogenität der untersuchten Schicht wider /Wie51/. Die Weibullauftragung liefert daher nicht nur einen porositätsabhängigen E-Modulwert, sondern auch einen Anhaltswert zur Bestimmung der Schichthomogenität /Die95/.

3.2.6 Porositätsmessungen

Die primäre Aufgabe eines Wärmedämmschichtsystems ist der Schutz eines Grundwerkstoffes vor hohen Temperaturen. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit bilden (poröse) keramische Systeme einen optimalen thermischen Schutz, wobei die Poren und Mikrorisse auch eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirken. Die hohen mechanischen Beanspruchungen in der Turbine limitieren die einsetzbaren Porositäten jedoch auf Werte von ungefähr 15 %, weil die Schichten ansonsten zerfallen /Sin98/. Zudem wird eine möglichst homogene Porenverteilung im Gefüge angestrebt, damit an jeder Stelle der Schicht möglichst gleiche Eigenschaften vorliegen. Die Porosität stellt deshalb einen extrem wichtigen Kenn-

wert zur Beurteilung von Schichtsystemen dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Porositäten eingesetzt.

3.2.6.1 Bildanalyse

Die computerunterstützte Bildanalyse von Kontron Electronics (Zeiss) ermöglicht ein schnelles Erfassen der Porositäten anhand von Schliffen, wobei es unerheblich ist, ob die Analyse mittels eingescannter Fotos oder direkt durch Auswertung einer unter dem Mikroskop liegenden Probe durchgeführt wird.

Das digitalisierte Bild besteht aus Pixeln unterschiedlicher Helligkeit, bzw. Grauwerte. Bei der manuellen Bildanalyse entscheidet dann ein Operator, welche Grauwerte der Porosität und welche der Keramik zuzuordnen sind. Dieses Verhältnis spiegelt die Porosität wider. Um den subjektiven Einfluß bei der Bestimmung der Grauwerte zu eliminieren, kann auch eine automatische Bildanalyse durchgeführt werden, bei der diese Auswahl automatisch und immer wieder gleich vom Computer getroffen wird. Das automatische Verfahren ist schneller und zeigt eine höhere Reproduzierbarkeit. Wie in **Bild 33** an einem Beispiel zu sehen, besteht der Nachteil allerdings darin, daß das Ergebnis der Computerauswertung in der Regel gerade bei keramischen Schichten ein niedrigeres Ergebnis liefern wird.

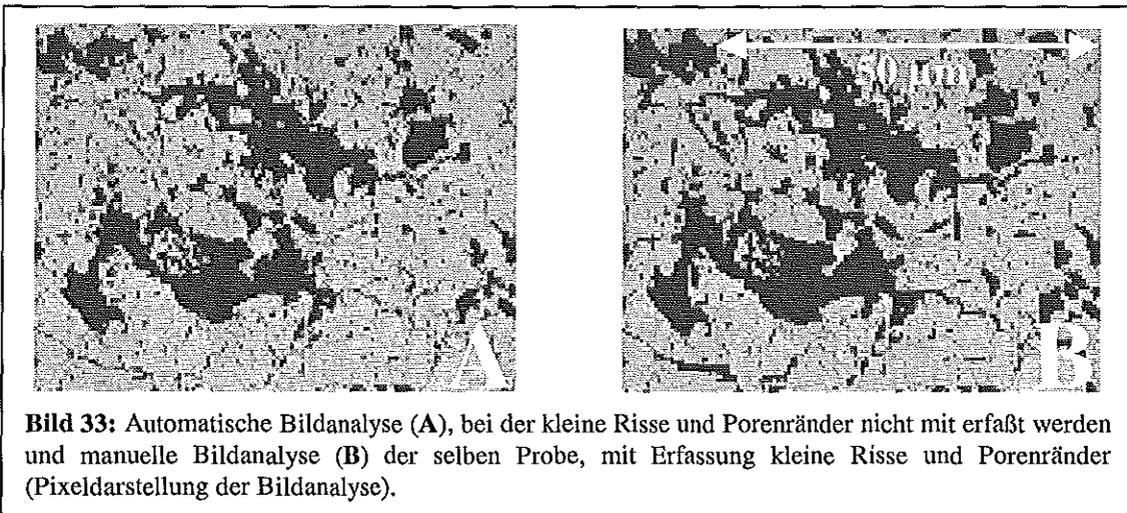


Bild 33: Automatische Bildanalyse (A), bei der kleine Risse und Porenränder nicht mit erfasst werden und manuelle Bildanalyse (B) der selben Probe, mit Erfassung kleiner Risse und Porenränder (Pixeldarstellung der Bildanalyse).

Ursache ist das Problem der exakten Erkennung von Porenrändern und kleiner, schmaler Risse. Hier liegt der Vorteil der manuellen Vorgehensweise, bei der subjektiv entschieden werden kann, welcher Grauwert als Grenzwert die tatsächlichen Porositätsverhältnisse am besten wiedergibt.

Voraussetzung für eine zuverlässige Porositätsbestimmung ist generell die Wahl einer, besser mehrerer *charakteristischer* Gefügaufnahmen. Bei der Wahl einer für die Porosität der Schicht untypischen Stelle erhält man auch Porositätswerte, die die Verhältnisse der tatsächlichen Schicht nicht wiedergeben. Das wiederum ist Grund dafür, daß zu hohe Auflösungen für die Bildanalyse vermieden werden sollten. Die Bildanalyseuntersuchungen für diese Arbeit wurden bei 200-facher Vergrößerung durchgeführt, wodurch ein minimal feststellbarer Porenradius von ca. 0,5 μm erreicht wird. Höhere Vergrößerungen ermöglichen zwar das Auffinden von Mikroporen und -rissen, geben dann aber nicht mehr charakteristische Stellen der Schicht wieder, da einzelne Poren, die mit in den zu analysierenden Bildausschnitt hineingenommen oder herausgelassen werden, drastische Änderungen der errechneten Gesamtporosität zur Folge haben. Niedrigere Vergrößerungen vereinfachen zwar die Wahl einer charakteristischen

Gefügestelle, vermindern aber zunehmend die Auflösungsgenauigkeit, was der Charakterisierung von Wärmedämmschichten mit ihrer Vielzahl von Mikrorissen entgegenläuft.

3.2.6.2 Quecksilberporosimetrie

Eine genauere und zudem zur Überprüfung und Verifizierung der Ergebnisse der Bildanalyse geeignete Meßmethode ist die Quecksilberporosimetrie (**Hg-P**). Die zu untersuchende keramische Schicht wird dafür vom Substrat mechanisch (Abschleifen der Superlegierungen) oder chemisch (Auflösen des Stahls in HCl-Säure) abgelöst, gereinigt, getrocknet, gewogen und in ein Gefäß mit Quecksilber gegeben. Das Quecksilberporosimeter der Firma Fisons Instruments (Typ Pascal 140+440) evakuiert das Gefäß und führt dann Messungen in zwei voneinander getrennten Teilen durch. Im Niederdruckteil bei 10^2 Pa bis $4 \cdot 10^5$ Pa werden Poren mit Radien kleiner als ca. $60 \mu\text{m}$ erfaßt, im Hochdruckteil von 10^4 Pa bis $4 \cdot 10^8$ Pa Poren mit Radien bis zu einer minimalen Größe von 1.8 nm. Dabei wird sehr genau der Pegelstand des Quecksilbers im Porosimeter bei den unterschiedlichen Drücken gemessen. Ändert sich der Füllstand bei einem niedrigen Druck, dann werden die großen Poren mit Quecksilber gefüllt. Da Quecksilber nur sehr wenig zur Benetzung anderer Materialien neigt, werden immer höhere Kräfte für das Füllen kleinerer Poren benötigt. Über den anliegenden Druck und die Füllhöhe des Kapillarröhrchens kann auf die Porengröße der sich füllenden Poren zurückgeschlossen werden. Durch die maximal 4000 bar im Überdruckteil werden auch kleinste Poren und Risse mit Quecksilber gefüllt, was einen bedeutenden Vorteil hinsichtlich der Auflösungsmöglichkeiten gegenüber der Bildanalyse darstellt (**Bild 34**). Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß ein vergleichsweise großes Teilvolumen der Schicht gemessen wird, wodurch die gesamte offene Porosität dieses Teils in die Messung mit einfließt. Bei der Bildanalyse wird nur der Teil des Querschliffes verwendet, der an sich schon nur einen Ausschnitt des Gefüges repräsentiert.

Das in die Poren bzw. Risse eingedrungene Volumen wird über

den Porenradius aufgetragen, wodurch man nicht nur die Gesamtporosität, sondern zusätzlich auch noch die Porenvolumenverteilung der Probe erhält. Im Vergleich zur Bildanalyse ist das Verfahren jedoch teurer, bedarf eines größeren Zeitaufwandes und ist auf das Messen von Poren kleiner als $60 \mu\text{m}$ beschränkt. Größere Poren werden aufgrund des Eigengewichtes des Quecksilbers schon bei dessen Zugabe in das Meßröhrchen gefüllt und sind folglich mit dieser Methode nicht feststellbar (siehe **Kapitel 4.2.6.2 Quecksilberporosimetrie**).

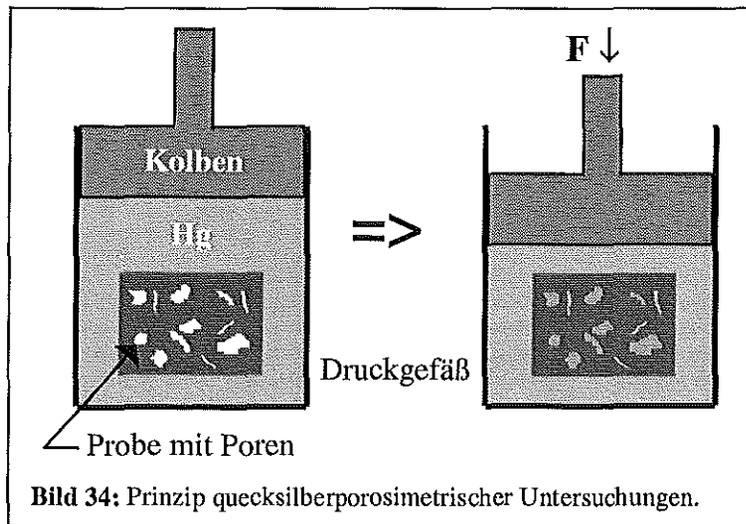


Bild 34: Prinzip quecksilberporosimetrischer Untersuchungen.

3.2.7 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie erlaubt Messungen von Eigenspannungen auch an gekrümmten Oberflächen. Sie sind deshalb von besonderem Interesse, weil es hier am ehesten zum Versagen in Folge thermischen Belastungen kommt. Prinzipiell können Spannungen an gekrümmten Oberflächen auch mit der Röntgendiffraktometrie bestimmt werden, allerdings ist hierfür ein 4-Kreis-Goniometer nötig, das die Bewegung der Probe in drei Dimensionen bei gleich-

zeitiger Fokussierung des Röntgenstrahls erlaubt. Bei den Ramanmessungen hingegen können die Spannungen ohne Bewegungen der Probe festgestellt werden.

Das Prinzip der Ramanspektroskopie beruht auf der Wechselwirkung von Photonen und Phononen. Dabei wird mit Hilfe von Laserlicht (Photonen) einer bestimmten Wellenlänge das Gitter der keramischen Schicht zu Schwingungen (Phononen) angeregt. Das Laserlicht nimmt Phononen aus dem Gitter des Festkörpers auf oder gibt sie dahin ab. Dementsprechend ändert sich die Frequenz des Lichts, was meßbar ist und ein, je nach Teilchenmasse, Kristallstruktur und Spannungszustand charakteristisches Spektrum liefert. Durch Vergleich der Spektren eines spannungslosen Werkstückes mit denen eines verspannten Werkstücks können Verschiebungen der Peaklagen festgestellt werden. Die Größe der Verschiebung ist dabei ein Maß für die vorliegenden Spannungen / Ara82, Ish77, Kay96, Ker73/.

Es wurden Untersuchungen verschiedenster WDS-Systeme mit unterschiedlichen Wellenlängen vorgenommen (488 nm [blau] und 514 nm [grün]). Dabei muß generell darauf geachtet werden, daß nicht zu energiereiches Licht (kurze Wellenzahlen) verwendet wird, weil es zu Lumineszenzerscheinungen kommen kann, die unerwünscht sind. Zum Aufbringen von Zugspannungen stand eine 4-Punkt-Biegevorrichtung zur Verfügung, die Spannungsänderungen in situ erlaubte und zur Eichung der Versuchsanordnung dienen sollte.

3.3 Thermische Behandlung der Schichten

Da eine Wärmedämmschicht im Einsatz immer auch einer Temperaturbelastung ausgesetzt ist, gehört die Beschreibung des Verhaltens der Schichten unter diesen Belastungen mit zu einer umfassenden Charakterisierung. Nicht selten ändern sich dabei nämlich die ‚as sprayed‘ Eigenschaften der Schicht, was deutliche Auswirkungen auf die Lebensdauer des gesamten Verbundes haben kann. Die in dieser Arbeit zu einer Charakterisierung herangezogenen Belastungsarten sind das isotherme Glühen der Proben im Ofen und das zyklische Erwärmen und Abkühlen der Proben im Thermozyklischerstand.

3.3.1 Versinterungsbehandlungen / Glühbehandlungen

Bei Versinterungs- bzw. Glühbehandlungen werden die zu untersuchenden Proben für mehrere Stunden bis zu mehreren Tagen und Wochen einer konstanten, hohen Temperatur ausgesetzt, um mögliche Änderungen des Gefüges zu erzielen, die auch bei einem Dauerbetrieb der Turbine vor Ort auftreten können. Ziel ist dabei eine weitgehende Simulation der tatsächlichen Temperaturbelastung, um möglichst genaue Rückschlüsse für den Betrieb zuzulassen.

Die durchgeführten Glühbehandlungen fanden bei 1100°C unter Luft in einem Ofen der Firma Naber (Bremen) für 2h, 50h, 100h und 1000h statt. Dabei wurden zwei verschiedene Schichten untersucht, die mit zwei unterschiedlichen Pulvern hergestellt worden waren und unterschiedliche Porositäten aufwiesen. Da ausschließlich die Sinterneigung der keramischen Schichten von Interesse war, wurden die Schichten zuvor chemisch von Substrat abgelöst und dann gemeinsam im Ofen geglüht. Die Aufheizphase betrug 10 K/min. Nach der angegebenen Zeit wurden die betreffenden Schichten einzeln aus dem im Betrieb befindlichen Ofen herausgeholt. Die Sintertemperatur wurde per Thermoelement gemessen und war auf ± 5 K über die gesamte Versuchsdauer konstant. Nach Erkalten wurden die Proben sofort der Quecksilberporosimetrie bzw. der Einbettung in Araldit mit anschließender Schleif- und Polierbehandlung zugeführt.

3.3.2 Thermozyklrierbehandlungen

Anders als bei der Glühbehandlung wird beim Thermozyklierversuch die Probe zyklisch belastet, wobei es – aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten und des schnellen Abkühlens von metallischem Bond- und keramischen Top-Coat – zu erheblichen Spannungen kommt, die bevorzugt für die Belastung und Ermüdung des Schichtverbundes verantwortlich sind.

Prinzipiell besteht ein Thermozyklrierstand aus einem Regel- und einem Prüfteil, sowie einem Teil zur Meßwerterfassung und -auswertung. **Bild 35** zeigt das Herzstück, den Prüfteil des Thermozyklrierstandes.

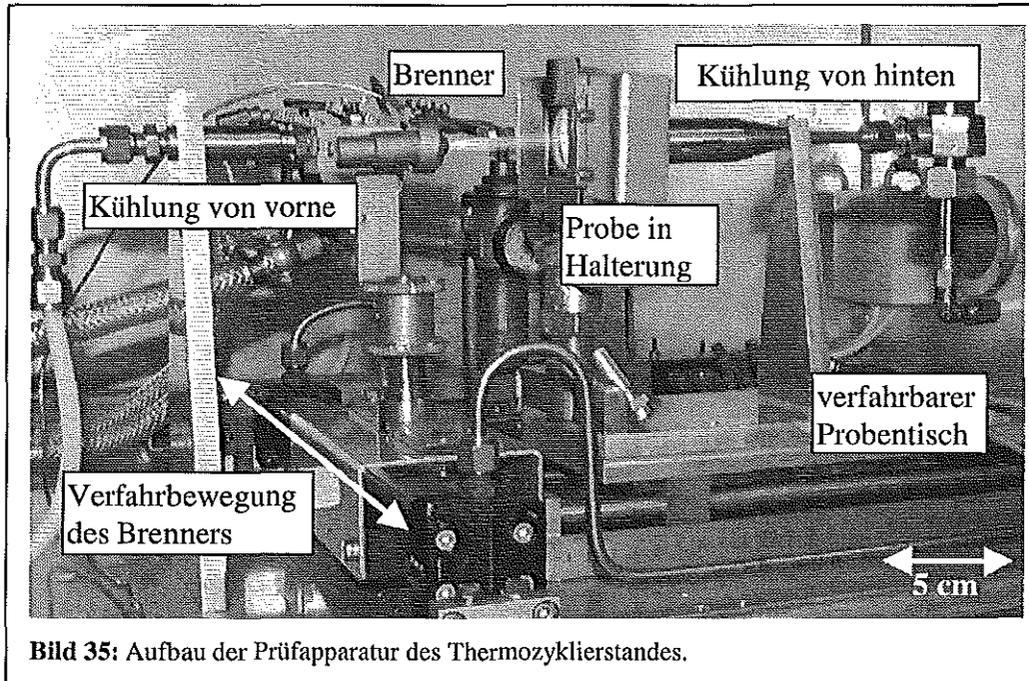


Bild 35: Aufbau der Prüfapparatur des Thermozyklrierstandes.

Durch Gasflußregler geregelte Flüsse an Methan, Sauerstoff und Druckluft werden im Brenner zur Verbrennung gebracht, der sich pneumatisch auf einer Schiene in fest einstellbaren Zeiten aus seiner Kühlstellung im Hintergrund in seine Heizstellung vor der Probe bewegen läßt. Zur Einstellung eines Temperaturgradienten wird die Probe während des Heizens von hinten mit Druckluft gekühlt. Sobald der Brenner in die Kühlstellung zurück fährt, wird die Probe zusätzlich von vorne gekühlt, um eine schnellere Abkühlung und somit kürzere Zykluszeiten zu erzielen. Die maximalen Temperaturbelastung können durch die Brennergaszusammensetzung, den rückwärtigen Kühlluftstrom und den Abstand zum Brenner (verfahrbarer Probentisch) geregelt werden. Die durch Pyrometer und Thermoelement gemessenen Temperaturen werden von einem Computer erfaßt, gespeichert und zur Kontrolle des Versuchs direkt auf einem Bildschirm aufgezeichnet. Die zur Zyklisierung verwendete Parameter waren:

Bond-Coat-Temperaturen:	1000°C und 1100°C (Thermoelement)
Oberflächentemperaturen:	1200°C bis 1250°C (Pyrometer)
Heizzeit (gesamt):	300 s
Zeit zum Erreichen der Maximaltemperatur:	90 s
Kühlzeit:	120 s (Abkühlung bis auf 50°C)
Probendurchmesser:	30 mm
Substratdicke:	3 mm
Dicke Bond-Coat:	100 µm bis 150 µm
Dicke Top-Coat:	300 µm

Ein Nachteil dieser Untersuchungsmethode liegt in dem geringen Probendurchsatz. Bei der Dauer eines Zyklusses von 7 Minuten und Zyklenzahlen bis zum Versagen von über 2000 sind aus Zeitgründen nur einzelne, ausgesuchte Proben zu testen. Zudem wird in der Literatur /And83, Cze96, Jos95, Koo98, Tei95, Zhu97/ auf die großen Streuungen bei Zyklerversuchen hingewiesen, die Mehrfachmessungen für eine statistische Auswertung empfehlenswert erscheinen lassen. Eine Verringerung der Zyklendauer – und damit eine Erhöhung des Durchsatzes – wäre allein durch eine geringere Heiz- bzw. Haltezeit möglich. Damit würden allerdings Korrosions- und Diffusionsvorgänge zwischen Bond-Coat und Top-Coat unterdrückt, die zum Versagen der Schicht einen erheblichen Beitrag leisten.

3.3.2.1 Temperaturmessung mit Thermoelement und Pyrometer

Da die Schichtsysteme bei der Thermozyklierung bis an die Grenzen ihrer thermischen Belastbarkeit beansprucht werden, ist eine exakte Temperaturmessung von entscheidender Bedeutung. Temperaturwerte von 10°C bis 20°C über der zulässigen Temperatur am Bond-Coat können z.B. die Lebensdauer (ertragene Zyklenzahl) halbieren, was auch die starken Schwankungen der Zyklierergergebnisse für nominell gleiche Systeme erklärt /Sin98/.

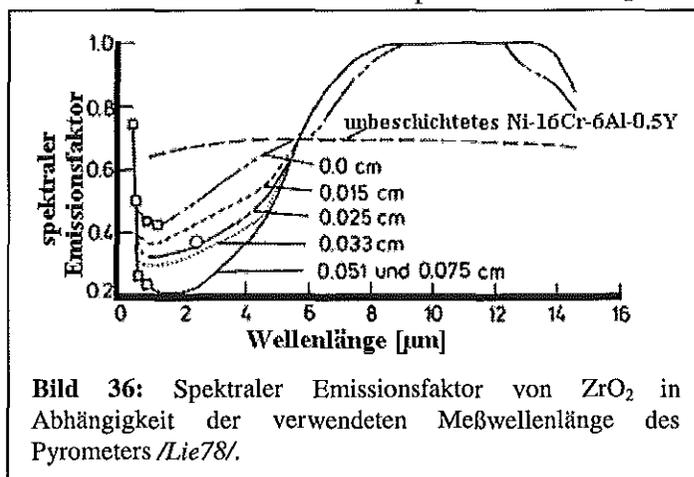
Die Temperaturmessungen an dem oben vorgestellten Thermozyklerversuch wurden im Probeninneren mit einem Thermoelement, auf der Probenoberfläche berührungslos mit einem Pyrometer durchgeführt. Bei dem Thermoelement handelt es sich um ein NiCrNi-Element ($\varnothing 1,0\text{ mm}$) das durch eine seitliche Bohrung mit der Spitze bis in das Zentrum der Probe geführt wird, wo sich die höchste Temperaturbelastung durch die Brennerflamme einstellt. Gemessen wird die Temperatur in Substratmitte im Zentrum der Probe. Die seitliche Bohrung ist zur Sicherstellung einer reproduzierbaren Kühlung von hinten und optimalen Kontaktverhältnisse der Meßspitze des Thermoelements unumgänglich.

Aufgrund der hohen Flammtemperaturen ($> 2000^{\circ}\text{C}$) ist eine Kontakttemperaturmessung auf der Probenoberseite nicht möglich. Um tatsächlich die Oberflächentemperatur von ZrO_2 mes-

sen zu können, muß jedoch darauf geachtet werden, daß das Pyrometer eine Meßwellenlänge im Bereich zwischen $8\ \mu\text{m}$ und $14\ \mu\text{m}$ besitzt. Bei niedrigeren Wellenlängen ist das Material nämlich für die Wellenlänge des Pyrometers teildurchsichtig und der Meßwert gibt nicht die Oberflächentemperatur, sondern eine Mittelung der Temperatur zwischen WDS und Bond-Coat an (Bild 36). Der spektrale Emissionsfaktor $\epsilon(\lambda, T)$ der Schicht ist dabei der Emissionsfaktor für eine definierte Strahlungswellenlänge und Temperatur. Zur Bestimmung von ϵ wird die Temperatur der Probe, deren spektraler Emissionsfaktor zu bestimmen ist, auf zwei Arten gemessen:

- Mit einem Thermoelement, das die Probe berührt. Hier wird die wahre Probentemperatur T gemessen.
- Mit einem Pyrometer unter vorgegebenem Emissionsfaktor von $\epsilon = 1$.

Bei der Temperatur T_{SK} , die jetzt das Pyrometer anzeigt, würde ein schwarzer Körper genau die gleiche Strahlungsleistung abstrahlen wie die Probe bei der realen Temperatur T . Der Genauigkeit wegen erfolgen beide Temperaturmessungen möglichst an derselben Stelle der Pro-



be. Zur Berechnung des realen spektralen Emissionsfaktors wird das Planck'sche Strahlungsgesetz verwendet. Es beschreibt die spezifische Ausstrahlung $M(\lambda, T)$ eines schwarzen Körpers als Funktion der Wellenlänge und der Temperatur /Dub90/:

$$M(\lambda, T) = c_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot (e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1)^{-1} \quad (9)$$

$$c_1 \text{ (1. Strahlungskonstante)} = 2\pi hc^2 = 3,741 \cdot 10^4 \text{ W} \cdot \text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$$

$$c_2 \text{ (2. Strahlungskonstante)} = ch/k = 1,438 \cdot 10^4 \mu\text{m} \cdot \text{K}$$

mit c = Lichtgeschwindigkeit
 k = Boltzmannkonstante
 h = Planckkonstante

Der Emissionsfaktor ist das Verhältnis der Absstrahlung $M(\lambda, T)$ der Probe dividiert durch die Abstrahlung $M_{SK}(\lambda, T)$ eines schwarzen Strahlers gleicher Temperatur. Somit gilt:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\lambda, T) &= \frac{M(\lambda, T)}{M_{SK}(\lambda, T)} = \frac{M_{SK}(\lambda, T_{SK})}{M_{SK}(\lambda, T)} = \frac{c_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot (e^{\frac{c_2}{\lambda T_{SK}}} - 1)^{-1}}{c_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot (e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1)^{-1}} \\ &= \frac{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T_{SK}}} - 1} \end{aligned} \quad (10)$$

Um die Richtigkeit des Messungen des Pyrometers zu überprüfen, wurden eine Vielzahl von Eichmessungen an Proben in einem beheizten Ofen durchgeführt. Zum Einsatz kam ein Pyrometer der Firma Mawi Therm (GP 313 mit Landmark 3 Auswertung), das in einem Wellenlängenbereich von 8 μm bis 11,5 μm Temperaturen von 100°C bis 1500°C mißt.

Bei den eigentlichen Messungen am Zyklerversuch muß ferner darauf geachtet werden, daß die Brennerflamme die Messung nicht verfälscht.

3.3.2.2 Topographiemessungen an zyklerten Proben

Wird beim Thermozyklieren eine Bond-Coat-Temperatur von 1100°C gewählt, versagen die Wärmedämmschichtsysteme durch ein großflächiges Abheben der keramischen Deckschicht vom Bond-Coat (siehe **Kapitel 4.3.2.3**). Die schlechtere Wärmeabfuhr resultiert in einem hellen Glühen der abgelösten Schicht. Dadurch werden vom Pyrometer Temperaturen von über 1350°C gemessen, wodurch der Versuch automatisch abgeschaltet wird. Der ständig mitlaufende Zyklenzähler zeigt dann exakt die Anzahl der Zyklen bis zum Versagen an.

Wird eine Bond-Coat-Temperatur von 1000°C oder weniger gewählt, kommt es zu einer stetig fortschreitenden, partiellen Abplatzungen der Deckschicht (siehe **Kapitel 4.3.2.3**). Um den Grad der Schädigung, z.B. nach einer gewissen Zyklenanzahl, zu quantifizieren, wurden Topographiemessungen der WDS-Oberfläche durchgeführt. Verwendet wurde dazu eine UBM Microfocus Laserprofilometer. Dabei wird die Oberfläche berührungs- und zerstörungsfrei von einem Laserstrahl ($\varnothing 1 \mu\text{m}$) mit einer Genauigkeit von 0,01% des Meßbereiches abgescannt. So erhält man Linien- oder, bei einer Vielzahl von Messungen, Flächenprofile, die den Verschleiß der Oberfläche wiedergeben und es ermöglichen, einen bestimmten prozentualen Abtrag der Oberflächendicke als Defekt der Schicht zu definieren.

4 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Untersuchungsergebnisse der vorliegenden Arbeit dargestellt. Dabei wird zunächst auf die Herstellung und anschließende Charakterisierung von Bond- und Top-Coat-Beschichtungen eingegangen. Die Beschreibung der thermischen Behandlungen erfolgt zusammen mit den dafür durchgeführten Charakterisierungsmaßnahmen am Ende in einem separaten Kapitel, weil diese Untersuchungen in sich eine thematische Einheit bilden.

4.1 Haftvermittlerschicht: Herstellung und Charakterisierung

Die Herstellung aller Haftvermittlerschichten (Bond-Coats) fand wegen der Oxidationsempfindlichkeit der MCrAlY-Pulver ausschließlich in der VPS-Anlage statt, was auch die Verwendung des F4-Brenners bedingte. Zudem wurden alle Schichten – mit Ausnahme der Schichten für die Oberflächenrauheitsuntersuchungen am Bond-Coat – mit dem Pulver Sicoat 2453 gespritzt, daß das Standardpulver für alle laufenden Forschungsvorhaben darstellte.

Durch verschiedene Versuchsreihen galt es nun, einen Parametersatz festzulegen, der einen guten Kontakt zum Substrat sowie eine möglichst niedrige Porosität sicherstellte. **Bild 37** zeigt exemplarisch das Erscheinungsbild einer solchen Haftvermittlerschicht. Ausgangspunkt waren Herstellerangaben für das Aufbringen von HVS-Pulvern. Für die Herstellung von Korrosionsschutzschichten für Wärmedämmsysteme wurde folgender Plasmaspritzparametersatz als Standard für das Sicoat-Pulver festgelegt:

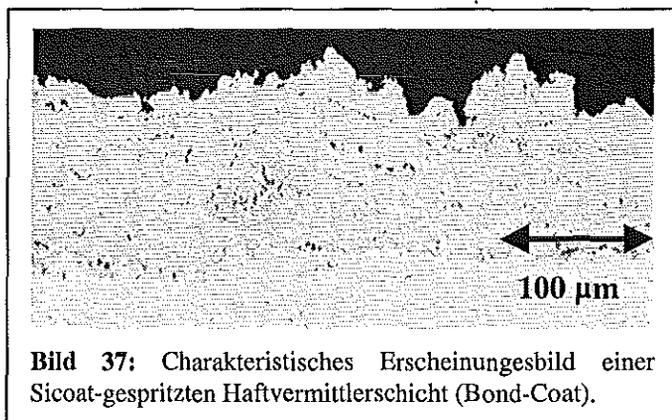


Bild 37: Charakteristisches Erscheinungsbild einer Sicoat-gespritzten Haftvermittlerschicht (Bond-Coat).

Plasmagas Argon:	50 [slpm]
Plasmagas Wasserstoff:	9 [slpm]
Trägergasstrom:	1,7 [slpm]
Leistungsaufnahme des Brenners:	50 [kW]
Stromaufnahme:	715 [A]
Dosiertellergeschwindigkeit:	15 [rpm]
Rührergeschwindigkeit:	30 [rpm]
Spritzabstand:	275 [mm]
Spritzwinkel:	90 [°]
Düsendurchmesser:	7 [mm]
Injektionsarten:	Inneninjektion von Brenneroberseite und Brennerunterseite

Parametersatz Bond-Coat:

Das Substrat wurde bei einem Argondruck von 60 mbar vorgeheizt und dann beschichtet. Die letzten 3 bis 4 Heizzyklen wurde die Probe mit einem Sputterstrom von 20 A und während des ersten Spritzzyklusses mit einem Sputterstrom von 5 A gereinigt. Dadurch konnte eine

saubere Oberfläche sichergestellt werden, so daß Schmutzpartikelchen (wie in **Bild 37** unterhalb des Maßstabes zu sehen) nur in sehr geringem Maße auftraten und sich ein solides, weitestgehend verunreinigungs-freies Interface ausbilden konnte. Ohne Sputterbehandlung waren im Schlibbild deutlich mehr Verunreinigungen zu erkennen.

Um eine bestmögliche Anbindung des Bond-Coats an das Substrat sicherzustellen, wurde dieses auf Temperaturen von 850°C vor dem Spritzen aufgewärmt. Niedrigere Temperaturen (600°C bis 700°C) bewirken ein Abplatzen der HVS vom Substrat bei der Wärmebehandlung, weil es zu keiner ausreichenden Verklammerung und Verschweißung von Substrat und Spritzpartikeln kommt. Höhere Temperaturen (> 950°C) haben ein Verziehen des Substrates zur Folge. Reproduzierbare Herstellung oder Untersuchung solcher verzogener Substrate ist aber nicht möglich. Die nach obigem Parametersatz hergestellten Proben wiesen bildanalytisch festgestellte Porositäten von weniger als 3% auf. Die Bildanalyse stellt hier ein Verfahren hinreichender Genauigkeit dar, weil es - im Gegensatz zu keramischen Schichten - in der metallischen Schicht beim Erkalten der Spritzfladen zu wenig Mikroporosität und Mikrorissen kommt.

Für das Praxair-Pulver wurden ähnliche Parametersätze verwendet, auf die genauer im **Kapitel 4.1.2 Gezieltes Einstellen von Rauigkeiten** eingegangen wird.

4.1.1 Korngrößenverteilungen und Elementanalyse der Spritzpulver

Bild 38 und **Bild 39** zeigen die Korngrößenverteilungen der verschiedenen Bond-Coat-Pulver. Es fällt auf, daß das Sicoat-Pulver eine wesentlich breitere Kornverteilung aufweist als die beiden Praxair-Pulver, die eine deutlich schärfere Korngrößenverteilung besitzen. Das Maximum der Verteilung des Sicoat-Pulvers liegt bei ca. 20 µm bis 30 µm mit einem Anteil von 7 %. Das feine Praxair-Pulver weist an gleicher Stelle ein Maximum mit jedoch 20 % der Pulverpartikel auf. Das gröbere Pulver weist einen Anteil von nahezu 30 % bei einer Lage des Maximums zwischen 40 µm und 50 µm auf. Grundsätzlich werden enge Pulververteilungen bevorzugt. Bei breiteren Verteilungen verdampfen kleine Pulverpartikel, was den Auftragwirkungsgrad vermindert. Zudem schmelzen große Partikel nur unzureichend auf, was die Porosität erhöht.

Die Auftragwirkungsgrade der für die Untersuchungen verwendeten Bond-Coat-Pulver lagen bei:

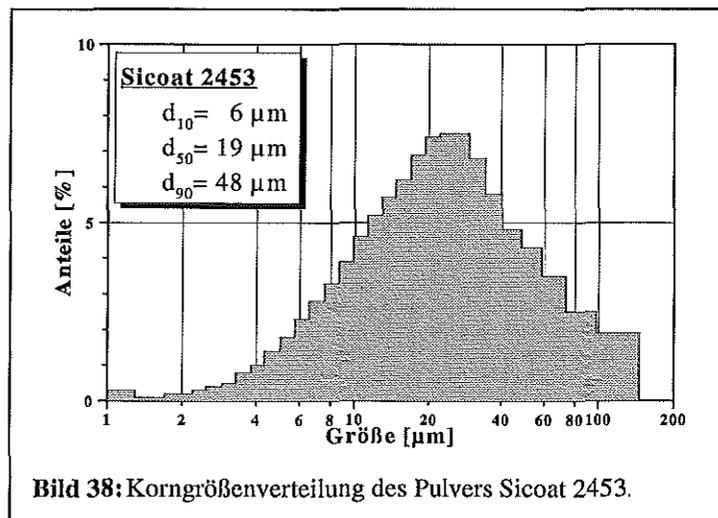


Bild 38: Korngrößenverteilung des Pulvers Sicoat 2453.

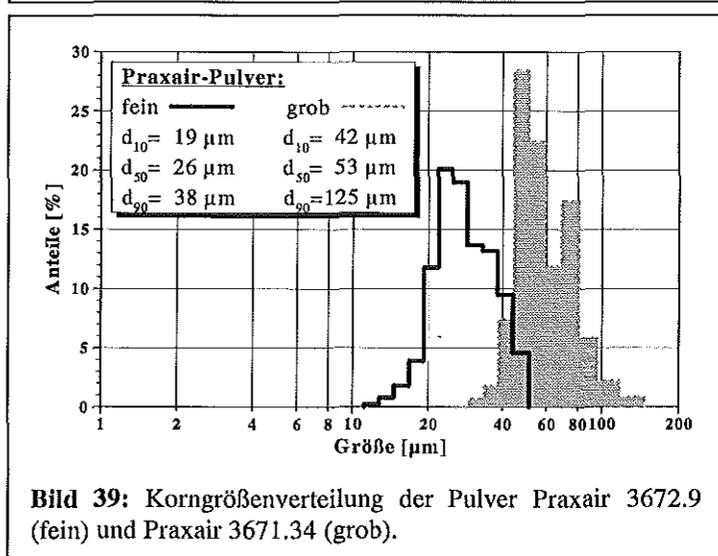


Bild 39: Korngrößenverteilung der Pulver Praxair 3672.9 (fein) und Praxair 3671.34 (grob).

Sicoat: ca. 63 % AWG;
 Praxair, fein: ca. 68 % AWG;
 Praxair, grob: ca. 65 % AWG;

Dabei wurde wie im **Kapitel 4.2.2.1** beschrieben vorgegangen. Die Auftragwirkungsgrade liegen alle sehr nahe beieinander, so daß sich die breitere Pulververteilung des Sicoats nicht deutlich negativ bemerkbar macht. Das Sicoat-Pulver wies zudem eine geringfügig höhere Förderrate auf.

Die folgende **Tabelle 4** listet die Haupt- und Nebenelemente der Bond-Coat-Pulver auf:

Elemente	Sicoat 2453 *	Praxair 3672,9 (fein)	Praxair 3671,34 (grob)
Ni	50,4 % ± 1,5 %	48,12 %	48,60 %
Cr	X	17,02 %	17,08 %
Al	X	12,44 %	12,43 %
Co	X	21,76 %	21,47 %
Y	X	0,64 %	0,42 %
Re	X	/	/
Si	X	/	/
C	X	0,02 %	0,02 %

Tabelle 4: Zusammensetzung der verschiedenen Pulver für die Herstellung des Bond-Coats.

Die Zusammensetzung der Praxair-Pulver ist, unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen, identisch. Das Sicoat-Pulver besitzt einen deutlich höheren Cr-Anteil, dafür aber weniger Kobalt. Der höhere Chromgehalt bewirkt einen verbesserten Korrosionsschutz, der niedrigere Kobaltgehalt bewirkt eine etwas niedrigere Duktilität /*Bra96, Qua99*/. Unter thermozyklischer Belastung wurde nur das Sicoat-Pulver eingesetzt, wodurch Haltbarkeiten des Schichtsystems von über 2300 Zyklen erreicht wurden (siehe **Kapitel 4.3.2.3 Versuchsergebnisse Thermozyklieren**).

4.1.2 Gezieltes Einstellen von Rauigkeiten

Die Rauigkeiten von Substrat und Bond Coat beeinflussen die Haftung und damit die Lebensdauer von plasmagespritzten Wärmedämmschichten. So ist leicht zu verstehen, daß eine glatte Oberfläche deutlich weniger (mechanischen) Halt für eine aufliegende Schicht bietet als eine aufgerauhte Schicht, die eine wesentlich größere Kontaktfläche für Verschweißungen und bessere Verklammerungsmöglichkeiten liefert.

Daher ist es notwendig, nicht nur bestimmte Rauigkeiten miteinander zu vergleichen, sondern auch diese Rauigkeiten zuvor genau einzustellen und kontrollieren zu können. Zur Charakterisierung der Rauigkeiten wurde der R_a -Wert herangezogen, der einen charakteristischen Wert für die Gesamtheit der Oberfläche liefert und auch in der Literatur fast ausschließlich verwendet wird. Extremwerte, durch die z.B. Spannungsspitzen entstehen können, werden allerdings nicht erfaßt.

* Die genaue Zusammensetzung des Pulvers Sicoat 2453 ist von der Firma SIEMENS AG, Energieerzeugung (KWU) nicht freigegeben.

4.1.2.1 Einfluß der Substratoberfläche

Zunächst wurde überprüft, ob die Oberflächenrauigkeit des Substrats einen Einfluß auf die sich ausbildende Rauigkeit des Bond Coats besitzt. Es ist ja generell denkbar, daß ein stark aufgerauhtes Substrat eine größere Oberflächenrauigkeit des Bond-Coats nach sich zieht als ein glattes Substrat.

Das zum Sandstrahlen verwendete Al_2O_3 (99,6 % Al_2O_3 , 0,02 % SiO_2 , 0,01 % TiO_2 , 0,01 % Rest) der Klassifikation (F36) hatte eine Ausgangskorngröße von 0,4 mm bis 0,6 mm, womit Substratrauhigkeiten des verwendeten IN 738 von etwas über 4 μm erzielt wurden. Ist das Pulver älter und dementsprechend weniger scharf (kleinere Teilchen), können nur Rauigkeiten um 3,0 μm erreicht werden (Bild 40). Ebenso wurde eine gröbere Klassifikation (F22) mit 0,7 bis 1,0 mm Durchmesser untersucht, um auch höhere Substratrauhigkeiten einzustellen, die dann etwas über 6 μm lagen.

Anschließend wurden Bond-Coats mit Pulvern der Firma Praxair hergestellt und die Rauigkeiten der entstehenden Schichten (wie auch oben) an 10 Stellen gemessen und gemittelt. Die BC-Rauigkeiten, die mit glatter F36- bzw. F22- gestrahlter Substratoberfläche erhalten wurden, sind in Bild 41 aufgeführt. Man stellt fest, daß mit dem feinen Spritzpulver von Praxair generell nur geringe Rauigkeiten erzielt werden konnten: Alle Proben weisen einen R_a -Wert von ca. 7 μm auf, obwohl die Oberflächen der gesandstrahlten Proben fünf bis acht mal rauher waren als die der glatten Probe. Zwar wurde mit der rauhesten Substratoberfläche auch die rauheste Bond-Coat Oberfläche erzeugt, die Werte für alle Schichten liegen allerdings so nahe beisammen, daß in Rahmen der Fehlerungenauigkeiten kein Einfluß der Substratrauhigkeit auf die Bond-Coat Rauigkeit festgestellt werden kann. Die Rauigkeitsschwankungen auf einer Probe sind größer als im Vergleich der Proben untereinander. Die Option, durch eine geeignete Substratrauhigkeit die Oberfläche des Bond-Coats zu beeinflussen, ist bei Wärmedämmschichtsystemen mit Bond-Coat Dicken von ca.

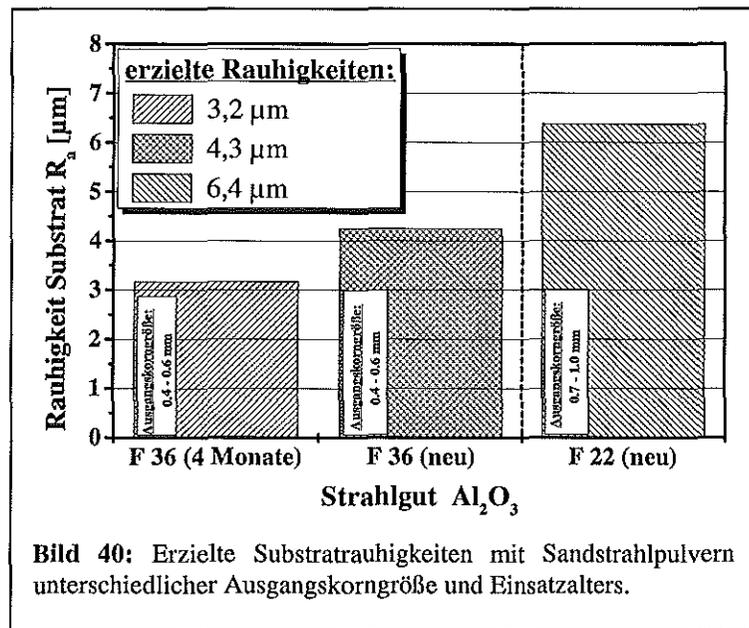


Bild 40: Erzielte Substratrauhigkeiten mit Sandstrahlpulvern unterschiedlicher Ausgangskorngröße und Einsatzalters.

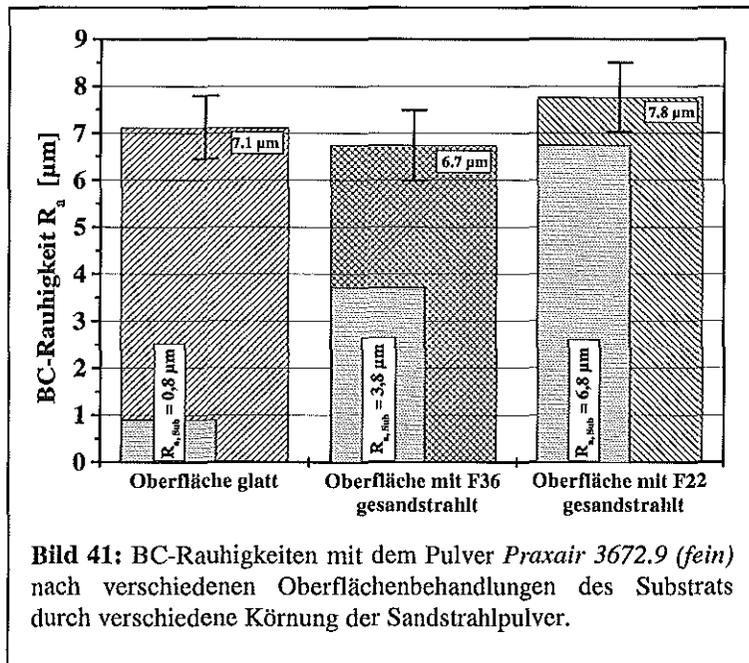


Bild 41: BC-Rauigkeiten mit dem Pulver Praxair 3672.9 (fein) nach verschiedenen Oberflächenbehandlungen des Substrats durch verschiedene Körnung der Sandstrahlpulver.

100 μm bis 150 μm demnach nicht gegeben. Dennoch ist das Messen dieser Größe von Interesse, weil sie die Haftung zwischen Substrat und Bond-Coat mit beeinflusst.

Die Kornfraktion des feinen Praxair Pulvers 3672.9 ist mit $-45 \mu\text{m} +16 \mu\text{m}$ ähnlich der des Siemenspulvers Sicoat 2453 mit $-50 \mu\text{m} +7 \mu\text{m}$, weshalb auch für dieses Pulver bei gleichen Spritzparametern ähnliche Ergebnisse erzielt wurden.

4.1.2.2 Einfluß verschiedener Plasmaspritzparameter

Um gezielt Rauigkeiten einstellen zu können, wurden auch andere Plasmaspritzparameter untersucht. Dabei war auch von Interesse, in wie weit schwer

konstant zu haltende Parameter die Oberflächenausbildung beeinflussen, was das Einstellen einer gezielten Rauigkeit erschweren würde. Bild 42 zeigt die BC-Rauigkeit des feinen Praxair-Pulvers bei unterschiedlichen Substrattemperaturen. Bei 600°C bis 700°C Substrattemperatur liegt im Vergleich zu den anderen Temperaturen eine höhere Rauigkeit vor. Die Unterschiede sind allerdings nicht bedeutend größer als die Meßgenauigkeiten. Dementsprechend niedrigere Rauigkeitsschwankungen sind bei Temperaturunterschieden von $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ zu erwarten, was den beim VPS-Spritzen auftretenden Temperaturschwankungen nahe kommt. Der Einfluß der Spritztemperaturen auf die Rauigkeit kann in diesem Bereich also vernachlässigt werden. Darüber hinaus hat auch die Höhe des Sputterstroms beim Spritzen kaum Einfluß auf die Rauigkeit (Bild 43). Die während aller Zyklen mit 20 [A] gesputterten Proben weisen vergleichbare Rauigkeit auf wie die standardmäßig hergestellten Proben (Standard: 20 [A] während des Aufheizens zur Reinigung und 5 [A] beim ersten Beschichtungsübergang; alle anderen Übergänge ohne Sputterstrom). Unterschiedlich langes und intensives Sputtern bei verschieden starker Verschmutzung hat die Porosität der Schicht ebenfalls nicht verändert.

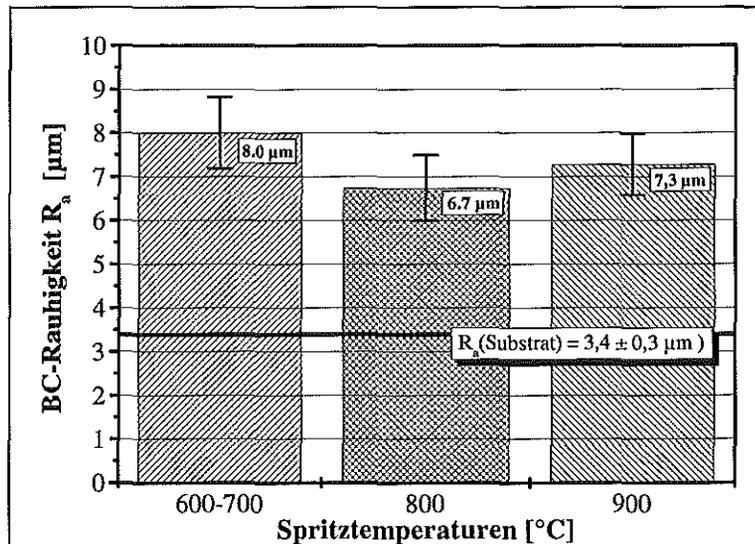


Bild 42: BC-Rauigkeiten des Pulver Praxair 3672.9 (fein) in Abhängigkeit der Substrattemperatur während des Spritzens.

