

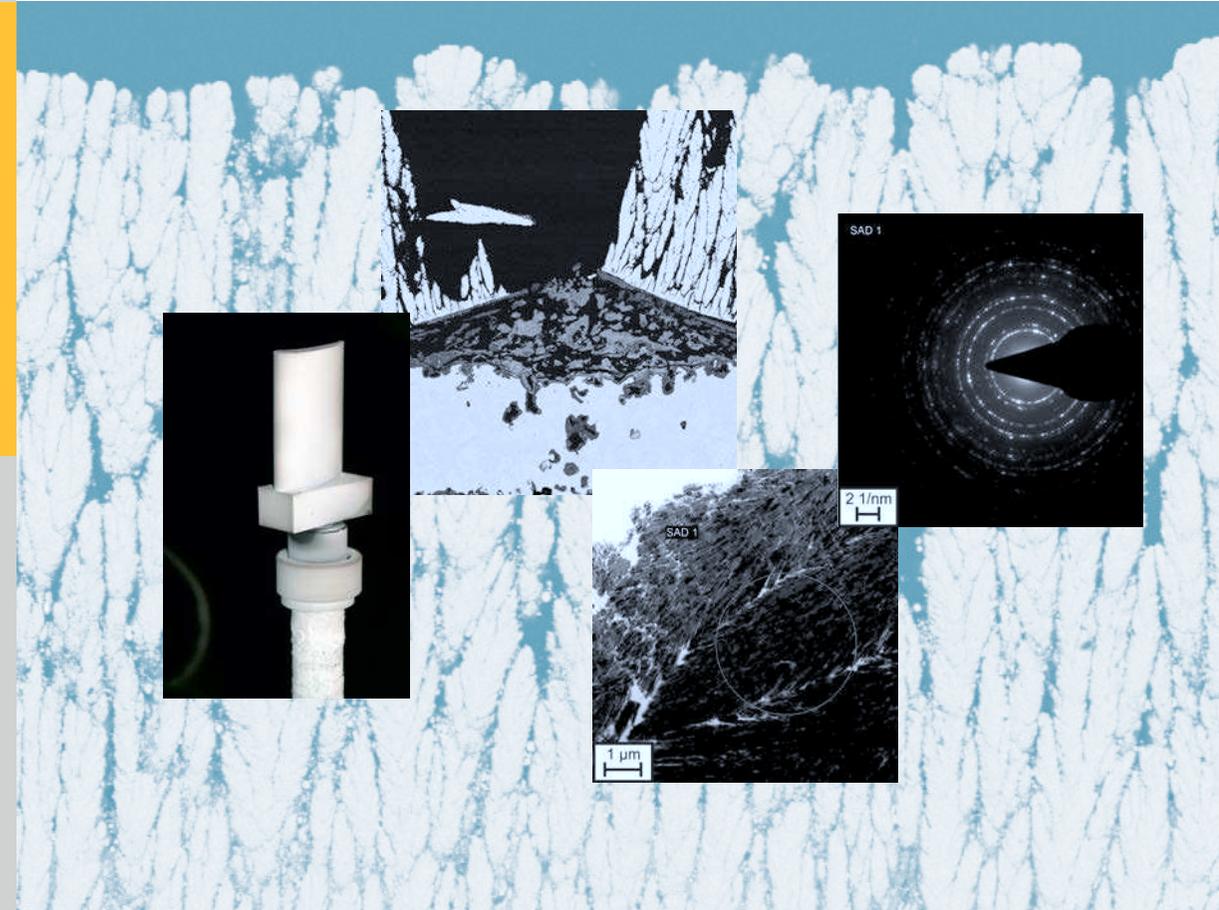
Abscheidung von Wärmedämmschichtsystemen mit dem Plasma Spray-Physical Vapor Deposition- (PS-PVD-) Prozess – Untersuchung des Prozesses und der hergestellten Schichten

Stefan Rezanka

Abscheidung von Wärmedämmschichten mit PS-PVD

Stefan Rezanka

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft



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

**Abscheidung von Wärmedämmschichtsystemen
mit dem Plasma Spray-Physical Vapor
Deposition- (PS-PVD-) Prozess – Untersuchung
des Prozesses und der hergestellten Schichten**

Stefan Rezanka

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

Band / Volume 290

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-095-1

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

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

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2015

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 290

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2015)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-095-1

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

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

Das Bewusstsein in der Gesellschaft über die Limitierung der natürlichen Ressourcen, insbesondere fossiler Brennstoffe, wird immer größer. Aus diesem Grund ist ein wichtiges Ziel der Forschung und Entwicklung neuer und bestehender Technologien, Wirkungsgrade und Effizienz zu verbessern. Eine Möglichkeit dazu ist die Applikation von fortschrittlichen Wärmedämmschichten (WDS) in Gasturbinen, um ihre Eingangstemperatur und damit ihren Wirkungsgrad zu erhöhen [1, 2]. Heutzutage werden solche Wärmedämmschichten entweder über atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) oder über physikalische Gasphasenabscheidung mittels Elektronenstrahlverdampfung (engl.: Electron Beam-Physical Vapor Deposition EB-PVD) hergestellt [1, 2]. Die relativ neue Plasma Spray-Physical Vapor Deposition- (PS-PVD-) Technologie auf Basis von Vakuumplasmaspritzprozessen vereint die Vorteile beider Technologien, wie z.B. hohe Abscheideraten und vergleichsweise geringe Prozesskosten (APS) sowie die Abscheidung von Schichten mit einer kolumnaren Mikrostruktur (EB-PVD). Die hohe Dehnungstoleranz dieser Schichten ermöglicht den Einsatz in Bereichen, die höchsten Temperaturen ausgesetzt sind [3-5].

In der vorliegenden Arbeit sollten die anwendungsrelevanten Eigenschaften dieser Schichten untersucht und optimiert werden. Mittels einer optimierten Voroxidation der Bondcoatoberfläche, deren positiver Effekt sich in [3] bereits angedeutet hatte, konnte die Lebensdauer solcher Schichten über das Niveau der etablierten APS-Schichten gesteigert werden. Durch die Beschichtung von Turbinenschaufelmodellen konnte die Realisierbarkeit der Beschichtung echter Bauteile nachgewiesen werden.

Aufgrund ihrer hohen offenen Porosität wurde eine hohe Anfälligkeit der Schichten gegen Hochtemperaturkorrosion durch in die Turbine eingesaugte und aufgeschmolzene mineralische Partikel der Zusammensetzung Calcium-Magnesium-Alumino-Silikate (CMAS) angenommen. Durch Tests in einem modifizierten Thermozyklertest konnte jedoch gezeigt werden, dass die Beständigkeit der Schichten vergleichbar mit der von EB-PVD-Schichten ist und nur geringfügig unter der von APS-Schichten liegt.

Zusätzlich zu der chemischen Schädigung durch CMAS können eingesaugte Partikel die Lebensdauer der Schicht auch durch Erosion beeinträchtigen. In der Literatur wurde beobachtet, dass sich die Erosionsbeständigkeit der Schichten, durch einen veränderten Plasmaparameter verbessern lässt [3, 5, 6]. Durch die Durchführung genormter Erosionstests, konnte dies hier bestätigt werden. Auf diese Weise können Schichten erhalten werden, die zwar nicht die Beständigkeit von EB-PVD-Schichten erreichen, aber im Vergleich zu APS-Schichten bessere Eigenschaften aufweisen.

Das zweite wichtige Ziel dieser Arbeit ist die Erarbeitung eines besseren Prozessverständnisses. Eine weitere Optimierung und eine zuverlässige industrielle Anwendung des Prozesses können nur auf Basis eines verbesserten Prozessverständnisses erfolgen. Dazu müssen die Vorgänge, die das Material während der Injektion in das Plasma, der Verdampfung sowie des Transports durch das Plasma und des Schichtaufbaus auf dem Substrat erfährt, modellhaft beschrieben werden. Die Abscheidung im PS-PVD-Prozess ist keine reine Gasphasenabscheidung [3]. Am Schichtaufbau sind wahrscheinlich

nanokristalline Teilchen, sogenannte Cluster, beteiligt. Erkenntnisse zum Schichtaufbau aus Clustern wurden durch Transmissionselektronenmikroskopie erhalten, indem die Kristallstruktur der Schichten untersucht wurde. Die beobachtete Quasi-Einkristallstruktur der Kolumnensubstrukturen zeigt, wie bereits zuvor durchgeführte Röntgenbeugungsuntersuchungen, keine globale Vorzugsorientierung der Kristallstruktur auf. Jedoch scheinen lokale Wachstumsrichtungen einzelner Kolumnenverzweigungen vorzuliegen. Diese Ergebnisse bestätigen die Cluster-Abscheidung zwar nicht direkt, stehen aber auch nicht im Widerspruch dazu.

Um die Entstehung solcher Cluster zu beschreiben, wurden Berechnungen auf Basis der klassischen und kinetischen Keimbildungstheorie durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass Keimbildungs- und -wachstumsprozesse bei Vorliegen einer Strömungsgrenzschicht um das Substrat und dem daraus resultierenden Temperaturgradienten, in relevantem Umfang ablaufen können.

In dieser Arbeit konnten für PS-PVD-Schichten vielfach ähnliche oder verbesserte Eigenschaften im Vergleich zu den Schichten aus etablierten Verfahren hinsichtlich vieler Anforderungen an WDS demonstriert werden. Insbesondere die hohen Lebensdauern, die im Vergleich mit APS-Schichten um den Faktor 2 größer sind, weisen auf die Eignung dieses Prozesses für diese Anwendung hin.

Abstract

The growing awareness in society about the limitation in resources, especially fossil fuels, has led to an important research and development aim on new and existing technologies to increase the efficiency of energy converters. The application of thermal barrier coatings (TBC) enables to increase the inlet temperature of gas turbines and thus the degree of effectiveness [1, 2]. At present, TBCs are deposited either by atmospheric plasma spraying (APS) or by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD) [1, 2]. The relatively new Plasma Spray-Physical Vapor Deposition (PS-PVD) based on low pressure plasma spraying (LPPS) combines the advantages of APS and EB-PVD, in particular high deposition rates, relatively low manufacturing costs (APS) and deposition of columnar microstructures (EB-PVD). Hence, PS-PVD coatings show high strain tolerance making them suitable for the hottest sections of the turbine [3-5].

In this work, the properties of the coatings were investigated and related to the application. The coating process was optimized by introducing a pre-oxidation of the bondcoat surface carried out prior to PS-PVD deposition, which leads to an improvement of the durability of PS-PVD-TBCs above the level of the conventional APS TBCs. The positive effect of the pre-oxidation had already been indicated in [3] and was investigated here. Also, the feasibility to coat real geometries was proven in this work by application on turbine vane models.

An increased susceptibility to high temperature corrosion by mineral deposits of the composition calcium magnesium alumino silicate (CMAS) had been assumed before, due to the high amount of open porosity in the columnar structure. In this work, by means of modified burner rig tests, it was shown that the resistance against this kind of attack is equivalent to the one encountered in EB-PVD coatings and only slightly below the one present in APS coatings.

Besides chemical damage, ingested CMAS particles can limit the durability of coatings also by erosion. Implementing standardized erosion tests, an increased erosion resistance of deposited coatings with a plasma containing H_2 , could be confirmed [4-6]. Coatings obtained by this parameter showed comparable properties to APS coatings, although the resistance of EB-PVD coatings was not reached.

The second major aim of this work was to develop a better understanding of the PS-PVD process in order to enable further optimization and reliable industrial application. This task requires models to describe the phenomena experienced by the material during evaporation, transport in the plasma plume and coating deposition. An important result in [3] was that PS-PVD was assumed to be featured not only by vapor deposition, but by a combination of vapor- and nano crystalline cluster deposition. In order to examine the crystal structure of the coatings, transmission electron microscopy was carried out to prove such deposition of clusters. The observed column substructures with semi-single crystal structure did not show any overall preferred orientation. This result was also confirmed by X-ray diffraction analysis. However, local textures in single column branches were found. These results are not in contradiction to the description of cluster deposition, but do not confirm it directly.

Furthermore calculations were carried out based on classical and/or kinetic nucleation theory, to investigate the conditions for the formation of such clusters. The results show that

particle nucleation and growth processes can occur to a significant amount considering a boundary layer with a corresponding temperature gradient between plasma plume and substrate surface.

Additionally, PS-PVD coatings properties, with respect to the requirements of TBC application, were shown to be similar or improved compared to coatings obtained by established procedures. In particular, the good durability under thermo-mechanical loading should be mentioned, which is higher by a factor of two compared to APS-TBCs. This indicates the suitability of the PS-PVD process for TBC application.

Abkürzungsverzeichnis

AE	Arc Evaporation
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
BC	Bondcoat/Haftvermittlerschicht
BET	Brunauer-Emmet-Teller Methode zur Messung spezifischer Oberflächen
CBED	Convergent Beam Electron Diffraction
CMAS	Calcium-Magnesium-Aluminosilikate
CS	Cold Spray/Kaltgasspritzen
CTE	Coefficient of Thermal Expansion/Thermischer Ausdehnungskoeffizient
CVD	Chemical Vapor Deposition/Chemische Gasphasenabscheidung
DIC	Digital Image Correlation/Kamerabasierte Methode zur berührungslosen Verformungsbestimmung
EB-PVD	Electron Beam-Physical Vapor Deposition/Physikalische Gasphasenabscheidung mittels Elektronenstrahl
EDM	Electrode Discharge Machining/Funkenerosives Abtragen
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy/Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FEM	Finite Elemente Methode
FIB	Focused Ion Beam/Ionenstrahldünnen
FS	Flame Spray/Flammspritzen
D-Gun	Detonation Gun
HAADF	High Angle Annular Dark Field Detector
HiPIMS	High Power Impulse Magnetron Sputtering
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
HVAF	High-Velocity-Air-Fuel Spritzen
HVOF	High-Velocity-Oxy-Fuel Spritzen/ Hochgeschwindigkeitsflammspritzen
IEK-1	Institut für Energie- und Klimaforschung 1 des Forschungszentrums Jülich
JHU	Johns-Hopkins-University
K1	Erste Beschichtungskampagne
K2	Zweite Beschichtungskampagne
LSCF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ Lanthan-Strontium-Kobalt-Eisen-Oxid
M	Ni oder Co
MS	Magnetron Sputtering
NLPM	Normliter pro Minute (entspricht engl. Standard Liters per Minute)
OES	Optical Emission Spectroscopy/Optische Emissions Spektroskopie
OT	Ofentest
PS-PVD	Plasma Spray-Physical Vapor Deposition/Physikalische Gasphasenabscheidung mittels Plasmaspritzen

RMS	Reactive Magnetron Sputtering
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAD	Selected Area Diffraction
SLPM	Standardliter pro Minute (entspricht engl. Norm Liters per Minute)
STEM/RTEM	Scanning Transmission Electron Microscopy/Rastertransmissionselektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGO	Thermally Grown Oxide layer/Thermisch Gewachsene Oxidschicht
TZT	Thermozykliertest
UMAT	In der FEM-Software ABAQUS verfassbare User Subroutine um nicht standardgemäß im Programm enthaltenes Materialverhalten zu implementieren
VLPPS	Very Low Pressure Plasma Spray/Plasmaspritzen bei sehr niedrigem Druck
VPS	Vacuum Plasma Spray/Vakuumpasmaspritzen
WDS	Wärmedämmschicht
XRD	X-Ray-Diffraction/Röntgenbeugungsuntersuchung
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid, ZrO_2 - Y_2O_3 -Systeme

Symbolverzeichnis

A	Fläche
A^{3+}	Dreifach positiv geladenes Ion auf dem A-Platz in Pyrochlorstruktur
Ar^+	Einfach positiv geladenes Argon Ion
Ar^{2+}	Zweifach positiv geladenes Argon Ion
α_{Al}	Aktivität von Aluminium
B^{4+}	Vierfach positiv geladenes Ion auf dem B-Platz in Pyrochlorstruktur
$\beta_{i,j}^{FM}$	Koagulationskoeffizient/Kollisionsfrequenz im freien Molekularen Fluss
β_{ZrO_2,ZrO_2}	Koagulationskoeffizient/Kollisionsfrequenz zwischen ZrO_2 Molekülen untereinander
$\beta_{ZrO_2,P}$	Koagulationskoeffizient/Kollisionsfrequenz zwischen ZrO_2 Molekülen und Partikeln
$\beta_{P,P}$	Koagulationskoeffizient/Kollisionsfrequenz zwischen Partikeln untereinander
$\beta_{P,P}^{turb}$	Koagulationskoeffizient/Kollisionsfrequenz zwischen Partikeln untereinander durch Turbulenzeffekte
$\beta_{P(g-1),ZrO_2}$	Koagulationskoeffizient/Kollisionsfrequenz zwischen Partikeln mit einer um ein Molekül verringerten Molekülanzahl und Molekülen
\bar{c}	Mittlere Molekülgeschwindigkeit
D	Diffusionskoeffizient

D_{Cl}^*	Durchmesser eines kritischen Keimes/Clusters
D_P	Partikeldurchmesser
d	Düsendurchmesser des O3CP-Plasmagenerators
d_{ZrO_2}	Durchmesser eines ZrO_2 Moleküls
δ_a	Strahlaufweitung/Öffnungswinkel
E	Elastizitätsmodul
$E_{Erosion}$	Kennwert der Erosionsbeständigkeit aus Dickenabtrag
E_{Druck}	Elastizitätsmodul unter Druckbeanspruchung
E_{Normal}	Kennwert der Erosionsbeständigkeit aus Dickenabtrag (normiert auf Abtrag von Referenzmaterial)
E_P	Verdampfungskoeffizient
E_W	Kennwert der Erosionsbeständigkeit aus Gewichtsverlust
E_{Zug}	Elastizitätsmodul unter Zugbeanspruchung
E_{π}	Elastizitätsmodul in Schichtebene
E_{\perp}	Elastizitätsmodul senkrecht zur Schichtebene
e^-	Elektron
ε	Emissionskoeffizient
F_D	Drag Force/Widerstandskraft auf Partikel im Plasmastrom
G_1	Energiefreisetzungsrate für Bruchmodus 1
G_{1C}	Kritische Energiefreisetzungsrate für Bruchmodus 1
g	Anzahl der Moleküle eines Partikels mit mittlerem Durchmesser
He^+	Einfach positiv geladenes He Ion
He^{2+}	Zweifach positiv geladenes He Ion
I	Impuls
J	Keimbildungsrate nach klassischer Keimbildungstheorie
J_{kin}	Keimbildungsrate nach kinetischer Keimbildungstheorie
K_n	Knudsenzahl
K	Kubische Phase
k_B	Boltzmann Konstante
κ	Isentropenexponent
L	Diffusionslänge
λ	Mittlere freie Weglänge
M_{ZrO_2}	Molare Masse ZrO_2
M	Monokline Phase
m	Strahlparameter
m_{ZrO_2}	Masse eines ZrO_2 Moleküls
\dot{m}_{ZrO_2}	Massenstrom ZrO_2
μ	Viskosität
N_A	Avogadro Konstante
n_{Cl}^*	Anzahl der Moleküle in einem kritischen Keim/Cluster

n_p	Anzahlkonzentration der Partikel
n_s	Bei einer Sättigung von 1 vorliegende Anzahlkonzentration von Molekülen
n_{ZrO_2}	Anzahlkonzentration ZrO_2 Moleküle
O^-	Einfach negativ geladenes O Ion
O^{2-}	Zweifach negativ geladenes O Ion
o_{ZrO_2}	Oberfläche eines ZrO_2 Moleküls
P	Leistung
P_{net}	Nettoleistung
p	Druck
p_{ZrO_2}	Partialdruck ZrO_2
$p_{sat,ZrO_2(T)}$	Sättigungspartialdruck ZrO_2
p'	Dimensionsloser normierter Druck
Q_{n_p}	Quellterm für die Anzahlkonzentration der Partikel
$Q_{n_{ZrO_2}}$	Quellterm für die Anzahlkonzentration der ZrO_2 Moleküle
Q_{V_p}	Quellterm für das Gesamtvolumen aller Partikel
R	Allgemeine Gaskonstante
R_a	Arithmetischer Mittenrauwert
r_a	Strahlradius
ρ	Dichte
ρ_{ZrO_2}	Feststoffdichte von ZrO_2
S	Sättigung
σ	Oberflächenspannung
σ_{ZrO_2}	Oberflächenspannung von ZrO_2
σ_{SB}	Stefan-Boltzmann-Konstante
T	Temperatur in K
T_H	Heißgastemperatur
T_h	Temperatur der schweren Spezies eines Plasmas
T_M	Materialtemperatur
T_m	Schmelztemperatur
T_s	Oberflächentemperatur
T'	Dimensionslose normierte Temperatur
t'	Tetragonale Phase (metastabil)
t	Zeit bei Testtemperatur
Δt	Zeitschrittlänge
θ	Ungleichgewichtsparameter eines Plasmas
\dot{V}	Volumenstrom
V_p	Gesamtvolumen aller Partikel
v	Geschwindigkeit

\bar{v}_p	Mittleres Volumen eines Partikels
v_m	Geschwindigkeit in der Strahlmitte
v_{mi}	Mittlere Geschwindigkeit über Strahlquerschnitt
v_x	Geschwindigkeit am Strahlrand
v_{ZrO_2}	Volumen eines ZrO_2 Moleküls
v_0	Geschwindigkeit am Düsenausgang des Plasmagenerators
x	Weglänge im Strahl
x_0	Kegellänge des verwendeten Strahlmodells
Zr	Zirconium
Zr^+	Einfach positiv geladenes Zr Ion

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Zielsetzung der Arbeit.....	1
2.	Grundlagen zu Hochtemperaturbeschichtungen	3
2.1	Keramische Wärmedämmschichten (WDS).....	3
2.2	Schichtwerkstoffe und –Systeme	5
2.2.1	(Yttrium-teilstabilisiertes) Zirconiumoxid (YSZ)	5
2.2.2	Pyrochlore	6
2.2.3	Mehrlagensysteme	8
2.3	Haftvermittlerschichten.....	9
2.3.1	Oxidationsbeständigkeit	9
2.3.2	Gewährleistung der Anhaftung der keramischen WDS	11
2.4	Schädigungsmechanismen	12
2.4.1	Mechanische Spannungen.....	12
2.4.2	Bildung einer thermisch gewachsenen Oxidschicht	13
2.4.3	Phasenumwandlungen.....	14
2.4.4	Einfluss des Elastizitätsmoduls in der Schichtebene E_{π}	15
2.4.5	Verlust von Porosität und Dehnungstoleranz durch Sintern.....	16
2.4.6	Erosion der WDS.....	17
2.4.7	Hochtemperaturkorrosion durch Calcium-Magnesium-Alumino-Silikate (CMAS).....	17
3.	Grundlagen zu Beschichtungsverfahren	19
3.1	Thermisches Spritzen	19
3.1.1	Allgemeines.....	19
3.1.2	Atmosphärische Plasmaspritzprozesse	20
3.1.3	Plasmaspritzprozesse bei geringem Umgebungsdruck und definierter Atmosphäre	21
3.2	Der PS-PVD-Prozess.....	22
3.2.1	Einflüsse auf den Schichtaufbau im PS-PVD-Prozess.....	23
3.2.2	Plasma/Partikel-Wechselwirkungen im Plasmagenerator	23
3.2.3	Eigenschaften des laminaren Plasmastromes in größerem Abstand zum Plasmagenerator	26
3.2.4	Schichtwachstum in Abhängigkeit der auftreffenden Spezies und dem Ablaufen von Diffusionsprozessen	28
3.2.5	Reduzierende Eigenschaft des Plasmas und Sauerstoffzugabe	33
3.2.6	Auftreten des Spitting-Phänomens bei der Abscheidung in PS-PVD...34	
3.2.7	Vergleich von PS-PVD mit anderen Plasmagetriebenen PVD-Prozessen	34
4.	Experimentelle Methoden.....	37
4.1	PS-PVD-Beschichtungen	37
4.1.1	PS-PVD-Anlage.....	37
4.1.2	Beschichtungsprozessparameter	37

4.1.3	Charakterisierung des Plasmastrahls und Messung der Substrattemperatur.....	38
4.1.4	Herstellung von Thermozyklertestsproben für Lebensdaueruntersuchungen	39
4.1.5	Herstellung von Proben für Erosionstests	41
4.2	Schichtcharakterisierung.....	42
4.2.1	Materialographische Probenpräparation	42
4.2.2	Mikroskopie	42
4.2.3	Quantifizierung der Kolumnendichte	43
4.3	Lebensdaueruntersuchungen unter thermomechanischer Belastung.....	43
4.3.1	Thermozyklertests unter Temperaturgradient	43
4.3.2	Thermozyklertests in isothermen Ofenzyklertests.....	44
4.4	Beständigkeit gegen weitere mechanische und chemische Belastungen.....	45
4.4.1	Thermozyklertests unter Temperaturgradient und CMAS-Angriff	45
4.4.2	Erosionsbeständigkeit	46
4.4.3	Bestimmung des Elastizitätsmoduls in der Schichtebene E_{π}	48
5.	Methoden zur Modellierung der Bildung von Clustern.....	53
6.	Ergebnisse und Diskussion	63
6.1	Optimierung der Lebensdauer von PS-PVD-beschichteten WDS	63
6.1.1	„Standard“ PS-PVD-Parameter ohne zusätzlichen Sauerstoff.....	63
6.1.2	YSZ-Doppellagensysteme.....	68
6.1.3	Einfluss der Abscheiderate zu Beginn der Abscheidung.....	72
6.1.4	Einfluss der Voroxidation der Bondcoatoberfläche	77
6.1.5	Mikrostrukturen optimierter PS-PVD-Schichten nach dem Versagen ..	80
6.1.6	Einfluss der Oberflächenrauigkeit	85
6.1.7	Einfluss der Bondcoatdicke	87
6.1.8	Einfluss der Plasmagaszusammensetzung.....	88
6.1.9	Doppellagensysteme mit dem neuen WDS-Werkstoff $Gd_2Zr_2O_7$	89
6.2	Beständigkeit von PS-PVD-beschichteten WDS gegen chemische und mechanische Schädigungen	99
6.2.1	Lebensdaueruntersuchungen unter Angriff von CMAS	99
6.2.2	Erosionsbeständigkeit von PS-PVD Schichten	112
6.2.3	Mikrostrukturen nach den Erosionstests	118
6.2.4	Vergleich der mechanischen Eigenschaften (Elastizitätsmoduli in Schichtebene) von APS und PS-PVD Schichten in verschiedenen Alterungszuständen.....	120
6.3	Beschichtungsergebnisse von Turbinenschaufelmodellen	129
6.4	Berechnungen von Teilchenbildungsprozessen und Wachstumsprozessen ..	135
6.4.1	Auskondensierende Spezies.....	135
6.4.2	Beschreibung des Plasmastrahls	137
6.4.3	Plasmastrahl-Substrat-Wechselwirkungen.....	141
6.4.4	Beeinflussung von Partikelbildung und -wachstum durch Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Anzahlkonzentration	146

6.4.5	Ablaufen von Keimbildungs- und Wachstumsprozessen in PS-PVD	154
6.4.6	Variation der Diskretisierung	156
6.5	Untersuchungen der Mikrostrukturen zum verbesserten Verständnis des Prozesses	158
6.5.1	Vergleich verschiedener mit dem PS-PVD-Prozess abgeschiedener kolumnarer Schichten mittels eines Linienschnittverfahrens	158
6.5.2	Transmissionselektronenmikroskopie	162
7.	Zusammenfassung und Ausblick	169
8.	Literaturverzeichnis	173
9.	Anhang	187
9.1	Abtragsraten bei halbautomatischem Schleifen von Bondcoats	187
9.2	Messungen der Pulverflussrate	189
9.3	Messungen der Schichtwachstumsrate	192
9.4	Einfluss der Beschreibung der Wiederverdampfung des kondensierenden Materials in den Berechnungen zu Partikelbildung und –wachstum	195
9.5	Weitere Ergebnisse aus TEM-Untersuchungen	199

1. Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Die Steigerung des Wirkungsgrades moderner Gasturbinen über die Erhöhung der Eingangstemperatur ist ein wichtiges Mittel, um fossile Brennstoffe effizienter zu nutzen. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, ist die Beschichtung der Turbinenschaufelkomponenten mit Wärmedämmschichten (WDS). Etablierte Verfahren hierzu sind atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) und Electron Beam-Physical Vapor Deposition (EB-PVD) [1, 2]. In dieser Arbeit sollen die Eigenschaften von WDS untersucht werden, die mittels eines relativ neuen Verfahrens, dem Plasma Spray-Physical Vapor Deposition- (PS-PVD-)Prozess abgeschieden werden. Die so hergestellten Schichten weisen eine kolumnare, EB-PVD-Schichten ähnliche Mikrostruktur auf, die ihren Einsatz auf den höchst belasteten, heißesten Bauteilen der Gasturbine ermöglicht. Darüber hinaus weist der PS-PVD-Prozess die charakteristischen Vorteile von Plasmaspritzprozessen, wie hohe Abscheideraten, hohe Flexibilität und vergleichsweise niedrige Prozesskosten auf. In gewisser Weise vereint dieses Verfahren somit die Vorzüge beider etablierter Prozesse und stellt eine Art Bindeglied dar [3-5].

Um jedoch die Grundlage für die praktische Anwendung dieser Schichten zu schaffen, soll in dieser Arbeit gezeigt werden, dass Lebensdauern reproduzierbar erreicht werden können, die in ihrer Größenordnung denen von Schichten entsprechen, die über den APS-Prozess hergestellt wurden. Zusätzlich zu den thermo-mechanischen Belastungen, denen eine WDS im Betrieb ausgesetzt ist, muss die Schicht auch dem Angriff von in die Turbine eingesaugten Partikeln standhalten. Diese wirken in kälteren Zonen der Turbine als Abrasivstoff, der die Schicht abtragen kann, und in heißeren Zonen können aufgeschmolzene mineralische Verbindungen auf Siliziumbasis mit Bestandteilen wie Calcium, Aluminium, Magnesium und Weitere, zu einer Hochtemperaturkorrosion der Schicht führen. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass PS-PVD-Schichten trotz ihrer kolumnaren Struktur, die noch feiner ist als diejenige von EB-PVD-Schichten und eine höhere offene Porosität aufweist, dennoch im Vergleich zu etablierten WDS ähnlich resistent gegenüber diesen Beanspruchungen sind. Daneben soll über Vorversuche gezeigt werden, dass die Beschichtung homogener Mikrostrukturen auf Bauteilen mit realistischer Geometrie möglich ist.

Neben diesen anwendungsorientierten Fragestellungen liegt ein Schwerpunkt der Arbeit auf der Erarbeitung eines besseren Prozessverständnisses. In [3] wurde festgestellt, dass im PS-PVD-Prozess keine reine Dampfphasenabscheidung abläuft, wie sie z.B. in PVD- und Chemical Vapor Deposition-(CVD-)Prozessen stattfindet. Stattdessen erfolgt ein Schichtaufbau unter Beteiligung nanokristalliner Cluster.

Um diesen Abscheidemechanismus zu bestätigen und weiter zu untersuchen sollen die Mikrostrukturen solcher Schichten mit hochauflösender Elektronenmikroskopie (Transmissionselektronenmikroskopie) untersucht werden. Daneben soll über Berechnungen auf Basis der klassischen Keimbildungstheorie abgeschätzt werden, ob die Kondensation der zuvor erwähnten Cluster ablaufen kann. In diesen Berechnungen sollen auftretende Partikelanzahlen und -größen bestimmt sowie der Einfluss von Prozessgrößen bzw. davon

abhängiger Größen wie Temperatur, Druck und Strömungsgeschwindigkeit untersucht werden.

Diese Arbeit soll das bereits bekannte grundlegende Potential des Prozesses zur Herstellung von WDS weiter untersuchen. Dazu werden die PS-PVD-Schichten hinsichtlich der Anforderungen für diese Anwendung charakterisiert. Daneben soll in dieser Arbeit das Verständnis des Prozesses verbessert werden.

2. Grundlagen zu Hochtemperaturbeschichtungen

Die Hochtemperaturbeschichtungen bzw. Hochtemperaturschichtsysteme haben generell die Aufgabe, einen direkten Kontakt des Konstruktionswerkstoffes mit der heißen Atmosphäre zu verhindern. Metallische Schichten werden zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit auf die Komponenten von Gasturbinen aufgebracht. In Anwendungsfällen mit hoher Temperaturbelastung dienen sie zusätzlich als Haftvermittlerschicht für keramische Schichten, die zur Wärmedämmung appliziert werden [7].

2.1 Keramische Wärmedämmschichten (WDS)

In Gasturbinen der Luftfahrt und der stationären Energieerzeugung werden oft Wärmedämmschichten (WDS) eingesetzt [7, 8]. Die WDS reduzieren die Wärmeeinbringung in den Werkstoff durch ihre deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit. Für die Wirksamkeit der WDS muss ein Temperaturgradient über der Schicht vorliegen. Dieser wird durch Innenkühlsysteme für die Turbinenschaufeln eingestellt. In Abbildung 2-1 sind Temperaturverläufe ohne und mit einer WDS dargestellt.

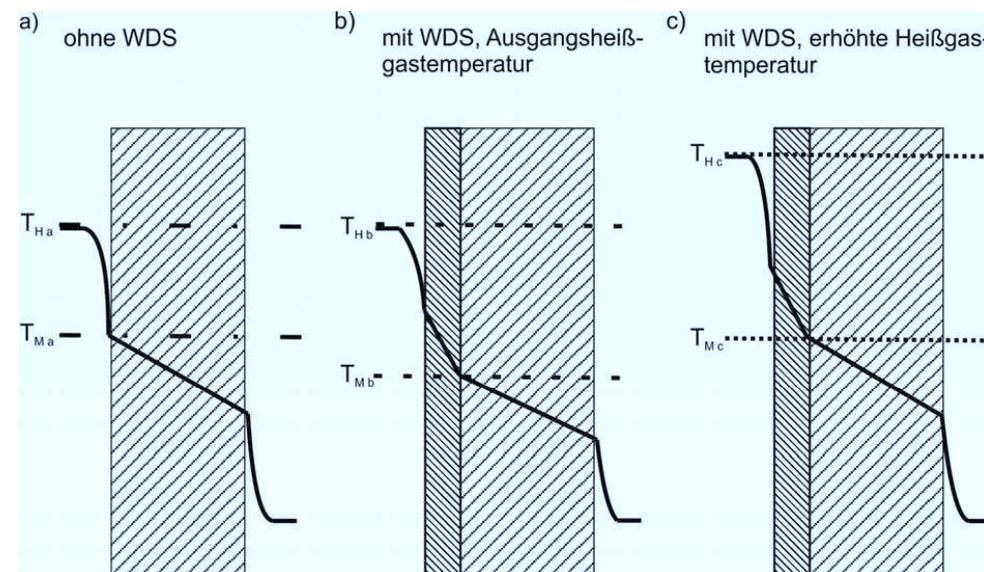


Abbildung 2-1: Temperaturverläufe in Anlehnung an [7]: a) ohne WDS, b) mit WDS bei gleicher Heißgastemperatur $T_{Ha} = T_{Hb}$ sowie geringerer Materialtemperatur T_{Mb} und c) bei erhöhter Heißgastemperatur T_{Hc} sowie $T_{Ma} = T_{Mc}$

Durch die abgesenkte Wärmeeinbringung wird die Lebensdauer des beschichteten Bauteiles erhöht. Dieser Effekt kann auch dazu genutzt werden, die Temperatur des Umgebungsmediums zu erhöhen [7]. Im Gasturbinenbau besteht ein großes Interesse

daran, die Eingangstemperaturen in die Turbine zu erhöhen, da dies den Turbinenwirkungsgrad steigert und so zu einer Verringerung des Brennstoffbedarfs und des Ausstoßes klimarelevanter Verbrennungsprodukte führt [7, 8]. Die mögliche Erhöhung der Eingangstemperatur wird jedoch in der industriellen Praxis nur eingeschränkt durchgeführt, da bei der Auslegung der Komponenten aus Sicherheitsgründen immer eine potentiell verfrühte Schädigung der WDS und eine in diesem Fall ausreichende Restlebensdauer bis zur nächsten Revision berücksichtigt werden muss [7].

In Hinblick auf eine weitere Effizienzsteigerung der Turbine, weisen WDS gegenüber den Innenkühlsystemen den Vorteil auf, dass sie technisch einfacher anzuwenden sind. Daneben entstehen über das Kühlsystem immer Verluste, die die Effizienz der Turbine wiederum reduzieren [7]. In Abbildung 2-2 sind Teile einer modernen Gasturbine mit WDS dargestellt.



Abbildung 2-2: Läufer einer modernen Gasturbine [9] (weiße Bereiche sind mit einer WDS beschichtet und mit Pfeil markiert)

Neben dem Gasturbinenbau finden WDS auch zunehmend Anwendungen im Verbrennungsmotorenbau, wo Kolbenböden, Brennraumflächen oder Auslassventile beschichtet werden können [7]. In Tabelle 1 werden allgemeine Anforderungen an WDS zusammengestellt [7].

Tabelle 1: Anforderungen an WDS [7]

Physikalisch / thermisch	<ul style="list-style-type: none"> - niedrige Wärmeleitfähigkeit - möglichst geringe Differenz in der thermischen Ausdehnung zum Grundwerkstoff - thermisch stabiler Phasenaufbau
Mechanisch	<ul style="list-style-type: none"> - ausreichende Mikrorissigkeit nach dem Aufbringen, die den effektiven E-Modul in der Schichtebene stark reduziert - ausreichende Haftung an der Grenzfläche Keramikschicht / metallische Haftschrift - Erosionsbeständigkeit - glatte Oberfläche (geringe aerodynamische Verluste, geringe Wärmeübergangszahl α, geringe Kerbwirkung)
Chemisch	<ul style="list-style-type: none"> - ausreichende Oxidationsbeständigkeit der metallischen Haftschrift - Korrosionsbeständigkeit der Keramikschicht in stark korrosiven Medien
Ökonomisch	<ul style="list-style-type: none"> - ausreichende Lebensdauer (mindestens eine Revisionsperiode) - hohe Reproduzierbarkeit und Automatisierbarkeit des Beschichtungsprozesses

2.2 Schichtwerkstoffe und –Systeme

2.2.1 (Yttrium-teilstabilisiertes) Zirconiumoxid (YSZ)

Für Hochtemperatur-WDS haben sich keramische Verbindungen auf der Basis von ZrO_2 etabliert [2, 7, 8]. Da reines ZrO_2 im relevanten Temperaturbereich eine Phasenumwandlung zwischen monokliner und tetragonaler Kristallstruktur vollzieht, welche mit einem Volumensprung verbunden ist, müssen für die Anwendung als WDS stabilisierende Zusätze beigefügt werden, die diese Phasenumwandlung unterdrücken oder in nicht-relevante Temperaturbereiche verschieben. Als mögliche Stabilisatoren konnten Y_2O_3 , MgO, CaO und CeO_2 gefunden werden [2, 7, 10].

In der Praxis wird zumeist Yttrium als Stabilisator eingesetzt (ZrO_2 - Y_2O_3 -Systeme, YSZ). Im thermodynamischen Gleichgewicht führen Massenanteile von 15-20% zu einer vollständigen Stabilisierung einer kubischen Phase bis zu Raumtemperatur, die ohne das Y_2O_3 erst oberhalb von 2370°C auftritt. Effektiv ist bereits ein Massenanteil von ca. 12% für die vollständige Stabilisierung ausreichend [7, 11]. Aufgrund der verschlechterten mechanischen Eigenschaften von vollstabilisiertem Zirconiumoxid (abgesenkte Zugfestigkeit und Bruchzähigkeit) wird zumeist das sogenannte teilstabilisierte Zirconiumoxid eingesetzt [2]. Es

enthält Massenanteile von 6% bis 8% Y_2O_3 , was dazu führt, dass bei einer schnellen Abkühlung von hohen Temperaturen (wie sie beim Plasmaspritzen auftritt) eine metastabile, tetragonale Phase gebildet wird. Diese entspricht einer Variation des tetragonalen Gitters. Dadurch wird das Gefüge vorgespannt und die mechanischen Eigenschaften verbessert [12]. Bei ca. $1200^\circ C$ beginnt diese Phase diffusionsgesteuert in die Gleichgewichtsphasen umzuwandeln, diese Temperatur ist also eine Grenze für den Langzeiteinsatz von teilstabilisiertem Zirconiumoxid. Die Einsatzgrenze für MgO- oder CaO-stabilisiertes Zirconiumoxid liegt bei ca. $1000^\circ C$ [2].

2.2.2 Pyrochlore

Bei dieser Verbindungsgruppe erfolgt die Benennung nach einem natürlichen Mineral, dem Pyrochlor $((NaCa)(NbTa)O_6F/(OH))$ [2, 13, 14]. Pyrochlore sind ternäre Oxide mit der Summenformel $A_2B_2O_7$. Aufgrund der Ladungsneutralität werden Pyrochlore aus zwei A^{3+} , zwei B^{4+} und sieben O^{2-} Ionen gebildet [10, 15, 16]. Es existierend auch Pyrochlore der Struktur $A_2B_2O_6$, diese sind aus A^+ und B^{4+} Ionen aufgebaut [2]. Die Struktur von Pyrochloren basiert auf dem Fluoritgitter, welches auch als C1 bezeichnet wird, stellt allerdings eine Überstruktur dar [17]. Diese basiert auf einer kubisch-flächenzentrierten Struktur, in der ein Typ von Kationen M (also A oder B, normalerweise derjenige mit dem größeren Radius), die Ecken des Würfels belegt. Der andere Typ belegt alle verfügbaren Tetraederlücken im Gitter. Dabei ordnen sich A^{3+} und B^{4+} Kationen entlang $\langle 110 \rangle$, so dass sich abwechselnde Reihen in der zugrundeliegenden M_4O_8 Struktur ergeben. Um die Stöchiometrie beizubehalten muss eine Anionenleerstelle gebildet werden. Dies geschieht ebenfalls geordnet, so dass eine flächenzentrierte Struktur mit einer verdoppelten Gitterkonstante entsteht. Dabei werden die Anionenleerstellen so angeordnet, dass das größere A^{3+} Kation von acht O^{2-} Anionen umgeben ist und das B^{4+} Kation von sechs O^{2-} Anionen und zwei Leerstellen in einer verzerrten Oktaeder-Struktur umgeben ist. Alle O^{2-} Anionen sind von vier M-Kationen in einer Tetraeder-Struktur umgeben. Bei den Anionenplätzen (der O^{2-} Anionen) im Gitter wird zwischen solchen Plätzen unterschieden, die von je zwei A^{3+} bzw. B^{4+} Ionen umgeben sind (davon existieren 48 in einer Einheitszelle), und solchen, die von vier B^{4+} Ionen umgeben sind (acht in jeder Einheitszelle). Zusätzlich existieren acht Leerstellen mit dieser Konfiguration, die in einer Fluoritstruktur ebenfalls besetzt wären [2, 17, 18]. Eine Projektion der Elementarzelle einer geordneten Pyrochlorstruktur ist in Abbildung 2-3 gezeigt.

Der Stabilitätsbereich einer Pyrochlor-Struktur hängt laut der Literatur (wie auch bei der Perowskit-Struktur, die bei anderen potentiellen WDS-Materialien auftritt) von den Radienverhältnissen der Ionen ab. Im Fall der Pyrochlore sind die A^{3+} und B^{4+} Ionen hierfür entscheidend [2, 17, 18]. A und B sind dabei Metalle und Seltene Erden. Als potentielle Werkstoffe für WDS werden hauptsächlich Pyrochlore untersucht, deren B-Platz von Zr belegt ist. Diese weisen, ähnlich YSZ, geringe Wärmeleitfähigkeiten und eine Phasenstabilität bei hohen Temperaturen auf [19]. Auch andere Eigenschaften dieser Verbindungen, wie z.B. hohe Schmelztemperatur, hohe Wärmeausdehnung und geringe Sinterneigung, weisen (auch wenn sie in einigen Fällen ungünstiger sind als die von YSZ) auf eine Eignung als Werkstoff für WDS hin [2, 17].

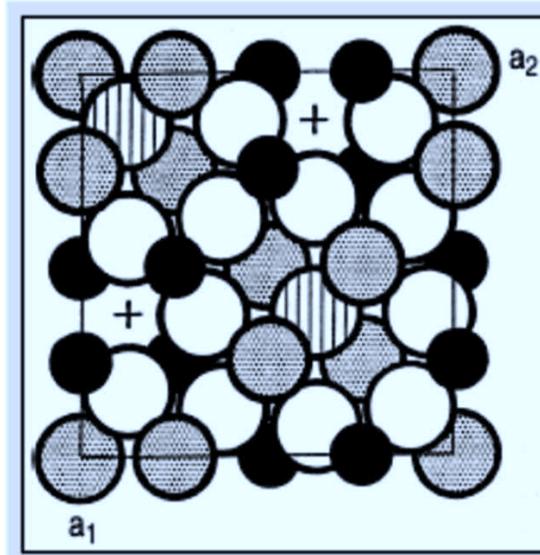


Abbildung 2-3: Projektion der Elementarzelle einer geordneten Pyrochlorstruktur: schwarz und grau gefüllte Kreise symbolisieren B^{4+} bzw. A^{3+} Ionen, große leere Kreise symbolisieren Sauerstoffionen, die von je zwei B^{4+} und A^{3+} Ionen umgeben sind und gestrichelte solche Sauerstoffionen, die von vier A^{3+} Ionen umgeben sind, Sauerstoffleerstellen sind durch + angezeigt [17]

Aufgrund der Ionenradien ergibt sich, dass nur die Seltenen Erden der Ln-Reihe von La bis Gd mit Zr in Pyrochlor-Struktur kristallisieren können [2]. Die bisher am meisten untersuchten Werkstoffe für WDS aus der Gruppe der Pyrochlore sind $La_2Zr_2O_7$ und $Gd_2Zr_2O_7$. In dieser Arbeit soll die Herstellung von $Gd_2Zr_2O_7$ -WDS mittels PS-PVD untersucht werden. Weitere für WDS-Anwendungen interessante Pyrochlore sind $La_2Hf_2O_7$, $Pr_2Hf_2O_7$ und $Sm_2Ti_2O_7$, da diese ebenfalls bis zu ihrer Schmelztemperatur stabil in Pyrochlor-Struktur vorliegen [10].

Einige anwendungsrelevante Eigenschaften von $La_2Zr_2O_7$ und $Gd_2Zr_2O_7$ sind in Tabelle 2 mit denen von YSZ und dem Substratmaterial verglichen [2, 8, 9, 20-25]. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten (engl. coefficient of thermal expansion: CTE) von Pyrochloren sind im Allgemeinen niedriger als derjenige von YSZ.

Tabelle 2: Anwendungsrelevante Eigenschaften von $La_2Zr_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$ und YSZ [2, 8, 9, 20-25]

Material	Schmelztemperatur in °C	Wärmeleitfähigkeit (bei 1000°C) in $Wm^{-1}K^{-1}$	CTE (bei 300°C- 1000°C) in K^{-1}
$La_2Zr_2O_7$	2295	1,6	$9 \cdot 10^{-6}$
$Gd_2Zr_2O_7$	>2000	1,1	$11 \cdot 10^{-6}$
YSZ	2680	2,1	$10,8-11,5 \cdot 10^{-6}$
Haftvermittlerschicht	-	29	$11 \cdot 10^{-6}$
Ni-Basis-Substrat	-	29-32	$15-16 \cdot 10^{-6}$

Aus diesem Grund treten bei Thermozyklierung im Test oder Betrieb größere mechanische Spannungen auf, weil die Gesamtdehnung durch das viel dickere Substrat vorgegeben wird. Dies ist vor allem relevant, weil Pyrochlore im Vergleich zu YSZ niedrigere Bruchzähigkeiten aufweisen, weshalb nur geringere mechanische Spannungen ertragen werden können.

Materialien mit einer Pyrochlor Gleichgewichtsstruktur werden über thermische Spritzprozesse, aufgrund der hohen auftretenden Abkühlraten, zunächst in einer metastabilen Defektfluoritstruktur abgeschieden. Die Überstruktur der Pyrochlorphase entsteht durch eine Umwandlung bei erhöhter Temperatur, die ohne relevante Volumenveränderung abläuft [2, 23, 26, 27]. Im EB-PVD-Prozess werden die Materialien ebenfalls in der Defektfluoritstruktur abgeschieden [28, 29].

Bei der Anwendung beider Prozessarten müssen die abweichenden Dampfdrücke der unterschiedlichen Oxide berücksichtigt werden, die dazu führen können, dass die Schichten nicht stöchiometrisch abgeschieden werden [18, 26]. Der Unterschied ist dabei von Gd_2O_3 zu ZrO_2 geringer ausgeprägt als zwischen La_2O_3 und ZrO_2 . Damit ist auch die Wahrscheinlichkeit bzw. der Umfang von Abweichungen der Stöchiometrie abgeschiedener Schichten für $Gd_2Zr_2O_7$ geringer als im Falle von $La_2Zr_2O_7$ [30].

Im APS-Prozess führt die frühere und stärkere Verdampfung der Oxide der Seltenen Erden dazu, dass der Anteil dieses Oxides in der Schicht, die hauptsächlich aus flüssigen Phasen aufgebaut wird, reduziert ist [19]. Ist diese Abweichung von der idealen Stöchiometrie lokal größer als der Stabilitätsbereich der Pyrochlorphase des jeweiligen Materials, kommt es bei der Umwandlung der Defektfluorit- in die Pyrochlorstruktur zur Ausscheidung von nicht stabilisiertem ZrO_2 in einer Pyrochlormatrix. Das nicht stabilisierte Zirconiumoxid kann sich durch seine Phasenumwandlungen sehr negativ auf die Lebensdauern der Schichten auswirken [19, 26]. Für den APS-Prozess konnte in [19, 26] gezeigt werden, dass sich durch eine Reduzierung der Eingangsleistung nahezu stöchiometrische Schichten herstellen lassen. Im PS-PVD-Prozess kommt es durch die Abscheidung, die über die Gasphase abläuft, zu einem gegenteiligen Effekt. Die Schicht weist einen erhöhten Anteil des Oxids der Seltenen Erde auf. Im EB-PVD-Prozess kann die Stöchiometrie von $La_2Zr_2O_7$ -Schichten durch Zugabe von Y_2O_3 verbessert werden, was auch dazu führt, dass die Schicht chemisch homogener wird und die thermische Leitfähigkeit sinkt [18, 29].

2.2.3 Mehrlagensysteme

Aufgrund der geringen Bruchzähigkeit bei gleichzeitig niedrigeren Werten des CTE sind Einlagenschichtsysteme aus Pyrochloren bisherigen YSZ-WDS in Laborversuchen zur Lebensdauer unterlegen. Es kommt zu einem Versagen der Schichten durch Rissbildung nahe der Grenzfläche zum BC. Daneben werden in der Literatur auch chemische Reaktionen von Pyrochloren mit dem Al_2O_3 der TGO beschrieben, die die Anhaftung verschlechtern [31]. Untersuchungen in [2, 20, 23, 32] zeigen jedoch, dass Mehrlagenschichten von YSZ und $La_2Zr_2O_7$ oder $Gd_2Zr_2O_7$ gegenüber reinen YSZ-Schichten erhöhte Lebensdauern aufweisen. Bei solchen Systemen wird zunächst eine YSZ-Schicht aufgebracht. Anschließend wird (bei Benutzung verschiedener Pulverfördereinrichtungen) in einem Beschichtungslauf ohne Abkühlung und Wiederaufheizen der Probe eine Schicht aus dem neuen WDS-Material

aufgebracht. In manchen Fällen wird zuvor eine gradierte Übergangsschicht aus YSZ und WDS-Material aufgebracht. Bei diesem Konzept werden die Vorteile beider Werkstoffe kombiniert. An der Grenzfläche von Beschichtung und Haftvermittlerschicht entstehen aufgrund des hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von YSZ geringere Spannungen, die das YSZ mit seiner relativ hohen Bruchzähigkeit ertragen kann. Zusätzlich ist das YSZ, aufgrund der geringeren Wärmeleitfähigkeit des $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, nur Temperaturen ausgesetzt ist, die unter seiner Phasenumwandlungstemperatur liegen [2].

2.3 Haftvermittlerschichten

Bevor eine keramische WDS auf ein Bauteil aufgetragen werden kann muss in den meisten Fällen eine Haftvermittlerschicht, (engl. Bondcoat: BC) aufgebracht werden. Diese erfüllt zwei wesentliche Funktionen [2, 7, 8]:

- Sicherstellung der Oxidationsbeständigkeit des Substrates
- Gewährleistung der Anhaftung der keramischen WDS auf dem Substrat

2.3.1 Oxidationsbeständigkeit

Der BC gewährleistet die Oxidationsbeständigkeit des Schichtverbundes. Aus diesem Grund muss das Oxidationsverhalten des BC-Materials günstiger sein, als dasjenige des Grundwerkstoffes. Das bedeutet, dass die entstehende Oxidschicht langsam und gleichmäßig aufwächst, damit die Oxidbildung durch die Volumenzunahme die WDS nicht abplatzen lässt. Die zumeist als WDS eingesetzten Keramiken sind aufgrund ihrer Ionenleitfähigkeit auch als Bulk-Material zumeist sauerstoffleitend. Zusätzlich sind in realen Schichten grundsätzlich Poren und zu den Grenzflächen hin offene Mikrorisse vorhanden, in denen zusätzlicher Gasphasentransport stattfinden kann. D.h. die WDS trägt nicht zum Korrosionsschutz des Grundwerkstoffes bei und dieser würde bei fehlendem BC unter der WDS korrodieren [7]. Da die Haftvermittlerschichten in der Praxis aus metallischen Legierungen bestehen, können sie während der Aufbringung der WDS aber insbesondere im Betrieb, oxidieren. Es kommt ab ca. 800°C zur Bildung einer thermisch gewachsenen Oxidschicht (engl.: thermally grown oxide: TGO), die die Bindung zur WDS darstellt [2, 7, 33, 34]. Es werden Oxidzusammensetzungen und -mikrostrukturen angestrebt, die den Transport von Sauerstoff, über Diffusionsprozesse oder durch Mikrorisse, möglichst verlangsamen. Es hat sich gezeigt, dass die Bildung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus diesem Grund vorteilhaft ist [7, 35]. Neben diesem werden je nach Zusammensetzung des gesamten Schichtsystems auch z.B. Y_2O_3 , $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 , NiO, $(\text{Ni},\text{Co})(\text{Cr},\text{Al})_3\text{O}_4$ und weitere gebildet [36]. Die Schicht wächst dabei zur WDS hin durch Korngrenzen-Diffusion von z.B. Aluminium polykristallin und zum Grundwerkstoff hin kolumnar durch Korngrenzendiffusion von Sauerstoff [37]. Es werden zumeist Schichten eingesetzt, die auf den Systemen M-Cr oder M-CrAlY basieren, das M steht dabei entweder für Ni, Co oder eine Kombination dieser

Metalle. Für M-Cr-Schichten, die kein Al enthalten, liegt die Temperatureinsatzgrenze bei 850°C [7]. M-CrAlY-Schichten sind oberhalb dieser Temperatur einsetzbar. Das Y wird dem BC-Material einerseits hinzugegeben, um über die Bildung von Yttriumoxid die Anhaftung der WDS zu verbessern [34, 38]. Zusätzlich beeinflusst das Y die Diffusion über die Korngrenzen und verändert so den Oxidationsmechanismus. Die Diffusion von Kationen an die Oberfläche wird reduziert und es läuft hauptsächlich die Diffusion von Sauerstoff nach innen ab [39]. Somit findet nur noch innere Oxidation statt. Daneben reduziert das Y auch die Diffusion des Sauerstoffes und senkt so die Oxidationsgeschwindigkeit [2, 40]. Des Weiteren bindet Y Schwefel und andere Verunreinigungen ab und verhindert so die Bildung von Ausscheidungen dieser Verunreinigungen an der Grenzfläche BC/WDS, die die Anhaftung der Oxide und der WDS auf dem BC verschlechtern würden. Ein weiterer Effekt durch die Zugabe von Y ist die Unterdrückung von Porenbildung an der Grenzfläche BC/TGO [2, 41-51]. Zusätzlich können weitere Reaktivelemente wie z.B. Hf, Si oder Re zulegiert sein, die einer Verringerung der Oxidationsrate dienen [2, 7, 51, 52]. Ein zu hoher Gehalt des Y führt jedoch zu einem Ansteigen der Oxidationsgeschwindigkeit durch eine verstärkte innere Oxidation des BC. Aus diesem Grund werden Y-Massenanteile zwischen 0,1% und 0,5% angestrebt. Durch die Zugabe von Y kann es in dem BC oder in der TGO, wenn diese hohen Temperaturen (>1000°C) ausgesetzt sind, zur Ausscheidungen von Yttriumaluminaten kommen. Die Bildung dieser Ausscheidungen wird durch niedrige Sauerstoffpartialdrücke in der Umgebungsatmosphäre und durch eine mögliche Überdotierung des BC-Materials mit Y begünstigt. Unter Umständen kann es im BC schon während der Wärmebehandlung, die zur Herstellung dieser Schichten gehört (siehe Ende dieses Abschnittes), zur Bildung dieser Ausscheidungen kommen. Das Vorhandensein dieser Ausscheidung tritt in vielen Fällen gemeinsam mit einer starken Verwurzelung der TGO zum BC durch innere Oxidation auf. In der Literatur wird beschrieben, dass die Bildung solcher Aluminate in BC von WDS einen negativen Einfluss auf deren Lebensdauer zur Folge hat. Dies wird damit begründet, dass die Bildung der Aluminate den Yttriumgehalt in der BC-Matrix herabsetzt. Dadurch kann das Yttrium seine oben beschriebenen Funktionen im BC nicht mehr erfüllen [41, 46, 50, 51, 53]. Bei der Abscheidung von M-CrAlY-Schichten unter oxidierenden Bedingungen, z.B. mit dem in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen APS-Prozess, ohne Einsatz von Schutzgas, kann Al schon während des Beschichtungsvorganges oxidiert werden. Es bilden sich Oxidlagen zwischen den Splats, die die Anbindung verschlechtern und Diffusionsprozesse erschweren. Dies führt zu einer verfrühten Schädigung durch fortgesetzte Oxidation während des Betriebes [7, 54]. Werden M-CrAlY-Schichten unter Schutzgas oder Vakuum aufgetragen (üblicherweise über Vakuum-Plasmaspritzen (VPS/LPPS) oder über High-Velocity-Oxy-Fuel- (HVOF-) Spritzen [2], siehe Kapitel 1.2) und anschließend einer geeigneten Wärmebehandlung unterzogen (vgl. Ende dieses Abschnittes) entstehen dünne, fast reine Al₂O₃-Schichten, die eine gute Bindung zu Keramiksichten aufweisen [2, 7].

Auch diese Schichten versagen jedoch am Ende ihrer Lebensdauer, wenn die TGO-Schicht zu dick wird oder durch einen Aluminiummangel andere Oxide gebildet werden (siehe Abschnitt 2.4.2). Um eine möglichst gleichmäßige α -Al₂O₃-Bildung und eine gute Haftung des BC am Grundwerkstoff sicherzustellen, wird der BC, nachdem er aufgebracht wurde, einer Vakuumwärmebehandlung unterzogen, in deren Verlauf eine vorteilhafte Phasenverteilung

eingestellt wird [34-36, 51]. Diese besteht hauptsächlich aus β -NiAl, γ -Ni und γ' -Ni₃Al [2, 55]. Die β -Phase dient dabei als „Aluminiumreservoir“ für die fortgesetzte α -Al₂O₃-Bildung während des Betriebes bei hohen Temperaturen [35]. Es liegen aber häufig auch weitere Phasen wie z.B. α -Cr und σ -Phasen im Bondcoat vor [2, 55]. Die Vakuumwärmebehandlung führt des Weiteren auch zu einer gesteigerten Mobilität der Reaktivelemente. Insbesondere das Y kann so an die BC-Oberfläche diffundieren und dort Yttriumoxid bilden, welches die Anhaftung der TGO erhöht [34, 38].

2.3.2 Gewährleistung der Anhaftung der keramischen WDS

Um die Anhaftung einer keramischen WDS auf einem metallischen Grundwerkstoff zu gewährleisten, wird der metallische BC benötigt [2, 7, 8]. Dieser oxidiert und bildet mit der WDS eine Oxid/Oxid-Grenzschicht, die eine bessere Anbindung ermöglicht als eine Metall/Oxid-Grenzschicht [18, 56]. Auch an die Oberflächenrauigkeit werden je nach Beschichtungsverfahren der WDS und des Bondcoats und der daraus resultierenden Art der Schichtbildung unterschiedliche Anforderungen gestellt. Bei dem hier untersuchten PS-PVD-Prozess (wird in Kapitel 1.2 genauer beschrieben) kommt es zu einer Abscheidung aus der Gasphase die dem EB-PVD-Prozess ähnlich ist [52]. In der Dampfphasenabscheidung des EB-PVD-Prozess kondensiert das Beschichtungsmaterial an der Oberfläche und diffundiert dann zu einer energetisch günstigen Stelle (viele Nachbarn, höhere Bindungsenergie und gleichzeitig geringe Aktivierungsenergie für Kristallisation), lagert sich dort an und es kommt zu einem Inselwachstum von Einkristallen [57]. Der BC sollte für diesen Wachstumsmechanismus eine möglichst geringe Oberflächenrauigkeit aufweisen [58, 59]. Der BC selbst wird häufig mittels klassischen thermischen Spritzverfahren (diese werden in Kapitel 1.2 ausführlich beschrieben) aufgebracht. Der Schichtaufbau erfolgt hier aus schmelzflüssigen Partikeln, welche beim Aufprall auf dem Substrat abplatteln (sogenannte Splats) und durch den Wärmeübergang an das Substrat schrumpfen [60]. Durch Kapillarwirkung und Schrumpfung kommt es zu einer mechanischen Verklammerung mit der Oberfläche. Ein solcher Schichtaufbau ist in Abbildung 2-4 dargestellt. Die chemische Bindung (über Interdiffusionsprozesse) hat bei diesem Prozess nur eine untergeordnete Bedeutung. Aus diesem Grund muss die zu beschichtende Oberfläche eine bestimmte Mindestoberflächenrauigkeit aufweisen [60, 61]. Auch wird versucht, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des BC möglichst klein einzustellen [33, 62].

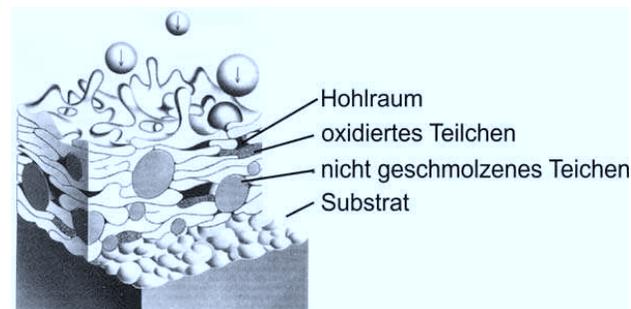


Abbildung 2-4: Schichtaufbau aus Splats [63, 64]

2.4 Schädigungsmechanismen

2.4.1 Mechanische Spannungen

Jedes Material erfährt bei steigender Temperatur, aufgrund des anharmonischen Anteiles der Schwingungen der Atome, eine Volumenzunahme. Die Größe dieser Volumenzunahme wird durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten (engl.: Coefficient of Thermal Expansion CTE) ausgedrückt. Die Materialien, aus denen ein vollständiges Wärmedämmschichtsystem besteht, weisen sehr unterschiedliche CTE-Werte auf (vgl. Tabelle 2). Daher kann sich jede Lage nicht frei ausdehnen oder zusammenziehen. Aus diesem Grund kommt es während des Abkühlens auf Raumtemperatur nach dem Beschichtungsprozess zum Aufbau von Eigenspannungen. Aufgrund der unterschiedlichen Materialien sind zur Ausbildung der Eigenspannungen in thermisch gespritzten Schichten keine plastischen Verformungen erforderlich. Im Fall von Schichten, die aus Splats aufgebaut sind, setzen sich die Eigenspannungen aus Abschreckspannungen, welche durch die abrupte Abkühlung ankommender Partikel auf dem Substrat verursacht werden, und aus Abkühlspannungen, welche durch die unterschiedlichen CTE-Werte entstehen, zusammen. Die Beträge der Abschreckspannungen, die stets Zugspannungen sind, hängen von der Substrattemperatur während der Beschichtung und von der Abscheiderate ab [65-69]. Für PS-PVD-Schichten, die nicht aus Splats aufgebaut sind, ist unklar ob die Abschreckspannungen existieren. Neben den CTE beeinflussen die Elastizitätsmoduli sowie die relativen Dicken der Schichten und des Substrates den Betrag der Abkühlspannungen. Da im Fall von WDS-Systemen, der CTE-Wert der Schicht kleiner ist, als der des Substrates, sind die entstehenden Abkühlspannung Druckeigenspannungen [65-69]. Neben den zuvor beschriebenen Einflussgrößen auf Abschreck- und Abkühlspannungen beeinflusst die Abgeschiedene Mikrostruktur über die Dichte von Poren und Mikrorissen das Niveau der Eigenspannungen.

Wird ein solches System aufgeheizt, entstehen durch den größeren CTE des Substrates Zugspannungen in der Schicht. Diese sind betragsmäßig in der Regel größer als die Eigenspannungen mit denen sie sich überlagern. Die somit während Heizphasen bei Temperaturen nahe ihrer Beschichtungstemperatur in den Schichten vorliegenden Zugspannungen führen zu Kriechprozessen, über die die Spannungen relaxiert werden. Aus diesem Grund wird in Modellen zur Lebensdauervorhersage davon ausgegangen, dass die Schichten bei hohen Temperaturen spannungsfrei sind [65-67]. Dies führt beim Wiederabkühlen des Systemes wiederum zu Druckspannungen. Diese Druckspannungen sind meist versagensbestimmend. Aufgrund der kolumnaren Mikrostruktur von PS-PVD-Schichten ist der Elastizitätsmodul für Zugbelastungen wahrscheinlich deutlich geringer als für APS-Schichten. Aus diesem Grund sind die entstehenden Zugspannungen wahrscheinlich deutlich geringer und Kriechprozesse laufen nicht oder nur in deutlich reduziertem Umfang ab. Dies führt wiederum zu geringeren Druckspannungen bei Abkühlung des Systems.

Zusätzlich kommt es in allen WDS unter realen Bedingungen, aber auch im in dieser Arbeit eingesetzten Thermozyklertestlaufbau, zu einem Temperatur- und somit auch zu einem Spannungsgradienten im Schichtsystem [11].

2.4.2 Bildung einer thermisch gewachsenen Oxidschicht

Im vorangegangenen Abschnitt wurde erläutert, dass BC-Schichten unter oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen oberhalb von 700°C bis 800°C verstärkt oxidieren. Diese Temperaturen werden im Betrieb von Gasturbinen überschritten. Wie in Abschnitt 2.3.1 bereits beschrieben wurde, werden die Zusammensetzungen (u.a. hohe Al-Gehalte) und die Herstellrouten (bei definierter Unterdruckatmosphäre) der BC-Schicht so gewählt, dass eine TGO aus Al_2O_3 gebildet wird.

Das Wachstum der TGO-Schicht erfolgt dabei in 3 Stufen [70]. In der ersten Stufe, der Übergangstufe (engl.: transient stage), beginnt die Oxidation der BC-Oberfläche. In Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung, der Mikrostruktur sowie der Temperatur und des Sauerstoffpartialdruckes können eine Vielzahl unterschiedlicher Oxide gebildet werden. Neben den instabilen Al-Oxiden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [71-74] sind dies Cr_2O_3 , CoO , NiO sowie Spinelle und Y_2O_3 [74-77]. Diese Stufe ist in der Regel sehr kurz und nicht länger als 1 h bei 1000°C [77, 78].

Im Verlauf der zweiten, der stabilen Stufe (engl.: steady stage), wächst die Schicht durch die ausschließliche Bildung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ im idealen Fall möglichst langsam und defektfrei [35]. Dadurch wird eine weitere, tiefere innere Oxidation des BC verhindert. Aus einem Ellingham-Diagramm für die beteiligten Elemente Ni, Cr, Co, Al und Y (ein solches ist in [79] gezeigt) lassen sich die Bildungsenthalpien nach Gibbs der Oxide ablesen, die gemäß:

$$\Delta G^0 = R * T * \ln \left[a_{Al}^{4/3} * p_{O_2} \right] \quad (\text{Formel 2.1})$$

mit R der allgemeinen Gaskonstante, T der Temperatur in K, a_{Al} der Aktivität von Al und p_{O_2} dem Sauerstoffpartialdruck, bestimmt wird. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ weist die geringste freie Bildungsenthalpie der Oxide der Hauptlegierungselemente des BC auf und wird deshalb bevorzugt gebildet [79]. Die freien Bildungsenthalpien von Y_2O_3 und von Oxiden anderer Reaktivelemente sind noch geringer. Die Bildung dieser Oxide läuft in der Übergangstufe ab. Das Zulegen von Reaktivelementen unterstützt das Wachstum einer dichten Al_2O_3 -Schicht [80].

Typische TGO-Dicken liegen in der Praxis bei 1-10 μm . Während die transienten Al-Oxide in der Stufe II in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ umgewandelt werden, verbleiben die anderen Oxide auf der Oberfläche der TGO-Schicht oder im Inneren [79]. Während eines Großteils der Lebensdauer des Schichtsystems befindet sich das Wachstum der TGO in der stabilen Stufe [79].

Durch das Schichtwachstum kommt es im BC zu einer starken Abreicherung von Al. Aus diesem Grund kann das Wachstum von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in der dritten Stufe, dem Versagen (engl. failure stage), nicht mehr ablaufen. Dies führt wiederum zu einer Bildung von Ni- oder Cr-

Oxiden oder Ni-Cr-Spinellen [49, 79, 81]. Die Oxide verschlechtern die mechanischen Eigenschaften der TGO und wachsen zudem deutlich schneller und führen so zu einer deutlichen Volumenzunahme der TGO.

Das Wachstum der TGO induziert in der zweiten und dritten Stufe Druckspannungen in der TGO und der WDS nahe der Grenzfläche zwischen TGO und WDS. Diese überlagern sich dort mit den thermischen Spannungen (siehe Abschnitt 2.4.1). Im Fall einer Oberflächenrauigkeit der Grenzfläche werden zur Grenzfläche parallele und senkrechte Spannungen in den Bereichen der Schicht nahe der Grenzfläche sowie an der Grenzfläche und in der TGO aufgebaut. Das Vorliegen von Druck- oder Zugspannungen hängt dabei von dem Oberflächenprofil ab (Hügel und Täler). Durch das Fortschreiten des TGO-Wachstums kommt es zu einer Umkehr der Spannungsniveaus. Die Spannungsbeträge parallel zur Grenzfläche sind dabei im Allgemeinen deutlich größer als senkrecht zur Grenzfläche.

Durch verschiedene, sich im Verlauf des TGO-Wachstums verändernde Mechanismen entstehen zur Grenzfläche parallele Risse in der WDS, in der Grenzfläche oder in der TGO. Diese wiederum führen zu einem Versagen des Schichtsystems [2, 7, 35, 81]. Für PS-PVD Schichten, die auf einer glatten BC-Oberfläche abgeschieden werden, ist dagegen in den meisten Fällen nur eine Rissbildung in der Grenzfläche oder in der TGO zu beobachten.

2.4.3 Phasenumwandlungen

Trotz der Stabilisierung durch das Y kommt es bei hohen Einsatztemperaturen oberhalb von 1200°C für längere Einsatzzeiten zu Phasenumwandlungen. In der Abbildung 2-5 ist das Phasendiagramm von YSZ gezeigt. Über Diffusion von Y wandelt die metastabile tetragonale t'-Phase in die tetragonale Gleichgewichtsphase t (Y_2O_3 -Anteil: 4-Gew.%) und die kubische Gleichgewichtsphase k (Y_2O_3 -Anteil: 14-Gew.%) um.

Neben Hochtemperaturbelastung gehören häufige Abkühlungen zum Einsatzprofil der WDS. Bei solchen Abkühlungen wird aus der tetragonalen t-Phase über eine martensitische Phasenumwandlung die monokline Phase m gebildet [2, 11]. Diese Umwandlung führt über eine hohe Volumenzunahme zu mechanischen Spannungen und trägt zum Schichtversagen bei [2, 82-84].

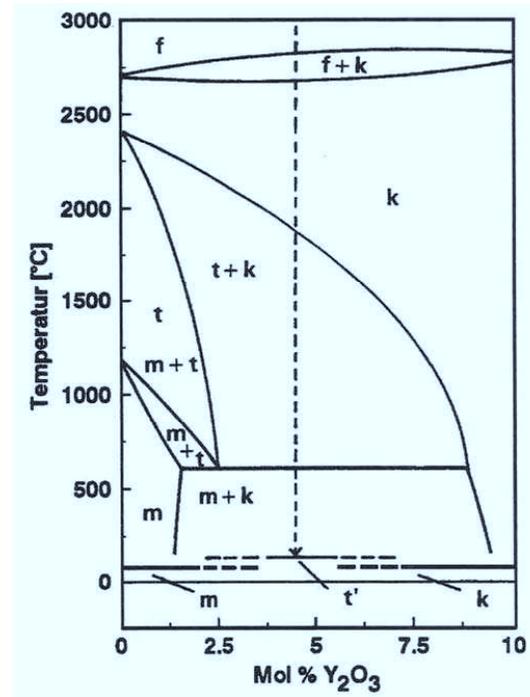


Abbildung 2-5: Phasendiagramm von YSZ [85]

2.4.4 Einfluss des Elastizitätsmoduls in der Schichtebene E_{π}

Durch die Spannungen, die unter Einsatzbedingungen in der WDS entstehen (siehe Abschnitt 2.4.1) wird in der Schicht eine elastische Energie U_{el} "gespeichert". U_{el} ist proportional zu E_{π} . Während der Lebensdauer der Schicht steigt diese Energie durch den Aufbau der Spannungen an. Diese Energie U_{el} wird im Versagensfall durch das Risswachstum freigesetzt. Dies wird über die Energiefreisetzungsrates G_1 (für den Bruchmodus 1) beschrieben [86, 87], die wiederum von U_{el} und damit E_{π} abhängig ist. Überschreitet G_1 die Festigkeit der Schicht oder der Grenzfläche, ausgedrückt über die kritische Energiefreisetzungsrates G_{1c} , tritt das Versagen ein [88, 89]. G_{1c} ist ebenfalls abhängig von E_{π} . Dieser Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 2-6 gezeigt. Ein niedriger E_{π} ist also (zusammen mit anderen Größen) ein Indikator für eine hohe Leistungsfähigkeit einer WDS.

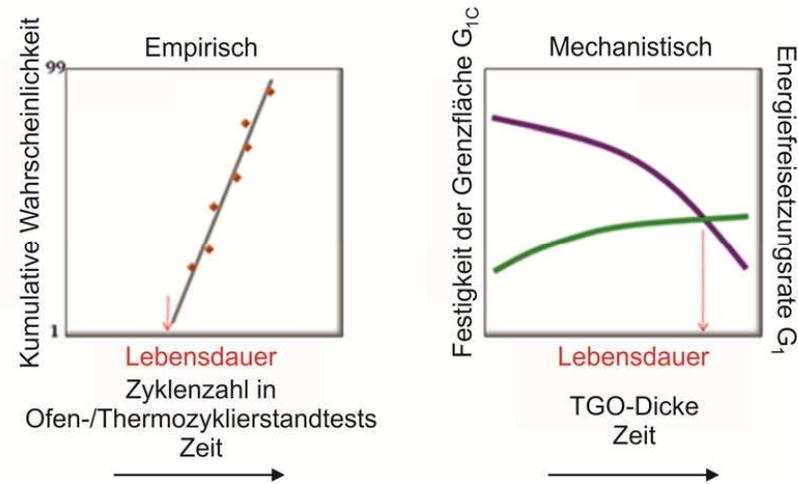


Abbildung 2-6: Schematische Beschreibung von WDS Lebensdauern: a) Statistische Analyse von Testergebnissen, b) Mechanische Modellierung mit Grenzflächenfestigkeit und Energiefreisetzungsrate.

2.4.5 Verlust von Porosität und Dehnungstoleranz durch Sintern

Werden poröse Keramiken erhöhten Temperaturen ausgesetzt, kommt es zu einer Veränderung dieser Porosität durch Sintern. Die Reduktion der freien Oberfläche und die damit verbundene Abnahme der freien Energie ist die Triebkraft [11, 90]. Es werden verschiedene Sintermechanismen unterschieden, von denen einige verdichtend wirken und andere nicht. Durch Volumendiffusion werden Atome und Leerstellen durch das Kristallgitter zu sogenannten Sinterhalsen transportiert, die neue Verbindungen zwischen Partikeln herstellen. Dieser Mechanismus kann nicht-verdichtend wirken, wenn die Atome aus Oberflächen stammen oder aber verdichtend, wenn Atome aus dem inneren der Partikel stammen [11]. Oberflächendiffusion ist ein nicht-verdichtender Mechanismus [90]. Weitere verdichtende Mechanismen sind plastische Verformung, welche über die Bewegung und das Klettern von Versetzungen und Leerstellen abläuft, und Korngrenzendiffusion [11, 90]. Während des Kletterns von Versetzungen werden Leerstellen im inneren des Materials abgebaut. In den Regionen des Gitters in der Nähe von Korngrenzen liegt aufgrund der Gitteranpassung eine erhöhte Atommobilität vor. Korngrenzendiffusion läuft über die vermehrte Entstehung und Auflösung von Leerstellen ab und ermöglicht einen Atomtransport aus dem Inneren an die Oberfläche. Dies führt zu einer Verdichtung. Jedoch sind die durch Sintern in plasmagespritzten Schichten hervorgerufenen Volumenänderungen geringfügig und liegen im Prozentbereich [2, 91]. Die Verdichtung durch entsprechende Sinterprozesse führt dennoch zu einem relevanten Anstieg der Wärmeleitfähigkeit und des Elastizitätsmoduls [2, 82, 83, 92-94]. Dies kann mit anderen Versagensmechanismen interagieren und diese beschleunigen [2].

2.4.6 Erosion der WDS

Neben den hohen thermo-mechanischen Belastungen in der Anwendung auf Gasturbinenkomponenten existiert noch eine weitere Schädigungsart. Speziell in der Anwendung in Fluggasturbinen aber auch in stationären Gasturbinen gelangen harte, mineralische Partikel zusammen mit der Ansaugluft in die Turbine [95]. Die mit einer WDS beschichteten Turbinenschaufeln rotieren bei Betrieb der Turbine mit hohen Drehzahlen. Daher prallen die eingesaugten Partikel mit hoher Relativgeschwindigkeit auf die Oberfläche der WDS. Dies führt zu einem mechanischen Abtrag der Schicht infolge von Erosion. Während kleinere Partikel ($<1-2 \mu\text{m}$) den Stromlinien folgen und nur geringfügig zur Erosion beitragen, stoßen Teilchen einer Größe von $2-20 \mu\text{m}$ unter aerodynamisch beeinflussten Auftreffbedingungen auf die zur Strömung geneigten Oberflächen beispielsweise nahe den Hinterkanten von Lauf- und Leitschaufeln und führen dort zu erosivem Abtrag. Noch größere Partikel ($>40 \mu\text{m}$) bewegen sich relativ langsam mit der Strömung mit und kollidieren mit den rotierenden Laufschaufeln unter Beschädigung der WDS an der Schaufelvorderkante. Dies wird in der zumeist englischsprachigen Literatur auch als foreign object damage (FOD) bezeichnet [95-102]. Andere Autoren bezeichnen die Schädigung der Schichten durch Teilchen mit Durchmessern $>100 \mu\text{m}$ als FOD [103]. In EB-PVD-Schichten wird der Übergang zwischen Erosion und FOD von einigen Autoren über das Verhältnis der Kolumnendurchmesser zu dem Durchmesser der Kontaktfläche zwischen Schicht und Partikel definiert [95-97].

2.4.7 Hochtemperaturkorrosion durch Calcium-Magnesium-Alumino-Silikate (CMAS)

Neben der erosiven Belastung beeinträchtigen die eingesaugten Partikel, hier vor allem siliziumhaltige Mineralien (Staub, Sand, vulkanische Asche und Rollbahn- oder metallische Bruchstücke), die WDS auch chemisch. Primär in den heißesten Zonen der Turbine werden diese Partikel aufgeschmolzen und auf der WDS Oberfläche abgelagert. Besonders relevant sind Calcium-Magnesium-Alumino-Silikate (CMAS). Diese können im flüssigen Zustand durch die Porosität der WDS in diese eindringen.

Während eines Kühlzyklus, oder wenn eine Tiefe in der Schicht erreicht wird, in der die Temperatur unter der Schmelztemperatur des CMAS liegt, erstarrt das Material wieder. Dadurch wird die Dehnungstoleranz der Schicht reduziert und das Versagen der Schicht beschleunigt [104-107]. Die Beständigkeit von PS-PVD Schichten gegen diese Belastung ist aufgrund deren hoher, offener Porosität und dem möglichen Einsatzgebiet in den heißesten Zonen von Gasturbinen, von besonderem Interesse.

3. Grundlagen zu Beschichtungsverfahren

3.1 Thermisches Spritzen

3.1.1 Allgemeines

Eine Möglichkeit Hochtemperaturbeschichtungen aufzubringen ist thermisches Spritzen. Dabei werden (häufig hochschmelzende) metallische und keramische Materialien im teilweise oder vollständig aufgeschmolzenen (oder sogar verdampften) Zustand auf ein Substrat beschleunigt und dort abgeschieden. Somit bietet das thermische Spritzen die Möglichkeit, Materialien, die aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes mit anderen Verfahren nur schwer bearbeitet werden können, als Schicht auf Werkstoffe mit deutlich niedrigerem Schmelzpunkt aufzubringen. Die Energiequelle kann dabei eine Gasflamme, eine kontrollierte Explosion, eine elektrische Entladung oder ein durch letztere erzeugtes Plasma sein [108-110]. Die Idee des thermischen Spritzens geht auf den schweizer Erfinder Dr. Max Schoop zurück [111, 112].

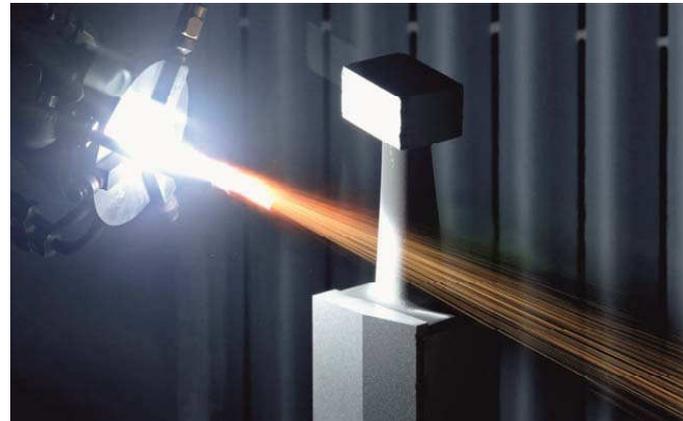


Abbildung 3-1: Thermischer Spritzprozess am IEK-1, Forschungszentrum Jülich GmbH [30]

Nach der Energiequelle, den verwendeten Gasen und dem Umgebungsdruck während der Beschichtung werden verschiedene thermische Spritzverfahren unterschieden. Da für einige Verfahren in der Literatur nur englische Bezeichnungen zu finden sind, werden im Folgenden nur englische Bezeichnungen verwendet [108-110]. Da der Fokus dieser Arbeit auf den Prozessen liegt, bei denen die Energieeinbringung mittels eines Plasmas erfolgt sollen nur diese hier kurz erläutert werden. Weitere Verfahren sind:

Cold Spray (CS)
 Detonation Gun (D-Gun)
 Flame Spray (FS)
 High Velocity Air Fuel (HVOF)
 High Velocity Oxy Fuel (HVOF)
 Atmospheric Plasma Spray (APS)
 Low Pressure Plasma Spray (LPPS) / Vacuum Plasma Spray (VPS)
 Very Low Pressure Plasma Spray (VLPPS)
 Plasma Spray-Physical Vapor Deposition (PS-PVD)

3.1.2 Atmosphärische Plasmaspritzprozesse

Unter einem Plasma wird ein Gas verstanden, dessen Atome durch Zuführung von Energie von außen vollständig oder teilweise ionisiert sind. Dies bedeutet, dass ein Plasma aus Ionen und Elektronen besteht. Häufig wird der Plasmazustand auch als vierter Aggregatzustand bezeichnet, der bei hoher Temperatur durch Ionisierung aus einem Gas entsteht. Da ein Plasma aus geladenen Teilchen besteht, ist es ein elektrisch leitendes Fluid und wird mit der Theorie der Magnetohydrodynamik beschrieben. Ein Plasma gibt einen Teil der zugeführten Anregungsenergie in Form von sichtbarer Strahlung (Lichteffekte) ab [113]. Die Bezeichnung „Plasma“ wurde 1928 durch Irving Langmuir geprägt [114].

Im Falle des Plasmaspritzens (APS, VPS, VLPPS u. PS-PVD) wird das Plasma durch eine Gasentladung erzeugt, die zwischen zwei (oder mehreren) Elektroden stattfindet. In Abbildung 3-2 ist der Aufbau eines Plasmagenerators schematisch dargestellt. Ein Prozessgas, das aus Argon (Ar), Helium (He), Stickstoff (N₂) und Wasserstoff (H₂) zusammengesetzt sein kann [2, 7, 108], strömt in einem Gaskanal durch einen Lichtbogen, der zwischen einer spitzen Wolfram-Kathode und einer düsenförmigen Wolfram/Kupfer-Anode gezündet wird. In der Literatur wird alternativ auch die Bezeichnung Plasmabrenner verwendet.

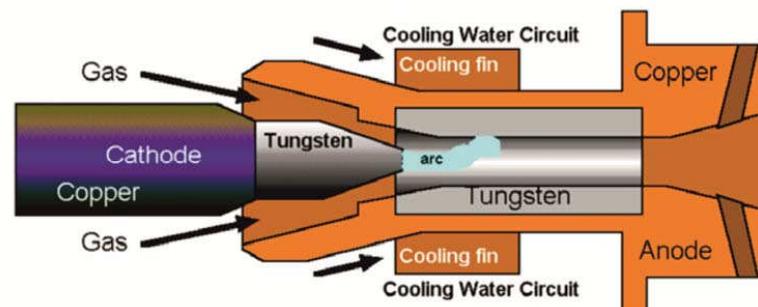


Abbildung 3-2: F4-VB-Plasmagenerator der Fa. Oerlikon Metco [115]

Der Lichtbogen wird in den meisten Anwendungen mit einer Gleichspannung erzeugt (DC-Plasmagenerator), aber es werden auch Plasmageneratoren, die mit Hochfrequenz-Wechselspannungen (engl. Radio frequency, RF) arbeiten, eingesetzt [108, 109]. Das

aufzubringende Material kann bei thermischen Spritzprozessen als Pulver, Pulver-Suspension oder in Drahtform (im Fall von Metallen) zugeführt werden [108]. Da der Fokus dieser Arbeit auf keramischen WDS liegt, wird die Drahtzuführung nicht näher beschrieben. In den verwendeten Pulvern liegt die Teilchengröße bei 10 µm bis 100 µm [2, 116, 117]. Um zum einen bei normalem Splat-Aufbau möglichst homogene und dichte Schichten zu erhalten und um zum anderen für den PS-PVD-Prozess eine möglichst vollständige Verdampfung der Partikel zu erreichen, wird versucht, möglichst feine Partikel zu verwenden. Dies wird dadurch begrenzt, dass die Pulver unterhalb einer bestimmten Teilchengröße nicht mehr fließfähig und mit einem Gasstrom zu fördern sind [116]. Für noch kleinere Teilchengrößen werden Suspensionen der Partikel in einer Flüssigkeit, zumeist Ethanol oder Wasser, eingesetzt [116, 117].

3.1.3 Plasmaspritzprozesse bei geringem Umgebungsdruck und definierter Atmosphäre

Viele Materialien oxidieren während der Beschichtung mit dem APS-Prozess. Dies wirkt sich negativ auf die Eigenschaften der entstehenden Schichten aus [60]. Um dies zu umgehen, wurde der VPS-/LPPS-Prozess entwickelt, in dem der Beschichtungsprozess in einer Unterdruckkammer mit einer Inertgasatmosphäre, z.B. Argon, bei 5 kPa bis 20 kPa durchgeführt wird [118].

Um noch dünnere, dichte Schichten erzeugen zu können, wurde der VLPPS-Prozess entwickelt. VLPPS zeichnet sich gegenüber VPS/LPPS durch einen nochmals geringeren Kammerdruck von 100 bis 200 Pa aus. Bei geringem Druck in einer Kammer (wie z.B. bei VPS, LPPS und VLPPS) ist die Dichte von Teilchen, die den Plasmastrahl abbremsen können, deutlich geringer als bei Atmosphärendruck. Aus diesem Grund breitet sich der Plasmastrahl sowohl radial als auch axial deutlich weiter aus. In der Literatur sind für die Länge des Plasmastrahls Werte zwischen 10 mm und 2000 mm, sowie für seinen Durchmesser zwischen 6 und 1000 mm zu finden [4, 119-122]. Die große Streuung zeigt, dass im relevanten niedrigen Druckbereich, der Einfluss des Druckes auf die Strahlausdehnung sehr stark ist. Zum anderen existieren sowohl Anlagen, in denen der Spritzprozess horizontal abläuft, als auch solche, in denen er vertikal abläuft [4, 119-122].

Messungen mit Enthalpiesonden haben gezeigt, dass der Strahl bei den für LPPS und VLPPS typischen Drücken Überschallgeschwindigkeit aufweist. Der Druckausgleich zwischen dem Druck in der Plasmageneratordüse und dem Kammerdruck erfolgt über Druckwellen, die sich mit Schallgeschwindigkeit bewegen. Aus diesem Grund wird der Druck im Plasmagenerator bei Überschallgeschwindigkeit des Plasmastrahles unabhängig vom Kammerdruck [123]. Ist der Druck in der Brennerdüse größer als der Kammerdruck, kommt es zu einem unterexpandierenden Plasmastrahl. In Abbildung 3-3 ist gezeigt, dass sich im für LPPS typischen Druckbereich entlang der Strahlachse aufeinander folgend Expansions- und Kompressionszonen ausbilden. Die Ausbildung dieser Zonen wird in [119] detailliert beschrieben. In dem für VLPPS typischen Druckbereich ist der Strahl so ausgeprägt unterexpandiert, dass dieser Wechsel der Zonen nicht mehr über der Kammerlänge auftritt. Der befindet sich in einem in [119, 124] als „eingefroren“ bezeichneten Zustand. Ein solcher

Strahl weist eine laminare Strömung auf und die Wechselwirkungen mit der umgebenen Niederdruckatmosphäre sind gering. Der Strahl wird nur geringfügig kälter und langsamer [118]. Aus diesem Grund zeigen Messungen mit Enthalpiesonden in [119, 124], dass das axiale Temperaturprofil über den Strahl homogener und auf einem höheren Niveau ist. Daneben ist in diesem Strahlzustand die mittlere freie Weglänge der Plasmateilchen erhöht und es finden weniger Rekombinierungsprozesse statt [118, 119, 124].

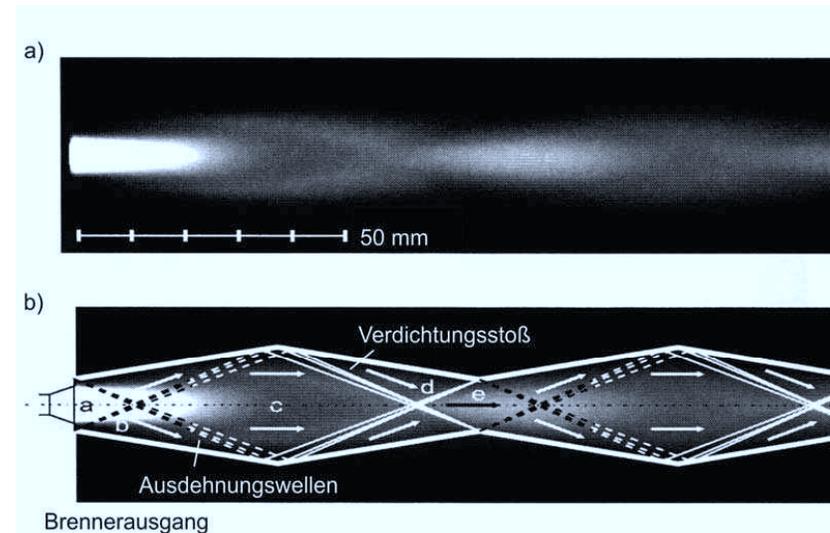


Abbildung 3-3: Unterexpandierender Plasmastrahl bei 10 mbar Kammerdruck: a) Photographie, b) mit eingezeichneten Kompressions- und Expansionszonen [60]

Dies führt zu einer höheren spezifischen Enthalpie und damit zu einer höheren Menge an Energie, die auf das in den Strahl eingebrachte Pulver übertragen werden kann. Jedoch wird auch die Dichte des Plasmastrahles reduziert. Aufgrund des bei der geringeren Dichte geringeren Wärmeübergangs müssen für VLPPS Pulverpartikel mit kleineren Durchmessern eingesetzt werden [118, 125].

3.2 Der PS-PVD-Prozess

Durch eine erhöhte elektrische Leistungszufuhr unterscheidet sich der PS-PVD-Prozess von dem VLPPS-Prozess. Diese bewirkt eine erneut gesteigerte Aufweitung des Plasmastrahls bei gleichzeitiger Erhöhung der auf die Pulverpartikel übertragenen thermischen und kinetischen Energie [4, 57, 126]. Dadurch wird es möglich, die Pulverpartikel vollständig zu verdampfen. Es kommt zu einer Schichtabscheidung aus der Gasphase. Die dabei entstehende kolumnare Struktur weist eine große Ähnlichkeit zu solchen Strukturen auf, die mit EB-PVD erzeugt wurden [4, 57, 126]. PS-PVD stellt somit eine Verbindung der thermischen Spritztechnik mit PVD Prozessen dar. Vorteile der PS-PVD-Technologie sind

höhere Abscheideraten, geringere Investitionskosten und die Tatsache, dass mit PS-PVD auch non-line-of-sight Beschichtungen (d.h. auf der vom Plasmabrenner abgewandten Seite), durchgeführt werden können [4, 57, 126]. Neben den in dieser Arbeit behandelten kolumnaren Wärmedämmschichten können mit dem PS-PVD-Prozess mit anderen Plasmametern auch Schichten, die für thermische Spritzschichten sehr dicht sind, z.B. zur Anwendung als sauerstoffleitfähige Membranen, abgeschieden werden [127].

3.2.1 Einflüsse auf den Schichtaufbau im PS-PVD-Prozess

Der Aufbau des PS-PVD-Prozesses erschwert Messungen von wichtigen Prozessparametern. Insbesondere Plasmaeigenschaften wie Geschwindigkeiten, Temperaturen, Drücke und Wechselwirkungen zwischen Plasma und injizierten Partikeln, deren Verdampfung und Kondensation, können aufgrund der umliegenden Vakuumkammer und der für viele Messsonden zu extremen Bedingungen nur eingeschränkt gemessen werden. Durch Berechnungen und durch Messungen von Plasmaeigenschaften mittels Optischer-Emissions-Spektroskopie (OES) konnten in [3, 128-132] wichtige Einflussgrößen bestimmt und eine Vorstellung der Vorgänge im Plasma und während der Abscheidung entwickelt werden. Aufgeteilt in die Schritte: 1) Plasma/Partikel-Wechselwirkungen im Plasmagenerator, 2) Eigenschaften des laminaren Plasmastromes in größerem Abstand zum Plasmagenerator und 3) Schichtwachstum in Abhängigkeit der auftreffenden Spezies und dem Ablaufen von Diffusionsprozessen, soll der bisherige Kenntnisstand über die Vorgänge hier dargelegt werden.

3.2.2 Plasma/Partikel-Wechselwirkungen im Plasmagenerator

In [130, 132] wurden Berechnungen durchgeführt, um diesen Teil des Prozesses zu beschreiben. Dabei wurde das von der NASA entwickelte Berechnungsprogramm CEA2 eingesetzt. Plasmagaszusammensetzungen und Eigenschaften wurden durch eine iterative Berechnung auf der Grundlage der Bestimmung eines chemischen Gleichgewichtes durch die Minimierung der Gibbs Energie ermittelt. Die Details der Berechnungen sind in [130, 132] beschrieben. Am kritischen Querschnitt sowie am Ausgang des Düsenprofils des Plasmagenerators wurden die Plasmatemperaturen, Strömungsgeschwindigkeiten sowie die Widerstandskraft FD und der Wärmestrom auf angenommene YSZ-Modellpartikel mit einem Durchmesser von $1 \mu\text{m}$ bestimmt. Durch Integration zwischen diesen Punkten wurden der übertragene Impuls und die übertragene Enthalpie bestimmt. Vier verschiedene Beschichtungsparameter, die in PS-PVD angewendet werden können, wurden in [130, 132] verglichen. Ein Auszug dieses Vergleiches ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die angewendeten Ströme der Parameter A bis C wurden so gewählt, dass sich dieselbe Nettoleistung von 60 kW ergab. Die Nettoleistung wird als die Differenz der elektrischen Eingangsleistung und der über das Kühlwasser abgeführten „Kühlleistung“ ermittelt. Eine einheitliche Nettoleistung der Parameter ermöglicht einen eindeutigeren Vergleich der Eigenschaften der unterschiedlichen Plasmagaszusammensetzungen, ohne Überlagerung durch Effekte der unterschiedlichen Nettoleistungen. Daneben führt die zusätzliche

Verwendung von Wasserstoff im Vergleich der Parameter A und B zu einem vermehrten Verschleiß der Düse. Dies ist durch die stärkere Einschnürung des Lichtbogens durch den Wasserstoff und die damit verbundene höhere Energiedichte zu erklären. Dies wirkt sich wiederum insbesondere an den Fußpunkten des Lichtbogens an Anode und Kathode des Plasmagenerators aus. Um den Verschleiß zu begrenzen ist es sinnvoll den Strom zu reduzieren und mit derselben Nettoleistung zu beschichten. Des Weiteren wurde in [3] beobachtet, dass eine Erhöhung der Nettoleistung keinen positiven Effekt auf die entstehende Mikrostruktur hat.

Tabelle 3: Berechnete Plasmaeigenschaften am Düsenausgang [128]

Parameter	A	B	C	D
Plasma Zusammensetzung in NLP	Ar 35 He 60 H ₂ -	Ar 35 He 60 H ₂ 10	Ar 100 He - H ₂ 10	Ar 100-120 He 15-20 H ₂ -
Strom in A	2600	2200	2200	2000-2400
Nettoleistung in kW	60	60	60	55-57
Temperatur in K	11504	10656	10355	9858
Geschwindigkeit in m/s	5912	6010	3837	3639
Widerstandskraft in N/m ²	9,1·10 ⁺⁴	9,3·10 ⁺⁴	1,1·10 ⁺⁵	1,0·10 ⁺⁵
Wärmestrom in W/m ²	1,5·10 ⁺⁸	1,3·10 ⁺⁸	8,4·10 ⁺⁷	6,7·10 ⁺⁷

Eine wichtige Größe zur Beschreibung von Plasmastrom/Partikelwechselwirkungen ist die mittlere freie Weglänge im Plasma. Sie entspricht der Strecke, die ein Atom, Ion oder Elektron ohne Kollision mit einem anderen Teilchen zurücklegen kann. Ihr Verhältnis zum Durchmesser der Partikel im Strom ist als Knudsenzahl definiert:

$$K_n = \frac{2 \cdot \lambda}{D_p} \quad \text{(Formel 3.1)}$$

Die Kontinuumsansätze, die in vielen Lösungsmethoden der Strömungsmechanik und für die Wärmeübertragung gemacht werden, sind nur in Fällen anwendbar, die durch sehr kleine Knudsenzahlen ($\ll 0,1$) beschrieben werden können. Für die Bedingungen des PS-PVD-Prozesses ergeben sich hohe Werte der Knudsenzahl (>10), was darauf hindeutet, dass das Plasma stark verdünnt ist, die Abstände zwischen den Molekülen und die mittleren freien

Weglängen sind groß. Somit liegt eine freie molekulare Strömung vor. Aus diesem Grund können Kontinuumsansätze nicht verwendet werden, um die Partikel-Plasma-Wechselwirkungen zu beschreiben. Stattdessen wurden in [130, 132] Methoden auf der Basis der kinetischen Gastheorie verwendet, die von Chen entwickelt wurden [133-136]. Diese können den Knudsen- oder Verdünnungseffekt, der zu einer deutlich geringeren Widerstandskraft F_D der Partikel in der Strömung (diese führt zur Impulsübertragung auf die Partikel) und zu einer deutlichen Reduzierung des Wärmeüberganges zwischen Plasma und Partikeln führt, beschreiben. In Tabelle 3 sind die so berechneten Plasmagaseigenschaften und Wechselwirkungen mit den Partikeln am Düsenausgang für verschiedene Plasmazusammensetzungen und elektrische Eingangsleistungen zusammengestellt. Die Berechnungsergebnisse bestätigen, dass die Geschwindigkeit des Strahls, nachdem sie am kritischen Querschnitt auf die lokale Schallgeschwindigkeit (Machzahl=1) limitiert ist, während der Expansion durch die Düsenkontur Überschallgeschwindigkeit ($Ma > 1$) erreicht. Einen großen Einfluss auf die Abscheidebedingungen haben die eingesetzten Prozessgase. Die eingestellten Ströme dieser Gase sind in Norm Liter pro Minute (NLPM) angegeben. Verwendet werden zumeist Ar, He, N_2 und H_2 [137]. Ar kontrolliert den Lichtbogen und den Gasfluss durch den Brenner und wird deshalb als Primärgas eingesetzt [138].

Beschleunigung von Pulverpartikeln

Ar weist unter Kontinuumsbedingungen eine geringe Wärmeleitfähigkeit und eine relativ hohe Viskosität auf. Aufgrund seiner geringen Viskosität führt eine Zugabe von He unter Kontinuumsbedingungen zu einer höheren Beschleunigung der Partikel. Aus diesem Grund wird in klassischen thermischen Spritzverfahren dem Prozessgas He beigemischt, wenn die kinetische Energie der Partikel erhöht werden soll [138]. In den Berechnungsergebnissen weist der Ar/ H_2 -Parameter C, der kein He enthält, die niedrigsten Strömungsgeschwindigkeiten auf. Der Grund ist die hohe molekulare Masse bei diesem Parameter, die dazu führt, dass die absolute Schallgeschwindigkeit am geringsten ist. Des Weiteren führt die höchste Massendichte der verglichenen Parameter zu den niedrigsten Temperaturen. Obwohl die Plasmazusammensetzungen mit hohen Ar-Gehalten niedrigere Plasmaströmungsgeschwindigkeiten aufweisen, sind die für den freien molekularen Fluss errechneten Partikelgeschwindigkeiten am höchsten. Diese wurden durch Integration der Widerstandskraft F_D über die Düsenlänge bestimmt. F_D wird primär von Stößen mit Ar-Atomen erzeugt, da sie in allen betrachteten Fällen die größten Teilchen im Strom darstellen. Aufgrund der höheren Atommasse und somit höheren kinetischen Energie dieser Atome und Ionen nimmt F_D im Falle der Ar-reichen Parameter C und D die höchsten bestimmten Werte an. Aufgrund der höheren Partikelgeschwindigkeiten bei Verwendung dieser Parameter eignen sie sich zur Herstellung von dichten, dünnen Schichten.

Temperaturen, Ionsierungsgrade und Wärmeübertragung

H_2 und N_2 weisen unter Kontinuumsbedingungen größere Wärmeleitfähigkeiten im Vergleich zur Ar auf. Aus diesem Grund werden diese Gase in klassischen thermischen Spritzprozessen in dem Plasma eingesetzt, um eine höhere Wärmeeinbringung in die Partikel zu erreichen [138]. Nach [138] führt die Kombination dieses Effektes in klassischen

thermischen Spritzprozessen mit dem dort für He vorliegenden, bei gleichzeitiger Verwendung von He und H₂ (und Ar), zu einem effizienten Energieübergang auf die Partikel. In der Praxis werden zumeist Ar-H₂- oder Ar-He-Gemische eingesetzt [137]. Unter Annahme des freien molekularen Flusses erfolgt der Enthalpietransfer, aus dem Plasma zu den YSZ-Partikeln in den Berechnungsergebnissen, hauptsächlich durch Stöße mit Ionen und die Abgabe der Ionisierungsenergie. Der Ar/He-Parameter A weist in den Berechnungsergebnissen neben den höchsten Temperaturen auch die höchsten Ionisierungsgrade (Ar am kritischen Querschnitt bis zu 70% ionisiert, He neutral) und aus diesem Grund auch den höchsten Wärmeübertrag auf. In [128, 132] wurde gezeigt, dass das zur Abscheidung kolumnarer WDS eingesetzte agglomerierte YSZ-Pulver nahezu vollständig mit Parameter A verdampft werden kann. Für den Parameter B, der zusätzlich 10 NLPM H₂ enthält, (am kritischen Querschnitt bis zu 100% dissoziiert, 30% ionisiert) ist Wärmeübergang geringer. Die Parameter C und D weisen nochmals deutlich geringere Wärmeeinbringungen auf, die wohl nicht zur Verdampfung des Pulvermaterials ausreichen. Neben dem Einfluss der Zusammensetzung der Prozessgase lässt sich auch über eine Erhöhung ihrer Massen- bzw. Volumenströme die Partikelgeschwindigkeit erhöhen, was gleichzeitig zu einer kürzeren Verweilzeit der Partikel im Plasma (also zu einer geringeren Wärmeeinbringung) führt [139].

3.2.3 Eigenschaften des laminaren Plasmastromes in größerem Abstand zum Plasmagenerator

Aufgrund des niedrigen Kammerdruckes im PS-PVD-Prozess, der geringer ist als der Druck des austretenden Plasmastrahls, ist der Strahl unterexpandiert. D.h. der Strahl expandiert direkt nach dem Verlassen der Düse, um sich an den Kammerdruck anzupassen. Nach der Anpassung der Druckunterschiede fließt der Strom hochgradig laminar und keine turbulenten Übergänge finden zwischen Plasmagenerator und Proben statt. In diesem Bereich wurden in [129, 131, 140] OES-Messungen durchgeführt und analysiert. Der experimentelle Aufbau und das verwendete Spektrometer sowie die Auswertung der Messungen sind dort beschrieben. In Abbildung 3-4 sind für die Parameter A und B für verschiedene Kammerdrücke die Verläufe der bestimmten Anregungstemperaturen entlang des Strahls hin zu größeren Abständen vom Plasmagenerator dargestellt.

Diese wurden über die Boltzmann-Plot-Methode unter der Annahme eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichtes bestimmt. Die Methode und die damit verbundenen Annahmen sind in [131] ausführlich beschrieben. Es wird angenommen, dass die Anregungstemperatur T_{exc} gleich der Elektronentemperatur T_e und der Temperatur der Temperaturen der schwereren Plasmabestandteile (Atome und Ionen) T_h ist. Mögliche Abweichungen von dieser Annahme werden über den Ungleichgewichtsparameter θ beschrieben:

$$\theta = \frac{T_{exc}}{T_h} \quad \text{Formel (3.2)}$$

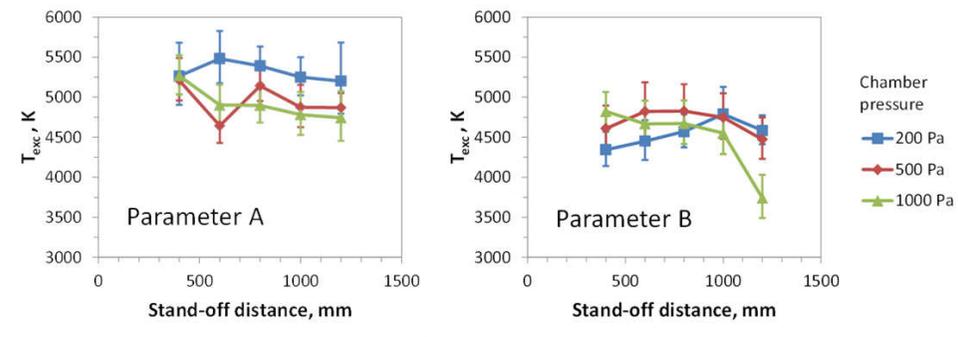


Abbildung 3-4: Verläufe der Anregungstemperaturen für Parameter A und B entlang der Plasmastrahlachse [128]

Die axialen Temperaturveränderungen zeigen, dass bei der Zugabe von ca. 10% Wasserstoff Energie für das Aufheizen und die Dissoziation des Wasserstoffs verbraucht wird und die Temperaturen im fernen Plasmastrahl für diesen Parameter niedriger liegen. Ein weiterer Grund ist der bei der Anwendung dieses Parameters niedrigere Strom.

Für den geringen Kammerdruck (200 Pa) des PS-PVD-Prozesses wird im Falle von Parameter B ein Anstieg der Temperatur bis zu dem üblichen Spritzabstand von 1000 mm beobachtet. Dieser wird möglicherweise durch eine beginnende örtliche Rekombination der Wasserstoffatome mit der damit verbundenen Freisetzung von Dissoziationsenergie verursacht. Durch Auswertung der Spektrallinienverbreiterung von Wasserstoffemissionslinien durch den Stark-Effekt und den Doppler-Effekt wurden in [131] für den Parameter B Elektronendichten und Ionisierungsgrade bestimmt. Diese sind in Abbildung 3-5 entlang des Strahls hin zu größeren Abständen vom Plasmagenerator dargestellt. Die Ionisierungsgrade bei den Kammerdrücken von 500 Pa und 1000 Pa sind sehr gering und wurden nicht aufgetragen.

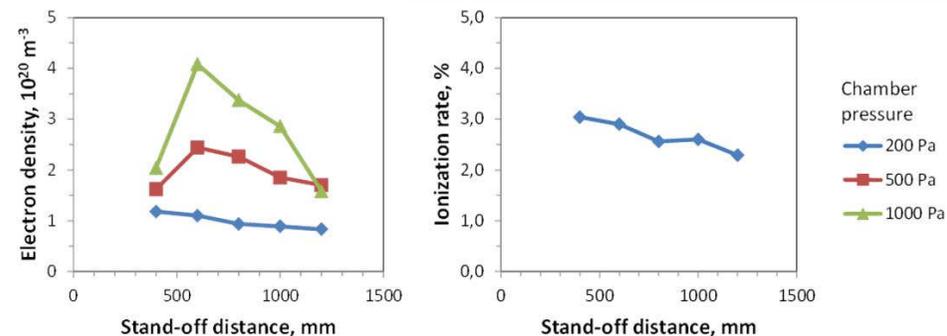


Abbildung 3-5: Elektronendichten und Ionisierungsgrade für Parameter B [128]

Die Ergebnisse der OES zeigen, dass im expandierten Strahl noch eine gewisse Anzahl von Elektronen und Ionen vorliegt, die jedoch im Verlauf des Plasmastrahles aufgrund auftretender Rekombination weiter abnimmt.

Die Temperaturen der schwereren Plasmabestandteile (Atome und Ionen) T_h und die damit bestimmten Ungleichgewichtsparameter θ aus der Doppler-Linienverbreiterungs-Analyse an Wasserstoffemissionslinien sind in Abbildung 3-6 für den Parameter B in Abhängigkeit des Abstandes zum Plasmagenerator angegeben. Die Temperatur der schweren Plasmabestandteile steigt für den im PS-PVD-Prozess angewandten Kammerdruck von 200 Pa analog zur Elektronentemperatur entlang der Strahlachse an (Für höhere Kammerdrücke fällt T_h zunächst ab, steigt aber danach ebenfalls an.) Für diesen Druck ergeben sich Werte des Ungleichgewichtsparameters θ zwischen 1,23 und 1,28. Dies deutet darauf hin, dass zumindest für diesen Druck die getroffene Annahme des thermischen Gleichgewichts den tatsächlichen Bedingungen nahe kommt.

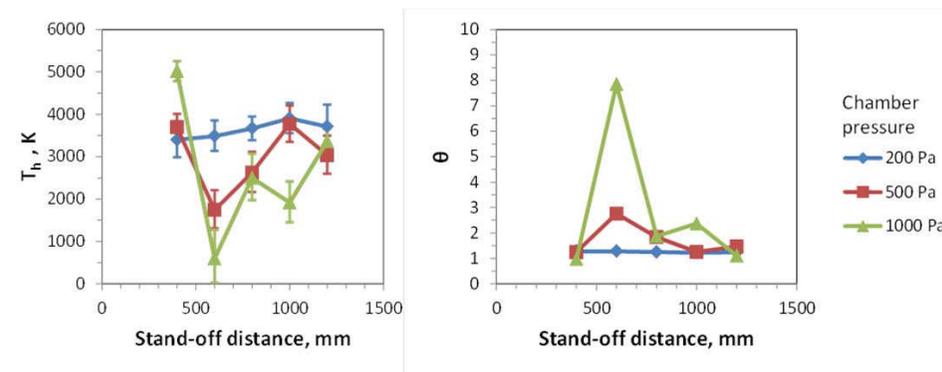


Abbildung 3-6: Temperaturen der schweren Spezies und Ungleichgewichtsparameter für Parameter B [128]

Die Ergebnisse weiterer Rechnungen in [128, 132] nach Ansätzen von Chen [133-136], die auf Grundlage dieser Annahme, des bestimmten niedrigen Ionisierungsgrades und unter Annahme des Druckes von 200 Pa durchgeführt wurden zeigen, dass im expandierten Strahl nur eine geringe Plasma/Partikelwechselwirkung auftritt.

3.2.4 Schichtwachstum in Abhängigkeit der auftreffenden Spezies und dem Ablaufen von Diffusionsprozessen

In Abhängigkeit vom Verdampfungsgrad des injizierten keramischen Pulvers, der in Abschnitt 3.2.2 erwähnt wurde, erreicht das Material das Substrat als flüssige Splats, oder als Atome und Moleküle in der Dampfphase. Eine weitere Möglichkeit, die in [3] erläutert wird ist, dass es im Fall der Parameter A und B zur Abscheidung von WDS, zum Auftreten von Nukleation und Kondensation aus der übersättigten Keramik-Dampfphase im Plasmastrahl kommt, und die Schicht aus nanokristallinen Clustern abgeschieden wird. In Abschnitt 6.4 werden die Ergebnisse von Rechnungen auf Basis der klassischen und der kinetischen Keimbildungstheorie gezeigt und das Auftreten dieser Form der Abscheidung diskutiert.

In Abbildung 3-7 sind verschiedene Mikrostrukturen gezeigt, die mit dem PS-PVD-Prozess erhalten werden können. In Abbildung 3-7 a) ist eine PS-PVD-WDS mit einer kolumnaren Struktur ähnlich der von EB-PVD-Schichten, die mit dem Ar/He Parameter (A in Tabelle 5)

hergestellt wurde, gezeigt. Die vertikalen Lücken zwischen den Kolonnen sorgen für eine hohe Dehnungstoleranz, im Vergleich zu konventionellen WDS. Die Dichte innerhalb der einzelnen Kolonnen, in der Richtung parallel zu den Kolonnen, ist jedoch höher als in aus Splats aufgebauten APS-Schichten. In kolonnenartigen Schichten liegen keine Mikrorisse parallel zur Schichtebene (senkrecht zur Richtung der Kolonnen) vor, die in aus Splats aufgebauten Schichten vorhanden sind. Aus diesem Grund weisen kolonnare Schichten eine, im Vergleich zu konventionellen WDS, höhere thermischen Leitfähigkeit auf. In Abbildung 3-7b) ist eine Schicht, die mit dem, Ar/He/H₂ Parameter B hergestellt wurde, gezeigt. Wie bereits in den Berechnungsergebnissen weiter oben angedeutet, nimmt der Ar/He/H₂ Parameter (B in Tabelle 3) eine Zwischenstellung zwischen den Ar/He und Ar/H₂ Parametern A und C ein. Bei Anwendung der heißen Ar/He und Ar/He/H₂ Parameter (A und B in Tabelle 3), werden Splats nicht beobachtet und die Abscheidung wird nur von verdampftem Material gebildet. Unter den Bedingungen des Ar/He/H₂ Parameters B ist die abgeschiedene Mikrostruktur kompakter und dichter im Vergleich zu dem Ar/He-Parameter. Die Kolonnen weisen weniger Verzweigungen auf und die Zwischenräume zwischen den Kolonnen sind schmaler.

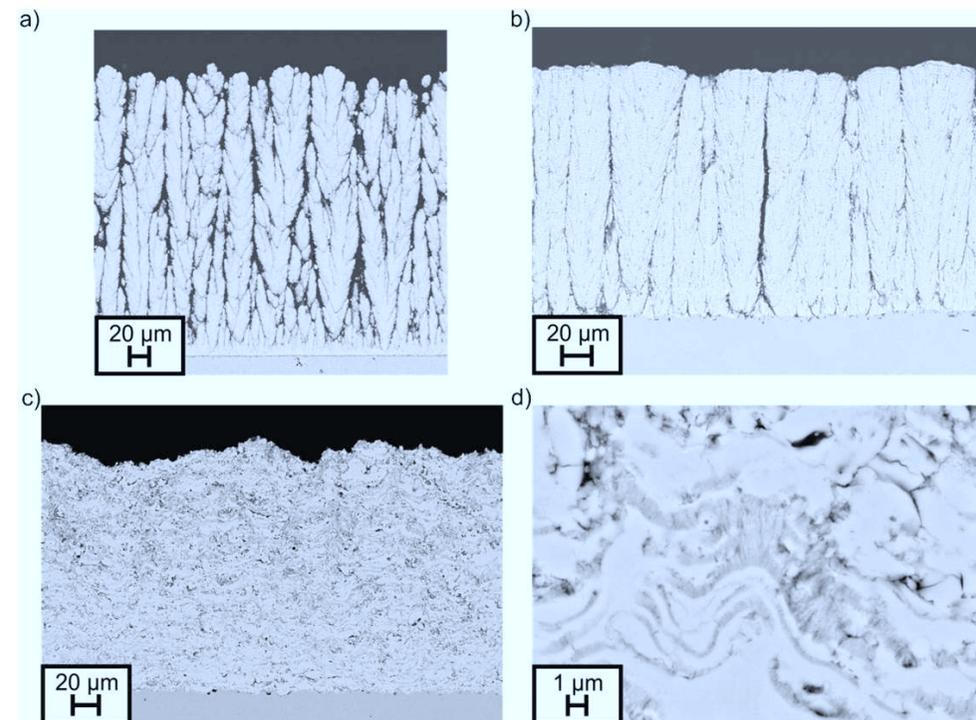


Abbildung 3-7: REM-Aufnahmen von PS-PVD Schichten: a) Parameter A, b) Parameter B, c) und d) Parameter C [3] (Parameter C aus Tabelle 3)

In [3] wird als Grund für diese Veränderung der Mikrostruktur, der ebenfalls in den Berechnungsergebnissen aus [128, 132] gezeigte geringere Verdampfungsgrad bei Anwendung des Ar/He/H₂ Parameters B genannt. Diese führt zu einer geringeren

Depositionsrates und zu einer verringerten Schichtwachstumsrate. Diese verursacht nach [3] ein dichteres Wachstum der Schicht. Die Einflüsse dieser Veränderung auf die anwendungsbezogenen Eigenschaften als WDS werden in den Kapiteln 6.1.8 sowie 6.2.1 und 6.2.2 gezeigt und diskutiert.

In der Aufnahme einer YSZ-Schicht (Abbildung 3-7 c)), die mit dem Ar/H₂ Parameter C hergestellt wurde, ist eine aufgrund von unvollständiger Verdampfung gemischte Abscheidung von Kondensaten aus der Gas-Phase und von flüssigen Splats erkennbar. Dies bestätigt, den in den Berechnungen ermittelten niedrigeren Wärmeübergang auf Pulverpartikel bei der Verwendung dieses Parameters. Für die Anwendung als WDS ist diese Mikrostruktur ungeeignet. In Abbildung 3-8 ist ein Beispiel einer im PS-PVD-Prozess aus einem (im Vergleich zum YSZ-Pulver für WDS) gröberen La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-δ} (LSCF)-Pulver hergestellten sauerstoffleitenden Membran dargestellt. Da hier eine möglichst dichte Mikrostruktur gewünscht ist, wird der Parameter D eingesetzt, für den in den Berechnungen eine geringere Wärmeübertragung und eine höhere Partikelbeschleunigung gezeigt wurden. Bei Splatabscheidung unter diesen Bedingungen sind Substrattemperaturen niedriger (ca. 900°C) als im Falle der Parameter A und B (ca. 1050°C). Neben der Form in der das Material an dem Substrat ankommt, beeinflussen das Auftreten von Oberflächendiffusion und Volumendiffusion die Entstehung und damit die Art der abgeschiedenen Mikrostruktur.

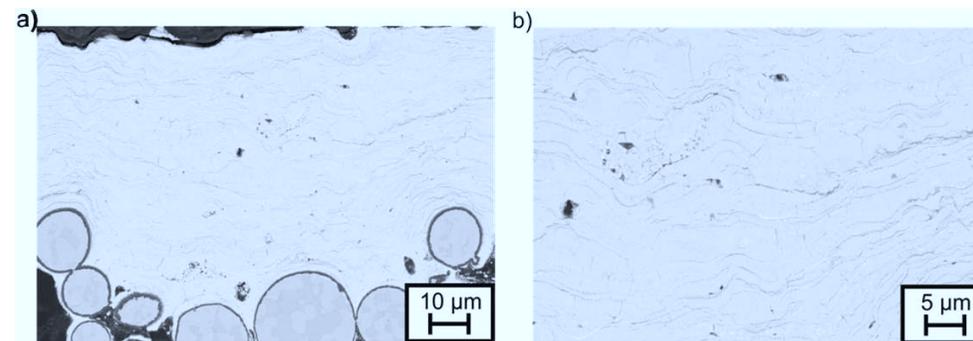


Abbildung 3-8: REM-Aufnahmen einer Schicht, die im PS-PVD-Prozess mit dem Parameter D aus LSCF abgeschieden wurde: a) Übersicht, b) Detail mit Splats [127]

In Abbildung 3-9 sind Mikrostrukturen von Schichten gezeigt, die in [3] ausgehend von Parameter A durch Variationen der Pulverförderrate und der Substrattemperatur erhalten wurden. Letztere wurde durch eine Reduzierung des Spritzabstandes und eine nicht durchgeführte Bewegung des Plasmagenerators eingestellt. In [140] wird beschrieben, dass das Schichtwachstum über die Abscheidung von Clustern oder atomaren Spezies in Abhängigkeit der vorliegenden Bedingungen von Abschattungseffekten und Diffusionsprozessen bestimmt wird. Unter Abschattungseffekten wird die Wechselwirkung zwischen den Einfallrichtungen ankommender Cluster/Atome und dem Oberflächenprofil des Substrates verstanden. Das Wachstum von PS-PVD-Schichten, die mit Parameter A und B unter Bedingungen abgeschieden werden, die zur Herstellung kolumnarer WDS angewandt werden, läuft nach [3] aus zuvor kondensierten Clustern ab. Im Fall des Schichtaufbaues aus

Clustern sind Abschattungseffekte bei der Ausbildung der Mikrostrukturen (vgl. Abbildung 3-9 a) und b) dominierend, da Cluster sich nach ihrer Absorption auf der Oberfläche vermutlich nicht durch Oberflächendiffusion bewegen können.

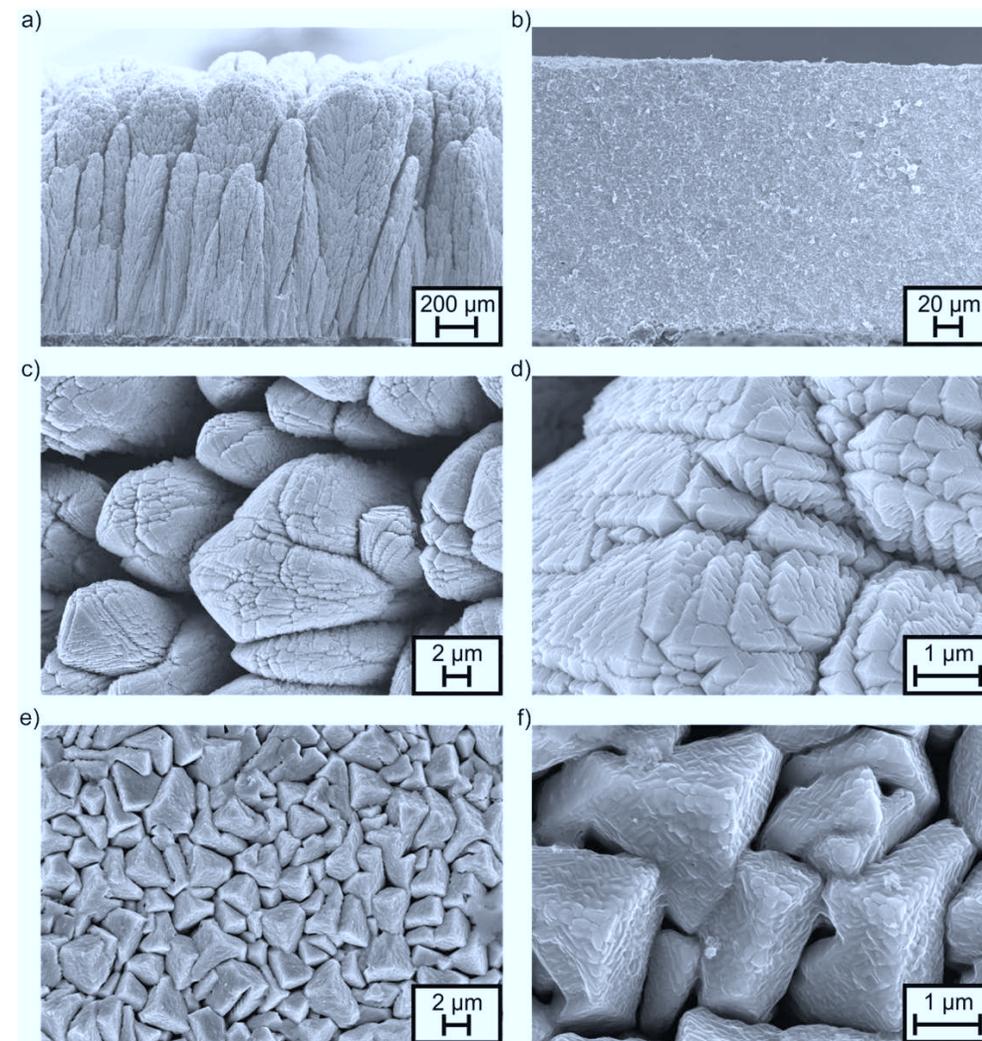


Abbildung 3-9: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von YSZ-Schichten, die im PS-PVD-Prozess durch eine Variation des Spritzparameters und eine teilweise nicht durchgeführte Bewegung des Plasmagenerators ausgehend von Parameter A in [3] erhalten wurden: a) Spritzabstand auf 300 mm verkürzt, b) Beschichtung wie in a) jedoch 40 mm aus Strahlmitte verschoben, c) Spritzabstand auf 800 mm verkürzt und Förderrate auf ~1 g/min reduziert, d) Detail aus c), e) Spritzabstand auf 300 mm und Förderrate auf ~1 g/min reduziert, f) Detail aus e) [3]

Die Abschattungseffekte verstärken sich mit dem ablaufenden Inselwachstum und dem daraus resultierenden Kolumnenwachstum und es kommt zum Entstehen der in

Abbildung 3-9 a) gezeigten Mikrostruktur aus porösen keulenförmigen Kolumnen mit federähnlichen Oberflächen und abgerundeten Spitzen [3, 140].

Die Mikrostruktur einer Schicht, die mit Parameter A, aber mit einer reduzierten Pulverförderrate ~ 1 g/min und bei einer Substrattemperatur von ca. 1600°C auf einem Wolframsubstrat hergestellt wurde, ist in Abbildung 3-9 c) und d) gezeigt. Bei reduzierter Förderrate ist die Materialverdampfung verstärkt und die Art des Schichtaufbaus ist stärker durch Kondensation auf der Substratoberfläche und Oberflächendiffusion bestimmt. In [140] wird für diese Bedingungen das Ablaufen einer echten Gasphasenabscheidung ohne die zuvor ablaufende Kondensation von Clustern angenommen. In diesem Fall werden atomare Spezies auf der Oberfläche absorbiert und es bilden sich Keime. Durch das Zusammenwirken von Abschattungseffekten und Oberflächendiffusion wird das weitere Schichtwachstum in Form von Lagen oder Inseln, die zu Kolumnen anwachsen, bestimmt. Nach [3, 140] hängt der Umfang von Oberflächendifusionsprozessen von der Aktivierungsenergie der Oberflächendifusion und von der Auftreffrate der atomaren Spezies ab. Die höhere Oberflächentemperatur der Versuchsbedingungen, die zu den Mikrostrukturen in Abbildung 3-8 c) und d) führt, stellt die Aktivierungsenergie zur Verfügung. Die Auftreffrate bestimmt wie viele „Sprünge“ der Adatome über verschiedene Gitterplätze an der Oberfläche ablaufen können, bevor das Auftreffen weiterer Adatome ihre Beweglichkeit reduziert. In [3, 140] wird beschrieben, dass die Mikrostrukturen in Abbildung 3-8 c) und d) entstehen, indem an der Oberfläche der Kolumnen durch die Oberflächendifusion eine Filmrekristallisation abläuft, die zur Bildung facettierter Oberflächen an den Kolumnenflanken führt. Daneben werden die Enden der Kolumnen spitzer. Solche Eigenschaften der Kolumnen, die normalerweise in PS-PVD nicht auftreten sind typisch für EB-PVD-Schichten. In Abbildung 3-8 e) und f) sind Mikrostrukturen gezeigt, die bei nochmals extremeren Bedingungen durch Kombination des kurzen Spritzabstandes mit der reduzierten Förderrate erhalten wurden. Nach [140] kommt es unter den vorliegenden Bedingungen neben Oberflächen- auch zu Volumendiffusion. Beide Mechanismen zusammen heben die Wirkung der Abschattungseffekte auf und es kommt zur Bildung äquiaxialer Körner.

Für verschiedene PVD-Prozesse wurde die Abhängigkeit der Mikrostruktur von Diffusionsvorgängen, über das Verhältnis der Substrattemperatur zur Schmelztemperatur des Schichtmaterials T_s/T_m , durch das Aufstellen von Strukturzonenmodellen beschrieben. Das bekannteste Modell wurde von Movchan und Demchishin aufgestellt und von Thornton durch die Einführung einer zweiten Achse für den Gasdruck im Sputterprozess erweitert [141, 142]. Andere Autoren haben in eigenen Strukturzonenmodellen Bias-Spannungen oder abgeleitete Energieparameter auf der zweiten Achse aufgetragen. Letztere beschreiben z.B. Ionenenergien und Ströme von Ionen und kondensierenden Atomen. Für den PS-PVD-Prozess wurde in [140] ein angepasstes Strukturzonenmodell entwickelt und detailliert beschrieben. Es muss jedoch angemerkt werden, dass der Einfluss der Kondensation von Clustern, z.B. über die Größe der Cluster, auf die entstehende Mikrostruktur nicht in dem Modell berücksichtigt ist. Das Modell ist in Abbildung 3-10 gezeigt.

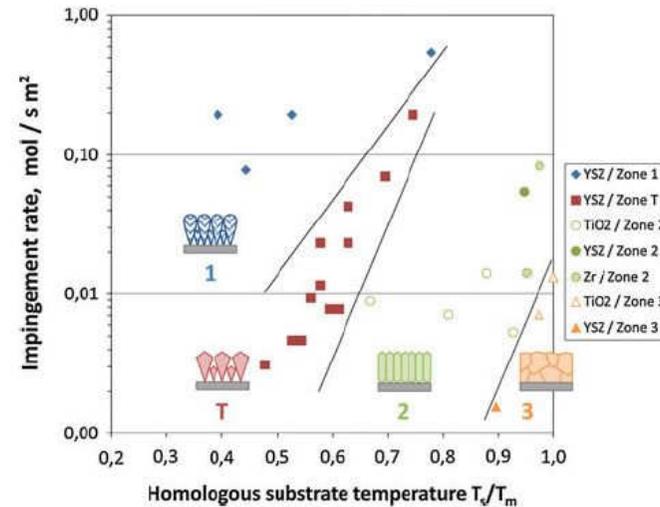


Abbildung 3-10: Strukturzonenmodell für den PS-PVD-Prozess [140]

In diesem Modell wird als zweiter Parameter der Stoffstrom ankommender Cluster oder Moleküle verwendet, der die freie Weglänge von Atomen im Falle von Oberflächendiffusion direkt beeinflusst [82]. In dem Modell konnten für PS-PVD-Beschichtungen von YSZ und TiO_2 teils unter Anwendung extremer Bedingungen in den Experimenten das Auftreten der Zonen 1-3 und der Übergangszone T aus Thorntons Modell gezeigt werden. Die Substrattemperaturen, die zum Ablauf der Volumendiffusion vorliegen müssen, sind jedoch so hoch, dass die Beschichtung von realen Bauteilen nicht möglich ist. Einige Beispiele sind in Abbildung 3-9 gezeigt. In [141, 143, 144] sind die einzelnen Zonen des Strukturzonenmodells nach Thornton sowie die jeweiligen Bereiche von T_s/T_m und die ablaufenden Diffusionsprozesse beschrieben.

3.2.5 Reduzierende Eigenschaft des Plasmas und Sauerstoffzugabe

Neben den Prozessgasen spielt im Falle des PS-PVD noch ein weiteres Gas, der Sauerstoff (O) eine wichtige Rolle. Die Bedingungen in der Kammer während des Prozesses sind stark reduzierend. Diese Tendenz wird noch verstärkt, wenn als Prozessgas H_2 eingesetzt wird [117]. Aufgrund dessen wurde in [3] beobachtet, dass sich bei der Abscheidung von TiO_2 nicht-stöchiometrische Verbindungen, sogenannte Magnelli-Phasen bilden [145, 146]. Des Weiteren wurde in [3] bei der Beschichtung mit Yttrium-stabilisiertem Zirconiumoxid (YSZ) eine schwarze Verfärbung der Schicht (engl. darkening) durch die Bildung unterstöchiometrischer Oxide beobachtet [147, 148]. Diese Verfärbung kann durch eine anschließende Glühbehandlung bei 500 °C für 1 h rückgängig gemacht werden und bisher wurden für YSZ keine negativen Auswirkungen der Reduzierung auf mechanische oder thermische Eigenschaften gefunden [3]. Um der Reduzierung entgegenzuwirken, kann während der Beschichtung O_2 in die Kammer geleitet werden [3]. Bei der zuvor bereits

erwähnten Herstellung von sauerstoffleitenden Membranen aus LSCF im PS-PVD-Prozess kann über die Zugabe von O₂ der Bildung von Sekundärphasen entgegengewirkt werden.

3.2.6 Auftreten des Spitting-Phänomens bei der Abscheidung in PS-PVD

Ein manchmal bei der Anwendung von PS-PVD auftretendes Problem ist das sogenannte "Spitting"-Phänomen. Während der laufenden Abscheidung wird nicht das gesamte Pulvermaterial im Plasmastrahl aus der Düse transportiert. Es kommt zur Bildung einer flüssigen Phase, die ausgehend von der Injektorbohrung unter Einfluss der Schwerkraft zum Düsenboden und zum Düsenausgang fließt. Dort sammelt sich diese Phase auf der Abschrägung des Kegels der Düse an. Ist eine größere Menge dieser Phase vorhanden kommt es zur Bildung von „Nadeln“ die außen auf der Düsengeometrie oder durch den Gasfluss getrieben entlang des Plasmastrahles aus der Düse herauswachsen. Diese können Längen von einigen Zentimetern aufweisen und beeinträchtigen den Prozess. Diese Nadeln können durch die hohen Temperaturen und die Kräfte die das Plasma auf sie ausübt abbrechen und ihre Bruchstücke werden in die Schicht eingebaut. Dort unterbrechen sie das Kolumnenwachstum und eine neue Kolumne wächst auf dem Bruchstück auf. Ob dieser Effekt sich negativ auf die Eigenschaften der Schicht hinsichtlich Lebensdauer oder Erosionsbeständigkeit auswirkt, konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Obwohl diese Fehlstellen nur lokal und auf einem begrenzten Raum auftreten könnten sie als Startpunkte für ein Versagen der Schicht wirken. Ein sich in jedem Fall negativ auswirkender Effekt des „Spitting“ ist, dass die Nadeln den Plasmastrahl ablenken. Dadurch kühlt die Probenoberfläche sehr schnell ab. Nach dem Abbrechen der Nadel setzt sich das Kolumnenwachstum nicht fort, sondern es werden auf der unebenen Oberfläche der zuvor abgeschiedenen Schicht neue Kolumnenkeime entstehen. Es kommt zur Bildung einer Inneren Grenzfläche in der Schicht. Diese ist in Querschliffen der Schichten sichtbar [3]. Eine Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung einer solchen Grenzschicht ist in Abschnitt 6.2.1 beschrieben. In Abschnitt 6.2.2 wird gezeigt, dass diese Grenzfläche einen mechanischen Schwachpunkt darstellt, der sich negativ auf die Erosionsbeständigkeit der Schicht und möglicherweise auch auf die Lebensdauer auswirkt.

3.2.7 Vergleich von PS-PVD mit anderen Plasmagetriebenen PVD-Prozessen

Um den PS-PVD-Prozess mit anderen plasmabetriebenen PVD-Prozessen vergleichen zu können, wurde eine Literaturstudie durchgeführt. Die Werte für den PS-PVD-Prozess wurden in [3, 128, 132] ermittelt. Für diesen Vergleich wurden die Plasmaprozesse Arc Evacuation (AE), Magnetron Sputtering (MS), Reactive Magnetron Sputtering (RMS) und High Power impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) ausgewählt. Da für einige Prozesse keine deutschen Bezeichnungen existieren oder die englischen deutlich bekannter sind, werden hier nur englische Bezeichnungen verwendet. Schwerpunkte dieses Vergleiches sind Plasmacharakteristiken und Abscheideraten, welche in Tabelle 4 gegenübergestellt sind. Der

Vergleich zeigt, dass der PS-PVD-Prozess eine höhere Elektronendichte, aber eine niedrigere Elektronentemperatur aufweist, als die hier verglichenen PVD-Prozesse. Abscheideraten sind nicht einfach zu vergleichen, weil Werte für das gleiche Beschichtungsmaterial oder ganz ohne Materialeinfluss nicht vorliegen. Daneben hat auch die Größe der jeweils beschichteten Fläche einen Einfluss auf die Abscheiderate. Dieser ist schwer zu berücksichtigen.

Tabelle 4: Plasmaeigenschaften und Abscheideraten von PVD-Prozessen [131, 149-158]

Prozess/ Kenngröße	Arc Evaporation	PS-PVD	Magnetron Sputtering	Reactive Magnetron Sputtering	HiPIMS
Elektronen- dichte in 1/m	$5 \cdot 10^{16}$ - $3 \cdot 10^{17}$	$1-4 \cdot 10^{20}$	10^{16} - 10^{22}	$5.5-6 \cdot 10^{17}$	$>10^{18}$ 1/m ³
Elektronen- temperatur in eV	2-18	0,34-0,47	2-5	3.75-4.5	<5
Abscheiderate in $\mu\text{m/h}$	--	<1500	2-720	--	0,2-0,7

In dem hier gezeigten Vergleich werden die Abscheideraten des PS-PVD-Prozesses von keinem anderen PVD-Prozess erreicht.

4. Experimentelle Methoden

4.1 PS-PVD-Beschichtungen

4.1.1 PS-PVD-Anlage

Die hier analysierten Beschichtungen werden mit einer für den PS-PVD-Betrieb umgebauten Anlage des Typs Multicoat-VLPPS der Firma Oerlikon Metco (früher Sulzer Metco) [115] durchgeführt. Die Anlage wurde im Rahmen früherer Arbeiten mit einer zusätzlichen Vakuumpumpe und einem leistungsstarken Roots-Blower versehen, die es ermöglicht, den Kammerdruck auf 1 mbar bei 140 lmin^{-1} abzusenken. Des Weiteren wurde die Anlage um eine leistungsfähigere Stromversorgung ergänzt (bis 150 kW). Diese Maßnahmen ermöglichen die Herstellung von Schichten nach dem PS-PVD-Verfahren [3, 57]. Zusätzlich wurde, aufgrund der möglichen hohen Leistungen, ein stärkeres Kühlsystem (Kühlleistung 90 kW) installiert. Aufgrund der hohen Leistungszufuhr und den hohen Plasmagasströmen wird für den PS-PVD-Betrieb ein Plasmagenerator des Typs O3CP der Firma Oerlikon Metco [115], anstelle des für den LPPS-Prozess verwendeten Plasmagenerators des Typs F4, ebenfalls von Oerlikon Metco [115], eingesetzt. Dieser kann weiterhin für Beschichtungsaufgaben mit geringerem Energiebedarf genutzt werden.



Abbildung 4-1: Photographie der eingesetzten Multicoat-VLPPS Anlage

4.1.2 Beschichtungsprozessparameter

Die zur Herstellung kolumnarer Wärmedämmschichten aus YSZ und aus dem Pyrochlor $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ durchgeführten Beschichtungen wurden mit drei verschiedenen

Beschichtungsparametern durchgeführt, die in Tabelle 5 zusammenstellt sind. Zwei der Parameter wurden in Abschnitt 3.2.2 bereits erwähnt. Die Angabe der Plasmagasströme erfolgt wiederum in Norm Liter pro Minute (NLPM). Neben der Plasmazusammensetzung und dem Strom sind die Pulverförderraten und die darauf abzustimmenden Fördergasströme sowie die Zugabe von Sauerstoff in die Kammer wichtige Einflussgrößen. Diese sind nicht in Tabelle 5 aufgeführt, weil sie in verschiedenen Testreihen variiert wurden. Die Pulverförderraten wurden so gewählt, dass Schichtwachstumsraten im Bereich von 1,1-14,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ erreicht wurden und die eingeleiteten Sauerstoffströme betragen 2-8 NLPM. Die Ergebnisse dieser Variation werden in Abschnitt 6.1 beschrieben und verglichen. Während der Beschichtung wurde der Plasmagenerator geschwenkt und der Probenhalter mit zwei oder mehreren Proben mit einer Drehzahl von 60 Umdrehungen pro Minute rotiert. Die Bewegung des Plasmagenerators verhindert eine Überhitzung der Probe. Die Rotation der Proben führt zu gleichmäßigen Mikrostrukturen. Vor der Beschichtung wurden die Proben in der Vakuumkammer mit dem Plasmastrahl vorgeheizt. Dabei wurde der Schwenkwinkel des Plasmabrenners erhöht.

Tabelle 5: Verwendete Beschichtungsparameter

Parameter	A	B	E
NLPM Ar	35	35	35
NLPM He	60	60	60
NLPM H ₂	0	10	0
Strom in A	2600	2200	2200
Kammerdruck in mbar	2	2	2
Spritzabstand in mm	1000	1000	1000
Schwenkwinkel des Generators (Vorheizen)	10°	10°	10°
Schwenkwinkel des Generators (Beschichten)	8°	8°	8°

4.1.3 Charakterisierung des Plasmastrahls und Messung der Substrattemperatur

Um Aufnahmen der optischen Emission des Plasmastrahls zu erstellen, kann eine schnelle CCD-Kamera eingesetzt werden. Anhand solcher Aufnahmen lässt sich das Expansionsverhalten des Plasmastrahls bewerten. Auch lassen sich die Einflüsse verschiedener Prozessparameter, wie z.B. Gasfluss, Pulverinjektion, zugeführte elektrische Leistung, Druck und Weitere auf die Ausdehnung des Plasmastrahls untersuchen [124].

Die Temperatur des Substrates vor und während der Beschichtung kann mit einem Infrarot (IR) Pyrometer bestimmt werden. Ein Pyrometer wertet die Wärmestrahlung/Infrarotstrahlung aus, die jeder Körper mit einer Temperatur über 0K abgibt [159-162]. Die Auswertung erfolgt anhand der Leistung der Strahlung mit dem Stefan-Boltzmann-Gesetz [163]:

$$P = \varepsilon \cdot \sigma_{SB} \cdot A \cdot T^4 \quad (\text{Formel 4.1})$$

Dabei ist P die Leistung, ε der Emissionskoeffizient, σ_{SB} die Stefan-Boltzmann-Konstante ($5,6704 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$), A die Fläche und T die Temperatur in K [162, 163].

4.1.4 Herstellung von Thermozyklertests für Lebensdaueruntersuchungen

Eine technische Zeichnung einer Probe für Thermozyklertests ist in Abbildung 4-2 dargestellt. Die Proben mit einer Dicke von 3 mm und einem Durchmesser von 30 mm weisen am Außenrand auf der Schichtseite einen Radius auf, um Spannungen in diesem Bereich zu reduzieren. Um ein frühzeitiges Versagen aufgrund der Substratkrümmung zu verhindern, wurde die Probe während des Tests mit Hilfe einer Nut an der Außenseite eingespannt. Dies senkt die Temperatur in diesem Bereich ab [2]. Die Proben wurden aus der polykristallinen Nickelbasissuperlegierung IN 738 gefertigt und anschließend mit dem VPS-Prozess mit einem NiCoCrAlY-BC (Pulver: Amdry 386, Oerlikon Metco) beschichtet.

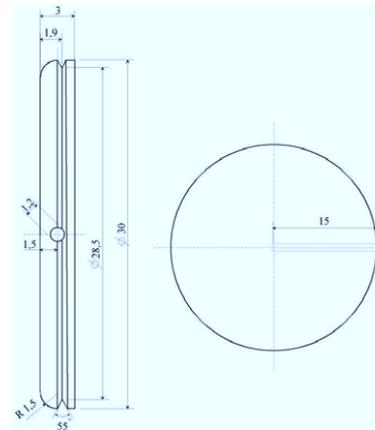


Abbildung 4-2: Zeichnung der Geometrie der verwendeten Thermozyklertests-Substrate (alle Bemaßungen in mm)

Die Dicke des BC im Ausgangszustand betrug in den meisten Fällen 300 μm . Zu Beginn dieser Arbeit wurden die VPS-BC-beschichteten Zyklertests manuell mit Siliziumkarbidschleifpapier mit verschiedenen Körnungsgraden (bis 1200) geschliffen. Mit dieser Methode ist der Materialabtrag schwer reproduzierbar. Aus diesem Grund und um den Zeitaufwand für die BC-Präparation zu reduzieren, wurde der manuelle durch einen halbautomatischen Schleifprozess ersetzt. Dabei wurden 3 oder 6 Zyklertests mit doppelseitigem Klebeband an den Rezipienten einer automatischen Schleifmaschine geklebt. Die Kraft mit der der Rezipient die Proben auf die rotierende Schleifscheibe presst, deren Drehzahl und die Dauer eines Schleifschrittes sind Parameter, die in diesem Prozess gewählt werden können. Die hier gewählten Parameter und die so erzielten Abträge sind in

Anhang 9.1 zusammengefasst. Das halbautomatische Schleifen bietet die Vorteile einer deutlich verbesserten Reproduzierbarkeit des Abtrages und eines deutlich geringeren Zeitaufwandes und wird nun standardmäßig verwendet. Ein Nachteil den das halbautomatische Schleifen aufweist ist, dass die abgerundete Kante der Zyklierproben weiterhin manuell geschliffen werden muss, was zu einem Verlust an Formgenauigkeit führt.

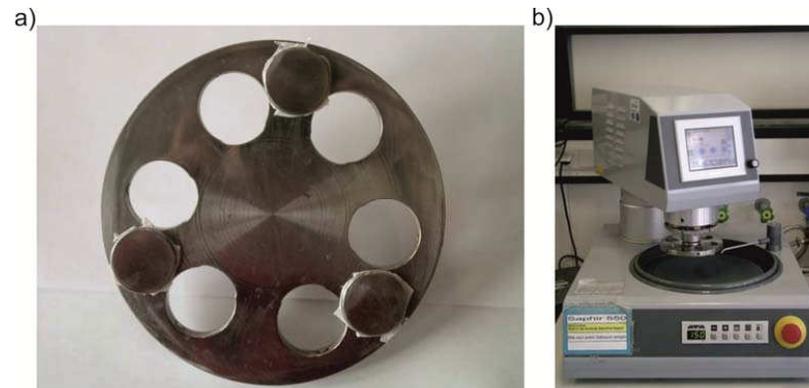


Abbildung 4-3: Halbautomatisches Schleifen, Photographien: a) Rezipient mit aufgeklebten Proben, b) Schleifmaschine Saphir 550 von ATM

Aus diesem Grund wurde als weitere Optimierung ein Gleitschleifprozess untersucht. Dabei wurden die Proben in einem geschlossenen Gefäß relativ zu einem Gemisch aus Wasser und kunststoffgebundenen keramischen Schleifkörpern bewegt. Dabei findet ein kontinuierlicher Materialabtrag statt. Vier unterschiedliche Typen von Schleifsteinen, die in Tabelle 6 zusammengestellt sind, wurden verwendet.

Tabelle 6: Benutzte Schleifsteine [164]

Schleifsteintyp	Binder	Abtragseffekt	Erzielbare Oberflächengüte
ZSS 8/15	Keramik	Sehr starkes Schleifen	Grob
ZSS 4/10	Keramik	Starkes Schleifen	Grob
PX 10	Kunststoff	Final-Schleifen und Polieren	Fein
KX 10	Kunststoff	Final-Schleifen und Polieren	Fein

Eine genauere Angabe der erzielten Oberflächenrauigkeit ist nicht möglich, weil diese stark von dem zu bearbeitenden Material und den Prozessbedingungen abhängig ist. Die hier erzielten Oberflächenrauigkeiten werden in Abschnitt 6.1.6 und Abschnitt 6.3 angegeben.

Die dafür verwendete Maschine des Types Eco Pro der Firma OTEC GmbH und die am häufigsten verwendeten Typen der Schleifsteine sind in der Abbildung 4-4 gezeigt. Im Anschluss an die Oberflächenbearbeitung mit einem der vorgestellten Verfahren wurden die Proben in 2 Stufen wärmebehandelt, um die gewünschten Eigenschaften des Bondcoats einzustellen. Nach der Wärmebehandlung erfolgte die PS-PVD-Beschichtung der WDS. Alle

Experimente mit YSZ-Schichten wurden mit dem Pulver des Typs M6700 von Oerlikon Metco durchgeführt.



Abbildung 4-4: Gleitschleifprozess zur Reduzierung der Bondcoatoberflächenrauigkeit: a) Gleitschleifmaschine Eco Pro (OTEC GmbH), b) Schleifsteine von "grob" nach "fein": ZSS 4/10, PX 10 und KX 10

Für Schichten aus $Gd_2Zr_2O_7$ wurden Pulver verwendet, die im IEK-1 synthetisiert worden sind. Dies geschah über Festkörpersynthese aus ZrO_2 und Gd_2O_3 , Attritor-Mahlen mit Zirconiumoxidkugeln sowie anschließendem Sprühtrocknen und Sintern. Das Sintern erfolgte bei 1300°C für 5 h. Die Korngrößenverteilungen der Pulver sind in Abschnitt 6.1.9 angegeben. Für die Abscheidung von Schichten aus YSZ wurden die Plasmaparameter A und B und zur Herstellung von Schichten aus $Gd_2Zr_2O_7$ wurde zusätzlich der Parameter E eingesetzt.

4.1.5 Herstellung von Proben für Erosionstests

Die Proben, die in dem in Abschnitt 4.4.2 beschriebenen Erosionsteststand eingesetzt werden sollten, mussten eine Größe von 50×50 mm aufweisen. Die Beschichtung erfolgte zusätzlich zu Beschichtungen solcher Proben in der Anlage des IEK-1 auch im Rahmen eines Austauschaufenthaltes in der PS-PVD Anlage von Oerlikon Metco in Wohlen (Schweiz). Am IEK-1 wurden als Substrate Platten aus Edelstahl eingesetzt, die über den HVOF-Prozess mit einem BC beschichtet wurden. Aufgrund der unzureichenden Temperaturbeständigkeit des Stahlsubstrates wurden die BC-Schichten nicht wärmebehandelt. Da aber an diesen Proben keine Lebensdaueruntersuchungen mit Oxidation des BC durchgeführt wurden, war die Wärmebehandlung auch nicht erforderlich. Im Anschluss an die BC-Beschichtung wurde die Oberflächenrauheit mit dem halbautomatischen Schleifprozess (siehe Abschnitt 4.1.4) reduziert. Die PS-PVD-Beschichtungen wurden mit den Parametern A und B jeweils unter der Zugabe von 4 NLPM Sauerstoff in die Kammer durchgeführt.

Für die Beschichtungen in Wohlen wurden Substrate aus Baustahl ohne BC eingesetzt deren Oberflächenrauheit über Sandstrahlen mit einem feinkörnigen Strahlgut eingestellt wurde. Da der erosive Abtrag jedoch von der Schichtoberfläche her erfolgt und in den Mikrostrukturen der Proben nach den Tests keine Ablösung am Substrat festgestellt wurde, ist

davon auszugehen, dass der Einfluss der unterschiedlichen Substrate zu vernachlässigen ist. Ebenfalls wurde in den Beschichtungen bei Oerlikon Metco ein Beschichtungsparameter eingesetzt, der von der Firma entwickelt wurde und dessen Plasmazusammensetzung, Pulverförderate und Strom dem Parameter B entsprechen. Die Parametergrößen Schwenkwinkel, Schwenkgeschwindigkeit und Spritzabstand unterscheiden sich jedoch u.a. systembedingt von denjenigen, die am IEK-1 eingesetzt wurden.

4.2 Schichtcharakterisierung

4.2.1 Materialgraphische Probenpräparation

Aufgrund der hohen Porosität keramischer (PS-PVD-) WDS muss die Einbettung solcher Proben zwecks der Stabilisierung der Schichten während der weiteren Präparation unter Vakuum und mit einem niedrigviskosen Einbettmittel auf Epoxidharzbasis erfolgen. Im IEK-1 wird hierfür das System bestehend aus dem Harz Araldit DBF und Härter HY 951 der Firma BODO Müller Chemie GmbH eingesetzt. Nach der Einbettung werden Proben mit Siliziumkarbid- (SiC-) Schleifpapier der Körnung 80 bis 4000 in Präparationsmaschinen des Typs Saphir 550 der Firma ATM geschliffen und anschließend in Polierautomaten des Typs Minimet der Firma Buehler auf einem perforierten Chemiefasertuch mit Diamant- bzw. SiO₂-Poliersuspensionen der Polierstufen 3, 1 und 0,5 µm poliert.

4.2.2 Mikroskopie

Mikrostrukturuntersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit, je nach Zielsetzung der Untersuchung, mit konfokaler Lasermikroskopie oder Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Für niedrige Vergrößerungen wurde das konfokale Lasermikroskop VK 9710 der Firma Keyence eingesetzt. Für höhere Vergrößerungen wurden Desktop-Rasterelektronenmikroskope der Typen Phenom 1. Generation der Firma Phenom-World BV (ehemals FEI) und TM3000 der Firma Hitachi High Technologies-Europe GmbH eingesetzt. Für höchste Vergrößerungen sowie Untersuchungen mit Kathodolumineszenzkontrast und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDX) wurde ein Rasterelektronenmikroskop des Typs Ultra 55 der Firma ZEISS, das mit einem EDX-Detektor des Typs INCAEnergy355 ausgestattet ist, eingesetzt. Zusätzlich verfügt das Ultra 55 über einen Detektor zur Auswertung von Kathodolumineszenz. Diese spezielle Form der Lumineszenz tritt für einige Elemente auf, wenn die Atome durch den fokussierten Elektronenstrahl des REM zu einem höheren Energielevel angeregt werden und zurückfallen. Die Differenz der Energielevel wird als optische Strahlung emittiert [34, 165]. Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft an der Ruhr-Universität Bochum wurden Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchgeführt. In einer Anlage des Typs Quanta 200 3D der Firma FEI wurde mit Ionenfeinstrahldünnung (engl.: Focused Ion Beam = FIB) eine rechteckige (10 x 15 µm)

Lamelle mit einer Dicke von 150 nm hergestellt. Das eingesetzte TEM vom Typ Tecnai F20G² der Firma FEI arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV.

4.2.3 Quantifizierung der Kolumnendichte

Das Linienschnittverfahren ist in der Norm DIN EN 643:2003 beschrieben und wurde entwickelt, um die Gefügestruktur metallischer Werkstoffe zu charakterisieren [166]. Es wird die Größe der darin enthaltenen Körner vermessen. Auf mikroskopische Aufnahmen der Mikrostruktur wird dabei ein Raster paralleler Linien mit gleichem Abstand gelegt. In der Norm sind die Abstände der Linien und die zu untersuchenden Vergrößerungen für verschiedene Gefügearten festgelegt. Da hier jedoch keine metallischen Gefüge sondern die Mikrostrukturen von kolumnaren WDS charakterisiert werden sollten, wurde als Linienabstand ein Wert von 60 µm in der zu vermessenden kalibrierten Aufnahme gewählt. Im Fall von dünnen Schichten oder inhomogenen Grenzflächen WDS/BC wurden zusätzliche Linien mit halbem Abstand eingeführt. Bei der Anwendung des Linienschnittverfahrens werden die Körner (hier Kolumnen) gezählt, die von einer Linie geschnitten werden. Dabei wird die erste Struktur am linken Bildrand, die nur teilweise erfasst wird, nicht mitgezählt, wohingegen die letzte teilweise erfasste Struktur am rechten Bildrand mitgezählt wird. Hier wurde jede klar erkennbare Kolumnenverzweigung (Subkolumne), die zu einer größeren Kolumne dazugehört, einzeln gezählt, um Informationen über die Anzahl der Verzweigungen über die Dicke einer Schicht zu erhalten. Aus der bestimmten Kolumnenanzahl bezogen auf die Messstrecke wird über die Kalibrierung der Aufnahmen eine mittlere Korngröße (hier: Kolumnenbreite) erhalten.

4.3 Lebensdaueruntersuchungen unter thermomechanischer Belastung

4.3.1 Thermozyklisierung unter Temperaturgradient

Die Lebensdauer von WDS-Systemen wird am IEK-1 in Thermozyklisierständen experimentell ermittelt. In diesen Ständen werden die Proben von der Vorder-/Schichtseite her mit einem Erdgasbrenner aufgeheizt. Die Rückseite wird mit Pressluft gekühlt, um einen Temperaturgradienten über der WDS zu erhalten, der dem der realen Anwendung entspricht. Die Probentemperatur wird an der Schichtoberfläche mit einem Pyrometer gemessen. Der Emissionskoeffizient wird hierbei als 1 angenommen, was zu einer geringfügigen Unterschätzung der Temperatur führt. Zusätzlich wird die Temperatur der Probe über ein Thermoelement gemessen. Dieses wird durch eine Bohrung in die Probe geschoben (vgl. Abbildung 4-2) [167]. Der Test besteht aus einer Abfolge von Heizphasen, bei denen der Brenner für drei Minuten vor der Probe steht und diese heizt und aus Kühlphasen, bei denen der Brenner weggefahren und die Probe für zwei Minuten auch von der Vorderseite mit Pressluft gekühlt wird. Auf diese Weise wird die Abfolge von Aufheiz- und Abkühlschritten,

die in einer Turbine über Anfahren und Abschalten in ihrer gesamten Lebensdauer auftreten, in der vergleichsweise kurzen Testdauer abgebildet [167]. In Abbildung 4-5 ist eine Photographie eines laufenden Teststandes mit eingebauter Probe gezeigt.

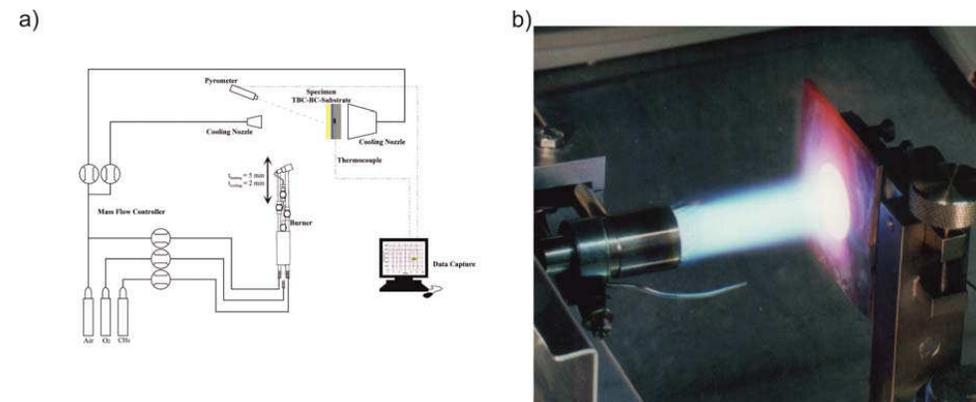


Abbildung 4-5: Thermozyklertest: a) Schematische Zeichnung des Aufbaus und Arbeitsprinzips, b) Photographie der Brennerflamme und Probe

4.3.2 Thermozyklierung in isothermen Ofenzyklertests

Der Begriff „isotherm“ bezieht sich hier auf das räumliche und nicht das zeitliche Temperaturprofil. Im Gegensatz zu dem thermischen Gradienten, der im Zyklertest über der WDS eingestellt wird, sind in den Ofentests die Temperaturen auf der Probenvorder- und der Rückseite identisch. Der Test läuft jedoch in Zyklen ab, um die Temperaturwechselbeständigkeit der getesteten Schichten zu untersuchen. Die Testtemperatur beträgt 1100°C, da die Temperatur an der Grenzfläche BC/WDS nicht über 1100°C liegen sollte. Die zu testenden Proben weisen die gleiche Geometrie auf, die auch für die Untersuchungen in Thermozyklertests verwendet wird. Aufgrund des isothermen Charakters der Ofentests haben sie jedoch keine Bohrung für ein Thermoelement, da dieses nicht benötigt wird. Die Proben stehen während des Versuches in passend geformten Nuten in einem Probenhalter aus geschäumter Keramik. Dieser Probenhalter wird mit einem Gestänge aus einer Hochtemperaturlegierung von unten in den Testofen verfahren, welcher eine zylindrische Form aufweist. An der Oberseite des Ofens wird ein geringer Volumenstrom (5 l/min) der Testatmosphäre eingeleitet. Dadurch entsteht ein schwacher vertikaler Strom der Ofenatmosphäre vom oberen Ende des Ofens nach unten. Dieser Strom ist der natürlichen Konvektion entgegengerichtet. Um reproduzierbare Bedingungen garantieren zu können, wird als Testatmosphäre Gas mit der Zusammensetzung 80 Volumen-% Stickstoff und 20 Volumen-% Sauerstoff (ähnlich künstlicher Luft) eingesetzt, welche gegenüber Raumluft eine geringere und konstante Feuchtigkeit aufweist. Während der Heizphase wird die Probe im Ofen für zwei Stunden auf der Testtemperatur gehalten. Anschließend wird der Probenhalter an dem Gestänge nach unten aus dem Ofen herausgefahren. In dieser Position wird die Probe durch den Luftstrom eines seitlich angebrachten Ventilators gekühlt. Nach ca. 5 Minuten ist eine Temperatur von ~50°C

erreicht. Die Dauer der Kühlphase beträgt 15 Minuten. Diese Zeiten werden von der Steuerungselektronik gezählt, nachdem die Probe im Abkühlvorgang eine Starttemperatur von 1000°C unterschritten bzw. im Heizvorgang eine Temperaturschwelle von 300°C überschritten hat.