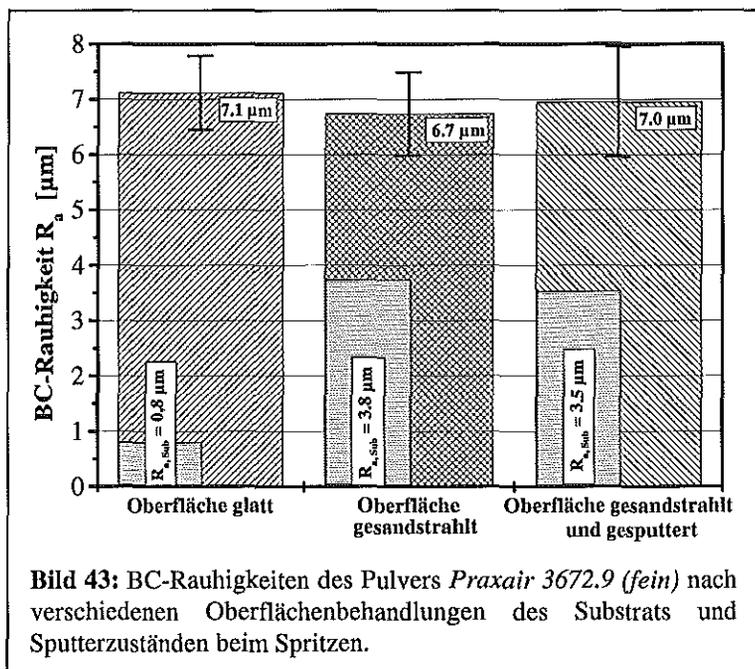


Bild 43: BC-Rauigkeiten des Pulvers Praxair 3672.9 (fein) nach verschiedenen Oberflächenbehandlungen des Substrats und Sputterzuständen beim Spritzen.

Will man – bei möglichst gleichbleibend niedriger Porosität – die Rauigkeit der Bond-Coat Schicht entscheidend steigern, bietet die Verwendung eines gröberen Pulvers eine einfache Möglichkeit dazu. Wie in **Bild 44** zu sehen, können so – bei gleichen Ausgangsrauigkeiten des Substrats und Plasmaspritzparametern – Rauigkeiten des Bond Coats von über 10 μm eingestellt werden ($\text{Ar}/\text{H}_2 = 50/9$ slpm). Je nach verwendetem Plasmaspritzrezept ($\text{Ar}/\text{H}_2 = 50/10$ slpm und $\text{Ar}/\text{H}_2 = 50/12$ slpm) kann diese Rauigkeit auch noch gesteigert werden, so daß nahezu die doppelte Rauigkeit im Vergleich zu den feineren Pulver erreicht werden kann. Die höheren Rauigkeiten gehen hier allerdings einher mit einer höheren Porosität des Bond-Coats (**Bild 45**). Die Porosität steigt von knapp 3 % bei einer Rauigkeit von 7 μm auf gut 4 % bei einer Rauigkeit des Bond-Coats von 11 μm . Durch eine heißere Flamme oder längere Verweilzeit der größeren Pulverpartikel im Plasma kann die Porosität zwar wieder vermindert werden, gleichzeitig fällt aber auch die Oberflächenrauigkeit durch die vollständiger aufgeschmolzenen Partikel wieder ab.

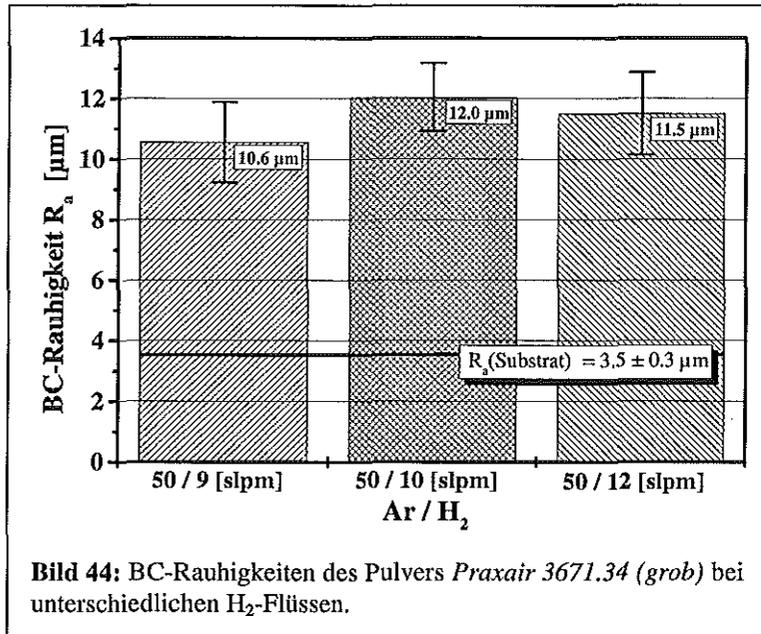


Bild 44: BC-Rauigkeiten des Pulvers *Praxair 3671.34 (grob)* bei unterschiedlichen H₂-Flüssen.

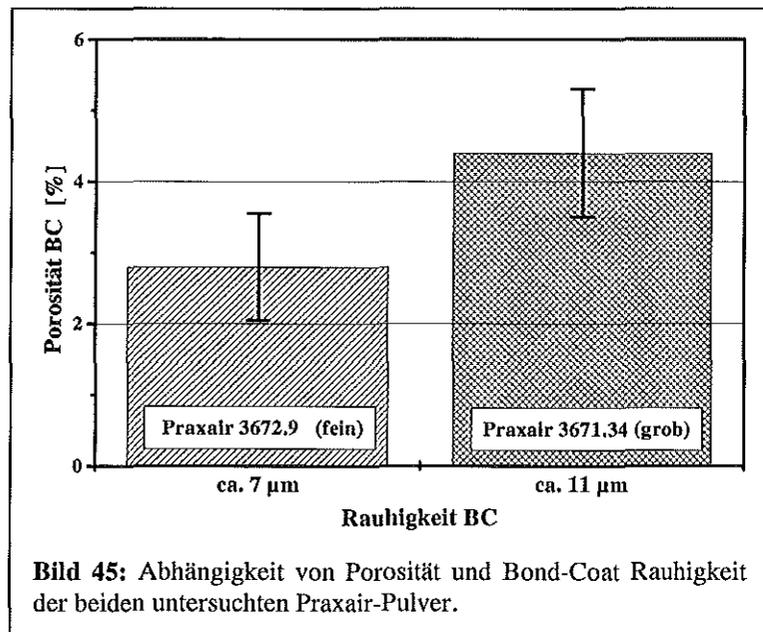


Bild 45: Abhängigkeit von Porosität und Bond-Coat Rauigkeit der beiden untersuchten Praxair-Pulver.

4.1.3 Schichtdicken und R_{Max} der Haftvermittlerschichten

Das folgende **Bild 46** zeigt die mittlere Schichtdicke von Proben

- unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit des Substrats,
- unterschiedlicher Plasmagaszusammensetzung und damit Wärmeinhalt der Flamme und
- unterschiedlicher Kornfraktionen der Pulver.

Es ist zu sehen, daß eine – in den Grenzen der Fehlerbalken – einheitliche Schichtdicke der Bond-Coats mit gleicher Anzahl von Übergängen sowohl beim groben als auch beim feinen Pulver erzielt wurde, wobei das nahe Zusammenliegen der Schichten der beiden unterschiedlichen Kornfraktionen zufälliger Natur ist. Insgesamt kann man deshalb von einer guten Reproduzierbarkeit der Schichtdicke sprechen. Die Schichtdickenunterschiede sind kleiner

als 20 μm , und somit liegen auch die Auftragwirkungsgrade aller hergestellten Haftvermittlerschichten sehr nah beieinander, wie weiter oben bereits erwähnt. Die Abweichungen der Schichtdicken vom Mittelwert sind erwartungsgemäß beim feineren Pulver geringer ($\pm 8 \mu\text{m}$ bis $\pm 10 \mu\text{m}$), beim gröberen Pulver höher ($\pm 12 \mu\text{m}$ bis $\pm 17 \mu\text{m}$). Sie resultieren aus den größeren Unterschieden zwischen Minima und Maxima der Rauigkeit, die auch mit Hilfe der optischen Lichtmikroskopie nachzuweisen sind. Extreme Rauigkeitswerte (R_a -Werte bis 15 μm) können bei den nur ca. 100 μm bis 150 μm dicken Bond-Coats aber auch Schwachstellen hervorrufen. So ziehen sie R_{Max} -Werte bis zu 150 μm nach sich, wobei folglich lokal Haftvermittlerschichtdicken auftreten können, die nur noch ungefähr die Hälfte der ursprünglichen Stärke besitzen (Bild 47). Diese Stellen treten nur vereinzelt auf, können aber Initiator für das Versagen eines WDS-Systems sein, da der Korrosionsschutz der Schicht an diesen Stellen stark vermindert ist. Es kann so zu einem frühzeitigen Abplatzen der Wärmedämmschicht in Folge von Korrosionserscheinungen des Substrates kommen, was verhindert werden muß.

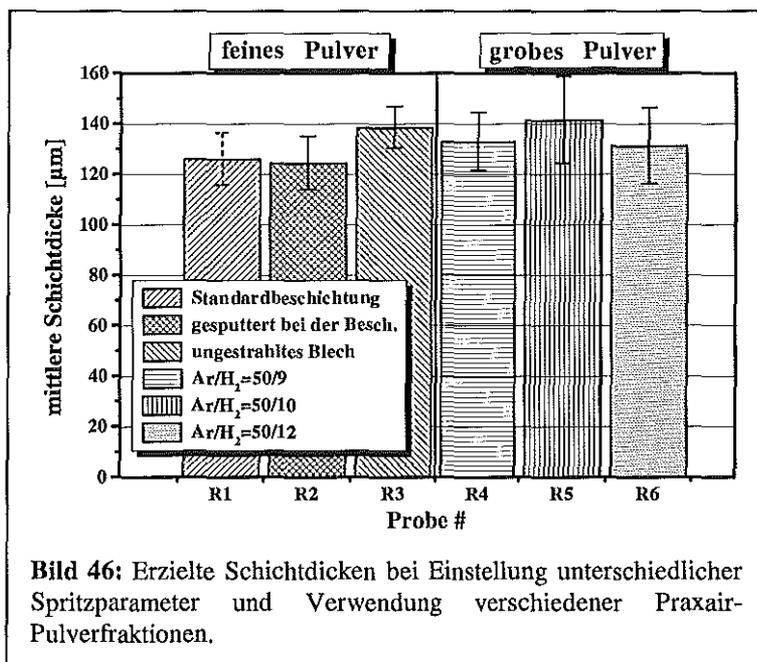


Bild 46: Erzielte Schichtdicken bei Einstellung unterschiedlicher Spritzparameter und Verwendung verschiedener Praxair-Pulverfraktionen.

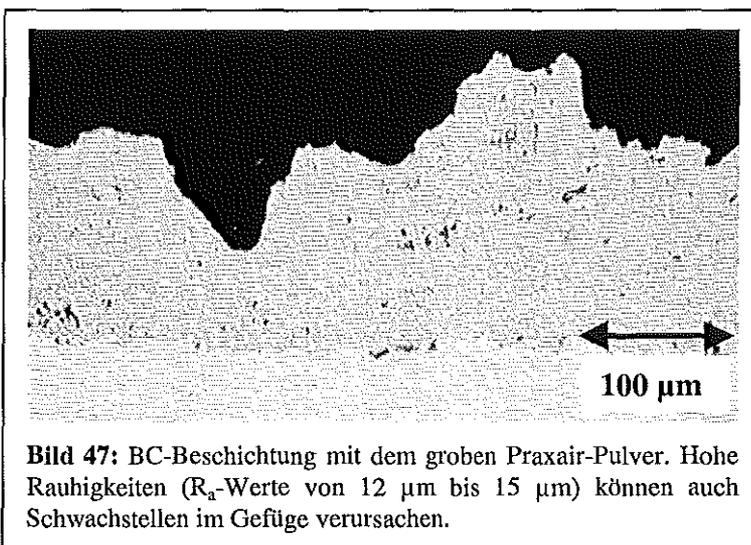


Bild 47: BC-Beschichtung mit dem groben Praxair-Pulver. Hohe Rauigkeiten (R_a -Werte von 12 μm bis 15 μm) können auch Schwachstellen im Gefüge verursachen.

4.1.4 Elastizitätsmodul- und Härtemessungen

Bild 48 zeigt die Ergebnisse der Elastizitätsmodulmessungen an Substrat- und Bond-Coat-Materialien nach der Diffusions- und Ausscheidungsglühung. Mit über 220 GPa hat die harte Nickelbasis-Superlegierung einen um über 50 GPa höheren E-Modul als ein herkömmlicher St 37 Stahl. Aufgrund ihrer Porosität weisen die Bond-Coats einen nochmals niedrigeren E-Modul auf, wobei bei Sicoat- und feinem Praxair-Pulver die gleichen E-Module vorliegen. Das gröbere Praxair-Pulver hat wegen der höheren Porosität auch einen etwas geringeren E-Modul als das feinere Pulver der gleichen Zusammensetzung. Der Einfluß der Porosität auf die Meßergebnisse ist auch anhand der Steigungen der Graphen zu erkennen. Je größer die Steigung des Graphen, desto näher liegen die Meßpunkte beieinander, um so homogener ist das untersuchte Gefüge und um so geringer ist folglich die Streuung. Während die dichten

Substratmaterialien Steigungen von $m = 26$ (IN 738) und $m = 36$ (St 37) aufweisen, liegen die Steigungen bei den Bond-Coats deutlich tiefer. Die Schichten aus Sicoat und feinem Praxair-Pulver haben beide Steigungen von $m = 10$; die des poröseren (und damit inhomogeneren) groben Praxair-Pulvers hat nur eine Steigung von ca. $m = 8$. Die E-Modulwerte der Haftvermittlerschichten sind damit ungefähr genau so groß wie die der Wärmedämmschichten, was die Haltbarkeit des Interfaces HVS-WDS positiv beeinflusst und deshalb erwünscht ist /Ste98/.

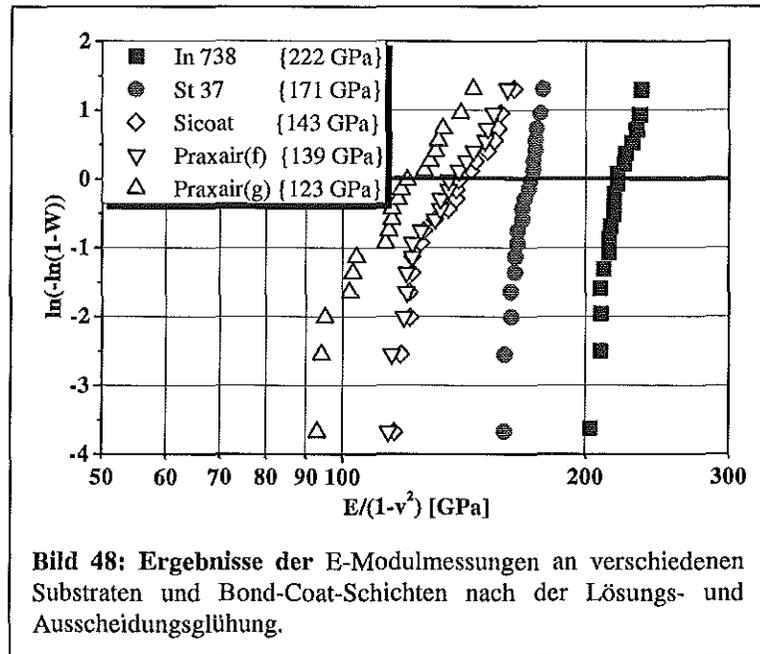


Bild 48: Ergebnisse der E-Modulmessungen an verschiedenen Substraten und Bond-Coat-Schichten nach der Lösungs- und Ausscheidungsglühung.

Die Messungen der plastischen Härte von Substraten und Bond-Coats sind **Bild 49** zu entnehmen und korrespondieren mit den E-Modulmessungen. Die Haftvermittlerschichten weisen dabei deutlich höhere Härten auf (ca. 5000 N/mm^2) als die Nickelbasis-Superlegierung (ca. 2000 N/mm^2). Die Härte des Stahlsubstrates beträgt nur ca. die Hälfte der Härte der Nickelbasis-Superlegierung, die auch den höheren E-Modul aufweist. Bei Versuchen, bei denen diese mechanischen Größen eine Rolle spielen, dürfen deshalb Ergebnisse, die der Einfachheit halber auf Stahlsubstraten gewonnen wurden, nicht nahtlos auf die Superlegierung übertragen werden. Die Meßwertstreuung der Substrate ist auch bei den Härtemessungen wegen des homogenen Gefüges wesentlich kleiner als die der Bond-Coat-Schichten.

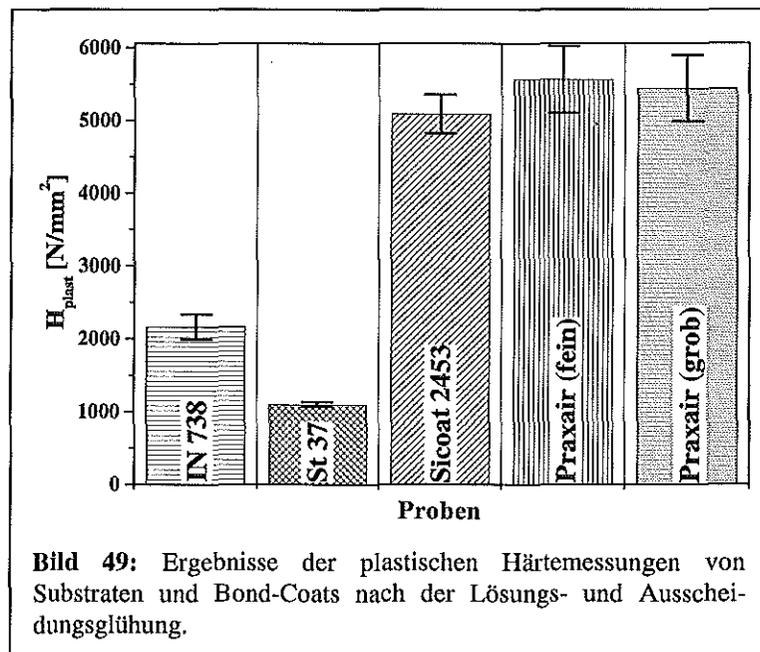


Bild 49: Ergebnisse der plastischen Härtemessungen von Substraten und Bond-Coats nach der Lösungs- und Ausscheidungsglühung.

4.1.5 Auswirkungen von Feuchtigkeit auf die Mikrostruktur der HVS

Die Pfeile in **Bild 50** zeigen auf die Grenzen zwischen zwei aufeinander gespritzte Schichten der Haftvermittlerschicht. Diese sichtbaren Grenzen traten nur bei den feineren Pulvern auf, die anfänglich ohne die Heizung des Pulverförderers gespritzt worden waren.

Gerade feinere Pulver mit ihrer großen Oberfläche neigen dazu, Feuchtigkeit zu ziehen, die besonders an Tagen mit hoher Luftfeuchtigkeit durch die Umgebungsluft leicht an die Pulver gelangt. Die entstehenden ‚Schlieren‘ in der Schicht stellen Fehler oder zumindest Unregel-

mäßigkeiten im Gefüge dar, die zu vermeiden sind. Es ist daher generell angebracht, gerade bei feinen Pulvern die Heizung der Pulverförderer zu verwenden, um den Feuchtigkeitsgehalt so gering wie möglich zu halten. Größere Pulver neigen wegen ihrer geringeren Oberfläche weniger zur Feuchtigkeitsaufnahme. Zudem sind die nach jedem Spritzzyklus entstehenden Oberflächen nicht so glatt wie die der feineren Pulver, was das Erkennen einzelner Schichtlagen zusätzlich erschwert. Durch zweimaliges Abpumpen auf Drücke von weniger als 0,1 mbar und Auffüllen auf

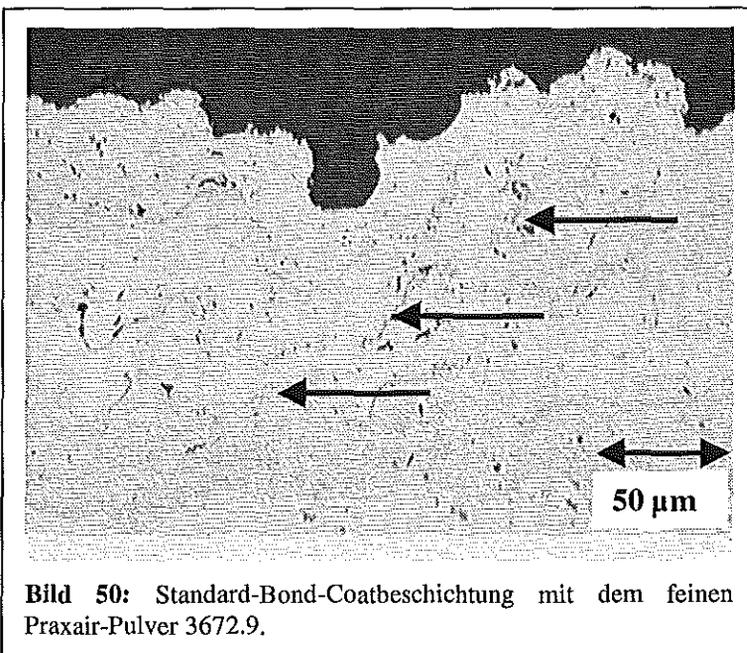


Bild 50: Standard-Bond-Coatbeschichtung mit dem feinen Praxair-Pulver 3672.9.

die 60 mbar Vakuumplasmaspritzdruck (durch Zwischenfluten mit Argon) wird zudem Feuchtigkeit aus dem Inneren der Druckkammer entfernt, die sich negativ auswirken kann.

4.2 Wärmedämmschicht: Herstellung und Charakterisierung

Die Herstellung der Wärmedämmschichten (Top-Coats) fand, soweit es die Untersuchungen mit dem F4-Brenner angeht, in der *Anlage 1* mit drei verschiedenen Metco- und einem Amperit-Pulver statt.

Nach Installation der zusätzlichen *Anlage 2* wurde dazu übergegangen, sämtliche WDS mit der neuen Triplex-Technologie in dieser Anlage herzustellen. Der Vorteil lag darin, daß in dieser Anlage nur noch ZrO_2 verspritzt wurde (Metco- und Praxair-Pulver) und zudem eine höhere Reproduzierbarkeit erwartet wurde.

4.2.1 Festlegung geeigneter Parametersätze für den F4-Brenner

Durch verschiedene Versuchsreihen galt es zuerst einmal einen Parametersatz festzulegen, um eine für WDS-Systeme geeignete Porosität herzustellen.

Dazu wurde von Parametern ausgegangen, die vom Hersteller vorgegeben worden waren, um dann in Versuchsreihen gezielt einzelne Parametersätze zu variieren und möglichst qualitativ und quantitativ zu erfassen, wie groß der Einfluß einzelner Parameter auf die Porosität, die Porenverteilung und das Erscheinungsbild des Gefüges ist. Diese Zielgrößen wurden bewußt gewählt, weil sie vergleichsweise einfach festzustellen sind, gleichzeitig aber entscheidende Kriterien für die Ausbildung und die zu erwartende Beständigkeit der keramischen Deckschicht liefern. Ebenso können die Einflüsse der Plasmaspritzparameter sehr gut nachvollzogen werden. Die Porositätsmessungen wurden mit der Bildanalyse durchgeführt; wie im Verlauf des Kapitels 4 gezeigt, müssen ca. 4% bis 6 % Porosität auf die bildanalytisch festgestellten Werte hinzuaddiert werden, um den tatsächlichen Wert der Porosität inkl. Mikroporen zu erlangen. Generell muß man zwischen hoher / niedriger Porosität sowie homogener / inhomogener Porenverteilung und Porengröße unterscheiden. Die Vielzahl der Plasmaspritzparameter erfordert eine Beschränkung der Untersuchungen auf wenige, wichtige Parameter. Die wichtigsten konstant gehaltenen Parameter waren:

- APS mit dem F4-Brenner, 6 mm Düse und 6 mm Injektorabstand zum Zentrum
- Plasmagase: Argon (Ar) und Wasserstoff (H₂)
- Pulverfördergas: Argon; eine Pulverzuführung von oben
- Leistungsregelung über Stromsteuerung
- Umdrehungen der Pulverförderscheibe und -rührer: 20 % rpm
- Beschichtungstemperatur: ca. 200°C - 250°C
- Brennergeschwindigkeit: 500 mm/s
- Probenkühlung durch zwei Preßluftdüsen von der Brennerseite aus
- sandgestrahlte Stahlsubstrate mit einer Dicke von 3 mm

Folgende Parameter wurden für Variationsversuche ausgewählt und näher untersucht:

1. **Der Spritzabstand.** Die Pulver schmelzen nur in einem gewissen Bereich optimal auf.

Durch eine zu lange Flugstrecke und die damit verbundene längere Abkühlzeit der Partikel wird eine erhöhte Porosität erzielt; bei einem zu kleinen Spritzabstand ist das Pulver eventuell noch nicht aufgeschmolzen und die Porosität fällt ebenfalls entsprechend hoch aus. Im Laufe der Untersuchungen stellten sich Spritzabstände von 100 mm bis 120 mm als sehr gut zur Einstellung der gewünschten Porositäten bei WDS heraus. Generell hängt das Erscheinungsbild

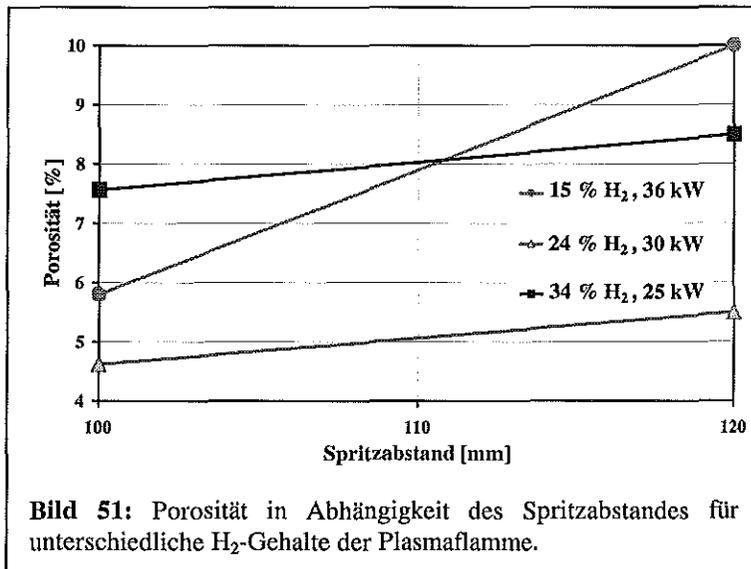


Bild 51: Porosität in Abhängigkeit des Spritzabstandes für unterschiedliche H₂-Gehalte der Plasmaflamme.

der Schichten jedoch nie von einem einzelnen Parameter, sondern immer von dem Zusammenspiel aller Plasmaspritzparameter ab (Bild 51). Ist ein sinnvoller Bereich abgesteckt, kann eine gewünschte Eigenschaft dann durch einzelne Parameter gezielt in die eine oder andere Richtung verändert werden. Gerade der Spritzabstand erwies sich hierbei als eine extrem einfache und äußerst effektive Möglichkeit, Änderungen in der Schichtmorphologie zu erreichen. So änderte sich die Porosität mit dem Spritzabstand wesentlich deutlicher, als das bei prozentual vergleichbaren Änderungen anderer Spritzparameter der Fall war.

2. **Die Leistung des Lichtbogens.**

Bei geringerer Leistung tritt ein vermindertes Aufschmelzen der Pulverpartikel auf, was zu einer erhöhten Porosität führt. Zu hohe Leistungen des Lichtbogens sollten grundsätzlich nicht eingestellt werden, weil dadurch der Verschleiß des Brenners überproportional zunimmt. Bild 52 zeigt die Abhängigkeit der Porosität von

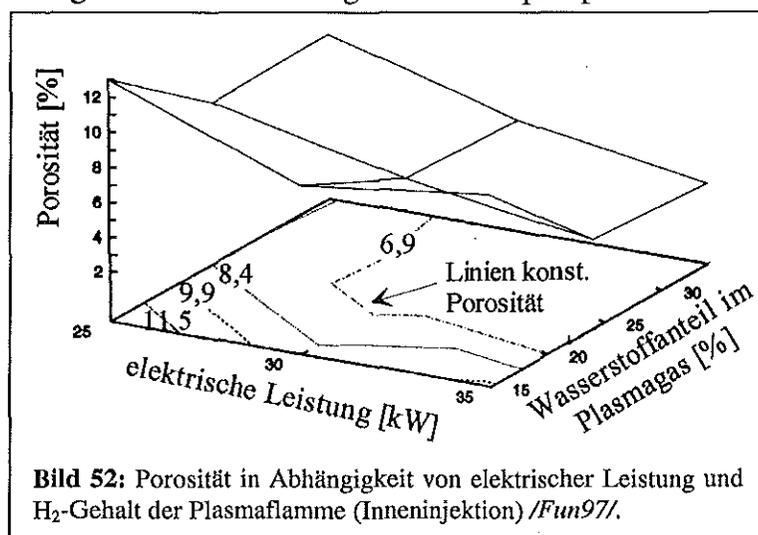
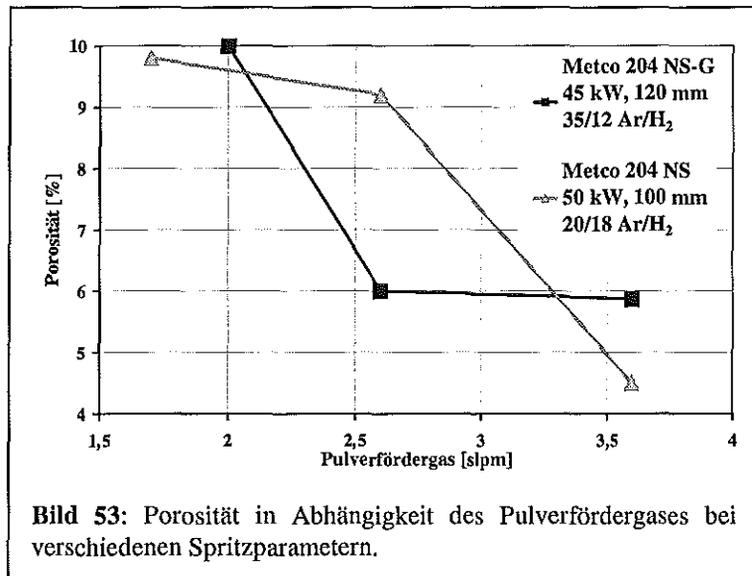


Bild 52: Porosität in Abhängigkeit von elektrischer Leistung und H₂-Gehalt der Plasmaflamme (Inneninjektion) /Fun97/.

der elektrischen Leistung und dem H_2 -Anteil im Plasmagas. Beide Parameter führen bei größeren Werten zu einer erhöhten Plasmatemperatur, die die Porosität vermindert. Bei der Inneninjektion des Pulvers werden mit 30 kW bis 35 kW die besten Homogenitäten der Schichten erzielt. Die spätere Injektion des Pulvers bei der Außeninjektion erfordert eine höhere Plasmaleistung, die um 50 kW liegt (maximale Brennerleistung: 55 kW). Trotz der höheren Leistung wurden Standzeiten des Brenners von einigen 100 Stunden erreicht.

3. **Die Menge und Zusammensetzung des Plasmagases.** Durch die Veränderung der Argon- und Wasserstoffanteile im Plasmagas wird auch die Geschwindigkeit und der Wärmeinhalt der Plasmaflamme verändert. Wie oben bereits erwähnt, ist die Plasmagaszusammensetzung immer im Zusammenhang mit der elektrischen Leistung zu sehen, weil beide gleichzeitig die Flammtemperatur beeinflussen. So ist bei der Außeninjektion trotz höherer Leistung ungefähr die gleiche Menge an Wasserstoff zur WDS Herstellung nötig (ca. 20 % der Plasmagase oder 9-12 slpm) wie bei der Inneninjektion. Grund ist wiederum die spätere Injektion des Pulvers. Als deutlicher Effekt hat sich auch gezeigt, daß generell niedrigere Gesamtplasmagasströme (um 50 slpm) eine homogenere Porenverteilung und Porengröße zur Folge haben als höhere (um 60-65 slpm). Hier spielen die anderen Plasmaspritzparameter eine wichtige Rolle; ein niedriger Gesamtgasfluß allein ist keine Garantie für eine homogene Porenverteilung und Porengröße, er fördert diese Gefügeeigenschaften jedoch.

4. **Die Durchflußmenge des Fördergases.** Durch unterschiedlich starke Gasströme des Fördergases wird auch die Verteilung und die Flugbahn der Pulverpartikel im Plasma und somit ihre Erwärmung verändert. Bei zu hohem Fördergasstrom werden die Partikel durch die Flamme hindurchgeschossen; bei einem zu niedrigen Fördergasstrom gelangen die Partikel gar nicht erst tief genug in die Flamme und schmelzen auch nicht auf. Beides hat eine erhöhte Porosität zur Folge. **Bild 53** zeigt den Einfluß des Pulverfördergases auf die sich einstellende Porosität bei zwei verschiedenen Plasmaspritzparametersätzen. In Abhängigkeit der anderen Plasmaspritzparameter wurden Werte für die Fördergasmenge zwischen 1,6



slpm und 3,6 slpm als verwendbarer Bereich für die WDS Herstellung mit ZrO_2 festgelegt. Es zeigte sich, daß die größeren Pulver (Metco) höhere Fördergasmenen benötigten, um ganz in das Zentrum der Plasmaflamme zu gelangen und aufzuschmelzen. Das feinere Amperit-Pulver verlangt niedrigere Fördergasraten oder geringere Plasmaleistungen, weil es ansonsten im Zentrum der Plasmaflamme verdampft und nur geringe Auftragwirkungsraten liefert. Hier reichen die geringeren Temperaturen am Rand bzw. im Zentrum bei geringerer Leistung der Plasmaflamme zum Aufschmelzen aus.

5. Die Partikelgrößenverteilung der eingesetzten Pulver.

Die Partikelgrößenverteilung der Spritzpulver bietet eine weitere Möglichkeit, durch das unterschiedliche Aufschmelzverhalten kleiner und großer Pulverkörner gezielt Einfluß auf die Porosität des Gefüges zu nehmen. Wie in **Bild 54** zu sehen, sind zur Herstellung der gleichen Porosität für ein gröberes Pulver deutlich höhere elektrische Leistungen zu verwenden als für ein feines Pulver. Da für jedes Pulver unterschiedlicher Korngrößenverteilung eigene Parametersätze gefunden werden müssen, war

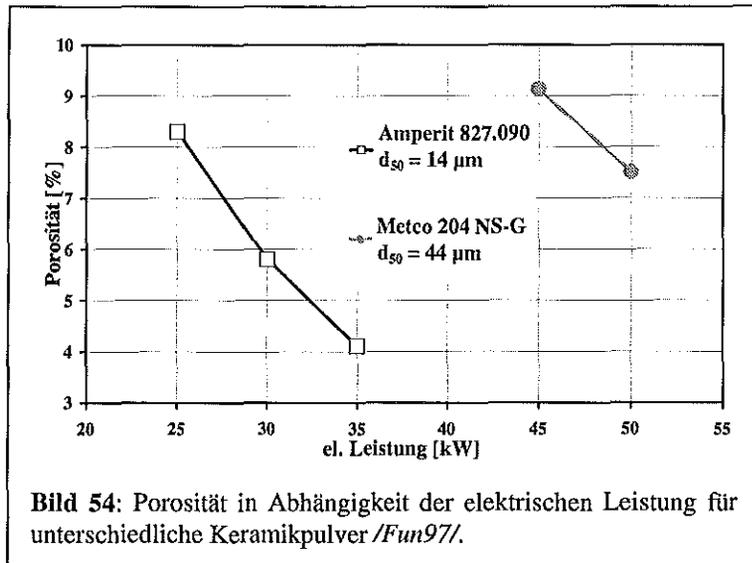


Bild 54: Porosität in Abhängigkeit der elektrischen Leistung für unterschiedliche Keramikpulver /Fun97/.

es Ziel, sich möglichst bald auf ein Pulver festzulegen, um den Versuchsaufwand in Grenzen zu halten. Das Amperit-Pulver erwies sich als zu fein, um Porositäten von 15 % oder mehr zu erzielen. Auch die rauhere Partikeloberfläche und der damit verbundene bessere Wärmeübergang auf das einzelne Pulverkörnchen prädestinieren dieses Pulver eher zur Herstellung dichter Schichten (siehe dazu auch **Kapitel 4.2.4.**). Die drei Metco-Pulver wiesen ähnliche Korngrößenverteilungen auf, so daß sich beim Spritzen – in dem untersuchten Parameterfeld – keine unterschiedlichen Porositäten einstellten. Als Standard wurde letztlich das Pulver Metco 204 NS gewählt, weil im Laufe der Versuche mehrere gute Parametersätze zur Herstellung homogener Porenverteilungen und -größen gefunden worden waren.

6. Die Injektionsart. Außen- und Inneninjektion beeinflussen die Teilchen im Plasma und damit die Ausbildung der Schicht. Beide Injektionsarten können nicht einfach miteinander verglichen werden. Zu viele Parameter werden verändert, die alle einen Einfluß auf die Gefügeausbildung haben: z.B. Entfernung zum Substrat, Flugbahn, Flugzeit, Geschwindigkeit und Enthalpie der Plasmaflamme am Ort der Pulverzufuhr etc.. Bei der Inneninjektion wurde bevorzugt das feinere Amperit-Pulver verwendet, um die Wahrscheinlichkeit von Brennerverstopfungen zu minimieren. Die Schichtporositäten lagen dementsprechend niedrig (Probe HA1). Mit der Entscheidung, das gröbere Metco-Pulver zu verwenden, wurde zur Außeninjektion als standardmäßige Spritztechnik übergegangen.

Im folgenden **Bild 55** ist das Erscheinungsbild einer inneninjektionsgespritzten WDS zu sehen, die eine sehr homogene Porenverteilung- und Porengröße bei geringer Gesamtporosität aufweist (ca. 12 %). Entsprechendes gilt für die außeninjektionsgespritzten WDS in **Bild 56** mit ca. 18 % Porosität.

Nebstehend befinden sich die verwendeten Parametersätze.

Parametersatz HA 1:

Ar/H₂: 35/12 [slpm]
 Abstand: 120 [mm]
 Leistung: 42 [kW]
 Spannung: 703 [V]
 Strom: 605[A]
 Fördergas: 2,6 [slpm]
 Tellerdrehzahl: 40[rpm]
 Temperatur: 200 [°C]
 Pulver: Amperit 827.090

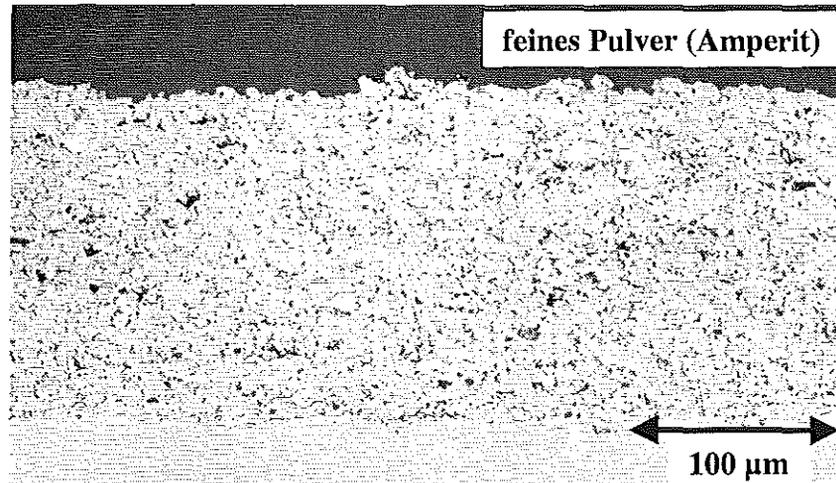


Bild 55: Referenzprobe (HA 1) für das Erscheinungsbild von Wärmedämmschichten, die mit F4-Brenner und Inneninjektion hergestellt worden sind.

Parametersatz A 58:

Ar/H₂: 41/10 [slpm]
 Abstand: 100 [mm]
 Leistung: 50 [kW]
 Spannung: 63 [V]
 Strom: 793[A]
 Fördergas: 3,6 [slpm]
 Tellerdrehzahl: 15[rpm]
 Temperatur: 200[°C]
 Pulver: Metco 204 NS

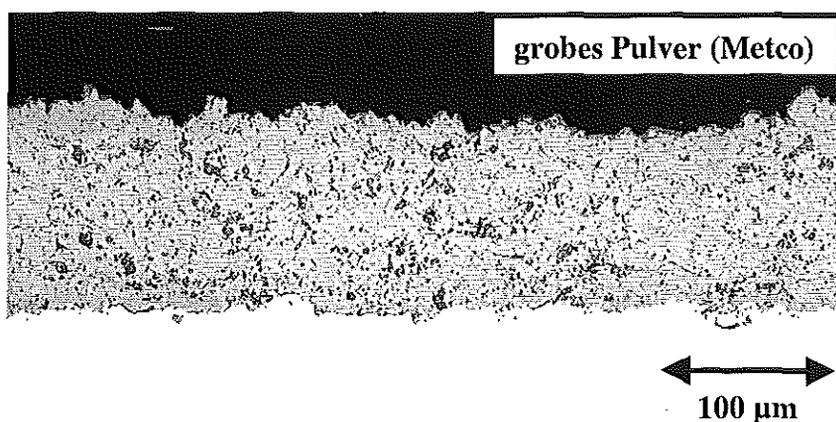


Bild 56: Referenzprobe (A 58) für das Erscheinungsbild von Wärmedämmschichten, die mit F4-Brenner und Außeninjektion hergestellt worden sind.

4.2.2 Festlegung geeigneter Parametersätze mittels 2ⁿ-Faktorenversuchen beim Triplex-Brenner

Für die Festlegung geeigneter Parametersätze beim Triplex-Brenner galt es zunächst, sinnvolle Eckparameter zu finden, die den zu untersuchenden Spritzparameterraum begrenzen. Die durch eine Vielzahl von Vorversuchen festgestellten Parameter wurden bereits in **Tabelle 2** aufgelistet. Die Versuche sind dann, wie in **Tabelle 3** angegeben, durchgeführt worden. Die Schichten wurden anschließend auf ihren Auftragwirkungsgrad und ihre Porosität hin untersucht.

4.2.2.1 Auftragswirkungsgrad als Zielgröße

Zur Bestimmung des Auftragwirkungsgrades wurden alle Substrate vor und nach dem Spritzen gewogen und durch die Differenz die Gewichtszunahme ermittelt; sie lag zwischen 2,5 g und 11,8 g. Die zugehörigen Schichtdicken wurden mit einer Wirbelstrommeßsonde nach dem Spritzen für jede Schicht zehnmal bestimmt, gemittelt und lagen zwischen 160 µm und 620 µm. Die Ergebnisse für jeden einzelnen Versuch sind in **Tabelle 5** dargestellt, die als eine Erweiterung der Standardanordnung von **Tabelle 3** zu sehen ist.

Laufende Nummer	Nomenklatur	Gewichtszunahme [g]	Schichtdicke [µm]	AWG [%]	Effekte []	Porosität [%]	Effekte []
T 1	(1)	11.39	600	74.3	1713.7*	11.0	446.8*
T 2	a	11.80	620	76.9	7.0	10.1	-1.5
T 3	b	11.52	620	75.1	1.7	9.5	0.1
T 4	ab	11.42	610	74.5	0.1	11.4	-0.2
T 5	c	07.35	430	47.9	-6.2	19.0	1.3
T 6	ac	09.89	570	64.5	4.8	10.1	-1.0
T 7	bc	06.95	410	45.3	-0.9	18.7	0.1
T 8	abc	10.06	540	65.6	-0.1	11.5	-0.4
T 9	d	10.36	580	67.6	-2.0	11.5	-0.3
T10	ad	10.62	570	69.2	0.3	9.6	0.2
T11	bd	10.40	560	67.8	0.8	12.3	-0.5
T12	abd	11.10	570	72.4	0.2	10.6	-0.2
T13	cd	08.03	440	52.4	4.1	10.4	-0.9
T14	acd	10.61	570	69.2	-0.9	12.6	0.7
T15	bcd	07.73	430	50.4	-0.7	14.0	-0.2
T16	abcd	10.80	585	70.4	-0.2	8.5	-0.2
T17	e	08.08	420	52.7	-11.7	13.2	2.1
T18	ae	08.47	450	55.2	1.9	13.3	-0.1
T19	be	08.78	450	57.2	1.7	14.7	0.0
T20	abe	09.40	480	61.3	-0.3	14.1	0.0
T21	ce	02.51	160	16.4	0.8	18.4	0.1
T22	ace	07.58	405	49.4	0.7	14.6	0.1
T23	bce	03.33	220	21.7	-0.6	23.4	0.2
T24	abce	07.81	440	50.9	-0.5	15.9	0.1
T25	de	04.01	230	26.1	-1.7	17.8	0.4
T26	ade	05.48	300	35.7	0.0	14.7	-0.3
T27	bde	06.11	340	39.8	0.4	15.6	-0.5
T28	abde	07.78	430	50.7	-0.2	13.5	0.5
T29	cde	03.40	200	22.2	1.4	19.8	0.1
T30	acde	07.71	420	50.3	-0.6	15.4	-0.3
T31	bcde	04.28	256	27.9	-0.4	18.4	0.0
T32	abcde	08.08	440	52.7	0.2	13.4	0.3

Tabelle 5: Gewichtszunahmen, Schichtdicken, Porositäten, Auftragswirkungsgrade und zugehörige Effekte der einzelnen Versuche des Faktorenversuchsplans.

Die Pulverförderate wurde durch die Variation der fünf ausgesuchten Parameter nicht verändert. Die über die Zuleitung bis zum Brenner geförderte Masse an Pulver betrug 27,7 g/min. Eine zusätzliche Kontrollmessung mehrere Wochen später ergab zur Bestätigung des vorherigen Ergebnisses exakt wieder den gleichen Wert.

Im Gegensatz zur Pulverförderate ist die Auftragsrate Schwankungen unterworfen und immer nur für einen Parametersatz gültig. Um Unterschiede in der Auftragsrate zwischen stark unterschiedlich dicken Proben quantifizieren zu können, wurden sie für vier völlig unterschiedliche Porositäten – wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben – bestimmt. Mit Hilfe dieser vier Meßergebnisse und der berechtigten Annahme, daß bei 0 g Gewichtszunahme auch ein AWG von 0 %

* Beim Versuch (1) stehen alle Faktoren auf ihren niedrigen Niveaus. Das ist der Ausgangszustand, bei dem folglich keine Effekte beobachtet werden können. In der Standardanordnung wird an dieser Stelle die Summe der Werte der Zielgrößen eingetragen.

erreicht wird, erhielt man die in **Bild 57** aufgetragene Gerade, mit deren Hilfe dann die übrigen AWG bestimmt wurden. Sie sind der **Tabelle 5** zusammen mit den nach dem Schema von Yates berechneten zugehörigen Effekten zu entnehmen.

Es wurde festgestellt, daß die Parameter "E" (Spritzabstand), "A" (Strom) und "C" (Argonfluß) die größten Effekte auf den Auftragwirkungsgrad besitzen. "B" (Heliumfluß) und "D" (Fördergasmenge) haben einen weniger großen Einfluß. Die Werte für die einzelnen Effekte sind dabei folgendermaßen zu interpretieren:

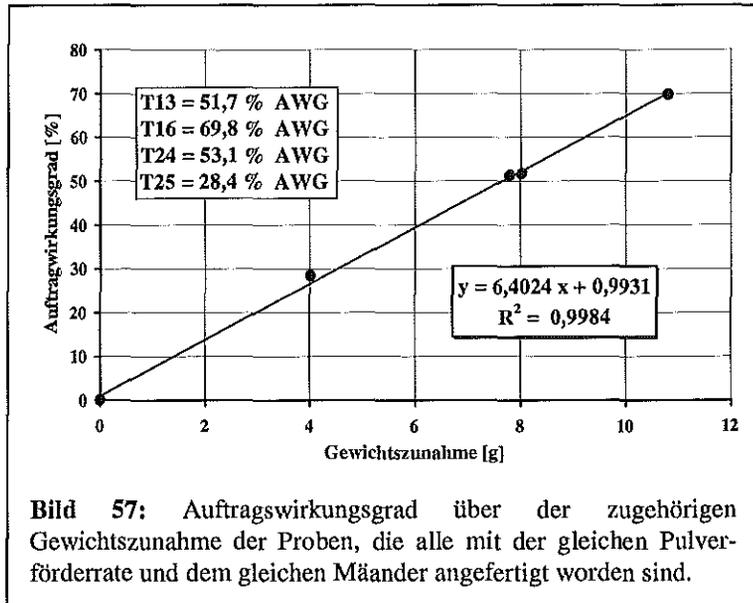


Bild 57: Auftragwirkungsgrad über der zugehörigen Gewichts Zunahme der Proben, die alle mit der gleichen Pulverfördertrate und dem gleichen Mäander angefertigt worden sind.

Stehen alle 5 Faktoren auf einem *mittleren* Niveau, bedeutet der Effekt "E" = - 11.66, daß bei einer Änderung des Faktors (Distanz) von seinem mittleren (120 mm) auf das hohe Niveau (150 mm) der AWG um 11.66 % fällt (die Zahl ist negativ). Entsprechendes gilt für das tiefe Niveau.