4.4 Beständigkeit gegen weitere mechanische und chemische Belastungen

4.4.1 Thermozyklierung unter Temperaturgradient und CMAS-Angriff

In den meisten experimentellen Vorgehensweisen, um die Beständigkeit von TBCs gegen CMAS Angriff zu untersuchen, wird der CMAS in fester Form auf die Schichtoberfläche als Paste aufgebracht oder in diese eingebürstet. Anschließend werden die Schichten zumeist isotherm in Ofentests getestet. Diese Testprozeduren überdosieren die CMAS-konzentration an der Schichtoberfläche und vernachlässigen den thermischen Gradienten, der in der Praxis über der Schicht anliegt. Aus diesem Grund wurde einer der Thermozyklierstände am IEK-1 modifiziert. Hier wird CMAS in flüssiger Form axial durch den Gasbrenner des Zyklrierstandes in die Flamme eingespritzt. In Abbildung 4-6 ist das Arbeitsprinzip des Standes schematisch dargestellt und eine Photographie der Gasflamme mit CMAS-Einspritzung gezeigt. Die Gasflamme verfärbt sich von Blau zu Orange.

Der flüssige CMAS ist eine Lösung einer Mischung von Nitraten (Calcium-, Magnesium-, Aluminium-, Natrium-, Kalium-, und Eisennitrat), die in destilliertem Wasser verdünnt ist (0,1% CMAS). Die genaue Zusammensetzung ist in Tabelle 7 angegeben [104, 168]. Dieser Test ist realitätsnäher als andere Testverfahren. Durch das Aufheizen mit der Gasflamme von der Vorderseite und die Kühlung mit Pressluft von der Rückseite wird ein Temperaturgradient über der Schicht eingestellt, wie er auch in der realen Anwendung auftritt. Dieser Gradient kann das Eindringverhalten des CMAS in die Schicht beeinflussen.

Tabelle 7: Zusammensetzung der verwendeten CMAS-Lösung

Komponente	Chemische Formel	Stoffmengenanteil in %
Synthetisches amorphes Siliziumoxid	SiO ₂	50
Calciumnitrat	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	38
Magnesiumnitrat	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	5
Aluminiumnitrat	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	4
Natriumnitrat	NaNO ₃	1
Kaliumnitrat	KNO ₃	1
Eisennitrat	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1

Neben dem räumlichen, bildet der Zyklrierstandtest auch das zeitliche Temperaturprofil mit Aufheiz- und Kühlphasen ab. Dies beschleunigt über Aufschmelzen, Infiltrieren und Erstarren

des CMAS den Spannungsaufbau, was zu einem früheren Versagen der Schicht im Vergleich zu Zyklierung ohne CMAS führt.

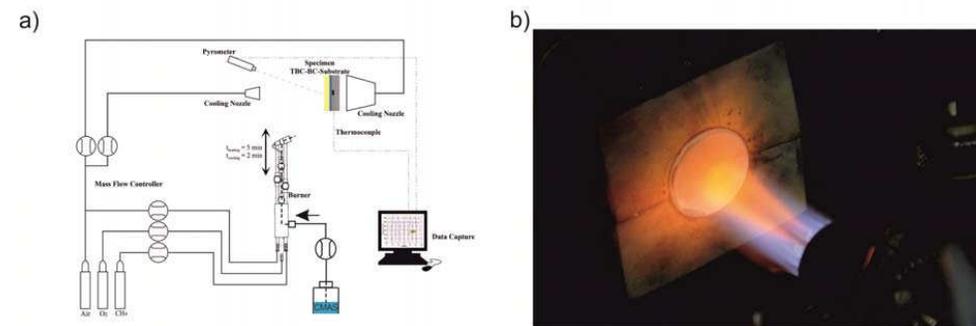


Abbildung 4-6: Modifizierter Zyklrierstand mit CMAS-Injektion: a) Schematische Zeichnung des Aufbaus und Arbeitsprinzips, b) Photographie der Brennerflamme (hell-blau) mit eingespritzter CMAS-Lösung (Flammverfärbung zu orange)

4.4.2 Erosionsbeständigkeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurde am IEK-1 ein Erosionsprüfstand aufgebaut und in Betrieb genommen. Der Aufbau des Teststandes und die Durchführung der Tests entsprechen verschiedenen Standards und Normen. Insbesondere wurden die Norm ASTM G 76-13 und eine Spezifikation von General Electric GE Power and Water umgesetzt [169, 170]. Eine Photographie des Teststandes ist in Abbildung 4-7 gezeigt.

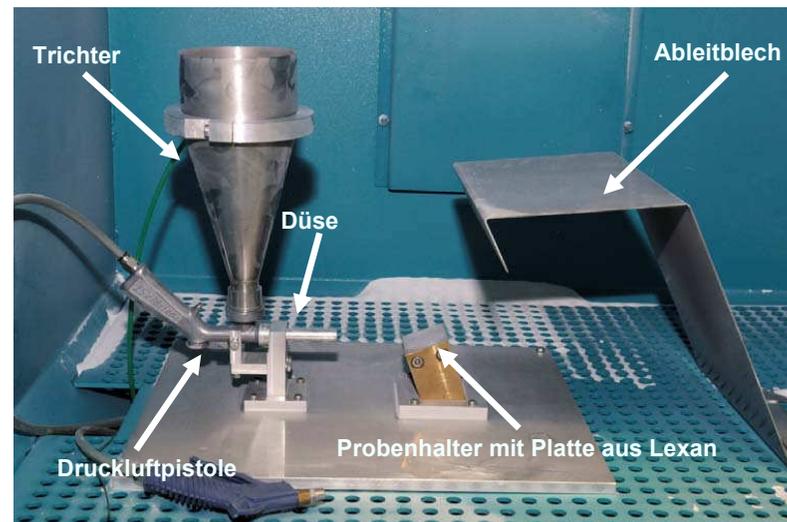


Abbildung 4-7: Photographie des Erosionsteststandes

Nach einer Serie von Vorversuchen und Anpassungen an der Druckluftversorgung des Teststandes konnten normkonforme Tests an PS-PVD WDS durchgeführt werden. Während

eines Tests sollen genau 600 g des sandähnlichen Al_2O_3 -Testabrasivmittels in 120 sec aus dem Trichter und durch die Düse gefördert werden. Bevor und nachdem eine Serie von Proben getestet wird, müssen drei Platten aus einem Referenzmaterial, dem Kunststoff Lexan, getestet werden. Grenzwerte für den erosiven Abtrag an diesem Referenzmaterial sind in der Norm angegeben und dürfen vor und nach gültigen Tests an Proben nicht unter- oder überschritten werden. Zusätzlich gibt die Norm auch einen Druckbereich der Druckluft vor, die das Abrasivmaterial fördert und auf die Probenoberfläche beschleunigt. Die Norm gibt nicht an, an welchen Stellen der Druck gemessen werden soll. Möglicherweise aufgrund eines anderen Messpunktes oder der örtlichen Druckluftversorgung, an die auch andere Teststände und Anlagen angeschlossen sind, ist es an dem aufgebauten Teststand nicht möglich, im angegebenen Druckbereich die nötigen Fördermengen und Abtragsraten zu erzielen. Aus diesem Grund wird der Teststand mit einem höheren Druck von 3,37 bar betrieben. Mit diesem Druckwert ist die Einhaltung der benötigten Fördermenge sichergestellt und die Abtragsraten des Referenzmaterials liegen mit wenigen Ausnahmen innerhalb des vorgegebenen Intervalls. Aufgrund der zu erwartenden geringeren Erosionsbeständigkeit von PS-PVD WDS im Vergleich zu anderen keramischen Schichten, sind der Testablauf und die Auswertung etwas verändert. Anstelle von kurzen Testzyklen von 10 s unter Erosionsangriff, wird der Test fortgesetzt, bis die Schicht so dünn wird, dass sie durch den nun dicht unter der Oberfläche liegenden Bondcoat dunkler erscheint. An diesem Zeitpunkt wird der Test unterbrochen und die gemessene Zeit unter Erosionsangriff wird für die Auswertung des Tests genutzt. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass der Einfluss von Anlaufeffekten der Druckluftversorgung verringert wird, da der Test nur einmal pro Probe gestartet wird. Dieses Verfahren ist als hausinterner Standard für Tests an kolumnaren Strukturen definiert.

An den drei Proben aus dem Referenzmaterial Lexan, die vor der eigentlichen Testserie gemessen werden, werden die Position und die Tiefe (in Bezug auf die Originaldicke am Rand der Probe) des tiefsten Punkt auf der Probe (mit dem höchsten Abtrag) mit einer Messuhr vermessen. Vor den Tests wird die Position des tiefsten Punktes aus den Vorversuchen auf den Proben markiert und mit Hilfe einer Schablone aus transparenter Kunststoffolie übertragen. Die Dicke der Probe an dieser Position und das Gewicht werden vor und nach dem Test gemessen und dokumentiert. Die verwendete Einheit mil entstammt der anglo-amerikanischen Norm und steht für Milli-Inch, dies entspricht 25,4 μm . Während der Test läuft, wird die Zeit des Erosionsangriffs gemessen. Mit den gemessenen Werten lassen sich die folgenden charakteristischen Werte ausrechnen, die die Erosionsbeständigkeit der Schichten beschreiben und einen Vergleich verschiedener Messungen und Teststände erlauben (vgl. [169]):

$$E_{Erosion}[\text{sec}/\text{mil}] = \frac{\text{Zeit des Erosionsangriffs der Schicht} [\text{sec}]}{\text{Abtrag der Schicht} [\text{mil}]} \quad (\text{Formel 4.2})$$

$$E_{Normal}[\text{sec}/\text{mil}] = \frac{6,0(\text{Erwartungswert für } E_{Erosion} \text{ von Lexan})[\text{sec}/\text{mil}] * E_{Erosion}[\text{sec}/\text{mil}]}{\text{Zeit des Erosionsangriffs Lexan} [\text{sec}] / \text{Abtrag Lexan} [\text{mil}]} \quad (\text{Formel 4.3})$$

$$E_W[\mu g/g] = \frac{\text{Gewichtsverlust der Schicht}[g] \cdot 10^6}{\text{Zeit des Erosionsangriffs}[sec] \cdot \left(\frac{600}{120}\right) [g/sec]} \quad (\text{Formel 4.4})$$

4.4.3 Bestimmung des Elastizitätsmoduls in der Schichtebene E_{π}

Während eines Forschungsaufenthalts an der Forschungsgruppe von Prof. K.J. Hemker an der Johns Hopkins University in den USA wurden Messungen von E_{π} an APS- und PS-PVD-WDS durchgeführt. Die direkte Messung von E_{π} ist schwierig aufgrund der Problematik, die Schichten (insbesondere solche mit kolumnarer Mikrostruktur) vom Substratmaterial abzulösen, und nur wenige Verfahren sind in der Literatur beschrieben. Das hier eingesetzte Verfahren wurde an der JHU entwickelt und ist in [88, 89, 105] beschrieben. Dabei wurden mit materialographischen Methoden kleine Doppellagen-Biegebalken, bestehend aus der WDS und einer dünnen 50-100 μm BC-Schicht hergestellt.

Zunächst wurden Zyklierproben mit VPS-BC und APS- bzw. PS-PVD-WDS beschichtet und in Epoxidharz (Epoxy Set #145-20005 der Firma Allied High Tech Products Inc.) eingebettet. Anschließend wurden aus den Proben dünne Scheiben mit einer Trennmaschine des Typs Isomet der Firma Buehler herausgetrennt und anschließend mit Siliziumkarbidschleifpapier der Mesh Size Stufen 80-1200 auf eine Dicke von 400-800 μm geschliffen. Das Epoxidharz wurde nach dem Trennen in Wärmebehandlungen unter Argonatmosphäre bei einer Temperatur von 800°C für eine Zeit von 3 bis 6 Stunden rückstandsfrei ausgebrannt. Während des Schleifens wurden die Proben mit handelsüblichem Sekundenklebstoff gestützt, welcher anschließend in Azeton entfernt wurde. Diese Herstellungsweise lieferte nahezu artefaktfreie Proben, jedoch kam es während des Schleifens zu einem Ausbrechen der Kolumnen an der Kante. Manchmal sind zusätzlich jene der 2. oder 3. Reihe betroffen. Aber verglichen zur Gesamtbreite der getesteten Scheiben/Biegebalken führt dies wahrscheinlich nicht zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften und kann vernachlässigt werden. Nach der metallographischen Präparation wurden die Scheiben zu der Firma Viteris Technologies geschickt, die einen speziellen Mikro-EDM-Prozess einsetzt, der an der JHU oder am Forschungszentrum Jülich nicht verfügbar ist, um "Fenster" für die Mikro-Biegeversuche herzustellen. Wegen der zu erwartenden unterschiedlichen mechanischen Verhalten der APS- und PS-PVD-Schichten wurden für die "Fenster" dieser zwei Arten von Schichten unterschiedliche Geometrien festgelegt. Die "Fenster" von APS-Schichten und damit die Biegebalken dieser Schichten sind breiter bzw. länger (3000 μm gegenüber 2000 μm für PS-PVD-Schichten). Zusätzlich weisen die "Fenster"/Biegebalken von APS-Schichten eine verbleibende Bondcoatdicke unter der Schicht von 50 μm auf. Im Falle von PS-PVD-Schichten wurde diese auf 100 μm erhöht. Aus jeder Scheibe wurden 4 "Fenster" herausgearbeitet. Zwei werden für Versuche an Biegebrücken benutzt. Die zwei verbleibenden "Fenster" werden zu Biegebalken geschnitten. In Abbildung 4-8 sind Photographien des Testaufbaus mit einigen Biegebrücken und Biegebalken an einer Probe mit APS-Schicht gezeigt.

Ein modifizierter Mikro-Zugversuchsaufbau bringt die Biegebelastung über einen Laststift aus Stahl (Indenter) auf, der quer zur Schicht verschoben wird. Eine präzise Positionierung und Ausrichtung des Indenters wird über einen 5-Achsen Piezo-Tisch sichergestellt.

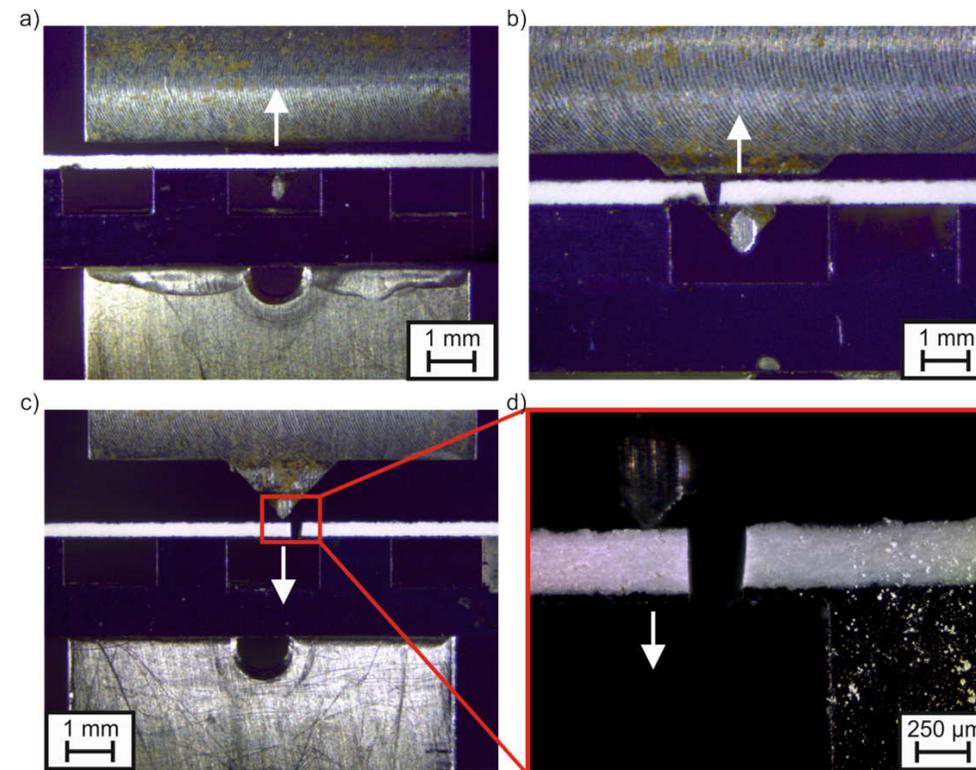


Abbildung 4-8: Photographien von Proben vor den Biegeversuchen (Pfeile markieren Belastungsrichtung): a) APS-Biegebrücke, b) APS-Biegebalken (Test nach „oben“, in WDS-Richtung), c) APS-Biegebalken (Test nach „unten“, in BC-Richtung) und d) vergrößerter Ausschnitt der gleichen Testsituation wie in c)

In einem Biegebrückentest drückt der Indenter des Versuchstands die Brücke in der Mitte nach oben und biegt sie in Richtung der WDS, weg von der Bondcoatseite (vgl. Abbildung 4-8 a)). Dieser Test wird in der Standardprozedur des Kooperationspartners zweimal an zwei verschiedenen Biegebrücken durchgeführt. In einem der beiden Biegebalkentests drückt der Indenter des Messaufbaus den Biegebalken an dessen Ende nach oben, um diesen in Richtung der WDS von der BC-seite weg (vgl. Abbildung 4-8 b)) zu biegen. In dem anderen Biegebalkentest drückt der Indenter von oben, von der WDS-Seite, auf den Balken und biegt diesen nach unten in Richtung des BC (vgl. Abbildung 4-8 c)). In den Biegeversuchen wurde der Indenter mit einer Geschwindigkeit von 150 nm/s verfahren. Biegebrücken mit APS-Schichten wurden bis zu einer maximalen Last von 100 g belastet. Solche mit PS-PVD-Schichten wurden bis zu einer maximalen Last von 50 g belastet. Die Biegebalken wurden im Falle von APS-Schichten bis zu einer maximalen Last von 70 g belastet. Für Biegebalken mit PS-PVD-Schicht wurde die Last weiter auf 40 g reduziert.

Die Kraft wird während des Versuches mit einer Kraftmessdose (mit einer Kapazität von entweder 1 oder 44,5 N) gemessen. Eine schematische 3D-Zeichnung des Mikrobiegeversuchsaufbaus ist in Abbildung 4-9 gezeigt. Da der Elastizitätsmodul eine abgeleitete Größe ist, die nicht direkt gemessen werden kann, werden Vollfeld-Verschiebungen und -Dehnungen mit Hilfe eines optischen Mikroskops bestimmt. Dieses ist mit einer optischen CCD-Kamera des Types PL-782 der Firma Pixelink ausgestattet. Dieser Aufbau gestattet es, den betrachteten Bildausschnitt zwischen mm und einigen hundert μm einzustellen. Digitale Bildkorrelation (engl.: digital image correlation: DIC) wird benutzt um Voll-Feld-Verschiebungen und -Dehnungen aus einer Serie von aufgenommenen Bildern zu bestimmen. Die Software, die den DIC-Algorithmus durchführt, wurde an der JHU auf Basis des Berechnungsprogrammes Matlab (Mathworks) erstellt und kann kostenlos heruntergeladen werden [171-174].

DIC ist eine kamerabasierte Methode zur berührungslosen Verformungsbestimmung. Während der Verformung des Bauteiles werden Bilder von einer oder mehreren Industriekameras aufgenommen. In 2D-Messungen werden an flachen Proben Verschiebungen und Dehnungen in der Oberflächenebene bestimmt. Die zu vermessende Oberfläche muss ein zufälliges Punktmuster aufweisen, das entweder von der natürlichen Oberflächenstruktur gebildet wird, oder künstlich mit verschiedenen Methoden aufgetragen werden kann.

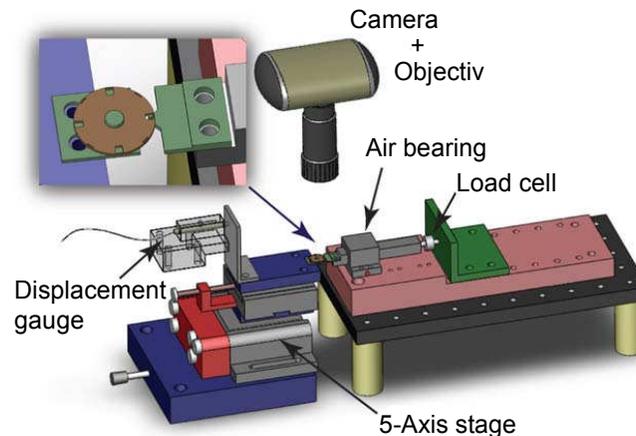


Abbildung 4-9: Schematische 3D-Zeichnung des Mikro-Biegeversuchsaufbaus [88]

Der DIC-Algorithmus arbeitet ähnlich einer Mustererkennungsmethode und zeichnet die Bewegung und die Verformung des erkannten Musters in der Bildebene der aufgenommenen Bilder auf. Aus den gemessenen Pixel-Koordinaten der Musterpunkte können Verschiebungen und Dehnungen mit hoher Ortsauflösung und Genauigkeit berechnet werden. Die Software errechnet sowohl die "wahre" als auch die logarithmische Dehnung aus dem aufgenommenen Fließen des Musters. Messverfahren, die direkt die Veränderung des Abstandes zwischen charakteristischen Punkten oder Markierungen bestimmen, messen die technische Dehnung relativ zum ursprünglichen Abstand der

Punkte. Für die DIC-Analyse wird ein Gitter, ähnlich eines FEM-Gitters über die Bilder gelegt. Analog zu FEM werden Verschiebungen und Dehnungen an Knotenpositionen ausgewertet. Der Elastizitätsmodul wird aus den bestimmten Verschiebungen und Dehnungen über mechanische Berechnungen extrahiert.

Die Lastsituation eines WDS/BC-Doppellagenbiegebalkens besteht aus einer Kombination aus Biege- und Streck- (Membran-) Belastung [175]. Die Finite-Elemente-Methode wird unter Einsatz des kommerziellen Softwarepaketes ABAQUS Standard benutzt, um die Reaktion des Biegebalkens auf diese Belastung zu errechnen. Aus einer Parameterstudie für E_{π} der Schicht wird der Messwert erhalten.

In dem benutzten Model werden dem Bondcoat ein Potenzgesetz-Verfestigungsverhalten sowie elastisch/plastische Eigenschaften zugewiesen [89, 176]. Die elastischen Eigenschaften werden zuvor mit Mikro-Zugversuchen bestimmt.

Mikro-Zugversuche

Die elastischen Eigenschaften des Bondcoat- und Substratmaterials wurden in Mikro-Zugversuchen bestimmt. Zu diesem Zweck wurde eine dicke (3 mm) Bondcoatschicht auf einer Platte aus Inconel IN738 mit den Dimensionen 130 x 110 x 5 mm abgeschieden und anschließend wärmebehandelt. Aus dieser Probe wurden sogenannte "Hundeknochen-" Zugproben mit EDM an der JHU herausgearbeitet. Mikrozugproben wurden sowohl aus dem Bondcoat- als auch aus dem Substratmaterial hergestellt. In Abbildung 4-10 a) ist exemplarisch eine Zugprobe aus Bondcoatmaterial gezeigt. In Abbildung b) ist eine Photographie einer Zugprobe in den Klammern des Versuchsaufbaues gezeigt.

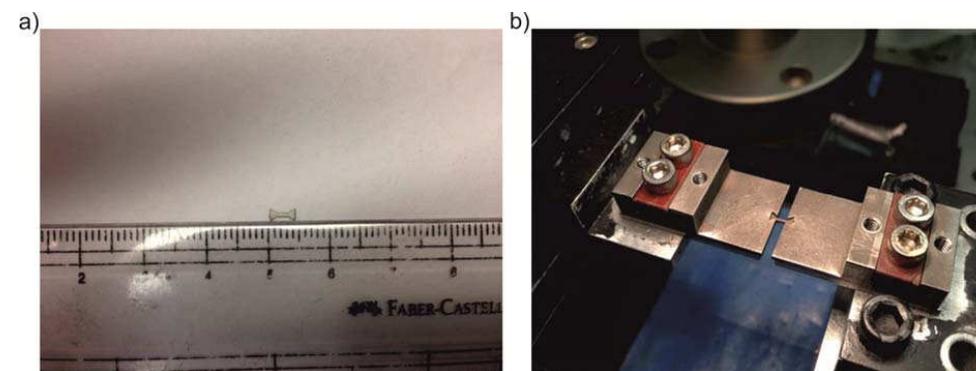


Abbildung 4-10: Photographien der Mikrozugversuche: a) Probe aus Bondcoatmaterial, b) Substratprobe eingebaut im Teststand

Die Zugversuche wurden dehnungs-/verschiebungskontrolliert mit einer Aktorgeschwindigkeit von 50 $\mu\text{m/s}$ durchgeführt. Während des Lastaufbaus "setzt" sich die Probe in der Halterung. Aus diesem Grund würde eine Auswertung dieser Teile der Spannungs-Dehnungskurve zu ungenauen Ergebnissen führen. Daher wurde die Probe während jedes Tests viermal entlastet. Der Aktor wurde mit derselben Geschwindigkeit, die während der Belastung angewendet wird, rückwärts verfahren, bis die gemessene Spannung (gemessene Kraft und daraus automatisch errechnete Spannung) um ca. 150 MPa

abgefallen war. Für jede Substratprobe wurden zwei Entlastungen durchgeführt, während sich die Proben im elastischen Verformungsbereich befanden, und zwei weitere nach beginnender Plastifizierung. Im Falle von Bondcoatproben wurde nahezu keine plastische Verformung beobachtet. Aus diesem Grund wurden alle vier Entlastungen im elastischen Bereich durchgeführt. Nach Beendigung der Tests wurden nur die vier Entlastungsabschnitte der Spannungsdehnungskurven benutzt, um den Elastizitätsmodul zu bestimmen. Vor jedem Test wurden die exakten Abmessungen der Probe vermessen. Die Dicke wurde mit einer mechanischen Messuhr bestimmt.

Die Länge der sogenannten Messstrecke zwischen den Bereichen der Probe, die zum Einklemmen in der Halterung benutzt werden, und die "Breite" der Probe in diesem Bereich wurden aus lichtmikroskopischen Aufnahmen der Proben durch optische Vermessung ermittelt.

In diesen Messungen wurde die Wiedererstarrungszone (engl.: re-cast layer) des EDM-Prozesses in der Bestimmung der Breite der Messstrecke von dieser abgezogen. Der Grund hierfür liegt in der bekanntermaßen geringen Festigkeit sowie der Sprödigkeit dieser Zone. Auf der Ober- und Unterseite der Proben wurde diese Lage abgeschliffen, aber auf den Seiten der Messstrecke ist dies aus geometrischen Gründen nicht möglich. Die gemessenen Messstreckenlänge und Querschnittsfläche der Messstrecke (aus Breite und Dicke der Probe errechnet) gehen als Eingangsdaten in die Matlab-basierte Software ein, die vom Kooperationspartner geschrieben wurde und den Test kontrolliert sowie auswertet. Diese berechnet aus den Werten automatisch die technische Spannung. Die Verschiebung wird mit einer DIC-Technik bestimmt.

Indentermessungen

Zusätzlich zu den Mikrobiegeversuchen wurden Indentermessungen durchgeführt, um die elastischen Eigenschaften von mit APS und PS-PVD hergestellten WDS-Proben zu untersuchen. Im Verlauf des Versuches wird während des Eindringens des Indenters und der Entlastung die Last gemessen. Aus dem automatisch erstellten Plot der Last über der Eindringtiefe wird der Elastizitätsmodul bestimmt. Diese Ergebnisse können nicht mit denen der Mikrobiegeversuche verglichen werden, aber sie können unterschiedliche Verhalten und Trends bei Vergleich der Proben untereinander aufzeigen. Für jede Probe wurden die Messungen in Reihen durchgeführt. Die erste Reihe wurde kurz oberhalb der Grenzfläche WDS/BC positioniert. In einer Reihe wurden 5 Messungen durchgeführt und die nächsten Reihen wurden jeweils 50 µm über der vorherigen Reihe positioniert. Die Anzahl der Reihen variierte in Abhängigkeit der Schichtdicke der untersuchten Probe. Die Eindringtiefe wurde bei allen Versuchen automatisch auf 2 µm begrenzt

5. Methoden zur Modellierung der Bildung von Clustern

In Kapitel 3.2 wurde die Hypothese erläutert, dass im PS-PVD-Prozess kein Schichtaufbau über eine reine Gasphasenabscheidung direkt aus einzelnen Atomen bzw. Molekülen, sondern über eine Kondensation von Nanopartikeln abläuft [3]. Eine Kondensation könnte im PS-PVD-Prozess durch eine schnelle Absenkung der Temperatur während der Expansion des Plasmas, oder in einer Strömungsgrenzschicht an den zu beschichtenden Objekten auftreten. Aufgrund der für manche Anwendungen vorteilhaften, von denen des Bulk-Materials abweichenden, Eigenschaften von Nanopartikeln, sind technische Prozesse zur Herstellung solcher Partikel und mathematische Modelle zu deren Beschreibung entwickelt worden [177, 178]. In dieser Arbeit wurden solche Ansätze zur Beschreibung der Keimbildung auf Grundlage der klassischen Keimbildungstheorie [179] angewendet. Dabei wurde auf Ergebnisse und Abschätzungen aus [3, 128, 131, 132] zurückgegriffen.

Beschreibung des Plasmastrahles

Zur möglichst einfachen Beschreibung des expandierenden Strahles wurde ein Modell verwendet, das das Ausströmen eines Fluides aus einem Druckbehälter in ein ruhendes, strömungsfreies Fluid gleicher Art beschreibt [180]. Hier wird angenommen, dass die verbleibende Rest-Ar-Atmosphäre im PS-PVD-Prozess in diesem Sinne dem Ar/He-Plasma entspricht und dass der Druck im Inneren des Strahls dem Umgebungsdruck entspricht [128, 132]. In Abbildung 5-1 ist der Strahlverlauf mit einigen Geschwindigkeitsverläufen skizziert [180].

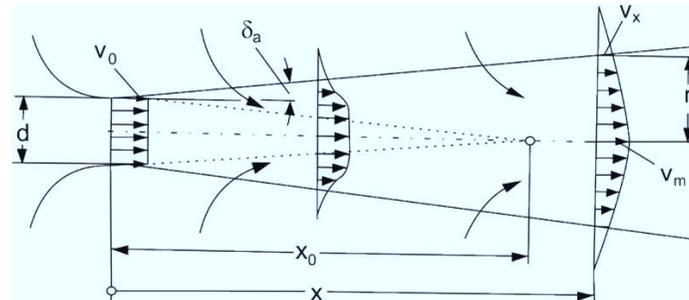


Abbildung 5-1: Düse des Plasmagenerators (schematisch) und Strahlkegel sowie Geschwindigkeitsverläufe des verwendeten Modells [180]

Der Strahl verlässt die Düse des Plasmagenerators mit dem Enddurchmesser d mit der konstanten Geschwindigkeit v_0 . Die Länge x_0 des Kegels, in dem der Bereich konstanter Geschwindigkeit entlang der Strahlachse schmaler wird, hängt gemäß [180] :

$$x_0 = d/m$$

Formel (5.1)

von dem Strahlparameter m ab. Nach [180] beträgt $m = 0,3$ für einen ausgeprägt turbulenten Strahl und $m = 0,1$ für einen vollständig laminaren Strahl und kann innerhalb dieses Intervalls angepasst werden. Die Geschwindigkeiten in der Strahlmitte v_m und am Strahlrand v_x berechnen sich nach [180] zu:

$$v_m = v_0 \cdot x_0 / x \quad \text{Formel (5.2)}$$

$$v_x = v_m \cdot 0,5 \quad \text{Formel (5.3)}$$

Modellbedingt werden die Geschwindigkeiten in dem Bereich $x \leq x_0$ überschätzt. Sie liegen oberhalb von v_0 . Aus diesem Grund wurde dieser Bereich bei der Berechnung von weiteren Größen ausgelassen. Da es sich hierbei um die heißesten Zonen des Strahles handelt, ist das Auftreten von Nukleation hier nicht zu erwarten. Der Mittelwert der Geschwindigkeit über den Strahlquerschnitt wurde unter der Annahme eines parabelförmigen Geschwindigkeitsverlaufes bestimmt:

$$v_{mi} = \frac{(v_m - v_x)}{\sqrt{2}} + v_x \quad \text{Formel (5.4)}$$

Mit den Geschwindigkeitsverläufen kann der Strahlöffnungswinkel δ_a und der Strahlradius r_a bestimmt werden:

$$\delta_a = \arctan \left[0,707 \cdot m \cdot \sqrt{0,5 \ln(v_m / v_x)} \right] \quad \text{Formel (5.5)}$$

$$r_a = m \cdot \sqrt{0,5 \cdot \ln 2} \cdot x \quad \text{Formel (5.6)}$$

Aus den bekannten Eingangsgrößen v_0 und d ist der Ausgangsvolumenstrom \dot{V}_0 bekannt:

$$\dot{V}_0 = v_0 \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad \text{Formel (5.7)}$$

Der Volumenstrom im Strahl ergibt sich damit nach [180] zu:

$$\dot{V} = 2 \cdot m \cdot \dot{V}_0 \cdot x / d \quad \text{Formel (5.8)}$$

Aus der Änderung von \dot{V} entlang der Strahlachse wurden vereinfachend, unter der Annahme einer adiabatischen Zustandsänderung mit der Isentropenbeziehung, die Verläufe von Temperatur und Druck abgeschätzt. Die temperaturabhängigen Werte für κ wurden zuvor mit Hilfe des Berechnungsprogrammes CEA2 der NASA bestimmt und angefitet. Das

Programm minimiert die Energie des Systems unter Annahme eines chemischen Gleichgewichtes. Die Druckabhängigkeit von κ bei sehr hohen Temperaturen kann im vorliegenden Druckbereich vernachlässigt werden.

Das YSZ wird hier als ZrO_2 angenommen. Später wird gezeigt werden, dass ZrO_2 bei den zur Keimbildung geeigneten Bedingungen als ZrO_2 Molekül und nicht als ZrO , freies Zr und O_2 oder Zr^+ und O^+ vorliegt. Im Folgenden wird die Bezeichnung Molekül verwendet. Die Bezeichnung Monomer ist ebenfalls gebräuchlich [181]. Aus der geförderten Pulvermenge (16 g/min) wurde mit der molaren Masse von ZrO_2 und der Avogadro-Konstante N_A der Teilchenstrom von ZrO_2 Molekülen bestimmt. Bezogen auf \dot{V} ergibt sich die Anzahlkonzentration der ZrO_2 Moleküle in $1/m^3$, zu:

$$n_{ZrO_2} = \frac{\dot{m}_{ZrO_2} \cdot N_A}{M_{ZrO_2} \cdot \dot{V}} \quad \text{Formel (5.9)}$$

Dabei wird angenommen, dass die dampfförmige Keramik gleichförmig denselben Raum einnimmt wie das Plasma. Jedoch deuten experimentelle Befunde auf eine Konzentration der Keramik im Zentrum des Strahls hin. Es wurde angenommen, dass Moleküle und Partikel der Strömung mit der Strömungsgeschwindigkeit folgen und aufgrund ihres geringen Massenanteils keine Rückwirkung auf die Strömung ausüben [179]. Für die auftretenden Partikeldurchmesser $\bar{D}_p < 100$ nm ergeben sich nach [179] sehr kleine Werte für die Stokeszahl $St \ll 1$.

Beschreibung der Keimbildung

Die Kondensation von Partikeln/Clustern ausgehend von einer metastabilen, übersättigten Phase läuft über Keimbildung (Nukleation) ab und wird durch die klassische Keimbildungstheorie beschrieben. Diese wurde bereits 1926 von Volmer und Weber [182] aufgestellt und von Becker und Döring [183], Frenkel [184] und Zeldovich [185] erweitert. Vergleichsweise neuere Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von Katz [186, 187] und Girshick [181, 188-191]. Die Keimbildungstheorie bilanziert die durch den Phasenwechsel in den Gleichgewichtszustand freiwerdende Energie und die Nukleationsbarriere, d.h. die notwendige Energie zur Schaffung einer neuen Phasengrenzfläche. Eine hierzu wichtige Größe ist die Sättigung S , welche als das Verhältnis des Partialdruckes der zu kondensierenden Phase zum Sättigungspartialdruck bzw. dem Dampfdruck definiert ist:

$$S = \frac{p_{ZrO_2}}{p_{sat,ZrO_2}(T)} \quad \text{Formel (5.10)}$$

An Literaturangaben von Samsonov [192] für den Sättigungsdampfdruck wurde eine Exponentialfunktion angefitet,

$$p' = 12,865 \cdot 10^9 \cdot \text{EXP}\left(\frac{-55776,658}{T'}\right) \quad \text{Formel (5.11)}$$

darin entspricht $p' = \frac{P_{sat,ZrO_2}}{Pa}$ und $T' = \frac{T - 273,15K}{K}$.

Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes erfolgt hier, entgegen der üblich Konvention in °C, aufgrund der Angabe der Daten in [192] in °C. Der Partialdruck wurde über die Zustandsgleichung idealer Gase bestimmt [179].

$$p_{ZrO_2} = n_{ZrO_2} \cdot \rho \cdot k_B \cdot T \quad \text{Formel (5.12)}$$

Zur Aufstellung der Keimbildungstheorie wurde die Annahme getroffen, dass die Kontinuumsthermodynamik anwendbar ist. Dies ist jedoch in der Realität nicht zutreffend [178, 179, 191]. Um den entstehenden Fehler zu minimieren, wurden Modifikationen der klassischen Keimbildungstheorie entwickelt, welche experimentellen Ergebnissen für verschiedene eingeschränkte Intervalle der Temperatur in K T und des Sättigungszustandes S besser entsprechen [179]. In der Berechnung einer kritischen Partikel-/Clustergröße D_{Cl}^* unterscheiden sich die Modelle in der Regel nicht. Diese wurde hier nach Friedlander berechnet [193]:

$$D_{Cl}^* = \frac{4 \cdot \sigma_{ZrO_2} \cdot v_{ZrO_2}}{k_B \cdot T \cdot \ln(S)} \quad \text{Formel (5.13)}$$

Dazu muss das Molekülvolumen v_{ZrO_2} und die Oberflächenspannung σ_{ZrO_2} bekannt sein. k_B ist die Boltzmann-Konstante. Um mit der Theorie praktisch rechnen zu können, muss die Annahme getroffen werden, dass σ_{ZrO_2} eines nanokristallinen Clusters/flüssigen Nano-Tröpfchens derjenigen eines makroskopischen Tropfens, oder der Oberflächenenergie eines Festkörpers entspricht [179, 191]. Diese Annahme ist in der Realität nicht erfüllt, weil die Eigenschaften solch nanoskaliger Partikel oder Tropfen, wie bereits erwähnt, aufgrund des veränderten Verhältnisses zwischen Oberfläche und Volumen von denen des Bulk-Materials abweichen. Die Oberflächenenergie eines nanokristallinen Clusters/flüssigen Nano-Tröpfchens kann jedoch mit existierenden Messverfahren nicht bestimmt werden. Hier wurde 1,2 N/m² angenommen [194]. Das Molekülvolumen v_{ZrO_2} wurde über die Feststoffdichte ρ_{ZrO_2} abgeschätzt [179]:

$$v_{ZrO_2} = \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2} \cdot N_A} \approx 3,835 \cdot 10^{-29} m^3 \quad \text{Formel (5.14)}$$

Aus diesem lassen sich wiederum der Moleküldurchmesser d_{ZrO_2} , die Moleküloberfläche o_{ZrO_2} sowie die Molekülmasse m_{ZrO_2} bestimmen [179]:

$$d_{ZrO_2} = \left(\frac{6 \cdot v_{ZrO_2}}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \approx 4,184 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad \text{Formel (5.15)}$$

$$o_{ZrO_2} = d_{ZrO_2}^2 \cdot \pi \approx 4,499 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \quad \text{Formel (5.16)}$$

$$m_{ZrO_2} = \frac{M_{ZrO_2}}{N_A} \approx 2,165 \cdot 10^{-25} \text{ kg} \quad \text{Formel (5.17)}$$

Über geometrische Betrachtungen kann unter der Annahme sphärischer Partikel die Anzahl von Molekülen eines kritischen Partikels/Clusters erhalten werden [179]:

$$n_{Cl}^* = \frac{D_{Cl}^{*3} \cdot \pi}{6 \cdot v_{ZrO_2}} \quad \text{Formel (5.18)}$$

Werden in Formel 5.10 und Formel 5.11 kleinere Werte für T eingesetzt ergeben sich kleinere Werte für p_{sat, ZrO_2} und der Sättigungszustand S steigt an. Werden diese wiederum in Formel 5.13 und Formel 5.18 eingesetzt, sinken der Durchmesser eines kritischen Keimes D_{Cl}^* und die Anzahl von Molekülen in diesem Keim n_{Cl}^* ab, es werden immer kleinere Keime stabil.

Die klassische Keimbildungstheorie [182] beschreibt auch die Geschwindigkeit mit der kritische Keime in Abhängigkeit des Sättigungszustandes S gebildet werden. Die Keimbildungsrate J gibt die Anzahl der entstehenden Partikel pro Volumen und Zeit an. Verschiedene Autoren haben unterschiedliche Ansätze für J angegeben. Ein Modell, das für Aerosolbildung oft gut mit experimentell ermittelten Daten übereinstimmt, stammt von Friedlander [193]:

$$J = \left[\frac{p_{ZrO_2} \cdot n_{ZrO_2} \cdot v_{ZrO_2}}{k_B \cdot T} \right] \cdot \left[\frac{2 \cdot \sigma}{\pi \cdot m_{ZrO_2}} \right]^{0.5} \cdot \exp \left[\frac{-16 \cdot \pi \cdot \sigma^3 \cdot v_{ZrO_2}^2}{3 \cdot (k_B \cdot T)^3 \cdot (\ln S)^2} \right] \quad \text{Formel (5.19)}$$

Eine Verbesserung, die als "kinetische" Keimbildungstheorie bezeichnet wird, wurde von Girshick entwickelt [189]. Dieses Modell wurde hier angewandt.

$$J_{kin} = J \cdot (1/S) \cdot \exp \left[\frac{\sigma \cdot o_{ZrO_2}}{k_B \cdot T} \right] \quad \text{Formel (5.20)}$$

In beiden Modellen zur Keimbildungsrate wird das Wachstum von Keimen über Kondensation, d.h. Zusammenstöße mit Molekülen, die anhaften, und ihr Zerfall über Abdampfung aufsummiert. Für einen idealen übersättigten Dampf wird die Kondensation gemäß der kinetischen Gastheorie beschrieben. Die Abdampfungsrate wird durch eine Bilanzierung des Unterschiedes in der Gibb'schen freien Enthalpie eines Moleküls in der Gasphase und derjenigen eines Moleküls als Teil eines Keimes beschrieben. Der

Unterschied in der physikalischen Betrachtung der beiden Modelle ist der Gleichgewichtszustand in der Gasphase, auf den sich diese Bilanzierung bezieht. In der klassischen Theorie wird als Referenzpunkt das metastabile Gleichgewicht in dem vorliegenden Gasgemisch, mit dem entsprechenden Sättigungsgrad und der Temperatur, verwendet. Dieser wird beschränkt, d.h. seine Veränderung durch die ablaufende Keimbildung wird nicht berücksichtigt. In der kinetischen Theorie wird der imaginäre, aber stabile Gleichgewichtszustand eines Gasgemisches der gleichen Temperatur, das gerade gesättigt ($S = 1$) vorliegen würde, als Referenzpunkt verwendet [189].

Beschreibung des Partikelwachstums

Zu der entstehenden Partikelgrößenverteilung tragen neben der Keimbildung (Nukleation), das Zusammenstoßen (Koagulation) und Verschmelzen von Partikeln (Koaleszenz) und Zusammenstöße mit Molekülen, die an der Oberfläche der Partikel haften bleiben (Kondensation) bei [179]. Smoluchowski [195, 196] entwickelte den ersten Ansatz zur Beschreibung der Koagulation auf dem viele heutzutage eingesetzte Modelle weiterhin basieren. Die Kondensation ist in der Beschreibung der Koagulation beinhaltet. Dieses Modell setzt einige Annahmen voraus. Partikel und Moleküle werden als sphärische Körper betrachtet und es wird vorausgesetzt, dass nach der Koagulation zweier Partikel/Moleküle vor einem weiteren Stoß genügend Zeit zur Einförmung eines neu entstehenden größeren sphärischen Partikels über Koaleszenz bleibt.

Die Querschnittsfläche der Partikel ist eine wichtige Einflussgröße in der Bestimmung der Geschwindigkeiten der Prozesse Koagulation und Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche über Koagulationsfrequenzen. In der Realität kommt es in Fällen, in denen Sinterprozesse schnell ablaufen, nicht zu einer vollständigen Koaleszenz und es entstehen unregelmäßig geformte Partikel mit größeren Querschnitten. Für solche versinterte Partikel unterschätzt das Modell die Geschwindigkeiten der Koagulation und Kondensation [179]. Ansätze zur Bestimmung der Koagulationsfrequenzen für unterschiedliche Strömungszustände sind in [179] angegeben. Um den Strömungszustand zu überprüfen, wurde die Knudsenzahl aus der mittleren freien Weglänge der zu betrachteten Partikel/Moleküle λ und dem Partikeldurchmesser D_p nach Formel 3.1 bestimmt. Die mittlere freie Weglänge λ kann nach [197] über die mittlere Geschwindigkeit der Partikel/Moleküle, der allgemeinen Gaskonstante für ein ideales Gas R und der Kreiskonstante π abgeschätzt werden:

$$\bar{c} = \left(\frac{8}{\pi} \cdot R \cdot T \right)^{0.5} \quad \text{Formel (5.21)}$$

Die mittlere freie Weglänge lässt sich mit \bar{c} , der Viskosität μ und der Dichte ρ bestimmen:

$$\lambda = \frac{32 \cdot \mu}{5 \cdot \pi \cdot \bar{c} \cdot \rho} \quad \text{Formel (5.22)}$$

Für PS-PVD-Bedingungen ergeben sich hohe Knudsenzahlen [128, 132]. Die Strömung liegt als freie molekulare Strömung vor. Hier wurden für Kn Werte von $4,82 \cdot 10^5$ - $3,13 \cdot 10^6$ bestimmt. Für die mittlere freie Weglänge aller Partikel/Moleküle im Plasmagasstrom mit Durchmessern von $4 \cdot 10^{-10}$ m bis $8 \cdot 10^{-10}$ m wurden Werte von $1,27 \cdot 10^{-3}$ - $8,22 \cdot 10^{-3}$ m erhalten. Die freien Weglängen stützen die hier getroffene Annahme, dass die Temperatur der gasförmigen Keramik der Temperatur des Plasmas entspricht. Im Vergleich zu dem Spritzabstand von 1 m liegen genügend Stöße zwischen Keramik- und Plasmamolekülen vor, um ihre Energien anzugleichen. Der Koagulationskoeffizient für eine freie Molekulare Strömung β^{FM} in $1/(m^3 \cdot s)$ lässt sich nach [179] bestimmen:

$$\beta_{i,j}^{FM} = \left(\frac{3 \cdot k_B \cdot T}{\rho_{ZrO_2}} \right)^{0.5} \cdot \left(\frac{1}{D_1^3 + D_2^3} \right)^{0.5} \cdot (D_1 + D_2)^2 \quad \text{Formel (5.23)}$$

Darin entsprechen D_1 und D_2 den Durchmessern der an dem Stoß beteiligten Partikel $d_{\bar{p}}$ oder dem Moleküldurchmesser d_{ZrO_2} .

Numerische Integration von Partikelgröße und -anzahl

Mit der bestimmten mittleren Geschwindigkeit wurde die Flugzeit für den typischen Spritzabstand von 1 m bestimmt. Diese wurde in 10000 Zeitschritte unterteilt und alle relevanten Größen einmal für jeden Zeitschritt ausgewertet. In jedem Zeitschritt i werden Quellterme (bezogen auf das Umgebungsvolumen) pro Zeit für die Anzahlkonzentration der Moleküle $Q_{n_{ZrO_2}}$, für die Anzahl der Partikel Q_{n_p} und für das Gesamtvolumen der Partikel Q_{V_p} bestimmt, mit der Zeitschrittlänge multipliziert und mit den Ausgangswerten n_{ZrO_2} , n_p und n_p aus dem vorherigen Schritt $i - 1$ aufaddiert:

$$n_{ZrO_2,i} = Q_{n_{ZrO_2}} \cdot \Delta t + n_{ZrO_2,i-1} \quad \text{Formel (5.24)}$$

$$n_{p,i} = Q_{n_p} \cdot \Delta t + n_{p,i-1} \quad \text{Formel (5.25)}$$

$$V_{p,i} = Q_{V_p} \cdot \Delta t + V_{p,i-1} \quad \text{Formel (5.26)}$$

Das hier verwendete Model ist um den Berechnungsaufwand zu reduzieren monodispers, d.h. in jedem Berechnungsschritt wird die Anzahl der Partikel n_p mit einem gemittelten sphärischen Volumen pro Partikel (=Partikelvolumen) \bar{v}_p bestimmt. Dieses ergibt sich aus dem Gesamtvolumen der Partikel V_p und n_p nach dem Schritt:

$$\bar{v}_p = \frac{V_p}{n_p} \quad \text{Formel (5.27)}$$

Aus diesem wiederum wird über:

$$\bar{D}_p = \left(\frac{6 \cdot \bar{v}_p}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Formel (5.28)}$$

der mittlere Durchmesser eines Partikels bestimmt, der als Eingangsgröße in die Kollisionsfrequenzen in die Bestimmung der Quellterme des nächsten Schrittes eingeht [179]. Daneben kann aus diesem die Anzahl der Moleküle (Monomere) in einem Partikel g bestimmt werden:

$$g = \frac{\bar{v}_P}{v_{ZrO_2}} \quad \text{Formel (5.29)}$$

Die Bestimmung der jeweiligen Quellterme erfolgt in Abhängigkeit des Sättigungszustandes S . In dem verwendeten Modell bleibt die Anzahlkonzentration der ZrO_2 Moleküle n_{ZrO_2} im Falle einer nicht vorhandenen Übersättigung $S < 1$ konstant und $Q_{n_{ZrO_2}}$ ergibt sich zu 0.

Wenn eine Übersättigung vorliegt, und der Durchmesser eines kritischen Keimes D_{Cl}^* sowie die Keimbildungsrate J bestimmbar sind, wird die Molekülanzahl um die Moleküle verringert, die bei der Keimbildung "verbraucht" werden. Diese ergibt sich aus dem Produkt der Rate der gebildeten Keime und der Anzahl an Molekülen aus der sich jeweils ein Keim zusammensetzt.

Zusätzlich nimmt n_{ZrO_2} um die an der Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche beteiligten Moleküle ab. In der Keimbildungstheorie ist eine Bilanzierung von Keimwachstum durch Kondensation und Keimschrumpfung durch Abdampfung beinhaltet. In den Termen, die das Wachstum bestehender Partikel durch Kondensation, also die Kollision mit Molekülen, beschreiben ist die Abdampfung jedoch nicht berücksichtigt. Girshick beschreibt in [181, 191] eine Methode nach [198] um dies zu berücksichtigen. Dabei wird ähnlich zu der Beschreibung der Abdampfung in der Keimbildungstheorie ein Abdampfungskoeffizient definiert [181, 191]:

$$E = \beta_{P(g-1),ZrO_2} \cdot n_S \cdot EXP \left\{ \left[\frac{\sigma \cdot \theta_{ZrO_2}}{k_B \cdot T} \right] \cdot \left[g^{\frac{2}{3}} - (g-1)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad \text{Formel (5.30)}$$

Dieser Ansatz enthält eine Kollisionsfrequenz für ein Partikel aus $g-1$ Molekülen $\beta_{P(g-1),ZrO_2}$ (analog zu Gleichung 5.23) und die Anzahlkonzentration der ZrO_2 Moleküle, die bei einem Sättigungsverhältnis $S=1$ vorliegen würde n_S :

$$n_S = \frac{p_{sat,ZrO_2}(T) \cdot N_A}{R \cdot T} \quad \text{Formel (5.31)}$$

In den Quelltermen für die Anzahlkonzentration der ZrO_2 Moleküle n_{ZrO_2} wird die Abnahme an Molekülen durch die Kondensation jeweils betragsmäßig um das Produkt aus dem Verdampfungskoeffizienten und der Partikelanzahl verringert. Dies beschreiben die Quellterme [179, 198]:

$$Q_{n_{ZrO_2}} = 0 \quad , S < 1$$

$$Q_{n_{ZrO_2}} = \underbrace{-J \cdot n_{Cl}^*}_{\text{Keimbildung}} - \underbrace{\beta_{ZrO_2,P} \cdot n_{ZrO_2} \cdot n_p}_{\text{Kondensation}} + \underbrace{n_p \cdot E}_{\text{Abdampfung}} \quad , S > 1$$

Formel (5.32)

Neben den bereits erwähnten Stoßarten beeinflusst die Koagulation zweier Partikel der mittleren Größe \bar{v}_p , bei der ein größeres Partikel geformt wird den Quellterm der Anzahl der Partikel/Cluster pro Volumen Q_{n_p} . Diese verringert die Anzahl pro Volumen von Partikeln der mittleren Größe \bar{v}_p um jeweils ein Partikel pro Stoß. Der Grund hierfür ist die Mittelung der Partikelgröße in diesem Modell in jedem Schritt. Dadurch wird bei der Verschmelzung zweier Partikel zu einem größeren, die Partikelanzahl mit einer mittleren Größe um ein Partikel kleiner und die mittlere Größe steigt an. In anderen Modellen werden verschiedene sogenannte Partikelklassen von Partikeln verschiedener Größen betrachtet. In diesem Fall geht die Partikelanzahl der beiden Klassen, der an dem Stoß beteiligten Partikel, um je ein Partikel zurück. Gleichzeitig steigt die Partikelanzahl einer größeren Klasse, in die das neu entstehende Partikel einzuordnen ist, um ein Partikel an.

Dieser Stoßprozess läuft immer unabhängig von dem Sättigungszustand S ab. Liegt ein Übersättigungszustand vor, steigt die Partikelanzahl um jene Partikel an, die bei der homogenen Keimbildung, ausgedrückt über die Keimbildungsrate J , entstehen. Die Kondensation von einzelnen Molekülen auf die Oberfläche vorhandener Partikel und die dem entgegenwirkende Abdampfung, beeinflussen \bar{v}_p , haben jedoch keinen Effekt auf n_p . In dem Modell kann es nicht zur vollständigen Verdampfung eines Partikels kommen.

Über die Keimbildung werden nur Partikel gebildet, die stabil sind, d.h. nicht mehr aufgelöst werden können. Diese wachsen über die Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche oder Koagulation der Partikel weiter an. Damit wird eine vollständige Verdampfung auch in der Realität noch unwahrscheinlicher. Die Partikel sind automatisch größer als ein kritischer Keim. Aus diesem Grund muss der Einfluss der Abdampfung auf die Kondensation in den Quelltermen für n_p nicht berücksichtigt werden [179]:

$$Q_{n_p} = \underbrace{-\frac{1}{2} \cdot \beta_{p,p} \cdot n_p^2}_{\text{Koagulation der Partikel}}, S < 1$$

$$Q_{n_p} = \underbrace{-\frac{1}{2} \cdot \beta_{p,p} \cdot n_p^2}_{\text{Koagulation der Partikel}} \underbrace{+ J}_{\text{Keimbildung}}, S > 1 \quad \text{Formel (5.33)}$$

In der Bilanzierung von V_p wird zunächst das durch neu entstehende Partikel hinzukommende Volumen berücksichtigt. Dazu wird der entsprechende Term für die homogene Keimbildung der Moleküle dieser Partikel mit dem mittleren Molekülvolumen multipliziert. Daneben wird die Volumenzunahme der Partikel durch die Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche berücksichtigt, in dem die Anzahl der nach den entsprechenden Stoßprozessen an Partikeln anhaftenden Moleküle mit dem Molekülvolumen multipliziert wird. Die Zunahme des Gesamtvolumens der Partikel durch die Kondensation wird analog zur Änderung der Anzahlkonzentration der Moleküle um den Term für die Abdampfung verringert. Da das verwendete Modell die Abdampfung von der Oberfläche von existierenden Partikeln nur als Einschränkung der Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche berücksichtigt, wird die Veränderung des Gesamtvolumens nur für

übersättigte Bedingungen bestimmt. Damit sind die Quellterme für das Gesamtvolumen [179]:

$$Q_{V_p} = \underbrace{+\beta_{ZrO_2,P} \cdot n_{ZrO_2} \cdot n_p \cdot v_{ZrO_2}}_{\text{Kondensation}} - \underbrace{n_p \cdot E \cdot v_{ZrO_2}}_{\text{Abdampfung}} + \underbrace{J \cdot n_{Cl}^* \cdot v_{ZrO_2}}_{\text{Keimbildung}}, S > 1 \quad \text{Formel (5.34)}$$

In dem hier verwendeten monodispersen Modell entspricht $Q_{V_p} = -Q_{n_{ZrO_2}} \cdot v_{ZrO_2}$. Dies gilt jedoch für Modelle mit verschiedenen Partikelklassen nicht mehr. Aus diesem Grund werden die Formeln hier vollständig angegeben.

In Anhang 9.4 wird gezeigt, dass der Ansatz für die Abdampfung, speziell im Falle von relativ kleinen Partikeln, wenn der Unterschied zwischen g und $g - 1$ signifikant ist, zu einer Überschätzung und zu einer vollständigen Wiederverdampfung des auf bestehende Partikel aufkondensierenden Materials führt. Um dies zu umgehen und aber dennoch einen Einfluss der Abdampfung zumindest für größere Partikel zu berücksichtigen, wurde die Beschreibung der Abdampfung hier vereinfacht. Für größere Partikel nähert sich der Exponentialterm in Gleichung 5.30 zu 1 an und der Unterschied zwischen den Kollisionsfrequenzen β_{P,ZrO_2} und $\beta_{P(g-1),ZrO_2}$ ist nicht signifikant ausgeprägt. Damit kann in den Quelltermen der Term $(n_{ZrO_2} - n_s)$ ausgeklammert werden:

$$Q_{n_{ZrO_2}} = 0, S < 1$$

$$Q_{n_{ZrO_2}} = \underbrace{-J \cdot n_{Cl}^*}_{\text{Keimbildung}} - \underbrace{\beta_{ZrO_2,P} \cdot (n_{ZrO_2} - n_s) \cdot n_p}_{\text{Kondensation und Abdampfung}}, S > 1 \quad \text{Formel (5.35)}$$

Die Quellterme für n_p bleiben unverändert, weil die Kondensation und die Abdampfung, nicht zur Veränderung der Partikelanzahl beitragen. Für den vereinfachten Ansatz zur Beschreibung der Abdampfung erfolgt die Berechnung der Quellterme für V_p gemäß:

$$Q_{V_p} = \underbrace{+\beta_{ZrO_2,P} \cdot (n_{ZrO_2} - n_s) \cdot n_p \cdot v_{ZrO_2}}_{\text{Kondensation und Abdampfung}} + \underbrace{J \cdot n_{Cl}^* \cdot v_{ZrO_2}}_{\text{Keimbildung}}, S > 1 \quad \text{Formel (5.36)}$$

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Modelle für die Abdampfung werden in 9.4 beschrieben und diskutiert.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 Optimierung der Lebensdauer von PS-PVD-beschichteten WDS

Einige der in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse wurden bereits in [199] veröffentlicht.

6.1.1 „Standard“ PS-PVD-Parameter ohne zusätzlichen Sauerstoff

Bei diesen Proben (Testreihe A: WDS 2469 + WDS 2470 + WDS 2379) wurde versucht, gute Lebensdauerergebnisse aus [3] zu reproduzieren. Diese Proben dienten mit ihrer „typischen“ PS-PVD-Schicht als Ausgangspunkt für die weitere (Mikrostruktur-) Optimierung. In Abbildung 6-1 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Schichten dargestellt, die analog zu den getesteten Zyklertproben beschichtet wurden. Es lassen sich keine Unterschiede der Schichtstruktur zu den in [3] gezeigten Schichten erkennen. Bei einer höheren Vergrößerung, wie sie in Abbildung 6-1 c) und d) gezeigt ist, lässt sich erkennen, dass zwischen den Kolumnen der Schicht kleine, rundliche Partikel verschiedener Durchmesser in die Schicht eingebaut sind. Als mögliche Ursache wurden Pulverpartikel, die aufgrund von ungünstiger Injektion in den Plasmastrahl entweder nicht in die heißesten Regionen des Plasmas gelangen oder zu kurz im Plasma verweilen und daher wieder erstarrt sind, vermutet. Auch eine zu grobe Pulverfraktion könnte eine mögliche Ursache für das Auftreten dieser Teilchen sein [3]. Ein Vergleich von einzelnen Eigenschaften der Schichten, z.B. Kolumnenbreite und Kolumnenanzahl, ist aufgrund von auftretender Inhomogenität der Schichten zueinander und innerhalb einer Schicht über die Schichtdicke (z.B. unterschiedliches Anschneiden der Kolumnen durch den Querschliff) schwierig. In Abschnitt 6.5.1 ist ein systematischer Vergleich unter Verwendung einer modifizierten Linienschnittmethode beschrieben. In Abbildung 6-1 c) und d) sind REM-Aufnahmen der untersten 20-50 μm der Schicht und der Grenzfläche WDS/BC gezeigt. Direkt über dem BC ist die Schicht verändert; eine Zone, die im Rückstreuerelektronenbild heller als die normale Schicht wirkt, ist zu erkennen. Ein hellerer Bildbereich weist bei der Verwendung dieses Detektors zur Bilderzeugung auf das Vorhandensein von Atomen mit höherer Ordnungszahl hin. Das Ergebnis einer EDX-Punktmessung, das in Abbildung 6-1 e) gezeigt ist, bestätigt, dass eine Interdiffusionszone vorliegt. BC-Material, insbesondere Ni und Co, ist in die Schicht diffundiert. Während der PS-PVD-Abscheidung dieser YSZ-Schicht auf BC wurden Substratoberflächentemperaturen zwischen 1000°C bis 1100°C gemessen. Dies liegt innerhalb des in [3] definierten Temperaturfensters für die Beschichtung. Bei höheren Substratoberflächentemperaturen, kommt es zu noch deutlicheren Diffusionseffekten, die die Lebensdauer deutlich reduzieren. Aber auch vergleichsweise niedrige Oberflächentemperaturen während der Abscheidung unter 1000°C führen zu niedrigen Lebensdauern.

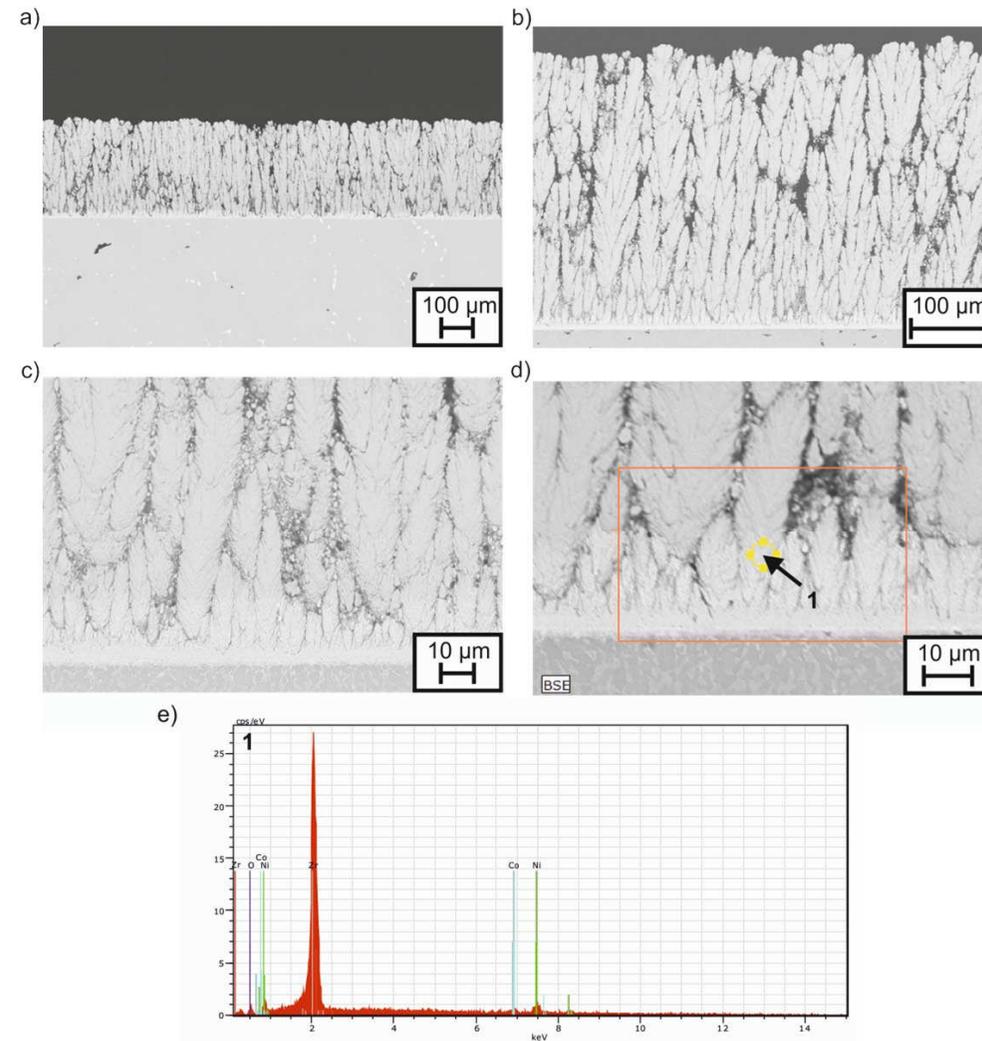


Abbildung 6-1: REM-Aufnahmen von PS-PVD-Schichten die ohne zusätzlichen Sauerstoff beschichtet wurden im Ausgangszustand: a) Übersicht, b) - d) Details der untersten Schichtbereiche, e) Ergebnis einer EDX-Punktmessung an Interdiffusionszone (Messposition ist in d) durch Pfeil markiert)

In [3] wurde als Ursache die Bildung von Ungleichgewichts-Aluminiumoxidphasen gefunden. Lebensdauerergebnisse von PS-PVD-Proben, die ohne zusätzlichen Sauerstoff innerhalb des Temperaturfensters beschichtet wurden, sind in Abbildung 6-2 gezeigt. Diese Ergebnisse wurden in Thermozyklertests bei 1250°C Oberflächentemperatur und Ofentests bei 1100°C erhalten. Ofentests erlauben die Untersuchung von mehreren Proben gleichzeitig, wenn auch die Testbedingungen im Thermozyklertest näher an den realen Verhältnissen in der Turbine liegen.

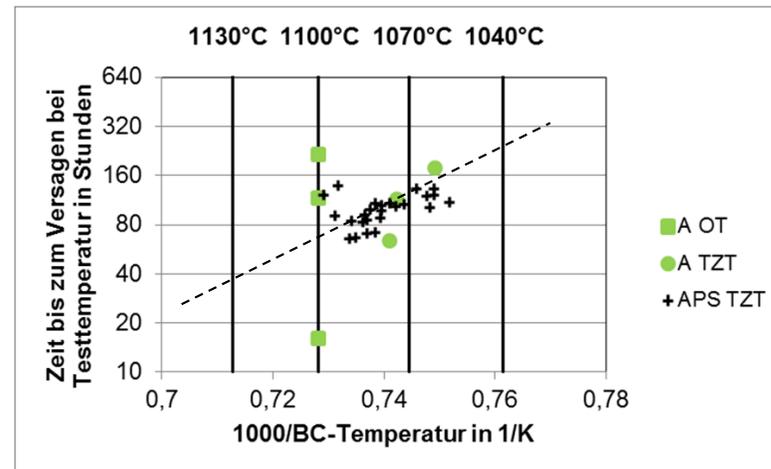


Abbildung 6-2: Arrhenius-Auftragung der Lebensdauerergebnisse für Ofentests (OT) und Thermozykliertests (TZT) der Testreihe A

Die Ergebnisse sind in einer Arrheniusdarstellung aufgetragen, d.h. die Zeit über die das Schichtsystem insgesamt der Testtemperatur ausgesetzt war, ist logarithmisch über dem Kehrwert der Temperatur aufgetragen, die an der Grenzfläche WDS/BC vorlag. Die Zeit bei hoher Temperatur wurde errechnet, indem die Anzahl der Zyklen im Thermozyklertest oder im Ofentest bis zum Versagen mit der jeweiligen Haltezeit bei hoher Temperatur multipliziert wurde. Diese beträgt 5 Minuten im Thermozyklertest und 2 Stunden im Ofenzyklus. Die Grenzflächentemperatur wurde mit einem eindimensionalen Wärmeleitungsmodell aus den Dicken der WDS und des BC sowie den im Testverlauf bestimmten mittleren Oberflächen- und Substrattemperaturen bestimmt. In Ofentests entspricht die BC-Temperatur aufgrund der isothermen Testdurchführung der Testtemperatur. Diese Auftragung ermöglicht den Vergleich von Lebensdauern trotz unterschiedlicher Grenzflächentemperatur, welche einen großen Einfluss auf die erreichbare Lebensdauer artgleicher Schichten hat. Dies wiederum ermöglicht den Vergleich unterschiedlicher Testreihen mit z.B. unterschiedlicher Schichtdicke, oder von unterschiedlichen Testbedingungen [9]. Des Weiteren ist das Versagen von WDS oft direkt mit dem Wachstum der TGO-Lage verbunden, welches über die daran beteiligten Diffusionsprozesse ebenfalls eine Arrheniusabhängigkeit von der Temperatur aufweist. In dem Diagramm zeigt eine Verschiebung von Punkten senkrecht nach oben, welche einer höheren Lebensdauer bei gleicher Grenzflächentemperatur entspricht, eine bessere Leistungsfähigkeit der Schicht an. Analog dazu, zeigt auch eine Verschiebung horizontal nach links, welche einer gleichbleibenden Lebensdauer bei höherer Grenzflächentemperatur entspricht, eine höhere Leistungsfähigkeit der Schicht. Für APS-Schichten wurde beobachtet, dass eine Veränderung der Grenzflächentemperatur um 30 K, die Lebensdauer verdoppeln bzw. halbieren kann. Zur Orientierung wurden in die Diagramme Linien durch die Punktwolken gelegt, die einen solchen Zusammenhang entsprechen (Diese Linien entsprechen keinen Fits an die Punkte).

Sowohl in Ofen- als auch in Zyklertests wird für Proben, die ohne zusätzlichen Sauerstoff gespritzt wurden, eine große Streuung der Lebensdauer beobachtet. Im Allgemeinen liegen die Lebensdauern dieser Schichten mit ~700-2100 Zyklen in den Thermozyklertests mindestens in der gleichen Größenordnung, die in [3] beobachtet wurde. Solche PS-PVD-Schichten ohne zusätzlichen Sauerstoff stellen jedoch keine Verbesserung gegenüber APS-Schichten dar, wie der Vergleich zu Lebensdauerergebnissen solcher Schichten in Abbildung 6-2 zeigt.

In Abbildung 6-3 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von mittels PS-PVD ohne die Einleitung zusätzlichen Sauerstoffes beschichteten Proben nach dem Versagen in Thermozyklertests oder Ofentests gezeigt.

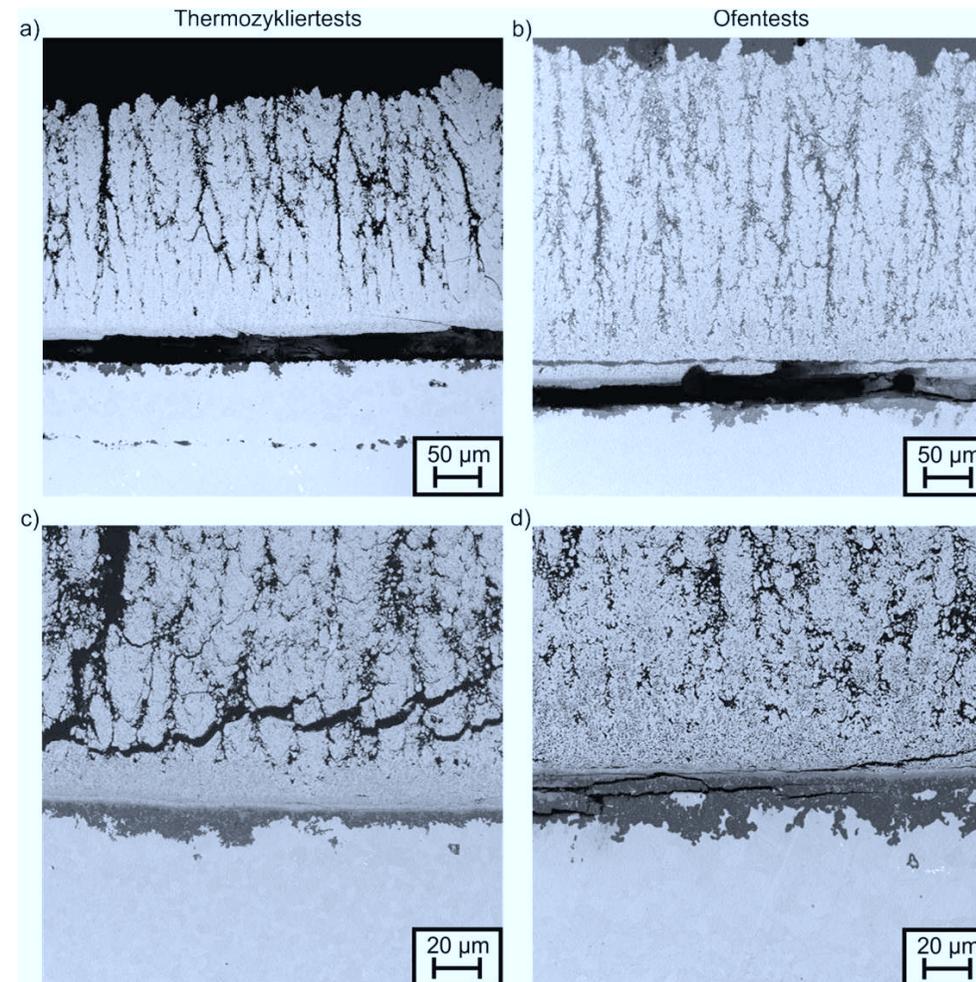


Abbildung 6-3: REM-Aufnahmen von PS-PVD-Schichten ohne zusätzlichen Sauerstoff nach dem Versagen in Ofen- und Thermozyklertests bei 1250°C Oberflächentemperatur: a) WDS 2594 nach 2145 Zyklen im Thermozyklertest, c) WDS 2595 nach 763 Zyklen im Thermozyklertest, b) und d) WDS 2599 nach 108 Ofenzyklen

Während des Tests kommt es in beiden Testverfahren zu einem Wachstum der bereits im Ausgangszustand beobachteten Interdiffusionszonen. Dies geschieht vermutlich im Anfangsstadium des Tests, bevor die Bildung einer geschlossenen Al_2O_3 -TGO-Schicht dieses verhindert. Das Ergebnis einer EDX-Messungen an WDS 2597 nach dem Versagen in einem Ofentest in Abbildung 6-4 bestätigt nochmals das Vorliegen einer solchen Zone. Aus Basis der bei der Abscheidung vorliegenden Oberflächentemperatur und der bei den Tests vorliegenden Temperatur an der Grenzfläche von in beiden Fällen 1100°C und den Zeiten bei hoher Temperatur $t_{\text{Temperatur}}$ während der Beschichtung und während der Tests wurden Diffusionslängen L über:

$$L = 2 \cdot \sqrt{D \cdot t_{\text{Temperatur}}} \quad \text{Formel (6.1)}$$

bestimmt. In [200] sind gemessene Werte der Diffusionskoeffizienten von Ni und Co in einkristallinem YSZ angegeben. Mit diesen wurden hier Diffusionslängen von bis zu einem μm bestimmt. Es muss angemerkt werden, dass die Diffusionskoeffizienten in realem, fehlerbehaftetem und porösem Material deutlich größer sind. Die mit Literaturdaten für Einkristalle bestimmten Werte deuten darauf hin, dass der in den Experimenten beobachtete Umfang der Diffusion plausibel ist.

Durch eine bildoptische Messung der Dicke dieser Zonen ließ sich jedoch kein Zusammenhang belegen. Trotzdem wird die Lebensdauer vermutlich umso deutlicher reduziert, je ausgeprägter das Ablaufen von Interdiffusion während der Abscheidung ist. Der versagensrelevante Riss verläuft in der Regel horizontal durch die Interdiffusionszone. Dieser für die Schichten, die ohne zusätzlichen Sauerstoff abgeschieden wurden, auftretende Versagensmechanismus ist ein Erklärungsansatz für die große Streuung der Lebensdauer.

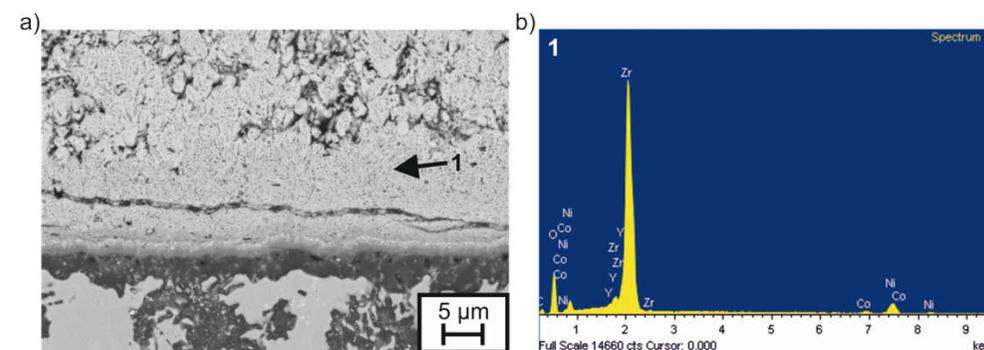


Abbildung 6-4: REM-Untersuchung von WDS 2597 nach Versagen nach 8 Zyklen in einem Ofentest (16 h bei 1100°C): a) Detail eines Risses, b) EDX-Punktmessung in Interdiffusionszone

Zunächst wurde ein Zusammenhang zwischen der Dicke der Interdiffusionszonen und der Lebensdauer vermutet. Diese hängt wiederum vermutlich von dem Ausmaß ab, in dem bereits während der Abscheidung Interdiffusion in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur auftritt.

6.1.2 YSZ-Doppellagensysteme

Die Grenzfläche zwischen der kolumnaren Struktur von PS-PVD-Schichten und dem BC, deren Anhaftung vermutlich ähnlich wie bei EB-PVD-Schichten hauptsächlich chemischer und nicht mechanischer Art ist, ist ein Schwachpunkt von nicht optimierten PS-PVD-Schichten [3]. Aus diesem Grund wurden parallel zu der Optimierung der Schichten Doppellagenschichtsysteme mit einer APS-Zwischenschicht untersucht. Die mechanische Verklammerung dieser Schichten ist gut verstanden und in der Regel nicht ursächlich für ein Versagen. Dieser Vorteil der APS-Schicht sollte in den Doppellagensystemen mit der höheren Dehnungstoleranz von PS-PVD-Schichten an der Oberfläche kombiniert werden. Dabei wurden verschiedene Doppellagensysteme mit unterschiedlichen Dicken der Gesamtschichtsysteme sowie der PS-PVD- und der APS-Schichten untersucht. Die untersuchten Systeme sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Die Schichtdicken von Testreihe A sind zum Vergleich ebenfalls aufgeführt. Ein mögliches Problem der Doppellagenschichtstruktur besteht darin, dass die APS-Schichten mit ihrer Splatstruktur nicht die Dehnungstoleranz aufweisen, durch die sich die kolumnare Schicht auszeichnet. Dies könnte zu einem Abplatzen der Schichten voneinander oder vom Substrat führen. Aus diesem Grund wurde auch eine Variante untersucht, bei der die APS-Schicht so gespritzt wurde, dass Segmentierungsrisse zum Zweck des Spannungsabbaus in der Schicht entstehen. Aufgrund der, für die beabsichtigte industrielle Anwendung möglicherweise zu hohen, Gesamtdicke wurden in späteren Testreihen dünnere Gesamtschichtdicken angestrebt. Auch das relative Schichtdickenverhältnis wurde verändert, weil für die beabsichtigte Funktion der verbesserten Anhaftung theoretisch dünne APS-Schichten geeignet sind. Die Abscheidung der kolumnaren Schichten erfolgte in allen Doppellagentestreihen unter Zugabe von Sauerstoff.

Tabelle 8: Untersuchte Doppellagenschichtsysteme

Testreihe	Probennummern	Aufbau der Doppellagenstruktur
A	WDS 2469 + WDS 2470 + WDS 2379	320 µm PS-PVD
B	WDS 2382 + WDS 2383 + WDS 2384	400 µm APS + 200 µm PS-PVD
C	WDS 2388 + WDS 2389 + WDS 2390	400 µm APS segmentiert + 200 µm PS-PVD
D	WDS 2385 + WDS 2386 + WDS 2387 + WDS 2110 + WDS 2111 + WDS 2112	50 µm APS + 300 µm PS-PVD
E	WDS 2113 + WDS 2114 + WDS 2115	150 µm APS + 150 µm PS-PVD

In Abbildung 6-5 sind exemplarisch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dreier verschiedener Doppellagensysteme gezeigt. Anhand von b) und weiteren Mikrostrukturaufnahmen dieser Probe wurde eine Rissdichte von ca. 5 Rissen pro mm bestimmt. Bei der Vergrößerung der Übersichtsaufnahmen ist bereits zu erkennen, dass das Kolumnenwachstum bevorzugt an Erhöhungen am Substrat beginnt. Diese Tendenz war bereits in [3] beschrieben worden. Hier dienen die Erhöhungen der letzten Splat-Lage als solche Startpunkte. In Abbildung 6-5 d) und e) sind exemplarisch für das

Doppellagenschichtsystem aus a) Detailaufnahmen des Überganges zwischen APS- und PS-PVD-Schicht gezeigt. Es existiert keine Übergangszone zwischen den unterschiedlichen Mikrostrukturen. Die kolumnare Struktur wächst lokal betrachtet auf der Oberfläche der obersten Splat-Lage auf, wie auf einer polierten Oberfläche. Die Oberflächenrauheit der APS-Oberfläche führt jedoch global betrachtet zu einer Veränderung der PS-PVD Mikrostruktur. Die Kolumnen wachsen breiter und stehen in größerem Abstand zueinander. Ein Ansatz für eine Optimierung dieser Struktur könnte eine Reduzierung der Oberflächenrauigkeit der APS-Schicht sein, da eine glattere Oberfläche die Anhaftung und die Eigenschaften der PS-PVD-Schicht positiv beeinflusst.

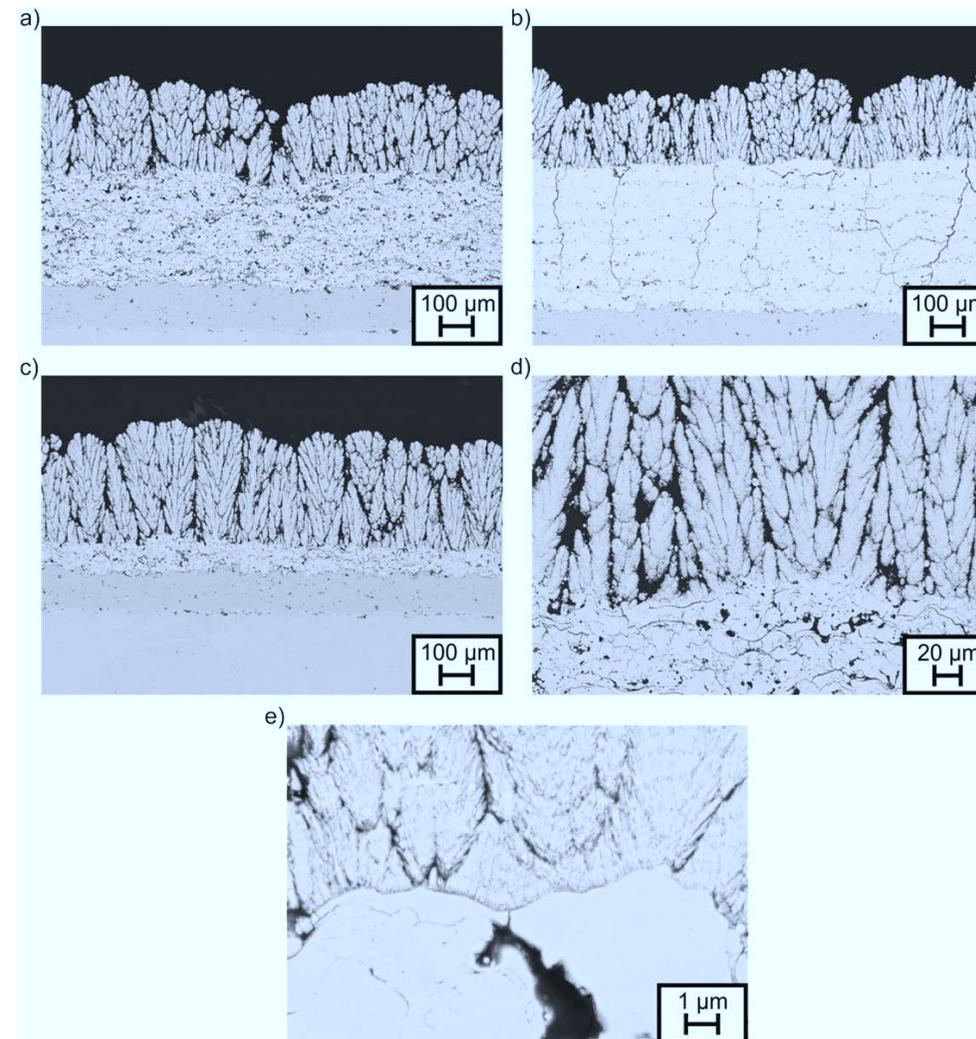


Abbildung 6-5: REM-Aufnahmen von Doppellagenschichtsystemen: a) Testreihe B, b) Testreihe C, c) Testreihe D, d) Detail der PS-PVD-Schicht und der APS-Schicht für Testreihe B und e) Grenzfläche APS/PS-PVD für Testreihe B

Die Lebensdauerergebnisse dieser Schichten sind in Abbildung 6-6 mit denen der Testreihe A verglichen. Anhand eines Vergleiches mit ebenfalls aufgetragenen Lebensdauerergebnissen von APS-Schichten zeigt, dass die Lebensdauern in derselben Größenordnung liegen. Daneben gilt für die Doppellagensysteme die bereits zuvor erwähnte Beziehung zwischen Lebensdauer und Grenzflächentemperatur, die bereits im Falle von APS-Schichten bereits vielfach im IEK-1 beobachtet und beschrieben wurde.

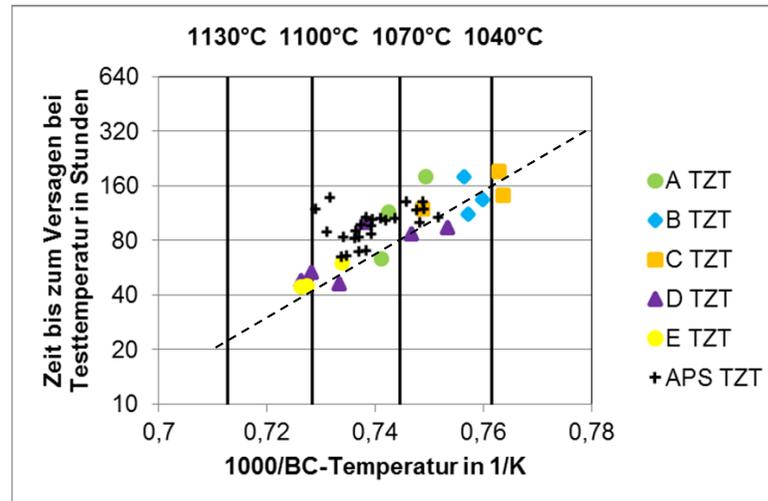


Abbildung 6-6: Arrhenius-Auftragung von Lebensdauerergebnissen für Thermozyklertests (TZT): Vergleich der Testreihen B-E mit Testreihe A

Somit muss geschlussfolgert werden, dass die Doppellagenstruktur keine Verbesserung gegenüber APS- oder PS-PVD-Monolagenschichten darstellt. Ein Vergleich der Doppellagen-Schichtsysteme untereinander zeigt, dass eine höhere Gesamtschichtdicke zu einer niedrigeren Grenzflächentemperatur und zu einer höheren Lebensdauer führt. Ein ähnlicher Effekt wird durch eine höhere Gesamtdichte der Schichtsysteme (segmentierte APS-Schichten im Vergleich zu normalen APS-Schichten) beobachtet.

Die gleichen Tendenzen sind auch in einem Plot der nach dem Versagen bildoptisch bestimmten TGO-Dicken in Abbildung 6-7 zu erkennen. Eine geringe Schichtdicke bzw. hohe Grenzflächentemperatur führt zu einer hohen TGO-Schichtdicke beim Versagen. In Abbildung 6-8 sind lasermikroskopische Aufnahmen einiger Proben mit Doppellagenschichtssystemen nach dem Versagen im Thermozyklertest exemplarisch gezeigt.

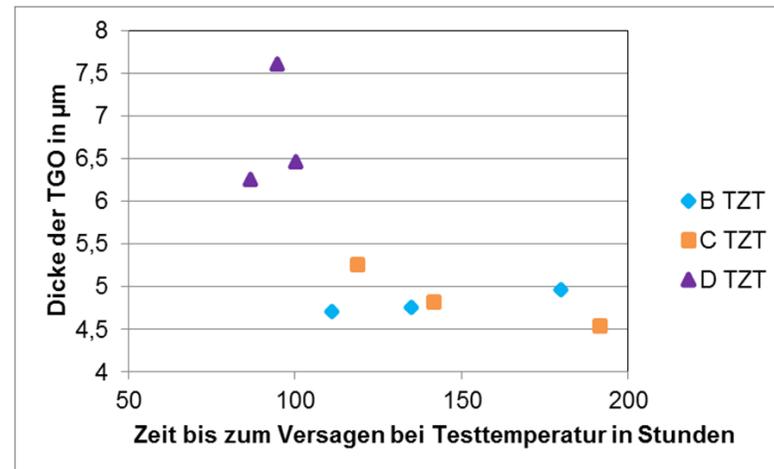


Abbildung 6-7: Auftragung der gemessenen TGO-Dicken gegen die Lebensdauer

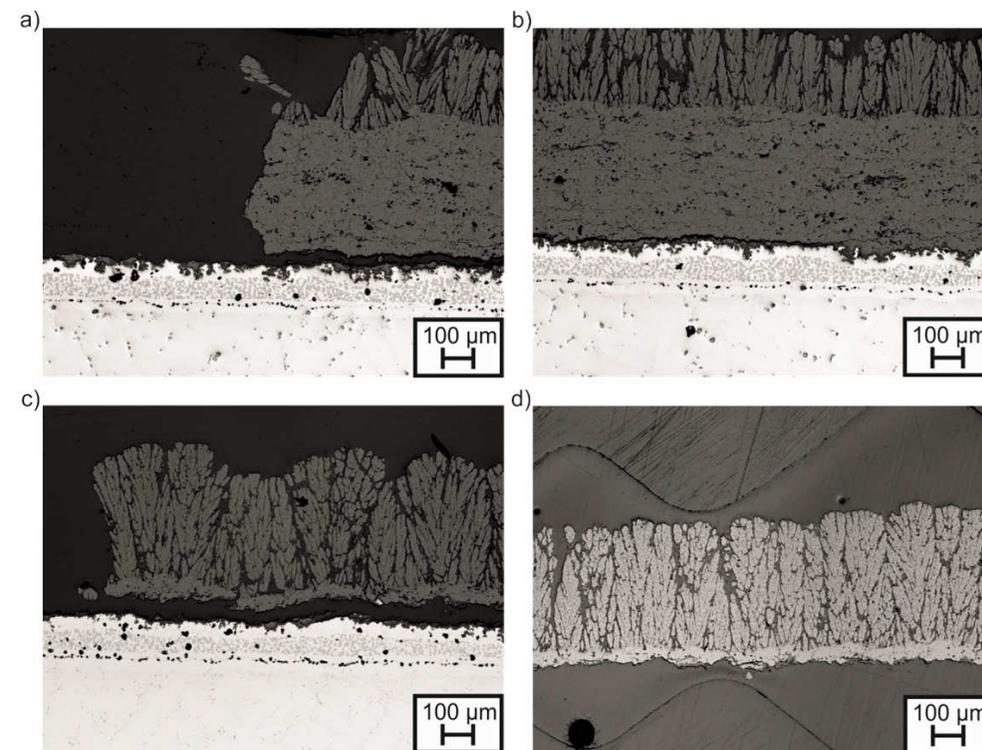


Abbildung 6-8: Lasermikroskopische Aufnahmen von Doppellagensystemen nach Versagen in Thermozyklertests bei $1200^{\circ}\text{C}/1050^{\circ}\text{C}$: a) und b) WDS 2384 nach 1619 Zyklen, c) WDS 2386 nach 1040 Zyklen und d) abgeplatzter Doppellagenschichten nach Versagen von WDS 2383 nach 1332 Zyklen

Für alle Proben verläuft der Riss nahe der Grenzfläche zwischen TGO und der untersten APS-Lage. Auch in Bereichen tiefer innerhalb der Schicht, die noch nicht versagt haben, sind Risse durch die Grenzfläche oder zwischen den unteren Lagen der APS-Schicht zu beobachten. Diese Versagensart wird oft für APS-WDS beobachtet. Zusätzlich sind eine Verarmung der aluminiumreichen β -Phase in dem BC und eine Interdiffusionszone zwischen BC und Inconel-Substrat zu erkennen. Im Falle mehrerer getesteter Doppellagenproben war es möglich, nach dem Test abgeplatzte Stücke des Doppellagensystems metallographisch zu präparieren. Lasermikroskopische Aufnahmen eines Fragmentes sind in Abbildung 6-8 d) gezeigt. Die Doppellagenstruktur bleibt selbst nach der Abplatzung vom Substrat intakt. Damit kann die gute Anhaftung der kolumnaren Struktur an der Oberfläche der APS Schichten bestätigt werden.

6.1.3 Einfluss der Abscheiderate zu Beginn der Abscheidung

Bei der Herstellung weiterer Proben (Testreihen F bis I) wurde die Abscheiderate während der ersten Minuten der Beschichtung über die Umdrehungsgeschwindigkeiten der Pulverförderscheiben reduziert. Die untersuchten Variationen sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9: Untersuchte Variationen von Schritten mit reduzierter Abscheiderate

Testreihe	Probennummern	Beschichtungsschritte mit Abscheideraten
F	WDS 2461 + WDS 2462 + WDS 2463 + WDS 2464	2,1 $\mu\text{m}/\text{min}$ für 1 min + 7,3 $\mu\text{m}/\text{min}$ für 2 min + 14,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ für 19 min
G	WDS 2465 + WDS 2466 + WDS 2467	1,1 $\mu\text{m}/\text{min}$ für 1 min + 4,9 $\mu\text{m}/\text{min}$ für 2 min + 14,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ für 19,5 min
H	WDS 2468 + WDS 2375 + WDS 2376	2,1 $\mu\text{m}/\text{min}$ für 5 min + 7,3 $\mu\text{m}/\text{min}$ für 5 min + 14,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ für 15 min
I	WDS 2584 + WDS 2585 + WDS 3586 + WDS 2587 + WDS 2588	2,1 $\mu\text{m}/\text{min}$ für 20 min + 7,3 $\mu\text{m}/\text{min}$ für 2 min + 14,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ für 16 min

Diese Schritte wurden für eine Zielgesamtschichtdicke für PS-PVD-Schichten von ca. 320 μm gewählt. Neben der reduzierten Abscheiderate wurde während einer von 3-4 Minuten auf 10 Minuten verlängerten Vorwärmzeit ein Sauerstoffstrom von 4,0 Liter pro Minute zugeführt und der BC auf dem Substrat voroxidiert. Das Vorwärmen erfolgte mit dem Plasmastrahl. Dabei wurde der Schwenkwinkel des Plasmastrahls von den während der Beschichtung angewendeten 8° auf 10° vergrößert. Die Einleitung von Sauerstoff wurde während der Beschichtung fortgesetzt, um sicherzustellen, dass eine stöchiometrische

Schicht aufgebaut wurde. In Abbildung 6-9 sind REM-Aufnahmen analog beschichteter Proben im Ausgangszustand dargestellt.

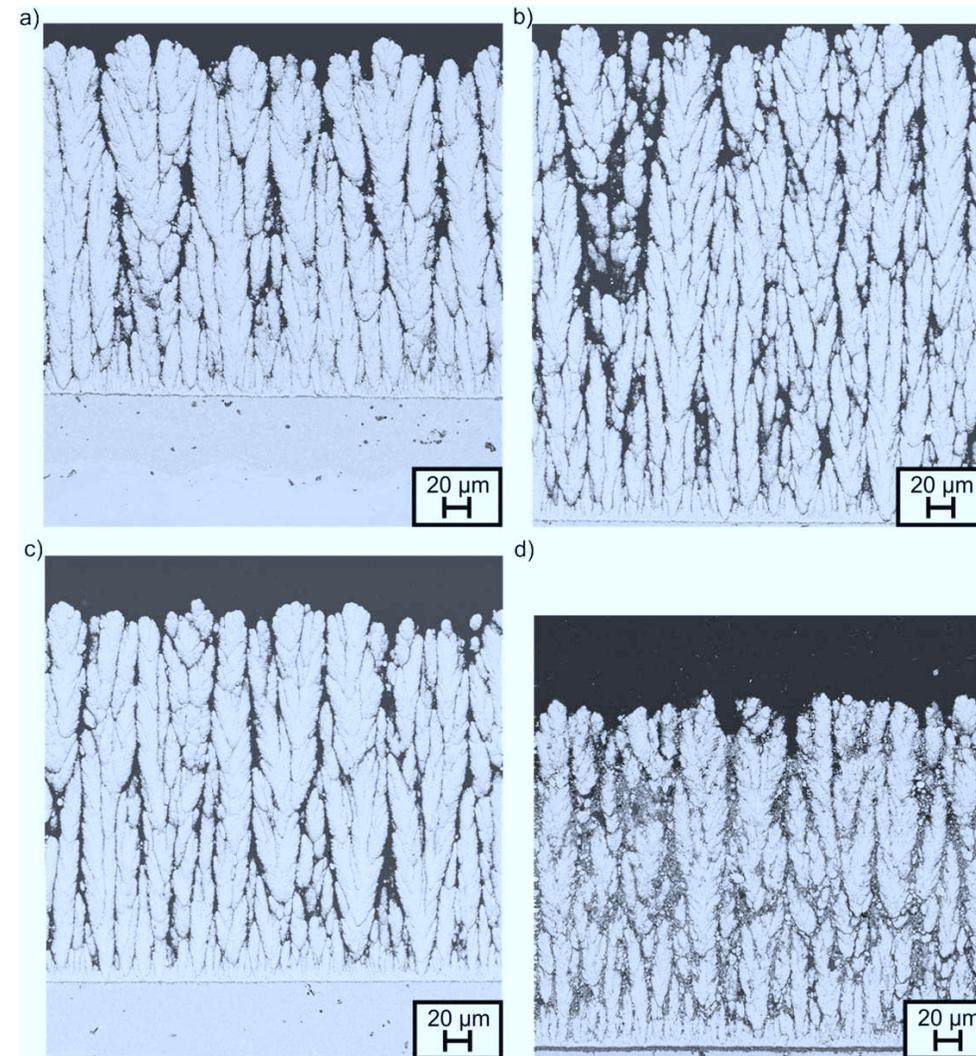


Abbildung 6-9: REM-Übersichts-Aufnahmen von PS-PVD Schichten mit reduzierter Abscheiderate und Voroxidation der BC-Oberfläche: a) Testreihe F, b) Testreihe G, c) Testreihe H und d) Testreihe I

Die Motivation für die Veränderung der Abscheiderate war eine mögliche Beeinflussung des Schichtaufbaus der Bereiche direkt an der Grenzfläche zum BC. Direkt an der Grenzfläche ist in PS-PVD-Schichten stets eine Zone zu beobachten, die dichter erscheint. Direkt auf der Oberfläche entstehen viele Kolumnenkeime. Während des fortschreitenden Schichtaufbaus werden durch unterschiedliche Wachstumsraten einzelne Kolumnen bevorzugt. Diese wachsen weiter und bauen die Schicht auf, während das Wachstum der anderen Kolumnen gestoppt wird. Mögliche Ursachen für diese Veränderung der Mikrostruktur während des

Schichtwachstums sind Abschattungseffekte, die zum Wachstum einer kolumnaren Struktur beitragen, und die bevorzugte Anlagerung von Molekülen oder Clustern an energetisch günstigen Positionen der wachsenden Kristallstruktur.

Es wurde vermutet, dass z.B. über eine Beeinflussung dieser Abschattungseffekte die Mikrostruktur über die verringerte Abscheiderate verändert und die Anhaftung zum BC verbessert werden könnte. Eine Probe wurde bereits in [3] nach der Herstellungsrouten von Testreihe F hergestellt und zeigte eine deutliche Verbesserung der Lebensdauer. In dieser Arbeit wurde die Verbesserung, die durch diese Art der Herstellung erzielt wird, weiter untersucht. Für weitere Optimierungen ist es entscheidend zu bestimmen, ob eine weitere Reduzierung der Abscheiderate oder eine Erhöhung der Schichtdicke, die bei dieser geringen Rate abgeschieden wird, einen größeren Einfluss auf die Lebensdauer der Zyklierproben hat. Aus diesem Grund wurde in den weiteren Testreihen zum einen die Abscheiderate während der ersten und den beiden folgenden Minuten der Beschichtung nochmals reduziert (Testreihe G) bzw. die Dauer der Beschichtungsschritte mit reduzierter Förderrate verlängert (Testreihe H und I).

Es fällt auf, dass in der Schicht in Abbildung 6-9 d) die Anzahl der in die Schicht eingebauten kugelförmigen Partikel erhöht ist. Während einer Inspektion der PS-PVD Anlage nach der Abscheidung dieser Schichten wurde ein beschädigter Pulverinjektor entdeckt. Durch die nicht optimale Injektion wird das Pulver nicht vollständig verdampft. Der Einfluss dieser eingebetteten Partikel auf die Erosionsbeständigkeit der Schichten ist unbekannt. Proben die zum selben Zeitpunkt gespritzt wurden, zeigten jedoch Lebensdauerergebnisse, die nicht signifikant schlechter als die von vergleichbaren Proben sind. In Abbildung 6-10 sind höhere Vergrößerungen der unteren Bereiche der Schichten und der TGO-Lage, die während der Voroxidierung gebildet wurde, gezeigt. Mit der hohen Auflösung des REM wird eine dichtere Zone am unteren Rand der Schichten sichtbar. Eine solche Zone ist zu erwarten, da eine solche Schicht unabhängig von der Abscheiderate immer in PS-PVD-Schichten auftritt. Sie entsteht aufgrund der bereits erwähnten höheren Kolumnendichte an der Grenzfläche. Durch eine vermutete unterschiedliche Wachstumsrate verschiedener Kolumnen treten Selektierungsprozesse auf und die Kolumnendichte nimmt mit ansteigender Schichtdicke ab. Messungen der Kolumnendichte werden in Abschnitt 6.5.1 beschrieben. Zunächst wurde vermutet, dass die reduzierte Abscheiderate die Dicke dieser Bereiche erhöht. Eine Vermessung dieser Zonen hat diesen Eindruck jedoch nicht bestätigt. Es muss angemerkt werden, dass für eine statistisch gültige Aussage deutlich mehr Proben vermessen werden müssten als hier vorlagen.

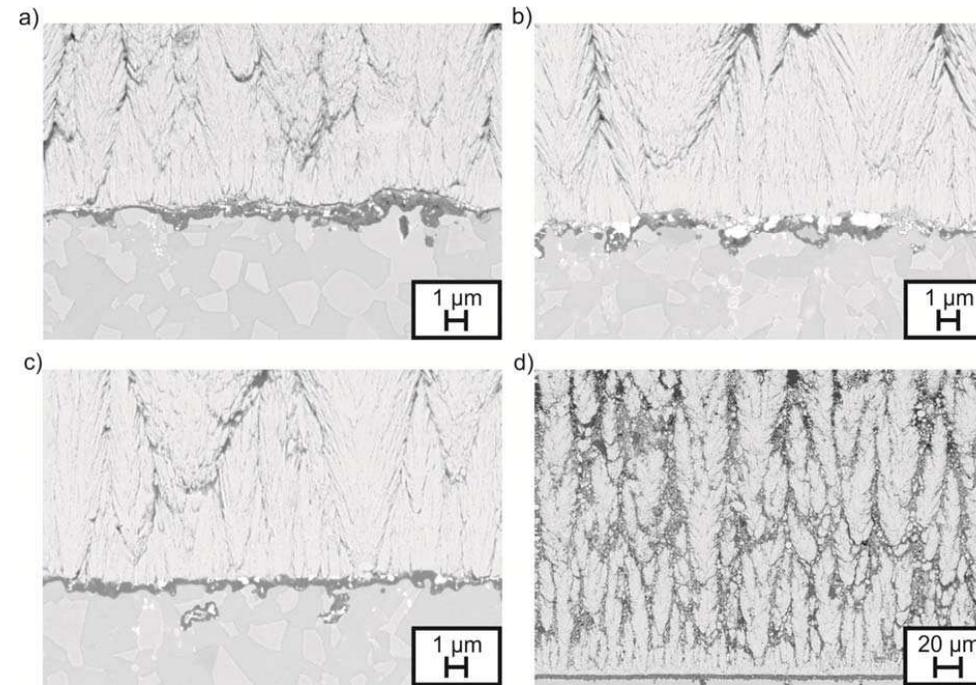


Abbildung 6-10: REM-Detail-Aufnahmen der unteren Schichtbereiche und Grenzflächen von PS-PVD Schichten mit reduzierter Abscheiderate und Voroxidation der BC-Oberfläche: a) Testreihe F, b) Testreihe G, c) Testreihe H und d) Testreihe I

In Abbildung 6-11 sind die Lebensdauerergebnisse der ersten Testreihe mit reduzierter Abscheiderate F denjenigen der Schichten der Testreihe A ohne zusätzlichen Sauerstoff gegenübergestellt.

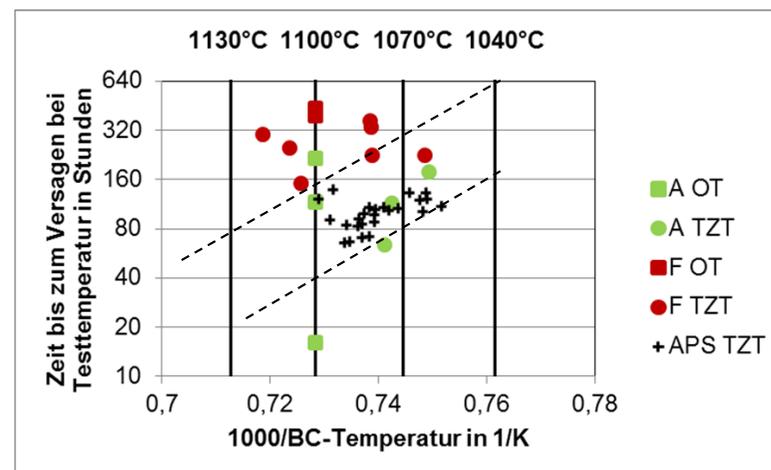


Abbildung 6-11 Arrhenius-Auftragung von Lebensdauerergebnissen für Ofentests (OT) und Thermozyklertests (TZT): Vergleich der Testreihen A und F

Die Darstellung erfolgt in der bereits eingeführten Arrheniusdarstellung. Für die PS-PVD-Schichten ist diese Abhängigkeit zwar zu beobachten, aber die Ergebnisse streuen stark um die eingezeichneten Linien herum. Ein möglicher Erklärungsansatz für diese Streuungen wird in Abschnitt 6.1.7 erläutert. Es wird jedoch ersichtlich, dass die Schichten mit Voroxidation und reduzierter Abscheiderate eine deutlich höhere Leistungsfähigkeit aufweisen. Bei vergleichbaren Grenzflächentemperaturen werden Lebensdauern erreicht, die um den Faktor zwei größer sind.

Die Testbedingungen in Ofentests sind aufgrund des fehlenden Temperaturgradienten in der Schicht und des selteneren Abkühlens und Wiederaufheizens weniger aggressiv als in Thermozykliertests. Aufgrund dessen sind die Lebensdauern in Ofentests in der Regel höher (hier beinahe Faktor zwei für Testreihe F, bei gleicher Grenzflächentemperatur) und können nicht direkt mit Lebensdauern in Thermozykliertests verglichen werden. Ofentests können jedoch Tendenzen im Vergleich unterschiedlicher Schichten zueinander aufzeigen, die auch in Thermozykliertests zu beobachten sind. In einem Vergleich der Ofentestergebnisse der Testreihen A und F, zeigt die Testreihe F analog zu den Thermozyklierergebnissen dieser Testreihen deutlich höhere Lebensdauern. Der Unterschied beträgt beinahe Faktor drei. Zusätzlich ist die beobachtete Streuung in der Lebensdauer aus Ofentests für die Testreihe F deutlich geringer als für Testreihe A. Somit zeigen auch die Ergebnisse der Ofentests, eine deutlich gesteigerte Leistungsfähigkeit der Schichten aus Testreihe F.

In Abbildung 6-12 sind zusätzlich die Lebensdauerergebnisse der Testreihen G-I gezeigt. Die später getesteten Reihen H und I (aber auch einzelne Proben der Testreihen F und G) wurden, um die Testdauer zu reduzieren, bei 1400°C Oberflächentemperatur getestet. Diese Datenpunkte liegen darum bei höheren Grenzflächentemperaturen und geringeren Lebensdauern.

In Abschnitt 2.4.3 wurde beschrieben, dass neben dem TGO-Wachstum und Sintern der WDS auch Veränderungen der Kristallstruktur des YSZ mit den auftretenden Phasen zur Schädigung einer WDS unter Hochtemperaturzyklisierung beitragen. Aus diesem Grund wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen (engl.: X-ray-diffraction: XRD) an allen PS-PVD-Schichten im Ausgangszustand und nach dem Versagen durchgeführt. Ein Vergleich dieser Messungen zeigt, dass für beide Testtemperaturen bis zu 40 % der kubischen YSZ-Phase (k) vorliegen. Die Gründe für diese Phasenumwandlung und ihre Konsequenzen wurden bereits in Abschnitt 2.4.3 beschrieben. In Untersuchungen der Mikrostrukturen der Schichten nach dem Versagen wurde jedoch ein Fehlermechanismus bestimmt, der nahelegt, dass die Veränderungen der Kristallstruktur nicht ursächlich für das Versagen der Schichten ist. Dieser wird in Abschnitt 6.1.5 beschrieben.

Ein Vergleich der Datenpunkte der Testreihen F-I in Abbildung 6-12 zeigt, dass die unterschiedlichen Variationen der Abscheiderate die gleiche, gegenüber Testreihe A verbesserte Leistungsfähigkeit aufweisen. Eine weitere Reduzierung der Abscheiderate oder längere Dauer der Beschichtung mit reduzierter Rate hat somit keinen positiven Effekt.

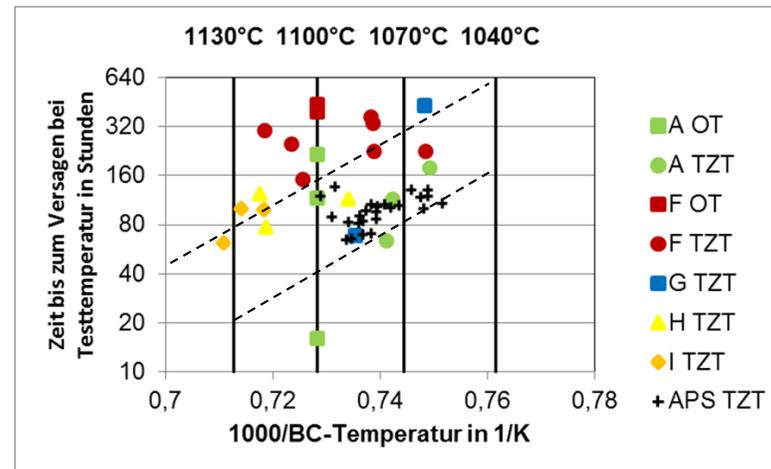


Abbildung 6-12: Arrhenius-Auftragung von Lebensdauerergebnissen für Ofentests (OT) und Thermozyklertests (TZT): Gegenüberstellung der Testreihen A und F-I

6.1.4 Einfluss der Voroxidation der Bondcoatoberfläche

Die TGO-Schichten, die während einer Voroxidation des BCs gebildet werden und danach während dem Betrieb/Test des Schichtsystems weiter anwachsen, weisen eine Besonderheit auf. In den REM-Aufnahmen aller solcher TGO-Lagen (vgl. Abbildung 6-10) sind große "Blöcke" weißer Ausscheidungen und viele kleinere Partikel mit ähnlich hellem Massenkontrast zu beobachten. Die meisten dieser Ausscheidungen sind in der TGO direkt in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche zu finden. EDX-Messungen der größeren Ausscheidungen zeigen hohe Anteile von Hafnium und Sauerstoff. Die Ergebnisse von EDX-Punkt-Messungen an kleineren Ausscheidungen sind in Abbildung 6-13 gezeigt und weisen hohe Anteile an Aluminium, Yttrium und Hafnium auf.

Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich daher bei den feinen Ausscheidungen um Yttriumaluminat und bei den größeren um Hafniumoxide. Die Gründe für die Zulegierung von Y und Hf (sowie weiterer Reaktivelemente) in kommerziellen BC-Materialien und die zugrunde liegenden Mechanismen wurden bereits in Abschnitt 2.3.1 beschrieben [41-51]. Eine mögliche Ursache für die Bildung solcher Ausscheidungen wäre eine Überdotierung des Bondcoats mit diesen Elementen. Anhand von Zertifikaten des Herstellers und eigenen chemischen Analysen des Pulvers konnte dies jedoch ausgeschlossen werden. In der Literatur ist beschrieben, dass Y-Aluminat unter bestimmten Umständen bei der üblichen BC-Wärmebehandlung im Anschluss an die BC-Abscheidung entstehen können, wenn hohe Temperaturen und niedrige Sauerstoffpartialdrücke vorliegen [46, 50, 51]. Die Wärmebehandlung wurde hier nach einem internen Standard des IEK-1 durchgeführt, für den die Bildung von Y-Aluminaten nicht in dem für voroxidierte BC-Schichten beobachteten Umfang auftritt. Auch in den TGO-Schichten von anderen WDS aus Thermozyklertests oder Ofentests ist eine solche Anhäufung oder Größe solcher Ausscheidungen bisher nicht beobachtet worden. Eine weitere hier gemachte Beobachtung, die ebenfalls in der Literatur

beschrieben wird, ist eine häufige starke Verwurzelung der TGO zum BC durch innere Oxidation bei gleichzeitigem Vorliegen der Aluminate [41, 53].

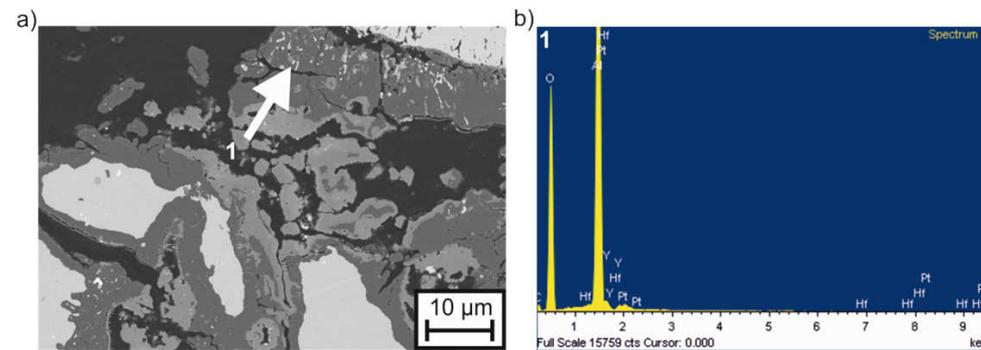


Abbildung 6-13: REM-Untersuchungen an WDS 2584 nach 1185 Zyklen mit 1400°C Oberflächentemperatur: a) Mikrostrukturaufnahme (Rückstreuelektronenbild) der "aufgewölbten" TGO mit Ausscheidungen, b) EDX-Punktmessungsergebnis an Ausscheidung

In Abbildung 6-14 sind Beispiele von REM-Aufnahmen gezeigt, in der diese Ausscheidungen erkennbar sind. Ein Beispiel einer YSZ-Schicht im Ausgangszustand auf einem voroxidierten BC ist in a) gezeigt. In b) und c) sind Mikrostrukturaufnahmen einer TGO-Lage zu sehen, die während der Thermozyklierung einer Probe mit voroxidiertem BC gebildet wurde. Ein BC, der nur unter Aufheizung mit dem Plasmastrahl für 10 Minuten bei 4 NLPM voroxidiert aber nicht mit einer WDS beschichtet wurde, ist in Abbildung d) gezeigt. Es wird ersichtlich, dass die Yttriumaluminat in einer Probe direkt nach der für PS-PVD-Proben durchgeführten Voroxidierung vorhanden sind. Die während der Voroxidation vorliegenden Temperaturen bis zu 1100°C sowie der vorliegende Sauerstoffpartialdruck unterstützen scheinbar die Bildung der Y-Aluminat, so dass diese Oxidation während der vergleichsweise kurzen Zeit von 10 Minuten abläuft. Eine einfache Abschätzung auf Basis der eingeleiteten Gasströme des Plasmastrahles und des Sauerstoffes sowie der Zustandsgleichung idealer Gase ergibt einen Partialdruck des Sauerstoffes von 8 Pa. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass der Plasmastrahl, wenn er auf die Probe trifft, vermutlich den Sauerstoff verdrängt.

In der Literatur ist beschrieben, dass die Bildung solcher Aluminate in BCs von WDS-Systemen einen negativen Einfluss auf deren Lebensdauer zur Folge hat. Dies wird damit begründet, dass die Bildung der Aluminate den Yttriumgehalt in der BC-Matrix herabsetzt. Dadurch kann das Yttrium seine positiven Funktionen im BC nicht mehr erfüllen [46]. Hier zeigen Schichten, deren TGO-Lagen ein hohes Vorkommen dieser Aluminate aufweisen, sehr gute Lebensdauerergebnisse.

In Abschnitt 6.1.3 wurde gezeigt, dass die Variation der Schritte mit reduzierter Abscheiderate keinen Einfluss auf die Lebensdauer der Schichten hat.

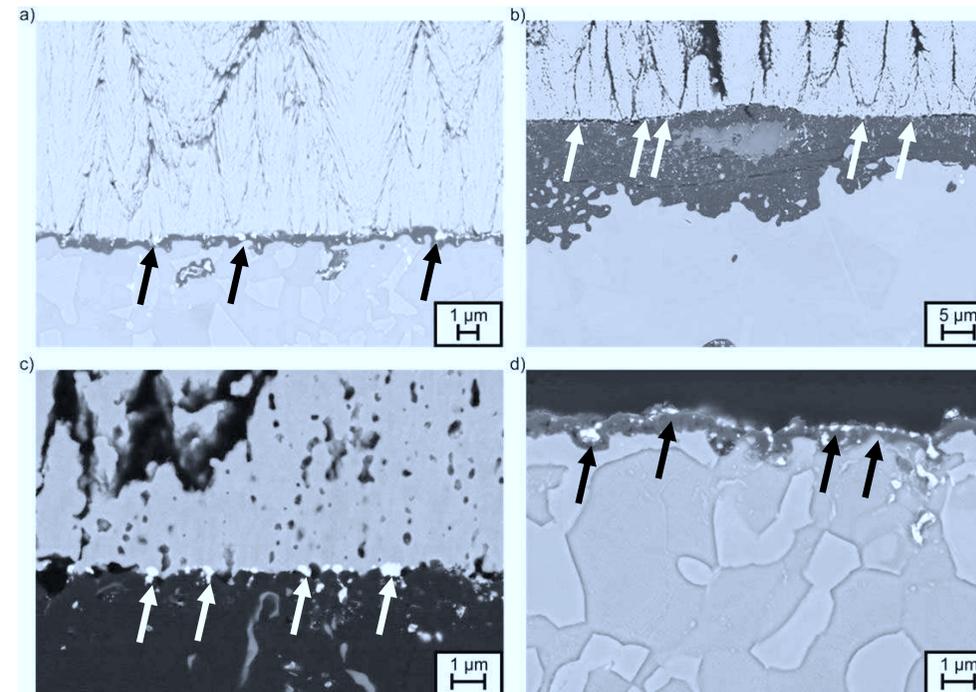


Abbildung 6-14: REM-Aufnahmen von BCs/TGOs mit Y-Aluminaten: a) Probe mit Voroxidation im Ausgangszustand, b) Artgleiche Schicht nach Thermozyklertest (Übersicht), c) Artgleiche Schicht nach Thermozyklertest und d) Voroxidierte BC 4 NLPM O₂ für 10 Minuten

Aus diesem Grund liegt nahe, dass die Voroxidation entscheidend für die gesteigerte Lebensdauer ist. Um dies zu zeigen, wurden drei Proben (Testreihe J: WDS 2590 + WDS 2591 + WDS 2592) nach der Voroxidation für die gesamte Beschichtungszeit mit 14,5 µm/min abgeschieden. Zusätzlich wurde versucht, den vermuteten Effekt der Voroxidation zu intensivieren. Aus diesem Grund wurden zwei Proben (Testreihe K: WDS 2951 + WDS 2953) für 35 Minuten mit einer von 4,0 auf 8,0 NLPM erhöhten Sauerstoffzuführung voroxidiert. Diese Proben wurden anschließend mit einer konstanten Abscheiderate von 14,5 µm/min beschichtet. Die Lebensdauerergebnisse dieser Proben sind denen der Testreihen A und F in Abbildung 6-15 gegenübergestellt. Mit Ausnahme zweier Ausreißer liegen die Lebensdauern dieser Schichten in derselben Größenordnung (unter Berücksichtigung der jeweiligen Grenzflächentemperaturen) wie diejenigen der Testreihen mit reduzierter Abscheiderate.

Daraus kann geschlossen werden, dass die Voroxidation der BC-Oberfläche und nicht die reduzierte Abscheiderate entscheidend für die verbesserte Leistungsfähigkeit der Schichten ist. Somit scheint kein negativer Einfluss der Aluminate vorzuliegen. Die Existenz dieser Ausscheidungen in der Grenzfläche WDS/BC verbessert möglicherweise die Anhaftung zwischen WDS und TGO und trägt somit zur verbesserten Lebensdauer solcher Proben bei. Der Hauptwirkungsmechanismus der Voroxidation ist aber wahrscheinlich ein anderer. In Abschnitt 6.1.1 wurde beschrieben, dass es ohne Voroxidation stets zur Bildung von Interdiffusionsschichten zwischen BC/WDS kommt.

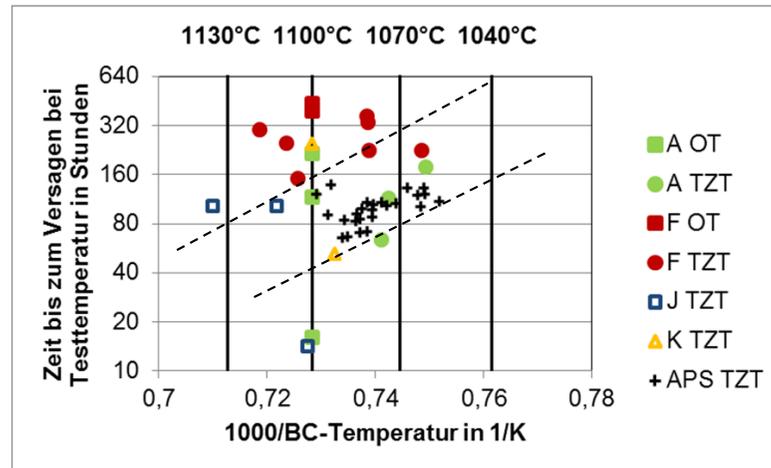


Abbildung 6-15: Arrhenius-Auftragung von Lebensdauerergebnissen für Ofentests (OT) und Thermozykliertests (TZT): Vergleich der Testreihen J und K mit Testreihen A und F

Diese tragen zum Versagen solcher Schichten bei. Durch die Voroxidation wird bereits vor der Aufbringung der WDS eine geschlossene TGO gebildet, die als Diffusionsbarriere wirkt und somit die Bildung einer Interdiffusionszone verhindert. Solche Zonen sind in REM-Aufnahmen voroxidierteter Proben nicht zu beobachten (vgl. Abbildung 6-10). Aus diesem Grund führt auch eine weitere Intensivierung der Voroxidation nicht zu einer Verbesserung.

6.1.5 Mikrostrukturen optimierter PS-PVD-Schichten nach dem Versagen

Mittels Voroxidierung des BCs optimierte PS-PVD-Proben zeigen einen Versagensmechanismus, der bisher nicht für andere WDS beobachtet wurde. In Abbildung 6-16 sind Mikrostrukturaufnahmen solcher Proben nach dem Versagen in Thermozykliertests gezeigt. Es wird ersichtlich, dass durch die ebene Grenzfläche und die langen Testdauern im Vergleich zu APS-Proben homogenere und dickere TGO-Lagen gebildet werden. Typische Dicken liegen in der Größenordnung $\sim 10 \mu\text{m}$ und sind somit deutlich höher als diejenigen, die in der Regel in APS-Schichtsystemen zum Zeitpunkt des Versagens vorliegen. Die TGO ist an vielen Stellen durch ein Hineinwachsen in den BC, welches in der Literatur manchmal als "Pegs" bezeichnet wird, mit dem BC „verwurzelt“.

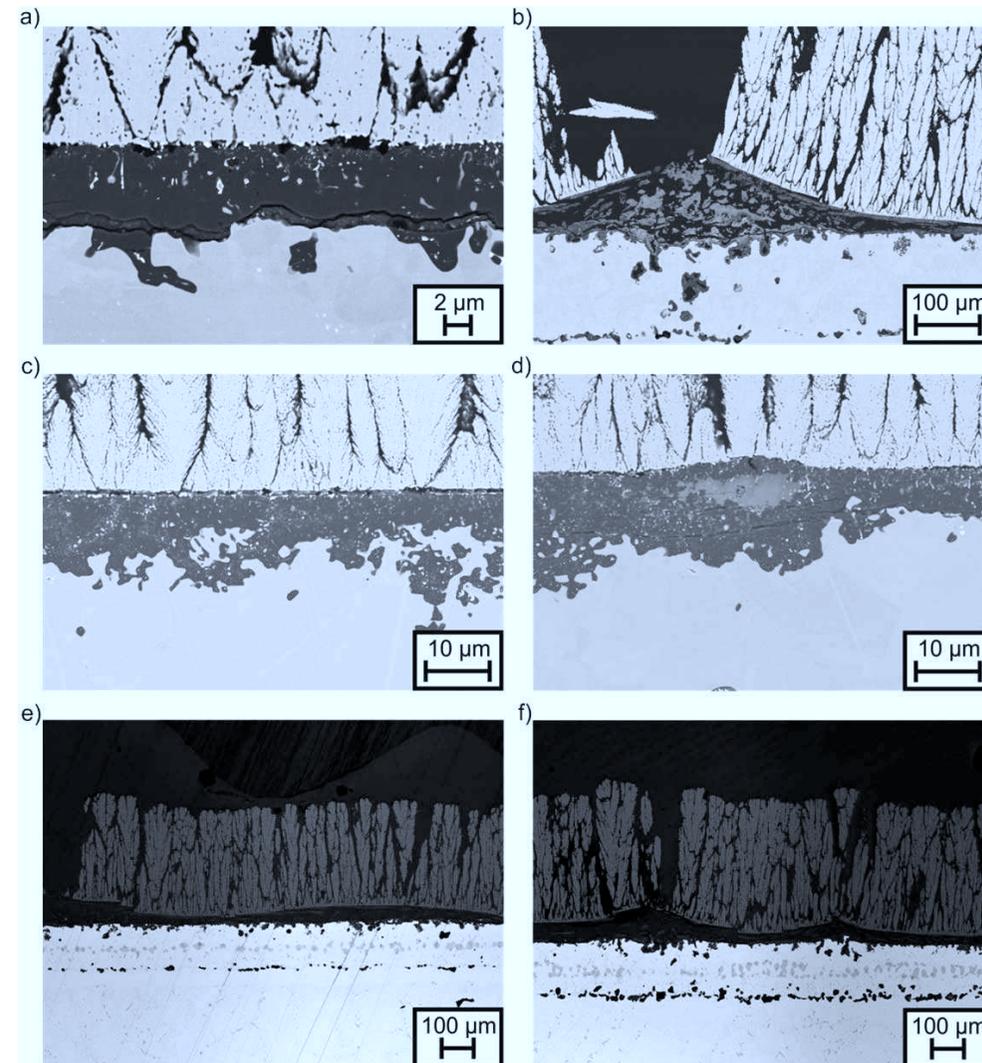


Abbildung 6-16: REM- und lasermikroskopische Aufnahmen von Schichten mit Voroxidation und reduzierter Abscheiderate nach Versagen in Thermozyklertests: a) WDS 2461 nach 4356 Zyklen, b) und c) WDS 2462 nach 4008 Zyklen und d) WDS 2464 nach 2724 Zyklen

In Abbildung 6-17 sind die gemessenen Dicken der TGO gegen die Zeit bei Testtemperatur aufgetragen. Die hohen gemessenen Dicken der TGO nach dem Versagen für Proben mit reduzierter Abscheiderate sind zunächst eine Folge der hohen Lebensdauern. In der Literatur wird für das Wachstum der TGO über der Zeit oft ein degressives, in manchen Fällen parabolisches Wachstumsverhalten beschrieben [9, 73, 81, 201]. Dieses kann über eine Potenzfunktion dargestellt werden. Ein solcher Fit ist in Abbildung 6-17 eingetragen. Eine große Streuung der Werte und damit Abweichungen von diesem Zusammenhang sind zu beobachten. Mögliche Erklärungsansätze für diese Streuung sind die Mittelung der Oberflächen- und Substrattemperaturen in den Tests und die Messungen der TGO-Dicke

aus Mikrostrukturaufnahmen. Die TGO-Dicke ist oft uneinheitlich über der Probe. Trotz des bekannten Einflusses der Grenzflächentemperatur auf die Wachstumsrate der TGO und damit auf die Lebensdauer deuten die Ergebnisse nicht auf eine unterschiedliche Wachstumskinetik der TGO bei den veränderten Testbedingungen hin.

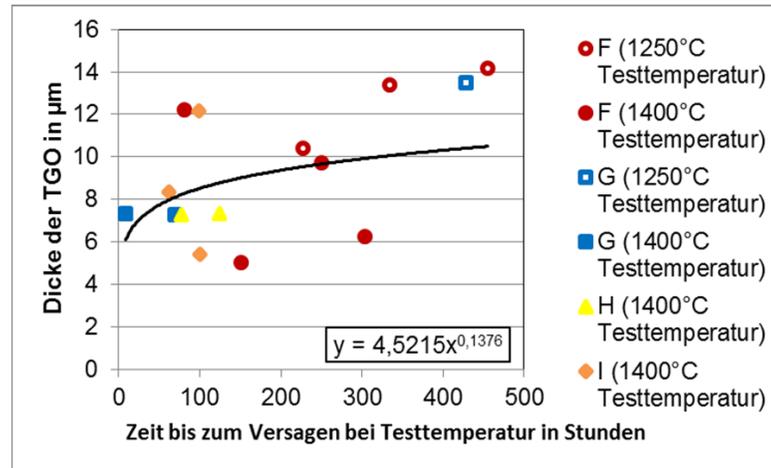


Abbildung 6-17: Nach dem Versagen in Thermozykliertests gemessene Dicken der TGO für Proben mit variierter Abscheiderate

Das Wachstum der TGO erfolgt jedoch nicht gleichmäßig. An einigen Punkten kommt es zu einem „Aufwölben“ der TGO, die dabei sogar die WDS darauf anhebt. Bei höherer Vergrößerung wird ersichtlich, dass das Aufwölben der TGO zur Bildung von Rissen in der dichten Zone am Grund der WDS führt. Auch in der Grenzfläche zwischen der TGO und der WDS wachsen Risse. Neben der Versagensstelle ist in Abbildung 6-16 ein breiteres Gebiet, in dem die TGO eine gewellte Oberfläche aufweist, zu erkennen. Eine Photographie von WDS 2463 in der Abbildung 6-18 gezeigt.



Abbildung 6-18: Photographie von WDS 2463 nach über 5000 Zyklen im Thermozykliertest mit 1250°C Oberflächentemperatur

Die Anhebung der WDS durch das "Aufwölben" der TGO ist auch in Photographien der Proben nach dem Versagen an Erhöhungen auf der Probenoberfläche zu erkennen. Die Tatsache, dass die WDS diese starke Verformung der Grenzfläche bis zu einem bestimmten Grad ertragen kann ohne abzuplatzen, zeigt die große Dehnungstoleranz der kolumnaren Struktur. Dies ist insbesondere interessant, da die kolumnare Struktur mit ihrer "federähnlichen" Detailstruktur zum Zeitpunkt des Versagens deutlich versintert ist. Dies wird in Abbildung 6-19 in REM-Aufnahmen ersichtlich.

Das Sintern führt zu einer Vergrößerung der Porosität und zu einem Anstieg des Elastizitätsmoduls und einer Abnahme der Dehnungstoleranz [2, 82, 83]. An den Positionen der Aufwölbung ist die Verarmungszone im BC deutlich ausgeprägt und manchmal ist fast keine β -Phase mehr im BC vorhanden. Die Zusammensetzung der TGO wurde mittels EDX-Messungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-20 gezeigt. Die dunkle Hauptphase der TGO besteht wie in der Literatur beschrieben aus Aluminiumoxid.

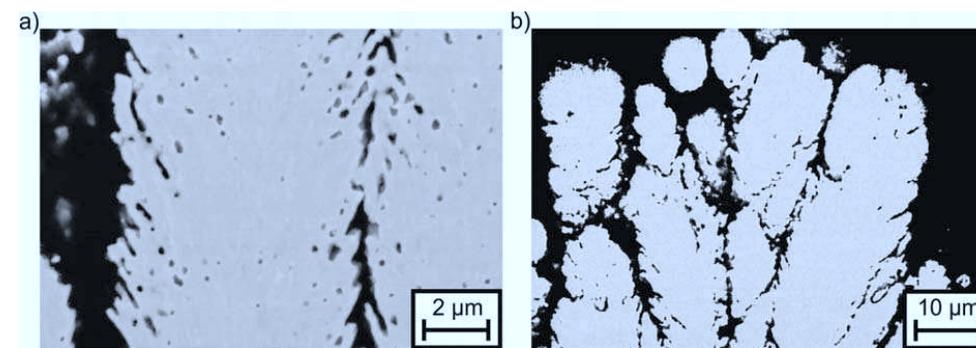


Abbildung 6-19: REM-Aufnahmen von WDS 2461 nach Versagen nach 4300 thermischen Zyklen bei 1250°C Oberflächentemperatur: a) Versinterte "federähnliche" Struktur, b) Kolumnenspitze nach Sintervorgängen

Die im Rückstreuerelektronenbild verglichen zu Aluminiumoxid hellere Zweitphase, die stets an den Positionen von "Aufwölbungen" zu beobachten ist, enthält die Elemente Cr, Ni und Ti und besteht wahrscheinlich aus Cr-Spinell. In der Literatur ist beschrieben, dass schnellerwachsende Oxide wie Cr-Spinell oder auch Cr_2O_3 in signifikantem Umfang gebildet werden, wenn im BC nicht mehr genügend Aluminium für die Bildung von langsamer wachsendem Aluminiumoxid vorhanden ist [49, 79, 81]. In konventionellen WDS führt dieses auch als „Breakaway-Oxidation“ bezeichnete Phänomen zu einem schnellen Abplatzen der Schicht. Offenbar können PS-PVD-WDS diese Schädigungsart über einen gewissen Zeitraum überleben. Dies wird ersichtlich in Abbildung 6-18, wo neben der versagten noch weitere Positionen zu erkennen sind, an denen diese Oxidation aufgetreten, die Schicht aber noch nicht versagt ist.

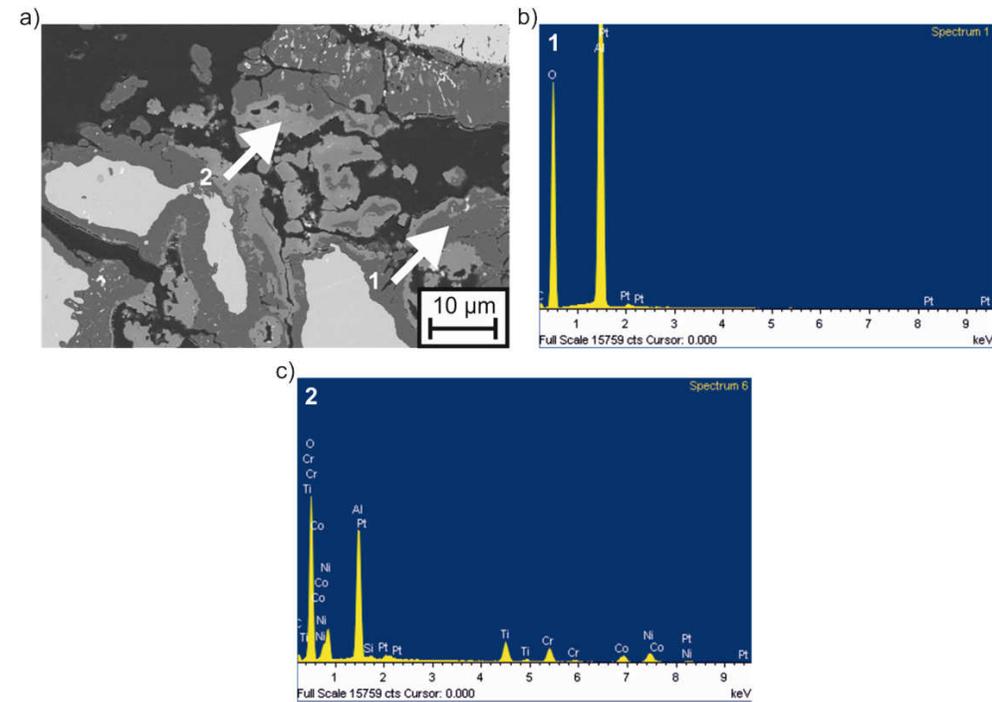


Abbildung 6-20: REM-Untersuchung von WDS 2584 nach 1185 Zyklen mit 1400°C Oberflächentemperatur: a) Mikrostrukturaufnahme (Rückstreuelektronenbild) der "aufgewölbten" TGO mit Ausscheidungen, b) EDX-Punktmessungsergebnisse der dunklen Hauptphase und c) EDX-Punktmessungsergebnisse der helleren Zweitphase

Während die Bildung von schnellerwachsenden Oxiden im Thermozyklertest lokalisiert auftritt und über Zunahme des spezifischen Volumens zu einem „Aufwölben“ der TGO und zu einem Abplatzen der Schicht führt, tritt das Versagen im Ofentest weniger lokalisiert auf. REM-Aufnahmen von WDS 2601 sind exemplarisch in Abbildung 6-21 gezeigt. An vielen Positionen über den gesamten Proben liegen Cr-Spinell sowie Cr_2O_3 und kleine Risse vor und die TGO befindet sich in einem frühen Stadium des "Aufwölbens". Dies führt dazu, dass an der Schicht nach dem Abplatzen große Bereiche intakter TGO anhaften. Die Ursache für diesen Unterschied ist das im Ofentest homogenere räumliche Temperaturprofil über der Probe.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch für APS-Schichten gemacht. In Abbildung 6-22 sind eine Photographie und eine lasermikroskopische Aufnahme einer solchen Probe nach dem Ofentest gezeigt.

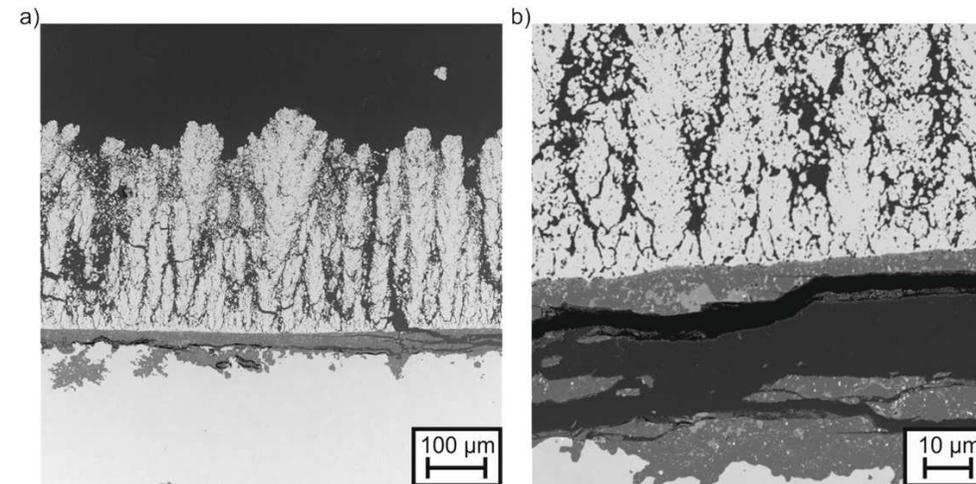


Abbildung 6-21: REM-Aufnahmen von WDS 2601 nach Versagen in Ofentest (217 Ofenzyklen)

Auch für diese Schichtsysteme führt das homogene Temperaturprofil zu einem gleichmäßigen TGO-Wachstum über die gesamte Probe. In einigen Fällen delaminiert die gesamte WDS auf die beschriebene Weise und bleibt dabei "intakt" ohne zu zerbrechen.

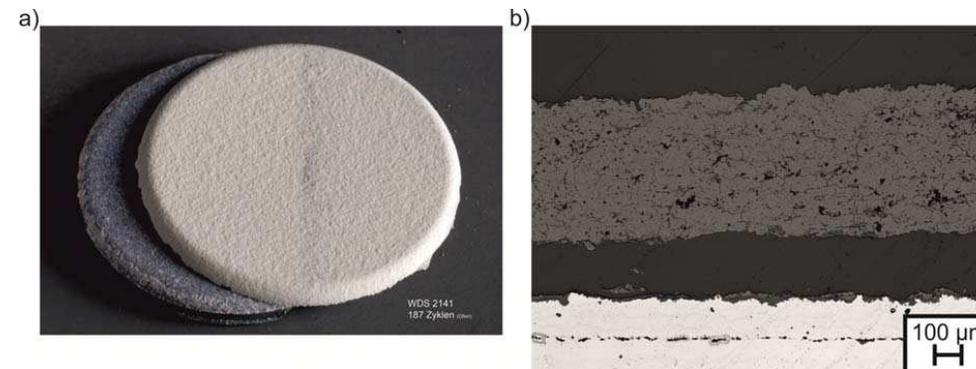


Abbildung 6-22: APS-WDS nach Versagen in Ofentest: a) Photographie und b) Lasermikroskopische Aufnahme

6.1.6 Einfluss der Oberflächenrauigkeit

Wie in Abschnitt 2.3.2 erläutert, ist für die Ausbildung der kolumnaren Mikrostruktur und damit für die mechanischen Eigenschaften und die Lebensdauern von PS-PVD-Schichten eine möglichst glatte Oberfläche von Vorteil. Aus diesem Grund wurde die Oberflächenrauigkeit der BCs vor der Wärmebehandlung (um das enthaltene Y-Reservoir nicht zu reduzieren) vom Ausgangszustand nach der VPS-Beschichtung, welcher eine Rauigkeit $R_a = 6-10 \mu\text{m}$ aufweist, mechanisch abgetragen. Dies geschah durch zunächst manuelles, später halbautomatisches Schleifen mit Siliziumkarbidschleifpapier. Der halbautomatische Schleifprozess verbessert die Reproduzierbarkeit von Materialabtrag und verbleibender BC-Dicke (vgl. Anhang). Das Schleifen ist für die Vorbereitung von Substraten

mit komplexen Geometrien und realen Bauteilen ungeeignet. Aus diesem Grund wurde Gleitschleifen als Alternative zur Oberflächenbehandlung untersucht und die BCs von Testreihe L: WDS 2956 + WDS 2957 + WDS 2958 über Gleitschleifschritte bearbeitet, die in Tabelle 10 zusammen mit der erzielten Oberflächengüte und dem Dickenabtrag aufgeführt sind. Letzter entspricht demjenigen des halbautomatischen Schleifens, welches zum Vergleich ebenfalls angegeben ist. Anschließend wurde eine PS-PVD-YSZ-Schicht analog zu Testreihe F nach einer Voroxidierung des Bondcoats aufgebracht. Versuche mit einem gröberen Typ von Schleifsteinen mit keramischem Binder, ZSS 8/15, erzielten in kürzerer Bearbeitungszeit eine Oberflächengüte R_a von $0,3 \mu\text{m}$, aber einen zu hohen Dickenabtrag von $140 \mu\text{m}$.

Tabelle 10: Erzielte Oberflächengüten durch verschiedene Gleitschleifschritte

Probenart	Oberflächenbehandlung				Dickenabtrag in μm	R_a in μm
	ZSS 8/15	ZSS 4/10	PX 10	KX 10		
Thermozyklertest (Testreihe L)	-	32 h	3 h	3 h	~100	0,7
Thermozyklertest (Variation)	6 h	-	3 h	3 h	~140	0,3
Thermozyklertest (Standard)	halbautomatisches Schleifen				~100	0,05-0,1

Die Lebensdauern der Zyklierproben mit gleitgeschliffenem BC sind in Abbildung 6-23 mit den Testreihen A und F verglichen.

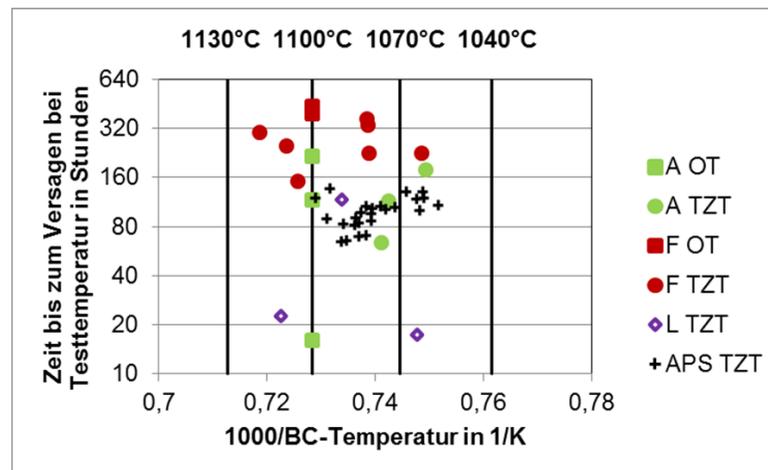


Abbildung 6-23: Arrhenius-Auftragung von Lebensdauerergebnissen für Ofentests (OT) und Thermozyklertests (TZT): Vergleich der Testreihe L mit Testreihen A und F

Die drei Datenpunkte der Proben mit gleitgeschliffener BC-Oberfläche zeigen eine große Streuung der Lebensdauer. Darum ist eine abschließende Bewertung des Gleitschleifprozesses schwierig. Die höchste Lebensdauer einer Probe mit gleitgeschliffenem Bondcoat liegt unterhalb der Punktwolke der Schichten von Parameter F (also auch G-H) und ist somit geringer als die der besten hier getesteten PS-PVD-Schichten. Die

Lebensdauern der anderen beiden Proben sind sehr gering, niedriger als diejenigen der Proben die ohne zusätzlichen Sauerstoff beschichtet wurden. Die im Vergleich zum Schleifen mit SiC-Papier größere verbleibende Oberflächenrauigkeit nach dem Gleitschleifprozess hat einen negativen Einfluss auf die Lebensdauer der WDS.

Für eine Quantifizierung des Einflusses der erhöhten Oberflächenrauigkeit nach dem Gleitschleifen müsste eine größere Anzahl an weiteren Zyklertests hergestellt und getestet werden. Im Zeitrahmen dieser Arbeit war dies nicht möglich.

6.1.7 Einfluss der Bondcoatdicke

In Abschnitt 6.1.5 wurde erläutert, dass optimierte PS-PVD-WDS in der Regel durch die Bildung schnellwachsender Oxide, wie z.B. Cr_2O_3 oder Cr-Spinellen versagen. Dies geschieht, wenn im Bondcoat das Al-Reservoir zur Bildung einer stabil wachsenden TGO erschöpft ist. Um eine größere Menge an Al bereitzustellen, wurden BC-Schichten mit einer Dicke nach halbautomatischem Schleifen von 250-300 μm , gegenüber den normalen 150-200 μm , hergestellt. Drei Proben (Testreihe M: WDS 2568 + WDS 2569 + WDS 2570) wurden analog zu Testreihe F beschichtet.

Von den drei Datenpunkten dieser Schichten in Abbildung 6-24 weisen zwei Proben eine reduzierte Lebensdauer im Vergleich zu gleichartigen Schichten auf Bondcoats mit der üblichen Dicke bei gleichen Grenzflächentemperaturen auf.

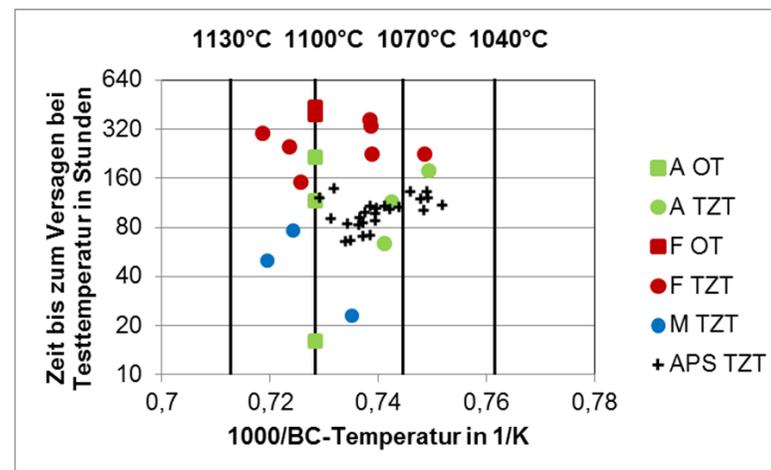


Abbildung 6-24: Arrhenius-Auftragung von Lebensdauerergebnissen für Ofentests (OT) und Thermozyklertests (TZT): Vergleich der Testreihe M mit Testreihen A und F

Der dritte ist vermutlich ein Ausreißer mit einer noch geringen Lebensdauer. In der Literatur wird beschrieben, dass für jedes WDS-System eine optimale Bondcoatdicke existiert [81]. Die Autoren leiten dies über den Y-Vorrat im Bondcoat her. Im Allgemeinen wird Y einer Bondcoatlegierung hinzugefügt, um zum einen die TGO-Anhaftung an der Oberfläche zu erhöhen und zum anderen um die Wachstumsrate der TGO zu reduzieren [81]. Im Falle einer zu hohen Bondcoatdicke wird der Bondcoat mit Y "überdotiert". Dies führt wiederum zu

einer gesteigerten TGO-Wachstumsrate und damit zu einem früher auftretenden Versagen des WDS-Systems [81]. Trotz des ebenfalls erhöhten Al-Reservoirs hat eine höhere Bondcoatdicke auch für PS-PVD-Schichten einen negativen Effekt auf die Lebensdauer.

Zuvor wurde bereits erwähnt, dass die zu Beginn dieser Arbeit praktizierte manuelle Nachbearbeitung der BC-Oberflächenrauigkeit zu einer Variation der verbleibenden BC-Dicke zwischen 50-170 μm führt. Dabei wurden die höchsten Lebensdauern für relativ dünne BC-Schichten erzielt. Wird ein Einfluss der BC-Dicke auf die Lebensdauer vorausgesetzt, kann dieser zu der in Abbildung 6-12 zu beobachtende Streuung der Lebensdauer beitragen. Die Berechnungen mit denen die Grenzflächentemperaturen für die einzelnen Tests bestimmt wurden, zeigen, dass der Einfluss der BC-Dicke auf die Grenzflächentemperatur zu vernachlässigen ist.

Für eine genauere Bewertung des Einflusses der BC-Dicke und der davon abhängigen Reservoirs von Al und Y im BC auf das TGO-Wachstum und die Lebensdauer, ist eine genauere Untersuchung des TGO-Wachstums erforderlich. Eine Bestimmung der TGO-Dicken dieser Proben war aufgrund ihrer starken Beschädigung nach den Tests für diese Proben nicht möglich. Daneben müsste das Oxidationsverhalten unterschiedlich dicker BC-Schichten in isothermen Tests ohne WDS untersucht werden. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf den WDS und dem PS-PVD-Prozess war, wurden solche Untersuchungen hier nicht durchgeführt.

6.1.8 Einfluss der Plasmagaszusammensetzung

Neben dem bisher untersuchten Plasmaparameter A (vgl. Tabelle 3 und Tabelle 5) wurde in [3] und in Untersuchungen von Oerlikon Metco der weitere Plasmaparameter B mit der Zugabe von 10 NLPM H_2 und 2200 A bestimmt, der für die Abscheidung von WDS geeignet ist. Dieser weist dieselbe Netto-Leistung auf, wie Parameter A. Die Eigenschaften dieses Parameters wurden bereits in Abschnitt 3.2 beschrieben. Mit diesem Parameter wurde die Testreihe N (WDS 2408 + WDS 2409 + WDS 2567) hergestellt. Vor der Abscheidung der WDS wurde auch in diesem Fall der BC voroxidiert. Die Voroxidation erfolgte jedoch mit dem Standard-Ar/He-Parameter und bei einer Stromstärke von 2400 A. Diese Art der Voroxidation wurde gewählt, da in [3] beobachtet wurde, dass das Ar/He/ H_2 -Plasma ausgeprägtere, reduzierende Eigenschaften aufweist.

Des Weiteren war auf diese Weise sichergestellt, dass die Oberflächentemperatur während der Voroxidierung zu den anderen Testreihen vergleichbar ist. Da zum Zeitpunkt dieser Experimente keine anderen Substrate mit BC zur Verfügung standen, wurden auch für diese Testreihe Proben mit 250-300 μm BC-Dicke verwendet.

Die Datenpunkte dieser Proben in Abbildung 6-25 weisen geringere Lebensdauern und höhere Grenzflächentemperaturen auf. Für diese Schichten gilt jedoch näherungsweise derselbe Zusammenhang zwischen Grenzflächentemperatur und Lebensdauer, der für andere PS-PVD-Schichten mit voroxidiertem BC beobachtet wird. Diese Schichten weisen im Vergleich zu den anderen Testreihen deutlich geringere Schichtdicken von ~150-200 μm auf. Die Ursachen hierfür ist eine deutlich reduzierte Abscheiderate bei der Verwendung des Wasserstoffparameters. Die Prozesszeit kann nicht beliebig verlängert werden, da sonst das

bereits beschriebene Phänomen namens "Spitting" auftritt, welches in den Abschnitten 6.2.1 und 6.2.2 noch näher beschrieben wird. Im Allgemeinen führen geringere Schichtdicken zu höheren Grenzflächentemperaturen, welche wiederum die Lebensdauern von WDS verkürzen. Aufgrund der bereits in Abschnitt 3.2 beschriebenen Unterschiede in der Mikrostruktur bei der Verwendung dieses Parameters, weisen diese Schichten eine höhere Wärmeleitfähigkeit auf, die ebenfalls zur höheren Grenzflächentemperatur beiträgt. Die berechneten Grenzflächentemperaturen wurden mit einer in [3] gemessenen Wärmeleitfähigkeit der Schicht von $1,4 \text{ W/m}^2\text{K}$ (gegenüber $1,2 \text{ W/m}^2\text{K}$ für andere PS-PVD-Schichten) bestimmt.

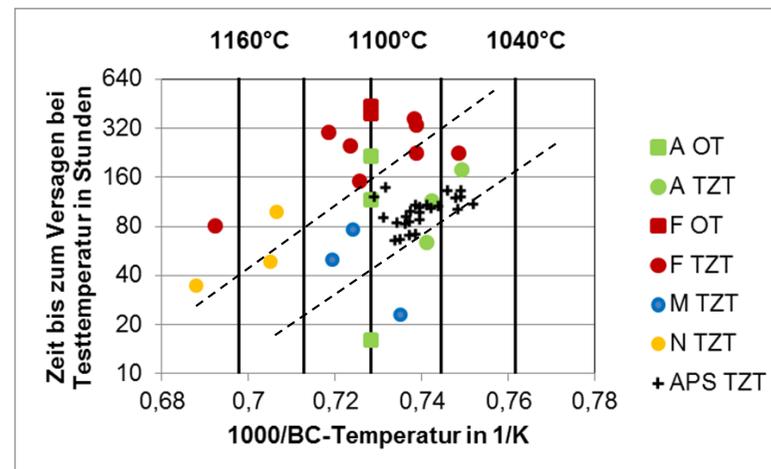


Abbildung 6-25: Arrhenius-Auftragung von Lebensdauerergebnissen für Ofentests (OT) und Thermozykliertests (TZT): Vergleich der Testreihe N mit Testreihen A, F und M

Mit diesen Lebensdauerergebnissen kann bestätigt werden, dass der positive Effekt einer Voroxidierung des Bondcoats auch bei Schichten, die mit Wasserstoff abgeschieden werden, besteht.

6.1.9 Doppellagensysteme mit dem neuen WDS-Werkstoff $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde neben YSZ WDS auch die Möglichkeit untersucht, kolumnare Strukturen aus einem alternativen WDS-Material abzuscheiden. Für diese Versuche wurden Pulver aus $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ in zwei Chargen am IEK-1 synthetisiert, die für den PS-PVD-Prozess geeignete Korngrößenverteilungen aufweisen.

Diese sind in Tabelle 11 gegenübergestellt. Mit den beiden Pulverchargen wurden in zwei Versuchsreihen: O (Charge 1) und P (Charge 2) Beschichtungsexperimente durchgeführt. Dabei wurde in Testreihe O aufgrund der begrenzten zur Verfügung stehenden Menge an Pulver der Pulvercharge 1 nur mit einem Pulverförderer und einer insgesamt auf ein Drittel der normalen reduzierten Förderrate beschichtet.

Tabelle 11: Korngrößenverteilungen der verwendeten Gd₂Zr₂O₇-Pulverchargen

Korngrößenverteilung	Pulvercharge 1 in Testreihe O	Pulvercharge 2 in Testreihe P
d ₁₀	15 µm	11 µm
d ₅₀	25 µm	18 µm
d ₉₀	39 µm	29 µm

In Abschnitt 2.2.2 wurde erläutert, dass Schichten aus Gd₂Zr₂O₇ bei der Herstellung über thermisches Spritzen aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke von Gd₂O₃ und ZrO₂ eine Veränderung der Stöchiometrie aufweisen können. Diese kann sich unter Umständen negativ auf die Lebensdauer der Schichten auswirken [18-20, 129, 192, 202-205]. Aus diesem Grund wurde in beiden Testreihen neben dem Standardparameter A, zusätzlich mit dem Parameter E mit einer auf 2200 A reduzierten Stromzufuhr (vgl. Tabelle 5) beschichtet. In Versuchsreihe P wurde daneben noch der bereits beschriebene Wasserstoffparameter B (identisch zu Testreihe J) untersucht. Zusätzlich wurde in Testreihe P für die Parametern A und E auch der Einfluss des Sauerstoffes untersucht. Zwei Beschichtungsversuche wurden ohne die bei den anderen angewendete Einleitung von 4 NLPM Sauerstoff in die Kammer durchgeführt. Mikrostrukturaufnahmen der erhaltenen Schichten sind in Abbildung 6-26 gezeigt. Die Abscheidung kolumnarer Strukturen ist in beiden Versuchsreihen mit allen getesteten Parametern gelungen. An den Schichten der ersten Versuchsreihe wurde eine geringe Abscheiderate von 1 µm/min bestimmt. Die Mikrostrukturen dieser Schichten weisen im Vergleich zu anderen PS-PVD-Schichten Mikrostrukturen auf, in denen die Kolumnen „kompakter“ und dichter erscheinen als diejenigen von YSZ. Zusätzlich sind einzelne Kolumnen weniger von den Nachbarkolumnen abgegrenzt und schwerer zu unterscheiden. Die Gründe hierfür liegen in der Korngrößenverteilung des Pulvers der Charge 1 in Testreihe O und in der, aufgrund der geringen Pulvermenge, angewendeten unsymmetrischen Pulverinjektion. Die Korngrößenverteilung der Charge 1 ist im Vergleich mit dem YSZ-Pulver M6700 für den PS-PVD-Prozess relativ grob. Die unsymmetrische Pulverinjektion führt dazu, dass nicht alles Material in die heißesten Zonen des Plasmas gelangt. Beides führt zu einer Reduzierung des Anteils des Materials der vollständig verdampft wird. Die Schichten der zweiten Versuchsreihe, die mit symmetrischer und höherer Pulverinjektion sowie feinkörnigerem Pulver durchgeführt wurde, weisen eine Mikrostruktur auf, die ähnlich zu derjenigen von YSZ-Schichten ist. Die Kolumnenbreite scheint jedoch größer zu sein (vgl. Abbildung 6-9 und Abbildung 6-26).

Eine ähnliche Beobachtung wurde bei EB-PVD-Abscheidung von La₂Zr₂O₇ beschrieben. In [18] wird der Unterschied in den Schmelztemperaturen zwischen YSZ und La₂Zr₂O₇ als mögliche Ursache hierfür genannt. Dieser Unterschied beeinflusst möglicherweise die, in Abschnitt 6.4 beschriebene, unter PS-PVD-Bedingungen ablaufende Keimbildung von Clustern. Die entstehende Größenverteilung dieser Cluster beeinflusst mutmaßlich die sich bildende Mikrostruktur. Daneben kann auch ein Einfluss der Substratraugigkeit nicht ausgeschlossen werden, da für diese Experimente sandgestrahlte Substrate eingesetzt wurden.