Werden nun die Faktoren "E" und "C" (Spritzabstand und Argonfluß) gleichzeitig von ihren mittleren Niveaus auf ihre hohen Niveaus gestellt, dann ändert sich der AWG um die Effekte von "E" und "C" und der Kombination aus beiden, nämlich "CE". Das bedeutet also: -11.66-6.22+0.77 = -17.11. Die Wirkung jedes einzelnen Parameters ist bei allen Parameterkombinationen durch die Größe der Effekte und ihre Maßzahlen gut bestimmbar. Die für das Plasmaspritzen wichtigen größeren Effekte sind in der Tabelle unterstrichen und fett dargestellt. Kleinere Effekte sind zwar vorhanden, spielen für den Spritzbetrieb aber keine Rolle. Will man den Einfluß *eines* Spritzparameters auf *alle* Versuche bestimmen, bieten sich Diagramme als zusätzliche Lösung an. Mit ihrer Hilfe kann zum Beispiel die Bedeutung des Plasmagases Argon und des Stromes auf den AWG mit einem Blick erfaßt werden (**Bild 58**).

Generell steigt der AWG mit zunehmendem Stromfluß. Man sieht jedoch, daß die Änderung der Stromstärke bei hohem Argonfluß einen wesentlich größeren Einfluß auf den Auftragwirkungsgrad hat als bei niedrigem Argonfluß. Die höchsten Auftragwirkungsgrade werden allerdings immer mit einem niedrigen Argonfluß erzielt, unabhängig, ob die hohe oder niedrige Stromstärke gewählt worden ist. Zusätzlich kann in diesem Diagramm der Einfluß des Spritzabstandes erkannt werden. Bei den Spritzungen mit hohem Argonfluß (gestrichelte Linien) wurde bei den Versuchen, die durch die unteren

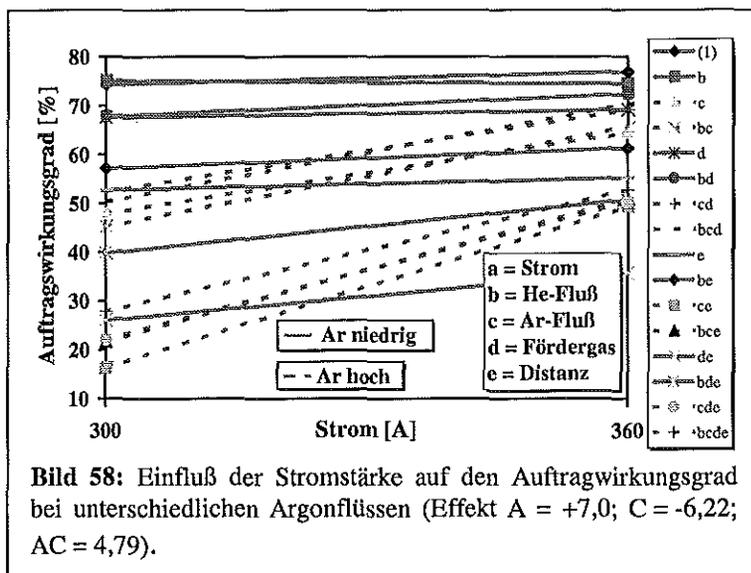
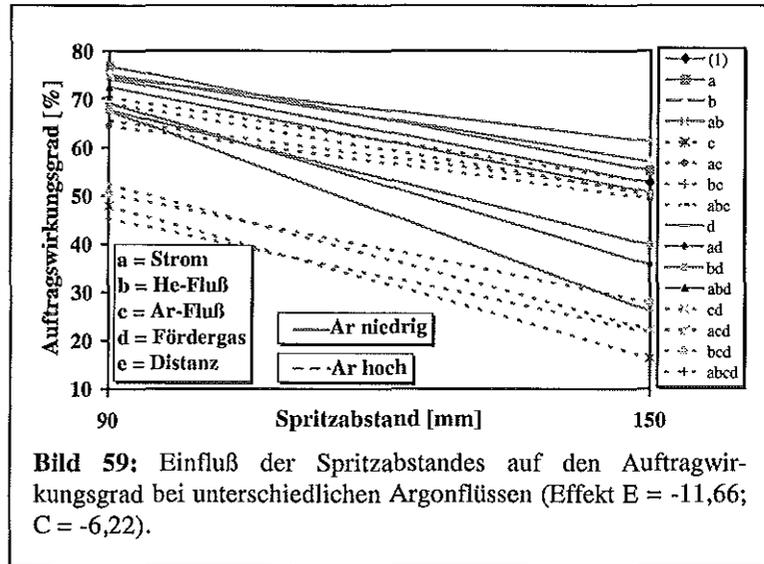


Bild 58: Einfluß der Stromstärke auf den Auftragwirkungsgrad bei unterschiedlichen Argonflüssen (Effekt A = +7,0; C = -6,22; AC = 4,79).

vier Geraden repräsentiert werden, ein Spritzabstand von 150 mm verwendet, bei den oberen vier ein Abstand von nur 90 mm. Gleiches gilt für niedrige Argonflüsse, wengleich die Graphen für 150 mm einen wesentlich breiteren Bereich abdecken. **Bild 59** verdeutlicht noch einmal den Einfluß des Spritzabstandes auf den Auftragwirkungsgrad bei verschiedenen Argonflüssen. Grundsätzlich fällt der AWG mit zunehmender Entfernung vom Substrat.



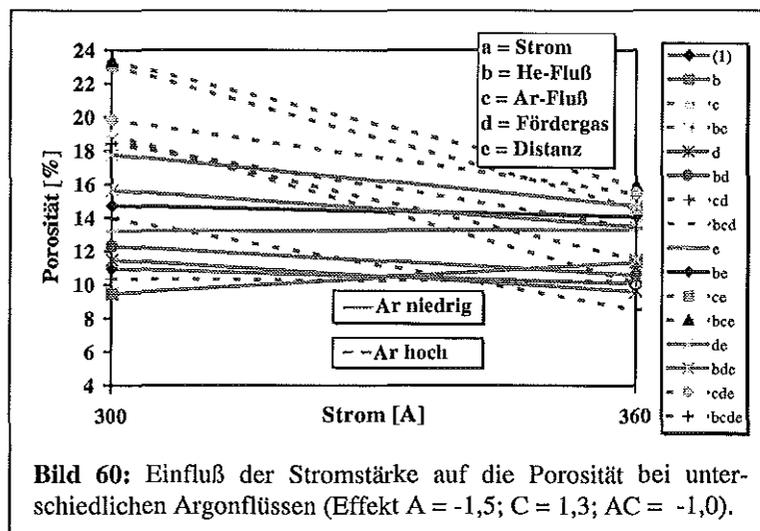
Hohe Argonflüsse in Verbindung mit hohen Fördergasmenngen liefern die niedrigsten Auftragwirkungsgrade. Niedrige Argonflüsse liefern höhere und auch die höchsten Auftragwirkungsgrade. Ein höherer Fördergasfluß verringert dabei den Auftragwirkungsgrad stärker als ein hoher Argonfluß.

Mit Hilfe aller gesammelten Daten kann nun der Einfluß jedes untersuchten Parameters auf den AWG gewertet werden. In Verbindung mit den Porositätsuntersuchungen können dann Parametersätze gezielt beeinflußt werden, um gewünschte Eigenschaften einzustellen.

4.2.2.2 Die Porosität als Zielgröße

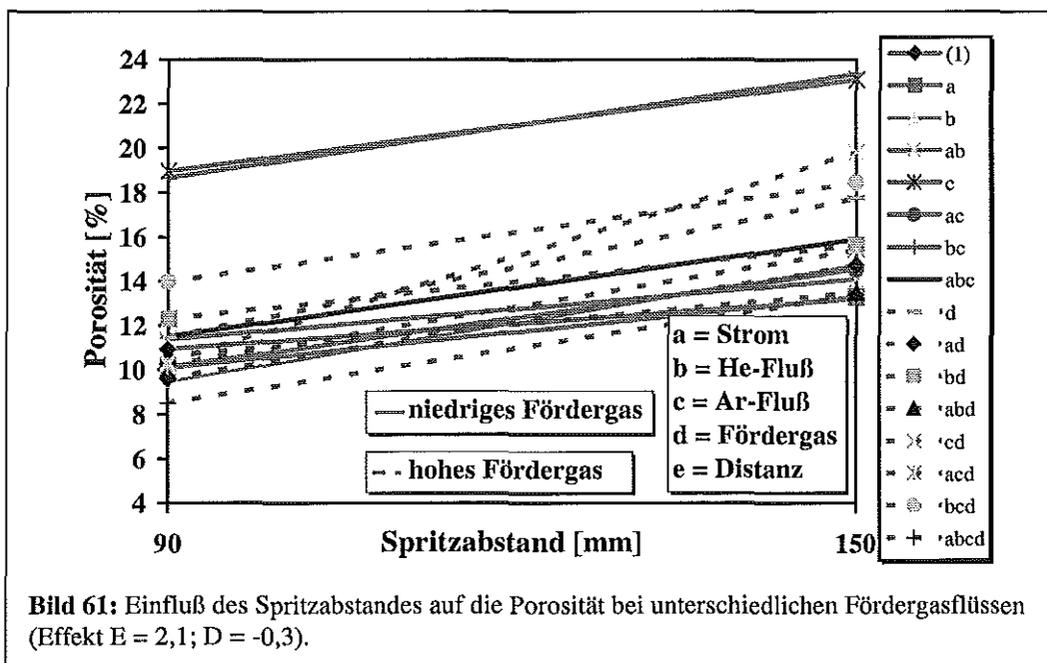
Die Porositätsuntersuchungen für den Faktorenversuchsplan wurden mittels manueller Bildanalyse durchgeführt. So erhielt man schnell gut miteinander vergleichbare Porositätswerte für alle Schichten. Die wesentlich zeit- und kostenintensivere Quecksilberporosimetrie wurde dann gezielt zur Bestimmung der Porositäten der Schichten eingesetzt, die für weitere Untersuchungen aufgrund ihres guten Auftragwirkungsgrades und ihrer homogenen Porositätsverteilung und -größe in Frage kamen. Die gravimetrische Bestimmung der Porositäten führte wegen des nur ungenau zu bestimmenden Schichtvolumens zu keinem reproduzierbaren richtigen Ergebnis. Die Ergebnisse der Bildanalyse waren zusammen mit den zugehörigen Effekten schon in **Tabelle 5** aufgeführt.

Der deutlichste Einfluß auf die untersuchte Zielgröße wird - genau wie bei den Auftragwirkungsgraduntersuchungen - beim Abstand ("E"), gefolgt von Strom ("A") und Argonfluß ("C") festgestellt. Die gemessenen Porositätswerte liegen zwischen 8,5 % und 23,5 %. Die Maßzahlen für die Effekte sind wegen der geringeren Werte für die Porositäten kleiner als bei der Bestimmung des Auftragwirkungsgrades. Sie stehen jedoch mit ihnen im Ein-



klang. Beispiel: Bei zunehmendem Abstand ("E") fällt der AWG um 11,7 %, die Porosität steigt jedoch gleichzeitig um 2,1 %, was auch den Verhältnissen in der Realität entspricht. Anschaulichere Ergebnisse liefern auch hier die zugehörigen Diagramme.

Wie in **Bild 60** zu sehen, wirkt sich die Änderung des Stromflusses unterschiedliche auf die Porosität aus. Bei einem hohen Argonfluß fällt die Porosität generell mit steigendem Strom. Bei niedrigem Argonfluß sind die Änderungen der Porosität durch den Strom nur sehr gering; zum Teil fällt die Porosität leicht, zum Teil steigt sie leicht an. Bei den gewählten Eckparametern ist die Porosität demnach nur geringfügig abhängig von der Stromstärke. Der Bereich der einstellbaren Porositäten ist bei hohen Stromstärken höher als bei den niedrigen Stromstärken, weil hier eine größere Auffächerungsbreite der Graphen vorliegt. **Bild 61** zeigt den Einfluß des Spritzabstandes auf die Porosität bei unterschiedlichen Pulverfördergasmengen.



Eine Vergrößerung des Spritzabstandes bewirkt immer auch eine Zunahme der Porosität um ca. 4 %. Es kann jedoch nicht zwischen Gruppen hohen und niedrigen Fördergases unterschieden werden. Die mit Abstand höchsten Porositäten werden mit den Parametersätzen "bc" und "c" erzielt, bei denen während der Schichtherstellung wenig Strom und viel Argon verwendet wurde. Die Einstellungen dieser Werte weisen nach den soweit vorliegenden Ergebnissen alle auf eine hohe Porosität hin. Der Unterschied zwischen den beiden Sätzen besteht nur in dem Wert für den Heliumfluß, der allerdings keinen großen Einfluß auf die Porosität besitzt, was auch schon der geringe Effekt von "B" mit 0,1 (**Tabelle 5**) gezeigt hat.

Im folgenden **Bild 62** ist das Erscheinungsbild der mit Parametersatz T4 gespritzten Schichten der niedrigeren Porosität zu sehen. Er stellte den neuen Standard für die Top-Coat Herstellung mittels Triplex-Brenner dar, dessen Erscheinungsbild auch nach weiteren geringfügigen Variationen der Plasmaspritzparametern nicht mehr zusätzlich verbessert werden konnte. **Bild 63** gibt das Erscheinungsbild der mit Parametersatz T8 gespritzten Schichten mit einer höheren Porosität wieder. Die quecksilberporosimetrisch ermittelten Porositäten lagen bei 11 % (T4) und 15 % (T8). Beide Parametersätze weisen einen guten AWG und homogene Porenverteilung und Porengröße auf. Sie wurden deshalb auch für die Untersuchungen der Reproduzierbarkeit ausgewählt.

Parametersatz T4:

Ar/He:	20/18 [slpm]
Abstand:	90 [mm]
Leistung:	28 [kW]
Spannung:	78 [V]
Strom:	360 [A]
Fördergas:	1,5 [slpm]
Tellerdrehzahl:	20 [rpm]
Roboter Geschwindigkeit:	500 [mm/s]
Temperatur:	200 [°C]
Pulverzuführung:	von oben
Kühlung:	von hinten
Pulver:	Praxair AWN ZRO 196

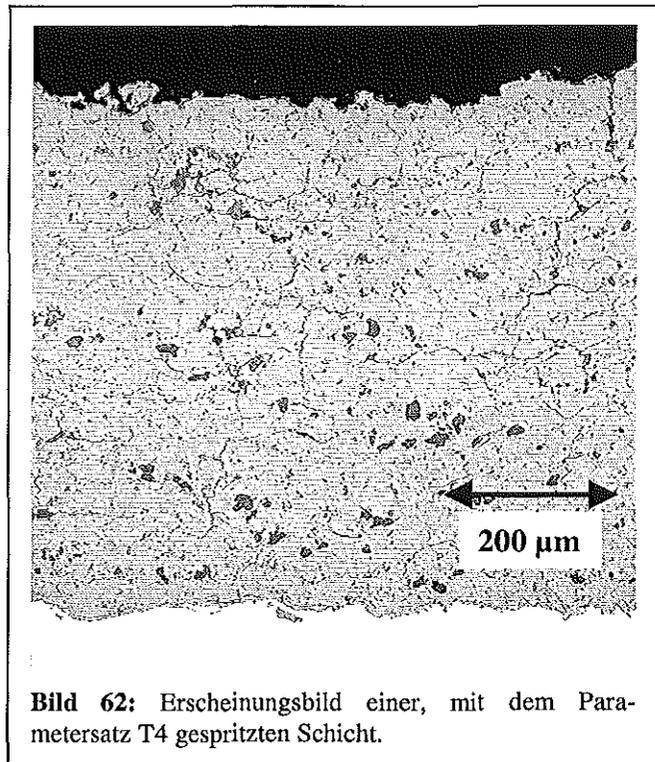


Bild 62: Erscheinungsbild einer, mit dem Parametersatz T4 gespritzten Schicht.

Parametersatz T8:

Ar/He:	40/18 [slpm]
Abstand:	90 [mm]
Leistung:	29 [kW]
Spannung:	81 [V]
Strom:	360 [A]
Fördergas:	1,5 [slpm]
Tellerdrehzahl:	20 [rpm]
Roboter Geschwindigkeit:	500 [mm/s]
Temperatur:	200 [°C]
Pulverzuführung:	von oben
Kühlung:	von hinten
Pulver:	Praxair AWN ZRO 196

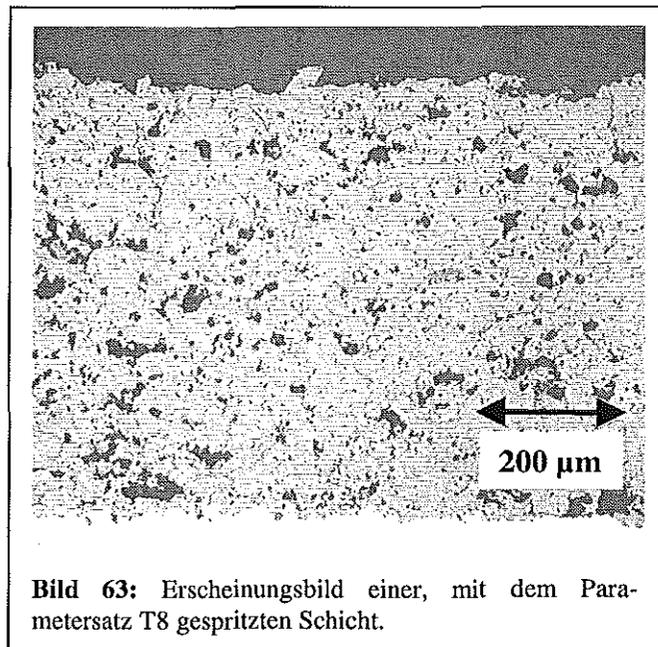


Bild 63: Erscheinungsbild einer, mit dem Parametersatz T8 gespritzten Schicht.

4.2.3 Reproduzierbarkeitsuntersuchungen

Die Reproduzierbarkeitsuntersuchungen hatten zum Ziel, die Verlässlichkeit der Anlage zu belegen und die Ergebnisse der Parameterstudie zu fundamentieren. Nur eine hohe Reproduzierbarkeit sichert nämlich ihre Übertragbarkeit und Anwendbarkeit auf spätere Versuche.

Die Ergebnisse der Parameterstudie lassen Einstellungen von Plasmaspritzparametern erkennen, die eine möglichst große Reproduzierbarkeit unterstützen. So ist aus dem folgenden

Bild 64 zu erkennen, daß die Reproduzierbarkeit des Auftragswirkungsgrads bei niedrigem Argonfluß besser zu realisieren ist, da der AWG dann nämlich fast unabhängig von der Stromstärke ist. Ähnliches gilt für einen Großteil der Parametersätze bei der Reproduzierbarkeit von Porositäten, was schon im **Bild 60** und **Bild 61** zu sehen war. Es fällt auf, daß die Bandbreite der Porosität – aufgetragen über dem Spritzanstand – bei niedrigem Argonfluß wesentlich schmäler ist als bei einem hohen Durchsatz an Argon durch den Brenner (**Bild 60**).

Es können somit Parametersätze gefunden und verwendet werden, die auf Grund des resultierenden Verhaltens der Plasmaflamme weniger anfällig sind gegen Schwankungen und konstante Schichteigenschaften versprechen. Diese Informationen sind vor allem dann wichtig, wenn noch frei über einen Parametersatz entschieden werden kann, mit dem man eine möglichst reproduzierbare Schicht herstellen will. Dadurch wird dann die Reproduzierbarkeit der Anlage zur Herstellung bestimmte Schichten zusätzlich gesteigert.

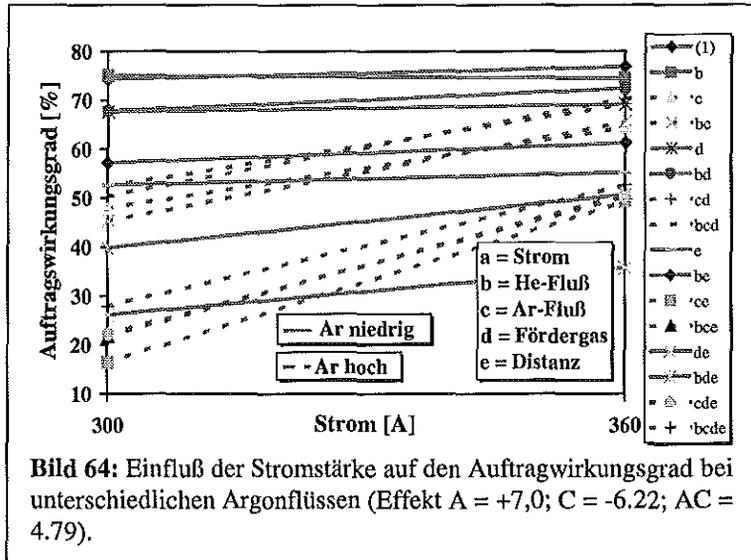


Bild 64: Einfluß der Stromstärke auf den Auftragwirkungsgrad bei unterschiedlichen Argonflüssen (Effekt A = +7,0; C = -6,22; AC = 4,79).

Aus den oben erwähnten Gründen wurden die Parametersätze T8 mit einem hohen Argonfluß und hoher Porosität und als Vergleich dazu T4 mit niedrigem Argonfluß und niedrigerer Porosität für die Reproduzierbarkeitsuntersuchungen ausgewählt.

4.2.3.1 Auswirkungen auf die Porosität

Das folgende **Bild 65** zeigt die Ergebnisse der Quecksilberporosimetriemessungen der von Operator 1 hergestellten Proben anhand der Probe mit der niedrigeren Porosität (T4). Gemessen wurde das kumulative Porenvolumen in Abhängigkeit des Drucks, über den auf den Porendurchmesser zurückgeschlossen werden kann. Zur besseren Anschauung wurde direkt die Porosität über den Porenradius aufgetragen. Es wurde an *verschiedenen* Tagen der *gleiche* Parametersatz von einem Operator mit folgenden "Einflußgrößen" gespritzt:

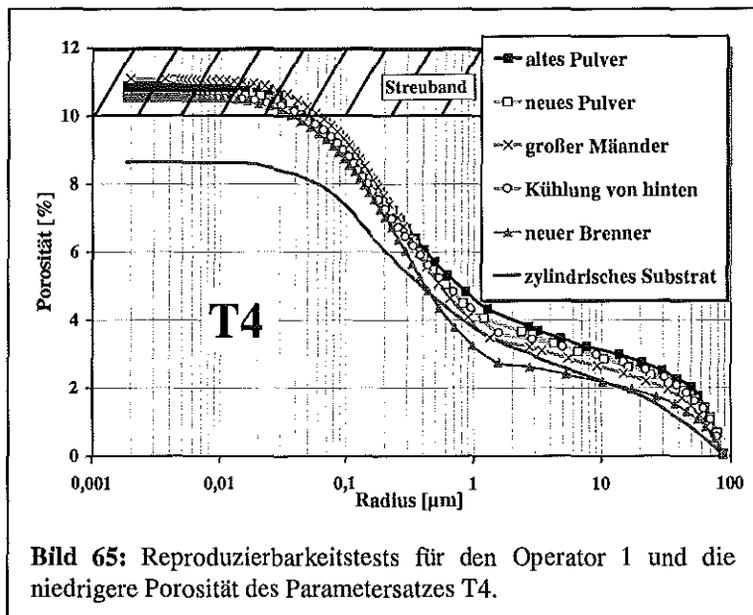


Bild 65: Reproduzierbarkeitstests für den Operator 1 und die niedrigere Porosität des Parametersatzes T4.

1. Es wurde mit Pulver gespritzt, das sich schon seit 2 Wochen im Pulverförderer befand (altes Pulver) und mit Pulver, das frisch gemischt und neu eingefüllt wurde (neues Pulver).

2. Im Gegensatz zu dem Standardmäander für den Probenhalter aus **Bild 27** wurde mit einem 5 cm größeren Mäander gespritzt.
3. Anstelle der Kühlung mit Preßluft von der Brennerseite wurde mit rückseitig angebrachten Kühldüsen gekühlt. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Substrattemperatur möglichst gleich blieb und der Kühlluftstrom nicht die Brennerflamme beeinträchtigte.
4. Es wurde ein neuer Brenner verwendet, der noch nicht in Betrieb war und keinen Verschleiß aufwies.
5. Der Parametersatz wurde auf eine zylindrische Substratgeometrie (\varnothing 10 mm; Rotationsgeschwindigkeit 300 U/min) gespritzt.

Mit Ausnahme des Graphen für die zylindrische Substratgeometrie liegen alle anderen innerhalb eines sehr engen Streubandes bei ca. 11 % Gesamtporosität. Man kann folglich sagen, daß diese Porosität mit der Anlage sehr gut reproduziert werden kann. Die auf Flachproben hergestellten und untersuchten Porositäten können aber nicht nahtlos auf andere Probengeometrien übertragen werden. Jede neue Probengeometrie bedarf deshalb besonderer Versuche zur Anpassung der Mikrostruktur.

Letztere Aussage wird auch durch **Bild 66** gestützt, das die Reproduzierbarkeitsuntersuchungen an Proben der höheren Porosität wiedergibt. Auch hier werden für die zylindrische Probengeometrie wesentlich niedrigere Porositäten mit dem untersuchten Parametersatz erzielt. Im Gegensatz zu dem stabilen Parametersatz von T4 fällt hier hingegen auf, daß dieser Parametersatz wesentlich empfindlicher gegenüber geringen Einflüssen ist. Deutlich sind die Einflüsse des neuen Brenners und des alten (sedimentierten, agglomerierten) Pulvers zu erkennen, die höhere Porositäten zur Folge haben. Höhere Streuung bei Parametersätzen mit hohen Argonflüssen, wie sie schon durch den Faktorenversuchsplan erwartete worden waren, machten sich sehr stark an diesem Parametersatz bemerkbar.

Die bei den unterschiedlichen Porositäten aufgetretenden Tendenzen zur Reproduzierbarkeit wurden auch bei dem zweiten Operator festgestellt. Das folgende **Bild 67** zeigt die Mittelwerte der gemessenen Porositäten von Schichten beider Operateure im

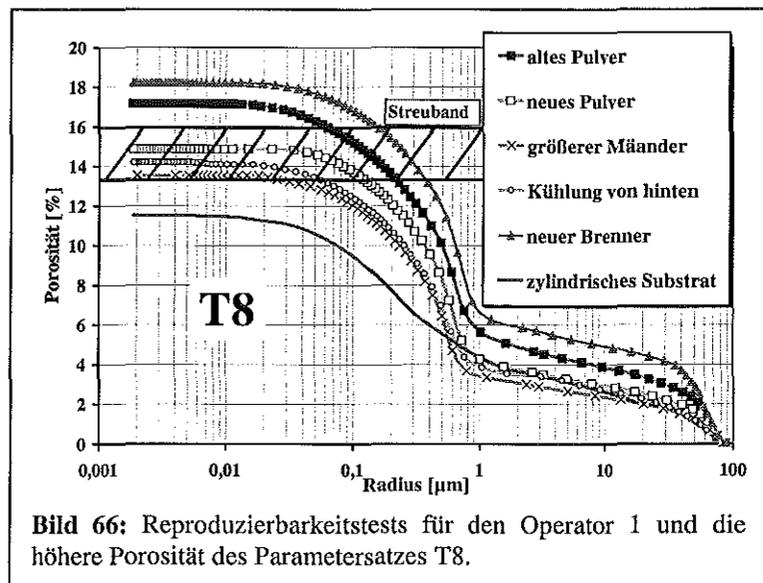


Bild 66: Reproduzierbarkeitstests für den Operator 1 und die höhere Porosität des Parametersatzes T8.

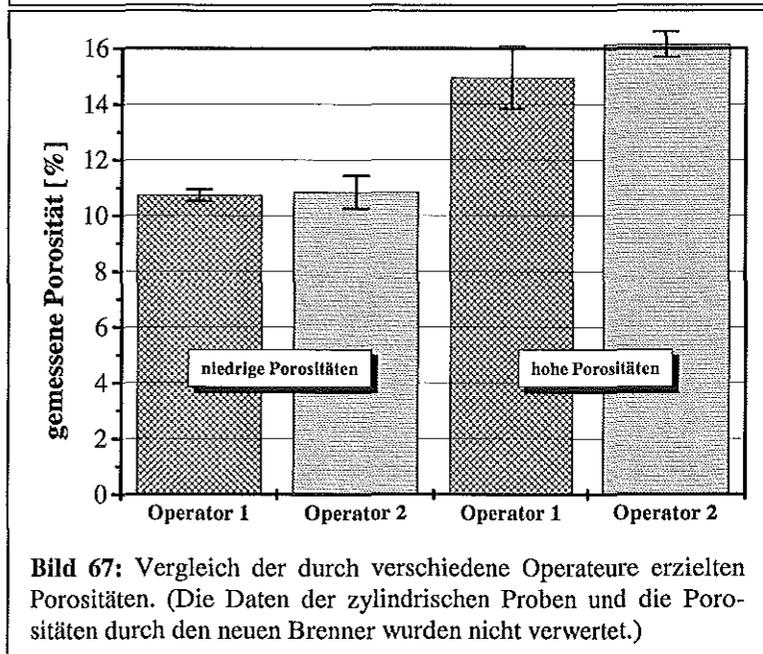


Bild 67: Vergleich der durch verschiedene Operateure erzielten Porositäten. (Die Daten der zylindrischen Proben und die Porositäten durch den neuen Brenner wurden nicht verwertet.)

Vergleich. Die Porositätswerte der niedrigen Porositäten liegen deutlich näher beieinander als die der hohen Porositäten. Die Abweichungen der Porositätswerte von den Proben mit hoher Porosität fallen beim zweiten Operator geringer aus als beim ersten, dafür sind sie bei den Schichten der niedrigen Porosität geringfügig höher.

Die unterschiedliche Schichtmorphologie bei Beschichtungen von Substraten verschiedener Geometrien konnte erwartet werden. Es bedarf hier jeweils einer Anpassung der Parametersätze. Der deutliche Einfluß der Brennerbetriebsstunden auf die höhere Porosität mit Abweichungen von 3 % bis 4 % der absoluten Porosität war hingegen nicht erwartet worden, weshalb eine eingehenden Untersuchung des Brennerverschleißes durchgeführt wurde.

4.2.3.2 Einfluß und Verschleißbild des Brenners

Bild 68 zeigt, daß sich beim stabilen Parametersatz T4 nach 15 Betriebsstunden noch kein Brennerverschleiß in der Porosität der Schichten bemerkbar macht. Die geringe Empfindlichkeit dieses Parametersatzes war nach den Ergebnissen aus **Bild 65** auch für den Einfluß durch den Verschleiß des Brenners erwartet worden.

Ganz anders wirkt sich hingegen der Brennerverschleiß auf die Porosität der mit Parametersatz T8 gespritzten Proben aus (**Bild 69**). Hier werden deutlich höhere Porositäten durch den neuen Brenner erzielt. Auch nach einer Betriebszeit von 30 min und 90 min liegt die Porosität noch über dem Streuband für diesen Parametersatz. Erst nach einer noch höheren Betriebsstundenanzahl bewegen sich die erzielten Porositäten in dem erwarteten Bereich, so daß es nötig erscheint, für diesen Parametersatz ein Einbrennen des Triplex-Brenners in Erwägung zu ziehen, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Da durch den Verschleiß bei bestimmten Parametersätzen deutliche Beeinträchtigungen des Gefüges auftreten, muß diese Abnutzung auch anhand des Brenners festzustellen sein.

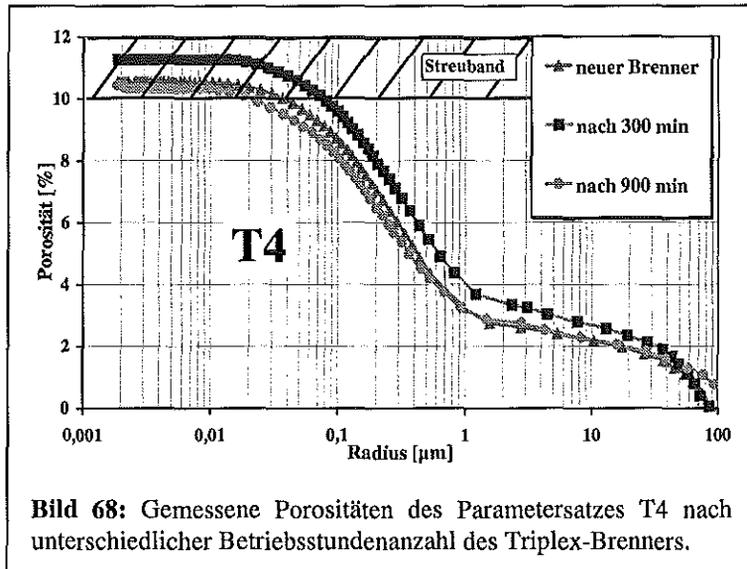


Bild 68: Gemessene Porositäten des Parametersatzes T4 nach unterschiedlicher Betriebsstundenanzahl des Triplex-Brenners.

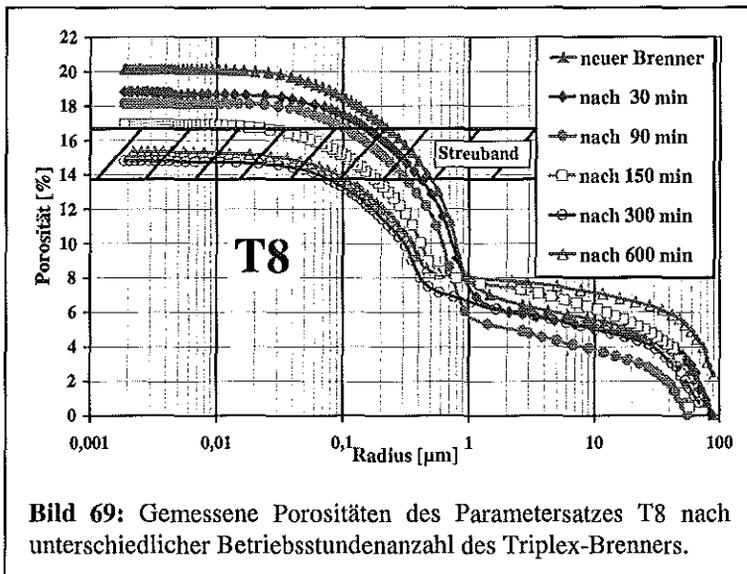


Bild 69: Gemessene Porositäten des Parametersatzes T8 nach unterschiedlicher Betriebsstundenanzahl des Triplex-Brenners.

Das folgende **Bild 70** zeigt das Herzstück des Triplex-Brenners: Die drei Wolfram-Kathoden, die den Ausgangspunkt des elektrischen Lichtbogens bilden mit Kupfersteg, Messinghalterung und Bornitrit-Kathodenführung. Es ist ein neues Trippel abgebildet, sowie der Verschleiß an einem Trippel, der nach 1,5 bzw. 25 Betriebsstunden auftritt. Deutlich ist nicht nur die starke Abnutzung der Kathoden zu erkennen, sondern auch ein trichterförmiger Abbrand

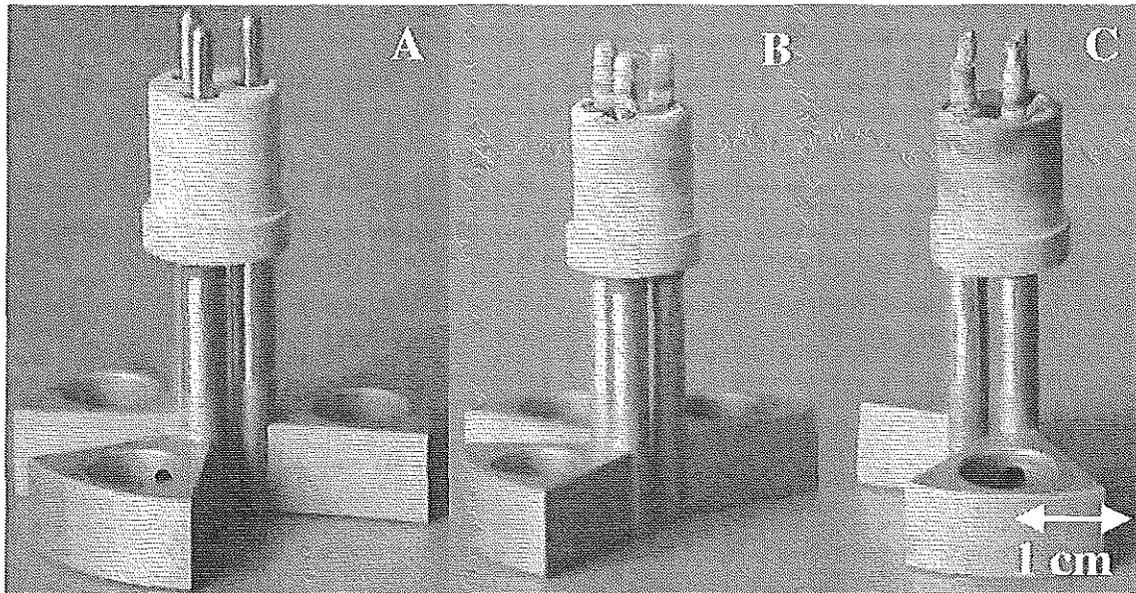


Bild 70: Kathodentripel des Triplex-Brenners mit Messinghalterung, Kupfersteg, Wolframspitze und Bornitrit-Kathodenführung im Neuzustand (A) nach 1,5 (B) und 25 (C) Betriebsstunden.

in der BN-Kathodenführung. Es ist einsichtig, daß sich ein so starker Verschleiß in der Ausbildung einer Schicht bei bestimmten Parametersätzen bemerkbar machen kann; besonders wenn der verwendete Parametersatz empfindlich auf geringste Änderungen reagiert. Da sich dieser Verschleiß in den Versuchsprotokollen nicht durch eine Änderung der Leistung oder Stromstärke erkennen läßt, wurde ein Betriebsstundenzähler für den Brenner installiert. Damit kann bei empfindlichen Parametersätzen sowohl darauf geachtet werden, ob der Triplex-Brenner schon ausreichend belastet wurde, als auch festgestellt werden, ob die angezeigte Betriebsstundenanzahl einen Wechsel des Kathodentripels nötig macht. Als weitere Maßnahme wurden gezielt Parametersätze mit niedrigeren Stromstärken von 300 A (anstelle 360 A) verwendet, um die Belastung der Kathoden weiter zu reduzieren.

Der Verschleiß beim F4-Brenner macht sich durch ein geringes Abfallen der Spannung bemerkbar, was als Indikator für einen anstehenden Brennerwechsel verwendet wird. Die Abnutzung des Brenners macht sich dabei in einer Riefenbildung (Strecke, über die der Lichtbogenfußpunkt bevorzugt wandert) wie in **Bild 71** oder durch Einbrennen von Löchern an der Kathodenspitze (stationärer Lichtbogenfußpunkt) bemerkbar. Die Standzeiten betragen dabei jedoch mindestens 50 h bis 100 h mit einem wesentlich weniger dramatischen Verschleißbild als beim Triplex-Brenner. Ein Einfluß des üblichen Verschleißes auf die Ausbildung der Plasmaspritzschicht konnte bei der Bond-Coat Herstellung mittels VPS und bei der Top-Coat Herstellung mittels APS nicht beobachtet werden. Durch die sich ständig ändernde Lichtbogenlänge und der damit verbundenen unterschiedlichen Einbringung von Wärme in die Flamme kam es bei mit dem F4-Brenner gespritzten ZrO_2 -Proben häufiger zu Inhomogenitäten in der Porenverteilung, so daß vereinzelt Bereiche mit z.B. sehr großen Poren auftraten. Das war beim Triplex-Brenner nicht der Fall.

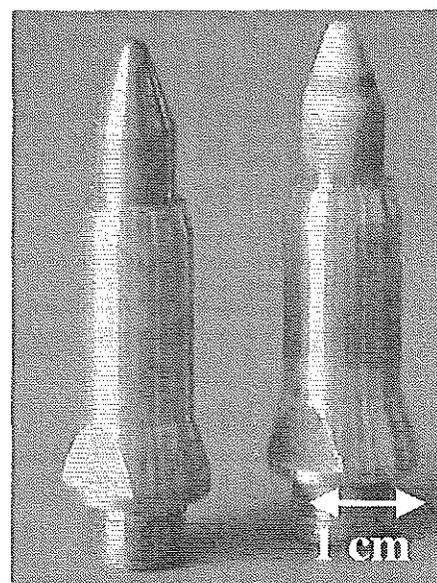


Bild 71: Neue (links) und ältere Kathode (rechts) eines F4-Brenners.

4.2.4 Korngrößenverteilungen und Elementanalyse der Spritzpulver

Insgesamt wurden im Laufe der Untersuchungen folgende fünf verschiedenen Pulver zur Top-Coat Herstellung verwendet:

1. Das Erscheinungsbild des ausschließlich mit dem F4-Brenner verspritzten Amperit 827.090 ist in **Bild 72** zu erkennen. Es handelt sich hierbei um ein agglomeriert gesintertes, nicht nachverdichtetes Pulver mit – im Vergleich zu den anderen Pulvern – extrem feiner Kornfraktion (**Bild 73**). Durch das agglomerierende Sintern besitzen die Teilchen ein sehr großes Oberflächen / Volumen - Verhältnis. In Verbindung mit dem geringen Teilchendurchmesser kommt es zu einer sehr guten Wärmeinleitung in die Keramik, was die Herstellung dichter Schichten begünstigt, wie sie in **Bild 55** (HA1) zu sehen ist. Für höherporöse Wärmedämmschichten kam dieses Pulver daher nicht in Frage.

2. Die mit dem F4-Brenner verspritzten Metco-Pulver 204 NS, 204 B-NS und 204 NS-G, sind in **Bild 74** zu sehen. Die äußerst runde und glatte Oberfläche bestätigt ein sprühgetrocknetes und im Ofen nachverdichtetes Pulver (HOSP-Pulver). Die Zusammensetzung aller Pulver sind ebenso identisch wie die KGV der Pulver 204 NS und 204 NS G. Lediglich das 204 B-NS weist eine etwas schärfere Verteilung auf, wobei aber alle Maxima der Verteilungen mit unterschiedlicher Intensität zwischen 50 μm und 60 μm liegen (**Bild 75**). Da das Spritzverhalten der Pulver identisch war, wurde das Metco 204 NS im Laufe der Versuche als Standardpulver ausgewählt. Das ist auch der Grund, weshalb dieses Pulver nach Beendigung der Parameterstudie mit dem Praxair-Pulver auch für den Triplex-Brenner

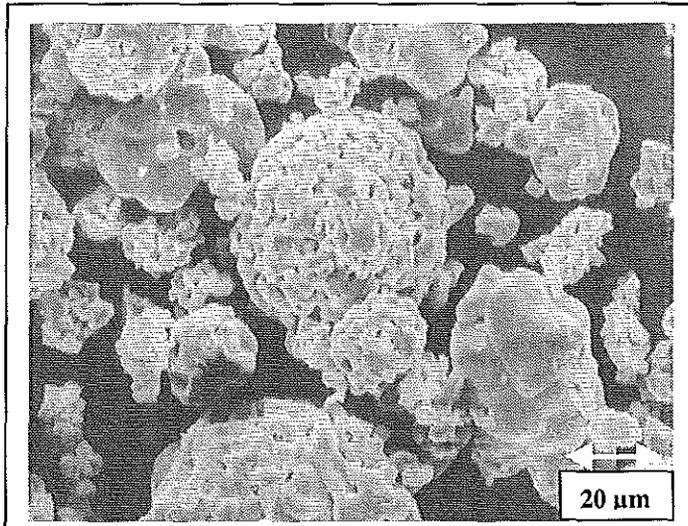


Bild 72: REM-Aufnahme des Amperit 827.090 Pulvers.

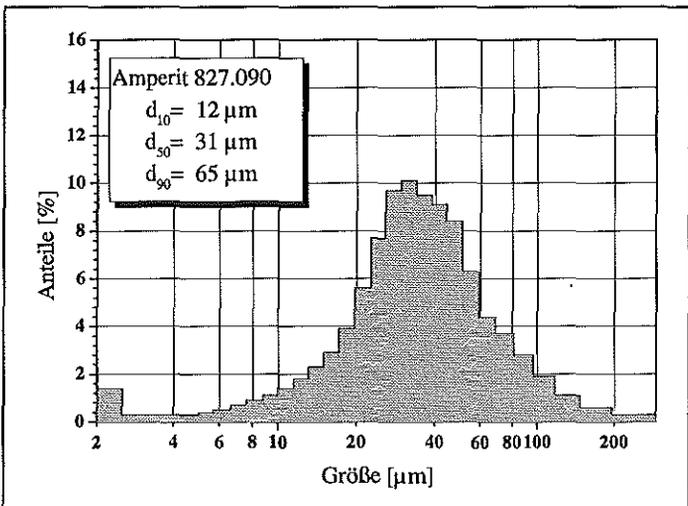


Bild 73: KGV des Amperit 827.090 Pulvers.

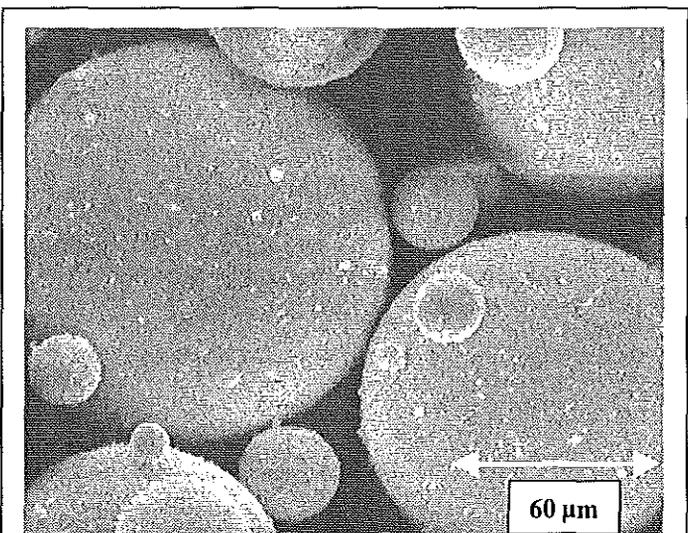


Bild 74: REM-Aufnahme des Metco 204-NS Pulvers.

eingesetzt wurde. Dabei kamen die ermittelten Effekte der Studie einer schnellen Parameterneufindung zur Herstellung der Schichten mit diesem Pulver zugute.

3. Das Erscheinungsbild des ausschließlich für den Triplex-Brenner verwendeten Praxair AWN ZRO 1960 Pulvers ist in **Bild 76** zu sehen. Es handelt sich hierbei ebenfalls um ein sprühgetrocknetes Pulver, das jedoch plasmanachverdichtet wurde und deshalb eine rauhere Oberfläche als das Metco-Pulver besitzt. Daher kommt der weniger solide, weniger feste Eindruck der Pulverpartikel zustande. Tatsächlich zerfiel das Pulver unter der Belastung, die durch die US-Behandlung während der Teilchengrößenbestimmung auftritt. Das Maximum der Partikelgrößenverteilung wandert deutlich in Richtung der kleineren Durchmesser (**Bild 77**), was auch wesentlich kleinere d_{10} -, d_{50} - und d_{90} -Werte zur Folge hat. Diese Zerstörung des Pulvers wird zudem durch den ca. 20-fach höheren Anteil an Pulverpartikeln $< 3 \mu\text{m}$ belegt, die das Ausgangspulver ohne die 3 x 5 minütige Ultraschallbehandlung nicht aufweist.

Wiederholungsmessungen an den anderen Pulvern wiesen darüber hinaus eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Methode nach, so daß Abweichungen der d_{10} , d_{50} und d_{90} -Werte von nur wenigen Mikrometern auftraten.

Die Zusammensetzungen der einzelnen Pulver ist in **Tabelle 6** aufgelistet, wobei für die drei Metco-Pulver wiederum das 204 NS Pulver stellvertretend für die anderen angegeben ist. Für die späteren Untersuchungen interessiert besonders das Metco- und das Praxair-Pulver, weil das Amperit-Pulver für unsere Anwendungen zu dichte Schichten lieferte und nicht zum Standard zählte. Es fällt auf, daß das Praxair-Pulver zwar ei-

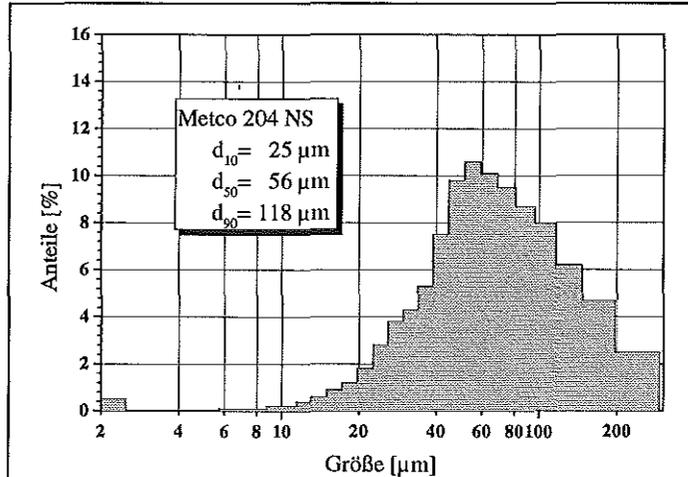


Bild 75: Korngrößenverteilung des Metco 204 NS Pulvers, die praktisch identisch der des 204 NS-G Pulvers ist.