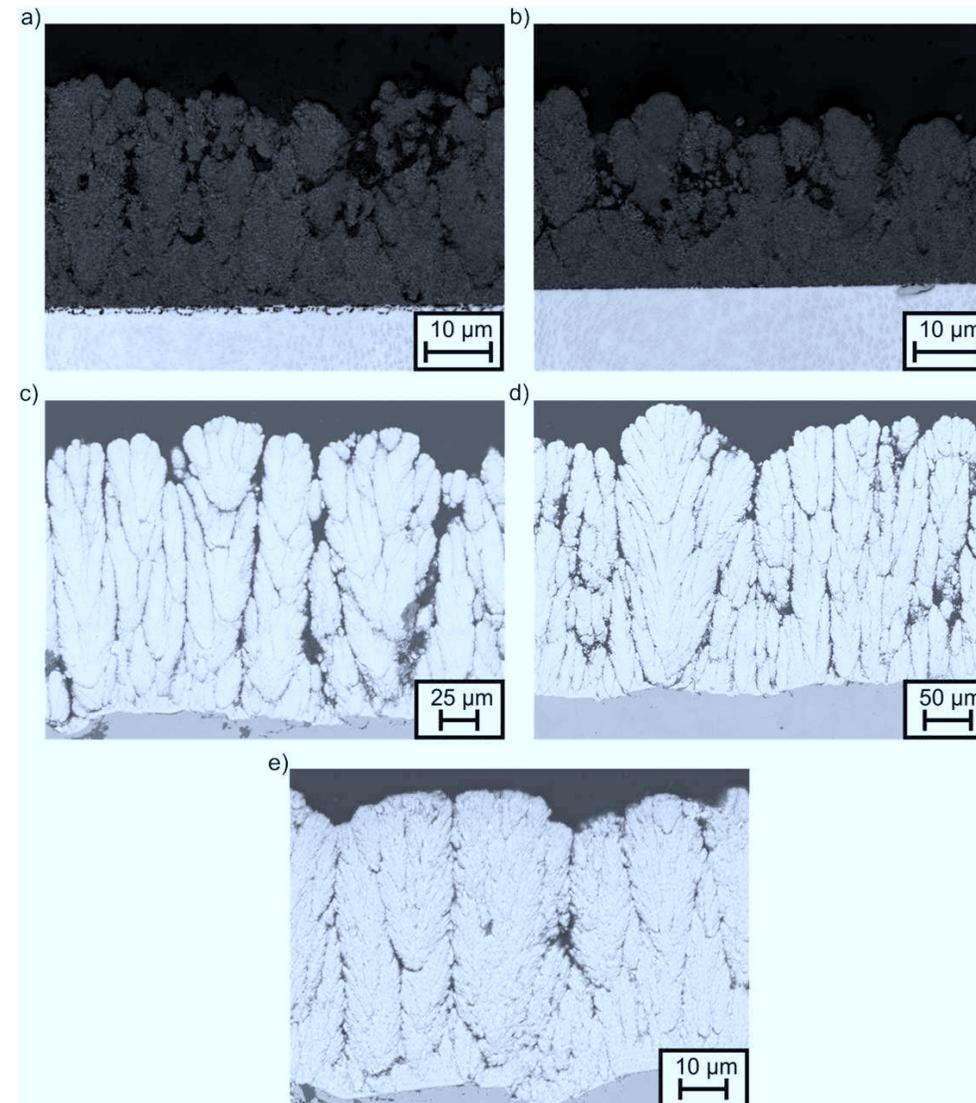


Abbildung 6-26: Lasermikroskopische bzw. REM-Aufnahmen von PS-PVD-Gd₂Zr₂O₇-Schichten im Ausgangszustand: a) Versuchsreihe O: Ar/He 2600 A, b) Versuchsreihe O: Ar/He 2200 A, c) Versuchsreihe P: Ar/He 2600 A, d) Versuchsreihe P: Ar/He 2200 A und e) Versuchsreihe P: Ar/He/H₂ 2200 A

In beiden Versuchsreihen ist keine signifikante Veränderung der Mikrostruktur durch die variierte Stromstärke zu beobachten. Ein Einfluss der Sauerstoffzugabe auf die Schichtmikrostruktur ist analog zu YSZ nicht zu beobachten. Die Beschichtung mit einem Wasserstoffplasma führt zu ähnlichen Veränderungen der Mikrostruktur wie sie auch für YSZ zu beobachten sind. Aufgrund der begrenzten Pulvermenge war es nicht möglich, Proben für Messungen der Wärmeleitfähigkeit und der Erosionsbeständigkeit herzustellen.

Es ist jedoch zu vermuten, dass die dichtere Mikrostruktur bei Verwendung von Wasserstoff zu ähnlichen Effekten wie im Fall von YSZ führt. Diese wären für die Anwendung solcher Schichten als WDS sehr interessant. Zur Studie des „Spitting“-Phänomens könnten weitere Versuche mit der Kombination dieses Parameters und dieses Materials ebenfalls einen wichtigen Beitrag leisten. In den hier durchgeführten Versuchen trat „Spitting“ für dieses Material mit allen untersuchten Plasmaparametern auf.

In jeder Versuchsreihe wurde eine Testreihe mit Doppellagenschichtsystemen für Lebensdaueruntersuchungen hergestellt. In Abschnitt 2.2.3 wurde bereits erläutert, dass der Einsatz von Monolagen-WDS aus Pyrochloren offenbar nicht sinnvoll ist. Basierend auf den zuvor beschriebenen Ergebnissen wurde in beiden Versuchsreihen der Parameter E unter Sauerstoffzugabe für die $Gd_2Zr_2O_7$ -Schicht eingesetzt. Der Aufbau der Schichtsysteme ist in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Doppellagenschichtsysteme mit $Gd_2Zr_2O_7$ -Decklage

Versuchsreihe	Pulvercharge	Strom	YSZ-Grundlage	$Gd_2Zr_2O_7$ -Decklage	$Gd_2Zr_2O_7$ -Förderung
O	1	2200 A	170 μm APS	60 μm PS-PVD	1 x auf 2/3 reduziert
P	2	2200 A	250 μm PS-PVD mit voroxidiertem BC	250 μm PS-PVD	2 x normal

In Abbildung 6-27 sind die Lebensdauerergebnisse dieser Schichten aus Thermozyklertestversuchen im Vergleich mit den Testreihen A und F sowie "konventionellen" PS-PVD-YSZ-/APS-YSZ-Doppellagensystemen aufgetragen.

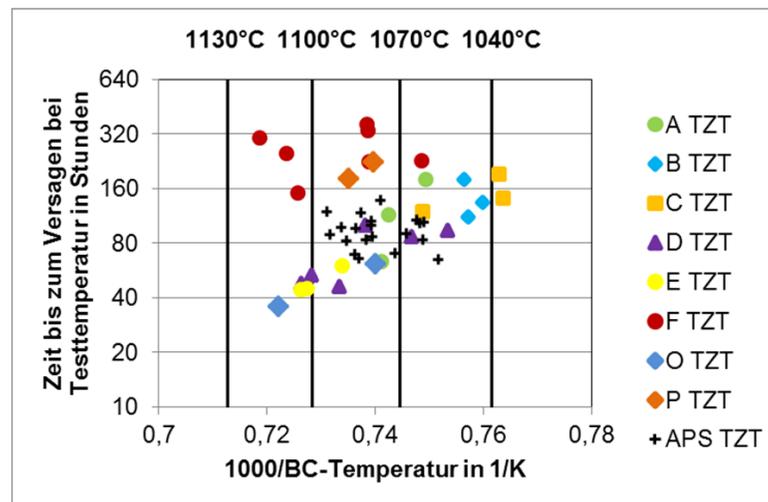


Abbildung 6-27: Auftragung von Lebensdauerergebnissen aus Ofentests (OT) und Thermozyklertests (TZT): Vergleich der Testreihen O und P mit Testreihen A und F und APS-Doppellagensystemen

Zur Berechnung der Grenzflächentemperaturen wurde für die kolumnare $Gd_2Zr_2O_7$ -Schicht eine Wärmeleitfähigkeit von $1,0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ angenommen. Es wird ersichtlich, dass die Proben der Testreihe O eine ähnliche Abhängigkeit der Lebensdauer von der Grenzflächentemperatur wie die getesteten APS/PS-PVD-Doppellagen aus YSZ aufweisen. Die Proben der Testreihe P zeigen die gleiche verbesserte Leistungsfähigkeit wie die Testreihen B-J. Jedoch scheint die $Gd_2Zr_2O_7$ -Decklage auch keine Verbesserung der Leistungsfähigkeit dieses Schichtsystems gegenüber PS-PVD-YSZ-Monolagen zu bewirken. REM-Aufnahmen dieser Schichten nach dem Versagen sind im Vergleich in Abbildung 6-28 gezeigt. Die kolumnare Struktur der $Gd_2Zr_2O_7$ -Schichten aus Testreihe O ist durch viele eingelagerte Partikel unterbrochen. Dies wird durch die bei der Verwendung eines Pulverförderers nicht optimale Injektion verursacht. Wie bereits für andere APS/PS-PVD-Doppellagen beobachtet, verläuft der versagensrelevante Riss in den Strukturen der Testreihe O durch die untersten Lagen der APS-Schicht. Die Grenzfläche APS/BC bestimmt die Leistungsfähigkeit der APS/PS-PVD-Doppellagenstruktur. Die Decklage beeinflusst die Leistungsfähigkeit dieser Art von Doppellagensystemen nur über die Absenkung der Grenzflächentemperatur. Auch für die PS-PVD/PS-PVD-Doppellage tritt der gleiche Versagensmechanismus auf wie im Fall von PS-PVD-Monolagen. In Abbildung 6-28 c) ist eine beginnende „Aufwölbung“ der TGO zu erkennen. In Testreihe O ist trotz der Veränderung der Mikrostruktur durch die thermische Zyklierung eine klare Abgrenzung der $Gd_2Zr_2O_7$ -PS-PVD-Schicht zu der obersten APS-Lage zu erkennen. Dies deutet analog zu YSZ-/YSZ-APS-/PS-PVD-Schichten darauf hin, dass das Wachstum der PS-PVD-Schicht auf der obersten Lage der APS-Schicht ähnlich zu dem Aufwachsen abläuft, das auf einer polierten Oberfläche zu beobachten ist. Daneben führt die Temperatureinwirkung durch das Aufbringen der PS-PVD-Schicht nicht zu einer Veränderung in der APS-Schicht.

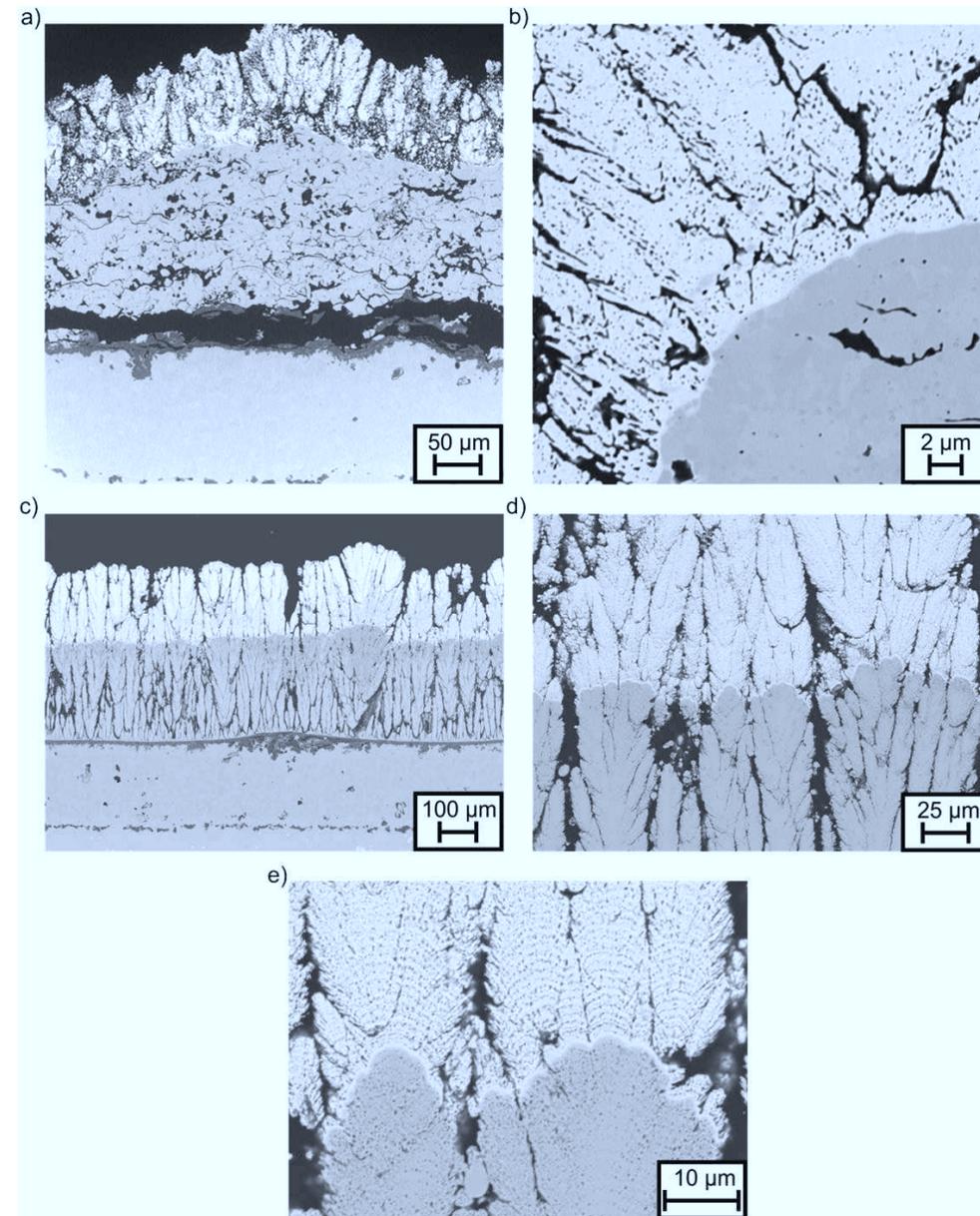


Abbildung 6-28: PS-PVD YSZ/Gd₂Zr₂O₇-Doppellagenschichten nach dem Versagen in Thermozyklertests bei 1400°C Oberflächentemperatur: a) WDS 2530 Testreihe O nach 736 Zyklen, b) WDS 2531 Testreihe O nach 434 Zyklen, c) - e) WDS 2954 Testreihe P nach 2704 Zyklen

Des Weiteren zeigen die Detailaufnahmen nach Tests, dass keine signifikanten Unterschiede im Versintern der kolumnaren Struktur in Gd₂Zr₂O₇-Schichten zu dem in YSZ-Schichten zu beobachten sind.

In den Versuchen mit diesem Material sollte auch untersucht werden, ob es aufgrund des zuvor bereits beschriebenen Unterschiedes im Dampfdruck zwischen Gd_2O_3 und ZrO_2 während der Abscheidung zu Veränderungen der Stöchiometrie kommt.

Von beiden hier untersuchten Pulverchargen und den jeweiligen Schichten wurden Analysen der chemischen Zusammensetzung durchgeführt und das molare Gd/Zr-Verhältnis ermittelt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Für eine ideale Stöchiometrie müsste dieser Wert bei 1,0 liegen. Aufgrund des Unterschiedes der Dampfdrücke und den Beobachtungen für $La_2Zr_2O_7$ ist unter PS-PVD-Bedingungen eine Anreicherung an Gd zu erwarten. Somit müsste ein Verhältnis der molaren Anteile von Gd/Zr >1 vorliegen. Mit zunehmender Energieeinbringung in die Pulverpartikel wird angenommen, dass dieses weiter ansteigt. In der Testreihe O wird jedoch bei Anwendung des Plasmaparameters A ein Gd/Zr-Verhältnis <1 beobachtet. Dieses nimmt für die mit Plasmaparameter E bei geringerer Leistung abgeschiedene Schicht zu. Der relative Messfehler der chemischen Analyse von ca. 3% ist eine mögliche Ursache für diese Abweichung. Weitere wahrscheinliche Gründe für diese Abweichung sind die gröbere Korngrößenverteilung des Pulvers der Testreihe O und die einseitige, asymmetrischen Pulverinjektion. Diese führen zu einer großen Anzahl sphärischer Partikel in der Schicht (vergleiche Abbildung 6-28), die vermutlich nicht verdampft wurden.

Tabelle 13: Bestimmte molare Gd/Zr-Verhältnisse aus chemischer Analyse über ICP-OES

Probe	Versuchsreihe	Molares Gd/Zr-Verhältnis
Theoretischer Wert für stöchiometrisches $Gd_2Zr_2O_7$	-	1,0
Pulvercharge 1	O	1,015±0,061
Ar/He-Plasma, 2200 A	O	1,007±0,060
Ar/He-Plasma, 2600 A	O	0,953±0,057
Pulvercharge 2	P	1,006±0,060
Ar/He/H ₂ -Plasma, 2200 A	P	1,224±0,073
Ar/He-Plasma, 2200 A	P	1,532±0,092
Ar/He-Plasma, 2600 A	P	1,232±0,074

Die feine Pulverfraktion und symmetrische Injektion in Testreihe P führt zu sehr homogenen kolumnaren Strukturen ohne eingebettete Partikel. Dies lässt auf eine nahezu vollständige Verdampfung des Materials schließen. Diese ist wahrscheinlich die Ursache für die im Vergleich zum Ausgangsmaterial und zum theoretischen Wert deutlich erhöhten Gd/Zr-Verhältnisse dieser Testreihe. Ein Vergleich der Parameter A und E zeigt dennoch auch für diese Testreihe nicht den vermuteten Rückgang des Gd/Zr-Verhältnisses bei einer Reduzierung des Stromes von 2600 A auf 2200 A. Jedoch wird für den Wasserstoffparameter B eine geringere Veränderung der Stöchiometrie bestimmt. In [128, 132] wurde durch Berechnungen gezeigt, dass der Wärmeübergang auf die Partikel für diesen Parameter geringer ist, als für Ar/He-Plasmen. Damit ist vermutlich auch der Umfang oder die Geschwindigkeit der Verdampfung reduziert.

Mögliche Ursachen für den auch für die Testreihe P nicht sichtbaren Trend zwischen Eingangsleistung und Gd/Zr-Verhältnis, der für $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ in PS-PVD und für $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sowie $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ im APS-Prozess beobachtet wurde, sind wiederum der Fehler der chemischen Analyse sowie das geringe, zur Analyse zur Verfügung stehende Material. Aufgrund des Letzteren musste Probenmaterial desselben Parameters jeweils aus den Beschichtungen mit und ohne O_2 -Einleitung zusammen chemisch analysiert werden. Der ohne Sauerstoffzufuhr auftretende Sauerstoffmangel hat jedoch vermutlich keinen Einfluss auf das Verhältnis der Kationen von Gd/Zr, möglicherweise jedoch auf die Kristallstruktur. Des Weiteren ist die durchgeführte Variation der Stromstärke möglicherweise aufgrund des geringeren Unterschiedes in den Dampfdrücken für $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nicht weit genug gespreizt, um den Effekt bei den vorliegenden Messungenauigkeiten abzubilden. Zusätzlich muss angemerkt werden, dass hier nur der Strom verändert und keine vollständige Parameteroptimierung (z.B. der Fördergasströme) durchgeführt wurde.

Um eine genauere Aussage zur Stöchiometrie der Schichten zu erhalten, wurden Röntgenbeugungsexperimente an beiden Pulverchargen und an den abgeschiedenen Schichten durchgeführt und die Gitterparameter der auftretenden Kristallstruktur bestimmt. Diese sind in Tabelle 14 angegeben.

In diesen Untersuchungen zeigt sich der Einfluss der Einleitung von Sauerstoff auf die entstehende Kristallstruktur. Bei der Zufuhr von 4 NLPM Sauerstoff setzen sich die hier abgeschiedenen Schichten mit wenigen Ausnahmen (kleine Anteile von Gd_2O_3 sind nicht auszuschließen) vollständig aus $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ in der Defektfluoritkristallstruktur zusammen. Ohne die Einleitung von Sauerstoff treten Sekundärphasen auf, die auf einen vorliegenden Sauerstoffmangel (GdO , Zr_3O) hinweisen. Das Vorliegen dieser Sekundärphasen wirkt sich vermutlich negativ auf die Eigenschaften, insbesondere auf die Lebensdauern, der Schichten aus.

In [26] wird der Zusammenhang zwischen dem Gitterparameter der abgeschiedenen Defektfluoritstruktur und der Stöchiometrie der Schichten beschrieben. Ein Ersetzen von Gd^{3+} durch Zr^{4+} führt durch den Unterschied in den Ionenradien bei 8-facher Koordination nach [206] zu einer Annäherung des Gitterparameters der kubischen Grundstruktur der Defektfluoritstruktur an den Gitterabstand von kubischem Zirconiumdioxid. Im Gegenzug führt das umgekehrte Ersetzen Zr^{4+} durch Gd^{3+} zu einer Streckung des Kristallgitters. Die aus der chemischen Analyse bestimmten Gd/Zr-Verhältnisse sind in Abbildung 6-29 gegen die in XRD-Messungen bestimmten Gitterparameter aufgetragen.

Analog zu den Ergebnissen der chemischen Analyse werden für die Testreihe O vergleichsweise geringe Abweichungen des Gitterparameters von demjenigen unter stöchiometrischen Bedingungen beobachtet. Für die Testreihe P werden deutlich höhere Gitterabstände bestimmt. Die Gründe für diesen Unterschied liegen wie bereits erwähnt in der nicht optimalen Injektion in Testreihe O. Für die Schichten, die mit zusätzlichem Sauerstoff abgeschieden wurden, entsprechen die Veränderungen des Gitterabstandes untereinander ca. den Änderungen des Gd/Zr-Verhältnisses in den Ergebnissen der chemischen Analyse.

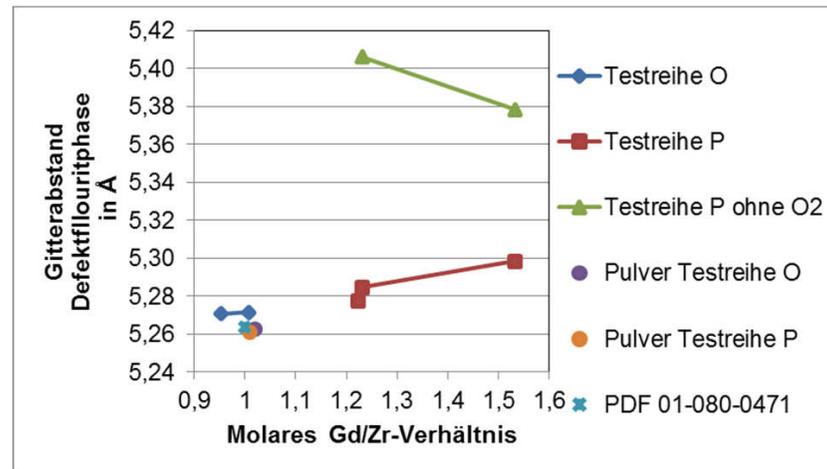


Abbildung 6-29: Auftragung der in XRD-Messungen bestimmten Gitterparameter der Fluoritstruktur über das Gd/Zr-Verhältnis (Proben mit und ohne zusätzlichen Sauerstoff wurden zusammen analysiert)

Dies bestätigt diese Ergebnisse und den in [26] beschriebenen Zusammenhang zwischen beiden Größen. Die Schichten, die ohne die Einleitung zusätzlichen Sauerstoffes abgeschieden wurden, zeigen ein abweichendes Verhalten, der Gitterparameter der Probe mit dem größeren Gd/Zr-Verhältnis ist geringer. Die Gründe für diese Abweichung sind nicht verstanden. Ein möglicher Erklärungsansatz könnte die Bildung von Sekundärphasen sein. Mögliche Gründe für den nicht festgestellten Trend zwischen den Eingangsleistungen und den Abweichungen von der Stöchiometrie wurden bereits erläutert.

Tabelle 14: Gitterabstandes der Defektfluoritstruktur der abgeschiedenen Schichten

Probe	Versuchsreihe	Gitterabstand der Defektfluoritstruktur Å
Theoretischer Wert für stöchiometrisches $Gd_2Zr_2O_7$	-	5,2636
Pulvercharge 1	O	5,2629
Ar/He-Plasma, 2200 A	O	5,2708
Ar/He-Plasma, 2600 A	O	5,2716
Pulvercharge 2	P	5,2613
Ar/He/H ₂ -Plasma, 2200 A	P	5,2739-5,2808
Ar/He-Plasma, 2200 A	P	5,2978-5,2989
Ar/He-Plasma, 2600 A	P	5,2848
Ar/He-Plasma, 2200 A, kein O ₂	P	5,3785
Ar/He-Plasma, 2600 A, kein O ₂	P	5,4059

Für die Schichten, die ohne zusätzlichen Sauerstoff abgeschieden wurden, werden nochmals größere Gitterparameter für die Defektfluoritstruktur bestimmt. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits zuvor am IEK-1 an anderen Materialien, wie z.B. Perowskite

gemacht. Auch hier führt der Sauerstoffausbau und die Bildung von Sekundärphasen zu einer Aufweitung des Gitters. Insgesamt zeigen die Befunde deutliche Abweichungen aller hier abgeschiedenen $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -PS-PVD-Schichten von der Ausgangstöchiometrie. Trotz dieser Abweichungen weisen die Schichten aufgrund der Toleranz dieser Phase gegenüber Änderungen der Stöchiometrie weiterhin eine Defektfluoritstruktur auf. Dies gilt jedoch nur, wenn die reduzierende Eigenschaft von PS-PVD durch die Zugabe von Sauerstoff in die Kammer kompensiert wird. Im Falle eines Sauerstoffdefizites werden Sekundärphasen gebildet. Die Bildung von Sekundärphasen bei einem vorliegenden Sauerstoffmangel wurde zuvor bereits für LSCF-Schichten für Membrananwendungen beobachtet [196]. Des Weiteren zeigt der Vergleich der beiden durchgeführten Testreihen, die Notwendigkeit für PS-PVD optimierte Pulver und Injektionsbedingungen einzusetzen. Die hier durchgeführte Variation der verwendeten Plasmaparameter führte nicht zu einer ausreichenden Verringerung der in die Pulverpartikel eingebrachten Energie, um die Stöchiometrie der Schichten zu optimieren. Dazu müsste die eingebrachte Energie weiter erniedrigt werden. Mit der zu Verfügung stehenden Menge an Material war es nicht möglich zu untersuchen, ob bei geringeren Leistungen immer noch kolumnare Strukturen abgeschieden werden. Dennoch zeigen die Lebensdauerergebnisse in derselben Größenordnung wie YSZ-PS-PVD-Schichten eine Eignung der kolumnaren $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -PS-PVD-Schichten als Bestandteil von WDS-Systemen. In Lebensdauerersuchen an Doppellagenschichtsystemen, in denen die $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - sowie die YSZ-Schicht mit dem APS-Prozess abgeschieden wurde, liegt eine Verbesserung der Lebensdauer im Vergleich zu YSZ-APS-Monolagenschichtsystemen vor. Das $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ist unter den gewählten Testbedingungen beständig gegenüber Phasenumwandlungen. Im Falle von APS-Splat-Mikrostrukturen führt die mit einer Volumenzunahme verbundene Phasenumwandlung des YSZ bei Temperaturen über 1200°C bzw. längeren Testzeiten zu einem Aufbau von Spannungen. Dieser trägt zum Versagen bei. Hier wurde beobachtet, dass optimierte PS-PVD-Schichten einen BC-induzierten Versagensmechanismus zeigen. Das Vorliegen von kubischen Phasenanteilen des YSZ in nicht-versagten Regionen der Schicht weist auf eine vergleichsweise Unempfindlichkeit der kolumnaren Struktur gegenüber den über den Phasenübergang induzierten Spannungen hin. Aus diesem Grund führt die $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -PS-PVD-Decklage unter den gewählten Testbedingungen nicht zu einer Steigerung der Lebensdauer wie im Falle von APS-Splat-Mikrostrukturen. Ein nächster Schritt zur Untersuchung des Potentials des alternativen Materials in PS-PVD-Mikrostruktur wäre eine Optimierung der Schichtdicken. Zusätzlich zu dieser könnte über veränderte Testbedingungen ein steilerer Temperaturgradient über dem Schichtsystem eingestellt werden, um den Vorteil, den das Material bietet, ausnutzen zu können. Daneben könnte die Lebensdauer von PS-PVD-Schichten über verbesserte BC-Schichten in Bereiche ansteigen, in denen die in Abschnitt 6.1.3 beschriebene beginnende Phasenumwandlung des YSZ kritischer wird. Dem könnte durch ein Doppellagensystem mit Pyrochlorschichten entgegengewirkt werden. Des Weiteren wird in der Literatur eine erhöhte Beständigkeit von $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ gegen die im folgenden Abschnitt behandelte Hochtemperaturkorrosion durch CMAS beschrieben [107]. Dieses ist für PS-PVD-Mikrostrukturen bisher noch nicht untersucht worden.

6.2 Beständigkeit von PS-PVD-beschichteten WDS gegen chemische und mechanische Schädigungen

6.2.1 Lebensdaueruntersuchungen unter Angriff von CMAS

Aufgrund ihrer kolumnaren Mikrostruktur mit ihrer hohen offenen Porosität wurde vor dieser Arbeit vermutet, dass PS-PVD-Schichten besonders anfällig für den Angriff von CMAS sein könnten. Aus diesem Grund wurde eine PS-PVD-Schicht, die mit Voroxidation des BC hergestellt wurde, einem solchen Test unterzogen. Zu Vergleichszwecken wurde eine PS-PVD-Schicht, die vom Industriepartner dieser Arbeit mit dem Ar/He/H₂-Parameter hergestellt worden ist, und eine WDS, die mittels des EB-PVD-Prozess hergestellt wurde, ebenfalls auf die gleiche Weise getestet. Des Weiteren liegen Lebensdauerergebnisse unter CMAS-Angriff von drei weiteren PS-PVD-Schichten vor, die im IEK-1 für CMAS-Tests präpariert worden sind. Jedoch kam es bei der Herstellung dieser Proben zu einem zu hohen Abtrag bei der Einstellung der benötigten Oberflächenqualität vor der PS-PVD-Abscheidung, so dass der BC ganz oder teilweise abgetragen wurde. Die Mikrostrukturen dieser Proben können jedoch dabei helfen zu verstehen, wie sich die Schädigung durch CMAS zeitlich entwickelt. Eine Übersicht der unter CMAS-Angriff thermozyklierten Proben und der erzielten Lebensdauern ist in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15: Unter CMAS-Angriff thermozyklierte Proben und Lebensdauerergebnisse

Proben	WDS 2671-3 (PS-PVD)	WDS 2585 (PS-PVD)	WDS 2586 (PS-PVD)	WDS 3107 (PS-PVD Oerlikon Metco)	WDS 1441 (EB-PVD)	APS-standard
PS-PVD-Beschichtungsparameter	A	A	A	B	--	--
Thermische Zyklen unter Angriff von CMAS bis Versagen	12-76	177	120 (Test unterbrochen)	71	119	100–200

Ein möglicher Indikator für das Eindringverhalten eines Schichtsystems ist möglicherweise die spezifische Oberfläche. Unter Einsatz der Brunauer-Emmet-Teller-Methode (BET) wurden die spezifischen Volumina von PS-PVD-Schichten, die mit dem Ar/He-Parameter A und dem Ar/He/H₂-Parameter B abgeschieden wurden, gemessen. In Tabelle 16 sind die Ergebnisse dieser Messungen zusammen mit Literaturwerten für EB-PVD und APS zusammengestellt [207, 208]. Es ist auffällig, dass die spezifische Oberfläche von Schichten,

die mit dem Ar/He/H₂-Parameter B hergestellt wurden deutlich höher ist als diejenige solcher, die mit dem Ar/He-Parameter abgeschieden wurden.

Tabelle 16: Spezifische Oberflächen nach der BET-Methode

	Ar-He-parameter	Ar-He-H ₂ -parameter	EB-PVD	APS
Spezifische Oberfläche gemessen nach BET-Methode in m ² /g	4,47±0,11	7,25±0,43	2,0-5,0	0,2-0,4

Wie bereits erwähnt, erscheint die Mikrostruktur von Schichten, die mit diesem Parameter abgeschieden dichter, die Kolumnen sind kompakter, stehen dichter zusammen und sind weniger verzweigt. Diese Beobachtung deuten zusammen mit dem BET-Ergebnis auf eine feinere Porosität der Kolumnen in den Schichten hin, die das Eindringen des CMAS in die Schicht verlangsamen könnte. In Abbildung 6-30 sind REM-Aufnahmen mit höherer Vergrößerung einer solchen Schicht gezeigt. In höherer Vergrößerung wird ersichtlich, dass die bei geringerer Vergrößerung dicht erscheinenden Kolumnen analog zu den Schichten von Parameter A aus einer Vielzahl kleiner Kolumnenverzweigungen bestehen. Eine Messung der Porosität, z.B. mittels Quecksilberporosimetrie ist nicht möglich, da PS-PVD-Schichten nicht von dem Substrat abgelöst werden können ohne die Schicht zu zerbrechen. Im Folgenden wird diskutiert werden, warum die Lebensdauer der Ar/He/H₂-Schicht dennoch nur halb so hoch ist, wie die der Ar/He-Schicht.

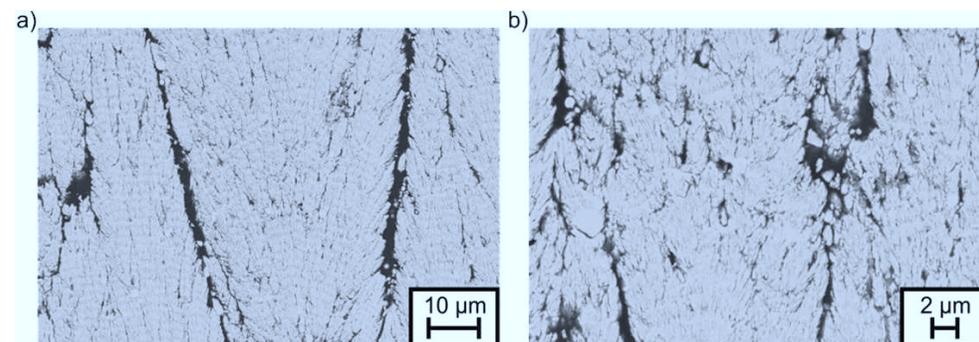


Abbildung 6-30: REM-Aufnahmen von Mikrostrukturen von mit dem Wasserstoffplasma des Parameters B abgeschiedenen Schichten: a) Detail einer Kolumne, b) Detail einer Grenzfläche aus „Spitting“

Mikrostrukturaufnahmen von Querschliffen der PS-PVD-Probe, die mit Voroxidation des BC und dem Ar/He-Parameter A hergestellt wurde, nach dem Versagen unter CMAS-Angriff, sind in Abbildung 6-31 gezeigt. Im Vergleich zu Thermozyklertests ohne CMAS-Angriff, in denen eine Delamination großer Schichtbereiche direkt an der Grenzfläche WDS/TGO auftritt, ist ein deutlich anderer Versagensmechanismus zu beobachten. Im Test unter CMAS-Angriff kommt in der Mitte der Probe in einem kreisförmigen Bereich zu einem

Versagen durch Rissbildung innerhalb der Schicht. Die Risse verlaufen parallel zu der Grenzfläche WDS/BC in einer konstanten „Tiefe“ innerhalb der Schicht.

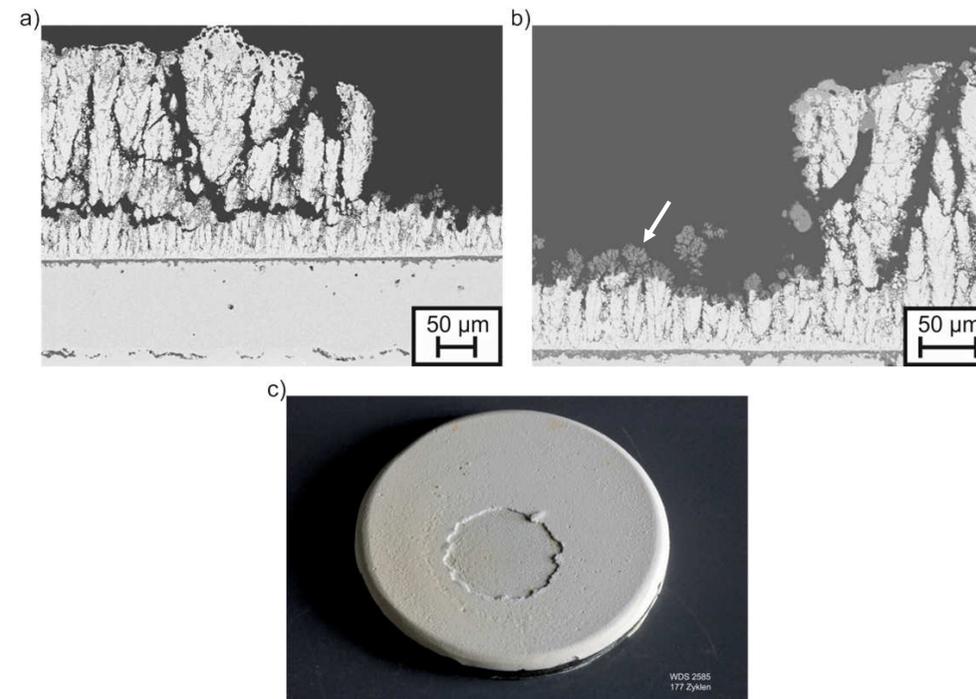


Abbildung 6-31: WDS 2585 nach Versagen unter CMAS-Angriff (177 Zyklen): a) und b) REM-Übersichtsaufnahmen nahe den abgeplatzten Schichtgebieten (Pfeil markiert Aufwachsen von CMAS-Phasen), c) Photographie

In einer Photographie dieser Probe in Abbildung 6-31 c) ist dieser Versagensmechanismus ebenfalls zu erkennen. Dieses Versagensbild ähnelt demjenigen von APS-Schichten im selben Testverfahren unter CMAS-Angriff.

Daneben wird in den Mikrostrukturaufnahmen eine Besonderheit des hier angewandten Testverfahrens deutlich. Durch die Injektion in die Gasbrennerflamme des Zyklischerstandes gelangen die CMAS-Bestandteile nicht in flüssiger sondern in gasförmiger Form auf die Probenoberfläche. In Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur der Probe kommt es zu einer unterschiedlichen Wechselwirkung mit dem CMAS-Material. Bei der Zieloberflächentemperatur von 1250°C im Test kondensiert eine flüssige CMAS-Phase auf der Probe, die zu den im Folgenden beschriebenen Veränderungen der Mikrostruktur und der daraus resultierenden Beeinträchtigung der Lebensdauer führt. In Abbildung 6-31 b) ist zu erkennen, dass es nach der Abplatzung eines großen Teiles der Schichtdicke, zu einer „Gasphasenabscheidung“ von kristallinen CMAS-Phasen (mit Pfeil markiert), die in einer kolumnaren Struktur auf der Probenoberfläche aufwachsen, kommt. Die Ursache ist der über die Kühlung der Probenrückseite eingestellte Temperaturgradient über der Schicht. Nach dem Abplatzen von Teilen der Schicht ist die Oberflächentemperatur in diesen Gebieten

reduziert. An Randbereichen der Probe, die im Vergleich zum Zentrum der Probe reduzierte Oberflächentemperaturen aufweisen tritt dieses Phänomen ebenfalls auf.

Auf den Probenarealen in der Mitte der Probe, wo bedingt durch die Testgeometrie die höchsten Temperaturen und die höchste CMAS-Konzentration vorliegen, kommt es zu einer chemischen Reaktion zwischen dem schmelzflüssigen CMAS und der Keramiksicht. Die Struktur der einzelnen Kolumnenspitzen ist nicht mehr zu erkennen. Dies ist bereits in der Übersichtsaufnahme von WDS 2585 (177 Zyklen) in Abbildung 6-31 zu beobachten.

In Abbildung 6-32 sind REM-Aufnahmen mit höherer Auflösung und EDX-Untersuchungen dieser Probe gezeigt. In einer höheren Vergrößerung eines Bereiches einer Kolumnenspitze in Abbildung 6-32 b) wird ersichtlich, dass die innere Kolumnenstruktur aus immer feiner werden Verzweigungen in ein Netzwerk kleiner globularer Teilchen umgewandelt worden ist. Diese Teilchen weisen gegenüber der Ausgangsschicht einen reduzierten Y-Anteil auf (vgl. EDX-Punktmessung in Abbildung 6-32 b). In der Literatur wird berichtet, dass chemische Reaktionen zwischen YSZ in EB-PVD-Schichten und CMAS zu einer Verarmung der Schicht an Yttrium führen [106].

Zwei unterschiedliche Phänomene wurden von Krämer et al beschrieben. Der CMAS wurde als "Lage" auf der Oberfläche der Schicht abgeschieden und isotherm getestet. Die Bestandteile des YSZ werden aus diesem herausgelöst und bilden eine Mischphase mit dieser Lage. Zusätzlich wurde von Krämer et al. in der Schicht zwischen den Kolumnen oder in großen Poren, die im Inneren der Kolumnen gebildet wurden, eine amorphe Phase, die ebenfalls reich an Y ist, beobachtet [106]. Diese Effekte, wie auch die dort beschriebenen Veränderungen der Mikrostruktur, ähneln denen, die hier beobachtet wurden. Es ist jedoch nicht bekannt, ob die CMAS-Mischphase hier auch amorph vorliegt. Nach Krämer et al. ist diese Verarmung sehr stark von der Temperatur und von der Konzentration des CMAS abgängig. Krämer hat vorgeschlagen, dass im Falle eines thermischen Gradienten über der Schicht, diese Verarmung an Y nur in den Gebieten nahe der Oberfläche der Schicht auftritt, die den höchsten Temperaturen ausgesetzt sind [106]. Die Untersuchung der hier getesteten WDS-Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie bestätigt diese Theorie. Die beobachtete Verarmung an Y ist nahe der Oberfläche, wo die CMAS-Konzentration aber auch die Temperatur am höchsten ist, am deutlichsten ausgeprägt.

Zwischen den in Abbildung 6-32 beobachteten globularen Teilchen liegen größere Poren in der Mikrostruktur vor, die mit wiedererstarteten Mischphasen gefüllt ist. Diese enthalten neben verschiedenen CMAS-Bestandteilen, wie z.B. Ca, Mg, Al und Si auch Zr und Y (vgl. Abbildung 6-32c)). Die Ergebnisse der EDX-Messungen zeigen außerdem, dass zwei (möglicherweise auch mehr) verschiedene CMAS-Phasen vorliegen, die auch über einen Helligkeitsunterschied in Rückstreuelektronenbildern zu bestimmen sind.

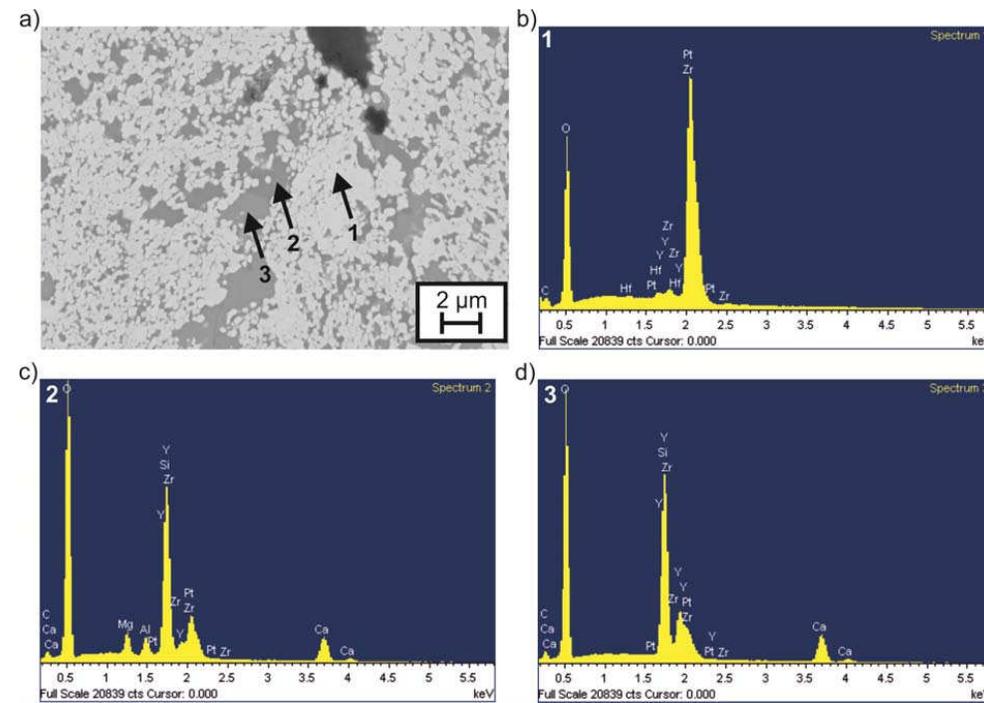


Abbildung 6-32: REM-Untersuchung von WDS 2585 (Versagt nach 177 Zyklen), a) Rückstreuenaufnahme mit Markierungen der Positionen von EDX-Punktmessungen, b) EDX-Punktmessung an globularem Teilchen, c) EDX-Punktmessung an dunkler CMAS-Mischphase und d) EDX-Punktmessung an heller CMAS-Mischphase

Die hellere Phase besteht dabei hauptsächlich aus Ca, Si und O. Über XRD-Messungen an in CMAS-Tests untersuchten APS-Schichten wurde diese Phase als Wollastonit identifiziert. In der dunkleren Phase sind die weiteren CMAS Bestandteile Al und Mg in signifikanten Mengen enthalten. Hierbei handelt es sich nach Ergebnissen aus XRD um eine Mischung aus Akermanit und Gehlenit.

Die Unterscheidung dieser Phasen ist deshalb wichtig, weil nur die Al und Mg enthaltene Phase Kathodolumineszenz erzeugt. In Abbildung 6-33 ist eine entsprechende REM-Aufnahme von WDS 2586, deren Zyklisierung unter CMAS-Angriff bei 120 Zyklen vor dem Versagen unterbrochen wurde, gezeigt. Die Infiltration der Schicht mit der CMAS-Phase, die Al und Mg enthält, ist zu erkennen. Über und unter diesem Bereich liegt jedoch die zweite auftretende CMAS-Phase vor. In Gebieten „tiefer“ in der Schicht, unterhalb des Bereiches in dem Kathodolumineszenz detektiert wird, tritt eine weitere Erscheinungsform der Mikrostrukturveränderung der Kolumnen durch die Einwirkung von CMAS auf. Diese stellt wahrscheinlich eine Vorstufe zu der an der Oberfläche zu beobachtenden Schädigungsform dar. Bei geringer Vergrößerung, wie in Abbildung 6-33 a) gezeigt, erscheint die Schicht unbeeinflusst, aber stark versintert.

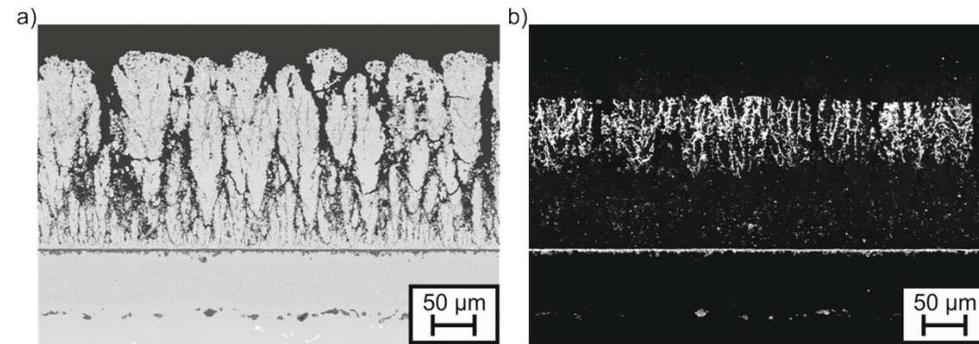


Abbildung 6-33: REM-Untersuchung an WDS 2586 nach 120 Zyklen unter CMAS-Angriff: a) Übersichtsaufnahme und b) Übersichtsaufnahme mit Kathodolumineszenzkontrast

Bei höherer Vergrößerung ist in Abbildung 6-34 a) analog zu den oberflächennahen Bereichen eine Umwandlung zu globularen Partikeln zu beobachten. Diese sind jedoch kleiner als nahe der Oberfläche. Auch sind keine großen mit CMAS-Mischphasen gefüllte Poren zu erkennen.

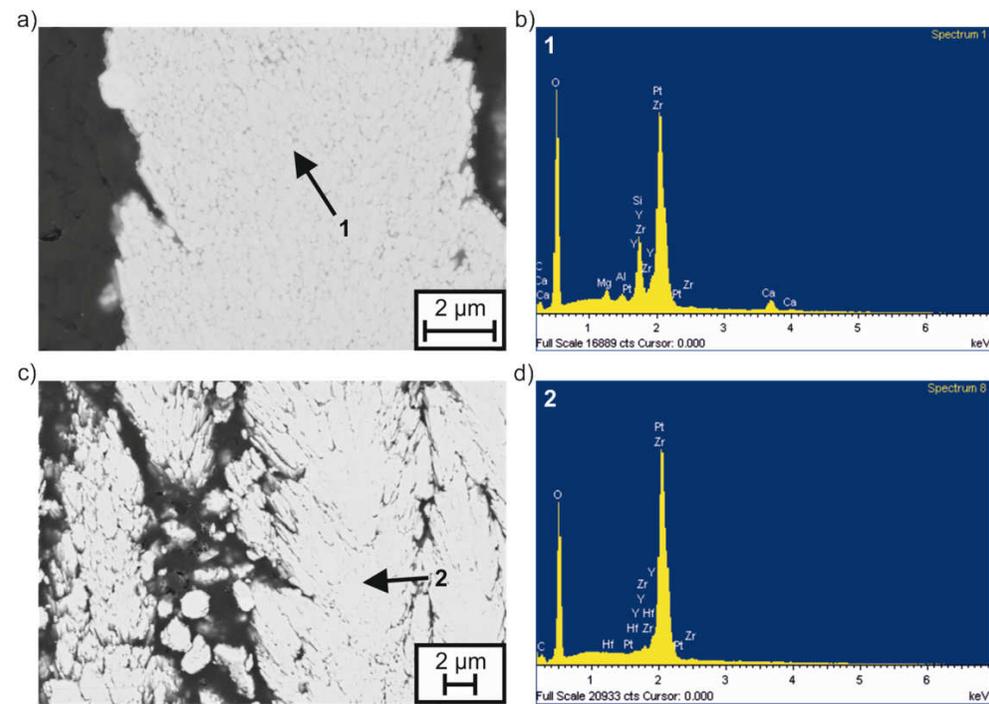


Abbildung 6-34: REM-Untersuchung an WDS 2586 nach 120 Zyklen unter CMAS-Angriff: a) Detail einer einzelnen Kolonnenverzweigung unterhalb des Bereiches in dem Kathodolumineszenz auftritt, b) EDX-Punktmessung an einem globularen Teilchen, c) Detail der Mikrostruktur nahe der Grenzfläche und d) EDX-Punktmessung in diesem Gebiet

Jedoch zeigen die Ergebnisse von EDX-Messungen von denen eine exemplarisch in Abbildung 6-34 b) gezeigt ist, das Vorliegen von Bestandteilen des CMAS, wie Ca, Si und Mg (möglicherweise auch geringe Mengen Al). Die feinen Zwischenräume zwischen den Teilchen sind mit der CMAS-Mischphase, die keine Kathodolumineszenz aufweist, gefüllt. Diese Befunde deuten darauf hin, dass auch an dieser Position in der Schicht, eine Auflösung des YSZ durch die Wechselwirkung mit dem CMAS stattfindet, die zur Bildung der globularen Partikel führt.

Eine REM-Aufnahme der Mikrostruktur eines noch „tiefer“ in der Schicht liegenden Probenareales und eine EDX-Punktmessung an einer Kolumnenverzweigung sind in Abbildung 6-34 c) und d) gezeigt. An diesen Positionen sind keine CMAS-Bestandteile zu beobachten. Die dichter erscheinende Mikrostruktur entsteht an dieser Position nur durch Versinterung.

In Abbildung 6-35 sind REM-Aufnahmen von WDS 2671 gezeigt. Aufgrund einer bei der Probenvorbereitung beschädigten BC-Schicht wurde die Lebensdauer dieser Schicht auf 13 Zyklen reduziert.

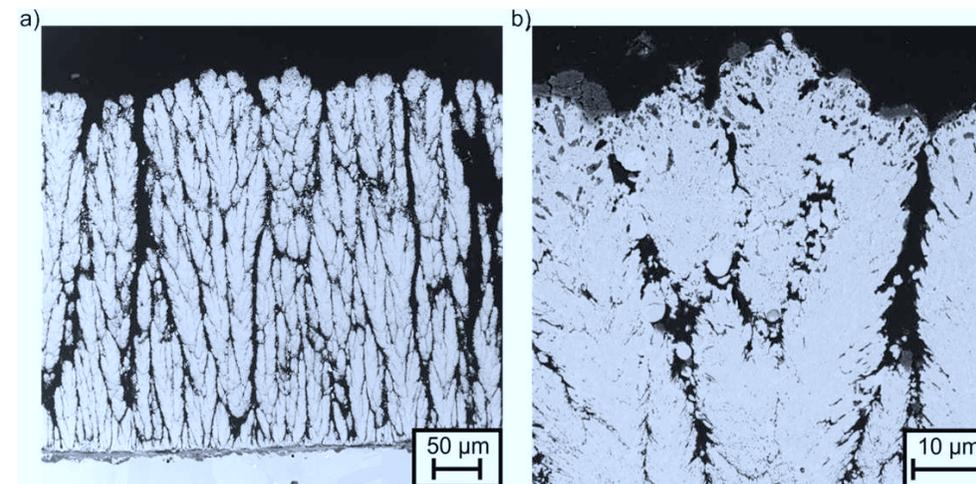


Abbildung 6-35: REM-Aufnahmen von WDS 2671 (beschädigter, zu dünner BC) nach Versagen unter CMAS-Angriff (13 Zyklen)

Bereits nach dieser kurzen Testzeit sind jedoch die zuvor beschriebenen Veränderungen der Mikrostruktur nahe der Kolumnenspitzen in den obersten 10-15 µm der Schicht zu erkennen. In den darunter liegenden 10-15 µm ist auch der zuvor in größeren „Tiefen“ in der Schicht beobachtete verdichtete Bereich zu erkennen, der aus kleinen globularen Partikeln besteht. In Abbildung 6-39 sind Übersichts-REM-Aufnahmen von WDS 1441, die mittels des EB-PVD-Prozesses beschichtet wurde, nach dem CMAS-Test gezeigt. Die Struktur der Kolumnen ist typisch für den EB-PVD-Prozess. Die Kolumnen sind dünner und weniger verzweigt im Vergleich zu PS-PVD-Schichten. Ausgehend vom Profil der Grenzfläche BC/WDS scheint die Oberflächenrauigkeit des BC höher zu sein, als im Falle der im IEK-1 hergestellten PS-PVD-WDS. Der versagensrelevante Riss folgt der Grenzfläche. In einer REM-Aufnahme mit Kathodolumineszenzkontrast in Abbildung 6-36 b) ist die Ablagerung

des CMAS auf der Oberfläche und ein Eindringen zwischen den Kolonnen in das obere Schichtdrittel sichtbar.

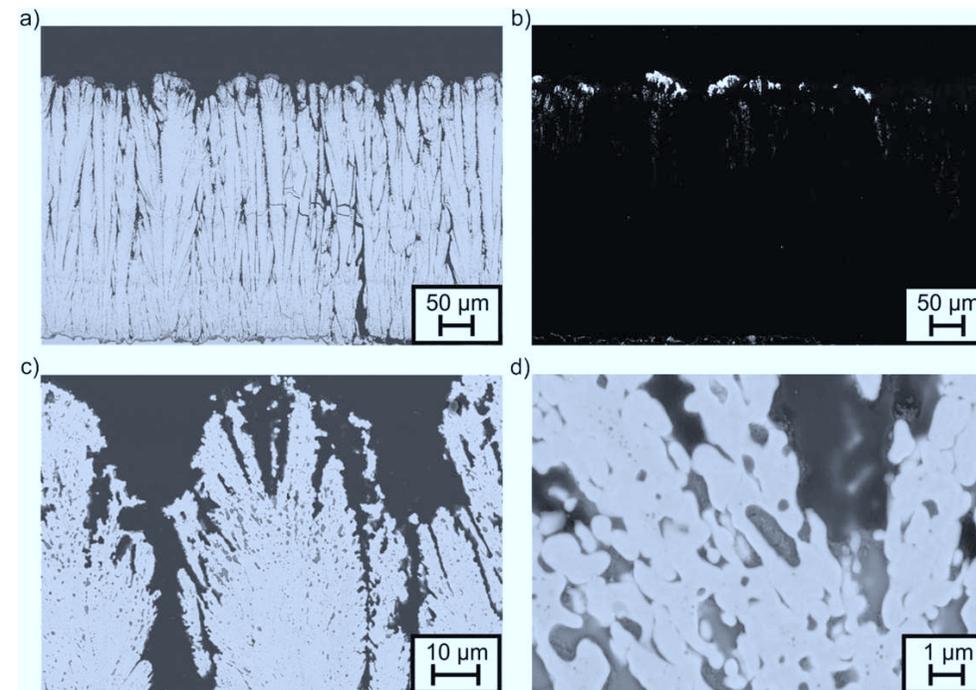


Abbildung 6-36: REM-Aufnahmen von WDS 1441 (EB-PVD) nach dem Versagen unter CMAS-Angriff (119 Zyklen): a) Übersicht mit versagensrelevantem Riss, b) Kathodolumineszenzkontrastaufnahme desselben Gebietes, c) Detail von Kolumnenspitzen und d) Detail der mikrostrukturellen Veränderungen

Aufgrund des Versagens an der Grenzfläche und des Kathodolumineszenzkontrastes nahe der Grenzfläche in Abbildung 6-36 b) ist zunächst ein Versagen durch eine Bildung von Reaktionsprodukten zwischen CMAS und der TGO vermutet worden. Die Ergebnisse von EDX-Punktmessungen zeigen jedoch, dass der Kontrast von Yttriumaluminaten in der TGO hervorgerufen wird und keine Reaktionsprodukte vorliegen. In Abbildung 6-36 sind exemplarisch Mikrostrukturaufnahmen einer Kolumnenspitze gezeigt. Die Veränderungen der Mikrostruktur entsprechen denen der PS-PVD-Schichten. Die Bestandteile von YSZ können in der CMAS-Schmelze übergehen, dabei werden insbesondere feine Strukturen der YSZ-Schicht (bzw. intrakolumnaren Verzweigungen) aufgelöst. Dabei bilden sich eher globular geformte Partikel aus, die zum Teil auch aus der Schmelze heraus wachsen. Ebenfalls durchgeführte EDX-Messungen weisen wiederum auf einen reduzierten Y-Gehalt dieser Teilchen hin. In der CMAS-Mischphase mit Mg und Al wird neben Y auch Zr aus der Schicht gefunden. Auch die Veränderungen der Mikrostruktur „tiefer“ in der Schicht, insbesondere in vom Substrat delaminierten Bereichen, ähneln denen für die PS-PVD-Schichten beobachteten.

In Abbildung 6-37 sind REM-Aufnahmen von WDS 3107 nach dem Versagen unter CMAS-Angriff gezeigt. Diese Probe wurde von Oerlikon Metco mittels PS-PVD unter Benutzung des Ar/He/H₂-Parameters B hergestellt. Der versagensrelevante Riss liegt in der Grenzfläche TGO/WDS. Daneben ist innerhalb der PS-PVD-Schicht eine Grenzfläche (mit Pfeil markiert) zu beobachten. Wie bereits in Abschnitt 3.2.6 erläutert wurde, entsteht eine solche innere Grenzfläche durch das sogenannte "Spitting"-Phänomen beim Einsatz des Ar/He/H₂-Parameters. In Abschnitt 6.2.2 wird gezeigt, dass eine solche Grenzfläche die Erosionsbeständigkeit der Schicht reduziert. Im Falle von WDS 3107 ist Grenzfläche nach dem Versagen im CMAS-Test intakt. Somit ist diese Grenzfläche nicht relevant für das Versagen der Schicht unter thermo-mechanischer Belastung bei CMAS-Angriff. In Abbildung 6-37 c) und d) sind EDX-Elementverteilungsbilder einer Lage in der Schicht ~ 15 µm über dieser Grenzfläche gezeigt.

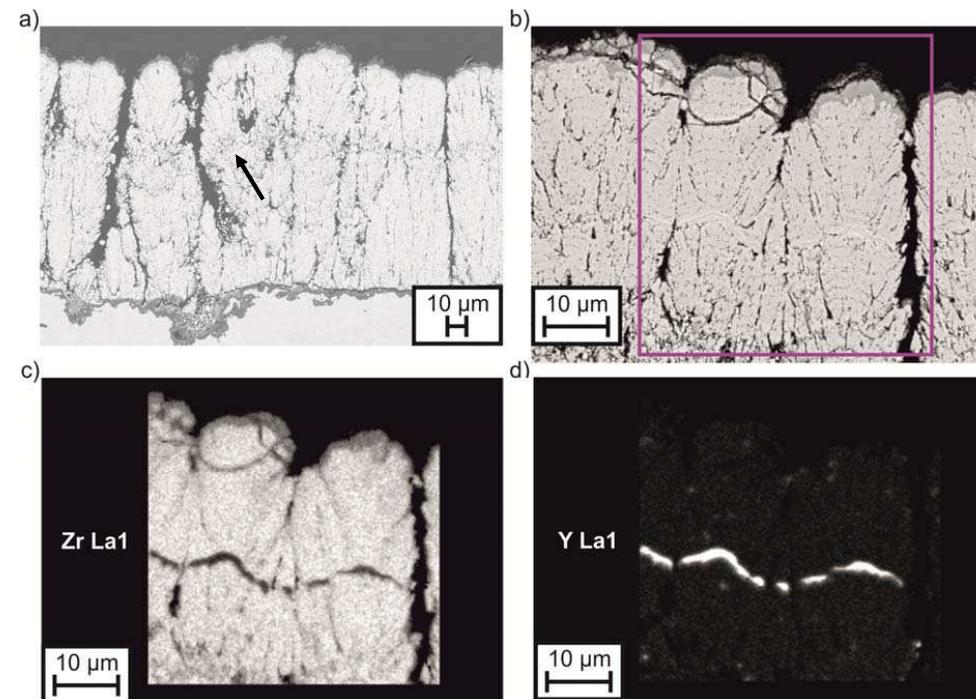


Abbildung 6-37: REM-Aufnahmen von WDS 3107 (Ar/He/H₂-Parameter B beschichtet von Oerlikon Metco) nach Versagen unter CMAS-Angriff (71 Zyklen): a) Übersicht mit versagensrelevantem Riss und innerer Grenzfläche (markiert durch Pfeil), b) Detail der oberflächennahen Schichtbereiche mit Grenzfläche durch "Spitting", c) und d) EDX-Elementverteilungsbilder dieser Zone für Zr bzw. Y

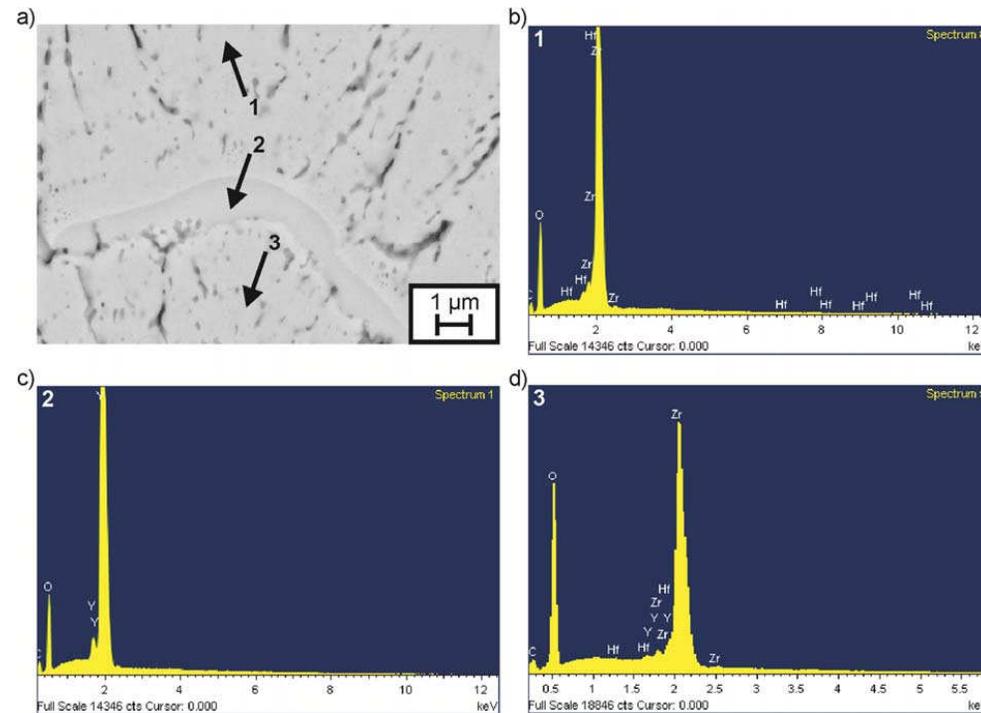


Abbildung 6-38 REM-Untersuchung von WDS 3107 (Ar/He/H₂-Parameter B beschichtet von Oerlikon Metco) nach Versagen unter CMAS-Angriff (71 Zyklen): a) Mikrostrukturaufnahme einer Lage in der Schicht oberhalb einer inneren Grenzfläche durch "Spitting" sowie EDX-Punktmessungen b) oberhalb, c) innerhalb und d) unterhalb dieser Lage

Die Schichtlage, die über der durch „Spitting“ entstandenen Grenzfläche liegt, weist eine veränderte Zusammensetzung auf. Während die Schicht über und unter dieser Schichtlage an Y verarmt ist, besteht diese aus Yttriumoxid (vgl. Abbildung 6-37 d) und Abbildung 6-38 c)). Die Veränderte Zusammensetzung der Schicht in der Nähe der Grenzfläche liefert möglicherweise einen Anhaltspunkt zur Beschreibung des Ablaufens von „Spitting“. Vermutlich besteht der bei laufender Abscheidung zunächst flüssige Materialaufbau am Düsenausgang des Plasmagenerators hauptsächlich aus Yttriumoxid oder metallischem Y. Aus diesem Grund ist der Y-Gehalt der gasförmigen Keramikphase reduziert. Der Schichtaufbau läuft über diese Phase ab.

Die Y-reiche Lage in der Schicht entstand vermutlich in dem eine größere Menge des am Düsenausgang angesammelten flüssigen Materials mit dem Plasma mitgerissen und in flüssiger Form in die Schicht eingebaut wurde. Anschließend wurde durch einen erneuten Materialaufbau am Düsenausgang wiederum eine Schicht aufgebaut, deren Y-Gehalt reduziert ist. Bisher war es leider nicht möglich die chemische Zusammensetzung solcher Anhaftungen an der Düse zu bestimmen, um diese Theorie zu bestätigen. Zukünftig sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um die Ursache des „Spittings“ zu ermitteln. In Abbildung 6-39 sind REM-Aufnahmen der Probe in höherer Vergrößerung an der Schichtoberfläche gezeigt.

Über Kathodolumineszenz wird erkennbar, dass die CMAS-Phase, die einen solchen Kontrast erzeugt, nur an der Oberfläche vorliegt und nicht tiefer in die Schicht eingedrungen ist. Die Ergebnisse von EDX-Punktmessungen in Abbildung 6-39 e) und f) zeigen jedoch, dass CMAS Bestandteile in einer Reaktionszone mit dem Schichtmaterial in den obersten 2-10 μm der Schicht vorliegen. Eine Detailaufnahme der Mikrostruktur in dieser Zone in Abbildung 6-39 d) zeigt eine Bildung von Poren und die Einförmung von Subkolumnenstrukturen zu globularen Partikeln, durch die Auflösung des YSZ.

In weiteren EDX-Messungen tiefer in der Schicht wurden keine CMAS-Bestandteile beobachtet. Insgesamt werden für die Schicht, die über den Wasserstoffparameter abgeschieden wurde, ähnliche Wechselwirkungen der Schicht mit dem CMAS beobachtet, die für andere PS-PVD-Schichten auftreten. Diese scheinen jedoch nur an der Oberfläche aufzutreten und im Vergleich zu Schichten, die mit einem Ar/He-Plasma abgeschieden wurden, verlangsamt abzulaufen.

Hinsichtlich der Beständigkeit von PS-PVD-Schichten gegen CMAS-Angriff unter einer Thermozyklierung mit Temperaturgradienten kann festgestellt werden, dass diese im Vergleich mit APS und EB-PVD anscheinend nicht signifikant schlechter ist. Für eine statistisch belegbare Aussage müssten jedoch mehr Proben getestet werden, als es im Rahmen dieser Arbeit möglich war.

Die Schädigung läuft, an der Oberfläche und in den Kolumnenzwischenräumen durch die die CMAS-Phasen infiltrieren, vermutlich durch einen Angriff des CMAS entlang von Grenzen von kristallinen Bereichen oder „Körnern“, welche den in Abschnitt 6.5.2 beschriebenen Kolumnensubstrukturen entsprechen, ab. Diese werden durch den Übergang von Y und auch Zr in die CMAS-Schmelze aufgelöst und es werden eher globular geformte Partikel ausgebildet. Diese können zum Teil auch aus der Schmelze heraus wachsen. In [106] wird beschrieben, dass auch die Wiederausscheidung von Zr aus der flüssigen CMAS-Mischphase zum Entstehen der globularen Partikel beitragen kann. In oberflächennahen Bereichen, ist diese Schädigung weit vorangeschritten. Dadurch liegt keine Abgrenzung der Struktur der einzelnen Kolumnen voneinander vor, die Kolumnen werden zu einem Netzwerk der globularen Partikel verbunden. Diese Veränderungen der Mikrostruktur ähneln denen, die von Krämer et al. in REM- und TEM-Untersuchungen nach isothermen CMAS-Tests an EB-PVD-Schichten beschrieben wurden [106]. Nach [106] liegt die dort auftretende CMAS-Mischphase amorph vor. Da im Rahmen dieser Arbeit keine TEM-Untersuchungen der Strukturen nach CMAS-Angriff durchgeführt wurden, konnte diese hier nicht nachgewiesen werden.

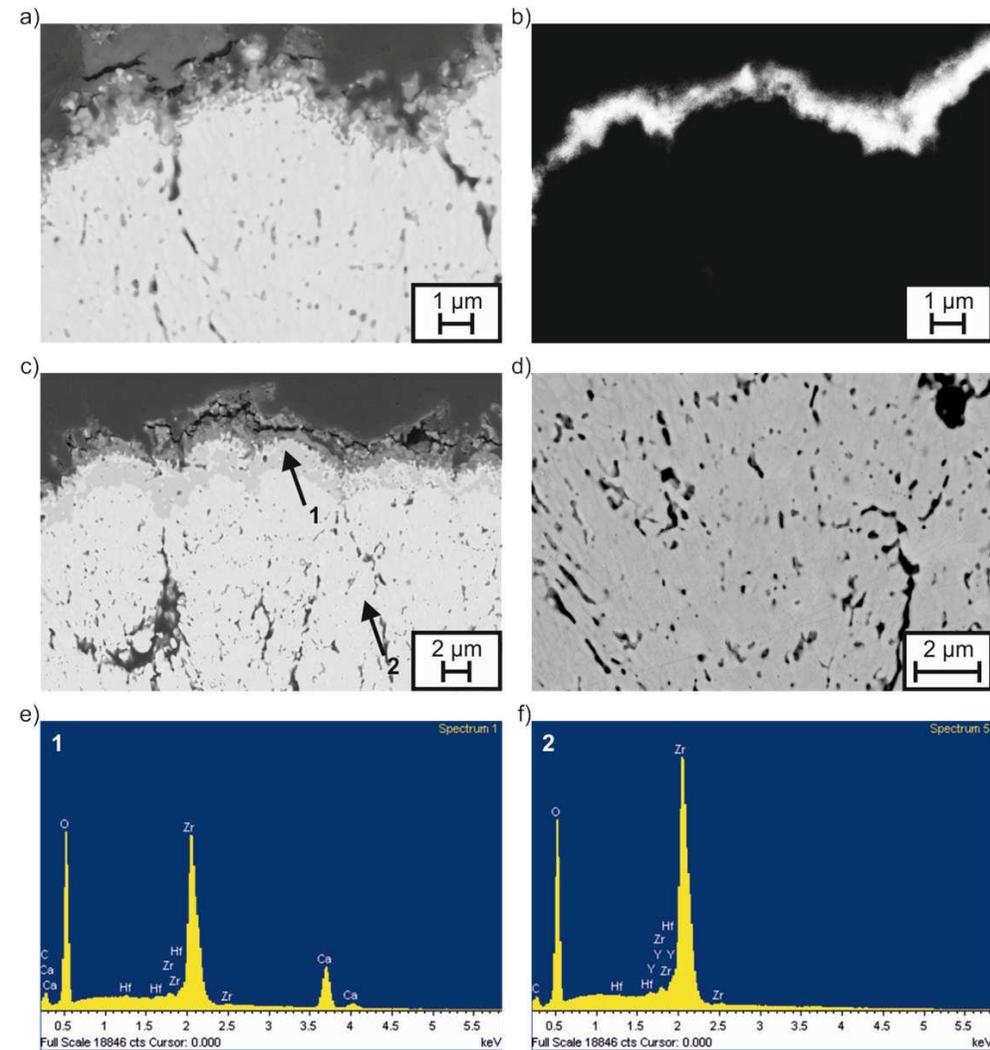


Abbildung 6-39: REM-Aufnahmen von WDS 3107 (Ar/He/H2-Parameter beschichtet von Oerlikon Metco) nach Versagen unter CMAS-Angriff (71 Zyklen): a) Mikrostruktur an Schichtoberfläche, b) Bild mit Kathodolumineszenzkontrast an gleicher Position, c) Mikrostruktur mit Markierung der Positionen von EDX-Punktmessungen, d) Detail der inneren Struktur einer Kolonne nach Wechselwirkung mit CMAS, e) und f) Ergebnisse von EDX-Punktmessungen

In [106] wird darüber hinaus eine Wiederausscheidung von ZrO_2 aus der CMAS-Mischphase beobachtet. Wird dieses vorausgesetzt, können die beobachteten globularen Partikel anwachsen und größer werden als die ursprünglichen Körner des YSZ. Nach [106] geschieht dies bevorzugt in Gebieten auf der Probe nahe der Oberfläche, die den höchsten im Test auftretenden Temperaturen und der höchsten CMAS-Konzentration ausgesetzt sind.

Eine Schlussfolgerung aus den Mikrostrukturen der Proben, die aufgrund fehlerhafter BC-Präparation kurze Lebensdauern aufweisen, ist, dass die Schädigung durch CMAS-Phasen

bereits früh beginnt und schnell voranschreitet. Die beobachteten Veränderungen der Mikrostruktur wachsen mit fortschreitender Zeit, Menge an abgeschiedenen CMAS-Phasen und deren Eindringtiefe in die Schicht. Dabei wächst die beeinträchtigte Zone ausgehend von der Probenmitte auch radial. Aufgrund der höheren Konzentration der CMAS-Phasen und Temperatur in der Mitte der Probe schreitet die Veränderung der Mikrostruktur jedoch in der Mitte schneller voran.

Ein wichtiger Faktor für die Beständigkeit von insbesondere kolumnaren Schichten gegen die Hochtemperaturkorrosion durch CMAS-Phasen ist die Geschwindigkeit, mit der diese in die Schicht eindringen können. Dabei ist zwischen dem Eindringen in die Schicht in den Kolumnenzwischenräumen und dem Eindringen in die Kolumnen selbst zu unterscheiden. Die getesteten PS-PVD-Schichten, die mit einem Ar/He-Plasma des Parameters A beschichtet wurden, sind bis zum Versagen etwa zu zwei Dritteln der Schichtdicke sowohl zwischen den Kolumnen als auch in ihrem Inneren infiltriert. In diesen Bereichen laufen die zuvor beschriebenen Veränderungen der Mikrostruktur ab, die zusammen mit der Infiltration selbst bei Abkühlung zu einem Verlust an Dehnungstoleranz führen. Dies ist besonders kritisch nahe der Grenze zwischen veränderter bzw. infiltrierter und nichtveränderter bzw. nicht-infiltrierter Mikrostruktur, wo ein abrupter Unterschied in der Dehnungstoleranz vorliegt. Daneben liegt diese Grenze für die hier getesteten Proben nahe zur Grenzfläche BC/WDS, wo durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten mechanische Spannungen entstehen. Es kommt zur Rissbildung parallel zur Schichtebene in nicht-infiltrierten Bereichen nahe dem Übergang zwischen infiltrierten und nicht-infiltrierten Bereichen.

Für EB-PVD- und PS-PVD-Schichten, die mit dem Ar/He/H₂-Parameter B hergestellt wurden, verläuft das Eindringen des CMAS mit veränderter Geschwindigkeit. Die EB-PVD Schicht ist, nach einer kürzeren Lebensdauer bereits vollständig infiltriert. Die höhere Eindringgeschwindigkeit ist möglicherweise mit den senkrechten Kolumnenzwischenräumen zu begründen, die nicht wie im Falle von PS-PVD Schichten gelegentlich von Kolumnenverzweigungen unterbrochen werden. Daneben liegen aufgrund der schmalen Kolumnen auch mehr Zwischenräume vor. Neben den ebenfalls über der gesamten Schicht zu beobachtenden Veränderungen der Mikrostruktur, ist die Dehnungstoleranz wahrscheinlich auch durch das Vorliegen von CMAS-Phasen selbst in der gesamten Schicht reduziert. Es kommt zu einem Abplatzen der Schicht an der Grenzfläche zum BC.

Auch für APS-Schichten ist eine Abhängigkeit des Versagensmechanismus unter CMAS-Angriff von der Eindringgeschwindigkeit des CMAS zu beobachten. In Schichten, die um ihre Wärmeleitfähigkeit zu optimieren mit hoher Porosität abgeschieden wurden, dringt der CMAS vergleichsweise schneller ein und infiltriert diese bis zur Grenzfläche. Obwohl die Mikrostrukturen solcher Schichten vergleichsweise unverändert erscheinen, kommt es zu einem Abplatzen großer infiltrierter Bereiche. Vermutlich führt die Infiltration zu einem Ansteigen des Elastizitätsmoduls und der auftretenden Spannungen. Durch verlängerte Heizzyklen während des Tests kann die Infiltration so gesteigert werden, dass die gesamte Schicht komplett abplatzt. In APS-Schichten mit vergleichsweise niedrigen Porositäten dringt der CMAS langsamer bis zu einer gewissen, vermutlich temperaturabhängigen, Tiefe ein und es kommt zu deutlichen Veränderungen der Mikrostruktur in diesem Bereich. Diese führen

wiederum zu einem Versagen dieses Bereiches der Schicht durch Rissbildung parallel zur Grenzfläche und der Prozess setzt in nun freigelegten vorher nicht-infiltrierten Schichtbereichen erneut ein. Die für beide APS-Schichtarten erzielten Lebensdauern sind jedoch vergleichbar und lassen bisher keine Rückschlüsse darüber zu, welches Verhalten zu bevorzugen ist [168]. Im Vergleich der in dieser Arbeit getesteten kolumnaren EB-PVD- oder Ar/He-PS-PVD-Schichten, scheint ein langsames Eindringen die Lebensdauer zu erhöhen. Im Falle von PS-PVD-Schichten, die mit Wasserstoff abgeschieden wurden, schreiten die Infiltration und die Veränderung der Mikrostruktur langsamer als in EB-PVD oder Ar/He-PS-PVD-Schichten voran. Mögliche Gründe für das verlangsamte Eindringen des CMAS sind die durch mikrostrukturelle Beobachtung und höhere BET-Messwerte angedeutete höhere Mikroporosität dieser Schichten und die aufgrund der geringeren Anzahl von Kolumnenverzweigungen, schmaleren Kolumnenzwischenräume. Trotzdem trat hier eine geringere Lebensdauer für eine solche Schicht auf. Diese ist vermutlich durch Unterschiede in der Schichtdicke und in der Grenzflächenrauigkeit zu begründen. In Thermozyklertests ohne CMAS-Angriff an PS-PVD-Schichten, die mit Zugabe von H₂ abgeschieden (vgl. Testreihe N in Abschnitt 6.1.8) wurden aufgrund der geringeren Schichtdicke höhere Grenzflächentemperaturen und kürzere Lebensdauern beobachtet. Daneben wurde in Thermozyklertests ohne CMAS-Angriff an PS-PVD-Schichten, die ohne die Zugabe von H₂ abgeschieden wurden, eine Reduzierung der Lebensdauer bei Vorliegen einer gegenüber dem standardgemäß angewandten Schleifprozess erhöhten Oberflächenrauigkeit beobachtet (vgl. Testreihe L in Abschnitt 6.1.6). Im Allgemeinen muss, um die Beständigkeit von Schichten gegen Hochtemperaturkorrosion durch CMAS zu erhöhen, das makroskopische Eindringverhalten in die Schichten, aber auch das mikroskopische Eindringen in die Kristallstruktur verlangsamt werden und dabei die Dehnungstoleranz der Schicht erhalten werden.

6.2.2 Erosionsbeständigkeit von PS-PVD Schichten

Durch die Durchführung genormter Erosionstests sollte die in [3, 5] beschriebene Tendenz einer verbesserten Erosionsbeständigkeit von PS-PVD-Schichten bei Verwendung eines Wasserstoffplasmas bestätigt werden. Testergebnisse, die nach der in Industrie und Wissenschaft angewandten Norm erhalten worden sind, ermöglichen darüber hinaus einen Vergleich auch mit anderen Schichtsystemen aus der Literatur. Bei der PS-PVD-Abscheidung mit dem Wasserstoffparameter erschwerte das Auftreten des sogenannten „Spitting“ die Herstellung der Erosionsproben. Dieses Phänomen wurde bereits in Abschnitt 3.2.6 beschrieben. Nach wenigen Minuten des Abscheideprozesses wurde ein erster Materialaufbau an der Düsenöffnung des Brenners beobachtet. Die Prozesszeit, die ohne das Risiko einer Beschädigung des Plasmagenerators durch diesen Aufbau möglich war, ermöglichte nur die Herstellung von dünnen Schichten mit Dicken von ca. 100-150 µm. In Vorversuchen wurde außerdem beobachtet, dass es bei fortgesetztem mehrmaligem Auftreten von „Spitting“ in einem Beschichtungslauf zu einer vollständigen Unterbrechung der Abscheidung aufgrund eines bleibend abgelenkten Plasmastrahles kommen kann. Zusätzlich führt bereits die erste Aufbauphase zu einem Ablenken des Plasmastrahles und

zur Bildung von inneren Grenzflächen in der Schicht. Die Untersuchung einer solchen Grenzfläche ist in Abschnitt 6.2.1 beschrieben. Um den Einfluss dieser Grenzschichten auf die Erosionsbeständigkeit zu untersuchen, wurde versucht, Schichten ohne diese Grenzflächen herzustellen. Dazu wurde die Beschichtung bei ersten Anzeichen für das baldige Auftreten von „Spitting“ abgebrochen. In einem Versuch auf der Anlage des Industriepartners konnten drei Proben mit 180 µm Schichtdicke ohne innere Grenzschicht hergestellt werden. Bei Versuchen, dies zu wiederholen, wurden je drei Proben mit ähnlichen Dicken jedoch einer bzw. zwei inneren Grenzflächen erhalten. Auf der Anlage in Jülich war es nicht möglich Schichten mit ausreichender Dicke für Erosionstests ganz ohne Grenzflächen herzustellen. In Beschichtungsläufen mit einer auf 11 Minuten reduzierten Beschichtungszeit wurde jeweils kurz vor dem Ende der Beschichtung eine Grenzfläche durch „Spitting“ erzeugt. Weil diese Schichten nur eine Schichtdicke von 50 µm aufwiesen, war eine weitere Reduzierung der Prozesszeit nicht sinnvoll. Aufgrund des auftretenden „Spitting“ wurde in weiteren Testreihen die Beschichtungszeit auf 18 Minuten begrenzt, um Beschädigungen des Plasmagenerators zu vermeiden. So wurden Schichtdicken von 105 µm erzielt.

Auch wenn die genauen Gründe für das Auftreten von „Spitting“ bisher nicht verstanden sind, gibt es Einflussfaktoren, die es zu begünstigen scheinen. Während der hier durchgeführten Experimente trat dieses Phänomen bevorzugt auf, wenn die Düse des Plasmagenerators bereits länger in Benutzung war, obwohl diese Düsen noch nicht soweit verschlissen waren, dass sie hätten ersetzt werden müssen. Des Weiteren tritt „Spitting“ häufig nach einem Pulverwechsel auf, möglicherweise weil durch die längere Verweilzeit im geheizten Topf des Pulverförderers Spuren von Feuchtigkeit, die während der Lagerung in das Pulver gelangt sein können, abgebaut werden. Auch muss sich der Pulverfluss in den Leitungen nach einem Pulverwechsel erst stabilisieren. Diese Phänomene haben jedoch bisher keine anderen negativen Effekte hervorgerufen, weshalb sie zuvor nicht berücksichtigt wurden. Neben dem Wasserstoffparameter wurden auch mit dem Standardparameter A (35 NLPM Ar und 60 NLPM He, 2600 A) Schichten auf Erosionssubstraten abgeschieden. Neben wesentlich seltenerem Auftreten von „Spitting“ bei der Verwendung dieses Parameters führte auch seine vergleichsweise höhere Abscheiderate zu einer erzielten Schichtdicke von 275 µm. In Abbildung 6-40 und Abbildung 6-41 werden die bestimmten E_{Erosion} -Werte bzw. E_{normal} -Werte aller Testreihen verglichen.

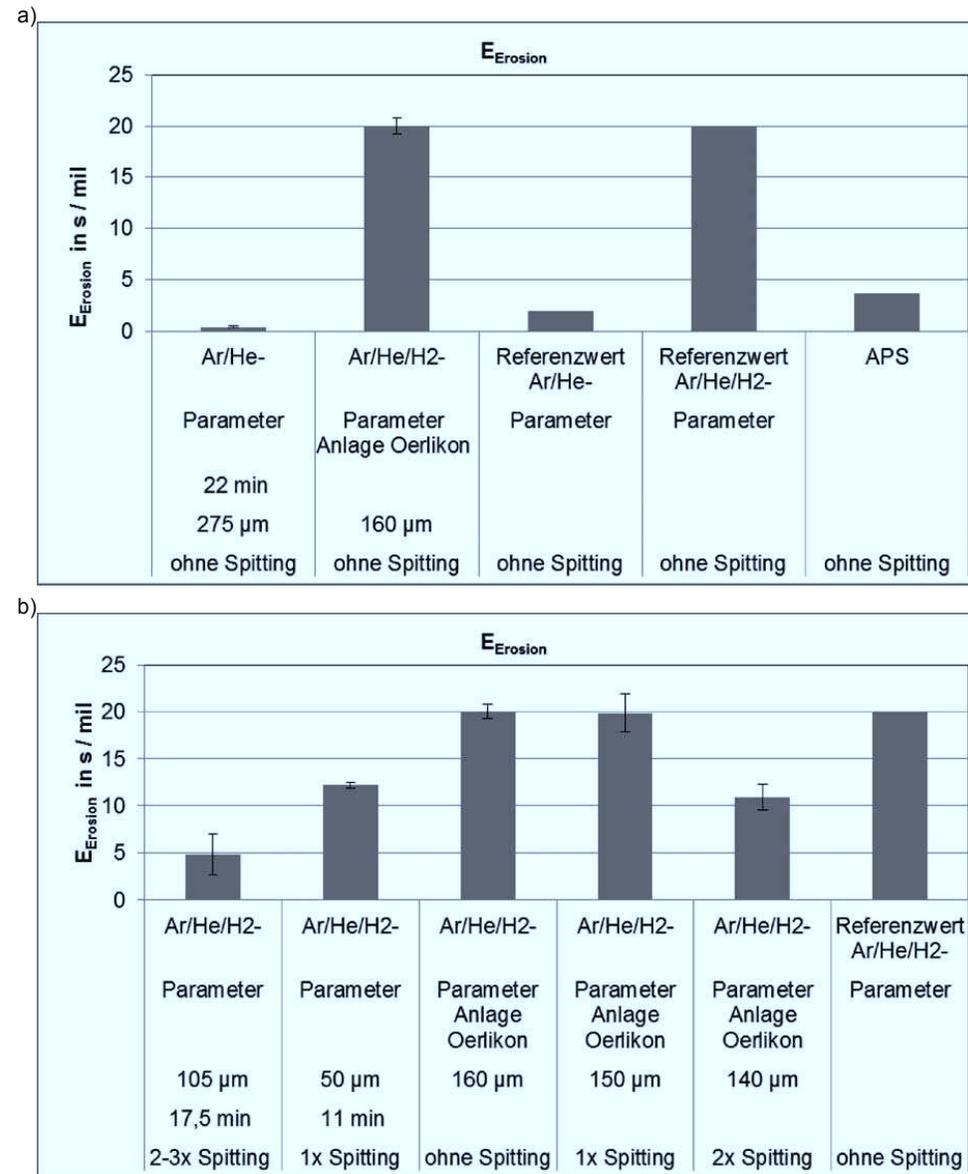


Abbildung 6-40: Vergleich der Ergebnisse von Erosionstests: Säulendiagramm der $E_{Erosion}$ -Werte von 6 Testreihen (3 auf eigener und 3 auf Anlage des Industriepartners beschichtet) und zwei Referenzwerten

Gemäß Formel 5.2 und 5.3 entsprechen hohe Werte einer guten Erosionsbeständigkeit der Schichten. Zusätzlich zu den hier erzielten Ergebnissen sind in Abbildung 6-40 Referenzwerte für $E_{Erosion}$ aus Experimenten des Industriepartners dieser Arbeit aufgetragen [5]. Referenzwerte für E_{normal} liegen nicht vor. Zusätzlich zu den $E_{Erosion}$ - und E_{normal} -Werten wurden auch die E_w -Werte für die durchgeführten Erosionsversuche bestimmt. Diese Werte sind in Abbildung 6-42 gegenübergestellt. Gemäß Formel 5.4 weist ein geringer E_w Wert auf

einen kleinen Masseverlust der Schicht durch Erosion und somit auf eine gute Beständigkeit hin.

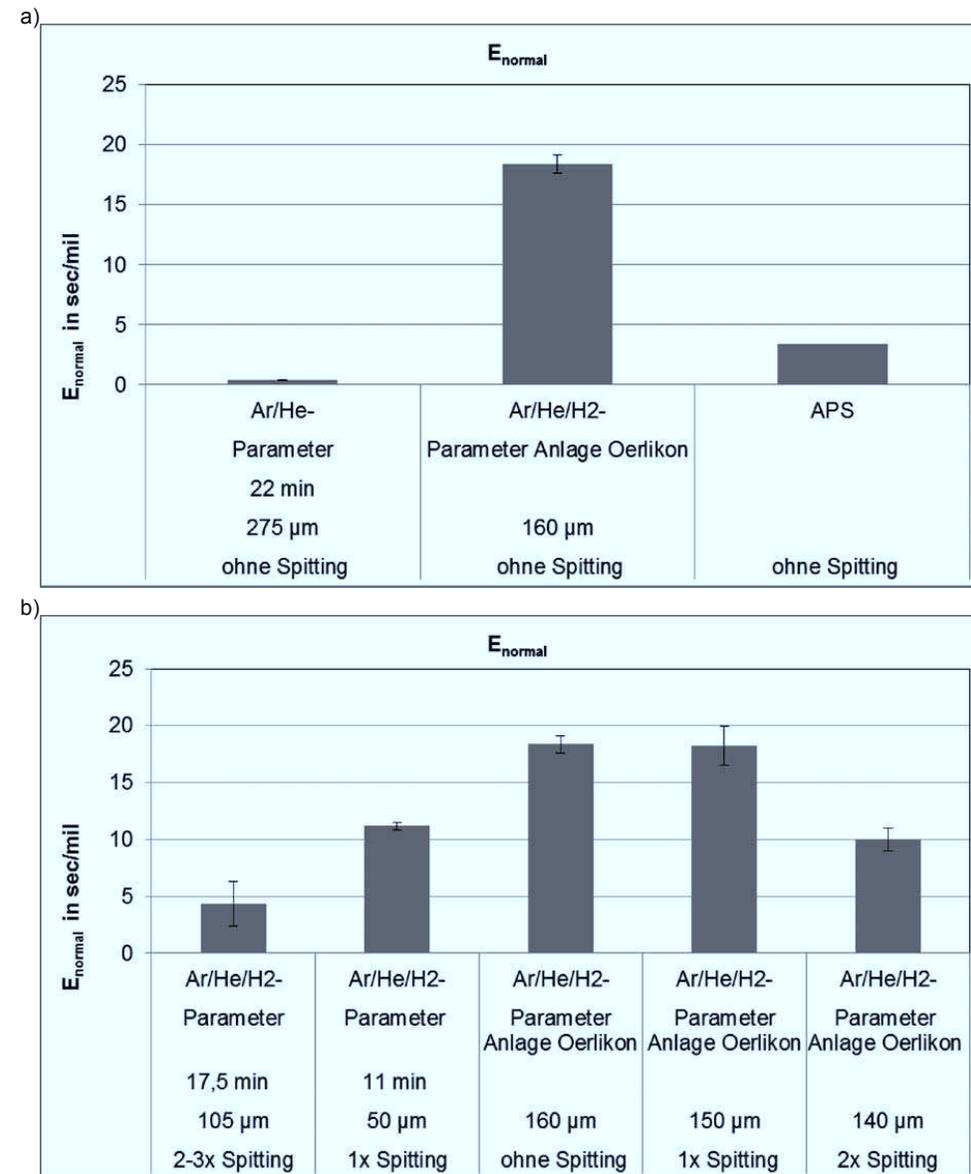


Abbildung 6-41: Vergleich der Ergebnisse von Erosionstests: Säulendiagramm der E_{normal} -Werte von 6 Testreihen (3 auf eigener und 3 auf Anlage des Industriepartners beschichtet)

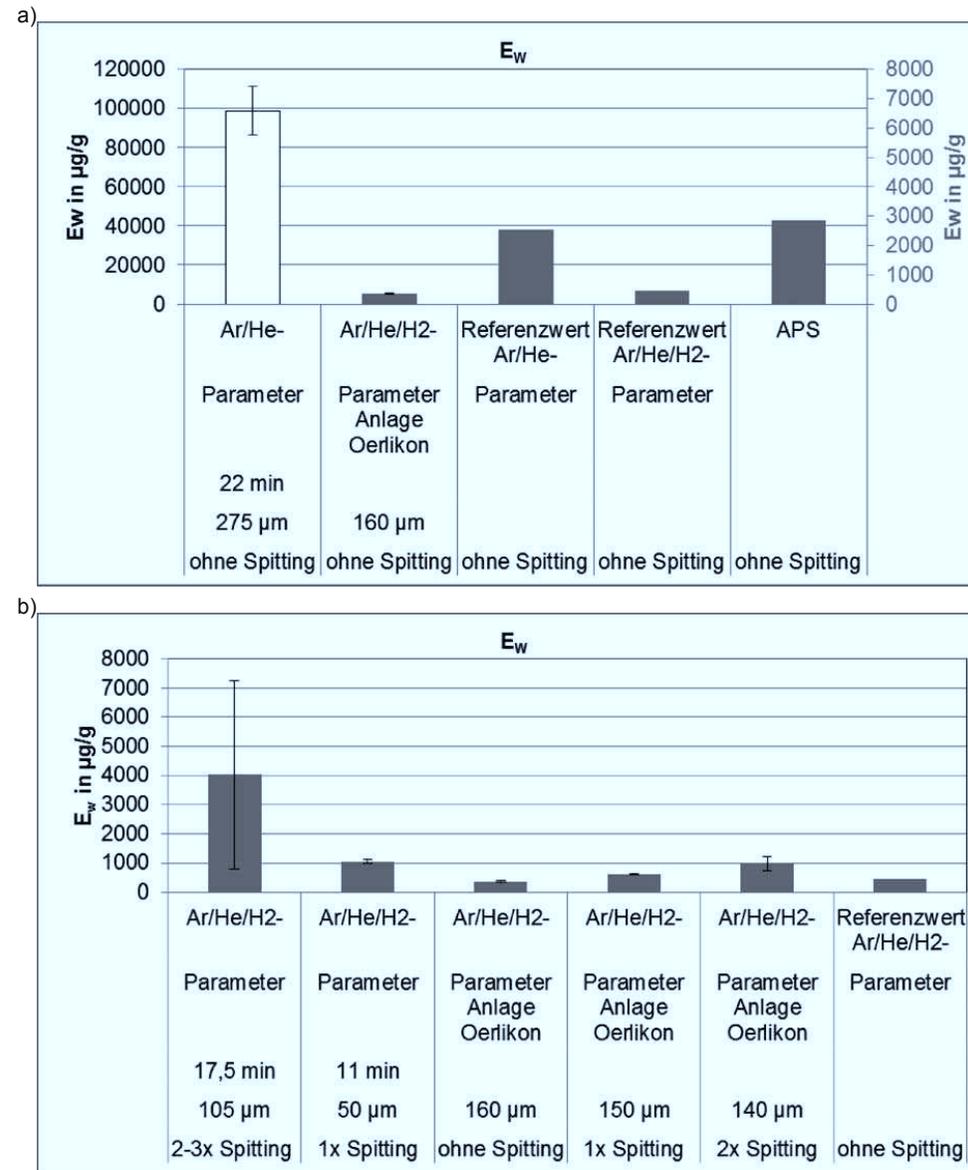


Abbildung 6-42: Vergleich der Ergebnisse von Erosionstests: Säulendiagramm der E_w -Werte von 6 Testreihen (3 auf eigener und 3 auf Anlage des Industriepartners beschichtet) und zwei Referenzwerten

In Abbildung 6-40 a) sowie Abbildung 6-41 a) und in Abbildung 6-42 a) zeigen Schichten, die mit dem Wasserstoffparameter abgeschieden wurden, eine deutlich erhöhte Erosionsbeständigkeit. Ein Vergleich zwischen den verschiedenen Testreihen dieser Schichten in Abbildung 6-40 b) sowie Abbildung 6-41 b) und in Abbildung 6-42 b) zeigt, dass das "Spitting"-Phänomen einen großen Einfluss auf die Erosionsbeständigkeit hat.

Dies kann anhand eines Beschichtungsexperimentes verdeutlicht werden, bei dem "Spitting" nur ein einziges Mal kurz vor dem Ende der Beschichtungszeit auftrat. Eine Photographie einer solchen Probe ist in Abbildung 6-43 im Vergleich mit einer Probe, die mit dem Ar/He-Standardparameter A beschichtet wurde, gezeigt. Auf Schichten, die mit dem Ar/He-Parameter abgeschieden wurden, ist aufgrund der geringeren Erosionsbeständigkeit die Erosionsangriffsfläche größer als bei Schichten des Wasserstoffparameters ohne „Spitting“-Grenzflächen. Es wird ersichtlich, dass nahe der Schichtoberfläche in Abbildung 6-43 b) eine dünne Lage Schichtmaterial in einem Gebiet fehlt, welches größer ist als das eigentliche Angriffsgebiet des Erosionsangriffs.

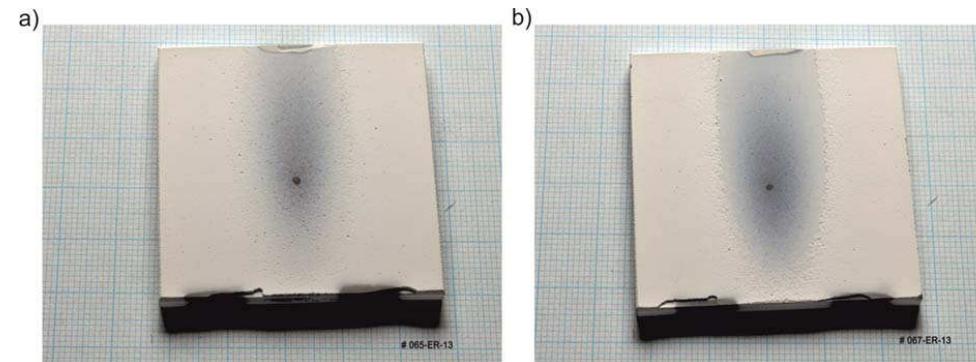


Abbildung 6-43: Photographien von Proben nach Erosionstests: a) Ar/He-Parameter A, b) Ar/He/H₂-Parameter B mit Schädigung durch „Spitting“

Durch das Auftreten von "Spitting" wurde eine Grenzfläche mit verschlechterten mechanischen Eigenschaften nahe der Oberfläche in die Schicht eingebaut. Jedoch beeinflusste das frühzeitige Versagen dieser Zone die Gesamterosionsbeständigkeit insgesamt nur geringfügig. Die E_{Erosion} - und E_{normal} -Werte dieser Proben sind nur wenig niedriger als die Werte der Proben ohne das Auftreten von "Spitting".

Die höchsten E_{Erosion} - und E_{normal} -Werte, und damit die beste Erosionsbeständigkeit, wurden für Proben ermittelt, die ohne das Auftreten von "Spitting" beschichtet wurden. Diese Werte liegen in derselben Größenordnung wie die Referenzwerte. Die Proben, die in Beschichtungsexperimenten mit zweimaligem Auftreten von „Spitting“ beschichtet wurden, weisen einen um die Hälfte reduzierten E_{Erosion} -Wert der Erosionsbeständigkeit auf. Ein Vergleich der Testreihen zeigt, dass Schichten, die auf der eigenen Anlage hergestellt wurden, im besten Fall E_{Erosion} - und E_{normal} -Werte aufweisen, die in derselben Größenordnung liegen, wie Proben die bei zweimaligem Auftreten von „Spitting“ auf der Anlage des Industriepartners hergestellt wurden. Dies ist damit zu begründen, dass es während der Probenherstellung auf der eigenen Anlage immer mindestens zu einem einmaligen, in vielen Fällen aber zu zweimaligem Auftreten von „Spitting“ kam. Die Erosionsbeständigkeit von Proben, die mit längerer Beschichtungszeit hergestellt wurden, ist durch weiteres Auftreten von "Spitting" weiter reduziert. Es muss geschlussfolgert werden, dass die Vermeidung von "Spitting" kritisch für die Anwendung des Wasserstoffparameters B zur Herstellung von Schichten ist. Neben dem Einfluss von "Spitting" kann auch ein Einfluss, der

veränderten Spritzgeometrie (Rotationsgeschwindigkeit des Probenhalters und Schwenkgeschwindigkeit des Plasmagenerators) auf die Erosionsbeständigkeit nicht ausgeschlossen werden, auch wenn kein Unterschied in der Mikrostruktur der Schichten zu erkennen ist. Die kolumnare Mikrostruktur von PS-PVD-Schichten weist eine Abnahme der Kolumnenanzahl und eine Zunahme des Kolumnendurchmessers über der Schichtdicke auf. Diese Eigenschaften der Mikrostrukturen könnten die Erosionsbeständigkeit beeinflussen. Das „Spitting“ bei dem Wasserstoffparameter B und die hohe Streuung der Erosionsbeständigkeit des Ar/He-Parameters A, für die die kurze Versuchszeit aufgrund der geringen Beständigkeit ursächlich ist, verhindern eine systematische Studie des schichtdickenabhängigen Einflusses der Mikrostruktur.

Die Ergebnisse der Erosionstests, die mit dem neu aufgebauten Erosionsprüfstand am IEK-1 durchgeführt wurden, bestätigen sowohl die Ergebnisse der Experimente in [3] zur Erosionsbeständigkeit von PS-PVD-Schichten als auch das von Oerlikon Metco beschriebene Erosionsverhalten dieser Schichten.

6.2.3 Mikrostrukturen nach den Erosionstests

Um die unterschiedliche Beständigkeit der PS-PVD WDS, die mit unterschiedlichen Plasmametern beschichtet wurden, bewerten zu können, wurden die Mikrostrukturen der Schichten vor und nach den Tests untersucht. In Abbildung 6-44 sind REM Aufnahmen der Ausgangszustände von PS-PVD Schichten, die mit dem Ar/He Parameter A und dem Ar/He/H₂ Parameter B beschichtet wurden, abgebildet.

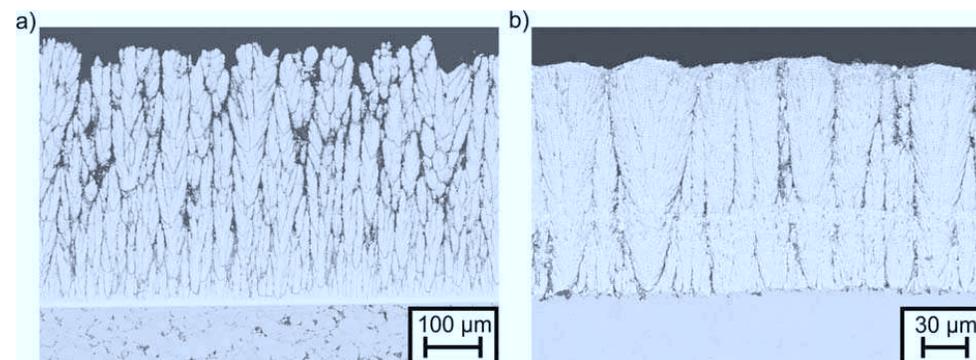


Abbildung 6-44: Vergleich von REM-Aufnahmen der Schichten im Ausgangszustand: a) mit Ar/He-Parameter A auf eigener Anlage hergestellt, b) mit Wasserstoffparameter B auf der Anlage des Industriepartners hergestellt.

Ein offensichtlicher Unterschied der Mikrostrukturen, der bereits in [3] beschrieben wurde, ist, dass die Kolumnen bei Beschichtung mit dem Wasserstoffparameter B kompakter und weniger verzweigt aussehen, als bei einem reinen Ar/He Plasma in Parameter A. Zusätzlich sind die federartigen Strukturen an den Seiten der Kolumnen im Falle des Wasserstoff-Parameters B weniger ausgeprägt.

In Abbildung 6-45 sind REM-Aufnahmen einer Schicht nach dem Erosionstest gezeigt, die mit dem PS-PVD Standardparameter A (Ar/He) beschichtet wurde.

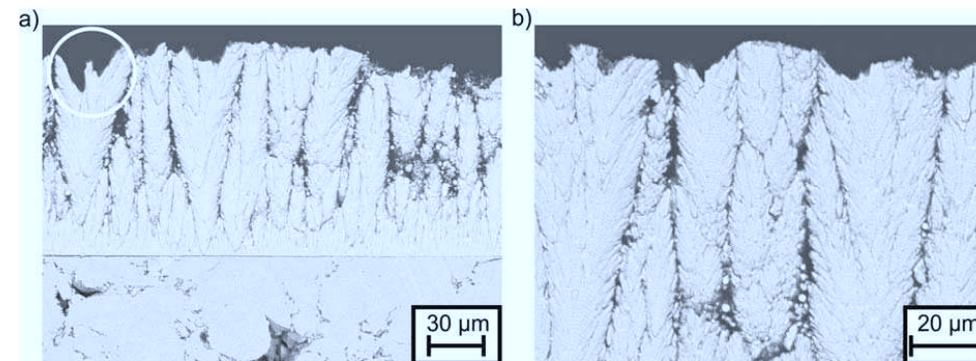


Abbildung 6-45: REM-Aufnahmen von PS-PVD Schichten (Ar/He-Parameter) nach Erosionstests: a) Übersicht (Ausbruch einzelner Kolumnenverzweigungen ist mit Kreis markiert), b) Detail der verbleibenden Oberfläche

Die Oberfläche der getesteten Schicht ist sehr uneben. Die Schädigung durch das Abrasivmaterial erfolgt, indem die seitlichen Verzweigungen der Kolumnen ausgebrochen werden. Nach dem Verlust der seitlichen Verzweigungen, verliert die Kolumne mechanische Stabilität und kann sich nicht mehr an den Nachbarkolumnen abstützen. Dies ist in Abbildung 6-45 an einer Kolumne zu erkennen, die mit einem Kreis markiert ist. Anschließend bricht die Kolumne weg bis die nächste Verzweigung erreicht ist. Wiederum werden zunächst die seitlichen Verzweigungen ausgebrochen und der Prozess schreitet fort. REM-Aufnahmen von einer PS-PVD-Schicht, die mit dem Wasserstoffparameter abgeschieden wurde, nach dem Erosionstest sind in Abbildung 6-46 gezeigt. Die Oberfläche der verbleibenden Schicht ist ebener.

Wie bereits weiter oben erwähnt wurde, ist die Mikrostruktur einer solchen Schicht deutlich kompakter und weist keine feinen federartigen Strukturen auf. Auch weisen diese Schichten weniger Verzweigungen auf, die Mehrzahl der Kolumnen ist durchgängig. Aus diesem Grund können die Partikel des Abrasivmaterials einzelne Kolumnen nicht in dem Maße auseinanderbrechen, wie es im Falle von Schichten geschieht, die ohne Wasserstoff abgeschieden wurden. So wird die Schicht kontinuierlich abgetragen.

Auf der Oberfläche der verbleibenden Schicht ist eine verdichtete Lage zu beobachten. Eine solche Struktur ist auch für Erosionstests an EB-PVD-Schichten beschrieben worden. Die unterschiedliche Art des Abtrages ist der Grund für den großen Unterschied in der Erosionsbeständigkeit der Schichten, die mit den beiden Parametern beschichtet wurden.

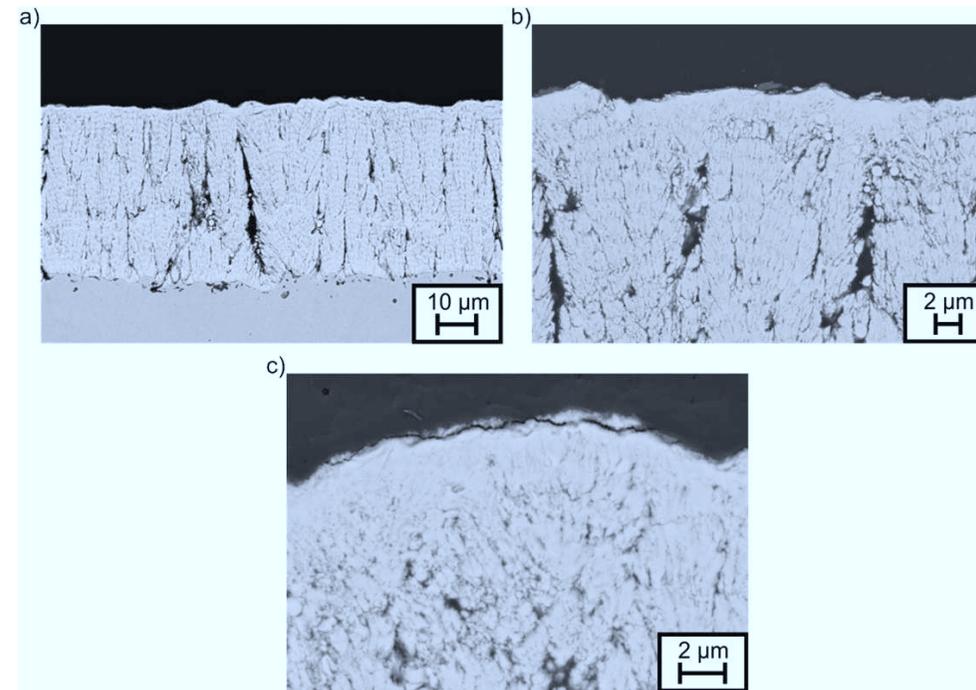


Abbildung 6-46: REM-Aufnahme einer PS-PVD-Schicht (Ar/He/H₂-parameter) nach Erosionstest: a) Übersicht, b) und Details der verbleibenden Oberfläche

6.2.4 Vergleich der mechanischen Eigenschaften (Elastizitätsmoduli in Schichtebene) von APS und PS-PVD Schichten in verschiedenen Alterungszuständen

Zur Auswertung der durchgeführten Mikrobiegeversuche an WDS mussten zunächst die elastischen Eigenschaften des BC und des Substrates (IN738) bekannt sein. Die in Mikrozugversuchen bestimmten Messwerte der Elastizitätsmoduli des Substrat- und BC-Materials sind in Abbildung 6-47 in einem Säulendiagramm Literaturwerten für das Substratmaterial IN 738 [22] gegenübergestellt.

Für beide Materialien ist der beobachtete Unterschied zwischen den beiden um 90° auseinander liegenden Orientierungen, unter denen die Proben entnommen wurden, geringer als die jeweiligen Streuungen der Testergebnisse. Dies zeigt, dass der BC trotz der vorliegenden Splat-Mikrostruktur in der Schichtebene isotrope mechanische Eigenschaften aufweist. Die relativ geringe Streuung der Messwerte für das BC-Material zeigt außerdem, dass die mechanischen Eigenschaften an verschiedenen Positionen homogen sind. Die Ergebnisse für das Substratmaterial weisen eine größere Streuung auf. Dies wird hauptsächlich durch zwei Testergebnisse (jeweils ein Messwert für beide untersuchten Richtungen der Probenentnahme) mit vergleichsweise hohen Elastizitätsmoduli verursacht.

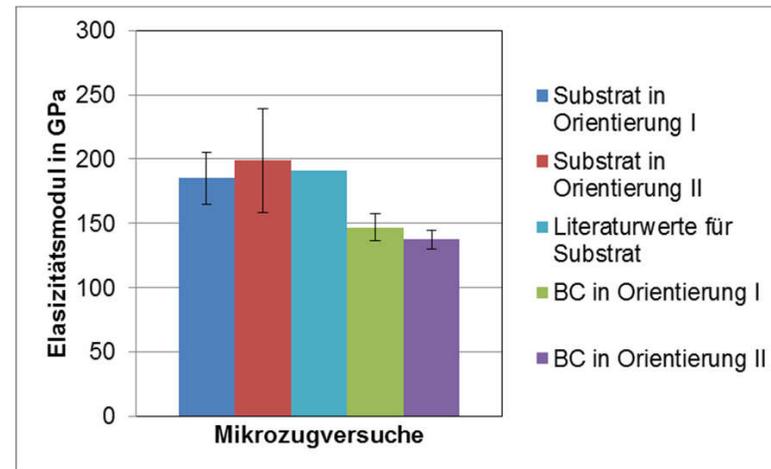


Abbildung 6-47: Ergebnisse aus Mikrozugversuchen an Substrat- und BC-Material

Es liegen jedoch keine Gründe vor, diese Testergebnisse aus der Auswertung auszuschließen. Im Allgemeinen stimmen die erhaltenen Mittelwerte gut mit Werten aus der Literatur überein [22].

Zur Durchführung der Mikrobiegeversuche an WDS wurden sechs Standardzyklrierproben mittels APS- bzw. PS-PVD-Prozess mit YSZ beschichtet. Jeweils zwei der vier PS-PVD-Proben wurden mit dem Ar/He- und dem Ar/He/H₂-Parameter beschichtet. Die beschichteten Proben sind in Tabelle 17 zusammengestellt. Um den Einfluss des Sinterns (vergleiche Abschnitt 2.4.5) auf die mechanischen Eigenschaften der Schichten zu untersuchen, wurde zusätzlich zu einer Probe im Ausgangszustand jeweils eine Probe bei 1100°C für 40 Stunden an Umgebungsatmosphäre gealtert und ebenfalls in Biegeversuchen untersucht.

Tabelle 17: Proben für Biegeversuche, die mit PS-PVD bzw. APS beschichtet wurden

Wärmebehandlung:	APS	PS-PVD Ar/He Parameter A	PS-PVD Ar/He/H ₂ Parameter B
Keine	WDS 2925	WDS 2950	WDS 2879
40 Stunden bei 1100°C	WDS 2926	WDS 2959	WDS 3078

In der Abbildung 6-48 sind für die Mikrobiegeversuche an allen Mikrobiegebalken mit einer APS-Schicht die jeweils gemessenen Lasten gegen die über DIC bestimmten Verschiebungen aufgetragen. Die gemessene Kraft wurde mit der Breite der Biegebalken normalisiert und ist in der Einheit N/mm angegeben. Die Ergebnisse aller vier Biegeversuche an Biegebrücken für beide Proben (WDS 2925 und 2926) im Ausgangs- und im gealterten Zustand weisen eine sehr ähnliche lineare Zunahme der Last über der Verformung auf.

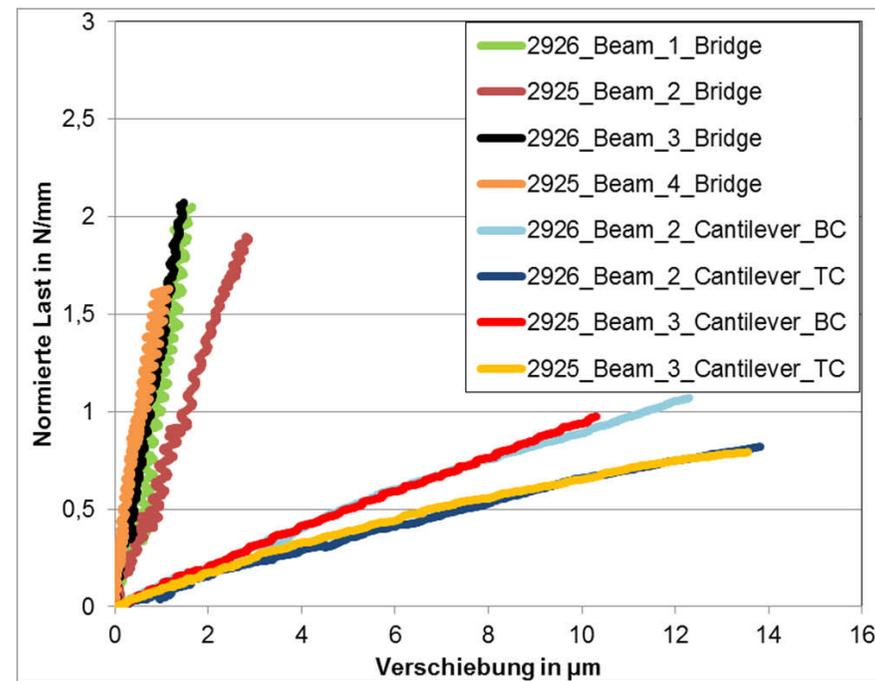


Abbildung 6-48: Ergebnisse von Mikrobiegeversuchen an Biegebalken und -brücken mit APS-Schichten

Auch die Versuche an Biegebalken zeigen für beide Proben, wenn jeweils der gleiche Belastungsfall, also Biegung zur BC- oder WDS-Seite hin verglichen wird (WDS 2925_Beam_3_Cantilever_BC mit WDS 2926_Beam_2_Cantilever_BC und WDS 2925_Beam_3_Cantilever_TC mit WDS 2926_Beam_2_Cantilever_TC), ein ähnliches Ansteigen der Last als Reaktion auf die aufgebrachte Verformung auf. Bei der Auswertung des Versuches 2926_beam_4_Cantilever_BC zeigte sich, dass während der DIC Artefakte aufgetreten sind. Im Falle von WDS 2925_Beam_1_Cantilever_TC wurde festgestellt, dass der BC während des EDM-Prozesses an einigen Positionen versehentlich vollständig entfernt wurde. Aus diesem Grund können die Messungen an diesen Biegebalken nicht mit der entsprechenden Lastsituation an der jeweils anderen Probe verglichen werden und wurden bei der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt. Da für jede Probe aber je zwei Datensätze aus Versuchen an Biegebalken und Biegebrücken vorhanden sind, ist eine vollständige Auswertung immer noch möglich.

Simulationsergebnisse

Um aus den erhaltenen Messwerten den Elastizitätsmodul in der Schichtebene zu erhalten, wurden FEM-Berechnungen durchgeführt. Das Vorgehen und die Ergebnisse dieser Modellierung werden hier für WDS 2926 exemplarisch gezeigt. In den meisten Anwendungen der FEM sind die Materialdaten bekannt und die Simulation wird benutzt, um die für den jeweiligen Belastungsfall auftretenden Spannungen und Dehnungen zu erhalten. Oft ist die Reduzierung des benötigten Rechenaufwandes wichtiger als die größtmögliche

Genauigkeit des Ergebnisses. Aus diesem Grund wird die Geometrie oft vereinfacht. Es sollte angemerkt werden, dass ein FEM-Ergebnis immer nur so genau sein kann, wie die Beschreibung durch das verwendete physikalische Modell und die gewählten Randbedingungen. Hier sollte die Modellierung dem realen Experiment so ähnlich wie möglich sein, um später daraus korrekte Materialdaten extrahieren zu können. Ein exaktes geometrisches Modell jedes einzelnen Biegeversuchs wurde erstellt, indem alle geometrischen Eigenschaften des jeweiligen Versuches, wie z.B. Schichtdicken, Verschiebungen in Folge von Eigenspannungen (im Falle der Biegebalken), die Grenzflächenrauigkeit (über eine Sinusfunktion dargestellt) des Grenzflächenprofils (im Falle von APS-Schichten) und die genaue Position des Indenterkopfes, aus Mikroskopieaufnahmen, bildoptisch bestimmt wurden. Beispiele hierfür sind in Abbildung 6-49 gezeigt. Größen, die in das Modell eingehen, sind die bestimmten mechanischen Eigenschaften von BC und Substrat sowie ein Literaturwert für den Elastizitätsmodul von YSZ senkrecht zur Schichtebene E_{\perp} (welcher hier nur einen geringen Einfluss hat) und vorläufige Werte des Elastizitätsmoduls unter Zug- und Druckbeanspruchung [89]. Letztere wurden aus einem Fit an den linearen Teil der Spannungs-Verschiebungskurven der beiden Biegebalkenversuche abgelesen. Der gekrümmte Teil der Kurve, der durch die beginnende Plastifizierung des BC verursacht ist, wurde ignoriert. Aus den Messwerten für die beiden Biegebrückenversuche, kann kein vorläufiger Wert als Eingangsgröße ermittelt werden, da hier nicht zwischen dem Elastizitätsmodul unter Zug- und Druckbeanspruchung unterschieden werden kann. Diese Versuche dienen später zur Validierung der Ergebnisse.

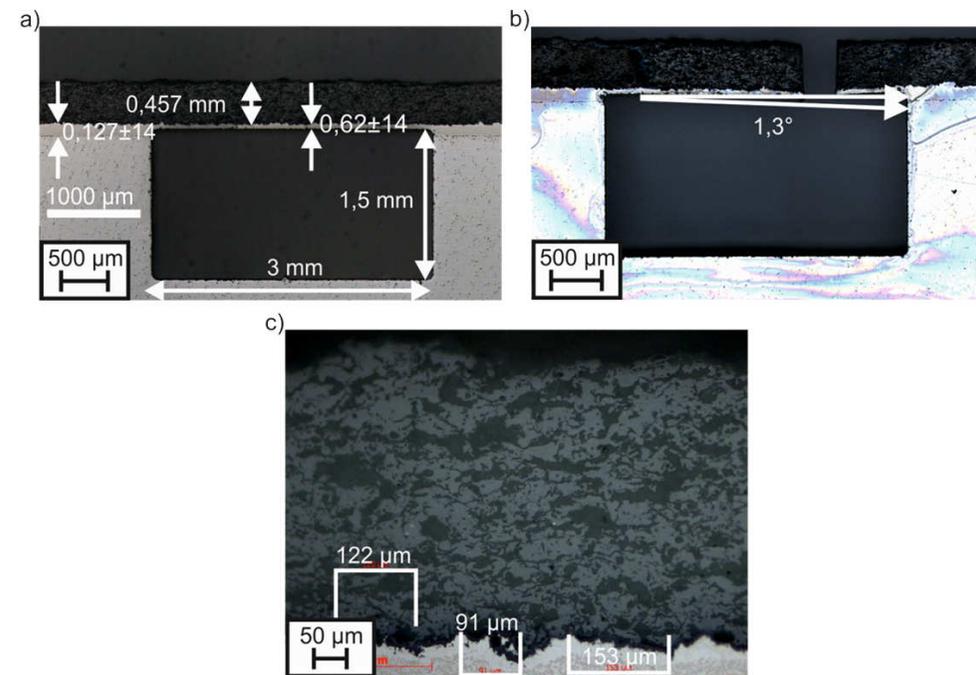


Abbildung 6-49: Optische Mikroskopieaufnahmen mit Vermessung der Geometrie für: a) eine Biegebrücke, b) einen Biegebalkenversuch und c) Detail der Grenzfläche

Die Eingangsgrößen sind exemplarisch für WDS 2926 in Tabelle 18 angegeben.

Tabelle 18: Materialdaten für FEM-Simulation der Mikrobiegeexperimente

Material	Elastizitätsmodul unter Zug	Elastizitätsmodul unter Druck	Elastizitätsmodul quer zu Lastebene	Poisson Zahl
BC	150 GPa	150 GPa	150 GPa	0,3
Substrat	189 GPa	189 GPa	189 GPa	0,25
APS-Schicht	12 GPa	20 GPa	116 GPa (200 GPa dichter Festkörper)	Keine Angabe

Die Vernetzung, die in der Simulation eines Versuches eingesetzt wurde, ist in Abbildung 6-50 exemplarisch gezeigt.

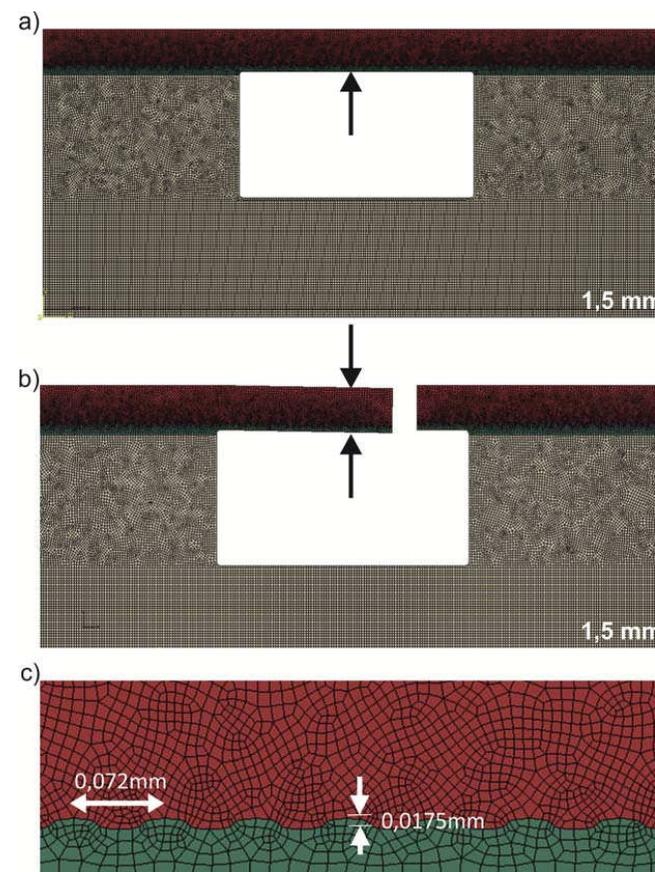


Abbildung 6-50: Beispiele für verwendete Vernetzungen für (Pfeile zeigen Belastungsrichtungen): a) Biegebrückenversuch und b) Biegebalkenversuch, c) Detail der Grenzfläche

Die Simulationen wurden zweidimensional durchgeführt und es wurde nur die Spannung in der Ebene berücksichtigt. Um die unterschiedlichen Elastizitätsmoduli der WDS unter Zug- und Druckbelastung abzubilden, wurde eine sogenannte ABAQUS user subroutine (UMAT) benutzt.

Nach der Erstellung des Modelles wurden zunächst jeweils beide Biegebalkenversuche (in beiden Richtungen) mit den vorläufigen Werten der Elastizitätsmoduli in der Schichtebene simuliert. In anschließend durchgeführten Parameterstudien wurden die Elastizitätsmoduli unter Zug- und Druckbeanspruchung unabhängig voneinander variiert, bis die berechneten Kräfte und Verschiebungen den im Experiment beobachteten entsprachen. Die so erhaltenen abschließenden Werte für den Elastizitätsmodul unter Zug- bzw. Druckbelastung wurden benutzt, um den Biegebrückentest zu simulieren. Zur Validierung der Ergebnisse wurden die, mit diesen beiden Werten für den Elastizitätsmodul, berechneten Verformungen mit den experimentell an den Biegebrücken beobachteten verglichen.

Für die APS-Schichten im Ausgangs- und gealterten Zustand WDS 2925 bzw. 2926 wurden identische Werte für den Elastizitätsmodul in der Schichtebene unter Zugbeanspruchung von 12 GPa und von 20 GPa unter Druckbelastung erhalten. Die errechneten Verformungen unter Einsatz dieser Werte sind in Abbildung 6-51 und Abbildung 6-52 mit den gemessenen Verläufen verglichen

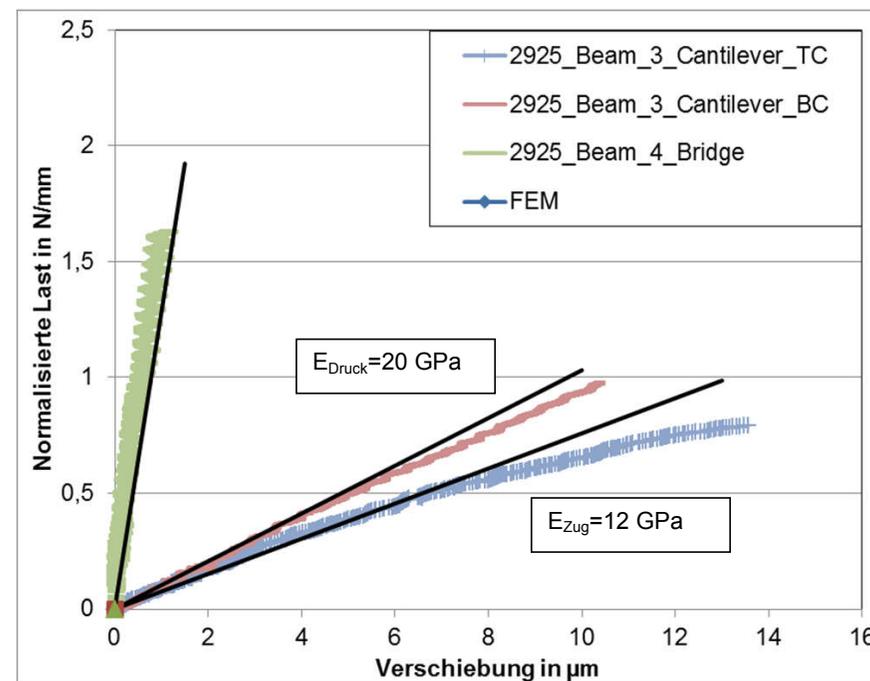


Abbildung 6-51: Vergleich von Ergebnissen von Mikrobiegeversuchen mit FEM-Ergebnissen für WDS 2925

Zwei Schlussfolgerungen können aus dem sehr ähnlichen Verhalten der Biegebrücken und der vier intakten Biegebalken der zwei APS-Proben geschlossen werden. Zunächst zeigen

diese Ergebnisse, dass der verwendete experimentelle Aufbau und die durchgeführte Probenpräparation für APS-Schichten zu reproduzierbaren Ergebnissen führen. Die zweite Schlussfolgerung ist, dass die durchgeführte Wärmebehandlung von 40 Stunden bei 1100 °C die mechanischen Eigenschaften der Schicht nicht messbar verändert. Bildoptische Messungen der Porositäten zeigen, dass sich diese vor und nach dieser Wärmebehandlung nur in der Größenordnung der Streuung der Messwerte unterscheiden.

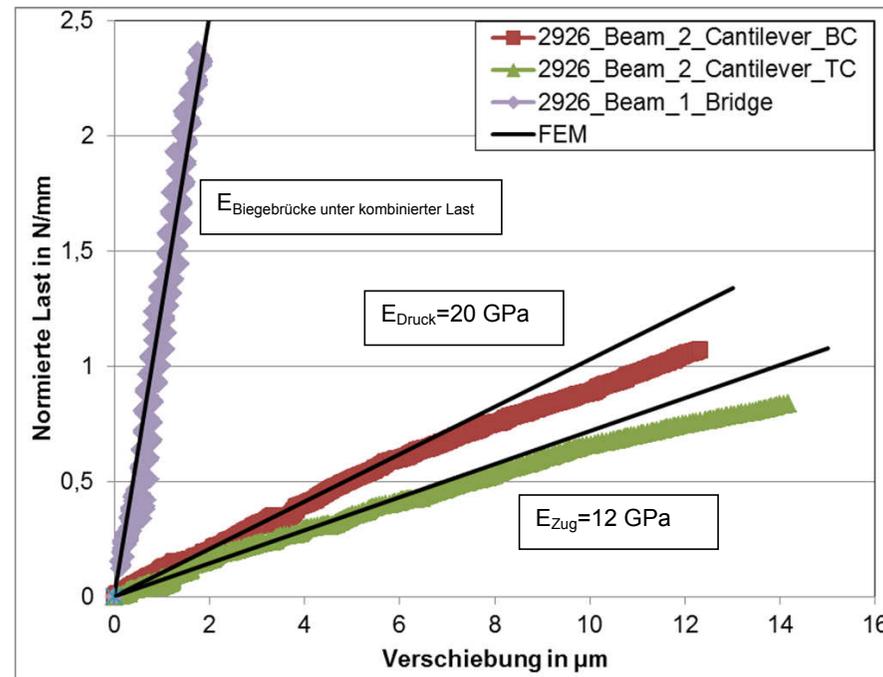


Abbildung 6-52: Vergleich von Ergebnissen von Mikrobiegeversuchen mit FEM-Ergebnissen für WDS 2926

In Abschnitt 4.4.3 wurde die Herstellung der Biegebalken und –brücken beschrieben. Aufgrund der größeren, bei der Herstellung von Probenscheiben beobachteten mechanischen Empfindlichkeit der PS-PVD-Schichten wurde entschieden, die verbleibende Ziel-BC-Dicke bei der Herstellung der "Fenster" für die Biegeversuche über Mikro-EDM von 50 µm auf 100 µm zu erhöhen. Bei der Auswertung der Biegeversuche an diesen Biegebalken wurde beobachtet, dass die gemessenen Verläufe der jeweils gemessenen Lasten über den mittels DIC bestimmten Verschiebungen keinen gekrümmten Bereich enthalten. Des Weiteren sind die Steigungen der Geraden (welche einen ersten Anhaltspunkt für die Größe des Elastizitätsmoduls geben) deutlich zu niedrig für eine Keramikschicht. Exemplarisch sind die Ergebnisse von zwei Versuchen an Biegebalken und einem Versuch an einer Biegebrücke für WDS 2950 in Abbildung 6-53 aufgetragen. Die höhere verbleibende BC-Dicke führt offensichtlich zu einem zu großen Einfluss der BC-Lage auf das Verhalten des Zwei-Lagen-Biegebalkens. Das elastische Verhalten wird durch den BC dominiert. Anhand solcher Verformungskurven ist es nicht möglich, das elastische

Verhalten der WDS genau genug ohne zu großen Fehler zu bestimmen. Aus diesem Grund werden weitere Ergebnisse hier nicht gezeigt. Das Herstellen und Testen weiterer Biegebalken war im Zeitrahmen des Aufenthaltes beim Kooperationspartner und dieser Arbeit leider nicht möglich.

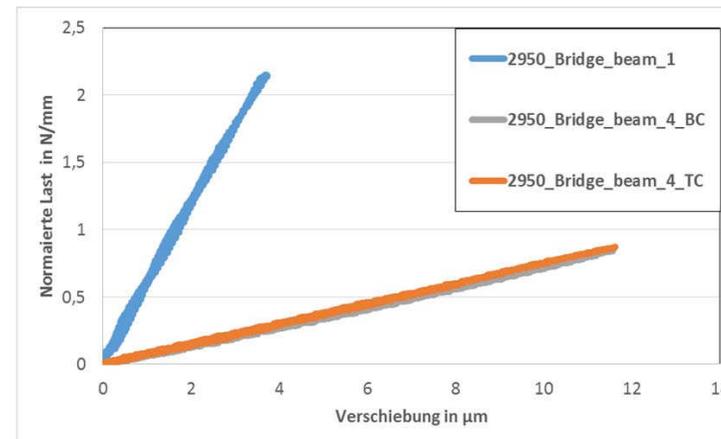


Abbildung 6-53: Ergebnisse von Mikrobiegeversuchen an Biegebalken (Bridge_beam_4) und einer Biegebrücke (Bridge_beam_1) mit einer PS-PVD-Schicht, die mit Parameter A abgeschieden und keiner Alterungsbehandlung unterzogen wurde

Um dennoch eine Aussage über die elastischen Eigenschaften von PS-PVD-Schichten zu erhalten, wurden Indentermessungen durchgeführt. Die Messwerte aus Indentermessungen sind nicht direkt mit solchen aus Mikrobiegeversuchen vergleichbar. Sie ermöglichen jedoch einen Vergleich verschiedener Schichtsysteme und das Aufzeigen von Tendenzen in unterschiedlichem Verhalten verschiedener Schichtsysteme. Die Mittelwerte der Ergebnisse aus allen für die einzelnen Proben durchgeführten Messungen sind in Abbildung 6-54 gegenübergestellt.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der Mikrobiegeversuche an APS-Schichten zeigt, dass die Werte für den Elastizitätsmodul aus den Indentermessungen deutlich höher sind, als jene die in den Mikrobiegeversuchen erhalten wurden. Auch in den Indentermessergebnissen ist der Unterschied zwischen Ausgangs- und wärmebehandeltem Zustand für APS-Schichten nicht größer als die Streuung der Daten. Wiederum muss festgestellt werden, dass die durchgeführte Wärmebehandlung nicht intensiv genug war, um die mechanischen Eigenschaften der Schichten zu verändern. Dies ist unerwartet, da die Parameter der Wärmebehandlung so gewählt wurden, dass gemäß Literaturdaten Veränderungen der elastischen Eigenschaften ablaufen [209]. Ein möglicher Erklärungsansatz für diesen Unterschied ist, dass die Wärmebehandlung in der Literatur an freistehenden Schichten durchgeführt wurde, während die Wärmebehandlung hier auf dem Substrat erfolgte.

Für PS-PVD-Proben ist eine Veränderung hin zu höherer Festigkeit/Steifigkeit zu beobachten. Der Elastizitätsmodul nimmt für Schichten, die mit Parameter B abgeschieden

wurden, um ein Drittel und für solche, die mit Parameter A abgeschlossen wurden, auf das Dreifache des Ausgangswertes zu.

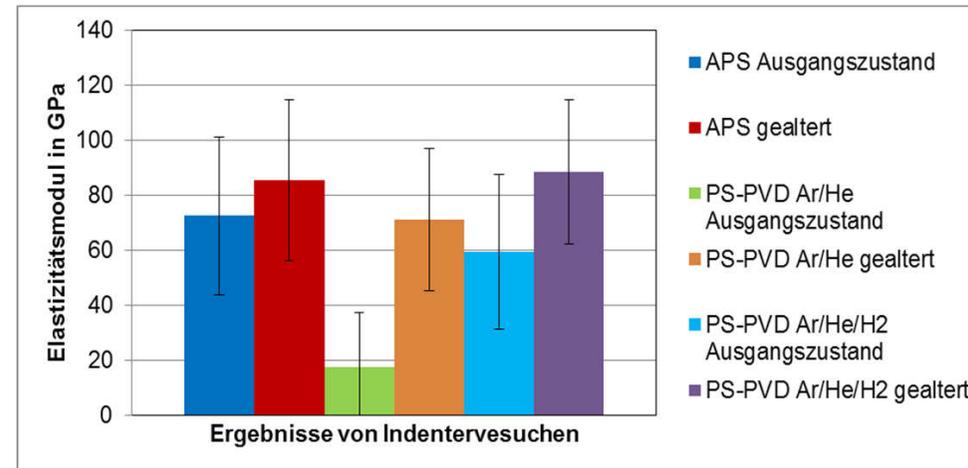


Abbildung 6-54: Mittelwerte der Ergebnisse der Indentermessungen über alle Messungen der einzelnen Proben

In Abbildung 6-55 sind die Ergebnisse der Indentermessungen nochmals aufgeteilt nach der Position (in Schichtdickenrichtung) aufgetragen.

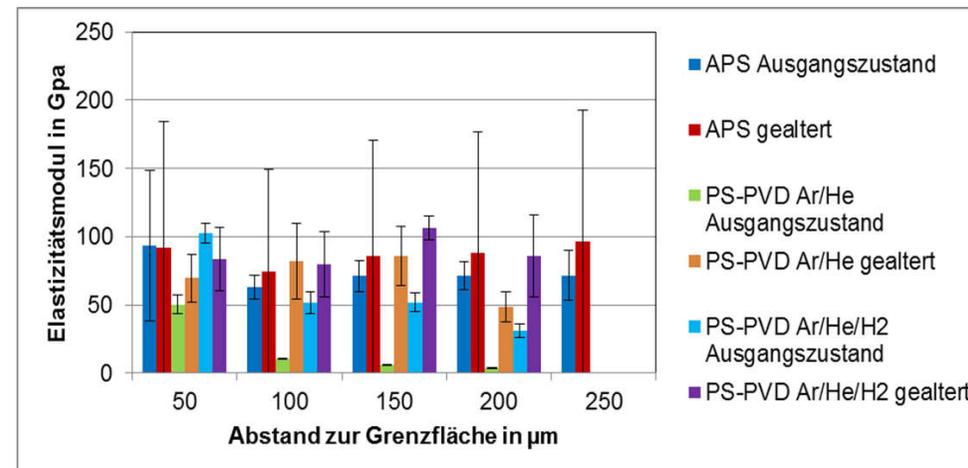


Abbildung 6-55: Mittelwerte der Ergebnisse der Indentermessungen des Elastizitätsmoduls getrennt nach unterschiedlichen Tiefen in den Schichten

Für beide Proben mit APS-Schichten wurde keine Dicken-/Tiefenabhängigkeit des Elastizitätsmoduls beobachtet. Es muss jedoch auf die hohe Streuung der Indentermesswerte für APS-Schichten, insbesondere nahe der Grenzfläche und im gealterten Zustand hingewiesen werden, die die Aussagefähigkeit dieser Beobachtung in Frage stellt. Die Ursache der großen Streuung liegt wahrscheinlich darin, dass beim

automatischen Setzen der Messpunkte sowohl Splat-Mitten, als auch Splat-Ränder oder Splat-Zwischenräume getroffen werden.

Die PS-PVD-Schichten hingegen zeigen eine Abnahme des Elastizitätsmoduls über die Schicht von der Grenzfläche hin zur Schichtoberfläche.

Ein ähnliches, allerdings weniger deutlich auftretendes, Verhalten ist in früheren Messungen des Kooperationspartners an EB-PVD-Proben festgestellt worden. Diese Abnahme scheint für Schichten, die mit dem Ar/He-Parameter A abgeschieden wurden, deutlicher aufzutreten als für solche, die mit der Zugabe von Wasserstoff in Parameter B abgeschieden wurden. Eine Alterung der Schichten schwächt dieses Verhalten ab. Der deutlichste Abfall ist für eine Probe, die mit dem Ar/He-Parameter A beschichtet wurde, im Ausgangszustand, zu beobachten. Nahe der Grenzfläche liegt der Elastizitätsmodul bei 50 GPa, nahe der Schichtoberfläche beträgt er nur 5 GPa. Für die gealterte, mit dem Ar/He/H₂-Parameter B beschichtete Probe ist keine Veränderung über der Schichtdicke zu beobachten.

Ein möglicher Grund für dieses Verhalten des Elastizitätsmoduls ist die Variation der Mikrostruktur über der Schichtdicke. Nahe der Grenzfläche WDS/BC sind die Kolumnen schmal und wenig verzweigt. Während des Wachstums der Schicht werden die Kolumnen breiter und verzweigen sich immer mehr. Nach [3] zeigt sich dies in einem Ansteigen der offenen Porosität über der Schichtdicke. Die Ursache ist, dass auch die Zwischenräume zwischen einzelnen Kolumnen und ihren Verzweigungen über der Schichtdicke größer werden. Dadurch können sich die Kolumnen weniger aneinander „abstützen“ und der Elastizitätsmodul unter Druckbeanspruchung nimmt ab. Diese Veränderung der Mikrostruktur über der Schichtdicke ist für Schichten, die mit dem Wasserstoffparameter abgeschieden wurden, weniger ausgeprägt. Aus diesem Grund ist die Dickenabhängigkeit des Elastizitätsmoduls vermutlich weniger signifikant.

Ein Einfluss dieses Unterschiedes auf die Lebensdauern der Schichten wurde nicht beobachtet. Eine Alterung, die mutmaßlich mit einer Zunahme des Elastizitätsmoduls verbunden ist führt vermutlich dazu, dass der dickenabhängige Effekt der Mikrostruktur weniger relevant ist.

6.3 Beschichtungsergebnisse von Turbinenschaufelmodellen

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit ist es, die Eignung des PS-PVD-Prozesses für die industrielle Beschichtung von Gasturbinenkomponenten zu zeigen. In Abbildung 6-56 sind Photographien einer Modellprobe mit Turbinenschaufelgeometrie gezeigt.

Nach der Beschichtung wurden vier Querschliffe des Turbinenschaufelblattes angefertigt. Der erste Schliff wurde 1,5 cm von der Oberkante des Schaufelblattes positioniert. Die anderen drei Schliffe weisen jeweils einen Abstand von 1,5 cm voneinander auf. Lasermikroskopische Aufnahmen der Querschliffe sind in Abbildung 6-57 gezeigt.

Die wichtigste Fragestellung ist die nach der Homogenität der Mikrostruktur. Um das gesamte Turbinenschaufelprofil herum wurden kolumnare Schichten abgeschieden. In Bezug auf die gemessenen Schichtdicken in Tabelle 19 muss festgestellt werden, dass

Schwankungen um das Schaufelprofil herum auftreten. Die höchsten mittleren Schichtdicken wurden an der Hinter- bzw. Vorderkante gemessen. Auf der konvexen Saugseite und insbesondere auf der konkaven Druckseite der Probenkontur wurden deutlich geringere Schichtdicken gemessen. Bei einem Vergleich der vier Querschliffe wurde eine geringfügige Abnahme der Schichtdicke von der Oberkante des Schaufelblattes hin zur Plattform festgestellt.

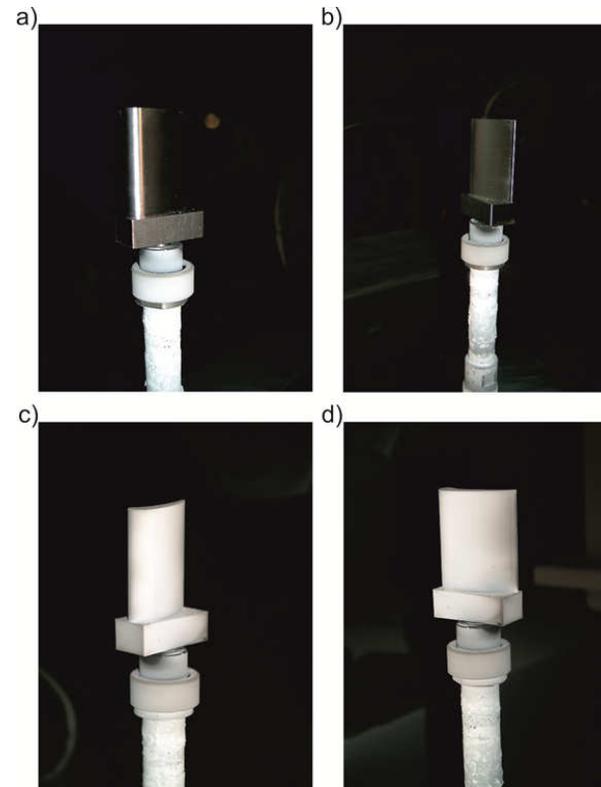


Abbildung 6-56: Photographien einer Probe mit Turbinenschaufelgeometrie: a) Vorderkante vor Beschichtung, b) Hinterkante vor Beschichtung, c) Vorderkante nach Beschichtung, d) Hinterkante nach Beschichtung

Die Ursache für diese Schwankungen der Schichtdicke liegt in den auf die Anwendung hin optimierten Umströmungseigenschaften der Kontur. Diese sollen die Strömung umlenken und die Grenzschichtbildung um das Bauteil so beeinflussen, dass es nicht zu einem Abreißen der Strömung kommt. Aus diesem Grund folgt auch der Plasmastrahl der Kontur von der Vorder- zur Hinterkante, wenn das Profil parallel zum Strahl ausgerichtet ist.

Ist hingegen entweder die Zug- oder Druckseite der Kontur senkrecht zum Plasmastrahl orientiert, kommt es zur Ausbildung von Stauzonen.

Eine mögliche Verbesserung, die zu einer gleichmäßigeren Schichtdickenverteilung führen könnte, wäre ein veränderter Bewegungsablauf des Modells während der Beschichtung. Anstelle einer gleichförmigen Rotation könnte die Umdrehungsgeschwindigkeit so oszillieren,

dass die Staupunkte entweder kürzer oder länger durchfahren werden. Dies war jedoch mit der CNC-Steuerung der verwendeten PS-PVD-Anlage nicht durchführbar.

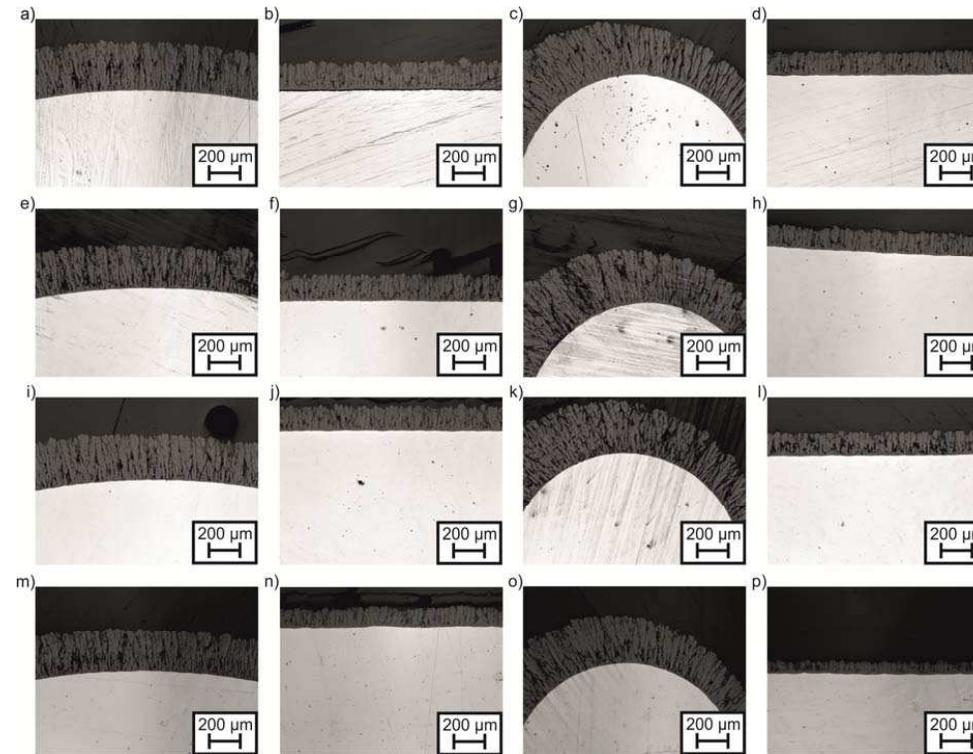


Abbildung 6-57: Lasermikroskopische Aufnahmen des Turbinenschaufelmodells: a)-d) Querschliff 1, e)-h) Querschliff 2, i)-l) Querschliff 3, m)-p) Querschliff 4 und a), e), i), m) Vorderkante, b), f), j), n) Saugseite (konvexe Kontur), c), g), k), o) Hinterkante, d), h), l), p) Druckseite (konkave Kontur)

Tabelle 19: An Turbinenschaufelprofilen gemessene Schichtendicken nach 22 min Beschichtung

Querschliff	Vorderkante	Saugseite (konvex)	Hinterkante	Druckseite (konkav)
I	311 µm	169 µm	313 µm	143 µm
II	281 µm	167 µm	350 µm	136 µm
III	290 µm	158 µm	292 µm	151 µm
IV	259 µm	128 µm	287 µm	78 µm

Ein weiteres Turbinenschaufelmodell wurde mit dem HVOF-Prozess mit einem BC beschichtet. Die Oberflächenrauigkeit wurde anschließend über Gleitschleifen reduziert. Photographien dieses Modells nach dem Gleitschleifen, sind in Abbildung 6-58 gezeigt. Ein Nachteil der Methode ist, dass Kanten, z.B. am oberen Ende des Schaufelblattes oder an der Plattform, ebenfalls abgerundet werden. Dies ist durch Pfeile markiert. Aus diesem Grund müssen Geometriebestandteile, wie z.B. der „Tannenbaumfuß“ einer echten Turbine in einer praktischen Anwendung des Gleitschleifens maskiert werden.

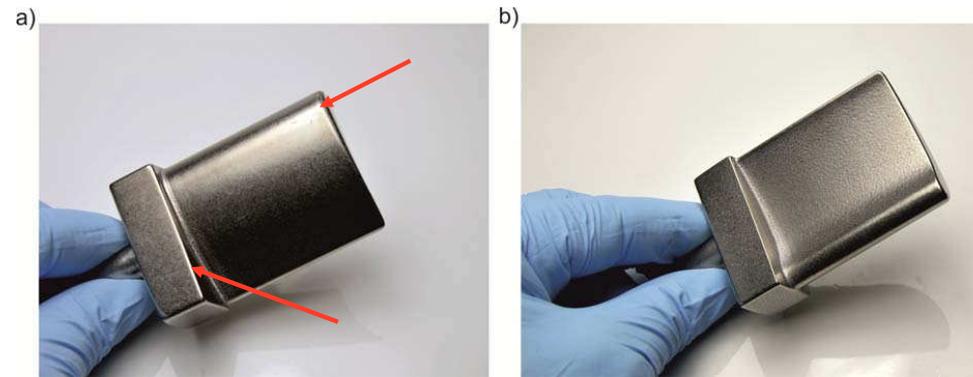


Abbildung 6-58: Photographien eines Turbinenschaufelmodells nach dem Gleitschleifen: a) Konvexe Kontur der Saugseite (Pfeile markieren Kantenverrundung im Gleitschleifprozess), b) Konkave Kontur der Druckseite

Im Gleitschleifprozess des Modells wurden der zu Beginn untersuchte Steintyp ZSS 4/10 benutzt, weil vermutet wurde, dass die größeren ZSS 8/15 Steine nicht alle Stellen der Geometrie, wie z.B. den Übergang zwischen Schaufelblatt und Plattform erreichen können. Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Anzahl BC-beschichteter Modelle wurde dies nicht untersucht.

Die erzielten Oberflächenrauigkeiten und Einzelheiten der Durchführung des Gleitschleifprozesses (verwendete Steintypen und Zeiten) sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Erzielte Oberflächengüten durch Gleitschleifschritte an Turbinenschaufelmodell

Probenart	Oberflächenbehandlung				R _a in µm
	ZSS 8/15	ZSS 4/10	PX 10	KX 10	
Turbinenschaufel-Modell: Konvexe Seite	-	15 h	3 h	3 h	0,9
Turbinenschaufel-Modell: Konkave Seite	-	15 h	3 h	3 h	3,9
Thermozyklrierprobe (Standard)	halbautomatisches Schleifen				0,05-0,1

Die Oberflächenrauigkeit wurde auf der Saugseite nahe der Vorderkante und in der Mitte der Druckseite gemessen. Eine Messung der Oberflächenrauigkeit an weiteren Positionen um das Schaufelprofil herum war aufgrund der Oberflächenkrümmung nicht möglich. In der Photographie ist jedoch bereits zu erkennen, dass die Rauigkeit an anderen Positionen des Profils, z.B. innerhalb der konvexen Kontur der Druckseite, größer ist. Während des Prozesses wurde zusätzlich beobachtet, dass die Rauigkeit zunächst nahe der Vorder- und Hinterkante abnimmt. Das von den Schleifsteinen abgetragene Gebiet wächst bei fortgesetztem Gleitschleifen entlang der Saugseite an. Die Druckseite wird vermutlich mit der geringsten Rate abgetragen. Der Grund für den ungleichmäßigen Abtrag sind wiederum die Umströmungseigenschaften des Schaufelprofils. In dem rotierenden Fluss aus Wasser und

Schleifsteinen in der Gleitschleifmaschine, orientiert sich das Modell selbstständig immer in die gleiche relative Lage zum Strom.

Eine mögliche Verbesserung könnte erzielt werden, indem die Lage des Modells in der Gleitschleifmaschine fixiert und mehrmals während des Prozesses verändert werden könnte. Nach der Beschichtung des BC-beschichteten und ohne Fixierung gleitgeschliffenen Turbinenschaufelmodells platzte die Schicht auf der Saugseite ab. Photographien dieser Probe sind in Abbildung 6-59 gezeigt.

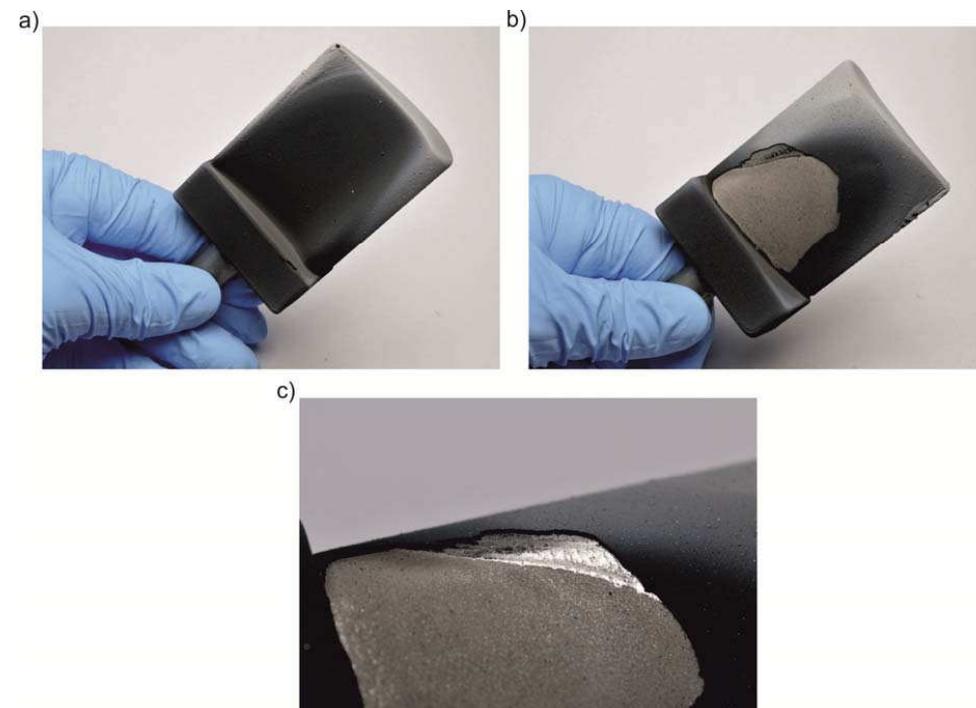


Abbildung 6-59: Photographien eines über HVOF BC-beschichteten, gleitgeschliffenen und mittels PS-PVD mit einer YSZ WDS beschichteten Turbinenschaufel-Modells: a) und b) Übersicht über Saug- bzw. Druckseite, c) Detail eines abgeplatzten Bereiches

REM-Aufnahmen von Querschliffen dieser Probe sind in Abbildung 6-60 gezeigt. Der Grund für das Abplatzen der Schicht ist das in Abschnitt 6.1.1 beschriebene Phänomen der Bildung von Interdiffusionszonen zwischen BC-Material und der YSZ-Schicht. Die Oberflächentemperaturen bei der Beschichtung des Modells betragen $>1100^{\circ}\text{C}$. Dieser Wert stellt einen gemittelten Wert dar. Lokal, speziell in der Nähe der dünnen Hinterkante, ist das Auftreten von noch höheren Temperaturen nicht unwahrscheinlich. Die höhere Temperatur nahe der Hinterkante ist wahrscheinlich auch die Ursache für das Anheben der nicht-abgeplatzten Schicht vom Substrat in diesem Bereich. Dieses geschieht vermutlich über die Wirkung von Eigenspannungen in der Schicht.

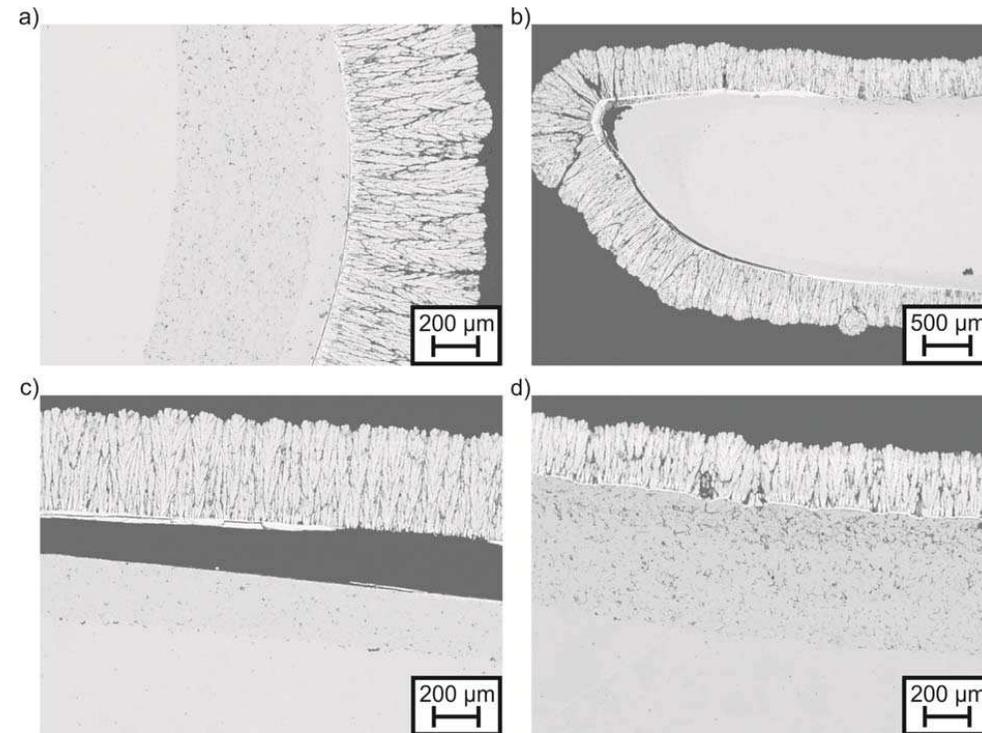


Abbildung 6-60: Querschliff eines Turbinenschaufel-Modells nach HVOF-BC-Beschichtung, Gleitschleifen und PS-PVD-WDS-Beschichtung: a) Vorderkante, b) Hinterkante, c) Druckseite (konkave Kontur) und d) Saugseite (konvexe Kontur)

In einem Vergleich zu der in Abbildung 6-57 gezeigten Probe, ist in Abbildung 6-60 ein vermehrtes Auftreten der Interdiffusion zu beobachten. Der Grund hierfür sind die Wendepunkte des Plasmagenerators, die in diesem Beschichtungslauf näher an der Probe gewählt wurden, um die Pulverausnutzung zu erhöhen.