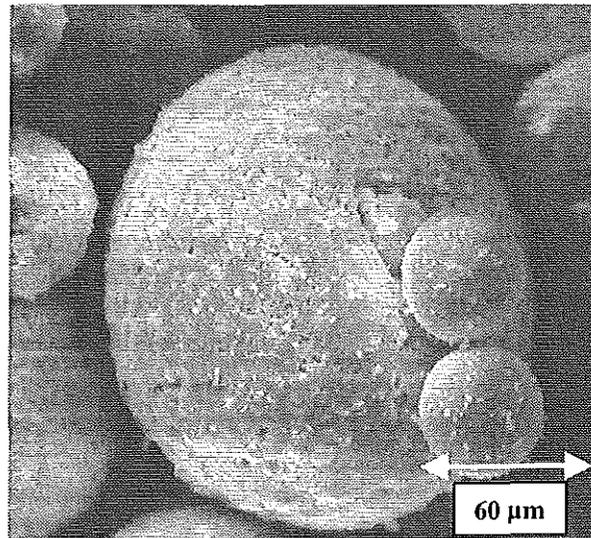


Bild 76: REM-Aufnahme des Praxair AWN ZRO 1960 Pulvers.

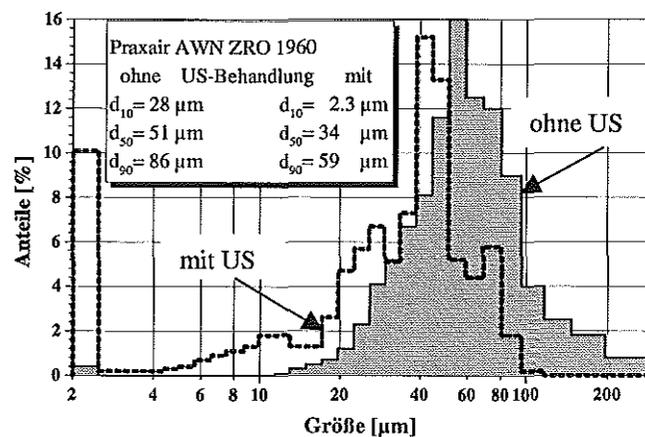


Bild 77: Partikelgrößenverteilungen des Pulvers Praxair AWN ZRO 1960 mit und ohne Ultraschallbehandlung.

nen um 1 % höheren Prozentsatz an dem Stabilisationselement Yttrium enthält, dafür aber bedeutend mehr Fremdelemente aufweist, vor allem was Aluminium und Silizium anbelangt. Das ist für das Plasmaspritzen zwar unerheblich, bewirkt aber deutlich Unterschiede im Sinterverhalten der hergestellten Schichten (siehe dazu **Kapitel 4.3.1**).

	Metco 204 NS Gew. %	Praxair AWN ZRO-1960 Gew. %	Amperit 827.090 Gew. %
ZrO ₂	88.87	89.07	89.21
Y ₂ O ₃	7.71	8.74	7.36
HfO ₂	1.57	0.83	1.77
Al ₂ O ₃	0.004	0.032	0.087
CaO	0.019	0.019	0.010
MgO	0.002	0.002	0.001
SiO ₂	< 0.011	0.144	0.021
TiO ₂	0.061	0.017	0.040
CeO ₂	0.001	0.007	0.011
Fe ₂ O ₃	/	0.012	/

Tabelle 6: Haupt- und Nebenbestandteile (Oxide) der unterschiedlichen keramischen Plasmaspritzpulver.

4.2.5 Elastizitätsmodul- und Härtemessungen

Um eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit zu erhalten, wurden sämtliche E-Modulmessungen an *einem* Gerät und von *einem* Operator durchgeführt, wobei generell die Meßpunkte statistisch in der Schicht verteilt wurden. Die statistische Verteilung ist notwendig, weil bei einem plazierten Setzen der Indentereindrücke ausschließlich in die Keramik zwar Mikrorisse den E-Modulwert beeinflussen würden nicht aber die größeren Poren. Der damit erzielte Wert wäre unabhängig von der Makroporosität der untersuchten Schicht, was aber nicht Ziel einer Untersuchung zur Charakterisierung von Wärmedämmschichten sein kann.

Zudem besteht ein genereller Unterschied, ob die Messungen senkrecht oder parallel zur Oberfläche durchgeführt werden. Je nach Herstellungsbedingungen kann es nämlich zu einer unterschiedlich starken Verklammerung der Fladen in paralleler oder senkrechter Richtung kommen. Wie in **Bild 78** zu sehen, muß dieser Effekt jedoch nicht immer auftreten; ebenso kann nicht generell gesagt werden, in welcher Richtung mit einem höheren E-Modul zu rechnen ist. Für eine Simulation des Schichtverhaltens müssen daher beide Werte bestimmt werden. Zum Vergleich unterschiedlicher

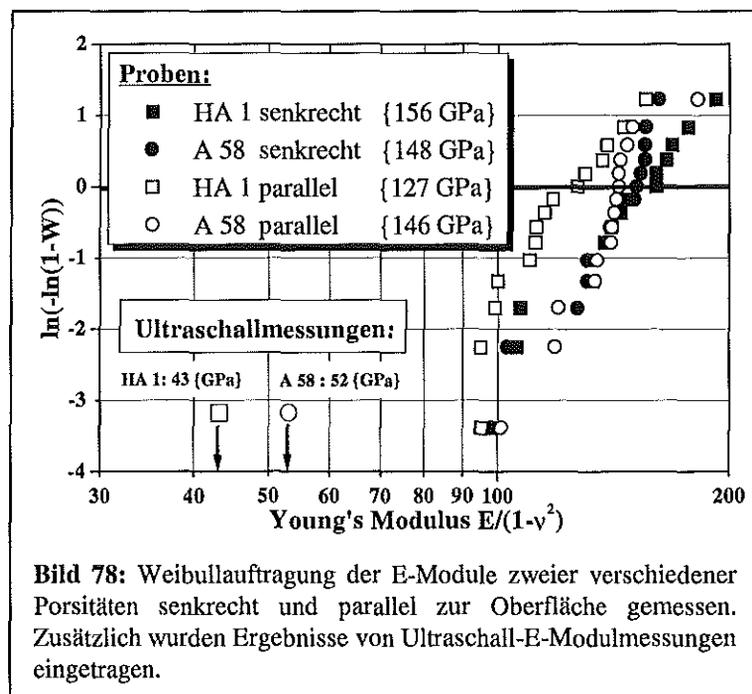


Bild 78: Weibullauftragung der E-Module zweier verschiedener Porositäten senkrecht und parallel zur Oberfläche gemessen. Zusätzlich wurden Ergebnisse von Ultraschall-E-Modulmessungen eingetragen.

Schichten, der einer Weiterentwicklung dienen soll, reicht zunächst als Anhalt die Bestimmung eines Wertes. Aufgrund der leichteren Probenpräparation (senkrecht Einbetten der Schichtverbände) wurden alle vorliegenden Untersuchungen parallel zur Oberfläche durchgeführt. Ein bedeutender weiterer Vorteil besteht darin, daß bei dieser Art der Messung nicht mit einem Einfluß des Substrates auf das Meßergebnis zu rechnen ist. Bei dünnen Schichten oder großen Auflagekräften (Indentereindrücken) wird der Wert der Messung dann nämlich häufig verfälscht. So lieferten Vergleichsmessungen freistehender Schichten und Schichten auf Substrat die gleichen Ergebnisse. Zudem haben Untersuchungen gezeigt, daß es unerheblich ist, ob die Probe Kontakt zum Probentisch besitzt oder durch Einbettmasse von ihm getrennt ist (**Bild 79**). Es kommt folglich nicht zu einem ‚Nachfedern‘ bei der Messung, wie **Bild 80** belegt. Darüber hinaus ist in diesem Diagramm zu sehen, daß eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte mit weniger als 3 % Abweichung erreicht wird.

Bild 78 zeigt, daß die mittels Ultraschallmethode parallel zur Oberfläche gemessenen E-Module der gleichen Schichten nur ungefähr $\frac{1}{3}$ der Werte der Mikroindentermethode betragen. Das weist darauf hin, daß bei der Ultraschallmethode die Schicht mit allen Inhomogenitäten ganzheitlich erfaßt wird, während bei den Indentermessungen vor allem lokale Effekte eine Rolle spielen und nicht alle „Störstellen“ gleichzeitig in das Ergebnis einfließen.

Zum Erlangen einer ausreichenden Statistik wurden generell 20 Messungen durchgeführt und in einem Weibull-Diagramm

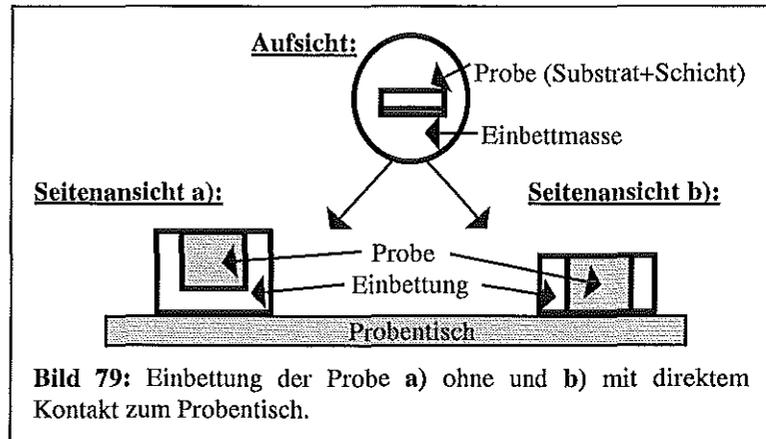


Bild 79: Einbettung der Probe a) ohne und b) mit direktem Kontakt zum Probentisch.

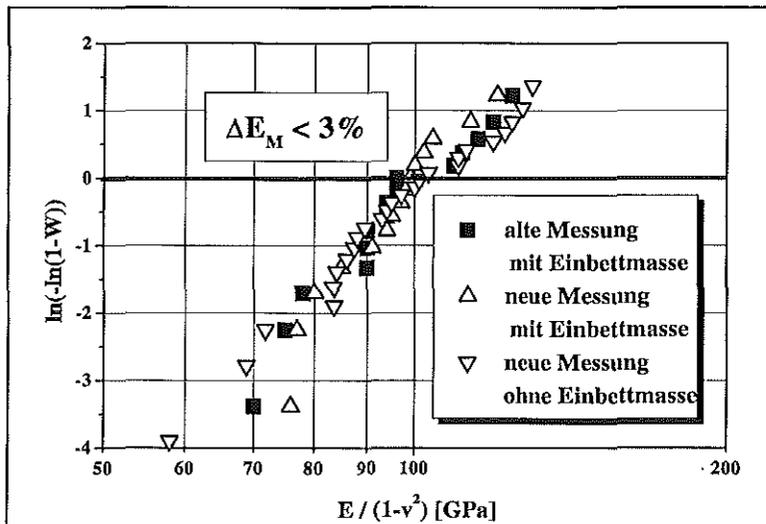


Bild 80: Weibullauftragung des Vergleiches von Ergebnissen alter E-Modulmessungen mit neuen E-Modulmessungen mit und ohne direktem Kontakt zum Probentisch. Probe A66.

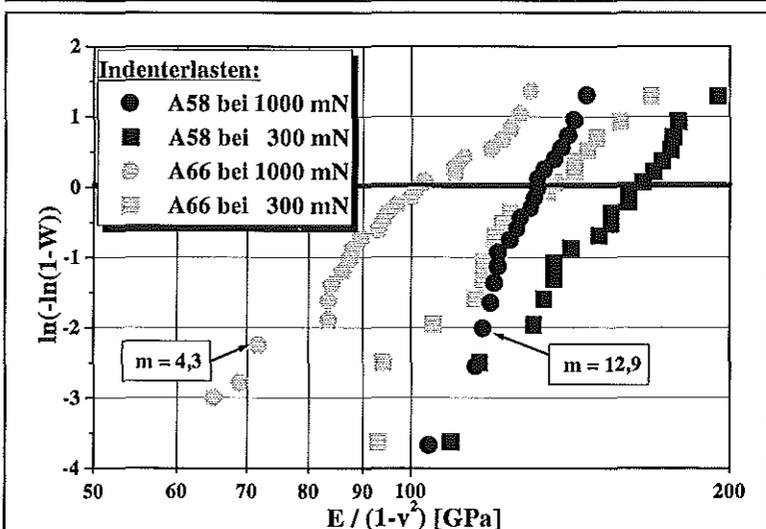


Bild 81: Weibullauftragung von E-Modulmessungen der Schichten A58 (ca. 18 % Porosität) und A66 (ca. 25 % Porosität) bei unterschiedlichen Belastungen des Indenters.

aufgetragen. Die Prüfkraft von 300 mN wurde bald zugunsten der maximalen Prüfkraft des Gerätes von 1000 mN verändert, weil höhere Prüflasten auch größere Indentereindrücke ($1000 \text{ mN} \approx 15 \mu\text{m}$) bewirken. Je größer der Indentereindruck ist, desto besser wird auch der Einfluß der großen Poren berücksichtigt. Die Wahrscheinlichkeit, eine die Messungen beeinflussende Pore zu treffen, steigt nämlich mit dem Durchmesser des Eindrucks. Zudem wird die Wahrscheinlichkeit von Fehlmessungen vermindert, bei denen der Indenter in eine große Pore trifft, diese allerdings gar nicht als Pore erkennt, da ihr Durchmesser wesentlich größer ist als der des Indenters. Die Gesamtporosität der Probe erscheint dann niedriger als sie tatsächlich ist, was sich durch einen höheren E-Modul bemerkbar macht. In **Bild 81** ist zu sehen, daß die Werte der E-Module bei Messungen mit 1000 mN ca. 30 GPa niedriger liegen als bei Messungen an den gleichen Schichten mit 300 mN. Vergleicht man die Steigungen der 1000 mN Kurven miteinander, stellt man fest, daß die Probe höherer Porosität (A66) mit $m = 4,3$ eine wesentlich geringere Steigung aufweist als die Probe mittlerer Porosität (A58) mit $m = 12,9$. Die Steigung des Weibull-Diagramms liefert ein Maß für die Streuung der Meßwerte /Wie51/. Die Streuung nimmt mit zunehmender Porosität zu – oder anders ausgedrückt: Eine große Steigung spiegelt ein homogenes Gefüge wider, was in unserem Fall gleichbedeutend mit einer geringen Porosität ist. Diese Aussage wurde schon eindrucksvoll an den E-Modulmessungen für Substrate und Bond-Coats in **Bild 48** belegt. Die Steigungswerte der Bond-Coats liegen deshalb tiefer als die der Substrate, weil auch Mikrorisse und Poren und damit die Festigkeit der einzelnen Fladen untereinander zum E-Modul und seiner Streuung beitragen. So liegen die Werte für den E-Modul der Bond-Coats deutlich unter dem des St 37 und – erwartungsgemäß – noch weiter unter denen der Nickelbasis-Superlegierung.

Im **Bild 78** und **Bild 80** sind die E-Modulwerte wichtiger Schichten dargestellt, die mit dem F4-Brenner hergestellt wurden: **HA1** mit Inneninjektion und niedriger Porosität (ca. 12 %), **A58** mit Außeninjektion und mittlerer Porosität (ca. 18 %) und **A66** mit Außeninjektion und hoher Porosität (ca. 30 %).

Bild 82 gibt die Ergebnisse von E-Modulmessungen an Schichten an, die beim Faktorenversuchsplan mit dem Triplex-Brenner hergestellt worden waren und in Bezug auf Porosität und AWG für die WDS-Anwendung von Interesse sind. Mit zunehmender Porosität der Schichten ($T4 \Rightarrow T8 \Rightarrow T25$) fällt der zugehörige E-Modul, wobei auch die Schicht mit der niedrigsten Porosität ($T4$, $m = 7,5$) eine höhere Steigung aufweist als die Schicht mit der höchsten Porosität ($T25$, $m = 5,3$). Die Schichten mit den nicht ausgefüllten Symbolen ($T3$, $T30$) zeigen erneut, daß es auch zu gewissen Abweichungen von dieser Regel kommt. So hat z.B. $T30$ eine deutlich höhere Porosität als $T8$, beide besitzen jedoch den gleichen E-Modul. Die von der Porenverteilung und Homogenität her besten Proben der Faktorenversuche $T3$ und $T4$ besitzen praktisch den gleichen E-Modul, $T3$ hat allerdings eine um 2 % höhere Porosität. Die Ursache dafür ist auch hier in der Verklammerung der Fladen untereinander sowie der Mikroporosität zu suchen.

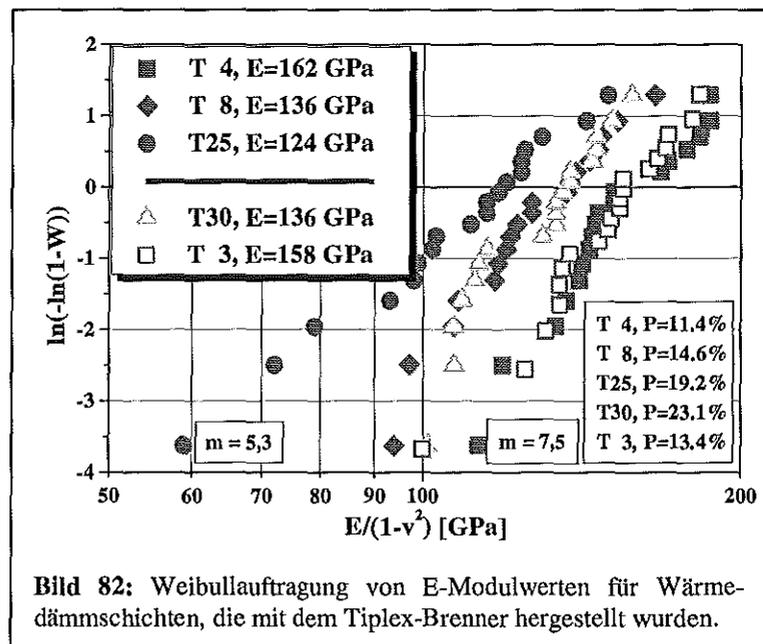


Bild 82: Weibullauftragung von E-Modulwerten für Wärmedämmschichten, die mit dem Triplex-Brenner hergestellt wurden.

Das nebenstehende **Bild 83** gibt die Ergebnisse von Härtemessungen an Top-Coats an, die mit dem F4-Brenner hergestellt wurden. Gemessen wurden wiederum die Proben niedriger (HA1), mittlerer (A58) und hoher (A66) Porosität.

Die Probe niedriger Porosität ist mit Inneninjektion und dem Amperit-Pulver hergestellt, was grundsätzlich andere Voraussetzungen für die Schichtenstehung mit sich bringt als die Außeninjektion der Metco-Pulver der anderen beiden Schichten. A58 und A66 haben trotz unterschiedlicher Porosität nahezu gleiche Härte- werte, wobei die Messungen der Probe A66 jedoch wegen dieser höheren Porosität wesentlich größeren Schwankungen unterworfen waren. Das **Bild 84** zeigt die Härte- werte wichtiger mit dem Triplex-Brenner hergestellter Proben, die alle mit einem Pulver (Praxair) gespritzt worden sind. Hier fällt die Härte der Schichten mit zu- nehmender Porosität von T3 zu T25 ab. Die Schwankungsbreite der Härte ist bei den Proben höherer Porosität (T8, T25) höher als bei den Proben niedriger Porosität (T3, T4). Ein Vergleich der E- Modulwerte von F4- und Triplex- Brenner gespritzten Proben erübrigt sich hier, da der verwendete Brenner nur einer von vielen Parametern ist, der beim Vergleich der unterschiedlichen Porositäten verändert worden ist.

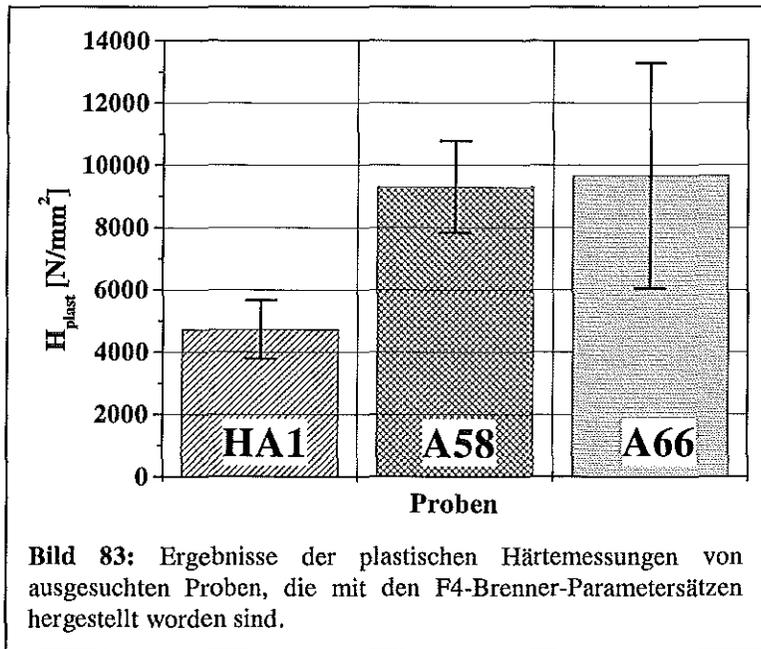


Bild 83: Ergebnisse der plastischen Härtemessungen von ausgesuchten Proben, die mit den F4-Brenner-Parametersätzen hergestellt worden sind.

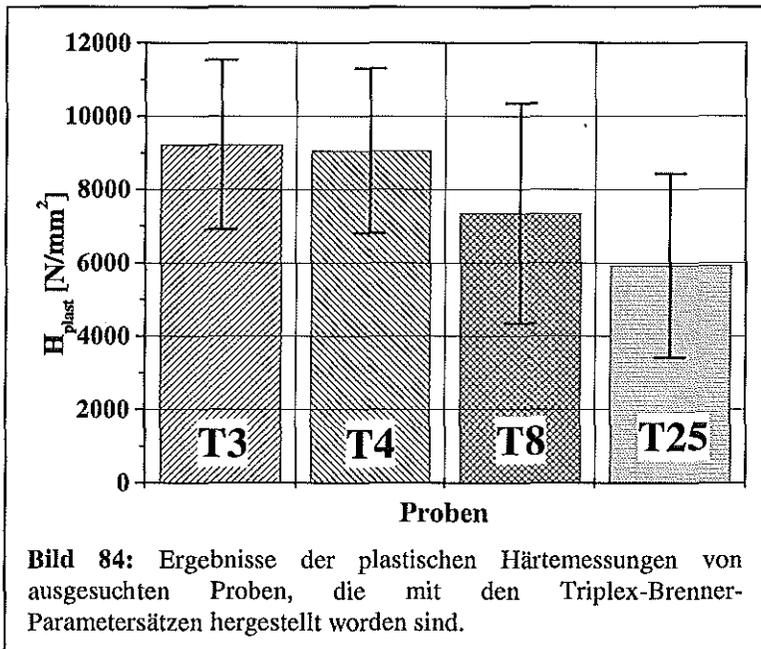


Bild 84: Ergebnisse der plastischen Härtemessungen von ausgesuchten Proben, die mit den Triplex-Brenner-Parametersätzen hergestellt worden sind.

Wie in diesem Abschnitt bereits häufig zur Interpretation herangezogen wurde, ist eine umfassende Beurteilung und Wertung der erzielten Härte- und E-Modulwerte mit einer eingehenden Untersuchung der Porositäten der entsprechenden Schichten ratsam, da beide sehr eng miteinander korrelieren.

4.2.6 Porositätsbestimmungen

Die Porositätsbestimmungen liefern einen ganz entscheidenden Kennwert zur Schichtcharakterisierung. Gerade die Bestimmung exakter Angaben für die Porosität erwies sich mit beiden untersuchten Systemen als nicht trivial, weil es leicht zu Fehlinterpretationen der erlangten Werte kommen kann.

4.2.6.1 Bildanalyse

Bei der Porositätsbestimmung durch die Bildanalyse muß zunächst einmal generell zwischen der manuellen und der automatischen Bildanalyse unterschieden werden.

Die automatische Bildanalyse ist schneller durchzuführen, hat einen geringen Einfluß des Operators auf die Meßwerte und weist daher einen geringeren Wert für die Standardabweichung auf (**Bild 85**). Die gemessenen Werte liegen immer unterhalb denen der manuellen Bildanalyse. Die Ergebnisse der manuellen Bildanalyse liegen näher an der tatsächlichen Porosität der Probe. Durch die immer neue Grauwertangleichung

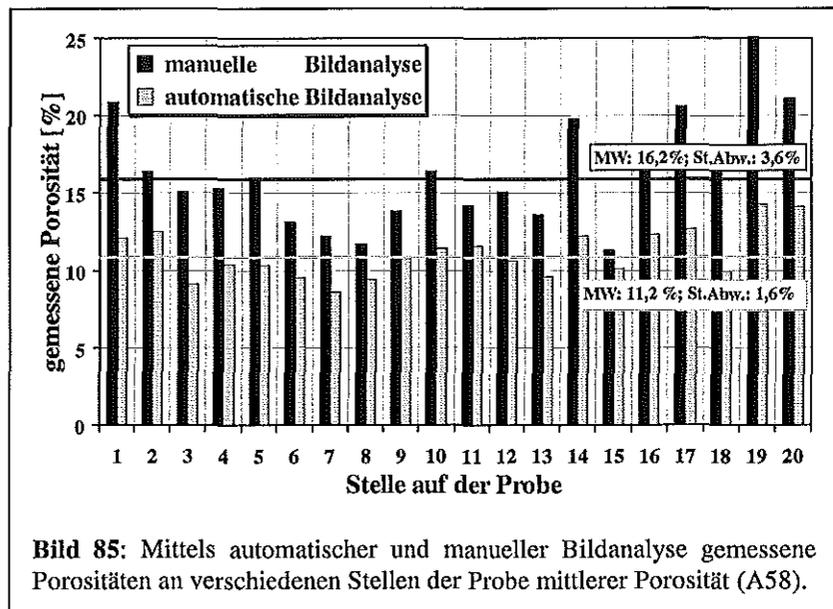


Bild 85: Mittels automatischer und manueller Bildanalyse gemessene Porositäten an verschiedenen Stellen der Probe mittlerer Porosität (A58).

des Operators kommt es jedoch zu einer Standardabweichung, die über doppelt so groß ist wie bei der automatischen Bildanalyse. Zum Vergleich von Proben einer Plasmaspritzsequenz bietet sich die automatische Bildanalyse an. Zur Bestimmung der tatsächlichen Porosität einer Probe liefert die manuelle Bildanalyse die besseren Ergebnisse. Beide Analysemöglichkeiten hängen jedoch entscheidend von der zur Untersuchung ausgewählten Stelle ab. Die subjektive Auswahl des Operators einer „für das Gefüge charakteristischen Porosität“ beeinflusst das Meßergebnis dadurch signifikant. So liegen die Werte für die Porosität an den verschiedenen Stellen einer Probe bei der automatischen Bildanalyse zwischen 8,6 % und 14,3 %, bei der manuellen Bildanalyse zwischen 11,3 % und 25,1 % (**Bild 85**). Auch wenn man davon ausgeht, daß der Operator keine Stelle ganz niedriger oder ganz hoher Porosität auswählen wird, so bleiben diese Untersuchungen doch mit einem Fehler behaftet, der vor allen Dingen dann schwer zu kalkulieren wird, wenn im Laufe der Zeit die Messungen durch unterschiedliche Operateure durchgeführt werden. Das sollte auf jeden Fall vermieden bzw. beim Vergleich mit Daten fremder Institutionen beachtet werden.

Trotz dieser Probleme gibt **Bild 85** auch darüber Auskunft, daß die Porosität einer Probe lokal stark (bis um den Faktor 2) schwanken kann. Grund sind die zahlreichen Einflußgrößen beim Plasmaspritzen. Großen Einfluß hat hier natürlich auch die gewählte Vergrößerung der zu untersuchenden Stelle. Es stellte sich heraus, daß eine 200-fache Vergrößerung der ca. 300 µm starken Top-Coat-Schichten eine charakteristische Stellenauswahl sehr gut ermöglichte und zudem eine Auswertung über und Erfassung der gesamte Schichtdicke sicherstellte. Der ausgewählte Bereich ist dann ca. $\frac{1}{10}$ mm² groß. Die maximale Auflösung ermöglicht das Erfas-

sen von Poren und Rissen bis zu einer minimalen Größe von $0,5 \mu\text{m}$. Um den erfaßten Bereich der Probe nicht noch weiter zu reduzieren, wurde von einer kleineren Vergrößerung abgesehen. Da bei plasmagespritzten Keramiken immer auch ein Mikrorißnetzwerk vorliegt /Bee95, Bul96, Els85, Hei95/, ist der ermittelte Wert der Porosität durch die Bildanalyse um so genauer, je höher die Gesamtporosität der Keramik ist. Im allgemeinen werden die Mikrorisse aber von der Bildanalyse nicht erfaßt. Die folgende **Tabelle 7** gibt einen Überblick über gemessene Porositätswerte unterschiedlich gespritzter Wärmedämmschichten:

Probenbezeichnung	Brennersystem	automatische Bildanalyse	manuelle Bildanalyse	Quecksilberporosimetrie
HA1	F4	3,6 %	9,7 %	12,5 %
A58	F4	11 %	16 %	17,9 %
A66	F4	27 %	32 %	17,7 %
T3	Triplex	/	9,5 %	13,0 %
T8	Triplex	/	11,5 %	14,6 %
T25	Triplex	/	17,8 %	23,1 %

Tabelle 7: Mittels verschiedener Analysensysteme gemessene Porositäten für unterschiedliche Wärmedämmschichten.

Um auch die Risse und kleinen Poren unterhalb von $0,5 \mu\text{m}$ erfassen zu können, bedarf es einer genaueren Analyseverfahren – der Quecksilberporosimetrie.

4.2.6.2 Quecksilberporosimetrie (Hg-P)

Langwieriger, umständlicher, teurer und schwieriger sind die Untersuchungen der Porosität mittels Quecksilberporosimetrie (Hg-P). Der große Vorteil dieser Meßmethode liegt allerdings darin, daß Poren bis zu einem kleinsten Radius von $1,8 \text{ nm}$ festgestellt werden können und darüber hinaus auch Aussagen über die Porengrößenverteilung gemacht werden können. Wie Untersuchungen gezeigt haben (**Bild 86**), können Messungen generell reproduzierbar bis auf einen relativen Fehler von ca. $5,5 \%$ durchgeführt werden. Deutlich zu sehen ist in diesem Diagramm die bimodale Porenverteilung der keramischen Wärmedämmschicht. Dabei fällt auf, daß der Anstieg zum 2. Plateau durch die Bildanalyse nur unzureichend, je nach Schicht teilweise auch gar nicht erfaßt werden kann, weil ihre Auflösung bei $0,5 \mu\text{m}$ endet; d.h., daß nur die Hg-P den korrekten Anteil der Mikroporosität an der Gesamtporosität erkennt und somit die automatische, aber auch die manuelle Bildanalyse generell zu niedrige Porositätswerte liefern. Diese Mikroporosität stellt einen Anteil von ca. 6% an der absoluten Porosität einer plasmagespritzten keramischen ZrO_2 - Schicht. Vergleicht man diese Aussage mit den Werten aus **Tabelle 7**, stellt man folgendes fest:

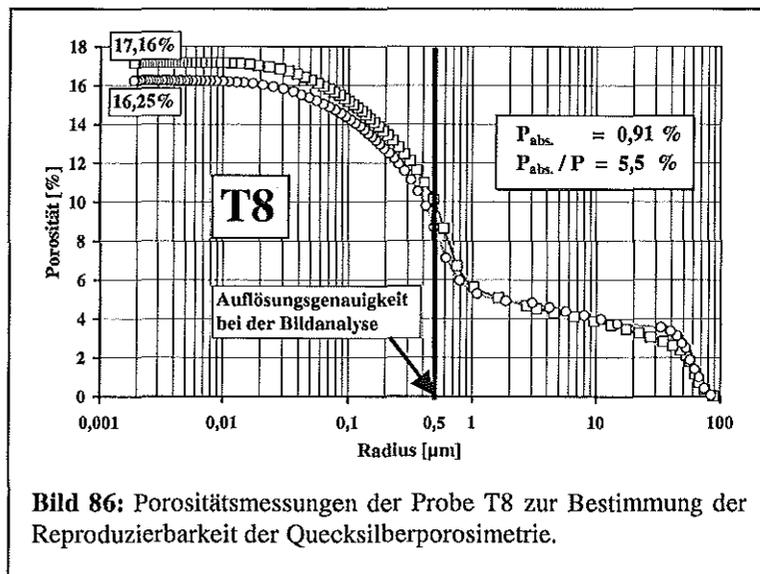


Bild 86: Porositätsmessungen der Probe T8 zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Quecksilberporosimetrie.

Man stellt fest, dass die automatische Bildanalyse nur die Porosität der großen Poren erfasst, während die Quecksilberporosimetrie die gesamte Porosität, einschließlich der Mikroporen, misst. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit der Hg-P-Methode für eine genaue Bestimmung der Gesamtporosität.

- Mit einer Ausnahme liegen die Porositätswerte der Hg-P tatsächlich höher als die der Bildanalysen. Die Differenz zwischen manueller Bildanalyse und Hg-P ist jedoch immer geringer als 4 %. Das liegt daran, daß, je nach Grauwertanpassung bei der manuellen Bildanalyse, die Ränder der Poren überproportional als Porosität mit eingerechnet werden. So kann es sein, daß die Bildanalyse einen höheren Wert „erkennt“ als tatsächlich vorliegt. Für die Probe A58 werden so 16 % angegeben, obwohl 12 % der richtigere Wert wäre, wie auch das folgende

Bild 87 zeigt. Bei einem Radius von 0,5 µm werden 12 % Porosität der Schicht angezeigt. Eine andere Ursache für das Erzielen dieses hohen Wertes kann die Wahl der ausgesuchten Stelle sein, die eine höhere Porosität aufweisen könnte als die Schicht im Mittel tatsächlich besitzt. Da bei der Hg-P immer größere Teile des ganzen Volumens untersucht werden, kann hierbei dieser Fehler nicht auftreten. Voraussetzung dafür ist natürlich

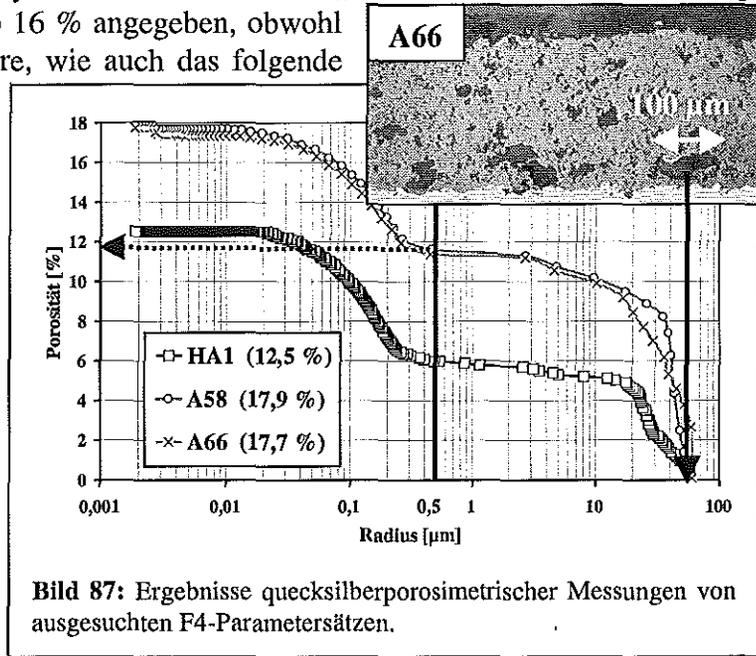


Bild 87: Ergebnisse quecksilberporosimetrischer Messungen von ausgesuchten F4-Parametersätzen.

die Entnahme eines geeigneten Probenstücks aus der gesamten Schicht, das keine – z.B. durch Randeffekte – uncharakteristische Porosität aufweist.

- Die Porositätswerte der Proben mit dem Parametersatz A66 liegen bei der Quecksilberporosimetrie deutlich unter den Ergebnissen der Bildanalyse. Grund dafür ist die hohe Anzahl an Poren großen Durchmessers bei diesem Parametersatz, der in dem angefügten Bild der Probe deutlich zu erkennen ist (**Bild 87**). Durch das Eigengewicht des Quecksilbers im Meßgerät laufen diese Poren zu, bevor die eigentliche Messung beginnt, und können deshalb nicht erfaßt werden. Der angegebene Wert ist folglich niedriger als der tatsächliche Porositätswert. Darin besteht der große Nachteil der Quecksilberporosimetrie:

Der maximal zu erfassende Radius ist auf ca. 50 µm bis 60 µm beschränkt.

Generell sind solche großen Poren für Wärmedämmschichten aber auch unerwünscht, weil sie Schwachstellen des Gefüges darstellen und somit die (mechanische) Haltbarkeit des Systems verringern.

Durch Verringerung der Füllhöhe vermindert sich auch der Druck des Quecksilbers auf die Probe zu Beginn der Messung. Wie schon in **Bild 86** zu sehen,

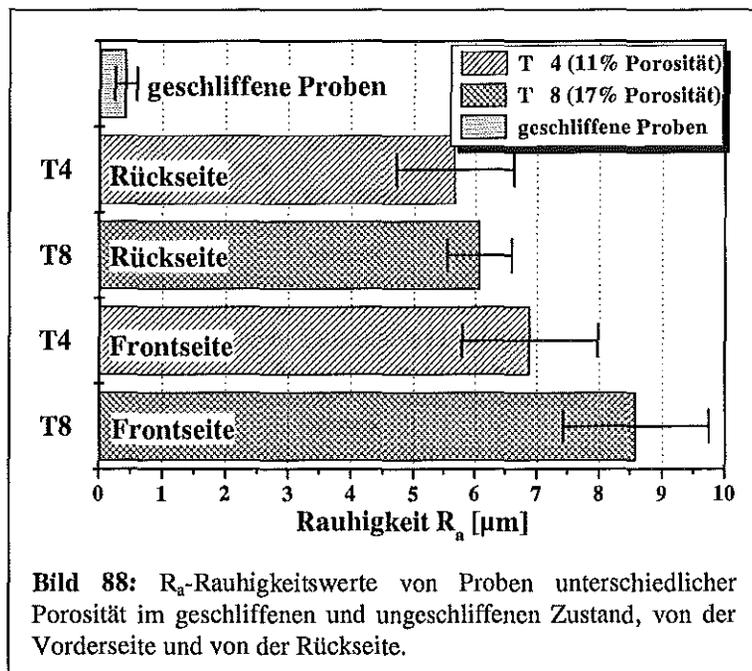


Bild 88: R_a -Rauhigkeitswerte von Proben unterschiedlicher Porosität im geschliffenen und ungeschliffenen Zustand, von der Vorderseite und von der Rückseite.

können dann Porenradien bis zu maximal 100 μm festgestellt werden. Als negativer Effekt wird dann aber mitunter die Oberflächenrauigkeit der abgelösten Schichten als Porosität mitgemessen.

Die resultierenden Oberflächenrauigkeiten zweier mit unterschiedlichen Parametersätzen hergestellten Proben ist in **Bild 88** zu sehen. Die Probe höherer Porosität weist sowohl an der Frontseite als auch an der Rückseite eine höhere Rauigkeit auf als die entsprechenden Seiten der Probe niedrigerer Porosität. Die mit Grit 320 geschliffenen Proben weisen alle nur noch eine Rauigkeit von ca. 0,5 μm auf. Die gemessenen Porositäten für die Probe niedriger Porosität (T4) sind in dem folgenden **Bild 89** für den geschliffenen, ungeschliffenen (as sprayed) und geschliffen und anschließend ultraschallgereinigten Zustand aufgetragen.

Die Graphen für die geschliffene und die ungeschliffene Probe liegen im Verhältnis zur Auflösungsgenauigkeit dieser Meßmethode sehr gut übereinander, so daß zwischen beiden Proben kein deutlicher Unterschied in der Porosität festzustellen ist. Es sind weder Unebenheiten abgetragen worden, die das Ergebnis der quecksilberporosimetrischen Untersuchungen beeinflusst hätten, noch sind Poren beim Schleifen zugeschmiert worden. Vielmehr belegt das Ergebnis einmal mehr die hohe Reproduzierbarkeit der Hg-P. Die zusätzlich ultraschallbehandelte Probe zeigt zwischen ungefähr 0,7 μm und 40 μm einen anderen Kurvenverlauf. Da jedoch die Proben ‚as sprayed‘ und ‚geschliffen‘ die gleichen Porositäten und Kurvenverläufe aufweisen, kann der unterschiedliche Porositätsverlauf der ultraschallbehandelten Probe nicht mit dem Freisprengen von – durch das Schleifen zugeschmierter – Poren begründet werden. Denkbar wäre hier eine gewisse Schädigung des Gefüges, die durch die Ultraschallbehandlung verursacht wird.

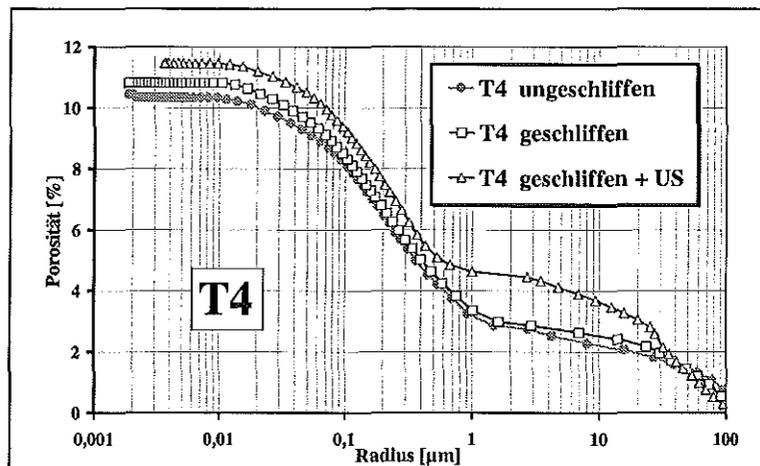


Bild 89: Gemessene Porositäten der Probe niedrigerer Porosität (T4) nach unterschiedlichen Behandlungsschritten.

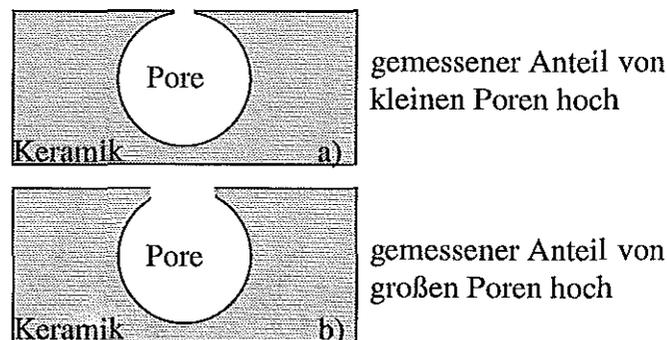


Bild 90: Unterschiedliche Porositätsverteilung bei praktisch gleichem Gesamtporenvolumen und -verteilung; a) vor der Ultraschallbehandlung und b) nach der Ultraschallbehandlung.

Denkbar wäre hier eine gewisse Schädigung des Gefüges, die durch die Ultraschallbehandlung verursacht wird. Dadurch könnten z.B. Risse geweitet werden, so daß mehr große Poren (zwischen 10 und 30 μm) gemessen werden und weniger kleine (zwischen 0,7 und 3 μm). Prinzip: Großes Porenvolumen wird bei einer kleinen Zugangsöffnung (Riß) als kleines Porenvolumen ausgewertet (**Bild 90**). Das könnte den unterschiedlichen Verlauf der Graphen erklären.

Ganz anders hingegen verhalten sich die gemessenen Porositäten nach den unterschiedlichen Behandlungsschritten bei den Proben höherer Porosität T8 (**Bild 91**). Hier liegt der Wert für die ungeschliffene Probe deutlich über dem der geschliffenen, wobei der Unterschied vor allem durch den Anteil an großen Poren oberhalb von Radien zwischen 50 μm bis zu 100 μm zustande kommt. Es handelt sich bei diesen Radien jedoch um Poren, die an Hand der

Schliffbilder in dieser Größe in den Schichten nie nachgewiesen werden konnten. Das einzige mal, wo Poren dieser Größenordnung aufgetreten sind war die Probe A66 (Bild 87), die als extremes Beispiel für große Poren in keramischen Wärmedämmschicht aus ZrO_2 angesehen werden muß. Im Schliffbild der Probe T8 sind Poren mit einem Durchmesser $>100 \mu m$ nicht auffindbar, so daß der Schluß nahe liegt, daß es sich hierbei nur um die Oberflächenrauigkeit handeln kann, die bei niedrigen Drücken als Porosität mitgemessen wird. Die Porosität der geschliffenen Probe von T8 liegt nämlich deutlich tiefer, und auch der Verlauf der Porosität der geschliffenen und ultrageschallten Probe kann, wie schon beim Parametersatz T4, mit der Schädigung des Gefüges durch die zusätzliche Behandlung durch Ultraschall begründet werden. Der Grund, weshalb nur bei der höheren Porosität ein Einfluß der Oberflächenrauigkeit in die Porositätsmessungen mit einfließt, ist folgender:

Beim Plasmaspritzen mit Parametersätzen, die eine hohe Porosität zur Folge haben, schmelzen die Pulver nicht vollständig auf. Durch die nicht vollständig aufgeschmolzenen Pulverteilchen kommt es zu einer höheren Porosität und damit auch zu einer höheren Oberflächenrauigkeit der Schicht. So ist die Oberflächenrauigkeit der Probe T4 deutlich niedriger als die der Probe T8, was nicht nur im Bild 88 sondern auch im Bild 92 zu erkennen ist. Die Abstände zwischen den einzelnen Rauigkeitsspitzen liegen dabei durchaus in Größenordnungen von $100 \mu m$ und können so bei einer unvollständigen Benetzung der Oberfläche mit Quecksilber einen Einfluß auf das Meßergebnis haben. Während vor dem Schleifen über 4 % der Gesamtporosität der im Gefüge nicht nachweisbaren Poren mit Radien größer als $60 \mu m$ zugewiesen wurden, sind es nach dem Schleifen nur noch weniger als 1 %, was auf einzelne große Poren oder vereinzelt Krater (Defekte) in der Oberfläche zurückgeführt werden kann.

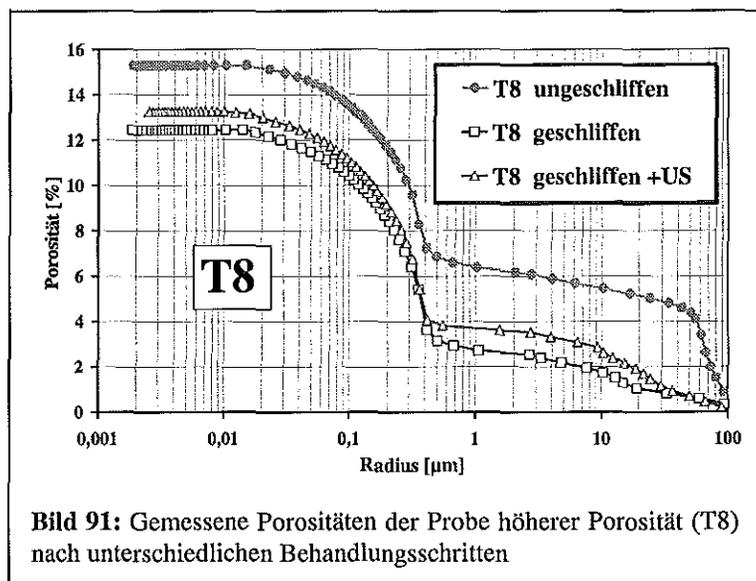


Bild 91: Gemessene Porositäten der Probe höherer Porosität (T8) nach unterschiedlichen Behandlungsschritten

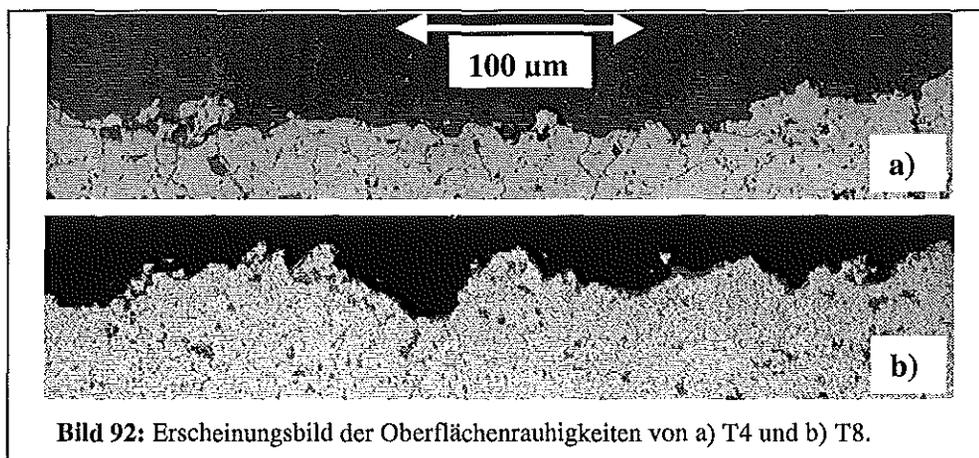


Bild 92: Erscheinungsbild der Oberflächenrauigkeiten von a) T4 und b) T8.