Eine weitere Beobachtung sind große Unterschiede in der verbleibenden BC-Dicke nach dem Gleitschleifen. Diese beträgt für die Vorder- und Hinterkante $\sim 760 \mu\text{m}$ bzw. $\sim 890 \mu\text{m}$ und auf der Saug- und Druckseite bei $\sim 270 \mu\text{m}$ bzw. $\sim 590 \mu\text{m}$. Die zuvor beschriebene langsamere Veränderung der Oberflächenrauigkeit in letzteren Bereichen deutet jedoch darauf hin, dass hier sogar weniger Material abgetragen wurde, als im Bereich der Vorder- und der Hinterkante.

Neben dem unterschiedlichen Abtrag im Gleitschleifprozess trägt auch ein vermutetes inhomogenes Schichtdickenprofil nach der HVOF-Beschichtung im Ausgangszustand dazu bei. Dieses konnte hier aufgrund der geringen Anzahl zur Verfügung stehender Modelle nicht vermessen werden.

Neben der Schichtdickenverteilung und Homogenität der Mikrostruktur ist der Auftragswirkungsgrad eine wichtige Größe für die industrielle Anwendung des PS-PVD-Prozesses. Bei der Beschichtung eines Turbinenschaufel-Modells kann der Auftragswirkungsgrad für ein "realitätsnahes", wenn auch relativ kleines Bauteil, bestimmt werden. Aus der Zeit für einen Übergang des Plasmastrahlzentrums über die Probe, der

durchgeführten Anzahl der Übergänge sowie der Pulverförderrate und der Gewichtszunahme der Probe wurde ein Auftragswirkungsgrad von ca. 19% bestimmt. Dieser Wert erscheint niedrig, es muss jedoch angemerkt werden, dass hier in Laborversuchen ein einzelnes Vergleichsbauteil beschichtet wurde. Die charakteristischen Größen dieses Bauteils haben dieselbe Größenordnung wie der innere Bereich des Plasmastrahles (ca. 10 cm), der vermutlich die höchste Materialkonzentration aufweist. Für reale, größere Bauteile und eine optimierte Prozessführung, bei der mehrere Bauteile gleichzeitig beschichtet würden, ist davon auszugehen, dass höhere Auftragswirkungsgrade erzielbar sind [210].

6.4 Berechnungen von Teilchenbildungsprozessen und Wachstumsprozessen

6.4.1 Auskondensierende Spezies

Um die getroffene Annahme, dass an der Keimbildung ausschließlich ZrO_2 Moleküle beteiligt sind und die gebildete Phase direkt aus ZrO_2 besteht, zu bestätigen, wurden Berechnungen mit Hilfe des Programmes CEA der NASA durchgeführt. Die Berechnungsergebnisse werden in CEA durch die Bestimmung eines chemischen Gleichgewichtszustandes durch eine Minimierung der Gibbs-Energie erhalten. In dieser Betrachtungsweise werden für abgefragte Bedingungen (z.B. Druck, Temperatur, Zusammensetzung) jeweils die Zustände nach einer ausreichend langen Zeit zum Einstellen des Gleichgewichtes angegeben. Trotz der unter PS-PVD-Bedingungen vorliegenden Abweichungen von diesem Gleichgewicht können solche Berechnungen Hinweise auf die vorliegenden Bedingungen und über die ablaufenden Prozesse liefern. Eingangsgrößen sind neben dem Druck von 200 Pa und dem relevanten Temperaturbereich von 2000 K bis 16000 K, die Stoffmengen von Ar, He und ZrO_2 . Letztere wurde aus der geförderten Menge Pulver bestimmt. Dabei wird angenommen, dass dieses vollständig aus ZrO_2 besteht. Das Programm bestimmt in Abhängigkeit von Temperatur und Druck die vorliegenden Spezies und ihre Anteile. Dabei berücksichtigt es neben gasförmigen ZrO_2 das Zerfallen von Keramik- und Plasmagasmolekülen sowie (einfach-) ionisierte und kondensierte Phasen. In Abbildung 6-61 sind die Verläufe der Mol-Anteile der Atome und Ionen der im Plasma vorliegenden gasförmigen oder kondensierten Keramik über der Temperatur im relevanten Bereich dargestellt. Bei sinkender Temperatur setzt zunächst die Rekombination von Zr^+ Ionen und Elektronen zu metallischem Zr ein. Ab ~4000 K wird durch Rekombination und Oxidation (in geringem Umfang über ZrO^+ als Zwischenschritt) gasförmiges Zirconiummonoxid ZrO gebildet. Bei weiterem Abfallen der Temperatur geht der Anteil von ZrO durch eine weitere Oxidation zu gasförmigem ZrO_2 zurück. Bei ~3000 K liegt etwa gleich viel ZrO_2 wie ZrO vor und der Anteil von ZrO fällt schnell weiter ab. In den nächsten Abschnitten wird gezeigt werden, dass oberhalb von diesen Temperaturen Keimbildungsprozesse im PS-PVD-Prozess nicht ablaufen können. Ab ~2800 K zeigen die Berechnungsergebnisse die Bildung von Kondensat aus kristallinem kubischen $ZrO_2(k)$ und tetragonalen $ZrO_2(t)$ Zirconiumdioxid. Der Anteil von $ZrO_2(k)$ liegt in der durchgeführten

Variation der Temperatur in 100 K-Schritten in einem einzigen Schritt vor und wird direkt zu $ZrO_2(t)$ weiter umgewandelt. Die tetragonale ZrO_2 -Phase $ZrO_2(t)$ wird durch die Anwendung des chemischen Gleichgewichts begünstigt. Zusätzlich wird ersichtlich, dass der Sauerstoff bei Temperaturen oberhalb von ca. 3000 K durch den Zerfall der ZrO_2 Moleküle atomar vorliegt. Hier wurde nur der Fall berechnet, bei dem kein zusätzlicher Sauerstoff eingeleitet wird. Durch die beinhaltete Annahme des chemischen Gleichgewichts liegt der Sauerstoff, der als Bestandteil der Keramik in das System gebracht wurde, entweder atomar vor oder reagiert vollständig mit dem Zr sobald diese Reaktion ablaufen kann.

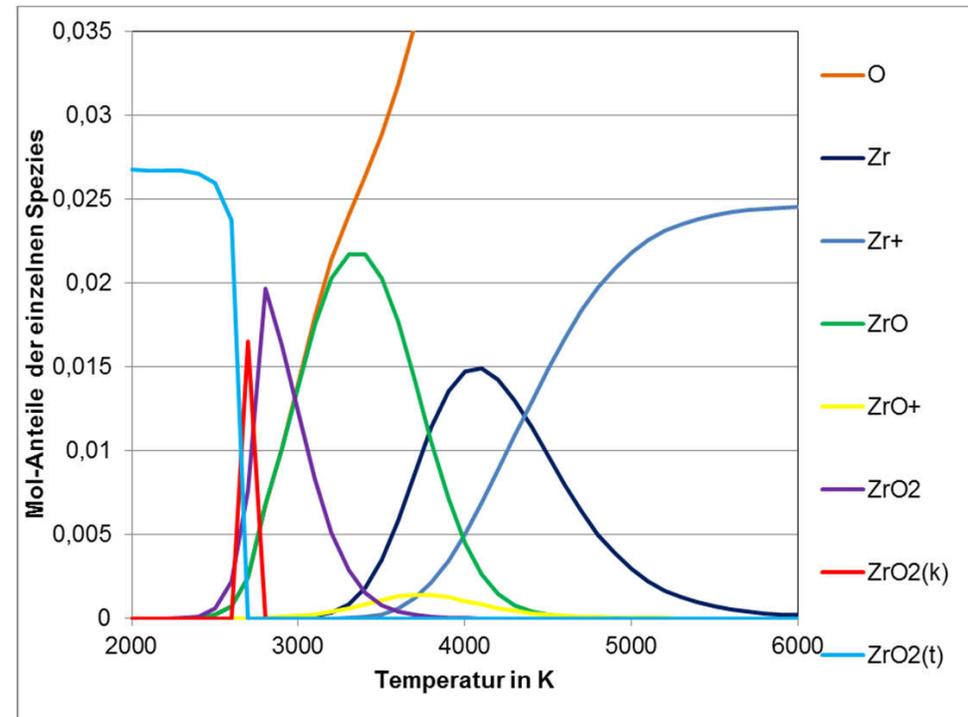


Abbildung 6-61: Plots der Mol-Anteile der im relevanten Temperaturbereich auftretenden Spezies von Zr und O

In den Berechnungsergebnissen für alle hier untersuchten Temperaturen ist kein als O_2 Molekül vorliegender Sauerstoff enthalten. Aus diesem Grund wurde dieser Anteil in Abbildung 6-61 nicht aufgetragen. Die Berechnungsergebnisse aus CEA stützen die Annahme, dass an Keimbildung und Koagulation ZrO_2 Moleküle beteiligt sind.

Beschreibung eines Übersättigungszustandes

Eine Auftragung des Partialdruckes gegen den Sättigungspartialdruck wird oft zur Erklärung der Übersättigung und der Keimbildung herangezogen. Aus der Summe der über CEA bestimmten gasförmigen Bestandteile von ZrO_2 wurde ein solcher Plot erstellt, der in Abbildung 6-62 gezeigt ist. Der Sättigungspartialdruck fällt temperaturinduziert stark ab, während die Kurve für den Partialdruck deutlich flacher verläuft. Schneiden sich beide

Kurven, fällt die Kurve des Partialdruckes durch das im Fall des chemischen Gleichgewichtes instantane Auftreten von kondensierten Phasen analog zur Kurve des Sättigungspartialdruckes ab.

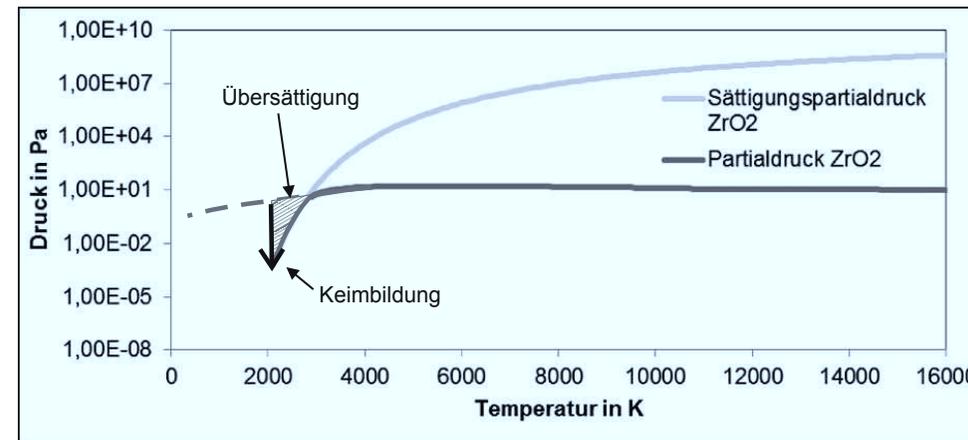


Abbildung 6-62: Auftragung des Sättigungspartialdruckes [192] und des mittels des NASA-Berechnungscodes CEA bestimmten Partialdruckes der gasförmigen ZrO_2 -Spezies

In der Realität muss zum Einleiten der Kondensation zunächst die Energiebarriere zur Keimbildung überschritten werden und ein Übersättigungszustand stellt sich ein. Um dies schematisch darzustellen, wurde die Kurve des Partialdruckes (gestrichelt) in den Bereich niedrigerer Temperaturen verlängert. Die schraffierte Fläche zwischen den Kurven stellt die sich einstellende Übersättigung dar. Die (durch einen Pfeil dargestellte) Keimbildung baut die Übersättigung ab und gleicht Partialdruck und Sättigungsdampfdruck an.

6.4.2 Beschreibung des Plasmastrahls

In der Abbildung 6-63 sind die aus dem in Kapitel 5 beschriebenen Strahlmodell erhaltenen Verläufe der Geschwindigkeiten in der Strahlmitte und am Strahlrand sowie der mittleren Geschwindigkeit (vgl. Formel 5.5) und des Strahlradius gezeigt. Auf Grundlage dieser Größen wurden die Verläufe des Volumenstromes, des Druckes, der Temperatur, des Sättigungspartialdruckes von ZrO_2 beziehungsweise des Sättigungszustandes entlang der Strahlachse bestimmt. Diese Größen sind in Abbildung 6-64 und Abbildung 6-65 aufgetragen. Aufgrund der Definition des Modells ist eine Auswertung im Bereich von 0 m bis ~0,18 m Abstand zum Plasmagenerator nicht sinnvoll. Für die Temperatur, den Druck sowie die mittlere Geschwindigkeit am Düsenausgang (Abstand 0 m) sind Literaturwerte aus [128, 132] eingetragen. In [128, 132] sind zusätzlich Messwerte für die Temperatur im Strahlverlauf und die Annahme einer Annäherung des Druckes im Strahlverlauf an den Kammerdruck von 200 Pa beschrieben. Für den gewählten Strahlparameter $m=0,11$ ergibt sich in Anbetracht des einfachen Strahlmodells eine gute Wiedergabe der angenommenen Druck-, und der Temperaturverläufe entlang der Strahlachse.

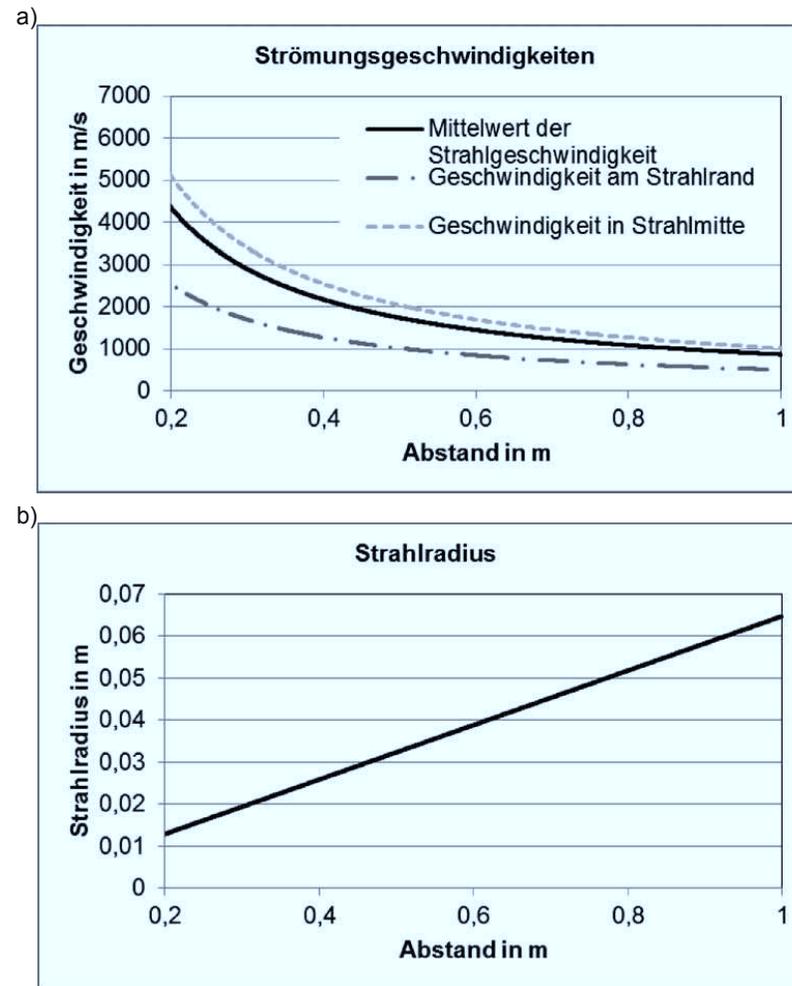


Abbildung 6-63: Plots der aus dem Strahlmodell bestimmten physikalischen Größen des Plasmastrahles entlang des Strahlverlaufes: a) Geschwindigkeiten in der Strahlmitte, am Strahlrand sowie Mittelwert der Strahlgeschwindigkeit und b) Strahlradius

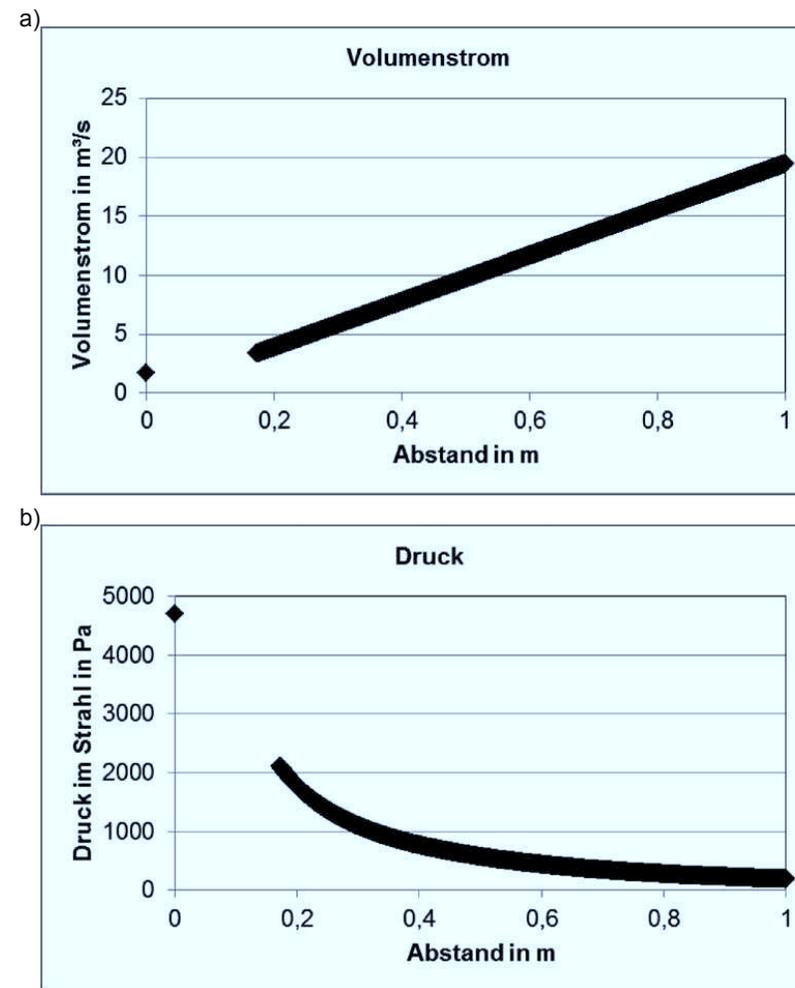


Abbildung 6-64: Plots der aus dem Strahlmodell bestimmten physikalischen Größen des Plasmastrahles entlang des Strahlverlaufes: a) Volumenstrom und b) Druck

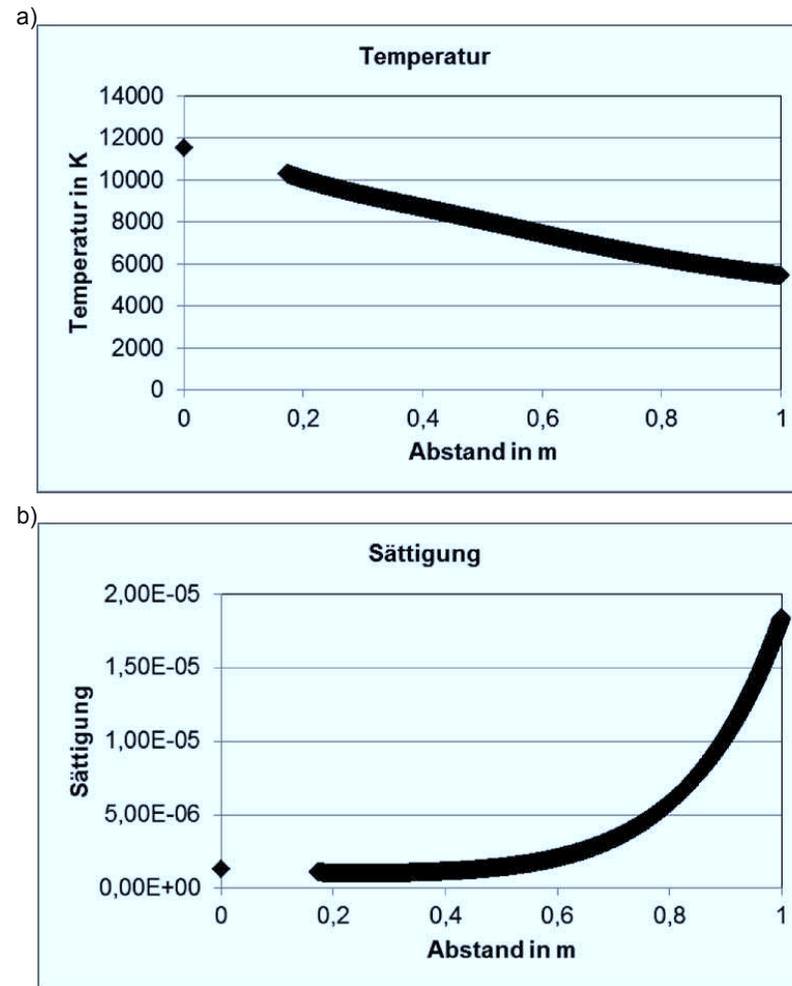


Abbildung 6-65: Plots der aus dem Strahlmodell bestimmten physikalischen Größen des Plasmastrahles entlang des Strahlverlaufes: a) Temperatur und b) Sättigung

Eine geringfügige Abweichung zwischen dem Verlauf der gemittelten Geschwindigkeit und dem eingesetzten Startwert von 5900 m/s [128, 132] ist durch die Annahme eines parabelförmigen Geschwindigkeitsverlaufes (vgl. Formel 5.5) bei der Bestimmung der mittleren Geschwindigkeit zu begründen. Ein weiterer Grund für diese Abweichung ist, dass der Wert von 5900 m/s für die Geschwindigkeit am Düsenausgang aus [128, 132] konstant über den Düsenquerschnitt vorausgesetzt wird, obwohl er eigentlich die Geschwindigkeit in der Düsenmitte abbildet. Da der Startwert für die mittlere Geschwindigkeit zwischen den Anfangswerten für die Geschwindigkeit in der Strahlmitte und am Strahlrand liegt, stimmt jedoch die Größenordnung der mittleren Geschwindigkeit. Daher ist davon auszugehen, dass auch die Verläufe der anderen Größen zumindest qualitativ mit den realen Prozessbedingungen übereinstimmen. Im Bereich des Strahles nahe der Düse sind die Werte für die Übersättigung des Plasmas in der Größenordnung 10^{-6} . Im weiteren Verlauf

des Strahles kommt es, etwa ab einem Spritzabstand von 0,6 m zu einem starken exponentiellen Anstieg des Sättigungsgrades. Dieser resultiert aus dem näherungsweise linearen Verlauf der Temperatur in dem Strahlmodell und der exponentiellen Temperaturabhängigkeit des Sättigungspartialdruckes (vgl. Formel 5.13). Das wichtigste Ergebnis ist, dass im Strahlverlauf bis zu dem praktisch angewandten Spritzabstand keine Werte der Sättigung erreicht werden, die für eine Keimbildung ausreichend sind. Auch wenn die Temperaturwerte, die mittels OES gemessen wurden, angesetzt werden, ergeben sich keine Bedingungen, unter denen eine Keimbildung ablaufen könnte.

6.4.3 Plasmastrahl-Substrat-Wechselwirkungen

Ein weiterer Aspekt für die Betrachtung von Keimbildungsprozessen im PS-PVD-Prozess sind Wechselwirkungen zwischen dem Plasmastrahl und dem in den Strahl gestellten Substrat. Aus der Strömungsmechanik ist bekannt, dass es bei der Umströmung eines beliebigen Körpers zur Ausbildung einer Grenzschicht kommt, in der die Temperatur und die Geschwindigkeit ausgehend von den Werten im freien Strahl auf die Werte an der Körperoberfläche abfallen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde, da der Schwerpunkt auf den experimentellen Arbeiten lag, keine genaue Modellierung der Umströmung des Substrates durchgeführt. Stattdessen wurden Fallstudien durchgeführt. Zunächst wurde die Temperatur in 100 K-Schritten zwischen der Plasmatemperatur und der Substratoberflächentemperatur variiert und alle anderen Größen (z.B. Anzahlkonzentration der ZrO_2 Moleküle und Geschwindigkeit) konstant belassen. Dabei wurden die Werte eingesetzt, die aus dem Strahlmodell am Ende der betrachteten Strecke, die dem Spritzabstand entspricht, erhalten wurden. Unter diesen Bedingungen und der gewählten Temperatur wird untersucht, ob die Zeit während eines angenommenen Strömungsweges um die Proben von 40 mm für die Prozesse Partikelbildung und -wachstum ausreichend ist.

In Abbildung 6-66 sind die Verläufe der Sättigung entlang eines Strömungsfadens für verschiedene angenommene konstante Temperaturen dargestellt. Es wird ersichtlich, dass (bei Anwendung von 100 K Schritten) eine Übersättigung $S > 1$ bei 2700 K auftritt. Eine Absenkung der Übersättigung durch Keimbildung läuft jedoch erst bei 2100 K ab. Für diese Temperatur liegt der Rückgang der Sättigung jedoch nur bei $\sim 1\%$. Ein signifikanter Rückgang der Sättigung $> 5\%$ tritt jedoch erst bei 1900 K auf. Für Temperaturen zwischen 2700 K und 2100 K ist der Durchmesser eines kritischen Teilchens noch sehr groß und die Keimbildungsrate J nimmt sehr kleine Werte an. Damit verschwindet das Produkt $J \cdot n_{CL}$. Bei abnehmender Temperatur steigt die Übersättigung durch die starke Temperaturabhängigkeit des Sättigungspartialdruckes schnell an. Dies führt dazu, dass der Durchmesser eines kritischen Keimes bzw. die Anzahl seiner Moleküle abnehmen und J signifikant ansteigt. Im Falle der untersuchten Temperaturen von 2000 K und 1900 K werden jedoch nicht genügend Moleküle bei der Keimbildung "verbraucht", um die Übersättigung signifikant zu reduzieren.

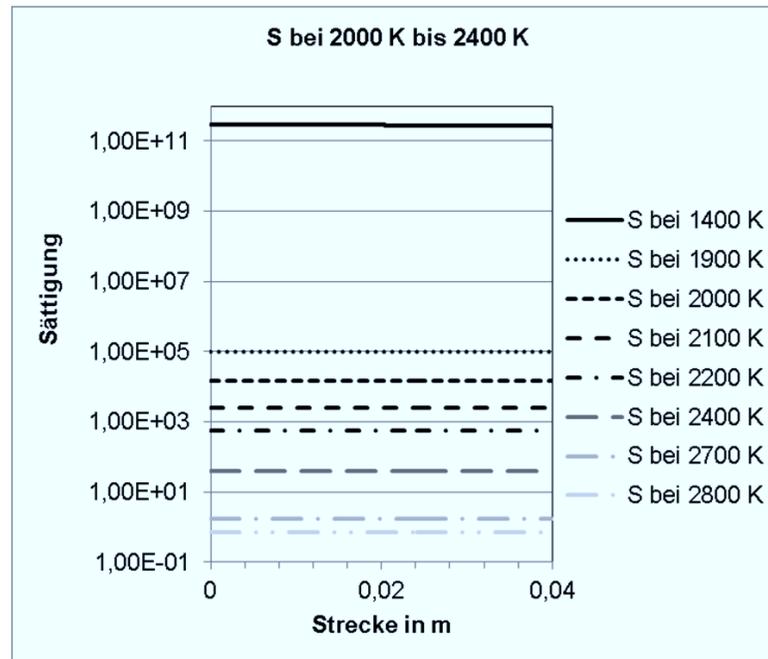


Abbildung 6-66: Plots der Sättigung entlang einer Strecke von 0,04 m bei konstanten Temperaturen

Für Temperaturen <1900 K steigt der Umfang, in dem die Keimbildung abläuft, schnell an. Für die niedrigste hier untersuchte Temperatur 1400 K ist in Abbildung 6-66 die Abnahme der Übersättigung über der betrachteten Modellstrecke ersichtlich. Bei der hier angesetzten Strömungsgeschwindigkeit aus dem Strahlmodell beträgt der Rückgang der Sättigung in dem betrachteten Zeitrahmen $\sim 10\%$. Die Übersättigung bleibt in derselben Größenordnung (10^{11}) wie zu Beginn und es kommt nicht zu einer Selbsteinschränkung der Partikelbildung. Die Größe eines kritischen Keimes bleibt über den Berechnungszeitraum nahezu konstant. Das hohe verbleibende Niveau der Übersättigung ist durch die ausgeprägte Unterkühlung verursacht. Die Anzahlkonzentration der ZrO_2 -Moleküle nimmt über die Keimbildung um ca. $1/6$ ab. Später wird gezeigt werden, dass dieser Rückgang für geringere Strömungsgeschwindigkeiten deutlich größer werden kann.

In der Abbildung 6-67 sind die sich am Ende des betrachteten Strömungsweges einstellenden Partikelanzahlen n_p und -Durchmesser d_p für die durchgeführte Parameterstudie der Temperatur gegenübergestellt. Der Partikeldurchmesser d_p nimmt mit abnehmender Temperatur bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen ebenfalls ab. Durch die Keimbildung werden immer kleinere Ursprungspartikel erzeugt. Dies senkt den mittleren Durchmesser ab. Bei der angewandten Strömungsgeschwindigkeit aus dem Strahlmodell steht nur wenig Zeit für das Ablaufen von Wachstumsprozessen zur Verfügung. Daher ist das Wachstum der Partikel nicht ausreichend zum Ausgleich des Effektes aus der Keimbildung.

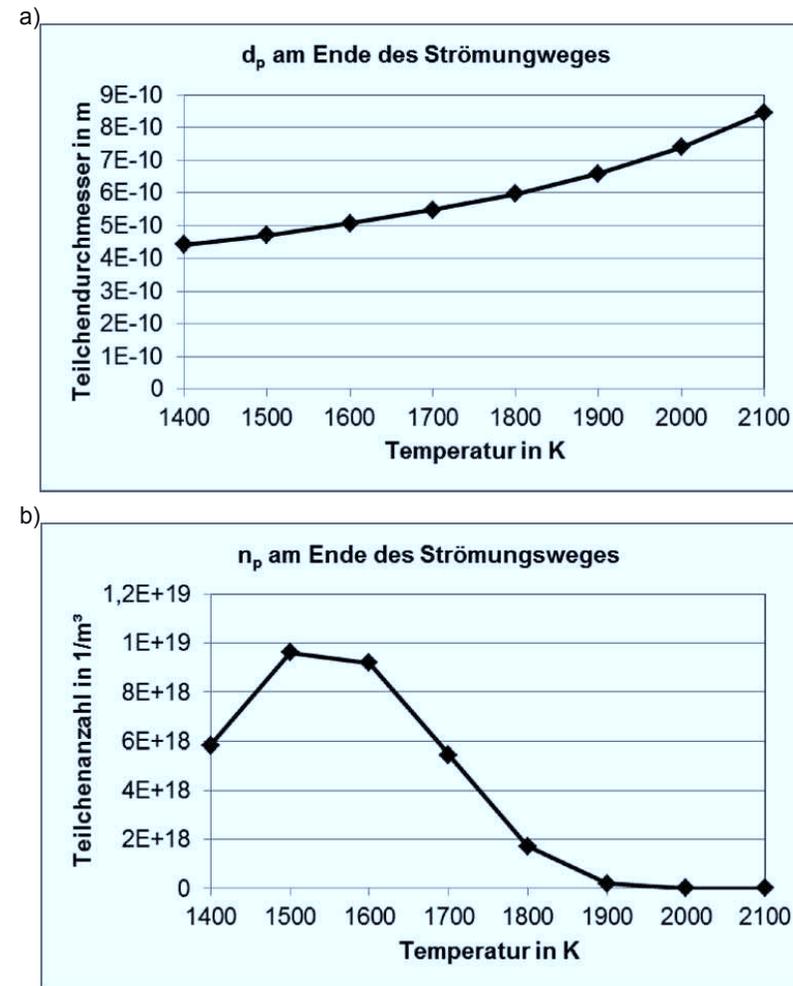


Abbildung 6-67: Plots des mittleren Partikeldurchmessers d_p und der -anzahl n_p am Ende des Strömungsweges in Abhängigkeit von der Temperatur: a) d_p , b) n_p

Die Partikelanzahl n_p steigt bei ausgehend von 2000 K absinkender Temperatur zunächst an. Im Rahmen der durchgeführten Variation der Temperatur ist der Umfang dieser Zunahme von n_p zwischen 1600 K und 1500 K jedoch geringer als bei höheren Temperaturen und ab einer Temperatur von 1500 K nimmt die Partikelanzahl n_p wieder ab. Der Grund für diese Abweichung ist bisher nicht verstanden. Ein möglicher Erklärungsansatz ist, dass bei den sich einstellenden sehr hohen Übersättigungen der Gültigkeitsbereich des Keimbildungsmodelles verlassen wird. Dieser ist in der Literatur jedoch nicht eindeutig festgelegt. Im Allgemeinen führt eine Verringerung der Temperatur jedoch dazu, dass zunehmend mehr Partikel gebildet werden, die jedoch kleinere Durchmesser aufweisen. Für konstante mittlere Temperaturen bei denen erste signifikante Keimbildungseffekte auftreten, wurde in einer zweiten Fallstudie die Strömungsgeschwindigkeit in 100 m/s-

Schritten variiert, um die Zeitabhängigkeit der Partikelbildung und des -wachstums zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Variation sind in Abbildung 6-68 dargestellt.

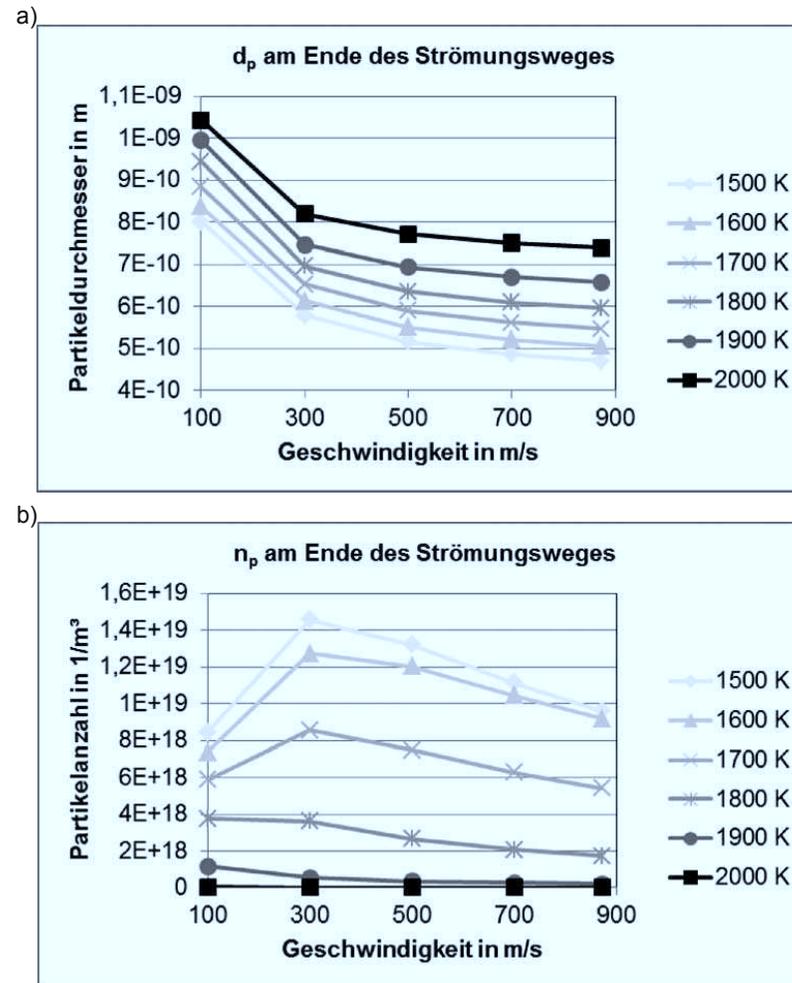


Abbildung 6-68: Plots des mittleren Partikeldurchmessers d_p und der -anzahl n_p am Ende des Strömungsweges für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten: a) d_p , b) n_p

Der Partikeldurchmesser d_p am Ende des Strömungsweges weist für alle untersuchten Temperaturen die gleiche Abhängigkeit von der Geschwindigkeit auf. Bei verlangsamer Strömung steht mehr Zeit für Wachstumsprozesse zur Verfügung und die Partikel werden größer. Dieser Anstieg fällt zunächst gering aus und wird bei weiter abgesenkter Geschwindigkeit steiler. Zwischen den beiden geringsten untersuchten Geschwindigkeiten 300 m/s und 100 m/s ist der größte Anstieg zu beobachten. Von diesem abgesehen, scheint der Effekt der Zeit auf den Partikeldurchmesser d_p in den hier untersuchten Intervallen der Temperatur und der Geschwindigkeit, weniger stark ausgeprägt zu sein als derjenige der

Temperatur. Die Partikelanzahl n_p nimmt mit kleiner werdender Geschwindigkeit (und zunehmender Partikelbildung bei tieferer Temperatur) deutlich zu. Bei den niedrigsten untersuchten Geschwindigkeiten kommt es zu einer Umkehr dieser Tendenz. Ein möglicher Grund hierfür ist die zunehmende Koagulation und anschließende Koaleszenz von Partikeln.

In der Realität liegen bei der Umströmung wahrscheinlich Zonen vor, in denen der Strahl verdichtet wird, z.B. am Staupunkt direkt vor dem Substrat, und Zonen in denen der Strahl aufgeweitet wird, z.B. in Reflexionen des Strahles an den Seiten des rotierenden Substrates. Dies beeinflusst die Anzahlkonzentration der ZrO_2 -Moleküle, die neben der Temperatur und der Zeit ein wichtiger Parameter für Partikelbildung und -wachstum ist. Aus diesem Grund wurde auch der Einfluss der Anzahlkonzentration der Moleküle untersucht. Anhand der Ergebnisse aus dem Strahlmodell und der Dichte für diese Bedingungen aus CEA wurde der Staudruck bestimmt. Aufgrund der geringen Dichte ist der Staudruck nur geringfügig (ca. 10%) höher als der Ausgangsdruck im Plasmastrahl und beträgt ~ 220 Pa. Damit ergibt eine Abschätzung der Volumenänderung über eine adiabatische Zustandsänderung ein Ansteigen der Anzahlkonzentration von $6,34 \cdot 10^{19} \text{ 1/m}^3$ auf $6,93 \cdot 10^{19} \text{ 1/m}^3$. Um in der Untersuchung den Einfluss der Anzahlkonzentration bestimmen zu können, wurde der Volumenstrom jedoch so variiert, dass die Anzahlkonzentration ausgehend von $6,34 \cdot 10^{19} \text{ 1/m}^3$ (Wert aus dem Strahlmodell) auf $3,17 \cdot 10^{19} \text{ 1/m}^3$ bzw. $9,51 \cdot 10^{19} \text{ 1/m}^3$ verändert wurde. Die Ergebnisse dieser Fallstudie sind in Abbildung 6-69 gezeigt.

Bei Temperaturen, bei denen die Keimbildung nicht sehr ausgeprägt ist, nimmt der Partikeldurchmesser d_p mit zunehmender Anzahlkonzentration ab. Bei einer Reduzierung der Temperatur und einer Intensivierung der Keimbildung kehrt sich die Abhängigkeit des Partikeldurchmessers d_p von der Anzahlkonzentration um und er steigt mit zunehmender Anzahlkonzentration an. Die Anzahl der gebildeten Partikel n_p nimmt mit ansteigender Anzahlkonzentration der ZrO_2 -Moleküle zu. Dieser Anstieg ist bei Temperaturen, bei denen die Keimbildung nicht ausgeprägt ist, zu vernachlässigen, während er bei den tiefsten untersuchten Temperaturen anwächst und einen Faktor ~ 4 ausmacht. Insgesamt ist der Einfluss der Anzahlkonzentration auf den Partikeldurchmesser d_p im untersuchten Bereich zwar nicht so relevant wie derjenige der Temperatur, jedoch hat die Anzahlkonzentration einen Einfluss auf die Partikelanzahl n_p , der berücksichtigt werden muss.

Es wird jedoch auch ersichtlich, dass die Veränderung zwischen dem Ergebnis für die Anzahlkonzentration aus dem Strahlmodell und der Anzahlkonzentration, die auf Basis des Staudruckes bestimmt wurde, nur geringfügig ausfallen würde.

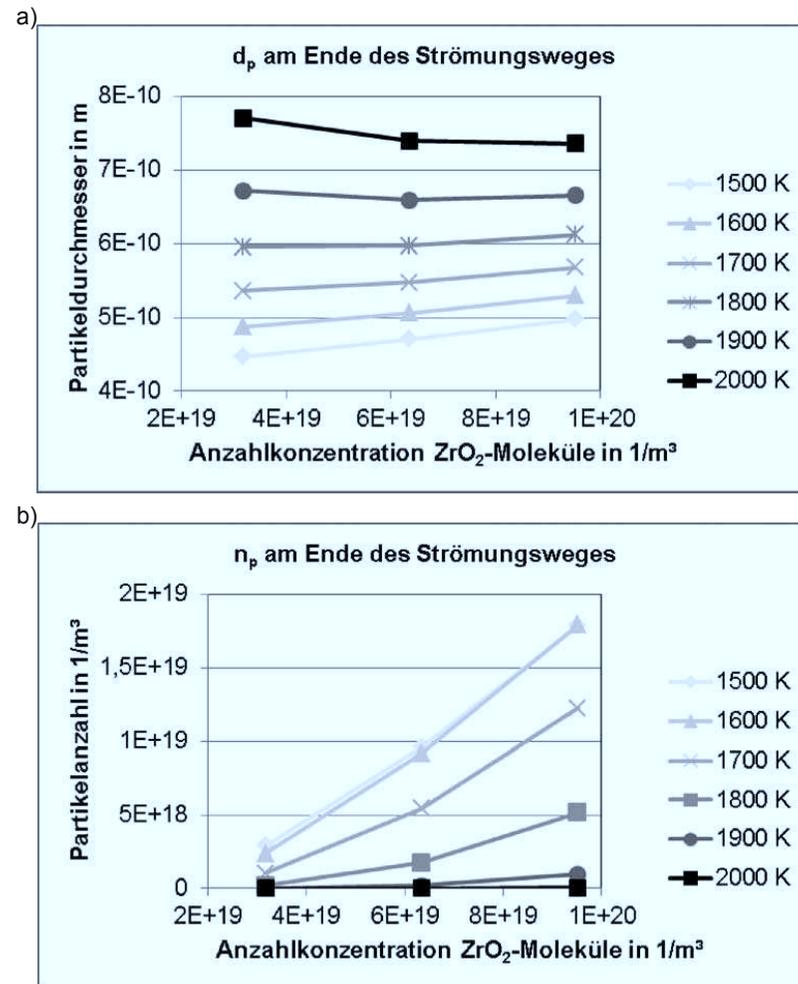


Abbildung 6-69: Plots des mittleren Partikeldurchmessers d_p und der -anzahl n_p am Ende des Strömungsweges für verschiedene Ausgangskonzentrationen: a) d_p , b) n_p

6.4.4 Beeinflussung von Partikelbildung und -wachstum durch Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Anzahlkonzentration

In diesem Abschnitt sollen aus den erhaltenen Berechnungsergebnissen das Verständnis der relevanten Einflussfaktoren verbessert werden und Rückschlüsse auf Anpassungen der Prozessparameter in PS-PVD erarbeitet werden. Eine genauere Betrachtung der Quellterme in dem untersuchten Modell unterstützt die Diskussion der Ergebnisse. In Abbildung 6-70 und in Abbildung 6-71 ist die Temperaturabhängigkeit der beteiligten Prozesse dargestellt. Betrachtet werden dabei die Quellterme für die Bilanzierung des Gesamtvolumens der Partikel (aus diesem leitet sich mit der Partikelanzahl n_p und aus geometrischen

Betrachtungen der mittlere Partikeldurchmesser d_p ab) und für die Partikelanzahl n_p . Die einzelnen Quellterme können Formel 5.37, Formel 5.43 und Formel 5.44 entnommen werden. Für die Erstellung dieser Plots wurden die Terme einzeln mit der Zeitschrittlänge multipliziert und numerisch integriert.

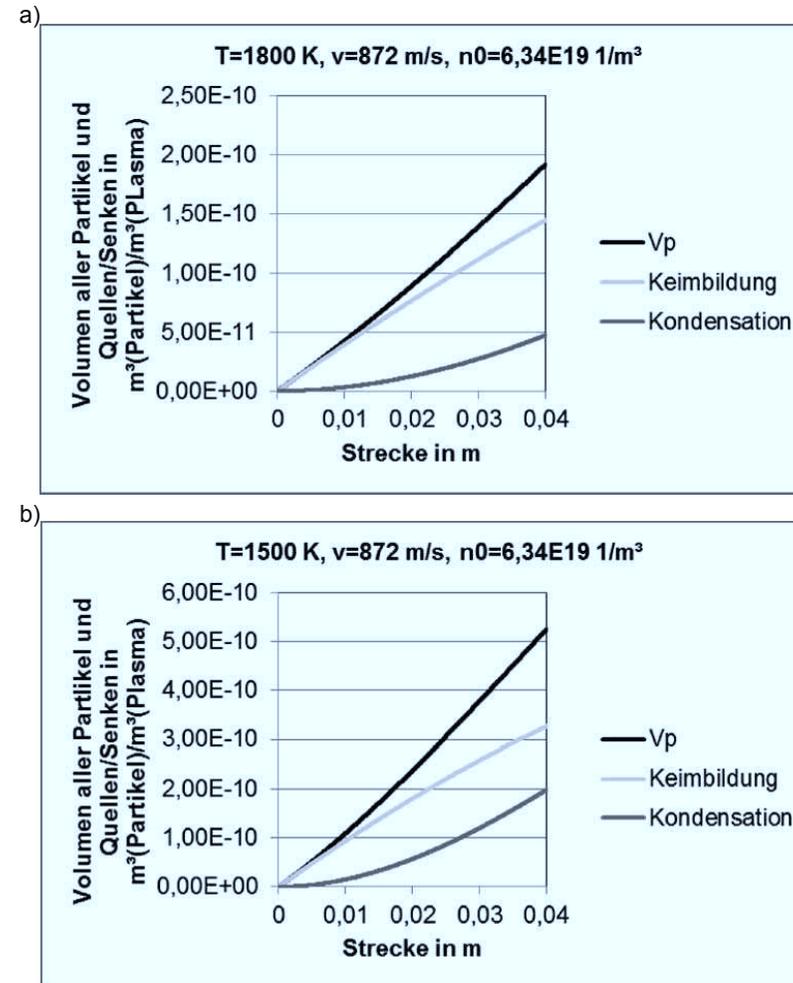


Abbildung 6-70: Plots der Quellterme bei $v=872$ m/s und $n_0 = 6,34 \times 10^{19}$ 1/m³ für: a) V_p bei 1800 K und b) V_p bei 1500 K

Eine wichtige Erkenntnis aus den Berechnungen ist, dass die Temperatur der wichtigste Einflussfaktor ist. Diese beeinflusst die Übersättigung und damit den Quellterm für die Keimbildung. Bei abnehmender Temperatur sinkt die Anzahl der Moleküle eines stabilen Ursprungspartikels n_{CL} ab. Demgegenüber nimmt J stark zu und das Produkt $J \cdot n_{CL}$ wächst an. Somit werden deutlich mehr, aber dafür kleinere Teilchen gebildet. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die Keimbildungsrate J bei weiter absinkender Temperatur

(hier für die niedrigste untersuchte Temperatur 1400 K) nicht weiter ansteigt sondern stark abfällt.

In einem Vergleich der Temperaturen von 1800 K und 1500 K ist nur eine geringfügige Veränderung der Form der Kurven der Quellterme sowohl für das Partikelvolumen V_p und für die Partikelanzahl n_p zu beobachten. Dennoch steigt das entstehende Partikelvolumen V_p um mehr als den Faktor zwei und die Partikelanzahl n_p um eine Größenordnung an. Das durch die Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche erzeugte Partikelvolumen steigt um eine halbe Größenordnung an.

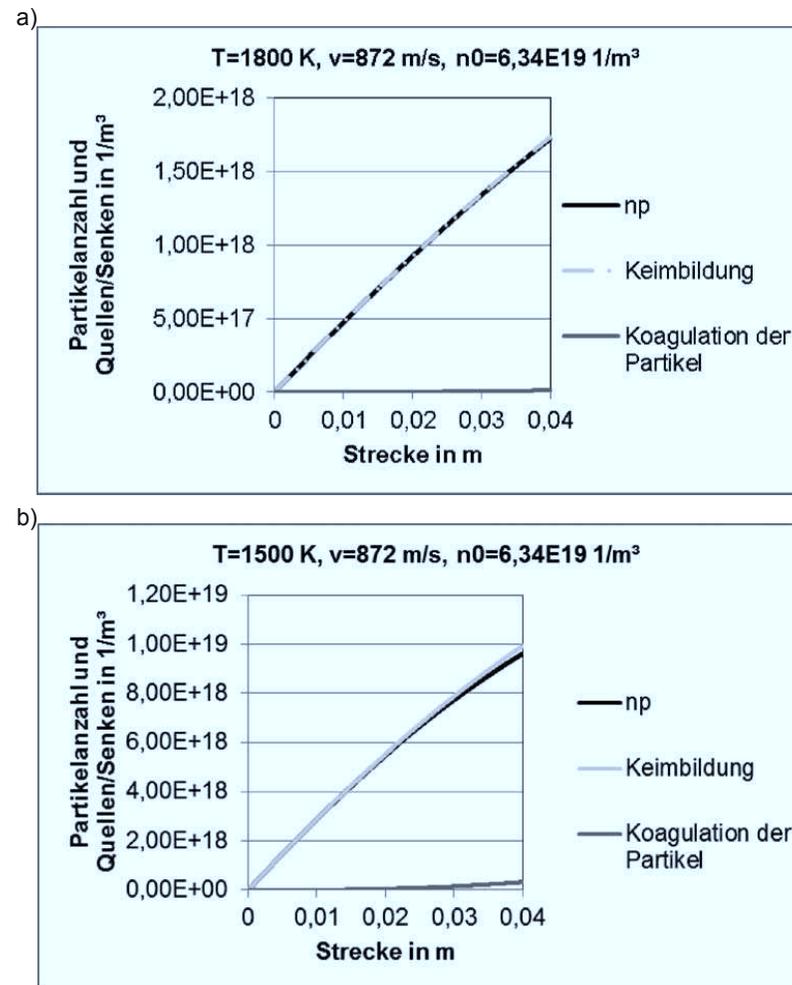


Abbildung 6-71: Plots der Quellterme bei $v=872$ m/s und $n_0 = 6,34 \times 10^{19}$ 1/m³ für: a) n_p bei 1800 K und b) n_p bei 1500 K

Die Wirkung einer Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit wird anhand der Quellterme in Abbildung 6-72 und in Abbildung 6-73 beschrieben. Dabei werden wiederum die beiden

zuvor gewählten Temperaturen und die Extremwerte der durchgeführten Variation der Geschwindigkeit 872 m/s und 100 m/s betrachtet. Der Anteil der Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche und der Koagulation der Partikel am Gesamtergebnis ist bei der Geschwindigkeit von 872 m/s, die aus dem Strahlmodell für den Spritzabstand von 1 m erhalten wird, vergleichsweise gering. Die Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche braucht Zeit, um abzulaufen und um überhaupt erst in Gang zu kommen. Zuvor müssen erst ausreichend viele Partikel vorhanden sein. Neben der Partikelanzahl hängt das Auftreten der Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche auch von der Partikelgröße ab. Der Partikelquerschnitt beeinflusst die Stoßfrequenzen. Aufgrund der anfangs vergleichsweise kleinen Partikel wachsen diese zunächst langsam an. Neben der Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche ist daran auch die Koagulation der Partikel beteiligt. Beide Prozesse nehmen mit zunehmender Partikelgröße zu und verstärken sich somit während ihres Ablaufens selbst. Dadurch steigt die Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel immer stärker an. Zuvor muss allerdings genügend Zeit für das zunächst langsame Wachstum vorhanden sein. Mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit, insbesondere für die geringsten hier untersuchten Geschwindigkeiten, nimmt der Einfluss der Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche sowie der Koagulation der Partikel zu. Der Anteil der Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche am entstehenden Partikelvolumen V_p kann größer werden, als derjenige der Keimbildung. Dies führt zu einem starken Anwachsen des mittleren Partikeldurchmessers d_p und für die geringsten Geschwindigkeiten zu einer Abnahme der finalen Partikelanzahl n_p . Eine gleichzeitige Reduzierung der Temperatur verstärkt durch die höhere Anzahl der entstehenden Partikel den Effekt einer abnehmenden Geschwindigkeit. Der Einfluss der Ausgangskonzentration der ZrO_2 -Moleküle n_0 ist in Abbildung 6-74 und in Abbildung 6-75 beschrieben. Hier wurde wiederum für die zuvor behandelten Temperaturen und die konstante Ausgangsgeschwindigkeit von 872 m/s die Ausgangskonzentration n_0 von $6,34 \cdot 10^{19} \text{ 1/m}^3$ auf $9,51 \cdot 10^{19} \text{ 1/m}^3$ erhöht. Eine Erhöhung der Ausgangskonzentration n_0 erhöht die Übersättigung ca. um den gleichen Faktor, während eine Veränderung der Temperatur diese schnell um Größenordnungen verändert. Der Einfluss der Anzahlkonzentration auf das Ablaufen der Keimbildung ist demnach weniger ausgeprägt, als derjenige der Temperatur.

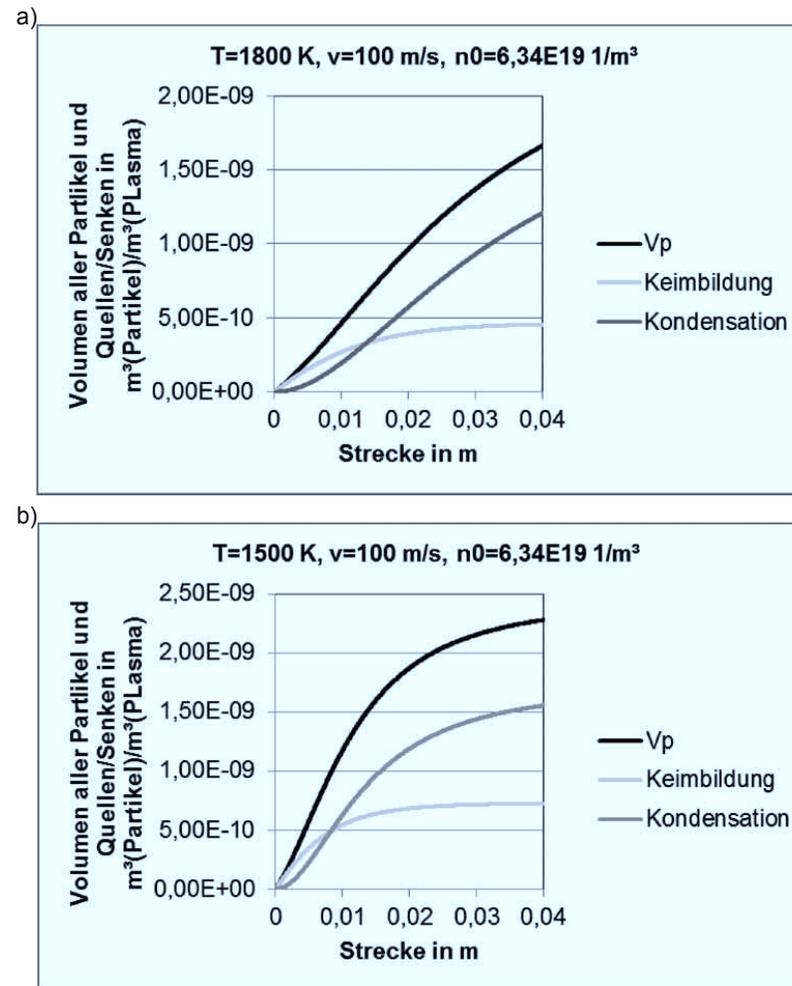


Abbildung 6-72 Plots der Quellterme bei $v=100$ m/s und $n_0 = 6,34 \times 10^{19}$ 1/m³ für: a) V_p bei 1800 K, und b) V_p bei 1500 K

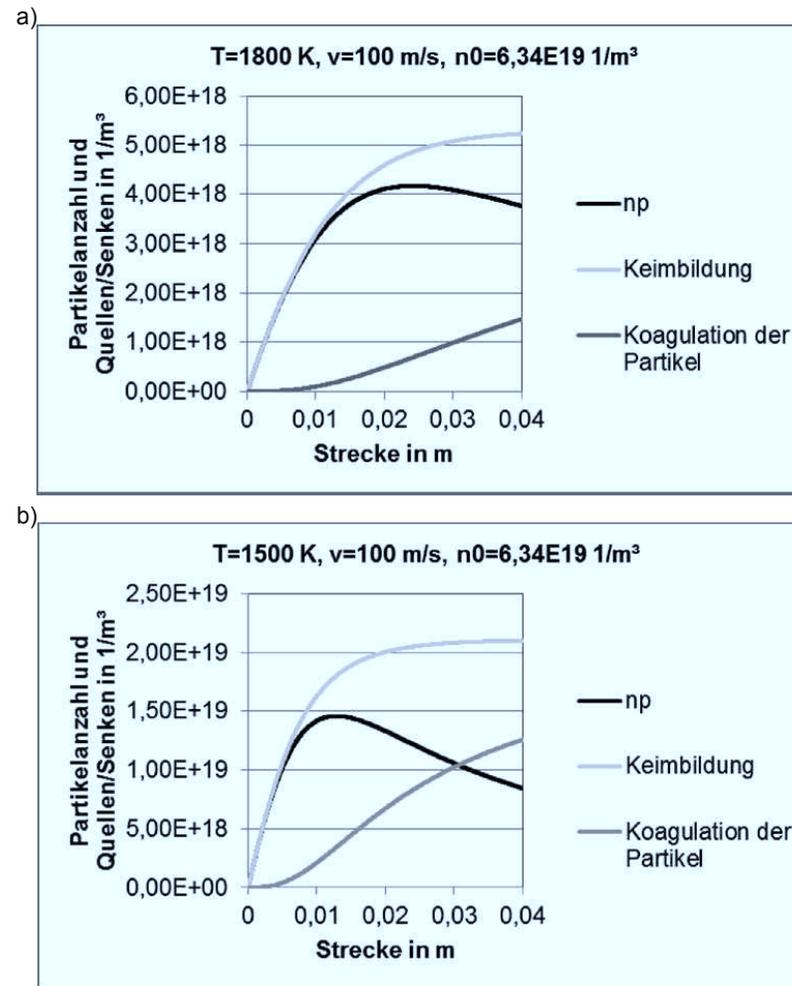


Abbildung 6-73: Plots der Quellterme bei $v=100$ m/s und $n_0 = 6,34 \times 10^{19}$ 1/m³ für: a) n_p bei 1800 K und b) n_p bei 1500 K

Jedoch hängt bei ablaufender Keimbildung die gebildete Anzahl von Partikeln in starker (nahezu linearer) Weise von der Ausgangskonzentration ab. Das insgesamt entstehende Partikelvolumen nimmt in stärkerer Weise zu (\sim Faktor 3 bei einer Erhöhung der Anzahlkonzentration um einen Faktor von 1,5 im Fall von 1800 K, vgl. Abbildung 6-72 a) und Abbildung 6-74 a)). Die Zunahme der Anzahlkonzentration der ZrO₂ Moleküle wirkt sich stärker auf die Stoßprozesse der Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche und der Koagulation der Partikel aus als auf die Keimbildung, wobei die höhere Anzahlkonzentration der Partikel aus der Keimbildung dazu beiträgt. Der Anteil der Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche am entstehenden Partikelvolumen nimmt zu. Auch die Koagulation der Partikel läuft ebenfalls verstärkt ab. Der sich im angewandten monodispersiven Modell am Ende der Berechnung einstellende

mittlere Partikeldurchmesser d_p hängt weniger von der Anzahlkonzentration ab, da das ansteigende Gesamtpartikelvolumen V_p auch auf einer ansteigenden Anzahl von Partikeln verteilt wird. Dieser Zusammenhang ist auch die Ursache für die Umkehrung der Abhängigkeit von d_p von der Anzahlkonzentration bei sinkender Temperatur. In V_p geht $J \cdot n_{CL}$ ein, während bei n_p nur J berücksichtigt wird. n_{CL} wird mit größerer Anzahlkonzentration kleiner. Dies wird bei kleineren Temperaturen durch den Anstieg von J überkompensiert.

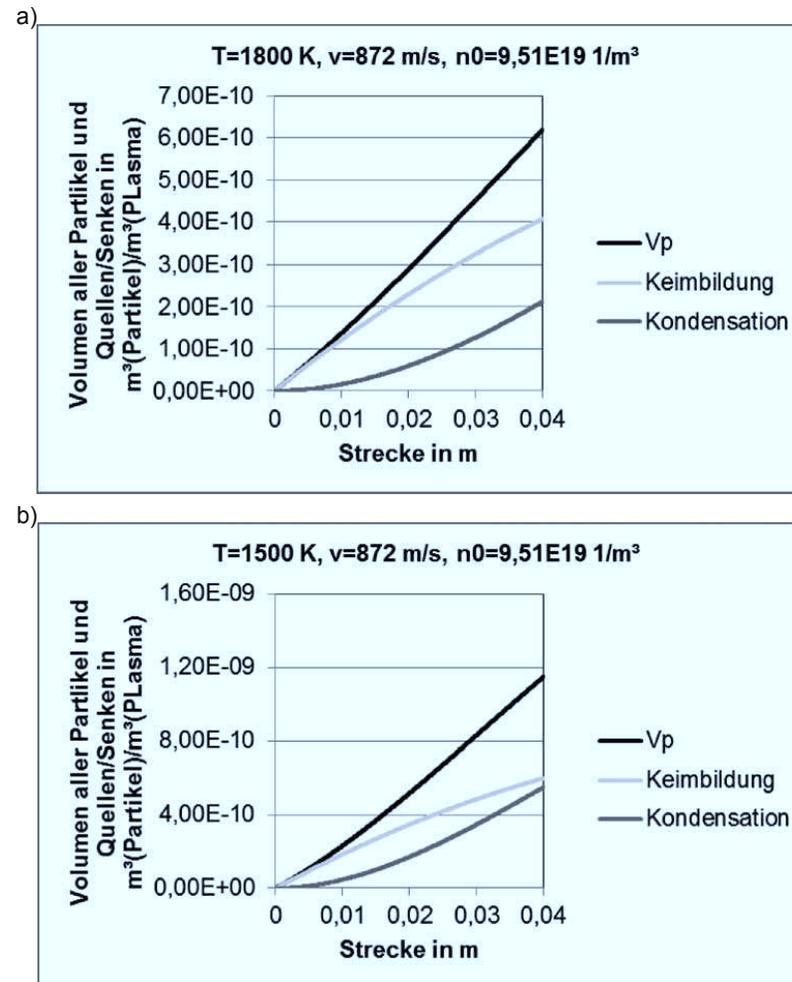


Abbildung 6-74: Plots der Quellterme bei $v=872$ m/s und $n_0 = 9,51 \times 10^{19}$ 1/m³ für: a) V_p bei 1800 K und b) V_p bei 1500 K

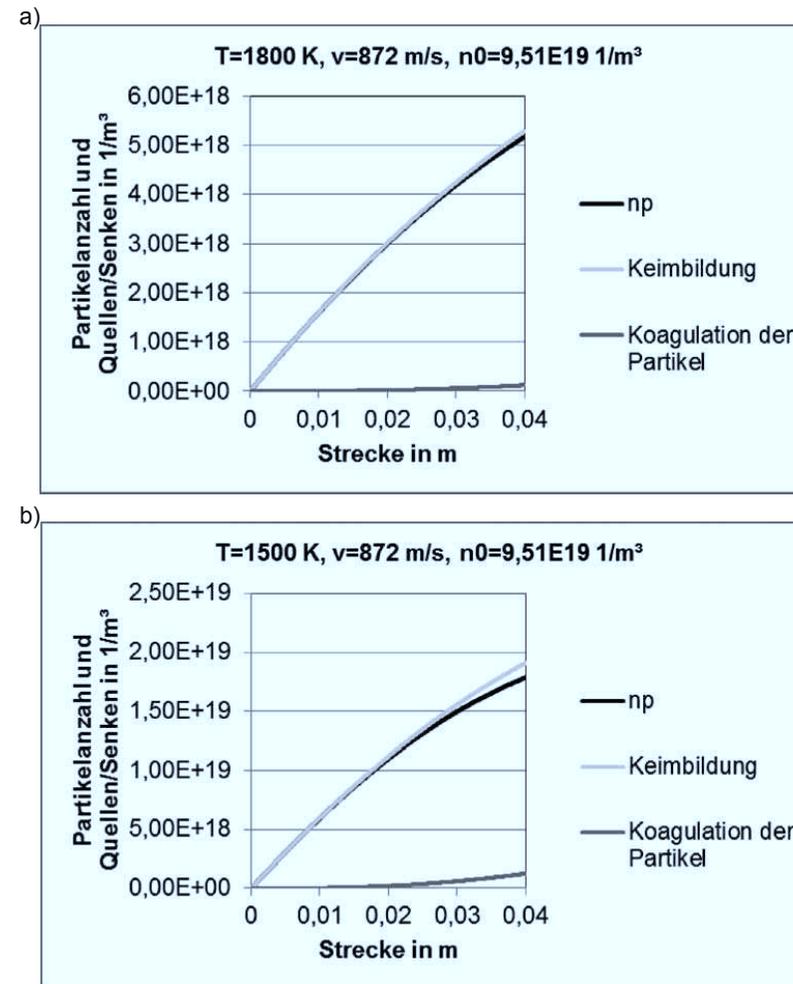


Abbildung 6-75: Plots der Quellterme bei $v=872$ m/s und $n_0 = 9,51 \times 10^{19}$ 1/m³ für: a) n_p bei 1800 K und b) n_p bei 1500 K

Dies ist auch der Grund dafür, dass das Partikelvolumen V_p , und der Anteil aus der Keimbildung daran, bei 1500 K nicht so stark durch die Erhöhung der Anzahlkonzentration anwachsen wie bei 1800 K. Die Partikelanzahl n_p wächst bei Erhöhung der Anzahlkonzentration bei 1500 K jedoch ähnlich stark an wie bei 1800 K und führt wiederum zu einem verstärkten Ablufen der Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche. Deren Anteil am Partikelvolumen V_p nimmt zu. Analog zu 1800 K verstärkt eine höhere Anzahlkonzentration auch die Wirkung der Koagulation der Partikel als Senkterm für die Partikelanzahl n_p . Wie bereits erwähnt, nimmt diese trotzdem stark zu. Auch wenn es hier nicht explizit gezeigt wird, ist es wichtig anzumerken, dass sich die Effekte der Geschwindigkeits- und Anzahlkonzentrationsabhängigkeit gegenseitig verstärken. Für eine gleichzeitige Variation der Geschwindigkeit und der Anzahlkonzentration

wurde in einigen Fällen beobachtet, dass die über beide Veränderungen verstärkten Stoßprozesse, die Molekülanzahl um ~45% absenkten. Durch die noch vorhandene Übersättigung läuft jedoch weiterhin eine Partikelbildung über Keimbildung ab. Des Weiteren kann der Effekt der Koagulation und Koaleszenz der Partikel so verstärkt werden, dass trotz insgesamt günstigeren Bedingungen für Partikelbildung und -wachstum weniger aber dafür größere Teilchen vorliegen.

6.4.5 Ablaufen von Keimbildungs- und Wachstumsprozessen in PS-PVD

Hinsichtlich einer Bewertung der Möglichkeit eines Schichtaufbaues im PS-PVD-Prozess durch über Keimbildung geformte nanokristalliner Cluster kann geschlussfolgert werden, dass bei der Voraussetzung einer Absenkung der Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit in einer Strömungsgrenzschicht um die Substrate herum Keimbildungsprozesse in einem Umfang und einer Geschwindigkeit ablaufen, die einen Schichtaufbau aus solchen Teilchen ermöglichen. In der hier durchgeführten Parametervariation für die Temperatur und die Strömungsgeschwindigkeit wurde beobachtet, dass für viele Variationen ~50% der im Strahl enthaltenen Moleküle in die Partikelbildung eingehen. Für extreme Kombinationen mit niedrigsten Temperaturen (1500 K) und niedrigsten Strömungsgeschwindigkeiten werden bis zu ~90% der Moleküle umgesetzt. Eine einfache Abschätzung zeigt, dass somit eine große Schichtmasse aus den so gebildeten Partikeln gebildet werden kann. Für Bedingungen, von 1500 K und 100 m/s werden pro m^3 $\sim 8 \cdot 10^{18}$ Partikel mit einem mittleren Durchmesser von $\sim 6 \cdot 10^{-10}$ m gebildet. Aus der Anzahl an Molekülen in einem Partikel g (~ 8) und der Molekülmasse lässt sich die Masse eines Partikels bestimmen.

$$m_p = g * m_{ZrO_2} \quad \text{Formel (6.1)}$$

Der Teilchenstrom der Partikel im Plasma ergibt sich aus dem Produkt der entstehenden Teilchendichte pro Volumen n_p und dem Volumenstrom auf die Probe.

$$\dot{n}_p = \dot{V} * n_p \quad \text{Formel (6.2)}$$

Aus dem Gesamtvolumenstrom muss zuvor der Volumenstrom auf die Probe abgeschätzt werden. Dies erfolgt hier durch das Verhältnis der Querschnittsflächen bzw. Radien des Plasmastrahles und der Probe. Als Probenradius wurden hier der Wert von 1,5 cm einer Zyklierprobe (vgl. Abschnitt 4.1.4) eingesetzt.

$$\dot{V}_{Probe} = \dot{V} * \left(\frac{r_{Probe}}{r_a} \right)^2 \quad \text{Formel (6.3)}$$

In diesem Bezug auf die Radien wird die Rotation der Probe im Strahl vernachlässigt, die die Fläche, die zum Plasma ausgerichtet ist, reduziert. Dem wirkt jedoch entgegen, dass im PS-Prozess durch die non-line-of-sight Eigenschaften des Prozesses eine Abscheidung auch

auf den parallel zum Strahl ausgerichteten Flächen und auch auf der Probenrückseite erfolgt. Da beide Effekte nicht quantifiziert werden können, wurde hier mit dem Radienverhältnis direkt gerechnet. Mit dem reduzierten Volumenstrom kann der Partikelstrom auf die Probe abgeschätzt werden:

$$\dot{n}_{P_{Probe}} = \dot{V}_{Probe} * n_P \quad \text{Formel (6.4)}$$

Aus dem Partikelstrom auf die Probe, der Masse eines Partikels und der Beschichtungszeit kann die theoretisch auf der Probe ankommende Masse abgeschätzt werden.

$$m_{Probe,theoretisch} = \dot{m}_{P_{Probe}} * t_{Beschichtung} = \dot{n}_{P_{Probe}} * m_P * t_{Beschichtung} \quad \text{Formel (6.5)}$$

Im Experiment überlagert sich die durchgeführte Schwenkbewegung des Plasmagenerators mit der Rotationsbewegung der Probe. Als Abschätzung der Zeit die der Strahl auf die Probe ausgerichtet ist, wurde hier die Hälfte der Dauer des Experimentes als Beschichtungszeit angesetzt. Wird die theoretisch abgeschiedene Masse auf das Schichtgewicht bezogen, dass im Experiment bestimmt wurde, ergibt sich so ein Maß für den Beitrag, den Partikelwachstumsprozesse zum Schichtaufbau beitragen können. Für die zuvor genannten berechneten Werte von g , m_P und n_P sowie für ein experimentell ermitteltes Schichtgewicht von 32 g ergibt sich:

$$\frac{m_{Probe,theoretisch}}{m_{Probe,experimentell}} \approx 0,29 \quad \text{Formel (6.6)}$$

Auch wenn diese Abschätzung einige grobe Annahmen beinhaltet, zeigt sie auf, dass wenn die Prozesse Keimbildung und Partikelwachstum ablaufen können, diese einen signifikanten Beitrag zum Schichtwachstum leisten können.

Ein Vergleich zu den experimentellen Daten in [3] zeigt jedoch, dass die Größe der dort vermessenen Cluster ($d \sim 40$ nm) deutlich über denen liegen, die hier rechnerisch ermittelt wurden ($d \sim 0,5-1,0$ nm). Ein möglicher Grund für diese Diskrepanz ist, dass Cluster, die nicht auf dem Substrat abgeschieden wurden, nach der Zerstreuung des Strahles an dem Substrat in kältere Bereiche der Kammer gelangen und dort weiterwachsen, bevor sie an den Wänden abgeschieden werden.

Ein weiterer experimenteller Befund, der mit den Berechnungsergebnissen teilweise erklärt werden kann, ist die Abscheidung von metallischen Schichten bei kurzen Spritzabständen, die in [3] beobachtet wurde. Die Ergebnisse der Berechnungen mit CEA zeigen, dass das Material bei den Temperaturen im ersten Drittel des Strahlverlaufes noch in Form von freien Zr und O Atomen vorliegt. Die Temperatur liegt hier deutlich über der Temperatur, bei der aus diesen Atomen wieder ZrO_2 gebildet wird.

Die Ergebnisse aus dem Strahlmodell zeigen, dass die Keimbildung nicht im freien Flug in dem Plasmastrahl stattfinden kann. Erst durch die Ausbildung einer Strömungsgrenzschicht um das in dem Strahl platzierte Substrat liegen wahrscheinlich Bedingungen vor, die das Abfließen der Keimbildung ermöglichen. Übertragen auf eine Optimierung der

Prozessbedingungen in PS-PVD bedeutet dies, dass die Ausbildung und die Gestalt der Strömungsgrenzschichtbildung verändert werden müsste. Um den Einfluss eines veränderten Beschichtungsparameters (Plasmazusammensetzung oder Beschichtungsleistung) auf die Keimbildung beschreiben zu können, müsste zuvor bekannt sein, wie der veränderte Parameter die Ausbildung einer Grenzschicht beeinflusst. Einzig über eine Erhöhung der Anzahlkonzentration der ZrO_2 Moleküle im Strahl könnten die Bedingungen für eine Keimbildung in der Probengrenzschicht schon direkt nach dem Verlassen des Plasmagenerators verbessert werden. Aufgrund der in diesem Bereich vorliegenden Temperatur >10000 K liegt keine Sättigung vor. Dies deutet an, dass die über die OES gemachte Beobachtung in [3], dass eine größere als die nun standardmäßig angewandte Pulvermenge nicht zu verdampfen ist, ausschließlich in der ungenügenden Energieeinbringung in die Pulverpartikel zu begründen ist. Mit einem hypothetischen verbesserten Wärmeübergang auf die injizierte Keramik wäre eine höhere Sättigung des Plasmas mit verdampfter Keramik möglich. Potentielle Wege, dies zu erreichen, könnten kleinere Primärpartikel (möglicherweise in einer Flüssigkeitsinjektion ähnlich dem SPS-Prozess) oder eine neue Plasmageneratorgeneration sein.

Ein effektiverer Weg, um die Partikelbildung zu optimieren, wäre eine Beeinflussung des Strahles in Probennähe, welche die Umströmung der Proben verändert und die Ausbildung von Grenzschichten begünstigt. Eine Möglichkeit, die in Plasmasyntheseprozessen angewendet wird, wäre die Installation von Abschreckgasstrahlen, die die Temperatur des Plasmas vor den Proben schnell absenkt und die Keimbildung begünstigt. Die durchgeführten Parameterstudien legen nahe, dass möglichst niedrige Temperaturen vorliegen sollten, um die Prozesse Partikelbildung und -wachstum möglichst zu begünstigen und um die Bildung einer möglichst großen Anzahl von Partikeln zu begünstigen. Das darauf folgende Wachstum der Partikel durch Stöße hängt weniger von der Temperatur als von der Anzahlkonzentration der Partikel ab. Des Weiteren laufen diese Prozesse langsamer ab als die Keimbildung und können überhaupt erst ablaufen, wenn ausreichend viele und große Partikel vorhanden sind. Somit verstärken sich diese Prozesse während ihres Ablaufens selbst. Um also möglichst große Partikel zu erhalten, sollte die Dichte des Plasmagasstromes mit den Partikeln möglichst groß sein und die Partikel vor ihrer Ablagerung möglichst lange in dem Strom verbleiben damit genügend Zeit für Wachstumsprozesse zur Verfügung steht.

6.4.6 Variation der Diskretisierung

Ein wichtiger Faktor bei solchen Berechnungen ist die ausreichende Genauigkeit der Diskretisierung. In der Abbildung 6-76 sind für exemplarisch ausgewählte Temperaturen und Geschwindigkeiten Partikeldurchmesser und -anzahlen am Ende der Berechnungen für verschiedene Einteilungen des betrachteten Strömungsweges in Weg- und bei konstanter Geschwindigkeit daraus resultierenden Zeitschritten gezeigt. Ausgehend von der hier grundsätzlich angewandten Einteilung in 10000 Schritte wurde diese in 1000er Schritten auf 1000 reduziert. Diese Variation der Diskretisierung zeigt, dass die Ergebnisse der

Berechnungen in dem untersuchten Diskretisierungsbereich nur geringfügig von diesem abhängen.

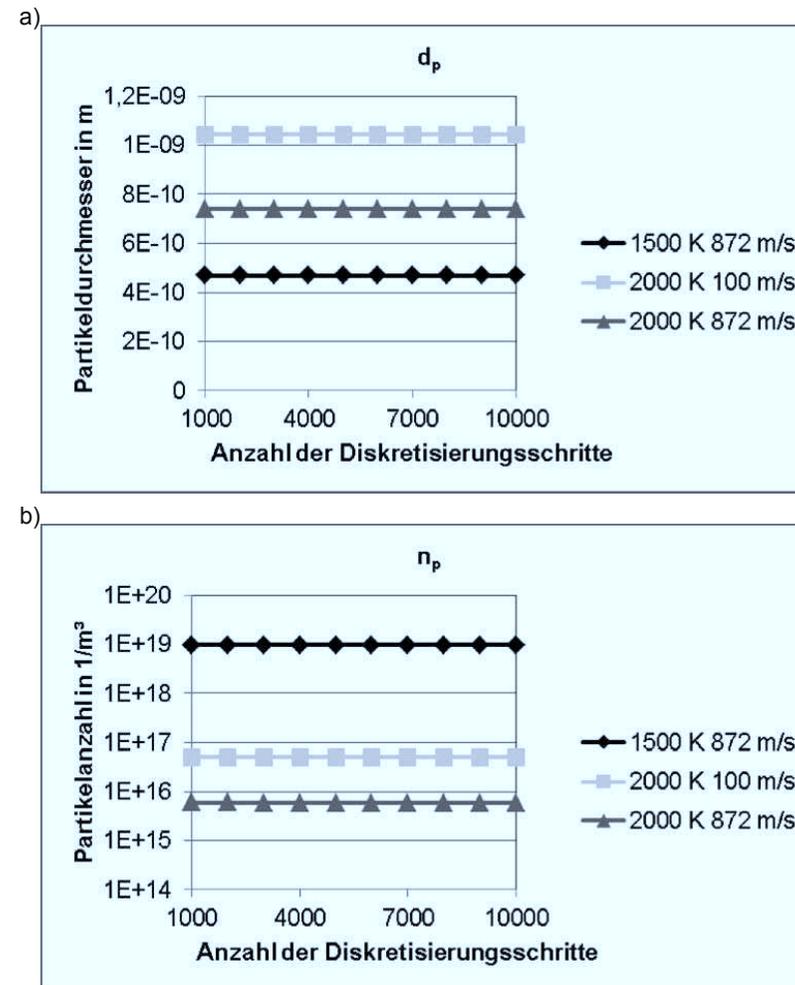


Abbildung 6-76: Plots des mittleren Partikeldurchmessers d_p und der -anzahl n_p am Ende des Strömungsweges für verschiedene Diskretisierungsgrade: a) d_p , d) n_p

Die Abweichungen der Endergebnisse für den Partikeldurchmesser d_p und die Partikelanzahl n_p zwischen der jeweils größten und feinsten untersuchten Diskretisierung betragen weniger als 1%. Zusätzlich wurde auch eine Erhöhung der Diskretisierungsschrittzahl auf 20000 Schritte untersucht. Auch für diesen Fall ergeben sich Abweichungen in der Größenordnung $<1\%$. Eine weitere Erhöhung der Diskretisierungsgenauigkeit ist darüber hinaus nicht sinnvoll. Sie führt dazu, dass die Berechnungen mit der eingesetzten Tabellenkalkulationssoftware Microsoft Excel nicht mehr stabil auf einem handelsüblichen Personalcomputer ablaufen.

6.5 Untersuchungen der Mikrostrukturen zum verbesserten Verständnis des Prozesses

6.5.1 Vergleich verschiedener mit dem PS-PVD-Prozess abgeschiedener kolumnarer Schichten mittels eines Linienschnittverfahrens

In Abbildung 6-77 sind Messergebnisse des Linienschnittverfahrens an PS-PVD-Mikrostrukturen gezeigt. Darin sind die Mikrostruktur einer PS-PVD-Schicht, die ohne zusätzlichen Sauerstoff mit einer konstanten Abscheiderate von $14,5 \mu\text{m}/\text{min}$ beschichtet wurde und diejenigen von Schichten mit reduzierten Abscheideraten aus den Testreihen F (aus beiden Kampagnen "K1" und "K2") und G-I verglichen. Die Kolumnenanzahlen der Testreihen F-I sind im Vergleich zu der Schicht, die ohne zusätzlichen Sauerstoff abgeschieden wurde (Testreihe A), geringer. Der Vergleich zeigt auch, dass die erhaltenen Kolumnenanzahlen für die fünf untersuchten Prozessrouten mit reduzierter Abscheiderate ähnlich sind. Dies gilt insbesondere für die Testreihen G ($1,1 \mu\text{m}/\text{min}/1 \text{ min}$) und H ($2,1 \mu\text{m}/\text{min}/5 \text{ min}$). In Abbildung 6-78 sind Ergebnisse für diese zwei Schichten, mit denen für zwei Schichten, die vollständig für jeweils 45 Minuten bei $2,1 \mu\text{m}/\text{min}$ bzw. $1,1 \mu\text{m}/\text{min}$ abgeschieden wurden, verglichen.