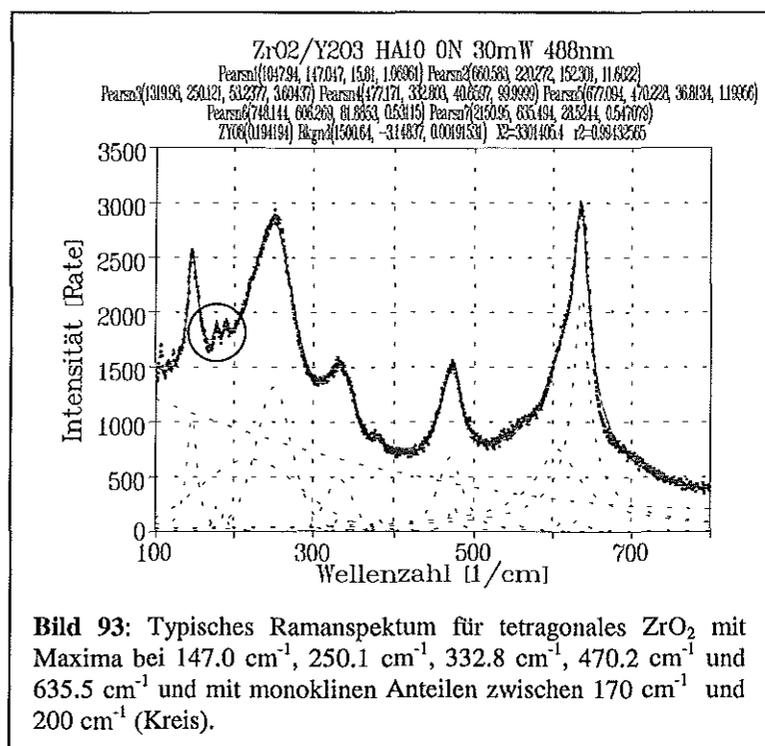
Gerade also bei geringen Quecksilbermengen und hohen Schichtporositäten muß unbedingt der Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf das Ergebnis berücksichtigt werden, um Fehler bei der Auswertung zu vermeiden. Ungenauigkeiten hingegen, die das Gerät beim automatischen

Einfüllen des Quecksilbers in das Meßvolumen macht, können nicht vermieden, müssen aber beachtet werden. So schwankt der Füllstand des Kapillarröhrchens um $\pm 10\%$ des Sollwertes. Das Gerät rechnet zwar mit dem exakten Wert für das Füllvolumen weiter, der Einfluß auf das ungewollte Erfassen der Oberflächenrauigkeit als Porosität ist aber oben eingehend geschildert worden. So kam es zu Abweichungen von 1% bis 2% absoluter Porosität bei Schichten nominell gleicher Porosität aufgrund geringfügiger Unterschiede des Füllvolumens.

4.2.7 Ramanspektroskopie

Die ramanspektroskopischen Untersuchungen sollten Aufschluß geben über die Spannungsverhältnisse, die besonders in Schichten mit gekrümmten Oberflächen zum Versagen des Wärmedämmschichtsystems beitragen. Die an unverspannten ZrO_2 durchgeführten Messungen wiesen auf 2-3 Wellenzahlen die gleiche Lage der Maxima auf, wie auch in der Literatur

/Ker73, Kim95/ zu finden (Bild 93). Die Abweichungen sind auf Eigenarten des spezifischen Ramanmikroskops und auf unterschiedliche Eichungen zurückzuführen. Als Problem für die Auswertungen der Messungen erwiesen sich jedoch die großen Peakbreiten, die hohe Unordnung in Verbindung mit der kleinen Kristallitgröße und Verzerrungen des Gefüges widerspiegeln. Berücksichtigt man, daß nur ca. 4 Wellenzahlen (cm^{-1}) pro GPa Druck als Verschiebung erwartet werden, dann bergen Peakbreiten in der Größenordnung von über $30\ cm^{-1}$



natürlich große Ungenauigkeiten bei der Peakauswertung. Aus technischen Gründen konnten zudem für die in situ Eichuntersuchungen nur Zugspannungen bis 100 MPa aufgebracht werden. Da Keramiken gegenüber Druckspannungen toleranter sind, wären bei dieser Belastungsart höhere Spannungen und somit größere Verschiebungen der Peaklagen zu erwarten gewesen. So jedoch konnte trotz einzelner Anfitzungen der Peaks mittels Gauss- und Lorentzkurven kein reproduzierbarer Zusammenhang zwischen Peaklagenverschiebung und Spannungserhöhung festgestellt werden. Bei den durchgeführten Messungen handelte es sich um Mikroramanmessungen, die mit einem Strahldurchmesser von ca. $1\ \mu m$ durchgeführt wurden. Lokale Spannungsschwankungen durch Aufreißen kleinster Mikrorisse können Ursache sein für die Probleme bei der Messung einer zunehmenden Spannungseinleitung in den Werkstoff. Auch eine geringfügig andere Meßstelle – durch die Biegung der Probe verursacht – kann Grund für die Messung unterschiedlicher Spannungen sein. Untersuchungen mit Makroraman sind generell möglich, wegen der Öffnung des Spektrographens aber nur in einem begrenzten Umfang. Ein Spotdurchmesser von $1\ mm$ ist so realisierbar, um nicht nur einen 'Fladen' des Gefüges wie bei Mikroraman zu messen. Dabei treten allerdings zwei Nachteile auf:

1. Spätere Messungen an gekrümmten Oberflächen bereiten wegen der Fokussierung des Laserstrahls Probleme. Gerade aber das Messen von gekrümmten Oberflächen war ja das eigentliche Ziel, weshalb die Ramanspektroskopie für uns interessant gewesen ist. Zusätzliche Fehlerquellen sind wegen der geringen Verschiebungen der Peaklagen aber nicht zu tolerieren.

2. Weil über einen größeren Bereich gemittelt wird, wird man auf jeden Fall breitere Peaks erhalten. Dies läuft einer genauen Anfittung und einer exakten Auswertung entgegen, zumal auch bei den Mikroramanmessungen schon sehr breite Peaks vorlagen

Auch die Erhöhung der Auflösungsgenauigkeit des Ramanmikroskops bietet keine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Meßgenauigkeit an, da eine weitere Steigerung extrem zeitaufwendig wäre. Zudem würde sich durch Störungen der Messungen infolge Höhenstrahlung (die bei langen Versuchsdauern einen zunehmenden Einfluß haben) keine deutliche Verbesserung ergeben.

Generell zeigte sich, daß es bei Wellenlängen des Laserlichtes von 514,5 nm häufiger zu Luminiszenzen kam, weshalb ausschließlich bei einer Wellenlänge von 488 nm gearbeitet werden sollte. Auch konnten keine unterschiedlichen Spannungen (und Schichteigenschaften) in den durch unterschiedliche Sauerstoffgehalte helleren und dunkleren Bereichen einer plasmaspritzten Schicht nachgewiesen werden, die sich – je nach Plasmaspritzparametersatz – durch eine Streifigkeit der Oberfläche der Schicht bemerkbar machten. Zudem wurde nachgewiesen (**Bild 93, Kreis**), daß Anteile an monoklinem ZrO_2 in den Schichten im Ausgangszustand vorliegen, die inhomogen in Nestern verteilt sind. So traten nämlich die Peaks des monoklinen ZrO_2 an verschiedenen Stellen der Schicht in unterschiedlichen Intensitäten auf.

4.3 Thermische Behandlungen

Die Hauptbeanspruchung von Wärmedämmschichten besteht in dem Ertragen von hohen Temperaturen und Temperaturwechselbelastungen. Die Charakterisierung der Schichtsysteme nach diesen Temperaturbelastungen ist deshalb ausschlaggebend für ihre Haltbarkeit und Einsetzbarkeit in der Praxis.

Die unterschiedlichen Pulver und zugehörigen Schichten wiesen im Laufe der Behandlungen unterschiedliche, charakteristische Färbungen auf. Die sauerstoffarmen ZrO_2 -Strukturen sind dunkler, die sauerstoffreichen ZrO_2 -Strukturen heller /Bra96; Hay96/ (**Tabelle 8**).

Pulver	Ausgangszustand	gespritzt	geglüht
Metco 204 NS	weiß	gelblich	weiß
Praxair AWN ZRO 196	gelb	gräulich	gelb

Tabelle 8: Unterschiedliche Pulver- und Schichtfarben in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration im ZrO_2 .

Im Ausgangszustand weist das Metco-Pulver eine hellere Farbe auf als das Praxair-Pulver, was nach dem Plasmaspritzprozeß mit vergleichsweise wenig Sauerstoffkontakt der Pulver in einem gräulichen (Praxair) bzw. gelblichen (Metco) Farbstich resultiert. Auch in Abhängigkeit der Plasmaspritzbedingungen kommt es zu unterschiedlichen Intensitäten bei den auftretenden Farbstichen und zu Streifigkeiten auf der Probe. Vergleicht man z.B. die Parametersätze des Faktorenversuchsplans T9 und T13 miteinander (**Tabelle 3**), stellt man fest, daß sie sich nur durch den höheren Argonfluß der Probe T13 unterscheiden. Diese Probe ist jedoch wesentlich weniger grau als die Probe T9; wegen des höheren Argonflusses hat sich das Pulver aber auch nur kürzer in der Plasmaflamme befunden und ist nicht so stark aufgeschmolzen. Der Farbunterschied der Schicht im Vergleich zum Ausgangspulver ist deshalb bei der Probe T13 gering, bei T9 vergleichsweise groß. Nach dem Glühen an Luft wird die Farbe des Ausgangszustandes der Pulver bei allen Proben wieder erreicht. Dabei wurde in Luft bei

1100°C für 100 Stunden gegläht, was eine ausreichend hohe Temperatur und eine ausreichend lange Zeit darstellt, um fehlende Sauerstoffionen im ZrO_2 -Gitter zu ersetzen, wodurch wieder die hellere Farbe des Ausgangszustandes erreicht wird.

Unterschiedliche Schichteigenschaften wie E-Module, Härten, Porositäten, Porenverteilungen oder innere Spannungen konnten zwischen den verschiedenen Farbschattierungen nicht festgestellt werden.

4.3.1 Versinterungsversuche

Zur Untersuchung von Versinterungen an Wärmedämmschichten bieten sich der E-Modul, die Härte und die Porosität ideal an, weil diese Größen maßgeblich durch Versinterungserscheinungen beeinflusst werden.

Wie im eingeschobenen Diagramm von **Bild 94** am Beispiel der F4-Brenner gespritzten Metco-Pulver Probe A58 zu sehen, kommt es bei Glühtemperaturen von 1100°C zu einer erheblichen Zunahme des E-Moduls. Dabei steigt der E-Modul nach nur zwei Stunden um fast 50 % vom Ausgangszustand auf über 140 GPa an; d.h. schon nach sehr kurzer Zeit ist eine Versinterung anhand des E-Moduls festzustellen, die mit zunehmender Glühdauer geringer zunimmt und gegen einen Grenzwert läuft,

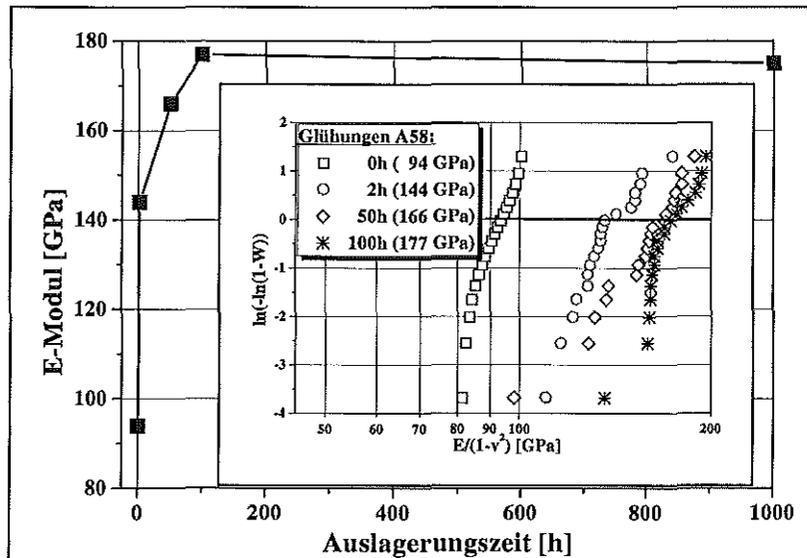


Bild 94: Zunahme des E-Moduls mit steigender Auslagerungszeit bei 1100°C am Beispiel der Probe A58. Das eingeschobene Diagramm gibt die Weibullauftragung der Einzelmessungen der E-Module wieder.

wie in **Bild 94** zu sehen. Der im großen Diagramm zusätzlich aufgenommene Wert für 1000 h liegt 2 GPa unter dem für 100 h, was unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit einem nahezu identischen Ergebnis der beiden einzelnen Messungen entspricht.

Das folgende **Bild 95** zeigt, daß die Ergebnisse der plastischen Härtemessungen mit den E-Modulmessungen korrelieren. Die Härte steigt hier jedoch zwischen 2 h und 50 h am stärksten an, bevor sie sich einem Grenzwert annähert, der in der Größenordnung des Wertes von 100 h liegt.

Solche deutlich feststellbaren Alterungserscheinungen sind nur dann schlüssig erklärbar, wenn sich parallel die Porosität eben-

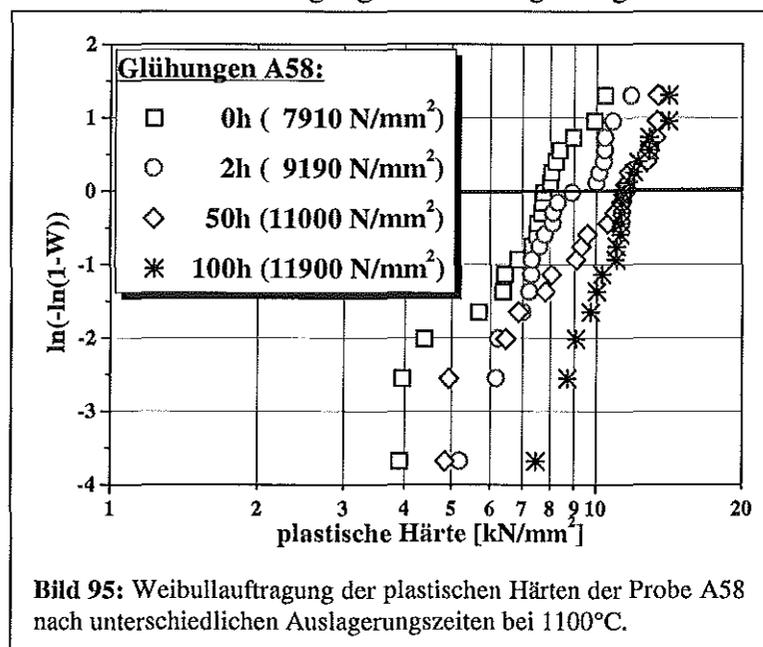


Bild 95: Weibullauftragung der plastischen Härten der Probe A58 nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten bei 1100°C.

falls verändert. Das ist auch mittels Quecksilberporosimetrie und Mikroskopie nachzuweisen.

Bild 96 belegt, daß die Porositäten der keramischen Schichten tatsächlich mit zunehmende Glühzeiten sinken. Auch hier sind die Werte der Proben für 50 h und 100 h im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch, was ein zunehmendes Abklingen des Prozesses mit längeren Auslagerungszeiten anzeigt. Bei diesem Versuch muß darauf geachtet werden, daß die keramische Schicht chemisch vom Substrat abgelöst wird. Mechanisches Ablösen bringt zu große Erschütterungen mit sich, die die brüchige Keramik schädigen und so einen Vergleich der Meßergebnisse unmöglich macht. Die mechanisch eingebrachten Porositätsänderungen liegen dann nämlich ungefähr in der gleichen Größenordnung wie die durch Versinterung bewußt hervorgerufenen.

Die Genauigkeit der Bildanalyse ist hier zu gering, um reproduzierbare Ergebnisse zu liefern. Selbst die Quecksilberporosimetrie stößt bei den Messungen der geringen Porositätsunterschiede (aber erheblicher E-Modul- und Härteunterschiede) durch die Versinterung an ihre Grenzen. Deutlich wird das in den folgenden Diagrammen. Beim Vergleich der Sinterneigungen von Metco- und Praxair-Pulver mittels Quecksilberporosimetrie (**Bild 97**) ist deutlich die geringere Porosität der 60 h-Proben im Vergleich zu den 0 h-Proben zu sehen. Der Unterschied zwischen den einzelnen Pulvern deutet sich zwar an, ist aber im Vergleich zu dem Unterschied zwischen 0 h und 60 h (über 1 %) sehr klein. Er liegt bei wenigen $\frac{1}{10}$ Prozent, was die Auflösungs-
genauigkeit der

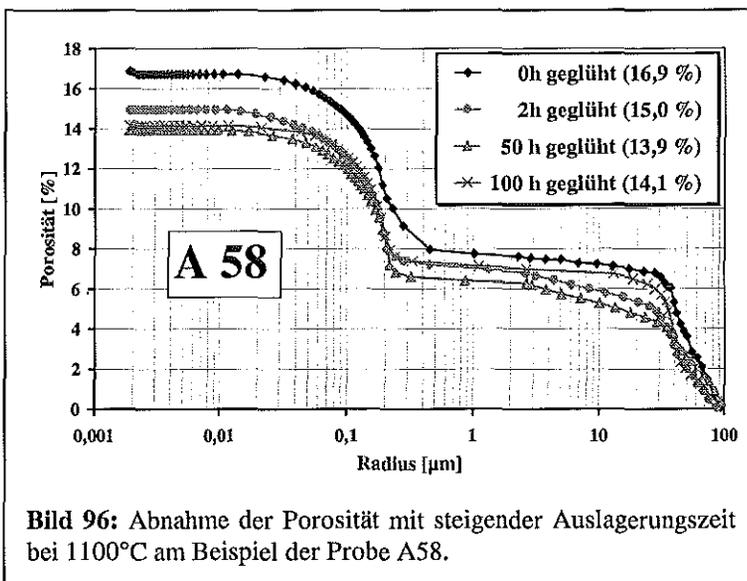


Bild 96: Abnahme der Porosität mit steigender Auslagerungszeit bei 1100°C am Beispiel der Probe A58.

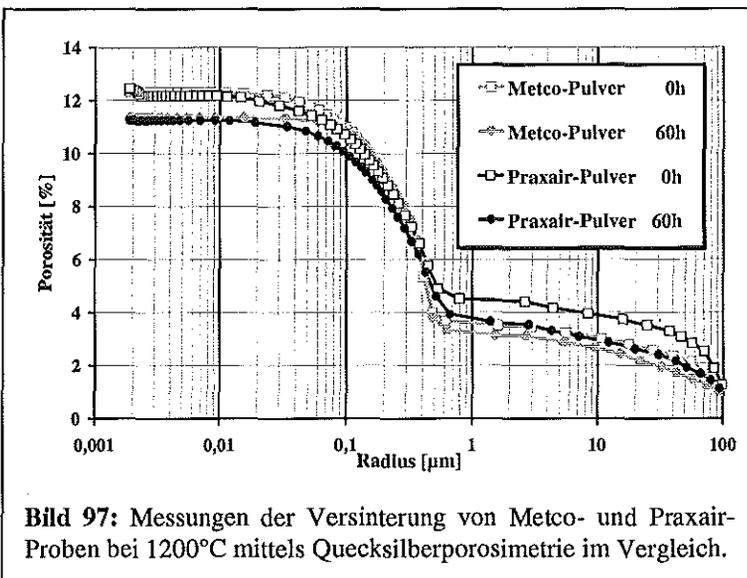


Bild 97: Messungen der Versinterung von Metco- und Praxair-Proben bei 1200°C mittels Quecksilberporosimetrie im Vergleich.

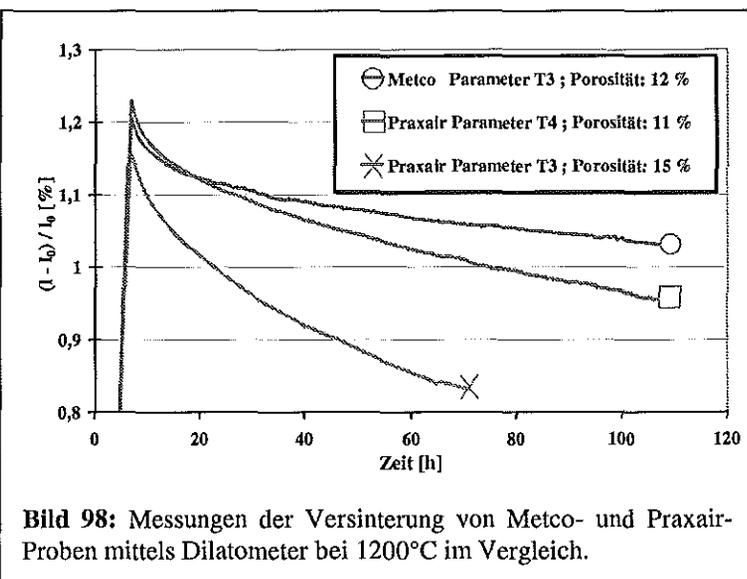


Bild 98: Messungen der Versinterung von Metco- und Praxair-Proben mittels Dilatometer bei 1200°C im Vergleich.

Quecksilberporosimetrie überschreitet. Die in situ Dilatometermessung in **Bild 98** hingegen weist noch deutliche Versinterungserscheinungen auch im Bereich von 50 h bis 100 h nach. Bei den mit Metco-Pulver hergestellten Proben traten trotz geringfügig höherer Porosität eine geringere Versinterung auf als bei den mit Praxair-Pulver. Die mit Praxair-Pulver gespritzte Schicht höherer Porosität weist erwartungsgemäß auch noch höhere Versinterungserscheinungen auf als die beiden Schichten niedrigerer Porosität. Der Grund für die unterschiedliche Sinterneigung der Pulver ist in ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung zu suchen, die schon in **Tabelle 6** angegeben wurde. Das Metco-Pulver zeigt eine geringere Versinterung, was bei Wärmedämmschichten natürlich wegen der damit verbundenen besseren Dehnungstoleranz erwünscht ist. Grund dafür sind vor allen Dingen die niedrigeren Anteile an Al_2O_3 und SiO_2 im Metco-Pulver, die durch Bildung einer Glasphase auf den Korngrenzen (SiO_2), bzw. durch *homogene* Verteilung im Gefüge (Al_2O_3) die Sinterung der Keramik fördern /*Eat87, Hod97, Rei84*/. Das Erscheinungsbild der Versinterungen unter den Lichtmikroskop ist in **Bild 99** anhand der Metco-Pulver-Probe zu sehen. Die abgebildeten Proben entsprechen den Ergebnissen aus **Bild 94** bis **Bild 96**.

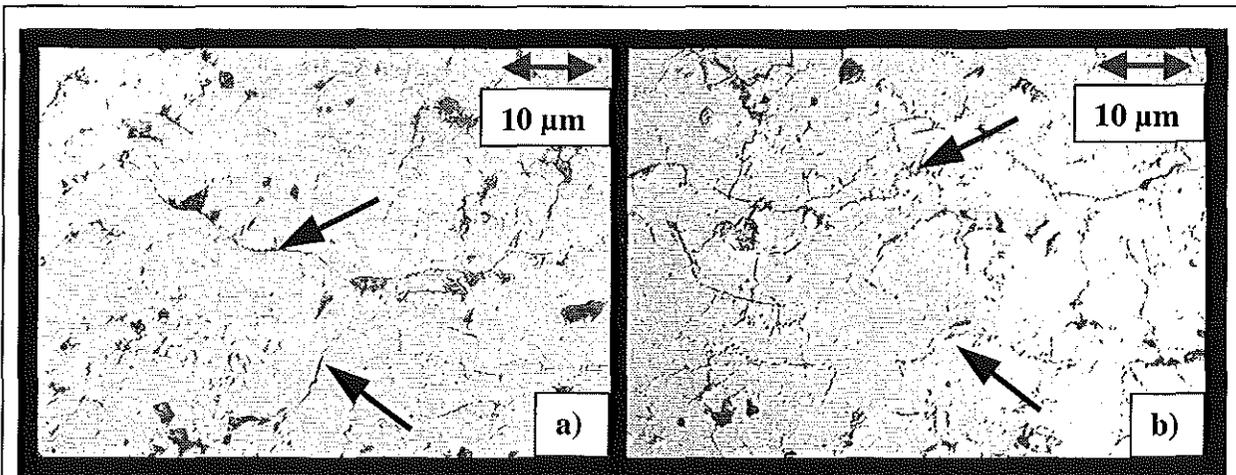


Bild 99: Erscheinungsbild der Metco-ZrO₂-Schichtmorphologie nach a) 0 h und b) 100 h isothermer Auslagerungszeit bei 1100°C in Luft.

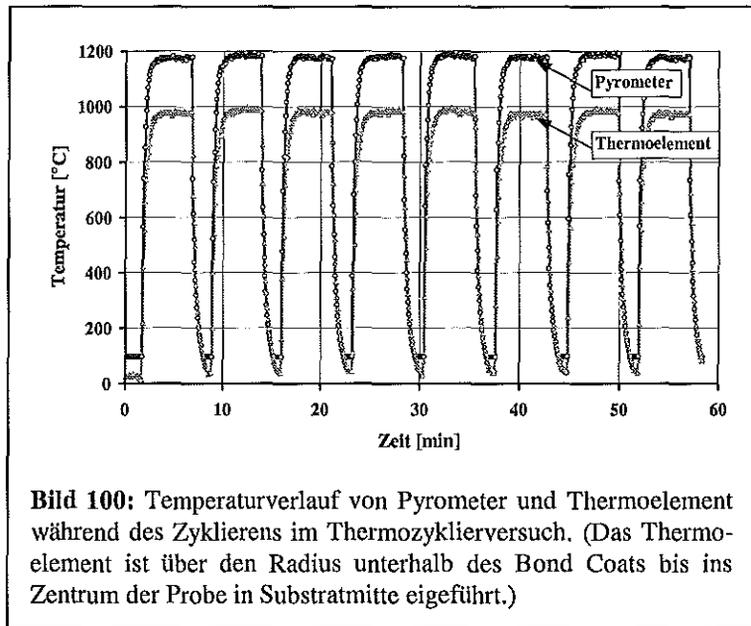
Deutlich sind vor der Glühung glatte, durchgehende Risse zu erkennen, die nach 100 h bei 1100°C starke Versinterungen aufweisen. Der Grad der Versinterung größerer Poren ist anhand dieser Bilder nicht zu erkennen. Er kann aber als vergleichsweise gering eingestuft werden, weil es hier aufgrund der großen Distanzen nicht ohne weiteres zu Sinterhalsbildungen und Brückenbildungen wie bei den schmalen Rissen in **Bild 99 b)** kommen kann.

4.3.2 Thermozyklierversuche

Der Thermozyklierversuch ist eine der wichtigsten Charakterisierungsmöglichkeiten für Wärmedämmschichten, weil nicht nur Kennwerte für mechanische oder Gefügeeigenschaften wie bei E-Modul und Porosität gemessen werden, sondern ein definitiver Wert für die Standzeit eines Schichtverbundes unter bestimmten Belastungsbedingungen ermittelt wird. Da Thermozyklierversuche im allgemeinen hohe Schwankungsbreiten der Ergebnisse erwarten lassen /*And83, Cze96, Jos95, Koo98, Tei95, Zhu97*/, ist als Voraussetzung aussagekräftiger Messungen eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit des Versuches sicherzustellen.

Es wurde daher ein großer Aufwand betrieben, einen soliden Versuchsaufbau (wie in **Bild 35** bereits gezeigt) zu entwickeln, der nicht nur gleiche Bedingungen einiger 1000 Zyklen auf einer Probe sicherstellt, sondern auch den Vergleich der Zyklierungen verschiedener Proben ermöglicht. **Bild 100** zeigt anhand einiger weniger Zyklen die hohe Genauigkeit der Tempe-

raturführungen der einzelnen Zyklierungen. Für unterschiedliche Zyklen stimmten so die thermoelektrisch gemessenen Temperaturen auf 2°C bis 3°C überein, die pyrometrisch gemessenen Temperaturen sind auf ca. 10°C genau. Aufgrund geringster Schwankungen beim Brennerbetrieb variieren die angezeigten Temperaturen des Pyrometers kurzzeitig im Betrieb jedoch um ca. $\pm 20^{\circ}\text{C}$. Die Einstellung der Temperaturen und Temperaturgradienten wurde dabei mittels der Gasströme von Brenner und Kühlung sowie dem Abstand Brenner-Probenoberfläche und Flammdurchmesser festgelegt. Nach erfolgter Einstellung wurden die Parameter über die gesamte Versuchsreihe konstant gehalten und mit Gasdurchflußmessern permanent kontrolliert.



4.3.2.1 Temperaturmessungen

Neben einem möglichst exakten Versuchsablauf zum Erlangen einer hohen Reproduzierbarkeit ist vor allen Dingen eine präzise Temperaturmessung an der Probe von Nöten. Temperaturschwankungen von wenigen 10°C haben drastische Unterschiede in den Zyklenzahlen zur Folge /Klo94/; wenige starke Überhitzungen der Probe z.B. beim Justieren neuer Temperaturen und Temperaturgradienten (1300°C anstelle 1200°C auf der Probenoberfläche) reichen aus, um ein sofortiges Versagen der Probe hervorzurufen. Um möglichst genaue Angaben über die Temperaturbelastung der Proben machen zu können, wurde die Temperatur an zwei Stellen mit unterschiedlichen Methoden online gemessen und festgehalten.

4.3.2.1.1 Thermoelement

Die Kontakttemperaturmessung mit einem Thermoelement ist prinzipiell einfach, für die Vorderseite der Probe allerdings nicht geeignet, da die Brenner Temperaturen die Einsatztemperaturen von Thermoelementen weit übersteigen. Der Versuch mittels Kontaktschuh und anpressen des Thermoelements von hinten auf die Rückseite der Probe (**Bild 101**) wurde bald aus folgenden Gründen wieder verworfen:

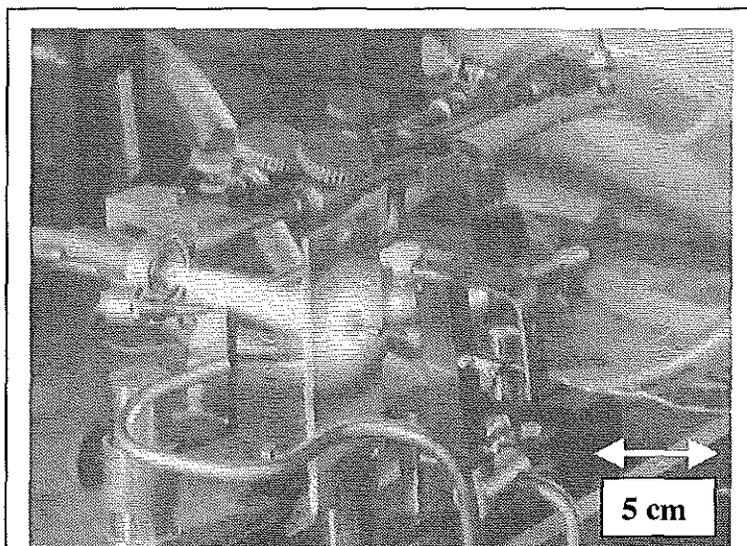


Bild 101: Ursprüngliche Befestigung des Thermoelements an der Probenrückseite durch einen Kontaktschuh und anpressen mittels Feder. Es ist keine rückwärtige Kühlung vorhanden; Kühlung von schräg vorne nur mit geringer Reproduzierbarkeit.

1. Die Position des Thermoelements ist nicht exakt reproduzierbar.
2. Der TE-Schuh bewirkt eine zusätzliche Abkühlung, die das Meßergebnis verfälscht.
3. Die so tatsächlich gemessene Temperatur ist eine Temperatur hinter der eigentlichen Probenrückseite, weil der TE-Schuh eine Dicke von ca. 1,5 mm besitzt.
4. Eine Probenkühlung von der Rückseite ist bei dieser Versuchsanordnung mit größeren Fehlern behaftet, die durch die bevorzugte Abkühlung des Thermoelements zustande kommen.

Versucht man das Thermoelement durch eine seitliche Bohrung direkt unter den Bond-Coat zu legen, kann es, wie in **Bild 102** gezeigt, zu einer zu hohen thermischen Belastung des TE kommen, was eine katastrophale Oxidation und die Zerstörung des Wärmedämmschichtsystems nach sich ziehen kann. Eine Charakterisierung der Wärmedämmschicht bezüglich thermischer Zyklierfähigkeit wird somit ad absurdum geführt. Als Lösung hat sich die Positionierung des TE in der Substratmitte herausgestellt, die eine Temperaturbestimmung bei gleichzeitiger Kühlung von hinten erlaubt. Auf diese Art und Weise können zudem mehrere Bohrungen angebracht werden, um auch die radiale Temperaturverteilung meßtechnisch erfassen zu können (**Bild 103**). Da das Thermoelement einen Durchmesser von 1,0 mm besitzt, muß als exakter Ort der Temperaturbestimmung der Mittelpunkt der Thermoelementspitze angenommen werden. Der Sitz des Thermoelements in der Bohrung stellt einen guten Kontakt zum Substrat sicher. Einzig die Bohrung selber birgt eine gewisse geringe Ungenauigkeit, weil ihre Lage nie genau bei den verschiedenen Proben reproduzierbar angefertigt werden kann. Dennoch ist diese die beste und exakteste Methode der Temperaturmessung mit Hilfe des Thermoelements beim Zyklieren mit gleichzeitiger Kühlung der Probe von hinten.

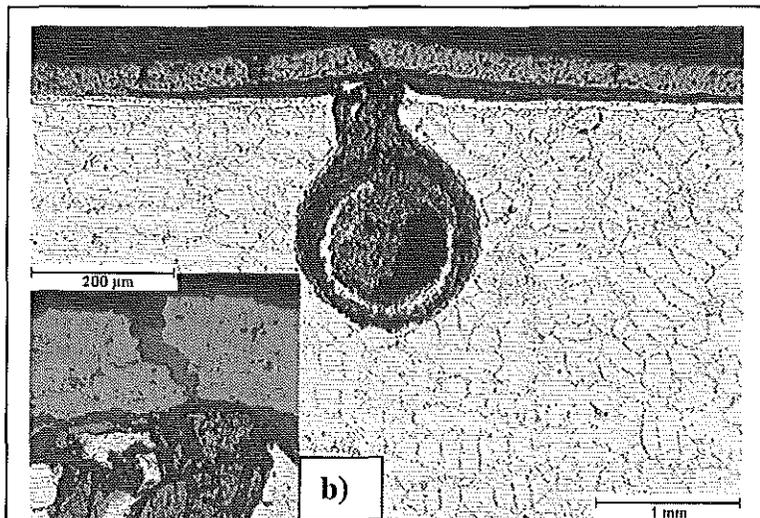


Bild 102: Katastrophale Korrosion verursacht durch unsachgemäße Einbringung des Thermoelementes in das Substrat. Bild b) zeigt eine Vergrößerung von WDS und BC an der Durchbruchstelle.

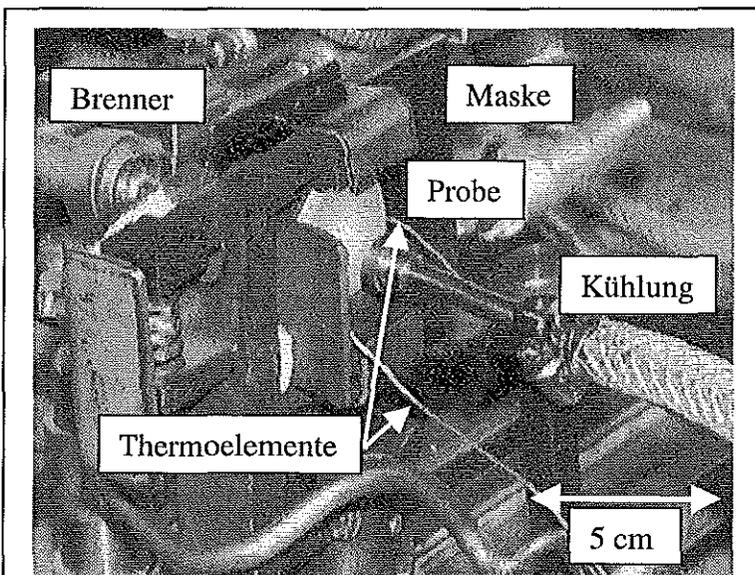


Bild 103: Rundprobe mit zwei Thermoelementen in Substratmitte bei r und $r/2$. Die rückwärtige Kühlung ist exakt positionierbar und bedarf einer Maske, um Beeinflussungen der Brennerflamme durch den Kühlluftstrom beim Heizen zu verhindern.

4.3.2.1.2 Pyrometer

Wie bereits in **Bild 36** zu sehen war, ist die Grundvoraussetzung für eine pyrometrische Oberflächentemperaturmessung an ZrO_2 ein Pyrometer mit einem für diesen Werkstoff geeigneten Wellenlängenbereich. Herkömmliche Pyrometer mit einem Meßwellenlängenbereich von ca. $2 \mu m$ messen nämlich ansonsten nicht die Oberflächentemperatur der keramischen Schicht, sondern einen Mittelwert zwischen Temperaturen in der Keramik und der Bond-Coat Oberfläche. Obwohl nach /Gan98/ der Emissionsfaktor nicht abhängig ist von der Schichttrauhigkeit und zwischen 7 Gew.% und 8 Gew.% Y_2O_3 auch nicht vom Stabilisatorgehalt der ZrO_2 -Schichten, besteht dennoch eine gewisse Abhängigkeit von der Schichtdicke /Lie78 (**Bild 36**)/ und anderen Faktoren, die eine Eichung des Pyrometers für den speziellen Einsatzzweck notwendig machen.

Um die Richtigkeit der Messungen des Pyrometers zu überprüfen, wurden mehrere Versuche durchgeführt. Dafür wurden die Temperaturen von ZrO_2 -Schichten in einem offenen Ofen gemessen, da mit dem Pyrometer in einem Wellenlängenbereich von ca. $10 \mu m$ nicht durch Glas hindurchgemessen werden kann. Wichtig war ein genaues Justieren des Pyrometers, weil es zu relativ großen Temperaturgradienten im offenen Ofen kam und so die Temperaturdifferenzen bei $1200^\circ C$ auf einer nur $30 \times 40 \text{ mm}^2$ großen ZrO_2 -Wärmedämmschicht über $30^\circ C$ betragen. Es wurde unter realitätsnahen Bedingungen gemessen, das bedeutet, die Probe wurde nicht wie bei Eichmessungen üblich durch ein Rohr mit einem Längen-Durchmesser-Verhältnis von 5:1 betrachtet /Cze96/. Zudem wurden z.B. auch Reflexionen durch die Probenoberfläche nicht verhindert (z.B. durch Schwärzen der Probenoberfläche, Anbringen einer Bohrung). Aus diesem Grund wurden bewußt nicht die wahren Materialkennwerte bestimmt, da Strahlung aus der Umgebung sowie Reflexionen an der Probenoberfläche die Messung beeinträchtigten. Das Vorgehen ist aber realitätsnah, weil auch beim Thermozyklieren die Versuchsbedingungen entsprechend obigen Gegebenheiten vorliegen und Ziel die möglichst exakte Bestimmung der Oberflächentemperatur für den gewünschten Anwendungsbereich war. Zudem kommt es aufgrund der relativ hohen gemessenen Temperaturen schon durch geringe Änderungen der Einstellungen des Emissionsfaktors bei der Temperaturbestimmung zu großen Abweichungen der angezeigten Temperatur. So macht sich eine Änderung des Emissionsfaktors von 0.95 auf 1 durch eine Temperaturdifferenz von ca. $30^\circ C$ bemerkbar. Da das vorhandene Pyrometer mit dem geeigneten Wellenlängenbereich nur über ein Potentiometer stu-

fenlos eingestellt werden konnte, erfolgte eine Umrechnung nach der in **Kapitel 3** diskutierten Methode während der Eichmessungen. Dazu wurde mit einem Emissionsfaktor $\epsilon = 1$ des Pyrometers gemessen und mit Hilfe der gleichzeitig gemessenen Thermoelementtemperatur auf die wahre Temperatur der Probe zurückgerechnet. Im gesamten Temperaturbereich liegen die Werte sehr nahe bei $\epsilon = 1$ (**Bild 104**), wobei auch Werte von $\epsilon > 1$ wegen der besprochenen Meßungenauigkeiten errechnet wurden, die physikalisch natürlich nicht existieren. Die gemessene Temperatur entspricht dann auf ca. $10^\circ C$ der tatsächlichen Temperatur, was bei einer Haltetemperatur von $1200^\circ C$ ungefähr einer Genauigkeit von 1 % entspricht.

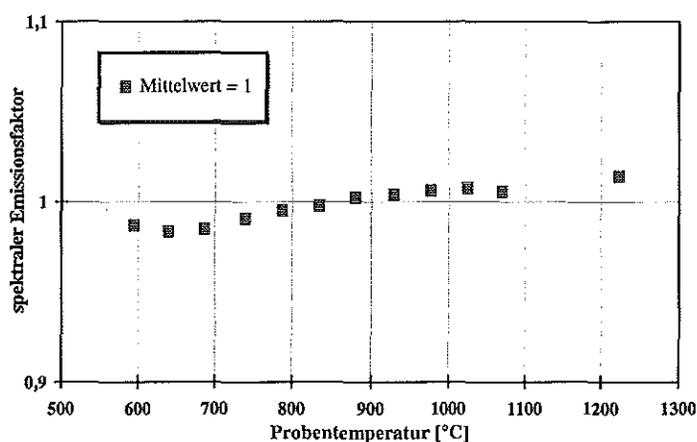


Bild 104: Mittels durch Thermoelement gemessener Probentemperatur errechneter spektraler Emissionsfaktor einer ZrO_2 -Schicht von $300 \mu m$ Dicke.

4.3.2.2 Hot-Spots

Während des Zyklrierens kommt es immer wieder zu hellen Leuchterscheinungen (Punkten) außerhalb des Zentrums der Probe. Diese Stellen werden als Hot-Spots bezeichnet, haben nur einen Durchmesser von wenigen $100\ \mu\text{m}$ (**Bild 105**) und treten nach jedem Zyklus erneut an der selben Stelle auf. Da es sich hierbei um potentielle Defektstellen handeln könnte, wurden diese Punkte eingehender untersucht.

Unter dem Lichtmikroskop zeigte sich, daß es in der Umgebung dieser Stellen zu rötlich-braunen Verfärbungen kommt (**Bild 106**). Die Beobachtungen im Rasterelektronenmikroskop ergaben, daß sich die Hot-Spots eindeutig an Fladen auf der Oberfläche mit wenig Kontakt zum umgebenden Gefüge (**Bild 107 a**) oder an Löchern (**Bild 107 b**) befinden. Diese Beobachtungen legen den Schluß nahe, daß ein aufliegender Fladen die eingebrachte Energie entsprechend weniger gut abgeben kann, als ein Partikel im Verbund. Der isolierte Fladen leuchtet auf, was als Hot-Spot mit dem Auge wahrzunehmen ist.

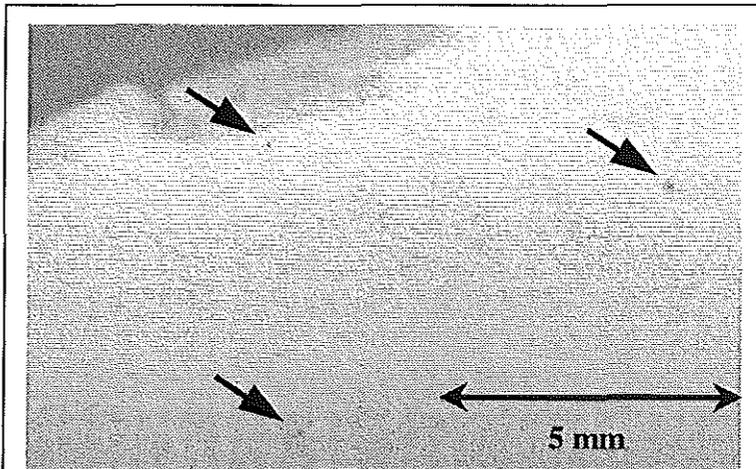


Bild 105: Hot-Spots (Pfeile) auf der Oberfläche im Randbereich einer Thermozyklrierprobe im Überblick.

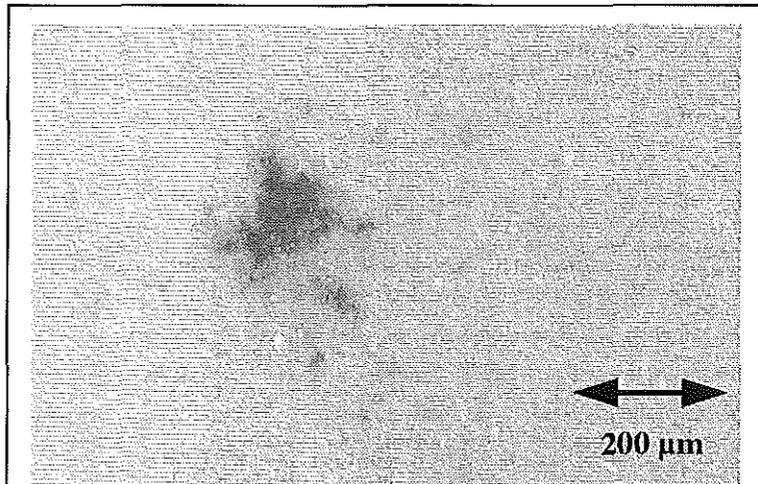


Bild 106: Verfärbung in vergrößerter Darstellung, die als Hot-Spot beim Zyklrieren auf der Probenoberfläche sichtbar ist.

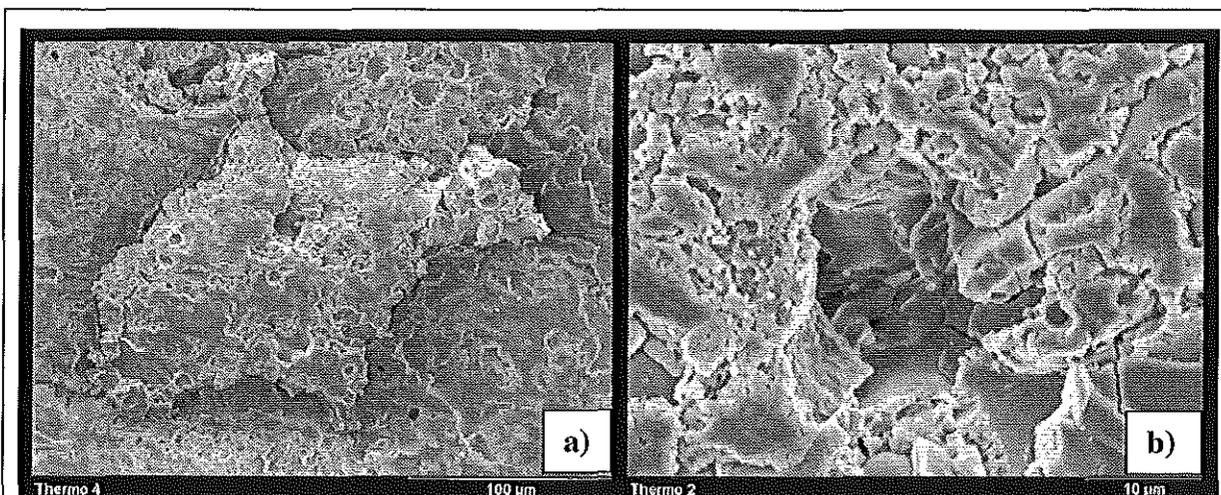


Bild 107: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Hot-Spots. Ein aufliegender (losgelöster) ZrO_2 -Fladen a) bzw. ein Loch b) befindet sich inmitten der verfärbten Bereiche.

Auch in dem Loch könnte sich ein loser Partikel befunden haben, der mittlerweile herausgelöst ist. Unterstützt wird dieses Gedankenmodell durch einen Versuch mit einer geschliffenen Zyklierprobe, die deutlich weniger Helligkeitspunkte (**Bild 108 a**) als die ungeschliffene Probe (**Bild 108 b**) aufweist.

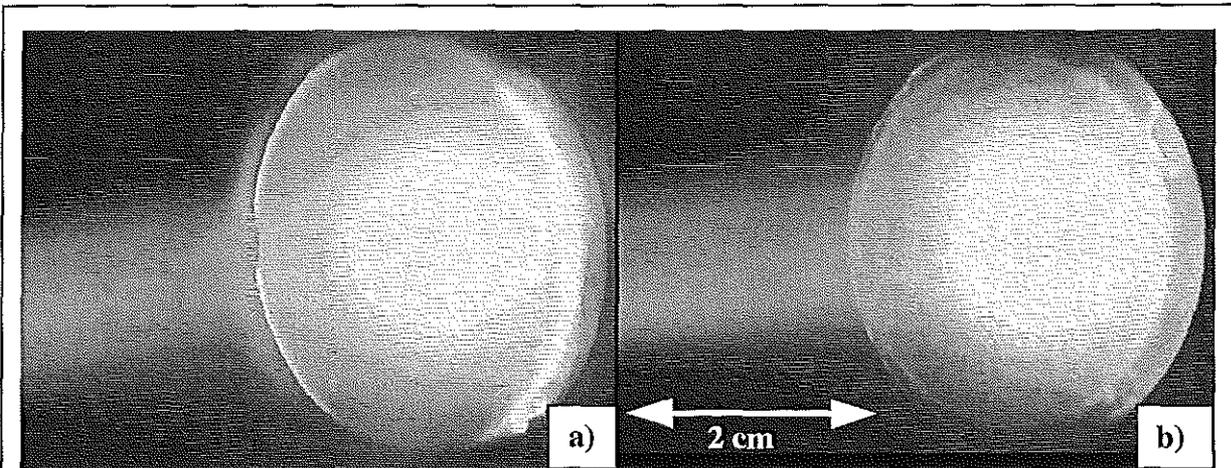


Bild 108: a) geschliffene Probe, glatt (Oberflächenrauigkeit ca. $0.3 \mu\text{m}$) und b) Probe 'as sprayed', rau (Oberflächenrauigkeit ca. $8 \mu\text{m}$) unter Belastung im Thermozyklrierstand.

Diese durch die herkömmliche Rauigkeit der Oberfläche verursachten Zonen höherer Temperatur sind jedoch nicht mit den oben gezeigten Hot-Spots gleichzusetzen. Die Hot-Spots leuchten auch noch am Rand der Probe deutlich heller wahrnehmbar als ihre Umgebung. In kälteren Zonen also, wo die gewöhnliche Oberflächenrauigkeit für Helligkeitserscheinungen nicht mehr ausreicht. Zudem können dadurch nicht die rötlich-braunen Verfärbungen erklärt werden, die um diese Hot-Spots festzustellen sind.

EDX-Untersuchungen ließen keine Elemente erkennen, die sich über das Grundrauschen hinaus deutlich abgesetzt hätten. Aus diesem Grund wurden Sekundär-Ionen Massenspektroskopie Messungen (SIMS) durchgeführt, die Spuren von z.B. In, Na, Cs, Mg, K und Co in der Umgebung der Hot-Spots nachweisen konnten. Die Mappings von Na (**Bild 109**) und In (**Bild 110**) sind stellvertretend für die anderen Elemente aufgeführt. An der selben Stelle wird gleichzeitig weniger Zirkon und Yttrium nachgewiesen (**Bild 111** und **Bild 112**).

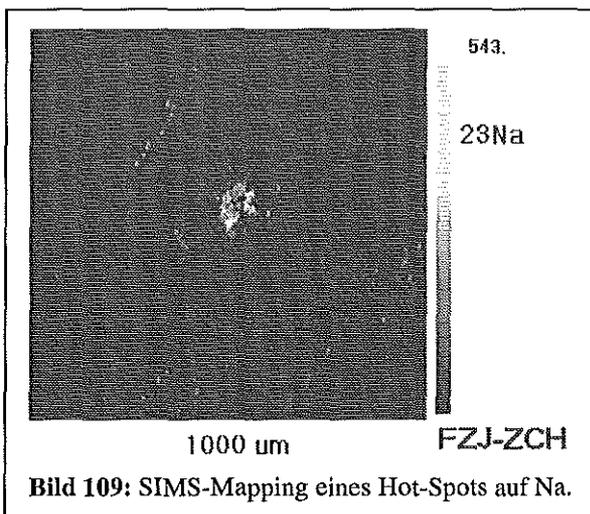


Bild 109: SIMS-Mapping eines Hot-Spots auf Na.

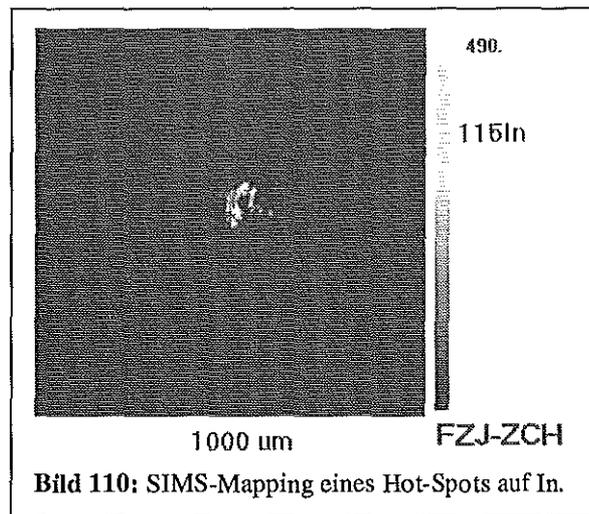
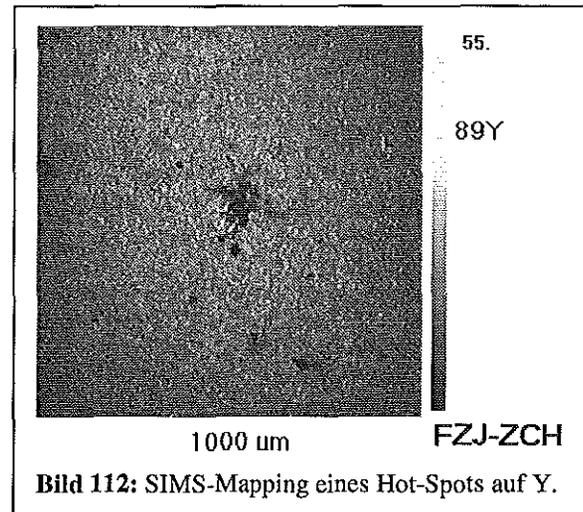
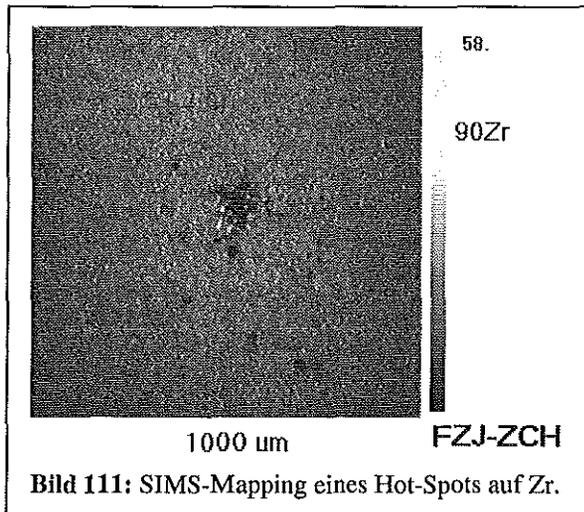


Bild 110: SIMS-Mapping eines Hot-Spots auf In.



Ionen anderer Valenzelektronenzahl als das Zirkon erzeugen jedoch Fehlstellen im Gitter, die bei Abgabe von Valenzelektronen ebenso eine Färbung hervorrufen können wie Übergangsmetalle. Die Ursachen für die Verschmutzungen können viele Gründe haben. Denkbar wären sowohl Verunreinigungen beim Herstellungsprozeß der Pulver als auch beim Spritzen der Schichten selbst. So könnten sich einzelne Fremdpartikel im Pulver befinden oder durch Verschleiß von Rührer oder Drehteller und Abstreifer in die Plasmaflamme und somit in die Schicht gelangt sein.

4.3.2.3 Versuchsergebnisse

Bei den zyklerten Proben handelte es sich um komplette WDS-Systeme (IN 738 Substrat, ca. 100 μm Sicoat 2453 als Bond-Coat und 300 μm ZrO_2 -Schicht als WDS). Dabei sind die Parametersätze A58 des F4-Brenners, sowie T3 (wie T4, nur mit geringerer Stromstärke) und T17 (höhere Porosität als T3 durch hohen Spritzabstand, geringen He-Fluß und geringen Stromfluß) des Triplex-Brenners eingehender untersucht worden. Von den Parametersätzen T4 und T8, die für die Porositätsuntersuchungen ausgewählt worden waren, wurde wegen der hohen Leistungsaufnahme und des damit verbundenen hohen Brennerschleißes Abstand genommen.

Werden Bond-Coat Temperaturen von 1050°C bis 1100°C und Top-Coat Temperaturen von 1250°C bis 1300°C eingestellt, kommt es schon nach wenigen 100 Zyklen zu einem Abplatzen der keramischen Wärmedämmschicht und somit zu einem katastrophalen Versagen des Wärmedämmschichtsystems (Bild 113). Dabei wird die WDS als Ganzes abgelöst. Das Versagen hat damit eindeutig am Interface zwischen Wärmedämmschicht und Bond-Coat stattgefunden. Durch den auftretenden Wärmestau in der Keramik unmittelbar nach dem

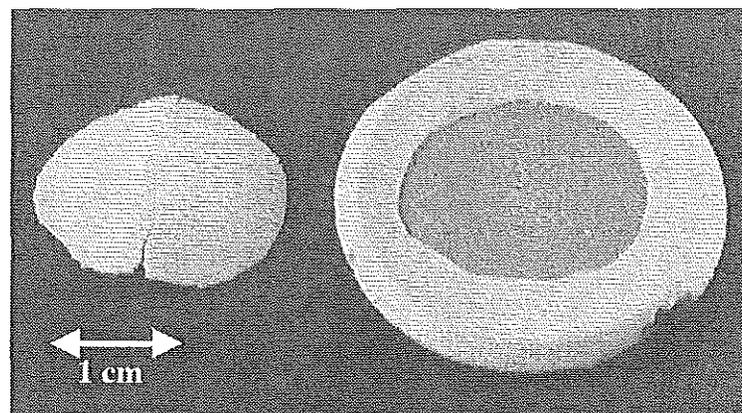


Bild 113: Vom Bond-Coat abgeplatzte WDS des Parametersatzes A58 nach ca. 300 Zyklen bei thermischer Belastung des Bond-Coats von 1100°C. (Das abgeplatzte Stück der Schicht liegt neben der Zyklierprobe.)

Abplatzen glüht die Schicht hell auf, was vom Pyrometer durch hohe Temperaturwerte erfaßt wird und somit automatisch gesteuert zu einer Beendigung des Versuches führt. Damit kann einerseits eine exakte Zyklenzahl bis zum Versagen angegeben werden, andererseits hält sich die Anzahl der Zyklen bis zu diesem Versagen in Grenzen. Der gravierende Nachteil dieser Methode besteht allerdings darin, daß der Bond-Coat weit über die einsetzspezifischen Temperaturen (ca. 950°C bis 1000°C) erhitzt wird und damit wahrscheinlich das System immer durch die Oxidation des Bond-Coats versagen wird und nicht z.B. durch thermomechanisch induzierte Risse in der Deckschicht.

Aus diesem Grund wurde zu Temperaturen der Haftvermittlerschichtoberfläche von maximal 1000°C und der Deckschicht von ca. 1200°C übergegangen. Um die Oxidation der Haftvermittlerschicht und damit einen wesentlichen Versagensmechanismus während des Zyklierens nicht vollständig zu vernachlässigen, wurde eine Haltezeit von 5 min auf Maximaltemperatur eingestellt. Wegen der hohen Zyklenzahlen und der damit verbundenen langen Dauer der Versuche mußte sich deshalb jedoch auf wenige, interessante Schichtmorphologien zur Untersuchung beschränkt werden. Es wurden die oben bereits erwähnten Triplex-Proben ausgewählt, die eine mittlere (T3) und eine höhere (T17) Porosität aufwiesen. Die Proben wurden im *nicht voroxidierten* Zustand und im *voroxidierten* Zustand getestet. Die voroxidierten Proben wurden bei 1000 °C für 1000 Stunden ausgelagert. Ziel der Voroxidation war es, ein schnelleres Versagen der Proben zu erreichen, um die Zykluszeit pro Probe so gering wie eben möglich zu halten. Dabei wird davon ausgegangen, daß durch die vorgeschaltete Oxidation des Bond-Coats der Schadensmechanismus nicht wie bei den Versuchen mit den hohen Haftvermittlerschichttemperaturen

vorgegeben wird. Zyklerte, mit dem Triplex-Brenner gespritzte Proben sind exemplarisch in **Bild 114 a) bis c)** zu sehen.

Die Art des Versagens ist bei der niedrigeren Temperaturbelastung generell anders als bei den höheren Temperaturen aus **Bild 113**. Es kann zwar auch vereinzelt zu kleineren Abplatzungen kommen (**Bild 114 a)**), die bis auf die Haftvermittlerschicht hinunterreichen, im Übrigen versagt die Deckschicht aber nicht als Ganzes, sondern platzt partiell im Bereich der höchsten Temperaturbelastung (Probenmitte) ab. Hierbei ist die Ursache des Versagens nicht am Interface zwischen Wärmedämmschicht und Bond-Coat zu suchen, sondern innerhalb der WDS (im Verbund der einzelnen Fladen). Die Zyklenzahlen liegen in der Regel bei weit über 2000

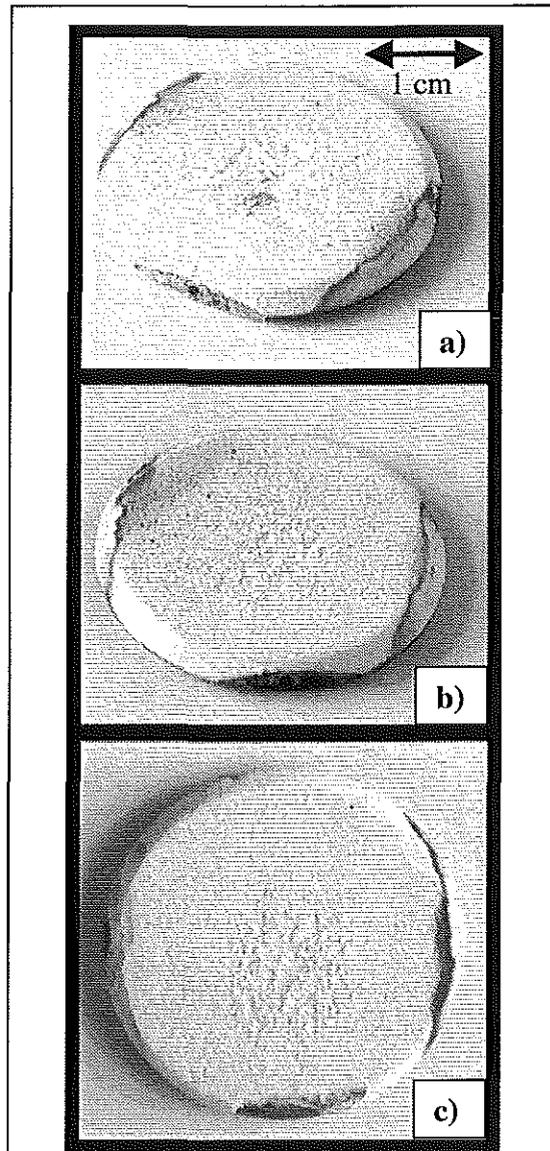
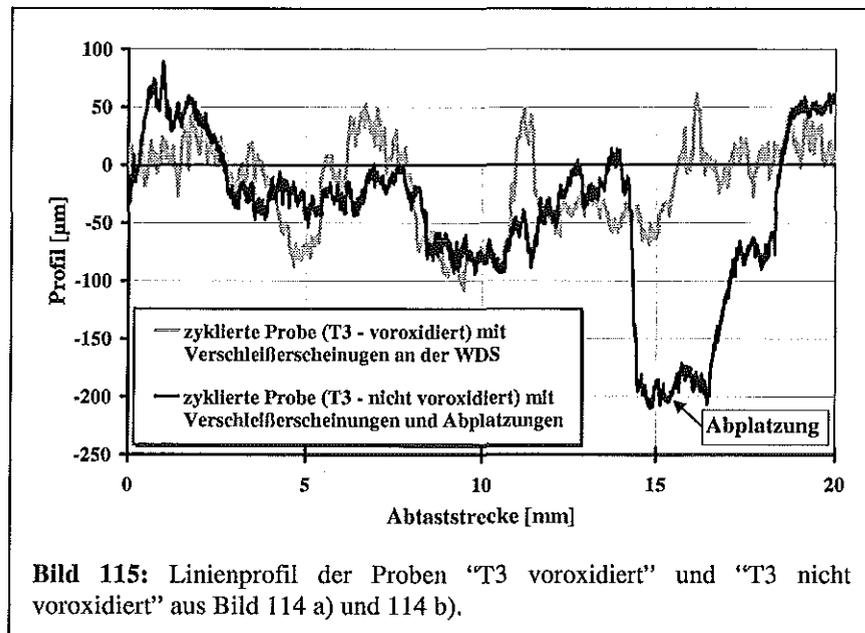


Bild 114: Thermozyklierte Proben:

- a) Schicht nach Parametersatz T3 hergestellt; Schadensbild nach 2340 Zyklen, nicht voroxidiert;
- b) Schicht nach Parametersatz T3 hergestellt; Schadensbild nach 2340 Zyklen, voroxidiert für 1000 h bei 1000°C;
- c) Schicht nach Parametersatz T17 hergestellt; Schadensbild nach 2000 Zyklen, nicht voroxidiert.

Zyklen, ohne daß ein katastrophales Versagen der Probe stattgefunden hätte. Neben der extrem langen Dauer für jeden einzelnen Versuch tritt hier vor allen Dingen das Problem auf, daß kein eindeutiger Versagenszeitpunkt der Proben zu bestimmen ist. Der vollständige Verlust der Deckschicht wird pyrometrisch erkannt und resultiert in der automatischen Abschaltung des Gerätes. Das partielle Abplatzen ist im Anfangsstadium kaum zu erkennen, später dann in situ quantitativ nicht festzustellen. Es bietet sich daher an, die zu untersuchenden Proben alle mit einer bestimmten, gewünschten Zyklenzahl zu beaufschlagen und dann die Schädigung mittels Oberflächentopographie durch Flächen-, oder wie in **Bild 115** geschehen, durch Linienprofile im Bereich des höchsten Verschleißes festzustellen. Damit liegt ein Maß für den Grad der Abplatzungen und so für den Grad der Schädigung vor. Ist die Gesamtdicke der Wärmedämmschicht um mehr als z.B. $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der Ausgangsstärke vermindert, kann angenommen werden, daß die Schutzwirkung der Schicht nicht mehr ausreichend ist.



Die geringen Schädigungen und schwarzen Verfärbungen an den äußeren Rändern kommen durch die Probenhalterungen beim Spritzen und beim Zyklieren zustande (**Bild 114**). Sie haben aber keinen wesentlichen Einfluß auf die Haltbarkeit und Charakterisierung der Schicht im Zentrum der Probe, da die Temperaturen am Rand um ca. 300°C niedriger sind und sich die Schädigungen im Lauf des Versuches nicht ausdehnen und bis ins Zentrum hineinwachsen.

Beim Vergleich von **Bild 114 a)** mit **Bild 114 b)** stellt man fest, daß die Voroxidation nicht zu einem frühzeitigen Versagen des Systems geführt hat. Ganz im Gegenteil weist die voroxidierte Probe eine deutlich intaktere Oberfläche auf. Dieses Ergebnis könnte die Streuung widerspiegeln, die beim Zyklieren von Proben auftreten kann. Sowohl die Probe in **Bild 114 b)** als auch die Probe in **Bild 114 c)** belegen, daß die hergestellten Schichtsysteme unterschiedlicher Porositäten eine hohe Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber den thermomechanischen Belastungen beim Zyklieren aufweisen.

5 Diskussion

Alle in dieser Arbeit zusammengetragenen Ergebnisse sind unter der Prämisse der fortschreitenden technischen Weiterentwicklung zur Herstellung plasmagespritzter Wärmedämmschichten am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energie 1 zu sehen. So konnten z.B. durch den Erwerb der Triplex-Technologie Einflüsse und Besonderheiten neuester Methoden zur Herstellung plasmagespritzter Schichten mit in diese Arbeit einfließen.

5.1 Haftvermittlerschichten - Herstellung und Charakterisierung

Grundlage zur Herstellung der vakuumplasmagespritzten Haftvermittlerschichten war die F4-Technologie sowie das Pulver Sicoat 2453. Für eine gute Anbindung der HVS an das Substrat stellte sich das Sputtern als unerlässlich heraus, weil sonst die Anzahl nichtmetallischer Einschlüsse am Interface von Substrat und HVS deutlich zunahm. Ebenso wichtig ist eine ausreichende mechanische Verklammerung. Die dafür unter anderem ausschlaggebende Substratrauhigkeit kann mit einem gröberen Sandstrahlpulver (F22) um rund 50 % auf Werte von R_a größer als 6 μm gegenüber einem feineren Pulver (F36) gesteigert werden. Zur reproduzierbaren Einstellung der Rauigkeiten ist ein regelmäßiger Wechsel des Sandstrahlpulvers nach einigen Sandstrahlstunden unumgänglich, weil ansonsten durch Verschleiß die mittlere Korngröße der Strahlpulver sinkt, was eine um über 25 % geringere Rauigkeit der Substrate zur Folge haben kann. Eine gute chemische Anbindung aber auch die mechanische Verklammerung erfordern hohe Substrattemperaturen beim Spritzen. Sind die Temperaturen zu niedrig ($< 800^\circ\text{C}$), kann es zu einem Abplatzen der Schichten kommen; sind die Temperaturen zu hoch ($> 900^\circ\text{C}$), verzieht sich das Substrat durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten, was eine Verwendung der Probe für reproduzierbare weitere Untersuchungen unmöglich macht.

Ebenso wie die Substratrauhigkeit einen bedeutenden Einfluß auf die Haftung der HVS besitzt, hat auch die Rauigkeit der HVS-Oberfläche für die Haltbarkeit der Wärmedämmschicht eine große Bedeutung. Bei den für diese Untersuchungen verwendeten Praxair-Pulvern (MCrAlY 3672.9 und MCrAlY 3671.34) hat sich gezeigt, daß die relativ geringe HVS-Dicke von ca. 100 μm ausreicht, um die Oberflächenrauigkeit der Bond-Coats unabhängig von der Substratrauhigkeit zu machen. Vor allem durch die Verwendung gröberer Pulver aber auch durch eine Abänderung der Plasmaspritzparameter kann eine deutliche Steigerung der HVS-Rauhigkeit von $R_a = 7 \mu\text{m}$ auf $R_a = 12 \mu\text{m}$ erzielt werden. Diese geht aber immer einher mit einer gewissen Erhöhung der Porosität von ca. 3 % bis auf gut 4 % (jeweils $\pm 1 \%$), was aus Gründen des Korrosionsschutzes unerwünscht ist. Höhere Rauigkeitswerte bringen auch lokale Verminderungen der Schichtdicke mit sich, was bei den dünnen HVS durchaus 50 % der Gesamtdicke ausmachen und so lokal das Versagen eines Wärmedämmschichtsystems auslösen kann. Wo es konstruktiv möglich ist, wären größere Schichtdicken angebracht (z.B. mit einer Dicke von 150 μm oder mehr). Ansonsten muß hier je nach Versagensverhalten des Schichtverbundes ein Optimum gefunden werden.

Die Plasmaspritzparameter haben sich für die Herstellung des Bond-Coats als sehr gut reproduzierbar erwiesen, was durch die außergewöhnlich homogenen Schichtdicken zum Ausdruck kommt. Gerade bei feinen Pulvern muß allerdings darauf geachtet werden, daß sie keine Feuchtigkeit ziehen, was zu Schlieren zwischen den einzelnen Spritzschichten führt. Zwar konnte dadurch keine Schwächung des Gefüges festgestellt werden, dennoch stellen sie Inhomogenitäten dar, die generell zu vermeiden sind.

Der E-Modul hat sich über die Schichtdicke nicht verändert. Bei den untersuchten lösungs- und ausscheidungsgeglühten Proben, die mit dem gröberen Praxair-Pulver hergestellt worden waren, lag der E-Modul ca. 20 GPa niedriger als bei den feinen Pulvern (ca. 140 GPa), was auf die höhere Porosität der mit dem groben Pulver hergestellten Schichten zurückzuführen ist. Die E-Modulwerte des IN 738 Substrats liegen mit 220 GPa deutlich höher, wodurch ein Übergang von den hohen E-Modulen des Substrates über die der HVS zu den in Abhängigkeit der Porosität unterschiedlich hohen E-Modulen der keramischen Deckschicht gebildet wird. Die Härten der Haftvermittlerschichten liegen mit ca. 5000 N/mm² deutlich höher als die des IN 738 Substrates mit ca. 2000 N/mm², was durch die grundsätzlich unterschiedlichen Gefüge von plasmagespritzten Bond-Coats und ausscheidungsgeglühter Gußlegierung des IN 738 LC zu erklären ist /*Qua99*/. Dabei ist festzustellen, daß die Mikroindentermeßmethode für die homogenen Substrate und Haftvermittlerschichten mit niedrigen Porositäten wesentlich besser geeignet ist als für die keramischen Deckschichten mit ihren vergleichsweise hohen Porositäten und ihrem ausgedehnten Mikrorißnetzwerk. Grund hierfür ist unter anderem der kleine Indentereindruck (ca. 15 µm), der Ungenauigkeiten bei der Messung von Gefügen hoher Inhomogenitätsdichte mit sich bringt. So stimmen die erzielten Werte für die Substratmaterialien sehr gut mit Literaturwerten /*Böh92*, *Dub90*/ überein, bei den porösen keramischen Schichten gibt es erhebliche Abweichungen im Vergleich zu Meßmethoden, die die Gesamtheit des Gefüges mit einbeziehen (siehe dazu genauer weiter unten).

5.2 Herstellung von Wärmedämmschichten mit dem F4- und dem Triplex-Brenner

Der Schwerpunkt der im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Untersuchungen lag bei der Herstellung und anschließenden Charakterisierung der keramischen Wärmedämmschichten. Dabei wurden unterschiedliche Brennersysteme und Pulver eingesetzt und verschiedene Charakterisierungsmethoden angewendet, deren Eignungen speziell für keramische Wärmedämmschichten näher untersucht werden sollten.

Für die Herstellung der Wärmedämmschichten mittels F4-Brenner wurde eine Parametervariation von sechs wichtigen Plasmaspritzparametern durchgeführt (Spritzabstand, Leistung, Plasmagaszusammensetzung, Pulverfördergasfluß, Korngrößenverteilung der Pulver und Injektionsart). Der Vorteil der Parametervariation liegt in dem isolierten Untersuchen eines bestimmten Plasmaspritzparameters. So kann ein *unbekannter* Parameterraum durch Untersuchung eines Parameters in *eine* Richtung erforscht werden. Stellt man fest, daß keine gewünschten Ergebnisse in der untersuchten Richtung festgestellt werden oder daß Fehler während des Spritzens aufgetreten sind, ist nur eine kleine Versuchsreihe wertlos und muß anders durchgeführt oder wiederholt werden.

Anders hingegen bei dem für den Triplex-Brenner durchgeführten Faktorenversuchsplan. Hier müssen die Eckpunkte des Parameterraumes von vornherein *bekannt* sein. Alle ausgesuchten

Parametereinflüsse werden *gleichzeitig* untersucht. Fehler beim Spritzen einer Probe hätten, wenn sie unbemerkt blieben, Auswirkungen auf das gesamte Ergebnis, da auch Größe und Einfluß von Wechselwirkungen verschiedener Plasmaspritzparameter untereinander bei dieser Methode mituntersucht werden. Deshalb bietet sich diese Untersuchungsmethode nur bei vorhandener großer Plasmaspritzerfahrung und ausreichend vielen Vorversuchen an, die zur Festlegung der Eckparameter des zu untersuchenden Raumes dienen. Man erhält dann jedoch mit deutlich weniger Versuchen eine vergleichsweise wesentlich höhere Anzahl an Versuchsergebnissen als mit der Parametervariation. Die Ergebnisse lassen sich zudem graphisch auch mittels Kennwerten für die Größe des untersuchten Parameters ausdrücken, womit eindeutige Gewichtungungen der Einflüsse der Parameter möglich sind.

Zum Faktorenversuchsplan ist noch zu erwähnen, daß das Hauptziel der Vorversuche das *sinnvolle* Abstecken des zu untersuchenden Parameterraumes ist. Sinnvoll bedeutet dabei einerseits für den Spritzbetrieb verwendbar; niemand würde mit 5 mm oder 500 mm Spritzabstand unter den gegebenen Bedingungen spritzen. Andererseits bedeutet sinnvoll aber auch die überlegte Auswahl von Spritzparameter Eckpunkten zwischen denen ein *linearer* Verlauf des Parameters besteht. Da bei diesem Vorgehen nur zwei Niveaus (hoch und tief) untersucht werden, wird kein Minimum oder Maximum für Werte zwischen diesen beiden Extremwertstellungen gefunden. Beim Parameterversuch werden mehr Versuche durchgeführt und im allgemeinen keine Extremwerte für alle Parametereinstellungen ausgewählt, so daß bei den Untersuchungen der einzelnen Parameter Minima oder Maxima herausgefunden werden (so sie vorhanden sind). Dieser Nachteil des Faktorenversuchs ist nur durch die Wahl geeigneter Eckpunkte des Parameterraumes zu vermeiden. Prinzipiell können anstelle von nur zwei Eckpunkten auch drei oder mehr Punkte mit dem Faktorenversuch untersucht werden. Dann jedoch geht der Vorteil des geringeren Versuchsaufwandes bei Faktorenversuchsplänen verloren, da nicht $2^5 (= 32)$ sondern z.B. $3^5 (= 243 !)$ Versuche durchgeführt werden müßten.

Die erzielten Schichtdicken von 160 μm bis 620 μm mit Auftragwirkungsgraden von 16 % bis 77 % und bildanalytisch gemessenen Porositäten von 8,5 % bis 23,5 % zeigen, daß ein sehr weit gefächerter Parameterraum untersucht wurde. Aufgrund der umfangreichen Vorversuche kann man davon ausgehen, daß keine Extremwerte zwischen den Eckpunkten dieses Raumes lagen und der Faktorenversuchsplan somit sinnvolle Ergebnisse liefert. Dadurch sind fundierte Aussagen über die zu erwartende Schichtausbildung beim Spritzen mit dem Triplex-Brenner möglich.

Beide Auswertungsmethoden haben dabei für die untersuchten Brennersysteme den Spritzabstand als den wichtigsten Einflußfaktor auf die Gesamtporosität unabhängig voneinander festgestellt, wobei mit zunehmendem Abstand bei allen Proben des Faktorenversuchsplans die Porosität steigt und der AWG fällt. Die atomaren Gase beim Spritzen mit dem Triplex-Brenner (Argon und Helium) besitzen eine geringere Wärmekapazität als molekulare Gase wie der Wasserstoff /*Has95*/, der beim F4-Brenner zusammen mit Argon zum Einsatz kommt. Der Plasmafreistrahl beim Triplex-Brenner wird so mit zunehmendem Abstand vom Brenner schnell kühler, während die Temperatur des Plasmafreistrahls beim F4-Brenner (aufgrund des H_2) wesentlich langsamer fällt. Folge ist die stärkere Abkühlung der Teilchen beim Triplex-Brenner mit wachsendem Abstand vom Injektionsort. Für den Industrieinsatz des Triplex-Brenners sollte wegen des höheren Auftragwirkungsgrades möglichst eine Parametervariante mit geringer Entfernung zum Substrat verwendet werden, um die Betriebskosten durch eine optimale Ausnutzung des Pulver so niedrig wie möglich zu halten. Mit Rücksicht auf die einzustellende Porosität ist das natürlich nur in gewissen Grenzen möglich.

Die höheren Leistungen (55 kW beim F4-Brenner, beim Triplex-Brenner wurde explizit der Stromfluß untersucht mit 360 A) führen bei beiden Systemen zu deutlich geringeren Porosi-

täten, wobei aber bei dem filigraner gebauten Triplex-System hohe Leistungen deutliche Verringerungen der Brennerstandzeiten und damit einen höheren Verschleiß nach sich zogen (siehe unten). Im Zusammenhang mit der Leistung sind auch immer die, die Temperatur der Plasmaflamme ebenfalls beeinflussenden Plasmagas zu sehen. Argon und Wasserstoff wurden beim F4-Brenner größtenteils im Zusammenhang untersucht, Argon und Helium beim Triplex-Brenner als getrennte Faktoren, da beide einen wichtigen und unterschiedlichen Einfluß auf das Spritzergebnis haben. Generell wird durch einen hohen Argonfluß die Porosität erhöht, durch hohe Helium- oder Wasserstoffflüsse die Porosität vermindert. Bei den Ergebnissen des F4-Brenners wurde festgestellt, daß hohe Gesamtplasmagasströme von 60 slpm bis 65 slpm zudem eine inhomogene Porenverteilung und Porengrößenverteilung zur Folge haben. Grund hierfür ist, daß es durch die höheren Strömungsgeschwindigkeiten zu stärkeren Schwankungen in der momentanen Intensität, Länge und Position des Lichtbogens kommt (wandernder Lichtbogen). Das beeinflusst die Plasmagastemperatur und damit die Schichtporosität. Beim Triplex-Brenner hingegen liegen immer drei Lichtbögen konstanter Länge vor, die eine gleichmäßigere Energieeinbringung in das Plasma sicherstellen. Bei keinem der Parametersätze im untersuchten Parameterraum des Faktorenversuchsplans sind deshalb deutliche Porositätsinhomogenitäten der Schichten aufgetreten. Den geringsten Einfluß auf die Porosität und den AWG aller fünf untersuchten Parameter beim Triplex-Brenner hatte dabei die Durchflußmenge des Plasmagases Helium. Der Einfluß des Wasserstoffs (molekulares Gas) auf die Zielgrößen beim F4-Brenner ist deutlich größer.

Auch der Einfluß des Pulverfördergases war im untersuchten Bereich deutlich niedriger als der des Argons oder der des Abstandes auf die Porosität und den AWG. Wie die Untersuchungen zur Herstellung von Schichten mit dem F4-Brenner gezeigt haben, ist dieser Parameter vor allem bei Verwendung unterschiedlicher Pulverfraktionen im Zusammenspiel mit *deutlichen* Veränderungen der elektrischen Leistung anzugleichen. Stark unterschiedliche Kornfraktionen erfordern völlig neue Plasmaspritzparametersätze. Die Ergebnisse eines Faktorenversuchsplans sind für andere Pulverfraktionen dann zwar nicht völlig nutzlos, weil sie immer noch Tendenzen und ungefähre Größe der zu erwartenden Einflüsse wiedergeben. Die exakte Ermittlung von Effekten und Wechselwirkungen sind jedoch nicht nahtlos übertragbar. Gleiches gilt für die beim F4-Brenner zum Teil zum Einsatz gekommene Inneninjektion. Die Plasmaspritzbedingungen sind hierbei grundsätzlich verschieden von denen der Außeninjektion, weshalb sich unbedingt auf das Pulver und die Injektionsart geeinigt werden sollte, *bevor* ausführliche Untersuchungen von Spritzparametern zur Einstellung gewünschter Schichtmorphologien durchgeführt werden. Darüber hinaus neigt die Inneninjektion oft zu Verstopfungen des Brenners, was bei der Außeninjektion durch die andere Art der Pulverzuführung unmöglich ist und einen weiteren Vorteil darstellt.

So wie bei den mit dem F4-Brenner gespritzten Schichten bei hohen Plasmagasmengen die Homogenität der hergestellten Porositäten abnahm und die Porosität zunahm, traten bei Triplex-Brenner gespritzten Proben hingegen mit höherem Argonfluß von 40 slpm (der ebenfalls mit einem größeren Gesamtplasmagasfluß einhergeht) generell höhere Bandbreiten der einstellbaren Porositäten auf. Zudem machten sich die Einflüsse durch Veränderungen anderer Spritzparameter wie z.B. des Stroms und des Abstandes stärker bemerkbar. Die Möglichkeit, bei hohem Argonfluß sehr unterschiedliche Porositäten und Auftragwirkungsgrade einstellen zu können, hat für den Spritzbetrieb allerdings auch zur Folge, daß die Reproduzierbarkeit der Herstellung von Schichten mit hohen Argonflüssen geringer ist als die von denen mit niedrigen. Der Grund, weshalb bei niedrigen Argonflüssen z.B. die Verweildauer der Pulver im Pulverförderer (Sedimentation und Agglomeration der Pulverkörner), die Größe des Mäanders (Substrattemperatur) und der Verschleiß des Brenners eine weniger signifikante Rolle spielen, liegt darin, daß sich die Teilchen länger in der Plasmaflamme befinden, völlig aufschmelzen

und so ihre Haftung und die sich einstellende Porosität weniger empfindlich auf Veränderungen reagiert. Bei einem höheren Argonfluß und kürzeren Verweilzeiten der Pulverteilchen in der Flamme schmelzen diese weniger stark auf. Die Haftung der Pulverteilchen auf der Oberfläche reagiert dann aber auch sensibler auf geringe Schwankungen im Plasma, was sich folglich auch in der Porosität der hergestellten Schichten deutlich bemerkbar macht. Kann also noch frei über einen Parametersatz zur Schichtherstellung und somit in einem gewissen Bereich über die Porosität der Schicht entschieden werden, sollte sich möglichst für einen niedrigeren Argonfluß entschieden werden oder für einen Parametersatz, bei dem die Teilchen vergleichsweise gut aufschmelzen. Dann ist generell eine höhere Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung durch die Anlage zu erwarten.

Selbst die Porositätsunterschiede durch verschiedene Operateure fallen bei hohen Argonflüssen höher aus als bei niedrigen. Besonders drastisch tritt das Problem der Reproduzierbarkeit bei zunehmenden Brennerschleiß in Erscheinung. Dadurch wird für das Spritzen bei hohen Argonflüssen sogar ein Einbrennen des Brenners nötig, da ansonsten ca. 4% höhere Schichtporositäten mit einem neuen Brenner als nach einer Einbrennphase von 1 h bis 2 h erzielt werden. Der genaue Mechanismus, warum es nach Einfahren des Brenners zu niedrigeren Porositäten der hergestellten Schichten kommt, ist unbekannt. Die abgebrannten, kürzeren Kathoden scheinen durch einen geringfügig längeren Lichtbogen besser die Energie in die Plasmaflamme einleiten zu können. Das beeinflusst das partielle Aufschmelzen der Pulver des untersuchten Parametersatzes so stark, daß diese vergleichsweise großen Porositätsunterschiede zustande kommen. Auch /Has95/ geht auf den Brennerschleiß nicht näher ein. Um den starken Verschleiß der Kathoden zu verringern, wurden in Folge Parametersätze als Standard für die Schichtherstellung verwendet, die gute Schichtmorphologien bei niedrigerem Stromfluß (300 A) und geringerer Leistung (ca. 22 kW) sicherstellten. Bei dem deutlich robuster gebauten F4-Brenner können auch nach einer wesentlich höheren Betriebsstundenanzahl (mehr als 100 h) kaum Verschleißspuren festgestellt werden. Der wandernde Lichtbogen dieser Technologie ändert zudem während jedes Spritzvorganges permanent seine Länge und Position, weshalb ein geringfügiger Verschleiß überhaupt nicht zum Tragen kommt. Die Geschwindigkeit der Lichtbogenbewegung kann dabei zwischen wenigen Millimetern in der Sekunde und schlagartiger Längenänderung durch das Aufsetzen eines neuen Bogenfußpunktes an anderer Stelle liegen /Amb97/. Dieses Wandern ist aber auch genau der Grund, warum bei der F4-Technologie vermehrt Inhomogenitäten bei hohen Argonflüssen festgestellt werden. Je nach momentaner Ausbildung des Lichtbogens resultiert eine unterschiedlich hohe Plasmaflammentemperatur, wodurch der Aufschmelzgrad des Pulvers und damit die sich lokal einstellende Porosität beeinflusst wird. So kommt es, daß große Poren ($r = 50 \mu\text{m}$) unmittelbar neben einem Bereich niedriger Porosität vorliegen, wobei der Referenz-(Vergleichs-)raum der Schicht, in dem Inhomogenitäten auftreten, ca. $0,5 \text{ mm}^2$ beträgt.

Den beiden Systemen ist gleich, daß die Spritzparametersätze nicht nahtlos von einer auf die andere Probengeometrie übertragen werden können. So muß immer eine Anpassung von Flachproben z.B. auf Zylinderproben stattfinden, um gewünschte Porositäten, Schichtdicken oder andere Schichteigenschaften einzustellen. Der Grund liegt zum einen in den unterschiedlichen Beschichtungswinkeln, die bei der Beschichtung von Flach- und Zylinderproben auftreten. Zum anderen heizen sich unterschiedliche Probengeometrien beim Spritzen verschieden schnell auf (Verhältnis Probenoberfläche zu Probenvolumen ist ein anderes) und halten diese Wärme unterschiedlich lange, wodurch es zu der schlechteren Wärmeabfuhr beim Zylinder kommt. Daraus resultieren deutlich andere Substrattemperaturen, was zumindest eine andere Substratkühlung, wenn nicht sogar einen völlig neuen Parametersatz zur Schichtherstellung erfordert.

Sollen unterschiedliche Schichtporositäten z.B. durch verschiedene Pulver eingestellt werden, muß auf *deutliche* Unterschiede der Kornverteilungen geachtet werden. Ansonsten sind die Unterschiede der erzielten Porositätswerte durch Schwankungen beim Plasmaspritzprozeß größer als die Unterschiede, die durch die Pulververteilungen bewußt hervorgerufen werden sollen. Die drei untersuchten Metco-Pulver (204 NS, 204 NS-G und 204 B-NS) gleicher Zusammensetzung und nur geringer Korngrößenunterschiede ergaben so beim atmosphärischen Plasmaspritzen keine erkennbar anderen Porositäten der Schichten. Neben der Korngröße ist vor allen Dingen auch das Erscheinungsbild der Pulverkörner von Bedeutung. Die niedrige Porosität der mit Amperit-Pulver hergestellten Schichten ist deshalb nicht nur auf die feinere Kornverteilung, sondern auch auf das größere Oberfläche/Volumen-Verhältnis und der damit verbundenen besseren Wärmeeinleitung aus der Plasmaflamme dieses agglomeriert gesinteren Pulvers zurückzuführen.

Die als Standard für den F4- und Triplex-Brenner aufgeführten Schichten niedrigerer und höherer Porosität stellen jeweils das erreichte Optimum der hergestellten Schichtmorphologien unter den verschiedenen Bedingungen in Bezug auf die gewünschte einzustellende homogene Porosität, Porenverteilung, Porengröße und Auftragsrate dar.

5.3 Charakterisierung von Wärmedämmschichten

Zu einer vollständigen Charakterisierung von Wärmedämmschichten gehört zunächst einmal die Charakterisierung der verwendeten Pulver für deren Herstellung. Bei der Partikelgrößenbestimmung ist darauf zu achten, daß das Pulver den Belastungen der Untersuchung auch standhält. Wie beim Praxair-Pulver geschehen, kam es bei der Ultraschallbehandlung während der Messung der Partikelgrößenverteilung dieses Pulvers, die eigentlich nur Agglomeratbildungen verhindern soll, zu einer Zerstörung der Pulverpartikel. Es wurden so deutlich andere Verteilung gemessen als ohne die Ultraschallbehandlung. Das war bei den anderen untersuchten Pulvern nicht der Fall. Um die Partikelgrößenanalyse nicht generell zweimal (mit und ohne Ultraschall) durchführen zu müssen, sollten Herstellungsbedingungen und Erscheinungsbild der Pulver zuvor begutachtet werden. Sprühgetrocknete HOSP-Pulver lassen z.B. wegen der der Pulverherstellung folgenden Glühbehandlung kaum ein Auseinanderbrechen erwarten. Die hohe Belastung der Pulver bei dieser Analysemethode muß dem Anwender aber bekannt sein, damit mögliche Fehlinterpretationen der Ergebnisse vermieden werden können. Wie Vergleichsmessungen gezeigt haben, bietet die Partikelgrößenbestimmung mittels Laser im übrigen eine sehr hohe Genauigkeit (Abweichungen kleiner 3 %). Die d_{10} , d_{50} , und d_{90} -Werte wurden bei Vergleichsmessungen bis auf wenige Mikrometer reproduzierbar gemessen.

Die Aussagekraft und der Aussagewert der E-Modulmessungen mittels Mikroindenter sind von einer Vielzahl von Parametern abhängig, die alle bei einem Vergleich mit anderen E-Modulwerten und Meßmethoden berücksichtigt werden müssen. So macht es in der Regel einen Unterschied, ob parallel oder senkrecht zur Oberfläche gemessen wird. Je nach Plasmaspritzbedingungen können die Verschweißungen der einzelnen Fladen in vertikaler oder horizontaler Richtung besser ausgebildet sein, was einen höheren bzw. niedrigeren E-Modul der Schicht in der entsprechenden Richtung zur Folge hat.

Auch muß darauf geachtet werden, daß die Messungen statistisch über der zu untersuchenden Fläche verteilt sind, um nicht den Einfluß der größeren Poren auf den E-Modul des gesamten Gefüges zu ignorieren. Bei Durchmessern der Indentereindrücke von nur ca. 15 μm werden diese dann in Poren oder auch auf Porenränder gesetzt, was die Streuung der Ergebnisse na-

türlich erhöht, andererseits aber den Einfluß dieser größeren Poren und damit die Inhomogenität des Gefüges widerspiegelt. Prinzipiell ist dennoch ein größerer Indentereindruck einem kleineren vorzuziehen. Er liefert einen gemittelten, charakteristischen Wert für einen größeren Teil der Schicht und weniger einen, der durch lokale Begebenheiten - wie das partielle Anschneiden einer Pore - gekennzeichnet ist. Höhere Prüflasten mit größeren Indentereindrücken lieferten deshalb auch generell niedrigere E-Modulwerte für die selben Schichten.

Das großflächigere Erfassen des Gefüges als Gesamtheit ist auch der Grund, weshalb z.B. Ultraschallmessungen (und auch Biegeversuche /Chy96/) niedrigere Werte liefern. Die Vergleichbarkeit von E-Modulmessungen keramischer WDS-Systeme ist also nur unter der Voraussetzung gleicher Meßrichtung, statistischer Verteilung der Meßpunkte und gleicher Meßkräfte und -methoden möglich. Werden diese Prämissen eingehalten, ist die Reproduzierbarkeit der Indenter-Meßmethode als gut (Abweichungen kleiner als 3 %) zu bezeichnen. Bei senkrechter Einbettung der zu messenden Schicht spielt zudem die Art der Einbettung (Kontakt zum Probentisch oder nicht) keine Rolle. Wie Messungen mit und ohne Substrat gezeigt haben, ist bei senkrechter Einbettung der Probe der Meßwert ebenso vom Vorhandensein eines Substrats unabhängig, was auf die kleinen Dimensionen der Indentereindrücke (15 µm) im Vergleich zur Probendicke (300 µm) und Tiefe (1 cm bis 2 cm) zurückzuführen ist.

Durch die Auftragung im Weibull-Diagramm erhält man über die Steigung zusätzlich einen charakteristischen Wert für die Homogenität der untersuchten Schicht. Die Steigung ist um so größer, je größer die Homogenität ist, die das untersuchte Gefüge aufweist. Die E-Modulwerte der untersuchten Wärmedämmschichten lagen je nach Porosität zwischen 100 GPa und 160 GPa, wobei im allgemeinen der E-Modul mit steigender Porosität abnahm. Auch hier kam es zu Abweichungen von der Regel, wobei z.B. bei verschiedenen Porositäten gleiche Werte des E-Moduls gemessen wurden, was aber durch die oben bereits erwähnten unterschiedliche Neigung zur Verschweißung bei der Schichtenstehung zu erklären ist. Auch die Ausbildung der Porenform spielt dabei eine Rolle /Wan98/ und beeinflusst den erzielten E-Modul, wodurch die einfache Übertragung niedrige Porosität \Leftrightarrow hoher E-Modul nicht generell richtig ist. Eine senkrecht zur Längsachse getroffene z.B. zylinderförmige Pore ‚federt‘ mehr, als wenn die gleiche Pore parallel zu ihrer Achse getroffen würde. Werden durch die Plasmaspritzparameter bei der Schichtenstehung bestimmte Ausrichtungen prädestiniert, kommt es folglich zu einem anisotropen Werkstoffverhalten. Für eine direkte Übertragung müßten also sowohl Porenform als auch Volumenanteil der Porosität an der Schicht bekannt sein. Die Porenform plasmagespritzter Schichten mit ihrem komplizierten Rißnetzwerk ist allerdings nicht ohne weiteres zu bestimmen.

Da der E-Modul und die Porosität Gefügeeigenschaften sind, die von der Gesamtheit der Spritzparameter abhängen, konnte auch kein genereller Einfluß der Brennertechnologien festgestellt werden. Die simultan zu den E-Modulmessungen durchgeführten Härtemessungen korrespondieren miteinander in der Art, daß mit sinkenden E-Modulwerten (damit oft auch steigender Porosität) in der Regel auch die Härtewerte fallen. Auftretende, geringfügige Abweichungen davon sind durch die oben erläuterten Ungenauigkeiten der Meßmethode bei der E-Modulbestimmung zu erklären.

Im Vergleich zu Meßmethoden wie z.B. der Ultraschallmessungen ist jedoch generell festzustellen, daß die Werte der Mikroindentermeßmethode um den Faktor drei höher liegen. Für einen Vergleichbarkeit der unterschiedlich gespritzten Proben untereinander ist das zunächst nicht von ausschlaggebender Bedeutung. Für die Ermittlung des tatsächlichen E-Moduls für die Verwendung z.B. in Computersimulationen der ganzen Probe stellt sich natürlich die Frage, welcher E-Modulwert die Realität richtig wiedergibt. Hierzu ist eindeutig festzustellen, daß ein Meßverfahren, das einen größeren Bereich der zu untersuchenden Schicht erfaßt, ge-

nerell besser zur Beschreibung des Schichtverhaltens als Ganzes geeignet ist als der Mikroindenter, der lokale, stark materialabhängige (und deshalb weniger gefügeabhängige) Größen ermittelt. Die so festgestellten Werte der E-Modulmessungen werden immer näher am Bulk E-Modul des ZrO_2 liegen als Messungen, die – wie bei der US-Methode – durch das gesamte Gefüge verlaufen und somit auch von Größen, wie die oben erwähnte Porenform beeinflusst werden, ohne sie jedoch explizit dafür bestimmen zu müssen. Sollen Computersimulationen durchgeführt werden, die lokal ähnliche Größenverhältnisse berechnen wie sie die Indenterindrücke aufweisen, ist allerdings auch der Mikroindenter-E-Modulwert zur Berechnung geeignet, da er die örtlich sehr stark begrenzten Verhältnisse richtiger wiedergibt.

Für eine Bewertung und Charakterisierung von Wärmedämmschichten reichen jedoch E-Modulmessungen nicht aus. Im Hinblick auf die mechanische Festigkeit und die thermische Wärmedämmwirkung ist die Porosität eine der wichtigsten Kennwerte von keramischen Wärmedämmbeschichtungen. Daher wurden die manuelle und automatische Bildanalyse sowie die Quecksilberporosimetrie näher auf ihre Eignung zur Bestimmung der Porosität von plasmagespritzten Schichten untersucht.

Die automatische Bildanalyse liefert ein schnelles, weitestgehend automatisiertes Verfahren zur Porositätsbestimmung. Voraussetzung für einen aussagekräftigen Meßwert ist – wie bei der manuellen Bildanalyse auch – die Wahl einer charakteristischen Stelle der auftretenden Porosität für die Untersuchung des Gefüges. Hier tritt im allgemeinen ein Einfluß des Operators auf, der die auszuwertende Stelle auswählt. Dieses Problem kann nur dadurch umgangen werden, daß der ganze Schliff oder doch zumindest 20 Messungen einer Schicht zur Ermittlung der Porosität ausgewertet werden. Dann jedoch ist der Meßaufwand erheblich größer und die Messung langwieriger. Bei der manuellen Bildanalyse muß die Grauwertanpassung per Hand vorgenommen werden, was die Standardabweichung der Meßwerte mehr als verdoppelt (3,6 %). So wurden bei der manuellen Bildanalyse 11 % bis 25 % Porosität auf einer Probe gemessen, bei der automatischen Bildanalyse 11 % bis 16 %. Diese Zahlen verdeutlichen aber auch, daß es zu deutlichen Schwankungen der Porosität in plasmagespritzten Schichten kommt, was die Notwendigkeit zur Auswahl eines geeigneten Bereiches bei einer sehr begrenzten Anzahl von Meßstellen des Gefüges unterstreicht. Ansonsten ist mit dieser Meßmethode kein reproduzierbares Meßergebnis für die Gesamtporosität, sondern nur für lokale Porositätswerte zu erlangen. Diese Porositätsschwankungen traten deutlich stärker bei den Schichten auf, die mit dem F4-Brenner hergestellt worden waren als bei denen des Triplex-Brenners. Grund ist der oben bereits erwähnte wandernde Lichtbogen des F4-Brenners. Bei der manuellen Bildanalyse werden kleinere Poren besser erfaßt, so daß der Wert des Meßergebnisses bei Keramiken in der Regel höher liegt als bei der automatischen Bildanalyse. Beide Methoden können bei 200-facher Vergrößerung allerdings Radien von Poren oder Rissen kleiner als ca. $0,5 \mu\text{m}$ nicht erfassen. Wie die Quecksilberporosimetrie gezeigt hat, ist aber genau das ein Bereich, in dem WDS einen hohen Porositätsanteil aufweisen. Eine höhere Vergrößerung (z.B. 1000-fach) kann auch hier kleinere Poren und Risse detektieren, allerdings müßten für eine gleich gut abgesicherte Statistik dementsprechend noch mehr Aufnahmen ausgewertet werden, was praktisch vom Zeitaufwand nicht realisierbar ist. Will man jedoch einen ersten Porositätswert als Anhaltspunkt auch für den Vergleich mit anderen Schichten erhalten, dann bietet die Bildanalyse eine einfache und schnelle Methode. Wie die Quecksilberporosimetrie gezeigt hat, werden generell 4 % bis max. 6 % (absolut) der Porosität durch Poren und Risse mit einem Radius kleiner als $0,5 \mu\text{m}$ erbracht. Addiert man dann diesen Betrag zu dem Wert der manuell-bildanalytisch ermittelten Porosität hinzu, erhält man einen Wert, der – gemessen zum Aufwand – sehr gut die tatsächliche Porosität der Schicht widerspiegelt.

Wie bereits erwähnt, liegt die Auflösungsgenauigkeit der Quecksilberporosimetrie deutlich höher ($r_{\text{Min}} = 1,8 \text{ nm}$) als bei der Bildanalyse, wodurch auch kleinste Mikrorisse und Poren des Gefüges erfaßt werden. Die bessere Auflösungsgenauigkeit ist gerade bei dem ausgeprägten Mikrorißnetzwerk der plasmagespritzten Keramiken ein deutlicher Vorteil gegenüber der Bildanalyse und macht erst den Nachweis der bimodalen Porenverteilung von plasmagespritzten Wärmedämmschichten aus ZrO_2 möglich. Ebenso erhält man neben der Porenverteilung der offenen Porosität auch einen Porositätswert, der einen vergleichsweise großen Teil des Gefüges (ca. $2,5 \text{ g} \approx \frac{1}{4} \text{ cm}^3$) repräsentiert. Das bei der Bildanalyse große Problem der Wahl einer charakteristischen Stelle zur Porositätsbestimmung entfällt völlig. Es sollte lediglich darauf geachtet werden, daß das zu analysierende Stück nicht aus dem Randbereich der Probe genommen wird, weil es hier vereinzelt zu Inhomogenitäten z.B. durch zu eng gesetzte Umkehrpunkte des Mäanders oder durch den Schichtdickenabfall zum äußersten Rand hin kommen könnte.

Die Quecksilberporosimetrie ist jedoch umständlicher, langwieriger und teurer, weshalb sie auch nicht für alle 32 Versuche des Faktorenversuchsplans angewendet werden konnte. Hier wurden nur die für die weiteren Untersuchungen interessanten Schichten mittels Quecksilberporosimetrie analysiert. Der relative Fehler ist bei dieser Methode mit ca. 5 % als noch gut zu bezeichnen. Abweichungen kommen z.B. durch unterschiedliche Füllhöhen des Quecksilbers im Kapillarröhrchen zustande, wodurch die maximal erfaßbare Porengröße beeinflußt wird.

Generell sind in Abhängigkeit der Füllhöhe des Quecksilbers nur Porenradien kleiner als $60 \mu\text{m}$ bis maximal $100 \mu\text{m}$ zu erfassen. Messungen hoher Schichtporositäten, bei denen auch verstärkt große Poren auftreten, sind deshalb mit der Quecksilberanalyse nicht möglich, wie exemplarisch an einer F4-Brenner gespritzten Probe im Vergleich zu Bildanalyseergebnissen gezeigt wurde. Die großen Poren laufen durch das Eigengewicht des Quecksilbers noch vor dem eigentlichen Beginn der Messung zu. Dadurch liegen die erzielten Porositätsangaben deutlich unter den Werten der Bildanalyse, obwohl der zusätzliche Anteil der detektierten Mikroporosität den Porositätswert der Quecksilberporosimetriemessung natürlich zu höheren Ergebnissen kommen lassen müßte. Die für Wärmedämmschichten angestrebten Porositäten liegen jedoch in einer Größenordnung von ca. 15 % und weisen in der Regel keine Poren mit Radien größer als $60 \mu\text{m}$ auf. Das wäre auch wegen der damit verbundenen mechanischen Schwächung der Schicht (Dicke $300 \mu\text{m}$) schon eher als Defekt denn als Pore zu bezeichnen.

Gerade bei höheren Porositäten (20% bis 30%) darf jedoch nicht der gemessene hohe Anteil an Poren mit großen Radien (die im Schlifffbild gar nicht zu sehen sind) fehlinterpretiert werden. Es konnte nachgewiesen werden, daß es sich hierbei vor allem um die Oberflächenrauigkeit der Schichten handelt, die fälschlich als Porosität vom Gerät mitgemessen werden. Durch das unvollständige Aufschmelzen der Pulverpartikel kommt es neben den höheren Porositäten auch zu größeren Unebenheiten der Oberfläche. Bei niedrigen Porositäten tritt der Effekt des starken Ansteigens der Graphen bei großen Porenradien kaum auf. Diese besser aufgeschmolzenen Pulver erzeugen nicht nur niedrigere Porositäten, sondern nachweisbar auch glattere Oberflächen. Die Schleifbehandlung der Oberflächen von Proben höherer Porosität ist jedoch nur in einem gewissen Rahmen reproduzierbar möglich und kann das Gefüge zudem schädigen. Um das Schleifen zu umgehen, muß ein Optimum der Füllhöhe (detektierbarer Porengröße) gefunden werden: hoch genug, um die Oberflächenrauigkeit durch vollständige Benetzung vor Meßbeginn aus den erfaßten Werten zu eliminieren, aber niedrig genug, um die größten vorhandenen Poren nicht ungewollt zulaufen zu lassen. Obwohl das Meßgerät mit der exakten Füllhöhe weiterrechnet, schwankt diese um ca. $\pm 10 \%$, wodurch immer eine gewisse Ungenauigkeit des zu erfassenden Grensradiuses zurückbleiben wird. Unter Berücksichtigung aller oben genannten Einflußgrößen kann die Porosität von Wärme-

dämmschichten allerdings dennoch ausreichend genau durch die Quecksilberporosimetrie festgestellt werden.

Ideal bei völlig unbekanntem Porositäten wäre die Kombination aus manueller Bildanalyse an mindestens 20 Stellen für die Ermittlung der Porosität größer als $0,5 \mu\text{m}$ und die Quecksilberporosimetrie für die Ermittlung der Porenverteilung kleiner als $0,5 \mu\text{m}$. Da im Regelfall die Porosität aber gar nicht auf 0,5 % genau ermittelt werden muß, stellt die Quecksilberporosimetrie für Schichten im gewünschten Porositätsbereich die beste Möglichkeit der Kennwertermittlung dar.

Bei der Reinigung der Proben für die quecksilberporosimetrischen Untersuchungen muß auf die Verwendung eines Ultraschallbades jedoch verzichtet werden, da es zu einer Schädigung des Gefüges kommt. Dabei werden z.B. Porenöffnungen und Risse erweitert, durch die das Quecksilber in den Hohlraum eindringt. Folge ist eine geringe Änderung des Meßwertes der offenen Gesamtporosität und eine deutlich andere Porenvolumenverteilung.

Wie zahlreiche licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gezeigt haben, sind bei plasmagespritzten, porösen, keramischen, dünnen Schichten aufgrund des ausgedehnten und weitverzweigten (Mikroriß-) Netzwerkes praktisch keine geschlossenen Poren vorhanden und alle Hohlräume werden folglich im Laufe der Messung mit Quecksilber gefüllt. /Man95/ hingegen hat mit Hilfe des Wassereindringverfahrens (Archimedes-Prinzip) in Abhängigkeit der Gesamtporosität mindestens immer 5 %, teilweise sogar 50 % (!) geschlossene Porosität ‚nachgewiesen‘. Dieses Verfahren ist jedoch vergleichsweise ungenau (theoretische Dichte des ZrO_2 muß zur Berechnung angenommen werden; Wiegefehler) und ermöglicht zudem nicht das Eindringen der Flüssigkeit auch in kleinste Risse, wie es die 4000 bar Druck der Quecksilberanalyse realisieren. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte gravimetrische Messungen der Porosität waren ähnlich unzuverlässig und bieten sich für eine reproduzierbare und verlässliche Porositätsangabe keinesfalls an.

Bei der Quecksilberanalyse ist allerdings damit zu rechnen, daß der tatsächliche Porenvolumenverlauf weiter zu größeren Radien hin zu verschieben ist als im allgemeinen bei der Messung ermittelt wird, da größere Poren teilweise nur durch kleinere Öffnungen gefüllt werden können, was meßtechnisch jedoch nicht erfaßt werden kann. Generell kann nur das Volumen des gefüllten Raumes, nicht aber die Porenform festgestellt werden. Zur Berechnung wird eine zylindrische Porenform angenommen, was einen zusätzlichen Fehler im Verlauf der Porengrößenverteilung nach sich zieht; die Angabe des gemessenen Gesamtporenvolumens ist jedoch davon unabhängig. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Gesamtporosität von plasmagespritzten keramischen Schichten mit niedriger (kleiner 10 %) und mittlerer (ca. 15 % bis 20 %) Porosität durch dieses Verfahren sehr gut ermittelt werden kann, daß die Porenvolumenverteilung allerdings mit einem Fehler behaftet ist, der aber zumindest eine gute Abschätzung über die vorliegende Porenverteilung zuläßt.

Die durchgeführten Mikroramanuntersuchungen konnten das gesteckte Ziel der Spannungsmessungen an gekrümmten Probenoberflächen nicht erreichen. Da aus technischen Gründen bei den Eichmessungen nur Zugspannungen bis 100 MPa aufgebracht werden konnten, war die Verschiebung der breiten Peaks zu gering, um sie eindeutig den Spannungen bei den Eichmessungen zuzuweisen. Auch Peakverschiebungen unterschiedlich (thermisch) behandelte Proben konnten nicht reproduzierbar mit den erwarteten Spannungen korreliert werden. Lokales Aufreißen der Schichten und der damit verbundene Spannungsabbau ist als Grund für die unzufriedenstellenden Ergebnisse denkbar. Da die Messungen nur eine geringe räumliche Ausdehnung haben (Strahldurchmesser = $1 \mu\text{m}$), ist auch vorstellbar, daß durch das Aufbringen der Spannungen die Probe minimal verschoben wird, was zu anderen Meßpunkten auf der

Oberfläche und somit zum Nachweis anderer, benachbarter Spannungen führt. Von Makroramanuntersuchungen ist wegen der Fokussierprobleme bei gekrümmten Oberflächen und der zusätzlichen Peakverbreiterung durch das Mitteln über einen größeren Bereich ebenfalls abzu-sehen.

Es konnte jedoch eindeutig nachgewiesen werden, daß Anteile an monoklinem ZrO_2 nicht homogen, sondern in Nestern auf der Oberfläche verteilt vorliegen.

5.4 Thermische Behandlungen

Zu einer umfassenden Beurteilung und Charakterisierung von Wärmedämmschichten gehören auch immer Untersuchungen, die auf das Verhalten der Schichten im Einsatz unter Belastung, d.h. also, bei hohen Temperaturen eingehen.

Unterschiedliche Farbnuancen von Pulvern oder Schichten lassen auf verschiedene Sauerstoffkonzentrationen durch unterschiedliche Behandlungsprozesse schließen. Ist die plasmagespritzte Schicht dunkler als das Pulver, ist beim Plasmaspritzprozeß wenig Sauerstoff an die Pulverpartikel gelangt. Nach längeren Glühzeiten unter Sauerstoff nehmen diese Schichten wieder eine hellere Farbe an, da bei höheren Temperaturen und langen Zeiten ein Sauerstoffdefizit im ZrO_2 -Gefüge wieder ausgeglichen werden kann. Änderungen weiterer Werkstoffeigenschaften die mit der Farbänderung einhergehen wurden nicht festgestellt und sind auch nicht bekannt /Bra96/.

Aufgrund der hohen Einsatztemperaturen kommt es bei Wärmedämmschichten zu Versinterungserscheinungen, die im allgemeinen unerwünscht sind, weil sich die mechanischen Eigenschaften der Schicht verschlechtern. Von der Versinterung sind vor allen Dingen kleine Poren und Risse betroffen, da sich hier wegen der geringen Distanzen bevorzugt Sinterhalse ausbilden können. Die durchgeführten E-Modulmessungen weisen darauf hin, daß ein großer Teil der Versinterung bei einer Temperaturbelastung von 1100°C schon nach zwei Stunden stattgefunden hat. In dieser Zeit lag die deutlichste Zunahme des E-Moduls, der mit längeren Zeiten um immer geringere Werte zunahm. Zwischen 100 h und 1000 h war keine weitere Zunahme des E-Moduls mehr festzustellen, der hier mittels Mikroindenter mit knapp 180 GPa ermittelt wurde. Wie oben bereits diskutiert, liegt auch dieser Wert im Vergleich zum Wert des Bulk-Materials (220 GPa) sehr hoch. Das ganze Gefüge erfassende Meßmethoden kämen zu niedrigeren Werten; der prozentuale Anstieg ist allerdings identisch zu erwarten und liegt mit fast 100 % für 100 h bei 1100°C im Vergleich zu der unbehandelten Probe sehr hoch, wenngleich er sich zu längeren Zeiten hin nicht noch weiter erhöht. Die Tendenzen der Härtemessungen korrelieren mit denen der E-Modulmessungen, steigen aber "nur" mit zunehmender Versinterung und wachsendem E-Modul um 50 % an.

Die Quecksilberporosimetriemessungen belegen ebenfalls, daß es zu einer Änderung des Gefüges durch die Glühbehandlung kommt. Der Beginn des zweiten Plateaus wird bei längeren Glühzeiten geringfügig zu größeren Radien hin verschoben, was das Zusammenwachsen kleiner Poren und Mikrorisse belegt. Der bei längeren Glühzeiten gemessene niedrigere Anteil von Poren mit größeren Radien (ca. $10\ \mu\text{m}$ bis $50\ \mu\text{m}$) ist – wie bereits oben erwähnt – auf Meßungenauigkeiten des Systems zurückzuführen. Überhaupt trifft die Quecksilberporosimetrie bei der Messung von Versinterung an Keramiken auf ihre Grenzen. Die Versinterungen von mit Metco- und Praxair-Pulver gespritzten Schichten werden zwar festgestellt, zum Erkennen von Unterschieden zwischen Schichten aus beiden Pulvern reicht diese Methode je-

doch nicht aus. Die Bildanalyse ist von vornherein wegen der geringen Auflösung bzw. wegen der großen Anzahl an auszuwertenden Bildern nicht zur prozentualen Feststellung von Versinterungen geeignet. Dennoch konnte anhand von 1000-fachen Vergrößerungen das Zusintern von feinen Rissen bei den angegebenen Bedingungen eindeutig durch Auffinden von vielen Sinterhalsbildungen lichtmikroskopisch nachgewiesen, aber eben nicht quantifiziert werden.

Wegen ihrer höheren Auflösung sind Dilatometerversuche zum Nachweis von Versinterungserscheinungen an Schichten, die mit unterschiedlichen Pulvern gespritzt worden sind, bestens geeignet. Die dabei untersuchte Längenänderung gibt jedoch nur einen Grad für die Versinterung an und keinen neuen Materialwert, wie das bei der Änderung von E-Modul oder Porosität der Fall ist. So konnte nachgewiesen werden, daß die mit Praxair-Pulver hergestellten Schichten bei 1200°C stärker versintern als die Metco-Schichten und auch Schichten hoher Porosität generell stärker versintern als Schichten niedrigerer Porosität.

Die geringere Sinterneigung der mit Metco-Pulver gespritzten Schichten ist auf deren ca. 10-fach geringeren Al_2O_3 - und SiO_2 -Anteil zurückzuführen. Wie auch in der Literatur beschrieben /EAT87, Hod97, Rei84/, steigt die Versinterungsneigung durch homogen im Gefüge verteiltes Al_2O_3 und durch SiO_2 auf den Korngrenzen, das dort eine Glasphase bildet und so die Korngrenzenbewegung begünstigt. Bei hohen Porositäten ist generell eine größere Oberfläche vorhanden, die sinteraktiv ist, weshalb tendenziell Schichten mit hohen Porositäten immer eine größere Neigung zur Sinterung aufweisen als ansonsten ähnliche Schichten niedrigerer Porosität. Der Grad der Versinterung in Abhängigkeit des Fremdelementgehaltes konnte jedoch nicht eingehend untersucht werden, da die Pulverhersteller nicht ohne weiteres extrem hohe Reinheitsgrade und gezielte Fremdelementgehalte einstellen können und auch für die eigene Pulverherstellung höchstreine Ausgangsmaterialien auf dem Markt nicht erhältlich sind.

Ein weiterer wichtiger Kennwert, der unmittelbar auf die spätere Belastung des Schichtsystems abzielt, wird bei der Thermozyklisierung ermittelt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dabei zunächst ein Schwerpunkt auf den Aufbau eines Thermozyklisierungsprüfstandes gelegt, der eine möglichst reproduzierbare Zyklisierung der Proben ermöglichen muß. Dazu gehören die Messungen und das Kontrollieren von Brennergas- und Kühlluftströmen ebenso wie eine exakte Brennerführung, Probenhalterung und on-line-Meßwerterfassung.

Besonderer Wert wurde auch auf eine exakte Temperaturmessung in der Substratmitte per Thermoelement und auf der Probenoberfläche per Pyrometer gelegt. Dabei ist es unumgänglich, auf Pyrometer mit höheren Meßwellenlängenbereichen (10 μm bis 15 μm) zurückzugreifen, weil ansonsten wegen der teilweisen Durchsichtigkeit der WDS bei kleineren Wellenlängen nicht deren Oberflächentemperatur, sondern ein Mittelwert zwischen Temperatur in der Wärmedämmschicht und von der Bond-Coat-Oberfläche ermittelt wird. Da bei den höchstbelasteten Proben schon wenige 10°C Temperaturunterschied reichen, um die ertragbare Zyklenanzahl zu verdoppeln bzw. zu halbieren /Klo94/, ist die aufwendige, auf den Versuch abgestimmte Temperaturmessung – wie in der Arbeit beschrieben – unbedingte Voraussetzung zur Ermittlung eines verlässlichen, aussagekräftigen Wertes für das Schichtsystem. Die Eichung des Pyrometers durch Vorversuche an in einem Ofen befindlichen Schichten ist dabei ebenso Voraussetzung wie die Wahl eines geeigneten Meßpunktes für das Thermoelement. Bei der ϵ -Wert Bestimmung des Pyrometers kommt es dabei nicht auf die Ermittlung eines Werkstoffkennwertes an, sondern gezielt auf die möglichst exakte Temperaturbestimmung während des Zyklisierens für die zu untersuchenden Schichten.

Die Temperaturmessung mittels Thermoelement an der Probenrückseite hat sich wegen Kontaktierungsproblemen als zu wenig reproduzierbar herausgestellt. Bei gleichzeitiger Kühlung von hinten zur Einstellung eines höheren Temperaturgradientens werden zudem generell zu

niedrige und somit falsche Temperaturwerte ermittelt. Die seitliche Einführung des Thermoelements bis in das Zentrum der Probe in der Substratmitte liefert die beste Möglichkeit der Temperaturmessung, die zudem ein Maximum an Reproduzierbarkeit sicherstellt. Messungen z.B. beim halben Radius sind wegen des starken Temperaturgefälles in radialer Richtung (ca. 300°C von der Probenmitte bis zum Rand) ebenfalls ungenauer als die Messung im homogenen Temperaturbereich des von der Brennerflamme unmittelbar getroffenen Zentrums. Reproduzierbare Pyrometermessungen sind aufgrund der Meßfleckausdehnung (Durchmesser 17 mm) des Pyrometers grundsätzlich nur im Zentrum und nicht über den Radius der Probe möglich. Der Bereich der höchsten Temperaturbelastung auf der Probenoberfläche ist dabei ungefähr so groß wie der Meßfleck des Pyrometers.

Wird das Thermoelement im Substrat näher an das Interface zum Bond-Coat gebracht, droht ein Versagen der Schicht durch katastrophale Oxidation, wobei auch ein inhomogener Temperaturverlauf durch ungleichmäßige Wärmeabfuhr von Substrat und Thermoelement das Versagen der Schicht mit beeinflußt. Zur Ermittlung der Bond-Coat Temperatur wurde deshalb die Temperatur über das Substrat bis zur Bond-Coat Oberfläche mit Gleichungen zur Wärmeleitung zurückgerechnet. Die Bond-Coat Temperatur darf nämlich einen Wert von 950°C bis maximal 1000°C nicht übersteigen, weil – wie sich gezeigt hat – ansonsten ein vorzeitiges Versagen des WDS-Systems durch starke Oxidation des Bond-Coats den Schadensmechanismus von vornherein festlegen würde und die Belastungen durch die Temperaturwechselbehandlungen (Spannungen) gar nicht zum Tragen kämen.

Je nach Belastungsart versagen die zyklerten Proben folglich auch unterschiedlich. Bei der oben angesprochenen Überbelastung des Bond-Coats (1050°C bis 1100°C) kommt es nach wenigen 100 Zyklen zum Abplatzen der keramischen Schicht an der thermisch höchstbelasteten Stelle im Zentrum der Probe. Ursache ist hier die höhere Oxid-Wachstumsrate bei steigenden Temperaturen. Die Dicke der TGO wächst schneller an und der Bond-Coat verarmt zunehmend an Aluminium, wodurch im weiteren Verlauf weniger des schützenden Al_2O_3 gebildet werden kann. Nach /Qua99/ werden nun verstärkt z.B. Cr_2O_3 , CoO und NiO gebildet, die weniger Schutz gegen die Oxidation darstellen und eine hohe Wachstumsrate und Porosität besitzen. Es kommt so zu einem Versagen am Interface Bond-Coat / Wärmedämmschicht, was auch durch die metallische Oberfläche unterhalb des abgeplatzten Teilstückes belegt wird. Das Versagen findet also ursächlich nicht in der Keramik statt (kein „white failure“). Die vom Substrat abstehende Schicht wird weniger gut gekühlt und glüht hell auf, wodurch der Versuch wegen der deutlich höheren Temperatur der WDS-Oberfläche automatisch abgestellt wird. Bei Belastungen des Bond-Coats bis 1000°C ertragen die untersuchten Proben in der Regel über 2000 Zyklen, wobei kein Unterschied zwischen voroxidierten Proben (1000 h bei 1000°C) und nicht voroxidierten Proben festgestellt werden konnte. Die Voroxidation war eingebracht worden, um die im Verlauf von vielen 1000 Betriebsstunden auftretende Oxidation zu simulieren. Ziel war die Verringerung der hohen Zyklenzahlen zum Erlangen eines höheren Durchsatzes mit der Voraussetzung jedoch, daß diese Voroxidation den Schadensmechanismus nicht schon vorgibt.

Im Gegensatz zu dem deutlichen Versagenszeitpunkt beim Abplatzen der Schicht kommt es bei der Belastung der Probe mit geringeren Temperaturen zu einem partiellen Ablösen kleinerer Stücke aus der Oberfläche. Das Versagensbild legt als Ursache für den auftretenden Schaden Spannungen in der Schicht nahe. Die thermozyklische Belastung bewirkt ein stetiges Anschwellen und Abklingen von Spannungen, die in der Schicht ein Versagen an den schwächsten Stellen, den Verbindungen zwischen den einzelnen Fladen, nach sich ziehen. Folge ist das Abplatzen einzelner kleiner Stücke aus der WDS. Im Gegensatz zu dem Verhalten bei den höheren Temperaturen findet das Versagen hier in der keramischen Schicht statt. Die zunehmende Verringerung der Schichtdicke erschwert jedoch die Bestimmung eines Versagenszeit-

punktes, da sie sehr langsam vonstatten geht und mit dem Auge nur im fortgeschrittenen Stadium zu erkennen ist. Dadurch eventuell auftretende Änderungen des Temperaturprofils konnten mittels Pyrometer und Thermoelement nicht eindeutig festgestellt werden. Die Messung von Oberflächentopographien bietet hier die Möglichkeit, Schichten nach bestimmten Zyklenzahlen zu vergleichen, um extrem lange Zyklierzeiten zu vermeiden. Dafür muß allerdings ein Grenzwert angenommen werden, der die Schicht als defekt bezeichnet. Bei einem intakten System beträgt die Temperaturdifferenz ca. 200°C über 300 µm Wärmedämmschichtdicke. Wird ein linearer Temperaturverlauf in der Schicht angenommen, dann käme es bei einem Verlust von $\frac{1}{3}$ der Schichtdicke (ca. 100 µm) zu einer Temperaturerhöhung von 60°C bis 70°C am Interface, was die Haltbarkeit des Systems deutlich verringert und deshalb als Versagenskriterium angenommen werden kann.

Die bei der Zyklierung auftretenden Hot-Spots konnten als Stellen der Wärmedämmschicht mit geringen Verunreinigungen identifiziert werden, da an diesen Orten vermehrt Fremdelemente wie In, Na, Cs, Mg, K und Co auftraten, wobei gleichzeitig weniger Zr und Y vorlagen. Dabei dürfen sie nicht verwechselt werden mit unterschiedlichen Helligkeiten, die durch die Oberflächenrauigkeit zustande kommen. Die Herkunft der Verunreinigungen ist nicht genau zu ermitteln. Da es sich nur um äußerst geringe Konzentrationen im ppm-Bereich handelt, können sie beim Pulverproduzenten oder während des Spritzens durch Verschleiß von Anlagenbauteilen wie Pulverförderer und -rührer in das Pulver gelangt sein. In beiden Fällen befänden sie sich in der ganzen WDS verteilt. Schadensinitiiierungen speziell von diesen Stellen aus wurden nicht beobachtet.

Zusammenfassend ist damit zu sagen, daß der große Nachteil dieser Untersuchungsmethode in der langen Versuchsdauer und einer immer vorhandenen gewissen Streuung besteht, die eine Statistik erforderlich macht, was die Angabe verlässlicher Werte noch zusätzlich verzögert. Schärfere Belastungsprofile wie z.B. durch höhere Temperaturführungen legen bevorzugte Versagensmechanismen fest, die nicht charakteristisch sind für ein Versagen im Betrieb. Dennoch gehören Ergebnisse von Zyklierungen zur Abschätzung einer zu erwartenden Haltbarkeit und des Verhaltens eines Schichtsystems im Belastungsfall als wichtige Kenngröße zu einer umfassenden Schichtcharakterisierung dazu.

6 Zusammenfassung

Der Einsatz von plasmagespritzten, keramischen Wärmedämmschichtsystemen aus yttriumstabilisiertem ZrO_2 an den Oberflächen der thermisch hochbelasteten Stellen einer Turbine ermöglicht höhere Gaseintrittstemperaturen und damit höhere Wirkungsgrade der Anlagen, wodurch ihre Rentabilität und Umweltfreundlichkeit gesteigert wird.

Ziel der Arbeit war eine reproduzierbare Herstellung der Schichten mittels F4- und Triplex-Brenner-Technologie sowie die Charakterisierung der Schichten. Ferner sollten die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden auf ihre Eignung für den vorliegenden Verbundwerkstoff untersucht werden. Das zur Untersuchung in dieser Arbeit anstehende Wärmedämmschichtsystem besteht aus einer Nickelbasis-Superlegierung (IN 738) als Substratwerkstoff, einer $100\ \mu\text{m}$ starken NiCoCrAlY Haftvermittler- und Oxidationsschutzschicht sowie einer $300\ \mu\text{m}$ dicken mit 8 Gew.% Y_2O_3 teilstabilisierten ZrO_2 Wärmedämmschicht. Die Schwerpunkte der Charakterisierungsmethoden lagen bei Porositäts-, E-Modul-, Härte-, Rauigkeits-, Raman-, Zyklier- und Versinterungsuntersuchungen.

Bei der Herstellung der Haftvermittlerschichten mit Sicoat 2453 hat sich eine Substrattemperatur von 850°C als notwendig herausgestellt, weil es bei deutlich niedrigeren Temperaturen zu Abplatzungen, bei höheren Temperaturen zum Verziehen des Substrates beim Spritzprozeß kommen kann. Zu einer guten Anbindung der Haftvermittlerschicht an das Substrat gehört bei der VPS-Beschichtung auch die Reinigung durch den übertragenen Lichtbogen und eine Substratrauhigkeit von $R_a \approx 10\ \mu\text{m}$. Die Rauigkeit R_a hängt stark von der eingesetzten Kornfraktion des Strahlpulvers und seines Verschleißgrades (Abrundungen der Pulverpartikel) ab. Zur Einstellung höherer Rauigkeiten der Haftvermittlerschichtoberfläche bietet sich ein Pulver mit größerer Kornverteilung an (verwendet wurde hier das Pulver Praxair 3671.34), was aber einen geringfügigen Anstieg der Porosität der Schicht nach sich zieht. Zu große Rauigkeiten (größer als $R_a = 10\ \mu\text{m}$ bis $R_a = 15\ \mu\text{m}$) sind allerdings durch die damit verbundenen lokalen Schichtveringerungen der nur $100\ \mu\text{m}$ dicken Bond-Coat Schicht zu vermeiden. Trotz geringe Schwankungen der Plasmaspritzparameter im Betrieb werden dennoch praktisch identische Auftragwirkungsgrade erzielt; gerade bei feinen Pulvern ist aber darauf zu achten, daß sie keine Feuchtigkeit ziehen, da ansonsten Inhomogenitäten („Schlieren“) zwischen den einzelnen Spritzlagen festzustellen sind. Es konnten dort zwar keine anderen mechanischen Schichteigenschaften nachgewiesen werden, aber eine Inhomogenität der Schicht ist generell unerwünscht. Die E-Module lagen bei den lösungs- und ausscheidungsgeglühten Schichten, die mit dem feineren Pulvern hergestellt wurden, bei ca. 160 GPa (ca. 3 % Porosität), bei denen, die mit dem gröberem Pulver hergestellt wurden, bei ca. 140 GPa (ca. 4% Porosität). Diese Unterschiede sind vor allen Dingen auf die verschiedenen Porositäten zurückzuführen.

Bei der Herstellung der keramischen Wärmedämmschichten wurde zur Bestimmung eines zur Schichtherstellung geeigneten Parametersatzes zwischen der Parametervariation beim F4-Brenner und einem Faktorenversuchsplan beim Triplex-Brenner unterschieden. Generell erhält man beim Faktorenversuchsplan mit geringerem Versuchsaufwand eine größere Anzahl von Ergebnissen. Zudem können diese einerseits graphisch und andererseits mittels einer Maßzahl für den Effekt des untersuchten Parameters und für Wechselwirkungen verschiedener Parameter untereinander angegeben werden. Grundlage dafür ist jedoch eine vorhergehende, sinnvolle Eckparameterbestimmung zur Aufspannung eines möglichst großen, extremwertstellenfreien Parameterraums. Darüber hinaus haben (unentdeckte) Fehler oder Unregel-

mäßigkeiten bei einem Versuch Auswirkungen auf die Auswertung des Ergebnisses aller Versuche, weshalb eine große Routine und Sicherheit beim Plasmaspritzen Grundvoraussetzung für die Durchführung einer solch umfangreichen Versuchsreihe sein sollte. Die Parametervariation hingegen untersucht immer nur gezielt den Einfluß eines Parameters auf das Versuchsergebnis, wozu gerade bei unbekanntem Parameterräumen eine wesentlich größere Versuchsanzahl notwendig ist.

Bei beiden Brennersystemen wurde der Spritzabstand als wichtigste Einflußgröße für die Einstellung einer gewünschten Porosität ermittelt. Zunehmende Leistungen bewirken eine Verringerung der Porosität, wobei der Verschleiß des Triplex-Brenners bei hohen Leistungen (Stromstärken) an den drei Kathoden und der Kathodenführung sehr groß ist. Höhere Argonflüsse beim Triplex-Brenner ermöglichen auch weiter gefächerte Zielparimeterräume durch die stärker zur Geltung kommenden Einflüsse der anderen Parameter auf die Porosität und den Auftragwirkungsgrad. Gleichzeitig bewirkt der geringere Aufschmelzgrad der Pulverteilchen wegen der geringeren Verweilzeiten im Plasma einen weniger stabilen Parametersatz und damit eine geringere Reproduzierbarkeit. Bei hohen Argonflüssen (40 slpm) ist dann ein Einbrennen des Triplex-Brenners nötig, weil ansonsten während der ersten 1-2 Betriebsstunden bis zu 4 % höhere Porositäten bei gleichen Parametersätzen erzeugt werden. Auch machen sich Einflußgrößen wie die Segregation des Pulvers nach langen Zeiten im Pulverförderer, Mäandergröße (Substrattemperatur) und Brennerschleiß nur hier und nicht bei Parametersätzen mit niedrigem Argonfluß (20 slpm) bemerkbar. Hohe Argon- und damit Gesamtplasmagasströme (60 slpm bis 65 slpm) bewirken beim F4-Brenner eine inhomogenere Porengrößenverteilung als bei niedrigeren Plasmagasströmen (50 slpm), da es durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit zu stärkeren Beeinträchtigungen des wandernden Lichtbogens und somit der Temperaturverteilung im Plasmagas kommt. Aufgrund

1. der definierten Lage der Lichtbögen im Triplex-Brenner,
2. der extrem stabilen Parametersätze bei niedrigen Argonflüssen und
3. der besser als beim F4-Brenner kalkulierbaren Einflüsse auf die Zielgröße bei hohen Argonflüssen

ist generell die Reproduzierbarkeit des Triplex-Brenners und die Homogenität der hergestellten Schichten höher als beim F4-Brenner einzustufen. Allein die Standzeiten des F4-Brenners sind deutlich länger als beim Triplex-Brenner.

Im Vergleich zu den Plasmagasflüssen und dem Spritzabstand spielt das Pulverfördergas nur eine untergeordnete Rolle. Eine Anpassung ist vor allem dann von größerer Bedeutung, wenn andere Pulverfraktionen zum Einsatz kommen sollen, die sich aber deutlich voneinander unterscheiden müssen, um erkennbare Eigenschaftsänderungen in den hergestellten Schichten hervorzurufen. Die Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit der einzelnen Pulverpartikel ist für das Aufschmelzverhalten aber genau so wichtig wie ihre Verteilung in der Plasmaflamme beim Spritzen. Das zu verwendende Pulver und auch die Injektionsart sollten allerdings nicht als frei wählbare Parameter bei Untersuchungsreihen gewählt werden, weil die erzielten Effekte nicht nahtlos von Pulver zu Pulver oder zwischen den einzelnen Injektionsarten übertragbar sind. Auch die Probengeometrie muß konstant gehalten werden. Andere Probenformen verlangen wegen ihres unterschiedlichen Aufwärm- und Abkühlverhaltens andere Spritzparametersätze zur Einstellung gleicher Schichteigenschaften.

Bei der Charakterisierung der Korngrößenverteilung mittels Laserdiffraktometrie ist je nach Herstellungsprozeß der Pulver darauf zu achten, daß es zu keiner Schädigung der Partikel oder der festen Partikelverbunde und damit zu Fehlmessungen kommt.

Die reproduzierbare Bestimmung des E-Moduls mittels Mikroindenter setzt gleiche Meßrichtungen, statistische Verteilung der Meßpunkte, gleiche Meßkräfte und -methoden voraus. Im Allgemeinen fällt der E-Modul mit steigender Porosität; das Ergebnis hängt jedoch auch von der Porenform ab, so daß auch Schichten unterschiedlicher Porosität gleiche E-Module besit-

zen können. Generell ist zu sagen, daß die Mikroindentermethode weniger für poröse keramische Schichten geeignet ist als Verfahren wie die Ultraschallmessung, die einen größeren Teil des Gefüges bei der Messung mit einbeziehen. Deren Ergebnisse spiegeln wirklichkeitsnäher die Gesamtheit des Gefüges und weniger, wie beim Mikroindenter der Fall, die Eigenschaften des Werkstoffes (Y_2O_3 - ZrO_2) wider. So werden mittels Mikroindenter 100 GPa bis 160 GPa für den E-Modul der keramischen Schichten gemessen, durch Ultraschall-E-Modulmessungen nur ca. 30 GPa bis 55 GPa. Gut geeignet sind die Ergebnisse der Indentermessungen hingegen für die Beschreibung lokaler Materialeigenschaften, wie sie z.B. für Computersimulationen bei FEM-Rechnungen benötigt werden.

Die Bestimmung der Porosität durch die Bildanalyse erfaßt bei einer realisierbaren Anzahl von zu analysierenden Bildern grundsätzlich nicht die Mikroporosität mit Radien kleiner als ca. $0,5 \mu m$. Bei der Untersuchung von nur wenigen, charakteristischen Stellen des Gefüges kommt es zudem durch die Wahl der zu untersuchenden Stelle zu einem großen Einfluß des Operateurs, der nur durch eine ausreichende Anzahl an Meßstellen (z.B. 20) verringert werden kann. Die automatische Bildanalyse liefert noch geringere Werte für die Porosität als die manuelle Bildanalyse. Die manuelle Bildanalyse weist jedoch eine größere Standardabweichung der Einzelmessungen auf als die automatische Analyse. Gerade für keramische Schichten ist deshalb die Quecksilberporosimetrie mit ihrer wesentlich höheren Auflösung und dem vergleichsweise großen untersuchten Probenstück wesentlich besser geeignet. Poren mit Radien größer als $50 \mu m$ bis $60 \mu m$ werden allerdings nicht erfaßt, was bei der Untersuchung von Schichten mit großen Poren (meist Schichten hoher Porosität) beachtet werden muß. Auch sind bei dieser aufwendigeren Untersuchungsmethode Fehler durch Füllhöhendifferenzen und Oberflächenrauigkeiten der untersuchten Proben zu vermeiden. Zur exakten Bestimmung von Porositäten der untersuchten WDS-Systeme ist die Quecksilberporosimetrie jedoch besser geeignet als die Bildanalyse, da nur sie die bimodale Porenverteilung der Schichten erfassen kann. Aufgrund des ausgedehnten Rißnetzwerkes ist nicht mit einem bedeutenden Anteil an geschlossener Porosität bei den dünnen Schichten zu rechnen. Die Bildanalyse liefert für eine erste Porositätsbestimmung einen guten, schnell festzustellenden Anhaltswert, zumal wenn 4 % bis 6 % Mikroporosität auf das manuell-bildanalytisch festgestellte Ergebnis hinzuaddiert werden.

Mikroramanuntersuchungen sind zur Feststellung von Zugspannungen an gekrümmten keramischen Wärmedämmschichten nicht geeignet. Es kommt wahrscheinlich durch kleinste Risse in der spröden Schicht zum Aufreißen der Schichten und damit zu einem lokalen Spannungsabbau. Generell sind aber auch von außen angelegte, makroskopische Spannungen nicht grundsätzlich auf die daraus resultierenden mikroskopischen Spannungsverhältnisse zu übertragen. Andere Körner, Orientierungen oder Phasenzusammensetzungen bewirken bei gleicher äußerer Spannungsänderung eine unterschiedliche Spannungsänderung des untersuchten Gefügeteiles. Es konnte lediglich das Vorhandensein von monoklinen ZrO_2 -Nestern in der WDS nachgewiesen werden.

Durch die Auslagerungsversuche bei $1100^\circ C$ für 1000 h konnte eindeutig durch fallende Porosität, steigende E-Modul- und Härtewerte sowie lichtmikroskopische Untersuchungen bewiesen werden, daß es zu Versinterungen der Wärmedämmschichten kommt. Ein Großteil der Versinterung hat schon nach wenigen Stunden stattgefunden; zwischen 100 h und 1000 h ist mittels Mikroindenter und Quecksilberporosimetrie keine weitere Versinterung mehr nachweisbar. Auch die höher auflösenden Dilatometerversuche weisen auf wenig zusätzliche Änderungen durch Versinterungen im Zeitraum oberhalb von 100 h hin. Die Sinterneigung steigt mit zunehmender Porosität und steigenden Al_2O_3 - und SiO_2 -Gehalten an. Wegen dieses geringeren Fremdelementgehaltes weisen auch die mit Metco-Pulver hergestellten Schichten weniger Sinterung auf als die mit Praxair-Pulver hergestellten Schichten.

Die Thermozyklierungen der Schichtsysteme liefern einen Kennwert für die Haltbarkeit der Schichten im Belastungsfall. Die genaue Steuerung der Gasflüsse, der Brennerbewegungen, der Abstände und Kühlluftströme ist für eine reproduzierbare Versuchsdurchführung Grundvoraussetzung, da kleinste Temperaturschwankungen große Unterschiede der ertragenen Zyklen (hohe Streuung) bewirken. Bei der Temperaturmessung muß auf ein Pyrometer mit geeignetem Meßwellenlängenbereich von ca. 10 μm geachtet werden, da ansonsten die ZrO_2 -Schicht teildurchsichtig ist. Als reproduzierbarste Stelle für die Temperaturmessung mittels Thermoelement hat sich das Zentrum der Probe in Substratmitte erwiesen. Je nach Höhe der Temperaturbelastung am Bond-Coat kommt es bei Temperaturen oberhalb von 1050°C zu einem Abplatzen der kompletten Wärmedämmschicht durch Versagen am Interface BC/WDS. Bei Temperaturen kleiner als 1000°C kommt es zu einem partiellen Ablösen kleinerer Stücke aus der Oberfläche der WDS und damit zu einem Versagen innerhalb der keramischen Schicht (white failure). Während der Versagenszeitpunkt im ersten Fall eindeutig zu bestimmen ist, kann im zweiten Fall nur durch Topographiemessungen der Oberfläche nach einer bestimmten Zyklenzahl die Schädigung durch den Dickeyverlust der WDS ermittelt werden. Ansonsten muß mit sehr hohen Zyklenzahlen und somit Versuchsdauern gerechnet werden. Die untersuchten Proben hielten in der Regel hohen Temperaturwechselbeanspruchungen von über 2000 Zyklen stand, wobei kein Unterschied zwischen voroxidierten Proben (1000 h bei 1000°C) und nicht voroxidierten Proben festgestellt werden konnte. Die bei der Zyklisierung auftretenden Hot-Spots dürfen nicht mit Helligkeitsunterschieden durch die Oberflächenrauigkeit verwechselt werden. Sie sind eindeutig auf Verschmutzungen zurückzuführen, die bei der Pulverherstellung oder durch Verschleiß von Anlagenkomponenten in das Pulver und somit in die Schicht gelangen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß in der vorliegende Arbeit erstmals durch einen umfangreichen Faktorenversuchsplan nachgewiesen werden konnte, daß das neue Triplex-Brenner-System eine reproduzierbarere, homogenere Herstellung von plasmagespritzten Wärmedämmschichten aus yttriumteilstabilisiertem Zirkonoxid als das F4-System ermöglicht. Der in dem untersuchten Parameterraum auftretende hohe Verschleiß der Kathoden fällt dabei jedoch als Nachteil ins Gewicht, kann aber durch niedrigere Stromflüsse und – nach Auskunft des Herstellers – durch deutlich höhere Argonflüsse verringert werden. Gerade durch die hohen Argonflüsse wäre dann jedoch mit einer gewissen Verringerung der Reproduzierbarkeit zu rechnen. Dennoch überzeugt die Homogenität der Porenverteilungen der mittels Triplex-Brenner hergestellten Schichten. Grundlegende Voraussetzung für eine hohe Reproduzierbarkeit ist vor allem aber auch die Kontrolle und Überwachung von oftmals unterschätzten Einflüssen, wie z.B. einer konstanten Mäandergröße oder der Verweilzeit der Pulver im Förderer und der damit verbundenen Sedimentation und Agglomeration der Teilchen.

Darüber hinaus wurden die beschriebenen Charakterisierungsmethoden gerade für ihre Eignung zur Untersuchung und Kennwernerfassung von keramischen Wärmedämmschichtsystemen einer ausführlichen und wertenden Untersuchung unterzogen. Im Mittelpunkt standen nicht nur die Reproduzierbarkeit der Methoden und damit ihrer Ergebnisse, sondern es wurde erstmals auch auf Besonderheiten bei der Meßwernerfassung und damit verbundene mögliche Fehlinterpretationen speziell in Bezug auf die plasmagespritzten keramischen Wärmedämmschichten eingegangen. Durch ein vollständigeres Verstehen der angewendeten Untersuchungsmethoden können nun Fehler und Fehlinterpretationen vermieden werden. Die Aussagekraft der erzielten Ergebnisse und das Wissen über die Schichten und ihre spezifischen Eigenschaften ist somit erheblich gesteigert worden.

Genau das ist aber die Voraussetzung für eine reproduzierbare Herstellung und Charakterisierung von plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen auf ZrO_2 -Basis.

7 Literaturverzeichnis

- /Amb97/** Ambühl, P.: „Einteilung der unterschiedlichen Beschichtungsverfahren“, Handbuch Sulzer Metco AG Schweiz, Sulzer Metco 1997.
- /And83/** Andersson, C.A.: „Thermal Stress Fracture of Ceramic Coatings“, Fracture Mechanics of Ceramics, 6, 1983, p. 487-509.
- /And95/** Andritschky, M.; Teixeira, V.; Rebouta, L.; Buchkremer, H.P.; Stöver, D.: „Adherence of Combined Physically Vapour-Deposited and Plasma-Sprayed Ceramic Coatings“, Surface and Coating Technology, 1995, Vol. 76-77, p. 101-105.
- /Ara82/** Arashi, H.; Ishigame, M.: „Raman Spectroscopic Studies of the Polymorphism in ZrO_2 at High Pressures“, Original Paper, Research Institute for Scientific Measurements, Sendai, Japan 1982, p. 313-321.
- /Bar95/** Bartlett, A.H.; Maschio, R.D.: „Failure Mechanisms of a Zirconia-8wt% Ytria Thermal Barrier Coating“, Journal of American Ceramic Society, 78 [4], 1995, p. 1018-1024.
- /Bas99/** Basu, D.; Funke, C.; Steinbrech, R.W.: „Effect of Heat Treatment on Elastic Properties of Separated Thermal Barrier Coatings“, to be published in the Journal of the European Society in 1999.
- /Bee94/** Beele, W.: „PVD-Schichtentwicklungen für Hochtemperaturanwendungen in thermischen Maschinen“, Dissertation, Maschinenbau der RWTH Aachen, VDI-Fortschrittberichte, Reihe 5, Nr. 345, Düsseldorf 1994.
- /Bee95/** Beele, W.: „Werkstoffkonzepte für stationäre Gasturbinenbeschaukelungen“, Tagungsband des Werkstoffwissenschaftlichen Kolloquiums 1995 in Zusammenarbeit mit der VDI-Gesellschaft Werkstofftechnik, Aachen, 1995.
- /Bee96/** Beele, W.: „Zuverlässigkeitsanforderungen an Wärmedämmschichten in stationären Gasturbinen“, Fortschrittsberichte der DKG, Band 11, 1996, Heft 2, ISSN 0177-6983, DKG-Symposium Karlsruhe.
- /Ben94/** Benninghoff, H.: „Thermisch aufgespritzte funktionale Schichten“, Technische Rundschau Nr. 15/94, 1994, p. 135-137.
- /Ben95/** Bengtsson, P.; Johannesson, T.: „Characterization of Microstructural Defects in Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings“, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 4 (3) 1995, p. 245-251.
- /Ben96/** Benninghoff, H.: „Hochgeschwindigkeitsflammspritzen“, TR Transfer Nr. 37, 1996, p. 102-104.
- /Bes93/** Beshish, G.K.; Florey, C.W.; Worzala, F.J.; Lenling, W.L.: „Fracture Toughness of Thermal Spray Ceramic Coatings Determined by the Indentation Technique“, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 2 (1) 1993, p. 35-38.
- /Böh92/** Böhm, H.: „Einführung in die Metallkunde“, BI-Wissenschaftsverlag Mannheim, 1992, ISBN 3-411-00196-8.

- /Bos97/* Bose, S.; Marcin, J.: „Thermal Barrier Coating Experience in Gas Turbine Engines at Pratt & Whitney“, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 6(1), 1997, p. 99-104.
- /Bra96/* Brandl, W.; Grabke, H.J.; Toma, D.; Krüger, J.: „The Oxidation Behaviour of Sprayed MCrAlY Coatings“, *Surface and Coatings Technology*, 86-87, 1996, p. 41-47.
- /Bri97/* Brindley, W.J.: „Properties of Plasma-Sprayed Bond Coats“, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 6 (1) 1997, p. 85-89.
- /Bri97/* Brindley, W.J.: „Thermal Barrier Coatings of the Future“, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 6 (1) 1997, p. 28-76.
- /Bul96/* Bull, S.J.; Jones, V.: „Multilayer Coatings for Improved Performance“, *Surface and Coatings Technology*, 78, 1996, p. 173-184.
- /Cha87/* Chang, G.C.; Phucharoen, W.; Miller, R.A.: „Behaviour of Thermal Barrier Coatings for Advanced Gas Turbine Blades“, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 30, 1987, p. 13-28.
- /Cla87/* Clark, J.P.; Flemings, V.: „Moderne Werkstoffe und ihre wirtschaftliche Bedeutung“, *Sonderheft Spektrum der Wissenschaft, Neue Werkstoffe*, 1987, p. 6-14.
- /Cla97/* Clarke, D.R.; Christensen, R.J.; Tolpygo, V.: „The Evolution of Oxidation Stresses in Zirconia Thermal Barrier Coated Superalloy Leading to Spalling Failure“, *Surface and Coatings Technology*, No. 94-95, 1997, p. 89-93.
- /Cla98/* Clarke, D.R.; Meier, G.; Hutchinson, J.W.: „Assertions and Hypotheses about Failure Mechanisms in Thermal Barrier Coatings“, *Position Paper, Irsee Workshop on TBC's*, 4/1998.
- /Cly96/* Clyne, T.W.; Gill, S.C.: „Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and their Effect on Interfacial Adhesion“, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 5 (4) 1996, p. 401-418.
- /Cru97/* Cruse, T.A.; Johnsen, B.P.; Nagy, A.: „Mechanical Properties Testing and Results for Thermal Barrier Coatings“, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 6 (1), 1997, p. 57-66.
- /Cru98/* Cruse, T.A.; Dommarco, R.C.; Bastías, P.C.: „Shear Strength of a Thermal Barrier Coating Parallel to the Bondcoat“, *Journal of Engineering Materials and Technology* 120 [1], 1998, p. 26-32.
- /Cze96/* Czech, N.; Stamm, W.: „Thermal Cycle Fatigue Properties of Coated and Uncoated Single Crystal Superalloy“, *Surface and Coatings Technology*, No. 86-87, 1996, p. 15-21.
- /Dap97/* Dapkunas, S.J.: „Measurement Methods and Standards for Processing and Application of Thermal Barrier Coatings“, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 6 (1), 1997, p. 67-76.
- /DeM94/* DeMasi-Marcin, J.T.; Gupta, D.K.: „Protective Coatings in the Gas Turbine Engine“, *Surface and Coatings Technology*, 68/69, 1994, p. 1-9.
- /Die95/* Dietz, M.; Bühling, L.: „Charakterisierung von Konstruktionskeramiken mittels Indentermethoden“, in *VDI-Berichte 1194 „Härteprüfung in Theorie und Praxis“*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995, p. 223-233.

- /Döp98/* Döpfer, G.G.: „Neue Aspekte zum Aufbringen von Hochtemperaturschichtsystemen auf Gasturbinenschaufeln mit dem Elektronenstrahlbedampfen (EB-PVD)“, ISBN 3-89653-347-9; Dissertation RWTH Aachen, 1998.
- /Dub90/* Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau, Hrsg. von W. Beitz und K.-H. Küttner, Springer-Verlag, Berlin 1990.
- /Dur86/* Duret-Thual, C.; Morbioli, R.; Steinmetz, P.: „A Guide to the Control of High Temperature Corrosion and Protection of Gas Turbine Materials“, European Communities, COST Energie 1986.
- /Eat87/* Eaton, H.E.; Novak, R.C.: „Sintering Studies of Plasma-Sprayed Zirconia“, Surface and Coating Technology, 1987, Vol. 32, p. 227-236.
- /Eck96/* Eckardt, T.: „Reaktives Plasmaspritzen in kontrollierter Stickstoffatmosphäre zur Herstellung nitridhaltiger Beschichtungen“, Dissertation, Berichte des Forschungszentrum Jülich, 3307, ISSN 0944-2952, IWE-2, D82 RWTH Aachen, 1996.
- /Els85/* Elsing, R.; Knotek, O.: „Untersuchung zum lamellaren Aufbau von Plasmaspritzschichten“, Metall, 39. Jahrgang, Heft 12, p. 1145-1147, Dezember 1985.
- /Esc85/* Eschenhauer, H.; Lugscheider, E.: „Fortschritte beim thermischen Spritzen“, Metall Nr. 39, 1985, p. 218-224.
- /Eva83/* Evans, A.G.; Crumley, G.B.; Demaray, R.E.: „On the Behaviour of Brittle Coatings and Layers“, Oxidation of Metals, 20 [5/6], 1983, p. 193-215.
- /Fal89/* Falbe, J.; Regitz, M.: „RÖMPP Chemie Lexikon“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, ISBN 3-13-734609-6, 1989.
- /Fir82/* Firestone, R.F.; Logan, W.R.; Adams, J.W.; Bill, R.C. Jr.: „Creep of Plasma-Sprayed-ZrO₂ Thermal-Barrier Coatings“, Ceramic Engineering and Science, Proceedings, Columbus, Ohio, USA, Vol. 3, 1982.
- /Fis88/* Fischer, U.: „Beitrag zur Ermittlung des Einflusses dominanter Prozeßparameter auf die Eigenschaften atmosphärisch plasmagespritzter Wärmedämmschichten“, Dissertation, Fachbereich Maschinenbau, Uni Dortmund, 1988.
- /Fun97/* Funke, C.; Siebert, B.; Vaßen, R.; Stöver, D.: „The Influence of Plasma Spraying Parameters on the Mikrostructure and the Properties of ZrO₂-7wt.% Y₂O₃ Thermal Barrier Coatings“, EUROMAT Maastricht, April 1997.
- /Fun97_1/* Funke, C.; Siebert, B.; Vaßen, R.; Stöver, D.: „The Influence of Plasma Spraying Parameters on the Mikrostructure and the Properties of ZrO₂-7wt.%Y₂O₃ Thermal Barrier Coatings“, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF '97), San Diego, USA, 1997.
- /Fun97_2/* Funke, C.; Siebert, B.; Vaßen, R.; Stöver, D.: „Properties of ZrO₂-7wt%Y₂O₃ Thermal Barrier Coatings in Relation to Plasma Spraying Conditions“, United Thermal Spray Conference 1997, (UTSC '97), Indianapolis, USA.
- /Fun97_3/* Funke, C.; Mailand, J.C.; Siebert, B.; Vaßen, R.; Stöver, D.: „Characterization of ZrO₂ - 7wt.%Y₂O₃ Thermal Barrier Coatings with Different Porosities and FEM Analysis of Stress Distribution during Thermal Cycling of TBCs“, Surface and Coatings Technology, October 1997, Vol. 94-95, Nos. 1-3, p. 106-111.

- /Gan98/* Ganz, B.; Krebs, W.; Koch, R.; Wittig, S.: „Spectral Emissivity Measurements of Thermal Barrier Coatings“, AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference, Vol. 1, 1998, p. 291-296.
- /Gei96/* Geibel, A.; Froyen, L.; Delaey, L.: „Plasma Spray Forming: An Alternative Route for Manufacturing Free-Standing Components“, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 5 (4) 1996, p. 419-429.
- /Got94/* Gottstein, G.: „Einführung in die allgemeine Metallkunde und in die Werkstoffwissenschaften“, Vorlesungsskript, Institut für Metallkunde und Metallphysik, RWTH-Aachen, 1994.
- /Gru95/* Gruhn, H.; Malléner, W.; Stöver, D.: „Modeling of Residual Stresses in Plasma Sprayed Multilayer Systems“, Tagungsband 8th National Thermal Spray Conference, NTSC'95, p. 231-236, 11.-15. September 1995, Houston, USA.
- /Gru96/* Gruhn, H.; Funke, C.; Malléner, W.: „Modellierung von Eigenspannungen in plasmaspritzten Mehrschichtsystemen“, Tagungsband der Thermischen Spritzkonferenz TS'96, 06.-08. März 1996, Essen.
- /Gru97/* Gruhn, H.: „Finite Elemente Simulation gemessener Eigenspannungen in plasmaspritzten Mehrschichtsystemen“, Dissertation, Berichte des Forschungszentrum Jülich, 3518, ISSN 0944-2952, IWE-2, D294 Uni Bochum, 1997.
- /Han94/* Hancock, P.; Malik, M.: „Coatings Systems and Technologies for Gas Turbine Applications“, COST 501, Materials for Advanced Power Engineering 1994, p. 685-704.
- /Has95/* Haslbeck, P.: „Entwicklung eines Dreikathoden-Plasmabrenners unter Anwendung adaptierter plasmadiagnostischer Methoden“, Dissertation an der Universität der Bundeswehr, München 1995.
- /Hay96/* Haynes, A.; Rigney, D.; Ferber, M.: „Oxidation and Degradation of a Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating System“, Surface and Coatings Technology, No. 86-87, 1996, p. 102-108.
- /Hei95/* Heine, B.: „Hochwarmfestigkeit von Nickelbasis-Superlegierungen für den Gasturbinenbau aus metallkundlicher Sicht“, Metall, 49. Jahrgang, Nr. 6/95, p. 393 - 400, 1995.
- /Hei95/* Heine, B.: „Thermisch gespritzte Schichten“, Metallwissenschaft und Technik, 49. Jahrgang, Heft 1, 1/1995, p. 51-57.
- /Hei96/* Heimann, R.B.: „Applications of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings“, Key Engineering Materials, Vols. 122-124, 1996, Trans Tech Publications, Switzerland, p. 399-442.
- /Hen97/* Henne, R.; Weber, W.: „Reinigung und Aktivierung von Oberflächen beim Vakuumplasmaspritzen durch den ,übertragenen Lichtbogen“, DVS 1997, p. 34-37.
- /Her88/* Herman, H.: „Plasmaspritzte Beschichtungen“, Spektrum der Wissenschaften, 11/1988, p. 102-108.
- /Hod97/* Hodgson, S.; Cawley, J.; Clubley, M.: „The Role of Al₂O₃ Impurities on the Microstructure and Properties of Y-T.Z.P.“, Advances in Materials and Processing Technologies (AMPT '97), Guimaraes, Portugal, 1997, Vol. 1, p. 153-159.

- /Ish77/* Ishigame, M.; Sakurai, T.: „Temperature Dependence of the Raman Spectra of ZrO_2 “, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 60, No. 7-8, 1977.
- /Jok93/* Jokiel, P.W.: „Aspekte der Verarbeitung partikelverstärkter Nickelhartlegierungen durch Verfahren des thermischen Spritzens“, VDI-Verlag Düsseldorf, ISSN 0178-952X, Dissertation RWTH Aachen, 1993.
- /Jon96/* Jones, R.L.; Reidy, R.F.; Mess, D.: „Scandia, Yttria-Stabilized Zirconia for Thermal Barrier Coatings“, Surface and Coating Technology, 1996, Vol. 82, p. 70-76.
- /Jon97/* Jones, R.L.: „Some Aspects of the Hot Corrosion of Thermal Barrier Coatings“, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 6 (1) 1997, p. 77-84.
- /Jos95/* Joshi, S.V.; Srivastava, M.P.: „Lifetime Determining Factors During Thermal Cycling of Zirconia Based Thermal Barrier Coatings“, Surface Engineering, 11 [3], 1995, p. 233-239.
- /Kay96/* Kaysser, W.A.; Peters, M.; Schulz, Leushake, U.: „Wärmedämmschichten - Wärmeisolierende Schichtsysteme für höchstbelastete Strukturbauteile in der Luft- und Raumfahrt sowie der Energietechnik“, DLR e.V., Köln, 12/1996.
- /Ker73/* Keramidas, V.G.; White, W.B.: „Raman Scattering Study of the Crystallization and Phase Transformations of ZrO_2 “, Journal of the American Ceramic Society 57 [1], 1973, p. 22-24.
- /Kim95/* Kim, D.J.; Jung, H.J.: „Raman Spectroscopy of Tetragonal Zirconia Solid Solutions“, Journal of the American Ceramic Society 76 [8], 1995, p. 2404-2408.
- /Klo94/* Kloos, K.H.; Granacher, J.; Kirchner, H.: „Mechanisches Verhalten des Schutzschicht-Grundwerkstoff-Verbundes von Gasturbinenschaufeln unter betriebsähnlicher zyklischer Beanspruchung“, Materialwissenschaften und Werkstofftechnik 25, 1994, p. 209-217.
- /Koo98/* Kooloos, M.F.J.; Liempd, G.G.; Houben, J.M.: „Effect of Local Thermal Shock Load on Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings“, Surface Engineering 1998, Vol. 14, No. 2, p. 144-148.
- /Kou93/* Kountouros, P.N.W.: „Korrelation zwischen Defektchemie, Phasenstabilisierung und Eigenschaften von stabilisierten ZrO_2 -Keramiken“, MPI Stuttgart 1993, Dissertation MPI für Metallforschung, Stuttgart.
- /Kub95/* Kubicki, B.: „Stress Concentration at Pores in Sintered Materials“, Powder Metallurgy, 38 [4], 1995, p. 295-298.
- /Lee92/* Lee, J.D.; Ra, H.Y.; Hong, K.T.; Hur, S.K.: „Analysis of Deposition Phenomena and Residual Stress in Plasma Spray Coatings“, Surface and Coatings Technology, 56 1992, p. 27-37.
- /Leu97/* Leushake, U.; Krell, T.; Schulz, U.: „Graded Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Applications“, Materialwissenschaften und Werkstofftechnik 28, 1997, p. 391-394.
- /Lie78/* Liebert, C.H.: „Emittance and Absorptance of NASA Ceramic Thermal Barrier Coating System“, NASA Technical Paper 1190, June 1978.
- /Lin92/* Lin, Y.S.: „Chemical and Electrochemical Vapour Deposition of Zirconia-Yttria Solid Solutions in Porous Ceramic Media“, Dissertation Universität Trente, ISBN 90-9004685-2, 1992.

- /Lit94/* Litz, J.: „Aufbau der Oxidschichten auf den Werkstoffen IN 738 LC, IN 939 und einer CoCrAlY-Beschichtung in Luft“, VDI-Fortschrittberichte, Reihe 5, Nr. 181, Düsseldorf 1994.
- /Lug93/* Lugscheider, E.; Jockiel, P.: „Plasmaspritzen - Verfahren, Anwendungen, Entwicklungen“, Metallwissenschaft und Technik, 47. Jahrgang, Heft 3, 3/1993, p. 230-235.
- /Lug95/* Lugscheider, E.; Jockiel, P.: „Plasmaspritzen - Verfahren, Anwendung, Entwicklung“, Veröffentlichungen Lugscheider 1995.
- /Lug96/* Lugscheider, E.: „High Temperature Tribology Coatings“, COST 501-III Work Package 12, Technical Report 12/96, p. 1-40.
- /Man95/* Mannsmann, W.: „Keramische Wärmedämmschichtsysteme - Eigenschaften und Verhalten unter mechanischer, thermischer und thermomechanischer Belastung“, Dissertation, Inst. Für Keramik im Maschinenbau, Uni Karlsruhe, 1995.
- /Mar97/* Maricocchi, A.; Bartz, A.; Wortman, D.: „PVD TBC Experience on GE Aircraft Engines“, Journal of Thermal Spray Technology, 6 [2], 1997, p. 193-198.
- /Mas94/* Maschio, R.; Sglavo, V.M.; Mattivi, L.; Bertamini, L.: „Indentation Method for Fracture Resistance Determination of Metal/Ceramic Interfaces in Thick TBC's“, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 3 (1), 1994, p. 51-56.
- /McD80/* McDonald, G.; Hendricks, R.C.: „Effect of Thermal Cycling on ZrO₂-Y₂O₃ Thermal Barrier Coatings“, Thin Solid Films, 73, 1980, p. 491-496.
- /McG96/* McGrann, R.T.R.; Graves, J.A.; Rybicki, E.F.; Shadley, J.R.; Brindley, W. J.: „Effects of Substrate Temperature and Thermal Cycles on Residual Stresses in Yttria Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings“, Tagungsband 9th National Thermal Spray Conference, NTSC'96, p. 885-890, 07.-11. Oktober 1996, Cincinnati, USA.
- /McP89/* McPherson, R.: „A Review of Microstructure and Properties of Plasma Sprayed Coatings“, Surface and Coatings Technology, 39/40, 1989, p. 173-181.
- /Mei92/* Meier, S.M.; Nissley, D.M.; Sheffler, K.D.; Cruse, T.A.: „Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development“, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 114, 1992, p. 258-263.
- /Mei96/* Mellani, M.; Fauchais, P.; Grimaud, A.: „Influence of Substrate Roughness and Temperature on the Adhesion/Cohesion of Alumina Coatings“, Surface and Coating Technology, 1996, Vol. 81, p. 275-286.
- /Mil82/* Miller, R.A.; Lowell, C.E.: „Failure Mechanisms of Thermal Barrier Coatings Exposed to Elevated Temperatures“, Thin Solid Films, 95 [3], 1982, p. 265-273.
- /Mil84/* Miller, R.A.; Argarwal, P.; Duderstadt, E.C.: „Life Modeling of Atmospheric and Low Pressure Plasma-Sprayed Thermal-Barrier coating“, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Columbus, Ohio, USA, Vol 5, No 7/8, 1984.
- /Mil84_1/* Miller, R.A.: „Oxidation-Based Model for Thermal Barrier Coating Life“, Journal of the American Ceramic Society, 67 [8], 1984, p. 517-521.
- /Mil89/* Miller, R.A.: „Life Modeling of Thermal Barrier Coatings for Aircraft Gas Turbine Engines“, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 111, 1989, p. 301-305.

- /Mil97/* Miller, R.A.: „Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines: History and Directions“, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 6 (1) 1997, p. 35-42.
- /Mov94/* Movchan, B.A.; Malashenko, I.S.; Yakovchuk, Y.K.; Rybnikov, A.I.; Tchizhik, A.A.: „Two- and Three-Layer Coatings Produced by Deposition in Vacuum for Gas Turbine Blade Protection, *Surface and Coatings Technology*, 67, 1994, p. 55-63, 1994.
- /Mun89/* Munz, D.; Fett, Th.: „Mechanische Verhalten keramischer Werkstoffe“, Springer-Verlag, Berlin 1989.
- /Mut97/* Mutasim, Z.; Brentnall, W.: „Thermal Barrier Coatings for Industrial Gas Turbine Applications: An Industrial Note“, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 6 (1), 1997, p. 105-108.
- /Naz96/* Nazeri, A.; Quadi, S.: „Alumina-Stabilized Coatings for High-Temperature Protection of Turbine Blades“, *Surface and Coatings Technology*, No. 86-87, 1996, p. 166-169.
- /Nel97/* Nelson, W.A.; Orenstein, R.M.: „TBC Experience in Land-Based Gas Turbines“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 6 [2], 1997, p. 176-180.
- /Nis97/* Nissley, D.M.: „Thermal Barrier Coating Life Time Modeling in Aircraft Gas Turbine Engines“, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 6 (1), 1997, p. 91-97.
- /Ond94/* Ondracek, G.: „Werkstoffkunde - Leitfaden für Studium und Praxis“, Expert-Verlag, Renningen-Malsheim, 1994, ISBN 3-8169-1169-1.
- /Paw95/* Pawlowski, L.: „The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings“, ISBN 0-471-95253-2, British Library Cataloguing-in-Public Data, 1995.
- /Qia97/* Qian, G.; Nakamura, T.; Berndt, C.C.; Leigh, S.H.: „Tensile Toughness Test and High Temperature Fracture Analysis of Thermal Barrier Coatings“, *Acta mater*, 45 [4], 1997, p. 1767-1784.
- /Qua99/* Quadackers, W.J.; Tyagi, A.K.; Clemens, D.; Anton, R.; Singheiser, L.: „The Significance of Bond Coat Oxidation for the Life of TBC Coatings“, *TMS Symposium, High Temperature Coatings III*, San Diego, USA, 1999.
- /Rei84/* Reijnen, P.: „Sinterung und Gefügeentwicklung in der Keramik“, Vorlesungsskript, Institut für Gesteinshüttenkunde, RWTH-Aachen, 1984.
- /Ret75/* Retzlaf, G.; Rust, G.; Waibel, J.: „Statistische Versuchsplanung - Planung naturwissenschaftlicher Experimente und ihre Auswertung mit statistischen Methoden“, Verlag Chemie, 1975, ISBN 3-527-25618-0.
- /Ric93/* Rickerby, D.S.; Low, H.C.: „Designer Surfaces in Aero Gas Turbines“, 4th European Propulsion Forum, 16-18 June, Bath, GB, 1993.
- /Ric95/* Richard, C.S.; Beranger, G.; Flavenot, J.F.: „The Influence of Heat Treatments and Interdiffusion on the Adhesion of Plasma-Sprayed NiCrAlY coatings“, *Surface and Coating Technology*, 1996, Vol. 82, p. 99-109.
- /Rig97/* Rigney, D.V.; Viguie, R.; Wartman, D.J.; Skelly, D.W.: „PVD Thermal Barrier Coating Applications and Process Development for Aircraft Engines“, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 6 (2), 1997, p. 167-215.

- /Ryb95/* Rybicki, E.F.; Sha, J.R.; Xiong, Y.; Greving, D.J.: „A Cantilever Beam Method for Evaluating Young's Modulus and Poisson's Ratio of Thermal Spray Coatings“, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 4 (4), 1995, p. 377-383.
- /Sah74/* Sahm, P.R.; Speidel, M.O.: „High Temperature Materials in Gas Turbines“, Elsevier Scientific Publishing Company, 1974.
- /Sah93/* Sahm, P.R.: Unterlagen zur Vorlesung „Pulvermetallurgie und Verbundwerkstoffe II“, Anwendungs- und Werkstoffklassen, Skript, Institut für Gießereikunde Aachen, 1996.
- /Sca96/* Scardi, P.; Leoni, M.; Bertami, L.: „Residual Stress in Plasma Sprayed Y₂O₃-PSZ Coatings on Piston Heads“, *Surface and Coatings Technology*, No. 86-87, 1996, p. 109-115.
- /Sch79/* Schatt, W.: „Pulvermetallurgie, Sinter- und Verbundwerkstoffe“, VEB Deutscher Verlag für Gundeindustrie, Leipzig, 1979.
- /Sch95/* Schulz, U.: „Wachstum, Mikrostruktur und Lebensdauer von elektronenstrahl-aufgedampften WDS-Systemen für Turbinenschaufeln“, Shaker, 1995, ISSN 0945-1056, Dissertation TU Freiberg.
- /Sch97/* Schmitt, K.G.; Haindl, H.; Fu, D.: „Modifications of Thermal Barrier Coatings“, *Surface and Coatings Technology*, No. 94-95, 1997, p. 149-154.
- /Sch98/* Schulze, G.W.; Erdogan, F.: „Periodic Cracking of Elastic Coatings“, *International Journal of Solids and Structures*, 35 [28-29], 1998, p. 3615-3634.
- /Sco75/* Scott, H.G.: „Phase Relationships in the Zirconia-Yttria System“, *Journal of Material Science*, 10, 1975, p. 1527-1535.
- /Sel91/* Selvadurai, U.; Reimers, W.: „Characterization of Phase Composition and Residual Stress State in Plasma Sprayed Ceramic Coatings“, *High Performance Ceramic Films and Coatings*, P. Vincenzin, Elsevier Science Publishers B.V., 1991, p. 319-328.
- /Sie97/* Siebert, B.; Funke, C.; Vaßen, R.; Stöver, D.: „Aufgaben und Herstellung plas-magespritzter Wärmedämmschichten aus yttriumstabilisiertem Zirkonoxid“, *cfi Ceramic Forum International, Berichte der DKG*, DKG 74, 1997, No. 1, p. 50-57.
- /Sie97_1/* Siebert, B.; Funke, C.; Vaßen, R.; Stöver, D.: „Changes in Porosity and Young's Modulus Due to Sintering of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings“, *Advances in Materials and Processing Technologies (AMPT '97)*, Guimaraes, Portugal, 1997.
- /Sin92/* Singheiser, L.; Grünling, H.W.: „Korrosionsschutzschichten in thermischen Ma-schinen“, *Materialprüfung* 34, 1992, 7-8, Carl-Hanser-Verlag, München.
- /Sin94/* Singer, R.F.: „Advanced Materials and Processes for Land-Based Gas Turbines“, *COST 501, Materials for Advanced Power Engineering 1994*, p. 1707-1729.
- /Sin98/* Singheiser, L.; Steinbrech, R.; Quadackers, W.J.; Clemens, D.; Siebert, B.: „Ther-mal Barrier Coatings for Gas Turbine Applications - Failure Mechanisms and Life Prediction“, *Materials for Advanced Power Engineering 1998, Proceedings II*, Uni-versität de Liège.
- /Sod96/* Sodeoka, S.; Suzuki, M.; Ueno, K.: „Effects of High-Pressure Plasma Spraying for Yttria-Stabilized Zirconia Coatings“, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 5 (3), 1996, p. 277-282.

- /Spa94/* Spallek, P.; Braun, M.; Rätz, A.; Witzel, M.: „Neue Werkstoffe sind Basis für Geschäfte von morgen“, Technische Rundschau - Nr. 2/94, p. 119-122.
- /Spr96/* Sproul, W.D.: „Physical Vapor Deposition Tool Coatings“, Surface and Coating Technology, 1996, Vol. 81, p. 1-7.
- /Ste86/* Stecura, St.: „Optimization of the Ni-Cr-Al-Y / ZrO₂-Y₂O₃ Thermal Barrier System“, Advanced Ceramic Materials, Vol.1, No.1, 1986, p. 68-76.
- /Ste96/* Steffens, H.-D.; Wilden, J.: „Moderne Beschichtungsverfahren“, DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1996.
- /Ste98/* Steinbrech, R.W.; Duan, K.: „Influence on Sample Deformation and Porosity on Mechanical Properties by Instrumented Microindentation Technique“, Journal of the European Ceramic Society 18, 1998, p. 87-93.
- /Stö96/* Stöver, D.: „Im Brennpunkt: Werkstoffforschung für die Energietechnik“, Jahresbericht 1996, Forschungszentrum Jülich GmbH, UFKES DRUCK GmbH, Köln, Dezember 1996.
- /Stö97/* Stöver, D.; Funke, C.: „Directions of Thermal Barrier Coating Development in Energy Applications“, Advances in Materials and Processing Technologies, Vol.1, 1997, p. 339-346.
- /Str90/* Strauß, K.: „Kraftwerkstechnik zur Nutzung fossiler, regenerativer und nuklearer Energiequellen“, Springer-Verlag 1990, p. 79-89.
- /Sum80/* Sumner, I.E.; Ruckle, D.L.: „Development of Improved-Durability Plasma Sprayed Ceramic Coatings for Gas Turbine Engines“, NASA Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, USA, AIAA-80-1193 AIAA/SAE/ASME, 16th Joint Propulsion Conference, 1980.
- /Tei95/* Teixeira, V.; Andritschky, M.; Gruhn, H.; Malléner, W.; Buchkremer, H.; Stöver, D.: „Failure of PVD/Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings During Thermal Cycling“, Tagungsband 8th National Thermal Spray Conference, NTSC'95, p. 515-520, 11.-15. September 1995, Houston, USA.
- /Tel95/* Telle, R.: „Sinterung und Gefügeentwicklungen in Keramiken“, Skript zur Vorlesung, RWTH Aachen, Institut für Keramik, Glas und Bindemittel, 1995.
- /Thu97/* Thurn, G.; Schneider, G.A.; Aldinger, F.: „High-Temperature Deformation of Plasma-Sprayed ZrO₂ Thermal Barrier Coatings“, Materials Science and Engineering, A 233, 1997, p. 176-182.
- /Tie94/* Tietz, H.-D.: „Technische Keramik: Aufbau, Eigenschaften, Herstellung, Bearbeitung, Prüfung“, Düsseldorf: VDI-Verlag, ISBN 3-18-401204-2, 1994.
- /Tro96/* Troczynski, T.; Cockcroft, S.; Wong, H.: „Thermal Barrier Coatings for Heat Engines“, Key Engineering Materials, 122-124, 1996, p. 451-462.
- /Tsu97/* Tsui, Y.C.; Clyne, T.W.; Reed, R.C.: „On the Change in Stress State Associated with Bond Coat Oxidation during Heat Treatment of a Thermal Barrier Coating System“, Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances, 1997, p. 267-276.
- /Tür96/* Türpe, M.: „Temperaturwechselverhalten gelöteter Metall-Keramik-Verbunde“, Metallwissenschaft und Technik, 50. Jahrgang, Heft 5, 5/1996, p. 340-344.

- /Una94/* Unal, O.; Mitchell, T.E.; Heuer, A.H.: „Microstructures of Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 Electron-Beam Physical Vapour Deposition Coatings on Ni-Base Superalloys“, *Journal of the American Ceramic Society*, 77 [4], 1994, p. 984-992.
- /Val97/* Valente, T.: „Statistical Evaluation of Vicker's Indentation Test Results for Thermally Sprayed Materials“, *Surface and Coatings Technology*, 1997, Vol. 90, p. 14-20.
- /Var94/* Varacalle, D.J.; Wilson, G.C.; Crawmer, D.E.; Didier, P.A.: „Studies of the Air Plasma Spraying of Zirconia Powder“, *Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference*, 20th - 24th June 1994, Boston, MS, USA, p. 211-220.
- /Vos97/* Vosberg, V.; Quadackers, W.; Schubert, F.; Nickel, H.: „Korrelation zwischen Spannung und Haftung von Oxidschichten auf Si- und Ti-haltigen NiCrAlY-Legierungen“, *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, ISSN 0944-2952, Dissertation Forschungszentrum Jülich, 1998.
- /Wal98/* Wallace, J.S.; Ilavsky, J.: „Elastic Modulus Measurements in Plasma Sprayed Deposits“, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 7 (4) 1998, p. 521-526.
- /Wan98/* Wanner, A.: „Elastic Modulus of Porous Structural Ceramics Produced by Plasma Spraying“, *Mater Res. Soc. Symposium Proc.*, Vol. 521, Material Research Society Warrendale, PA, USA, 1998.
- /Weh96/* Wehner, B.I.; Blennemann, K.P.; Babiak, Z.: „Mikrostruktur und Anlaßverhalten aufgedampfter bzw. thermisch gespritzter ZrO_2 -Schichten auf metallischen Substraten“, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik*, 27, 1996, p. 546-551.
- /Wie51/* Weibull, W.: „Statistical Distribution Funktion of Wide Applicability“, *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 18, 3, 1951, p. 293-297.
- /Wig96/* Wigren, J.; Pejryd, L.; Gugmundsson, B.; McGrann, R.T.R.; Greving, D.J.; Rybicki, E.F.; Shadley, J.R.: „Process and In-Service Residual Stresses in Thermal Barrier Systems“, *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, 1996, p. 847-854.
- /Wig96_1/* Wigren, J.; de Vries, J.-F.; Greving, D.: „Effects of Powder Morphology, Microstructure and Residual Stresses on Thermal Barrier Coating Thermal Shock Performance“, *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, 1996, p. 855-861.
- /Wu89/* Wu, B.C.; Chang, E.; Chang, S.F.; Tu, D.: „Degradation Mechanisms of ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 /Ni-22Cr-10Al-1Y Thermal Barrier Coatings“, *Journal of American Ceramic Society*, 72 [2], 1989, p. 212-218.
- /Yon97/* Yonushonis, T.M.: „Overview of Thermal Barrier Coatings in Diesel Engines“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 6 [1], 1997, p. 50-55.
- /Zhu97/* Zhu, D.; Miller, R.A.: „Investigation of Thermal Fatigue of Thermal Barrier Coating Systems“, *Surface and Coatings Technology*, No. 94-95, 1997, p. 94-101.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Juni 1996 bis Mai 1999 während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 1 im Forschungszentrum Jülich. In dieser Zeit haben viele Personen aktiv und passiv zum Gelingen der Arbeit beigetragen:

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

Herrn Prof. Dr.-Ing. L. Singheiser vom Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 2 im Forschungszentrum Jülich danke ich für die Übernahme des Korreferates und die häufigen, gewinnbringenden Diskussionen und Tips.

Herrn Prof. Dr.-Ing. M. Pohl vom Lehrstuhl für Werkstoffprüfung am Institut für Werkstoffe der Ruhr Universität Bochum danke ich für die Übernahme der Erweiterung der Prüfungskommission.

Herrn Dekan Prof. Dr. techn. G. Schweiger danke ich für die Übernahme des Vorsitzes des Prüfungsausschusses.

Frau Dr. Claudia Funke möchte ich ganz besonders herzlich für die ausgezeichnete, kompetente und umfassende Betreuung während des ersten Teils meiner Promotionszeit sowie für die zahlreichen Anregungen zur Korrektur meiner Dissertation danken.

Herrn Dr. Robert Vaßen danke ich für eine Vielzahl von Tips, Hilfen und Diskussionen, die ebenfalls entscheidend zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. Steinbrech möchte ich danken für die Unterstützungen bei den umfangreichen E-Modulmessungen und -auswertungen.

Herrn Dr. H. P. Buchkremer möchte ich für seine lustige, stets fröhliche und erfrischende Art und für die Anregungen während der Arbeitsberichte ganz herzlich danken.

Herrn Dr. Malléner danke ich für Hilfestellungen bei der Weiterentwicklung des Plasmaspritz-Know-hows.

Herrn Dipl.-Phys. Gerold Kerkhoff möchte ich für zwei tolle Jahre im gleichen Büro mit unendlich vielen, teilweise langen, fachlichen und nicht-fachlichen Diskussionen und Unterhaltungen und für jede Menge Spaß danken. Einen Freund bei der Arbeit kennenzulernen und mit ihm zusammenzuarbeiten, ist mit Sicherheit ein seltenes Glück, von dem wir beide profitiert haben.

Herrn Karl-Heiz Rauwald und Herrn Ralf Laufs möchte ich ganz besonders herzlich für die Durchführungen des Plasmaspritzens, des Thermozyklierens und 1000 weiterer Unterstützungen und Hilfen im ‚Jülicher Forschungsalltag‘ danken. Arbeitseinsatz, Zuverlässigkeit und Eigeninitiative von Herrn Rauwald sind vorbildlich und tragen ganz entscheidend zum guten Funktionieren der Plasmaspritzgruppe bei.

Frau Sigrid Schwarz danke ich herzlich für die Durchführung der quecksilberporosimetrischen Messungen und die große Mühe und Arbeit, die damit verbunden war.

Frau Dipl.-Ing. Ariane Ahmad-Khanlou, Herrn Dipl.-Ing. Dimitrios Simwonis, Herrn Dr. Udo Flesch, Herrn Dr. Frank Meschke, Herrn Dipl.-Ing. Bert Hobein und Frau Dipl.-Phys. Elke Wanzenberg möchte ich ganz herzlich dafür danken, daß sie weit mehr als ‚nur‘ Arbeitskollegen waren und immer für eine Unterhaltung, einen Spaß und vieles mehr aufgelegt waren.

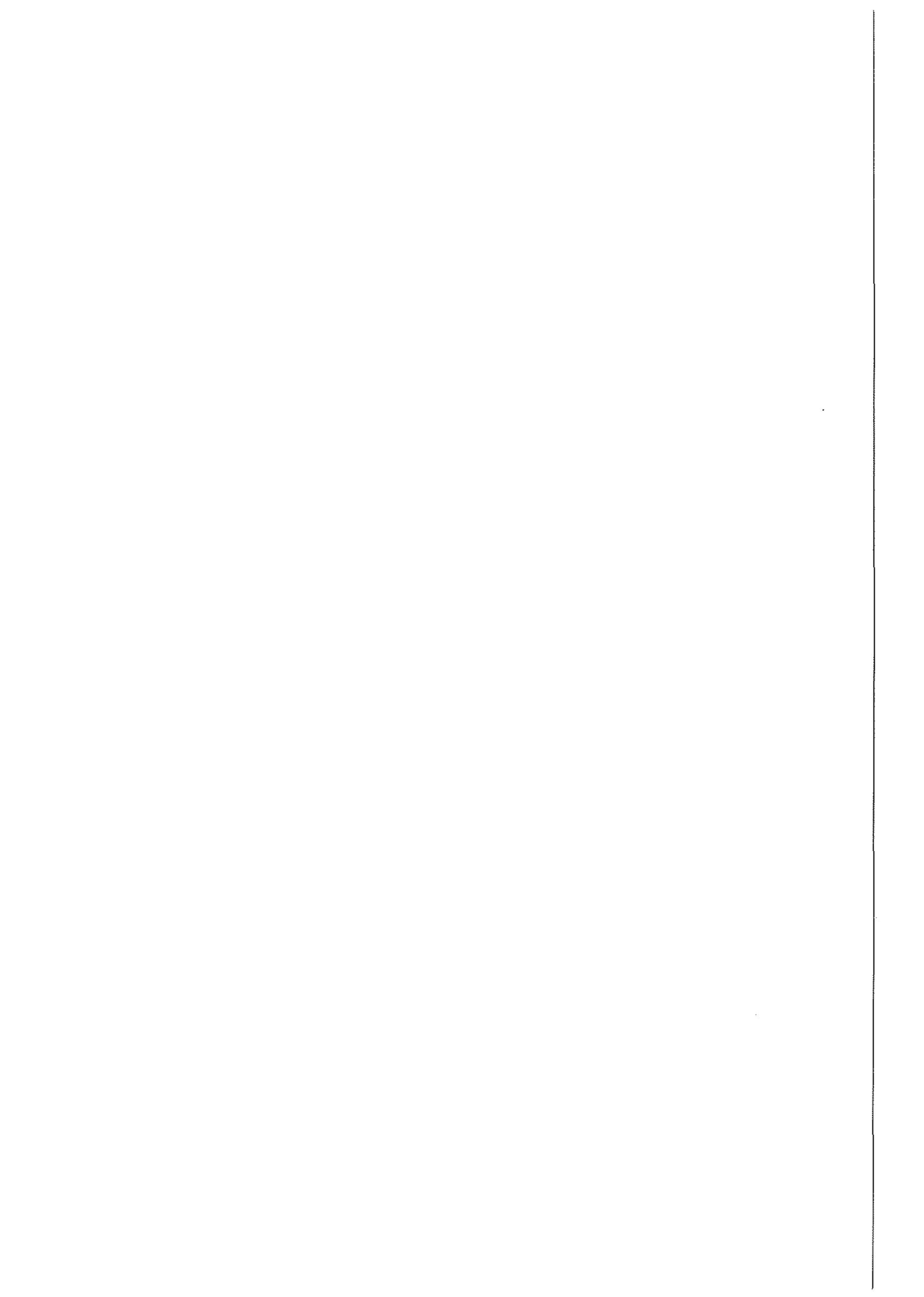
Herrn Mattonet und Herrn Oellers möchte ich für ihre ständige Hilfsbereitschaft und ein freundliches Arbeitsklima danken.

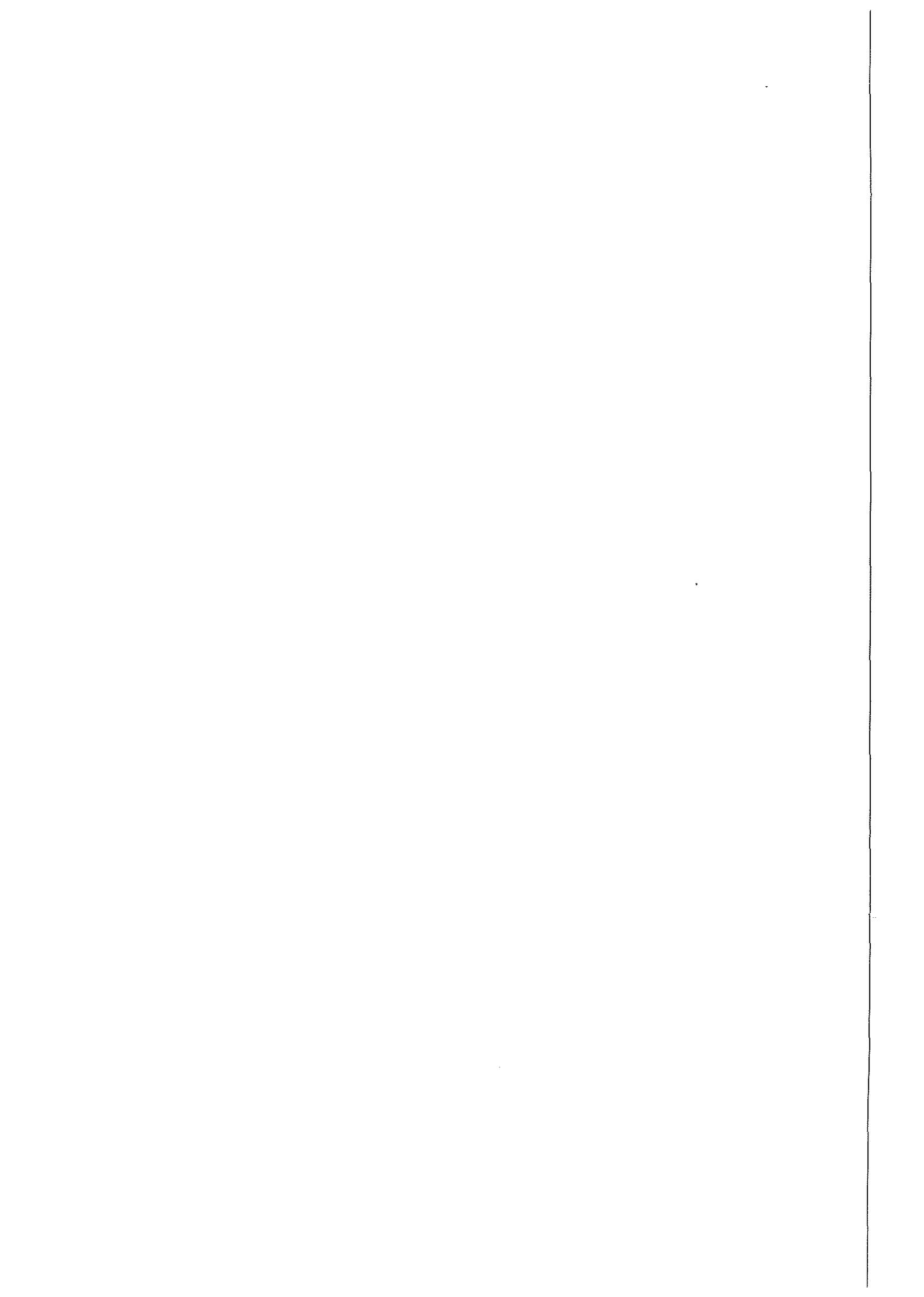
Bei Frau Rüther, Frau Springer und Frau Moitroux bedanke ich mich für die Hilfe bei einer Vielzahl von Kleinigkeiten, die einem das Leben ansonsten schwer gemacht hätten.

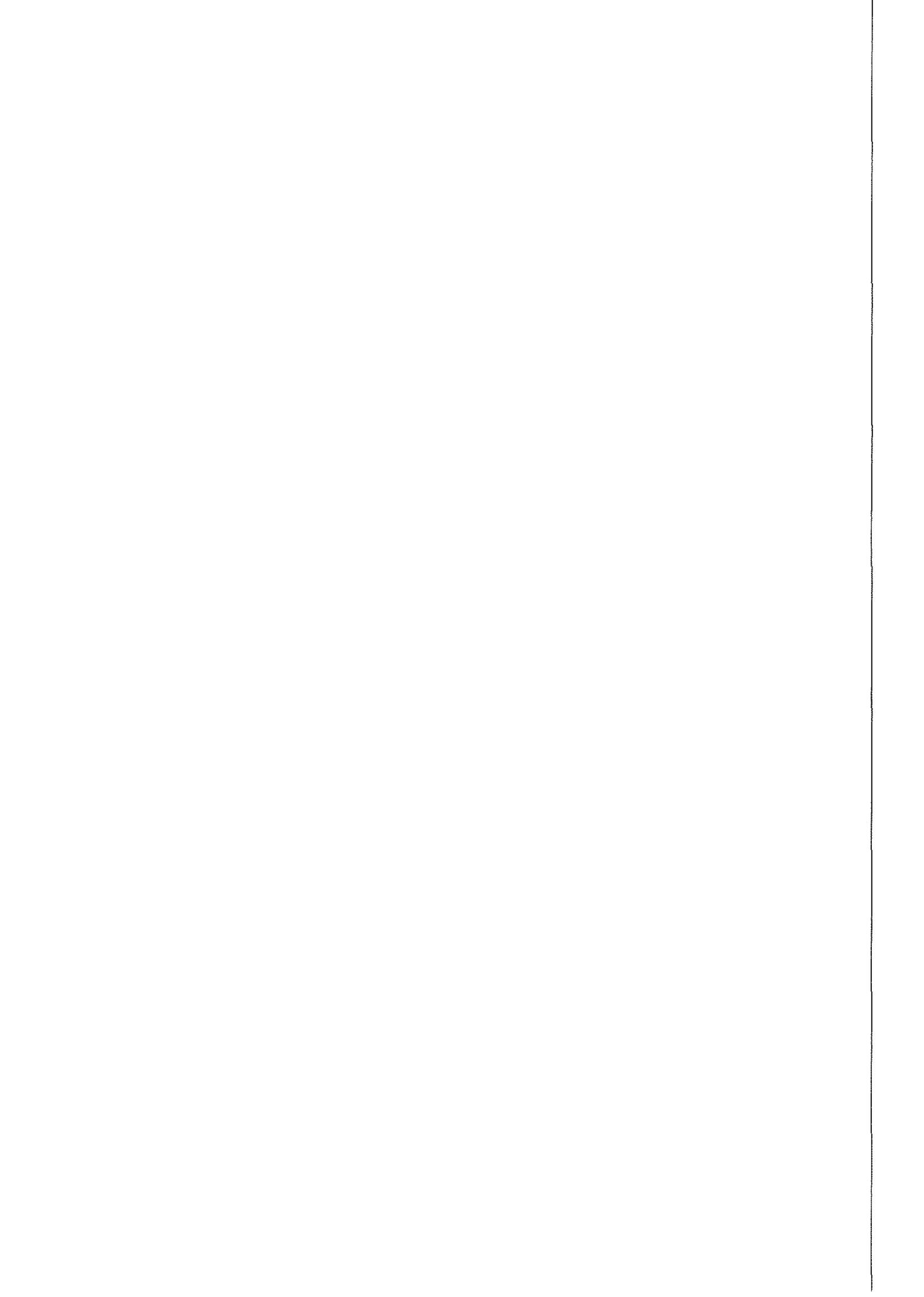
Ferner möchte ich ebenso Mitgliedern anderer Institute danken, die durch ihr Wissen und ihre Hilfe erfolgreich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben: Herrn Prof. Dr. Schubert, Herrn Dr. Cescecius, Herrn Dr. Quadackers, Herrn Dr. Fischer, Herrn Dr. Linke, Herrn Hoven, Herrn Gutzeit, Herrn Mönch und Herrn Lersch.

Ganz besonders herzlich und vor allen anderen möchte ich mich an dieser Stelle bei meinen Eltern für den familiären Rückhalt bedanken. Durch eine über dreißigjährige Unterstützung, viel Mühe und Liebe haben sie meine Ausbildung überhaupt erst möglich gemacht und mir so ein solides Fundament für meine eigene Zukunft geschaffen.

Gleich großer Dank gebührt meiner Frau Sabine. Die teilweise sehr schweren Zeiten während der Promotion haben uns für das Leben zusammengeschweißt. Für ihre Unterstützung, Hilfe, Liebe, Geduld und für die Einschränkungen, die sie während unserer neun Jahre in Aachen und Jülich hat machen müssen, möchte ich mich damit bedanken, daß ich ihr diese Arbeit widme.







Forschungszentrum Jülich



Jül-3669
Juli 1999
ISSN 0944-2952