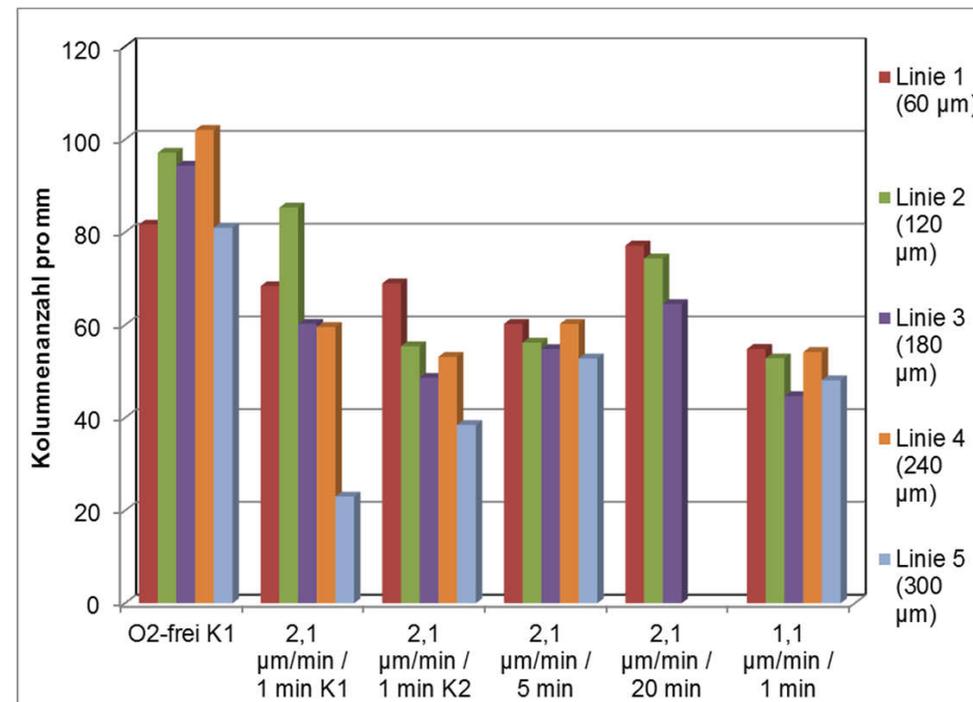


Abbildung 6-77: Ergebnisse des Linienschnittverfahrens an PS-PVD-Schichten: Vergleich verschiedener Testreihen mit reduzierter Abscheiderate und einer Schicht ohne zusätzlichen Sauerstoff

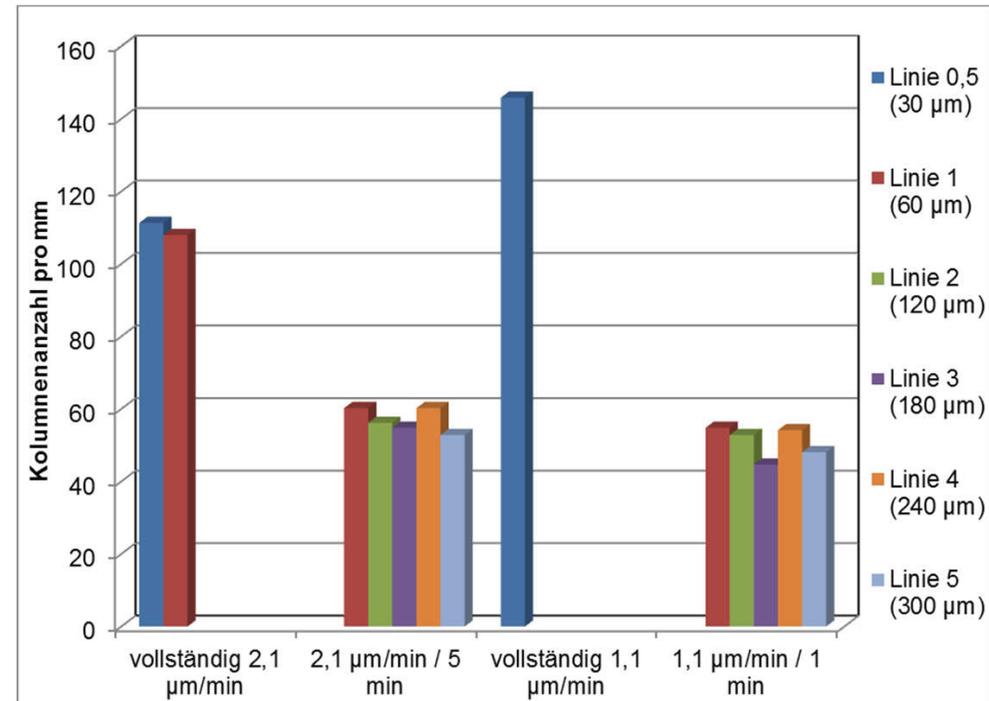


Abbildung 6-78: Ergebnisse des Linienschnittverfahrens an PS-PVD-Schichten: Vergleich verschiedener Testreihen mit reduzierter Abscheiderate und zwei Schichten die vollständig bei reduzierter Abscheiderate beschichtet wurden

Entgegen den zuvor beschriebenen Beobachtungen für die Testreihen mit reduzierter Abscheiderate, sind die Kolumnenzahlen der Schichten, die vollständig bei 2,1 bzw. 1,1 $\mu\text{m}/\text{min}$ abgeschieden wurden, deutlich erhöht. Letztere weist die höchste Kolumnenzahl aller hier vermessenen Schichten auf. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass diese Schichten dünner sind als alle anderen hier verglichenen. Aus diesem Grund wurde eine weitere Linie auf halber Höhe hinzugefügt. Der Vergleich der Linien bei 60 μm Höhe zeigt jedoch auch die Erhöhung der Kolumnenzahl bei fortgesetzter Beschichtung bei 2,1 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Der Grund für die höhere Kolumnendichte an der Grenzfläche WDS/BC bei reduzierter Abscheiderate ist bisher nicht verstanden. Im Allgemeinen wird ein reiner Schichtaufbau aus der Gasphase durch die temperaturabhängige Wechselwirkung zwischen Abschattungseffekten und Oberflächendiffusion kontrolliert. Unter der Voraussetzung das Oberflächendiffusion in relevantem Umfang abläuft, könnte die Abscheiderate die Abschattungseffekte beeinflussen und zu einer höheren Anzahl von Kolumnen direkt auf der Substratoberfläche führen.

In den Abschnitten 3.2.4 und 6.4 wurde beschrieben, dass in PS-PVD wahrscheinlich keine reine Gasphasenabscheidung sondern eine Kondensation von nanokristallinen Clustern im Plasma abläuft, die dann auf der Substratoberfläche absorbiert werden. Für abgeschiedene

Cluster ist eine Beweglichkeit über Oberflächendiffusion unwahrscheinlich. Daneben ist aufgrund der hohen Schichtwachstumsrate in PS-PVD davon auszugehen, dass die Beweglichkeit von auf der Oberfläche abgeschiedenen Clustern oder Atomen durch das Auftreffen weiterer Teilchen eingeschränkt wird. Der Aufbau von Strukturen in der Größe der Kolonnen an der Grenzfläche aus nanoskaligen Partikeln und seine Beeinflussung durch z.B. Strömungsbedingungen oder Größen der Partikel kann mit dem momentanen Kenntnisstand nicht beschrieben werden.

Eine weitere Beobachtung in den Ergebnissen der Linienschnittmethode ist die Veränderung der Kolonnenanzahl über der Schichtdicke. Ausgehend von der Grenzfläche nimmt die bestimmte Kolonnenanzahl (in einigen Fällen nach einem Anstieg zwischen 60 μm und 120 μm „Höhe“ in der Schicht) ab. Dies passt zu den direkten Beobachtungen in Mikrostrukturaufnahmen, dass die Kolonnenanzahl ausgehend von einer nahe der Grenzfläche zunächst großen Anzahl von Kolonnenkeimen abnimmt. Einige der Kolonnen werden vermutlich durch ein schnelleres Wachstum selektiert und stoppen das Wachstum der anderen Kolonnen im weiteren Schichtaufbau. Dies ist die Ursache für die in der Regel abnehmende Kolonnenanzahl über der Schichtdicke in den Ergebnissen des Linienschnittverfahrens.

Für die Testreihen F-I werden ab einer „Höhe“ von 60 μm in der Schicht im Vergleich zu Testreihe A reduzierte Kolonnenanzahlen bestimmt (vgl. Abbildung 6-77). Eine mögliche Ursache ist, dass durch die zunächst größere Kolonnendichte an der Grenzfläche bei reduzierter Abscheiderate und einem mutmaßlich auch veränderten Unterschied in der Wachstumsrate der einzelnen Kolonnen, Selektierungsprozesse beeinflusst werden.

In den Ergebnissen der Linienschnittmethode steigt die Kolonnenanzahl bei einer Höhe in der Schicht von 240 μm über der Grenzfläche für einige Schichten wieder an (vgl. Abbildung 6-77). Im Anschluss an diesen Peak wird der Rückgang der Kolonnenanzahl wieder fortgesetzt. Anhand dieses Wiederanstiegens der Kolonnenanzahl in den Ergebnissen des Linienschnittverfahrens wurde eine weitere Eigenschaft der Schichten, deren Abscheidung mit reduzierter Rate begonnen und mit höherer Rate fortgesetzt wurde, erkannt. Diese war zuvor bei der Betrachtung der Mikrostrukturen nicht aufgefallen.

Einige der Kolonnen von PS-PVD-Schichten wachsen über die gesamte Schichtdicke von der Grenzfläche bis zur Oberfläche der Schicht und verzweigen sich dabei mehrmals. Die einzelnen Kolonnenverzweigungen sehen in Mikroskopieaufnahmen wie kleinere Exemplare ganzer Kolonnen aus. Diese Eigenschaft der Kolonnen ist in lasermikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 6-79 gezeigt. Dieses Phänomen scheint in Schichten, die mit reduzierter Abscheiderate zu Beginn abgeschieden worden sind, verstärkt aufzutreten. Dies ist der Grund für die Ähnlichkeit der Ergebnisse des Linienschnittverfahrens für diese Schichten.

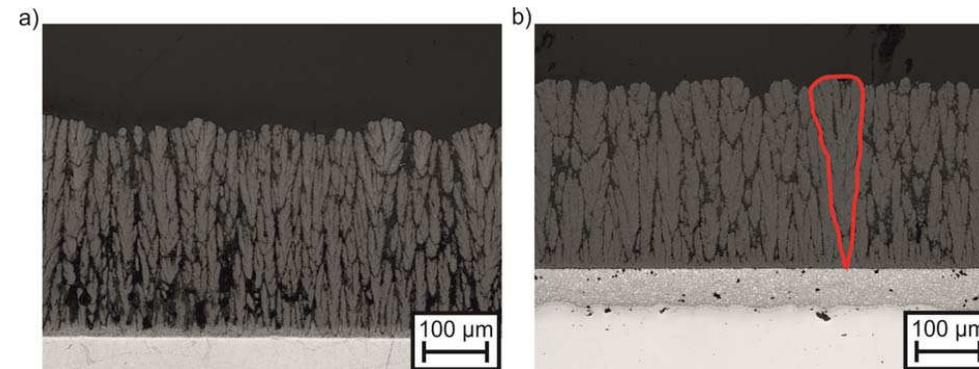


Abbildung 6-79: Vergleich lasermikroskopischer Aufnahmen von PS-PVD: a) bei konstant 14,5 µm/min abgeschieden, b) mit zu Beginn reduzierter Abscheiderate beschichtet

Ein Vergleich der Ergebnisse der Linienschnittmethode für die PS-PVD-Schicht einer Doppellagenstruktur und einer Schicht, die ohne Zugabe von Sauerstoff beschichtet wurde, ist in Abbildung 6-80 gezeigt.

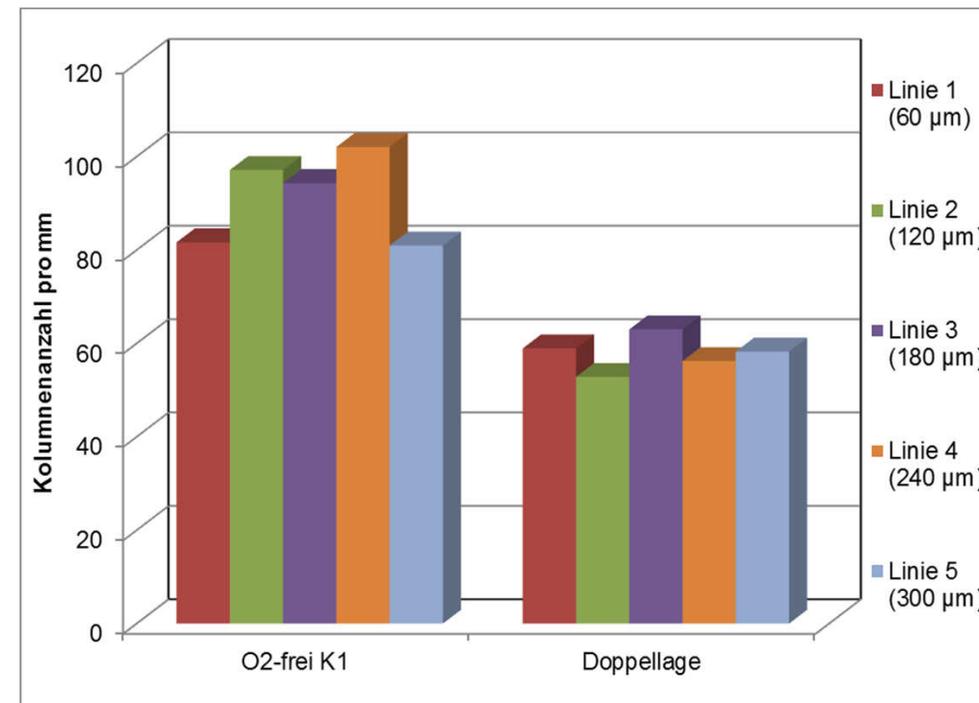


Abbildung 6-80: Ergebnisse des Linienschnittverfahrens an PS-PVD-Schichten: Vergleich einer „Standard“-PS-PVD-Schicht ohne zusätzlichen Sauerstoff und einer PS-PVD Schicht als Decklage einer Doppellagenstruktur

Die Kolumnenanzahl der Schicht in der Doppellagenstruktur ist geringer und über die Schichtdicke homogener als die der Standardschicht. Die Veränderung in der Mikrostruktur

der PS-PVD-Schicht als Teil einer Doppellage wird durch das Aufwachsen auf der rauen Oberfläche der APS-Schicht verursacht. Weil das Kolumnenwachstum auf den höchsten Punkten der obersten Splat-Lage einsetzt, ist die Anzahl der Kolumnenkeime reduziert und der Abstand zwischen den Keimen erhöht. Aus diesem Grund kann die Kolumne zu einer größeren Breite anwachsen, bevor das Wachstum von der Nachbarkolumne begrenzt wird. Dies führt auch dazu, dass weniger Kolumnen auch in ihrem vertikalen Wachstum durch schneller wachsende Kolumnen unterbrochen werden.

Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Anwendung des Linienschnittverfahrens das Erkennen von Gemeinsamkeiten und Unterschieden verschiedener PS-PVD-Schichten und somit das Auffinden von Zusammenhängen zwischen der Schichtherstellung und der entstehenden Mikrostruktur ermöglicht.

6.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Um den Schichtaufbau im PS-PVD-Prozess besser zu verstehen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Untersuchungen von PS-PVD YSZ Schichten mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchgeführt. In Abbildung 6-81 sind Aufnahmen der kolumnaren Mikrostruktur gezeigt, die mittels Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) aufgenommen wurden.

Das federähnliche Verzweigen der Kolumnen setzt sich bis in den nm-Größenbereich fort. Die feineren Verzweigungen werden hier als Kolumnensubstrukturen bezeichnet, um eine Verwechslung mit den Kolumnenverzweigungen in μm -Größenordnung auszuschließen. Der eingesetzte ringförmige High Angle Annular Dark Field- (HAADF-) Detektor sammelt Elektronen, die beim Durchqueren des Probenmaterials gebeugt wurden, und erzeugt so einen Kontrast, der sich aus Massenkontrast, Dickenkontrast und Abbeugungskontrast zusammensetzt [211]. Bei konstanter Dicke und Zusammensetzung der Probe lässt sich schlussfolgern, dass Areale mit ähnlicher Helligkeit die gleiche Kristallstruktur und -orientierung aufweisen. Somit weist die in Abbildung 6-81 markierte Kolumnenspitze eine einheitliche Kristallstruktur ohne weitere innere Domänen auf. Die diagonalen Linien, welche in dieser Vergrößerung in Abbildung 6-81 a) und b) sichtbar sind (markiert mit Pfeil), entstehen durch Artefakte, die von der FIB-Präparation verursacht sind. In Abbildung 6-82 sind Hellfeldabbildungen der gleichen Position gezeigt. In diesem "klassischen" TEM-Betriebszustand ist der Elektronenstrahl stationär und der Kontrast wird durch unterschiedliche Transmission oder Absorption der die Probe durchdringenden Elektronen hervorgerufen [211]. Diese wiederum werden durch Unterschiede in der Kristallstruktur und -orientierung verursacht. Die einzelnen kleineren Kolumnensubstrukturen zeigen einen ähnlichen Beugungskontrast und weisen somit eine einheitliche Kristallstruktur und -orientierung ohne unterschiedliche kristallographische Domänen, wie z.B. Körner, auf. Aufgrund der hohen Wahrscheinlichkeit von Gitter- und Stapelfehlern, sollten die Kolumnensubstrukturen, aus denen die Kolumnenverzweigungen bestehen, jedoch als Quasi-Einkristalle und nicht als Einkristalle bezeichnet werden.

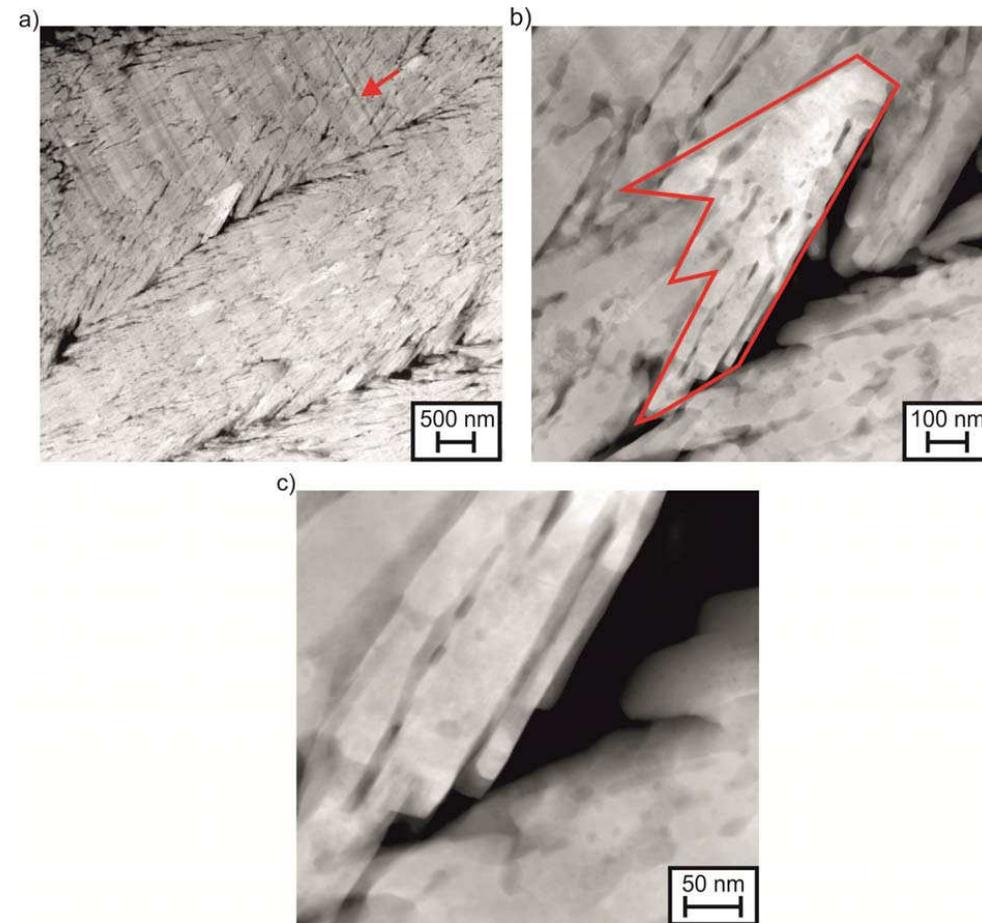


Abbildung 6-81: TEM-Aufnahmen der kolumnaren Mikrostruktur (STEM Modus, HAADF-Detektor): a) Übersicht (Pfeil markiert Artefakte aus der FIB-Präparation), b) Detail einer Kolumnenflanke, c) Detail der Spitze einer Kolumnenverzweigung

Aufgrund der ähnlichen Helligkeit benachbarter Kolumnensubstrukturen in Abbildung 6-82, kann geschlossen werden, dass diese (und die Kolumnenverzweigung, zu der sie gehören) ähnliche Kristallorientierungen aufweisen. Die auftretenden schwarzen Areale werden durch Dickenunterschiede der betrachteten Kolumnensubstrukturen hervorgerufen. Diese können entweder Artefakte aus dem FIB-Prozess sein, oder dadurch verursacht werden, dass Kolumnenverzweigungen nicht in der Ebene der Abbildung sondern aus dieser heraus nach "oben" oder "unten" herauslaufen. Eine weitere Ursache für die schwarzen Bereiche könnten weitere Kolumnensubstrukturen "hinter" denen in der Bildebene sein, die den Elektronenstrahl ebenfalls beugen.

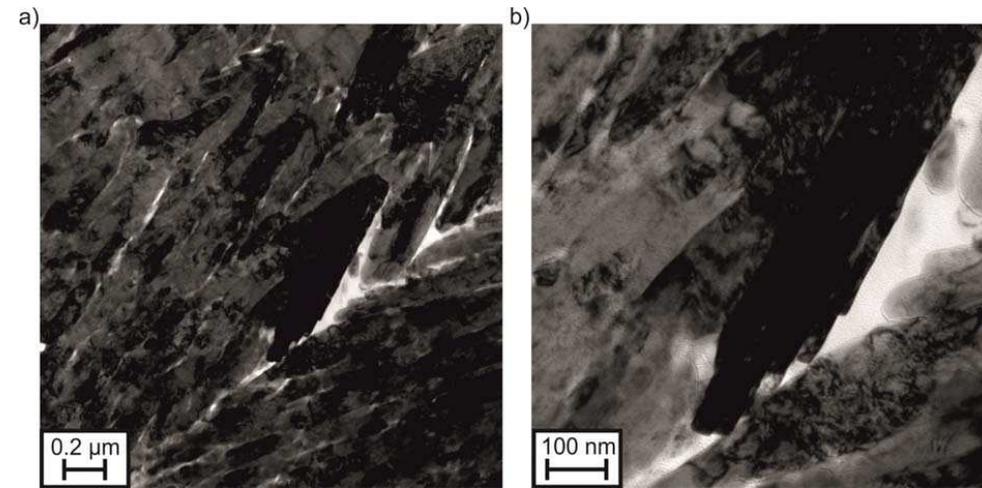


Abbildung 6-82: TEM-Aufnahmen der kolumnaren Mikrostruktur (Hellfeld Modus): a) Übersicht, b) Detail der Spitze einer Kolumnenverzweigung

Um die Beobachtungen auf Basis des Kontrastbildes zu bestätigen, wurden Beugungsexperimente mit Hilfe der Selected Area Diffraction- (SAD-) Technik durchgeführt. In Abbildung 6-83 ist das für eine gesamte Kolumnenverzweigung, die in a) mit einem Kreis markiert ist, erhaltene Beugungs-Ring-Muster gezeigt. Die Tatsache, dass ein solches Ring-Muster existiert, zeigt an, dass eine Kristallstruktur vorliegt, deren Domänen kleiner sind als das untersuchte Gebiet. Die reziproken Durchmesser der ersten zwei Beugungsringe wurden in einer kalibrierten mikroskopischen Abbildung gemessen ($3,06 \text{ 1/Å}$, $2,67 \text{ 1/Å}$). Durch einen Vergleich dieser Werte mit der ICSD_75309::acc Datenbank für tetragonales YSZ wurde bestätigt, dass die Schicht aus diesem Material besteht.

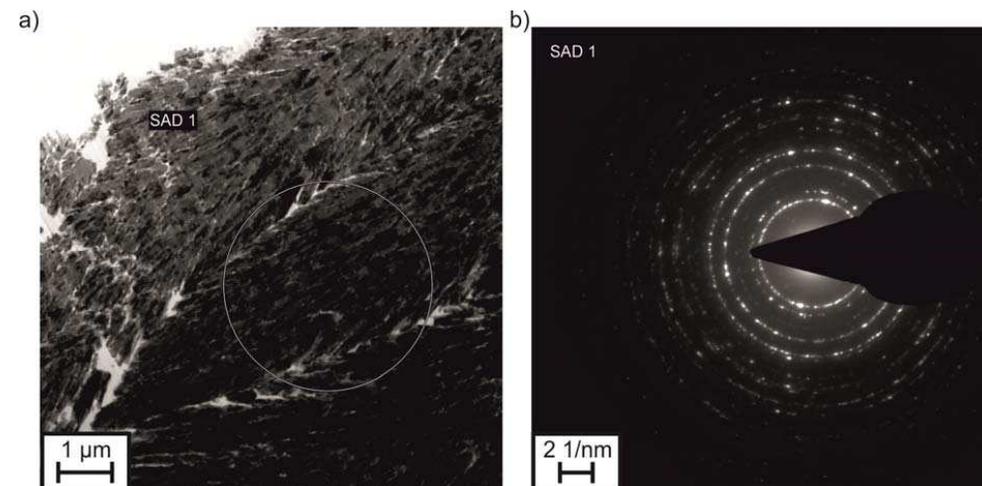


Abbildung 6-83: TEM-Beugungsexperiment an PS-PVD-Schicht: a) Hellfeldaufnahme mit Markierung des Gebiets der SAD Untersuchung, b) SAD Beugungsringmuster

Der erste Beugungsring wurde eindeutig identifiziert und der (101) Gitterebene zugeordnet. Einer der beiden nächsten Beugungsringe wird entweder durch die (110) oder die (002) Gitterebene erzeugt. Eine eindeutige Identifizierung ist mit der Untersuchungsmethode nicht möglich, weil die reziproken Durchmesser dieser Ringe zu nahe beieinander liegen.

Ein SAD-Experiment einer einzelnen Kolumnensubstruktur mit einheitlichem Hellfeld-Kontrastbild zeigt in Abbildung 6-84 kein Ringmuster sondern ein Punktmuster.

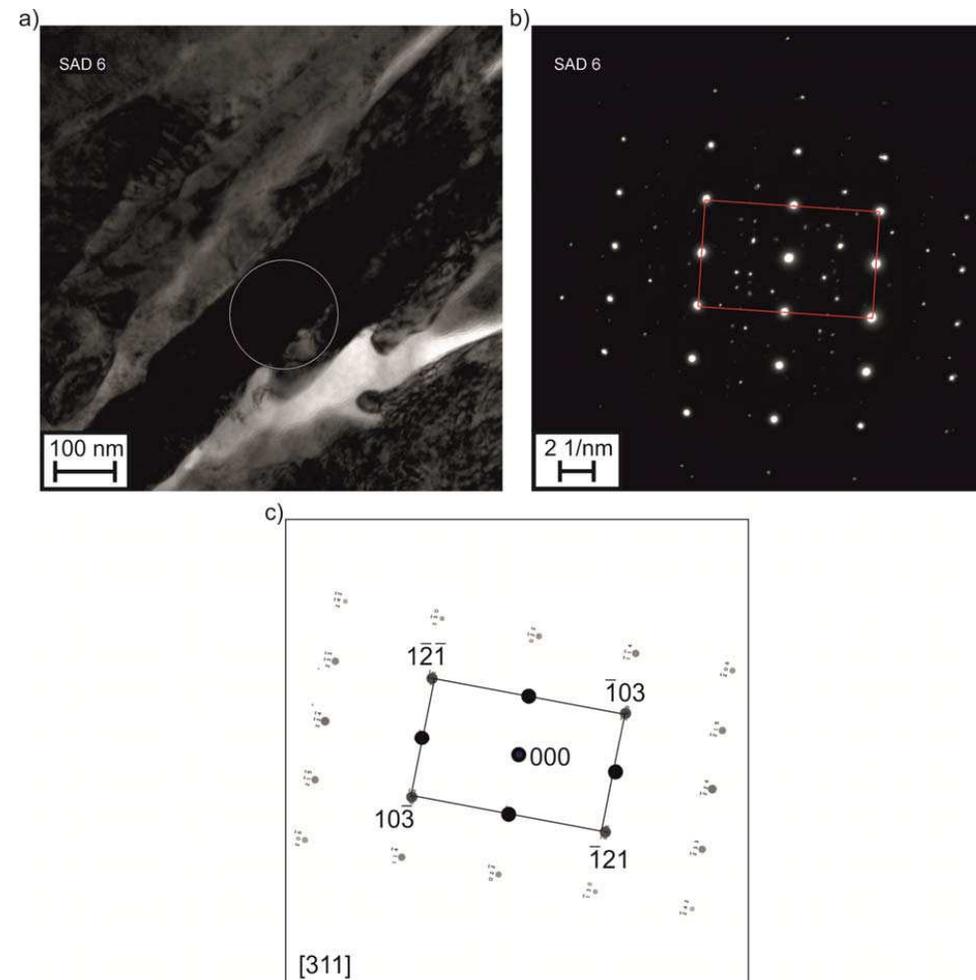


Abbildung 6-84: TEM-Beugungsexperiment an PS-PVD-Schicht: a) Hellfeldaufnahme mit Markierung des Gebiets der SAD Untersuchung, b) SAD Beugungspunktmuster und c) Schematisches Muster mit Indizierung

Dies zeigt an, dass in diesem Gebiet eine einheitliche Kristallstruktur und -orientierung (Quasi-Einkristall) vorliegt. Eine durchgeführte Indizierung der Punktreflexionen ergibt $[311]$ als Zonenachse des Beugungsmusters. Dies bedeutet, dass die Kolumne von der mikroskopischen Abbildung in der (311) Ebene durchschnitten wird. Weitere Ergebnisse von

Beugungsexperimenten, die neben SAD auch mittels Convergent Beam Electron Diffraction-Technik (CBED) und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) erhalten wurden, sind in Anhang 9.5 beschrieben. Für weitere Subkolumnen bestimmte Zonenachsen sind [100], [210] und [111].

Aus der Beugung von Elektronenstrahlen in Untersuchungen mit SAD können Informationen über die Orientierung der Kristallstruktur und damit Rückschlüsse auf den Schichtwachstumsmechanismus erhalten werden. Liegt in der Kristallstruktur eine Textur bzw. bevorzugte Kristallorientierungen vor, verändert sich das Beugungsmuster der gemessenen Punkte bzw. Ringe. In den durchgeführten SAD-Untersuchungen ganzer Kolumnen wurde festgestellt, dass in der vorliegenden Kristallstruktur mehrere Domänen, aber keine globale Vorzugsorientierungen vorliegen. Für unterschiedliche untersuchte Subkolumnen wurden viele verschiedene lokale Kristallorientierungen beobachtet. Die TEM-Ergebnisse bestätigen die Beobachtung aus XRD-Messungen hier und in [3], dass in PS-PVD-YSZ-WDS keine signifikanten globalen Vorzugsorientierungen vorliegen. Dies gilt für Schichten, die unter den genannten Bedingungen abgeschieden wurden.

In PVD- und CVD-Beschichtungsprozessen, bei denen die Schichtabscheidung ausschließlich aus der Dampfphase erfolgt, kommt es zu einem Schichtwachstum entlang bevorzugter Richtungen. Die Ursache hierfür ist eine Energieminimierung, durch die Anlagerung von Adatomen an energetisch günstigen Positionen am Kristallgitter. Zur Ausbildung solcher Vorzugsorientierungen müssen die absorbierten Teilchen durch Oberflächendiffusion in relevantem Umfang beweglich sein.

Eine Erklärung für das Ausbleiben von globalen Vorzugsorientierungen in PS-PVD-Schichten ist, dass der Schichtaufbau unter den zur Abscheidung von kolumnaren WDS eingesetzten Bedingungen nicht ausschließlich aus der Gasphase erfolgt. In dem übersättigten Plasma, laufen wahrscheinlich Keimbildungsprozesse ab. Aus diesen entstehen sogenannte Cluster. Sowohl experimentelle Befunde in [3] als auch die hier in Abschnitt 6.4 gezeigten Berechnungen auf Basis der Keimbildungstheorie, deuten auf diesen Abscheidemechanismus hin. Wird ein solcher Cluster an der Substratoberfläche absorbiert kann vermutlich keine Neu-Anordnung der Atome in dem Maße wie bei PVD- oder CVD-Abscheidungen ablaufen.

In den TEM-Untersuchungen wurden jedoch weder in Hellfeldaufnahmen, noch in SAD-, CBED-, HRTEM-Messungen (vgl. Anhang 9.5), Areale gemeinsamer Orientierung in der Größenordnung der vermuteten Cluster beobachtet. In [3] wurden Clustergrößen um ~5-20 nm beobachtet. In den Berechnungsergebnissen, die in Abschnitt 6.4 beschrieben sind, wurden deutlich kleinere Größen ermittelt. Ein möglicher Grund für diese Abweichung ist, dass die in [3] vermessenen Partikel nach Beschichtungsläufen in der Kammer gefunden wurden. Der Weg dieser Teilchen während des Prozesses ist aus diesem Grund nicht nachvollziehbar. Daher ist nicht auszuschließen, dass diese Teilchen nicht im Inneren des Plasmastrahles entstanden sind, sondern in seinen Randzonen. In diesen liegen wahrscheinlich Temperaturen und Geschwindigkeiten vor, die niedriger sind als die in den Berechnungen in Abschnitt 6.4 angenommenen Werte. Dies könnte zur Bildung größerer Partikel führen. Daneben wurde in [3] beschrieben, dass nicht alles Material, das in den

Plasmastrahl injiziert wird, vollständig verdampft wird. Unverdampftes Ausgangsmaterial könnte sich ebenfalls auf den Kammerwänden ablagern und ist von kondensierten Clustern nicht zu unterscheiden.

Durch SAD-Experimente an einzelnen Subkolumnen konnte der Eindruck aus dem Kontrast in Hellfeldaufnahmen bestätigt werden, dass diese aus Quasi-Einkristallen bestehen. Bisher ist nicht klar, wie diese Struktur entstehen kann, da wie oben bereits erwähnt eine Neuordnung der Atome eines Nanokristallinen Clusters sehr unwahrscheinlich ist. Ein möglicher Erklärungsansatz für die Entstehung der Quasi-Einkristallmikrostruktur ist, dass die Cluster anstelle eines nanokristallinen Zustandes auch in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand vorliegen könnten. In diesem Fall könnte sich die beobachtete Substruktur der Kolumnen beim Abkühlen auf dem Substrat/auf der bereits zuvor gewachsenen Schicht ausbilden.

Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen solcher Cluster wurde in Beschichtungsexperimenten mit Graphitsubstraten, die hier ohne Bewegung des Plasmastrahles oder des Substrates durchgeführt wurden, erhalten. Auf der Rückseite der Proben sind Mikrostrukturen abgeschieden worden, die echten PVD-Schichten ähnlich sehen. REM-Aufnahmen solcher Schichtstrukturen sind in Abbildung 6-85 gezeigt. Auch wenn es aufgrund der Probengeometrien nicht möglich war, diese Schichten mit XRD zu untersuchen, ist es wahrscheinlich, dass an diesen Positionen eine Dampfphasenabscheidung vorliegt, da Cluster vermutlich nur in reduziertem Umfang mit dem Plasmastrahl dorthin gelangen können. Somit ist nicht auszuschließen, dass in PS-PVD keine reine Cluster- sondern eine Kombination von Cluster- und Gasphasenabscheidung vorliegt.

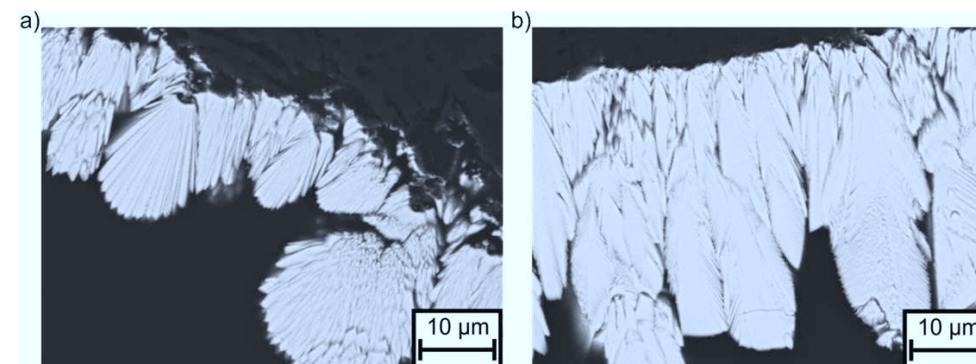


Abbildung 6-85: REM-Aufnahmen von PS-PVD-Schichten auf der Rückseite von Graphitstäben

Dabei könnten abgeschiedene Cluster als Keime für neue Kolumnensubstrukturen und damit von Kolumnenverzweigungen oder ganzen Kolumnen dienen, die durch Anlagerung einzelner Adatome weiterwachsen. Dies könnte lokale kristallographische Wachstumsrichtungen einzelner Kolumnenverzweigungen, aber keine einheitliche Wachstumsrichtung der gesamten Schicht hervorrufen. Auch wenn die TEM-Ergebnisse in den Hellfeldaufnahmen eine solche lokale Orientierung andeuten, kann sie mit den Mitteln des TEM nicht bewiesen werden. Der Grund hierfür ist das kleine Areal auf der Probe, das gleichzeitig untersucht werden kann. Aufgrund der großen Anzahl von verschiedenen

bestimmten Zonenachsen war es nicht möglich Rückschlüsse auf eine mögliche bevorzugte Wachstumsrichtung zu ziehen. Um eine ausreichende Statistik der ausgemessenen und indizierten Kristallstruktur zu erhalten wären mehr Messungen notwendig als in der zur Verfügung stehenden Messzeit durchgeführt werden konnten.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Der PS-PVD-Prozess stellt eine interessante Alternative zu den etablierten Prozessen zur Abscheidung von WDS in Gasturbinen, APS und EB-PVD, dar. Der Einsatz dieser Technologie, die auf etablierten thermischen Spritzprozessen wie VPS oder VLPPS basiert, ermöglicht eine hohe Flexibilität. Durch die Abscheidung aus der Gasphase entstehen kolumnare Mikrostrukturen, die über ihre hohe Dehnungstoleranz zu guten Lebensdauerergebnissen dieser Schichten beitragen. Solche Mikrostrukturen sind mit APS nicht herstellbar. Weitere Vorteile, insbesondere gegenüber EB-PVD sind hohe Abscheideraten und vergleichsweise niedrige Prozesskosten. Somit kombiniert PS-PVD die Vorteile der etablierten Prozesse. Zusätzlich weist die Abscheidung aus dem Plasmastrahl des PS-PVD-Prozesses die Eigenschaft auf, dass auch auf Probenarealen auf der vom Plasmagenerator abgewandten Seite, oder in Hinterschneidungen Schichtmaterial abgeschieden wird. Dies wird auch als non-line of sight-Charakteristik bezeichnet.

In dieser Arbeit konnte eine zuvor bereits vermutete Verbesserung der Lebensdauer dieser Schichten durch eine Voroxidation des BCs bestätigt werden. Dabei wurde ermittelt, dass der positive Effekt der Voroxidation in der Verhinderung der Ausbildung von Interdiffusionsschichten zwischen BC und WDS liegt. Die während der Voroxidation gebildete TGO-Lage dient als Diffusionsbarriere. Durch die Anwendung der Voroxidation sind Steigerungen der Lebensdauer um mehr als einen Faktor zwei im Vergleich zu konventionellen APS-Schichten möglich.

In Mikrostrukturuntersuchungen an Proben, die nach bis zu 300 h in Thermozyklertests mit einer Oberflächentemperatur von 1400°C versagten, wurde für diese Schichten ein Versagensmechanismus beobachtet, der für andere WDS nicht auftritt. Durch die hohe Lebensdauer wird ein Großteil des Al-Reservoirs des BC verbraucht. Die Al-haltige β -Phase ist lokal nicht mehr vorhanden. Aus diesem Grund kommt es zum Wachstum von Cr_2O_3 und Spinellen aus Ni, Cr und Ti, das mit höheren Wachstumsraten und einem Volumenzuwachs verbunden ist. Im Falle von APS-Schichten führt die Bildung solcher Oxide zum Abplatzen der Schicht. Aufgrund der Dehnungstoleranz der kolumnaren Struktur können PS-PVD-Schichten die lokale Bildung dieser Oxide und die daraus resultierende Verformung der Oberfläche der TGO-Lage bis zu einem gewissen Grad ertragen.

Neben der Voroxidation wurden weitere Einflüsse auf die Leistungsfähigkeit von PS-PVD-WDS untersucht. Ein vermuteter positiver Effekt einer geringen Abscheiderate zu Beginn des Prozesses konnte nicht bestätigt werden.

Neben der Lebensdauer unter Thermozyklierung in Gradiententests wurden auch weitere Eigenschaften der Schichten untersucht, die wichtig für eine industrielle Anwendung des Prozesses sind. Dazu gehört die Schädigung der Schicht durch in die Turbine eingesaugte Fremdpartikel. Diese führen zu einem erosiven Abtrag der Schicht. Daher wurde ein Erosionsprüfstand entsprechend einer etablierten Norm aufgebaut, der es ermöglicht, die Schichten zu testen und mit Literaturwerten zu vergleichen. Dabei wurden Ergebnisse aus der Literatur bestätigt, die angeben, dass die Erosionsbeständigkeit durch einen geänderten Plasmamparameter unter Zugabe von Wasserstoff deutlich erhöht werden kann [3, 5, 6]. Dieser Parameter führt zu einer dichter erscheinenden Mikrostruktur mit kompakteren und

weniger verzweigten Kolumnen. Die Schichten sind so konkurrenzfähig zu Schichten, die mit den etablierten Verfahren hergestellt wurden. Auch Schichten, die mit diesem Parameter abgeschieden worden sind, erreichen bei Voroxidierung des BC gute Lebensdauern.

Zusätzlich zu der Erosion schädigen die eingesaugten mineralischen Fremdpartikel die WDS auch durch eine spezielle Form der Hochtemperaturkorrosion. Schmelzflüssige Phasen aus den Elementen Ca, Mg, Al, Si und weiteren, welche als CMAS bezeichnet werden, reagieren einerseits mit der Schicht und dringen andererseits in die Schicht ein und erstarren dort. Dadurch wird die Dehnungstoleranz der Schichten reduziert, was zum Versagen der Schicht führen kann. Hier wurden PS-PVD Schichten erstmals gegenüber einem solchen Hochtemperaturkorrosionsangriff in einem realitätsnahen Gradiententest untersucht. Dabei wurden Lebensdauern ermittelt, die eine vergleichbare Beständigkeit wie EB-PVD-Schichten und eine nur geringfügig schlechtere Beständigkeit im Vergleich zu APS aufzeigen.

Die Anwendbarkeit des Prozesses für industrielle Bauteile wurde untersucht, indem Modelle von Turbinenschaufeln beschichtet und die Schichtdickenverteilung und die Mikrostrukturen sowie der Auftragswirkungsgrad untersucht wurden. Auch fertigungstechnische Möglichkeiten zur Einstellung geeigneter Oberflächenrauigkeiten auf realen Geometrien wurden untersucht. Diese Versuche wurden nur im Labormaßstab mit begrenzten Mitteln und Probenanzahlen durchgeführt. Dennoch bestätigen sie grundsätzlich die Anwendbarkeit des Prozesses für reale Komponenten, die bereits von anderen Autoren untersucht wurde.

Neben der Anwendung wurde auch der Prozess selbst weiter untersucht und das Verständnis der bei der Abscheidung ablaufenden Prozesse verbessert. Aus diesem Grund wurden Berechnungen von Keimbildungs- und -wachstumsprozessen im Plasma durchgeführt. Dabei wurde gezeigt, dass solche Prozesse in einer Strömungsgrenzschicht am Substrat unter Voraussetzung eines relativ hohen Temperaturgradienten in relevantem Umfang ablaufen können. Dies würde die Annahme eines Schichtaufbaus aus Clustern, im Gegensatz zu einer reinen Gasphasenabscheidung stützen. Daneben wurde die Mikrostruktur der Schichten mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Auch wenn die Ergebnisse dieser Untersuchung den Schichtaufbau aus Clustern nicht erkennen lassen, widersprechen sie dieser Theorie auch nicht, da eine Vorzugsorientierung der Kristallstruktur der Schicht als Merkmal einer Gasphasenabscheidung nicht gefunden wurde. Für YSZ ist die Langzeitanwendbarkeit bei Temperaturen über 1200°C in konventionellen WDS begrenzt. Aus diesem Grund, wurde die Herstellung von kolumnaren Schichten aus dem alternativen WDS-Material $Gd_2Zr_2O_7$ untersucht. Trotz der bei PS-PVD-Abscheidung auftretenden stöchiometrischen Abweichungen wurden mit YSZ vergleichbare Mikrostrukturen und Lebensdauerergebnisse für erste hergestellte Doppellagenschichten erzielt. Die ähnliche Lebensdauer bei den vorliegenden Testbedingungen ist durch die hohe Dehnungstoleranz der kolumnaren Mikrostruktur verursacht. Diese führt dazu, dass das Versagen der YSZ/ $Gd_2Zr_2O_7$ -Doppellagenstruktur, wie für andere optimierte PS-PVD-Schichten, induziert durch das TGO-Wachstum an der Grenzfläche BC/WDS erfolgt. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass Schichten aus alternativen WDS-Materialien über PS-PVD-Prozess in kolumnarer Mikrostruktur abgeschieden werden können und, dass diese Schichten mindestens ähnlich gute Anwendungseigenschaften aufweisen, wie kolumnare YSZ-Schichten.

Während eines Auslandsaufenthaltes an der Johns Hopkins University in Baltimore wurden Elastizitätsmoduli in der Schichtebene für APS-Schichten bestimmt und Schwierigkeiten bei der Messung an PS-PVD-Schichten ermittelt. Daneben wurde über Indenterversuche eine Schichtdickenabhängigkeit des Elastizitätsmoduls gefunden, wie er auch in EB-PVD-Schichten auftritt.

Die hier erhaltenen Ergebnisse bestätigen nochmals das hohe Potential des PS-PVD-Prozesses zur Herstellung von WDS. Gleichzeitig wurde auch identifiziert, welche noch offenen Fragestellungen bearbeitet werden müssen, um diesen Prozess noch besser zu verstehen und nutzen zu können. Aufgrund der hohen Dehnungstoleranz der Schicht weisen sie so hohe Lebensdauern auf, dass ihr Versagen erst bei einer lokal vollständigen Verarmung des BCs auftritt. In Variationen der BC-Dicke wurde außerdem beobachtet, dass diese einen großen Einfluss auf die Lebensdauer hat. Die Effekte des Al- und Y-Reservoirs im BC auf die TGO-Bildung von für PS-PVD präparierten Proben müssen zukünftig noch genauer untersucht werden. Ein verbessertes Verständnis der Vorgänge im BC könnte dazu beitragen, Strategien zu entwickeln, die eine bessere Anpassung von BCs für die Kombination mit PS-PVD Schichten ermöglichen.

Weiterhin muss der Einfluss der Umströmung realer Komponenten wie z.B. Turbinenschaufeln während des PS-PVD-Prozesses auf die entstehenden Mikrostrukturen und Schichtdicken weiter untersucht und verstanden werden. Hier bieten sich Simulationsrechnungen an.

8. Literaturverzeichnis

- [1] N. P. Padture, M. Gell, and E. H. Jordan, "Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Applications," *Science*, vol. 296, pp. 280-284, 2002.
- [2] R. Vaßen, "Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen," Habilitation, Forschungszentrum Jülich GmbH, Ruhr-Universität Bochum, Jülich, 2004.
- [3] A. Hospach, "Untersuchung zum thin film low pressure plasma spraying (LPPS-TF) Prozess," Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH, Ruhr-Universität Bochum, Jülich, 2012.
- [4] K. von Niessen, M. Gindrat, and A. Refke, "Vapor Phase Deposition Using Plasma Spray-PVD™," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 19, pp. 502-509, 2010.
- [5] K. von Niessen and M. Gindrat, "Plasma Spray-PVD: A New Thermal Spray Process to Deposit Out of the Vapor Phase," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 20, pp. 736-743, 2011.
- [6] F. Cernuschi, L. Lorenzoni, S. Capelli, C. Guardamagna, M. Karger, R. Vaßen, *et al.*, "Solid particle erosion of thermal spray and physical vapour deposition thermal barrier coatings," *Wear*, vol. 271, pp. 2909-2918, 2011.
- [7] R. Bürgel, *Handbuch der Hochtemperaturwerkstofftechnik*. Braunschweig: Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1998.
- [8] R. Vaßen, A. Stuke, and D. Stöver, "Recent Developments in the Field of Thermal Barrier Coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 18, pp. 181-186, 2009.
- [9] F. Traeger, M. Ahrens, R. Vaßen, and D. Stöver, "A life time model for ceramic thermal barrier coatings," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 358, pp. 255-265, 2003.
- [10] X. Q. Cao, R. Vaßen, and D. Stöver, "Ceramic materials for thermal barrier coatings," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 1-10, 2004.
- [11] A. Cipitria, "Sintering of plasma-sprayed thermal barrier coatings," Dissertation, University of Cambridge, 2008.
- [12] Scott G. Walton and J. E. Greene, "Chapter 2 - Plasmas in Deposition Processes," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P. M. Martin, Ed., ed Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. 32-92.
- [13] F. Wöhler, "Ueber den Pyrochlor, eine neue Mineralspecies," *Annalen der Physik*, vol. 83, pp. 417-428, 1826.
- [14] C. R. Stanek, "Atomic Scale Disorder in Fluorite and Fluorite Related Oxides," Imperial College of Science, Technology and Medicine, University of London, London, 2003.
- [15] R. Vaßen, M. Dietrich, H. Lehmann, X. Cao, G. Pracht, F. Tietz, *et al.*, "Entwicklung von Oxid – Keramik zur Anwendung als Wärmedämmschichten," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 32, pp. 673-677, 2001.
- [16] U. Bast and E. Schumann, "Development of Novel Oxide Materials for TBC's," in *26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, ed: John Wiley & Sons, Inc., 2008, pp. 525-532.
- [17] B. J. Wuensch and K. W. Eberman, "Order-disorder phenomena in A2B2O7 pyrochlore oxides," *JOM*, vol. 52, pp. 19-21, 2000.

- [18] Zhenhua Xu, Limin He, Xinghua Zhong, Jiangfeng Zhang, Xiaolong Chen, Hongmei Ma, *et al.*, "Effects of Y₂O₃ addition on the phase evolution and thermophysical properties of lanthanum zirconate," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 480, pp. 220-224, 2009.
- [19] G. Mauer, D. Sebold, R. Vaßen, and D. Stöver, "Improving Atmospheric Plasma Spraying of Zirconate Thermal Barrier Coatings Based on Particle Diagnostics," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 21, pp. 363-371, 2012.
- [20] E. Bakan, D. E. Mack, G. Mauer, and R. Vaßen, "Gadolinium Zirconate/YSZ Thermal Barrier Coatings: Plasma Spraying, Microstructure, and Thermal Cycling Behavior," *Journal of the American Ceramic Society*, pp. n/a-n/a, 2014.
- [21] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*: Wiley, 2008.
- [22] G. Kerkhoff, "Vergleich zwischen experimentell beobachteten Versagensmustern und berechneten Spannungsverteilungen in thermisch belasteten ebenen und gekrümmten 8YSZ Wärmedämmschichten," Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH, Ruhr-Universität Bochum, Jülich, 2000.
- [23] R. Vaßen, F. Traeger, and D. Stöver, "New Thermal Barrier Coatings Based on Pyrochlore/YSZ Double-Layer Systems," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 1, pp. 351-361, 2004.
- [24] Makoto Tanaka, Yu-Fu Liu, and Yutaka Kagawa, "Identification of delamination through TGO stresses due to indentation testing of an EB-PVD TBC," *Journal of Materials Research*, vol. 24, pp. 3533-3542, 2009.
- [25] H. Herman and N. R. Shankar, "Survivability of thermal barrier coatings," *Materials Science and Engineering*, vol. 88, pp. 69-74, 1987.
- [26] G. Mauer, N. Schlegel, A. Guignard, M. O. Jarligo, S. Rezanka, A. Hospach, *et al.*, "Plasma Spraying of Ceramics with Particular Difficulties in Processing," *Journal of Thermal Spray Technology*, pp. 1-8, 2014.
- [27] R. Vaßen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, and D. Stöver, "Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 2023-2028, 2000.
- [28] Peter M. Martin, "Preface to the Third Edition," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P. M. Martin, Ed., ed Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. xi-xii.
- [29] B. Saruhan, P. Francois, K. Fritscher, and U. Schulz, "EB-PVD processing of pyrochlore-structured La₂Zr₂O₇-based TBCs," *Surface and Coatings Technology*, vol. 182, pp. 175-183, 2004.
- [30] N. S. Jacobson, "Thermodynamic properties of some metal oxide-zirconia systems," ed. Cleveland, Ohio: Lewis Research Center, 1989.
- [31] R. M. Leckie, S. Krämer, M. Rühle, and C. G. Levi, "Thermochemical compatibility between alumina and ZrO₂-GdO_{3/2} thermal barrier coatings," *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 3281-3292, 2005.
- [32] R. Vaßen, X. Cao, and D. Stöver, "Improvement of New Thermal Barrier Coating Systems Using a Layered Or Graded Structure," in *25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, ed: John Wiley & Sons, Inc., 2008, pp. 435-442.

- [33] H. Wang and W. Montasser, "Degradation of bond coat strength under thermal cycling—technical note," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 2, pp. 31-34, 1993.
- [34] A. Gil, D. Naumenko, R. Vaßen, J. Toscano, M. Subanovic, L. Singheiser, *et al.*, "Y-rich oxide distribution in plasma sprayed MCrAlY-coatings studied by SEM with a cathodoluminescence detector and Raman spectroscopy," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 531-538, 2009.
- [35] R. Anton, "Untersuchungen zu den Versagensmechanismen von Wärmedämmschichtsystemen im Temperaturbereich von 900°C bis 1050°C bei zyklischer Temperaturbelastung," Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, 2003.
- [36] W. J. Quadackers, V. Shemet, D. Sebold, R. Anton, E. Wessel, and L. Singheiser, "Oxidation characteristics of a platinized MCrAlY bond coat for TBC systems during cyclic oxidation at 1000 °C," *Surface and Coatings Technology*, vol. 199, pp. 77-82, 2005.
- [37] A. G. Evans, D. R. Clarke, and C. G. Levi, "The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 1405-1419, 2008.
- [38] O. Bernardi U. Schulz, A. Ebach-Stahl, R. Vaßen, D. Sebold, "Improvement of EB-PVD thermal barrier coatings by treatments of a vacuum plasma-sprayed bond coat," *Surface & Coatings Technology*, vol. 203, pp. 160-170, 2008.
- [39] M. E. Gross and P. M. Martin, "Chapter 11 - Vacuum Polymer Deposition," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P. M. Martin, Ed., ed Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. 532-553.
- [40] A. Anders, "Chapter 10 - Unfiltered and Filtered Cathodic Arc Deposition," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P. M. Martin, Ed., ed Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. 466-531.
- [41] P. Song, M. Subanovic, J. Toscano, D. Naumenko, and W. J. Quadackers, "Effect of atmosphere composition on the oxidation behavior of MCrAlY coatings," *Materials and Corrosion*, vol. 62, pp. 699-705, 2011.
- [42] J. Toscano, R. Vaßen, A. Gil, M. Subanovic, D. Naumenko, L. Singheiser, *et al.*, "Parameters affecting TGO growth and adherence on MCrAlY-bond coats for TBC's," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 3906-3910, 2006.
- [43] B. A. Pint, "Optimization of Reactive-Element Additions to Improve Oxidation Performance of Alumina-Forming Alloys," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, pp. 686-95, 2003.
- [44] T. J. Nijdam and W. G. Sloof, "Effect of reactive element oxide inclusions on the growth kinetics of protective oxide scales," *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 5980-5987, 2007.
- [45] R. Cuffe, H. Buscail, E. Caudron, C. Issartel, and F. Riffard, "Influence of Yttrium-Alloying Addition on the Oxidation of Alumina Formers at 1173 K," *Oxidation of Metals*, vol. 58, pp. 439-455, 2002.
- [46] J. Toscano, "Influence of Composition and Processing on the Oxidation Behaviour of MCrAlY Coatings for TBC Applications," Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH, RWTH Aachen, Jülich, 2008.
- [47] B. A. Pint, "Progress in understanding the reactive element effect since the Whittle and Stringer literature review," in *John Stringer Symposium on High Temperature Corrosion*.
- [48] P. Song, "Influence of Material and Testing Parameters on the Lifetime of TBC Systems with MCrAlY and NiPtAl Bondcoats," Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH, RWTH Aachen, Jülich, 2011.

- [49] M. Subanovic, "Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung," Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH, RWTH Aachen, Jülich, 2009.
- [50] J. Toscano, D. Naumenko, A. Gil, L. Singheiser, and W. J. Quadackers, "Parameters affecting TGO growth rate and the lifetime of TBC systems with MCrAlY-bondcoats," *Materials and corrosion*, vol. 59, pp. 501-507, 2008.
- [51] M. Subanovic, D. Sebold, R. Vaßen, E. Wessel, D. Naumenko, L. Singheiser, *et al.*, "Effect of manufacturing related parameters on oxidation properties of MCrAlY-bondcoats," *Materials and Corrosion*, vol. 59, pp. 463-470, 2008.
- [52] M. Mellali, P. Fauchais, and A. Grimaud, "Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 81, pp. 275-286, 1996.
- [53] A. Gil, V. Shemet, R. Vaßen, M. Subanovic, J. Toscano, D. Naumenko, *et al.*, "Effect of surface condition on the oxidation behaviour of MCrAlY coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 3824-3828, 2006.
- [54] A. Pakkala and M. Putkonen, "Chapter 8 - Atomic Layer Deposition," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P. M. Martin, Ed., ed Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. 364-391.
- [55] P. Majerus, "Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von MCrAlY-Schichten im Wärmedämmschichtsystem," Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, 2004.
- [56] L. He Z. Xu, X. Zhong, J. Zhang, X. Chen, H. Ma, X. Cao, "Effects of Y2O3 addition on the phase evolution and thermophysical properties of lanthanum zirconate," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 480, pp. 220-224.
- [57] A. Hospach, G. Mauer, R. Vaßen, and D. Stöver, "Columnar-Structured Thermal Barrier Coatings (TBCs) by Thin Film Low-Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF)," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 20, pp. 116-120, 2011.
- [58] J. Singh and D. E. Wolfe, "Review Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD)," *Journal of Materials Science*, vol. 40, pp. 1-26, 2005.
- [59] Dongbo Zhang, Shengkai Gong, Huibin Xu, and Zhongyou Wu, "Effect of bond coat surface roughness on the thermal cyclic behavior of thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 649-653, 2006.
- [60] K. U. Kainer, *Metallische Verbundstoffe*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [61] F. W. Bach E. Lugscheider, *Handbuch der thermischen Spritztechnik* vol. 139. Düsseldorf: DVS Verlag, 2002.
- [62] J. A. Nesbitt M. G. Hebsur, C. A. Barret, "High-Temperature Oxidation-Resistant and Low Coefficient of Thermal Expansion NiAl-Base Bond Coat Developed for a Turbine Blade Application," NASA Glenn Research Center.
- [63] F.-W. Bach, *Moderne Beschichtungsverfahren*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [64] H. Herbert, "Plasma-Sprayed Coatings," *Scientific American*, vol. 259, 1988.
- [65] H. D. Tietz, *Grundlagen der Eigenspannungen: Entstehung in Metallen, Hochpolymeren und silikatischen Werkstoffen Messtechnik und Bewertung*: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983.
- [66] O. Kesler, J. Matejcek, S. Sampath, S. Suresh, T. Gnaeupel-Herold, P. C. Brand, *et al.*, "Measurement of residual stress in plasma-sprayed metallic, ceramic and composite coatings," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 257, pp. 215-224, 1998.

- [67] A. Vaidya, T. Streibl, L. Li, S. Sampath, O. Kovarik, and R. Greenlaw, "An integrated study of thermal spray process–structure–property correlations: A case study for plasma sprayed molybdenum coatings," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 403, pp. 191-204, 2005.
- [68] S. Kuroda and T. W. Clyne, "The quenching stress in thermally sprayed coatings," *Thin Solid Films*, vol. 200, pp. 49-66, 1991.
- [69] "Chapter 6 - Ion Plating," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P. M. Martin, Ed., ed Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. 297-313.
- [70] H. Hindam and D. P. Whittle, "Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys," *Oxidation of Metals*, vol. 18, pp. 245-284, 1982.
- [71] H. El Kadiri, R. Molins, Y. Bienvenu, and M. F. Horstemeyer, "Abnormal High Growth Rates of Metastable Aluminas on FeCrAl Alloys," *Oxidation of Metals*, vol. 64, pp. 63-97, 2005.
- [72] P. Puetz, Xiao Huang, R. S. Lima, Q. Yang, and L. Zhao, "Characterization of transient oxide formation on CoNiCrAlY after heat treatment in vacuum and air," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, pp. 647-657, 2010.
- [73] W. Brandl, D. Toma, and H. J. Grabke, "The characteristics of alumina scales formed on HVOF-sprayed MCrAlY coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 108–109, pp. 10-15, 1998.
- [74] W. Brandl, D. Toma, J. Krüger, H. J. Grabke, and G. Matthäus, "The oxidation behaviour of HVOF thermal-sprayed MCrAlY coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 94–95, pp. 21-26, 1997.
- [75] W. G. Sloof and T. J. Nijdam, "On the high-temperature oxidation of MCrAlY coatings," *International Journal of Materials Research*, vol. 100, pp. 1318-1330, 2009.
- [76] W. R. Chen, X. Wu, B. R. Marple, and P. C. Patnaik, "Oxidation and crack nucleation/growth in an air-plasma-sprayed thermal barrier coating with NiCrAlY bond coat," *Surface and Coatings Technology*, vol. 197, pp. 109-115, 2005.
- [77] C. S. Giggins and F. S. Pettit, "Oxidation of Ni - Cr - Al Alloys Between 1000° and 1200°C," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 118, pp. 1782-1790, 1971.
- [78] A. J. Haynes, D. E. Rigney, M. K. Ferber, and W. D. Porter, "Oxidation and degradation of a plasma-sprayed thermal barrier coating system," *Surface and Coatings Technology*, vol. 86–87, Part 1, pp. 102-108, 1996.
- [79] Kang Yuan, "Oxidation and Corrosion of New MCrAlX Coatings - Modelling and Experiments," Division Engineering Materials, Department of Management and Engineering, Linköping University, Linköping, 2014.
- [80] *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*. Boston: William Andrew Publishing, 2010.
- [81] D. Naumenko, V. Shemet, L. Singheiser, and W. J. Quadackers, "Failure mechanisms of thermal barrier coatings on MCrAlY-type bondcoats associated with the formation of the thermally grown oxide," *Journal of Materials Science*, vol. 44, pp. 1687-1703, 2009.
- [82] J. Ilavsky and J. K. Stalick, "Phase composition and its changes during annealing of plasma-sprayed YSZ," *Surface and Coatings Technology*, vol. 127, pp. 120-129, 2000.

- [83] J. Ilavsky, J. Wallace, and J. K. Stalick, "Thermal spray yttria-stabilized zirconia phase changes during annealing," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 10, pp. 497-501, 2001.
- [84] P. A. Langjahr, R. Oberacker, and M. J. Hoffmann, "Long-Term Behavior and Application Limits of Plasma-Sprayed Zirconia Thermal Barrier Coatings," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, pp. 1301-1308, 2001.
- [85] "Chapter 1 - Deposition Technologies: An Overview," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P. M. Martin, Ed., ed Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. 1-31.
- [86] "Dedication," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P. M. Martin, Ed., ed Boston: William Andrew Publishing, 2010, p. ii.
- [87] G. Barbezat, A. Refke, and M. Loch, "Plasmaspritzverfahren," ed: Google Patents, 2003.
- [88] C. Eberl, D. S. Gianola, and K. J. Hemker, "Mechanical Characterization of Coatings Using Microbeam Bending and Digital Image Correlation Techniques," *Experimental Mechanics*, vol. 50, pp. 85-97, 2010.
- [89] C. Eberl, D. S. Gianola, X. Wang, M. Y. He, A. G. Evans, and K. J. Hemker, "A method for in situ measurement of the elastic behavior of a columnar thermal barrier coating," *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 3612-3620, 2011.
- [90] W. Schatt, *Sintervorgänge : Grundlagen*. Düsseldorf: VDI Verl., 1992.
- [91] R. Vaßen, N. Czech, W. Malléner, W. Stamm, and D. Stöver, "Influence of impurity content and porosity of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia layers on the sintering behaviour," *Surface and Coatings Technology*, vol. 141, pp. 135-140, 2001.
- [92] J. A. Thompson and T. W. Clyne, "The effect of heat treatment on the stiffness of zirconia top coats in plasma-sprayed TBCs," *Acta Materialia*, vol. 49, pp. 1565-1575, 2001.
- [93] Sung R. Choi, Dongming Zhu, and Robert A. Miller, "Deformation and Tensile Cyclic Fatigue of Plasma-Sprayed ZrO₂-8wt % Y₂O₃ Thermal Barrier Coatings," in *25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, ed: John Wiley & Sons, Inc., 2008, pp. 427-434.
- [94] M. Shinozaki, "The Effect of Sintering and CMAS on the Stability of Plasma-Sprayed Zirconia Thermal Barrier Coatings," PhD, department of materials science and metallurgy, University of Cambridge, 2013.
- [95] R. G. Wellman and J. R. Nicholls, "A review of the erosion of thermal barrier coatings," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, p. R293, 2007.
- [96] J. R. Nicholls and Wellman R. G., "Erosion and Foreign Object Damage of Thermal Barrier Coatings," presented at the RTO Applied Vehicle Technology Panel (AVT) specialists' meeting: 2004.06.07-09 Williamsburg, Va, 2004.
- [97] R. G. Wellman, M. J. Deakin, and J. R. Nicholls, "The effect of TBC morphology on the erosion rate of EB PVD TBCs," *Wear*, vol. 258, pp. 349-356, 2005.
- [98] G. Grant and W. Tabakoff, "Erosion Prediction in Turbomachinery Resulting from Environmental Solid Particles," *Journal of Aircraft*, vol. 12, pp. 471-478, 1975.
- [99] A. Hamed, W. C. Tabakoff, and R. V. Wenglarz, "Erosion and Deposition in Turbomachinery," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 22, pp. 350-360, 2006.

- [100] M. Fathy Hussein and W. Tabakoff, "Dynamic Behavior of Solid Particles Suspended by Polluted Flow in a Turbine Stage," *Journal of Aircraft*, vol. 10, pp. 434-440, 1973.
- [101] W. Tabakoff, "Review—Turbomachinery Performance Deterioration Exposed to Solid Particulates Environment," *Journal of Fluids Engineering*, vol. 106, pp. 125-134, 1984.
- [102] W. Tabakoff, A. Hamed, and B. Beacher, "Investigation of gas particle flow in an erosion wind tunnel," *Wear*, vol. 86, pp. 73-88, 1983.
- [103] J. A. Carlsson and P. M. Martin, "Chapter 7 - Chemical Vapor Deposition," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P. M. Martin, Ed., ed Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. 314-363.
- [104] T. Steinke, D. Sebold, D. E. Mack, R. Vaßen, and D. Stöver, "A novel test approach for plasma-sprayed coatings tested simultaneously under CMAS and thermal gradient cycling conditions," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, pp. 2287-2295, 2010.
- [105] C. Mercer, S. Faulhaber, A. G. Evans, and R. Darolia, "A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium–magnesium–alumino-silicate (CMAS) infiltration," *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 1029-1039, 2005.
- [106] S. Krämer, J. Yang, C. G. Levi, and C. A. Johnson, "Thermochemical Interaction of Thermal Barrier Coatings with Molten CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (CMAS) Deposits," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, pp. 3167-3175, 2006.
- [107] S. Krämer, J. Yang, and C. G. Levi, "Infiltration-Inhibiting Reaction of Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings with CMAS Melts," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, pp. 576-583, 2008.
- [108] P. Fauchais, A. Vardelle, and B. Dussoubs, "Quo vadis thermal spraying?," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 10, pp. 44-66, 2001.
- [109] P. Fauchais, "Understanding plasma spraying," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, p. R86, 2004.
- [110] J. Stokes, *The Theory and Application of the HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) Thermal Spray Process*. Dublin: Dublin City University, 2008.
- [111] E. Morf, USA Patent, 1912.
- [112] K. M. Dusa, "ITSA Historical Collection Growing," *Spraytime Magazine, ASM Thermal Spray and International Thermal Spray Societies*, vol. 8, 2001.
- [113] T. J. M. Boyd and J. J. Sanderson., *The Physics of Plasmas*: Cambridge University Press, 2003.
- [114] I. Langmuir, "Oscillations in Ionized Gases," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 14, pp. 627-637, 1928.
- [115] Oerlikon Metco. (19.07.14). Available: <http://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/coating-equipment/thermal-spray/>
- [116] A. Killinger, R. Gadow, G. Mauer, A. Guignard, R. Vaßen, and D. Stöver, "Review of new Developments in Suspension and Solution Precursor Thermal Spray Processes," *Journal of thermal Spray Technology*, vol. 20, pp. 677-695, 2011.
- [117] E. Brinley, K. S. Babu, and S. Seal, "The solution precursor plasma spray processing of nanomaterials," *JOM*, vol. 59, pp. 54-59, 2007.
- [118] G. Mauer, R. Vaßen, and D. Stöver, "Thin and Dense Ceramic Coatings by Plasma Spraying at Very Low Pressure," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 19, pp. 495-501, 2010.

- [119] M. Gindrat, "Characterization of Supersonic Low Pressure Plasma Jets with Electrostatic Probes," Dissertation, Centre de recherches en physique des plasmas (CRPP), Ecole polytechnique fédérale, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Centre de recherches en physique des plasmas Association Communauté européenne de l'énergie atomique-Confédération suisse, 2003.
- [120] B. Harder, "PS-PVD Processing Varies Coating Architecture with Processing Parameters," *International Thermal Spray & Surface Engineering*, vol. 6, 2011.
- [121] G. Barbezat A. Refke, "Characterization of LPPS-Processes under various spray conditions for potential applications," in *International Thermal Spray Conference*, Orlando, Florida, USA, 2003.
- [122] A Refke, G Barbezat, D Hawley, and RK Schmid, "Low pressure plasma spraying(LPPS) as a tool for the deposition of functional SOFC components," in *ITSC 2004: International Thermal Spray Conference 2004: Advances in Technology and Application*, 2004, pp. 61-65.
- [123] B. Jodoin, M. Gindrat, J. L. Dorier, Ch. Hollenstein, M. Loch, and G. Barbezat, "Modelling and diagnostics of a supersonic DC plasma jet expanding at low pressure," presented at the Inte. Thermal Spray Conference 2002, 2002.
- [124] M. Gindrat, J. L. Dorier, Ch. Hollenstein, A. Refke, and G. Barbezat, "Characterization of supersonic low pressure plasma jets with electrostatic probes," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 13, p. 484, 2004.
- [125] Z. Salhi, D. Klein, P. Gougeon, and C. Coddet, "Development of coating by thermal plasma spraying under very low-pressure condition," *Vacuum*, vol. 77, pp. 145-150, 2005.
- [126] J. L. Dorier, M. Gindrat, Ch. Hollenstein, M. Loch, A. Refke, A. Salito, *et al.*, "Plasma jet properties in a new spraying process at low pressure for large area thin film deposition," presented at the 2nd International Thermal Spray Conference, Singapore, 2001.
- [127] M. O. Jarligo, G. Mauer, M. Bram, S. Baumann, and R. Vaßen, "Plasma Spray Physical Vapor Deposition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ Thin-Film Oxygen Transport Membrane on Porous Metallic Supports," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 23, pp. 213-219, 2014.
- [128] G. Mauer, "Plasma Characteristics and Plasma-Feedstock Interaction Under PS-PVD Process Conditions," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, pp. 1-16, 2014.
- [129] R. Vaßen G. Mauer, D. Stöver, "Plasma and Particle Temperature Measurement in Thermal Spray: Approaches and Applications," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 20, pp. 391-406, 2011.
- [130] G. Mauer, A. Hospach, and R. Vaßen, "Process development and coating characteristics of plasma spray-PVD," *Surface and Coatings Technology*, vol. 220, pp. 219-224, 2013.
- [131] G. Mauer and R. Vaßen, "Plasma Spray-PVD: Plasma Characteristics and Impact on Coating Properties," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 406, p. 012005, 2012.
- [132] G. Mauer, M. O. Jarligo, S. Rezanka, A. Hospach, and R. Vaßen, "Novel opportunities for thermal spray by PS-PVD," *Surface and Coatings Technology*, vol. 268, pp. 52-57, 2015.
- [133] Xi Chen, "The drag force acting on a spherical non-evaporating or evaporating particle immersed into a rarefied plasma flow," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 29, p. 995, 1996.

- [134] Xi Chen and Xiaoming Chen, "Drag on a metallic or nonmetallic particle exposed to a rarefied plasma flow," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 9, pp. 387-408, 1989.
- [135] Xi Chen and Ping He, "Heat transfer from a rarefied plasma flow to a metallic or nonmetallic particle," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 6, pp. 313-333, 1986.
- [136] Xi Chen and E. Pfender, "Effect of the Knudsen number on heat transfer to a particle immersed into a thermal plasma," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 3, pp. 97-113, 1983.
- [137] Yang Gao, DeMing Yang, and Jianyi Gao, "Characteristics of a Plasma Torch Designed for Very Low Pressure Plasma Spraying," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 21, pp. 740-744, 2012.
- [138] S. Janisson, E. Meillot, A. Vardelle, J. F. Coudert, B. Pateyron, and P. Fauchais, "Plasma spraying using Ar-He-H₂ gas mixtures," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 8, pp. 545-552, 1999.
- [139] H. P. Zeng J. C. Fang, W. J. Xu, Z. Y. Zhao, L. Wang, "Prediction of in-flight particle behaviors in plasma spraying," *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 18, 2006.
- [140] G. Mauer, A. Hospach, N. Zotov, and R. Vaßen, "Process Conditions and Microstructures of Ceramic Coatings by Gas Phase Deposition Based on Plasma Spraying," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 22, pp. 83-89, 2013.
- [141] J. A. Thornton, "High Rate Thick Film Growth," *Annual Review of Materials Science*, vol. 7, pp. 239-260, 1977.
- [142] J. A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on structure and topography of thick sputtered coatings," *The Journal of vacuum science and technology*, pp. 660-670, 1974.
- [143] M. Lattemann, "Herstellung und Charakterisierung kovalent gebundener Ein- und Viellagenschichten aus dem System B-C-N-Si," Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 2004.
- [144] J. A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings," *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 11, pp. 666-670, 1974.
- [145] M. E. Bowden, G. V. White, I. W. M. Brown, M. J. Ryan, and G. J. Gainsford, "Improved powder diffraction patterns for the titanium suboxides TiO_{2n-1} (4 ≤ n ≤ 9)," *Powder Diffraction*, vol. 11, pp. 60-68, 1996.
- [146] L. M. Berger, "Titanium oxide – new opportunities for an established coating material," in *Thermal Spray Conference*, 2004.
- [147] G. M. Ingo, "Origin of Darkening in 8 wt% Yttria—Zirconia Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, pp. 381-386, 1991.
- [148] M. Dorfmann L. Xie, A. Patel, I. Aguilar, "Factors Affecting the Appearance of Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings," *ITSC 2006 Conference Proceedings*, 2006.
- [149] A. Lunk and R. Basner, "Plasma Diagnostics in a Hollow Cathode arc Evaporation System During TiX-Deposition," *Contributions to Plasma Physics*, vol. 30, pp. 637-648, 1990.
- [150] H. Kersten, H. Deutsch, H. Steffen, G. M. W. Kroesen, and R. Hippler, "The energy balance at substrate surfaces during plasma processing," *Vacuum*, vol. 63, pp. 385-431, 2001.

- [151] I. Petrov, A. Myers, J. E. Greene, and J. R. Abelson, "Mass and energy resolved detection of ions and neutral sputtered species incident at the substrate during reactive magnetron sputtering of Ti in mixed Ar+N₂ mixtures," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 12, pp. 2846-2854, 1994.
- [152] K. Sarakinos, J. Alami, and S. Konstantinidis, "High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 1661-1684, 2010.
- [153] K. Ellmer, "Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 33, p. R17, 2000.
- [154] M. Fenker, "HiPIMS – ein gepulstes PVD-Sputterverfahren mit Zukunftspotenzial," *Galvanotechnik*, vol. 2/1012, pp. 382-389, 2008.
- [155] J. T. Gudmundsson, "Ionized physical vapor deposition (IPVD): magnetron sputtering discharges," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 100, p. 082002, 2008.
- [156] V. Kouznetsov, K. Macák, J. M. Schneider, U. Helmersson, and I. Petrov, "A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities," *Surface and Coatings Technology*, vol. 122, pp. 290-293, 1999.
- [157] Toyonobu Yoshida, "Toward a new era of plasma spray processing," in *Pure and Applied Chemistry* vol. 78, ed, 2006, p. 1093.
- [158] J. T. Gudmundsson, P. Sigurjonsson, P. Larsson, D. Lundin, and U. Helmersson, "On the electron energy in the high power impulse magnetron sputtering discharge," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, pp. -, 2009.
- [159] A. Ozturk T. Bhatia, L. Xie, E. H. Jordan, B. M. Cetegen, M. Gell, X. Ma, N. P. Padture, "Mechanisms of ceramic coating deposition in solution-precursor plasma spray," *J. Mater. Res.*, vol. 17, pp. 2363-2372, 2002.
- [160] M. Vardelle and P. Fauchais, "Plasma spray processes: diagnostics and control?," in *Pure and Applied Chemistry* vol. 71, ed, 1999, p. 1909.
- [161] W. Ma, W. X. Pan, and C. K. Wu, "Preliminary investigations on low-pressure laminar plasma spray processing," *Surface and Coatings Technology*, vol. 191, pp. 166-174, 2005.
- [162] L. Weichert, *Temperaturmessung in der Technik*: Expert Verlag, 1981.
- [163] K. Gratz, "Über den Wärmetransport in Karbonaten: Untersuchung der Temperaturleitfähigkeit wasserfreier Karbonate," Fachbereich Geowissenschaften, Freie Universität Berlin, Potsdam, 2006.
- [164] M. T. Taschuk, M. M. Hawkeye, and M. J. Brett, "Chapter 13 - Glancing Angle Deposition," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P. M. Martin, Ed., ed Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. 621-678.
- [165] D. Depla, S. Mahieu, and J. E. Greene, "Chapter 5 - Sputter Deposition Processes," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P. M. Martin, Ed., ed Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. 253-296.
- [166] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., "DIN EN ISO 643:2003 Stahl - Mikrophotographische Bestimmung der scheinbaren Korngröße", Berlin, Beuth Verlag GmbH, 2003
- [167] F. Traeger, R. Vaßen, K. H. Rauwald, and D. Stöver, "Thermal Cycling Setup for Testing Thermal Barrier Coatings," *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, pp. 429-432, 2003.

- [168] D. E. Mack, M. O. Jarligo, and R. Vaßen, "Advanced Thermal Barrier Coating for High Temperature Corrosion Applications in Gas Turbines," presented at the The Future of Gas Turbine Technology - 6th International Gas Turbine Conference, Brüssel, 2012.
- [169] "ASTM standard G76 (2013) Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets.", West Conshohocken, PA, ASTM International, 2013
- [170] S. Ismat Shah, G. Hassnain Jaffari, Emre Yassitepe, and Bakhtyar Ali, "Chapter 4 - Evaporation: Processes, Bulk Microstructures, and Mechanical Properties," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P. M. Martin, Ed., ed Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. 135-252.
- [171] W. H. Peters and W. F. Ranson, "Digital Imaging Techniques In Experimental Stress Analysis," *Optical Engineering*, vol. 21, pp. 213427-213427-, 1982.
- [172] H. A. Bruck, S. R. McNeill, M. A. Sutton, and W. H. Peters, III, "Digital image correlation using Newton-Raphson method of partial differential correction," *Experimental Mechanics*, vol. 29, pp. 261-267, 1989.
- [173] T. C. Chu, W. F. Ranson, and M. A. Sutton, "Applications of digital-image-correlation techniques to experimental mechanics," *Experimental Mechanics*, vol. 25, pp. 232-244, 1985.
- [174] C. Eberl, R. J. Thomson, and D. S. Gianola. *Free digital image correlation and tracking functions*. Available: <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/12413>
- [175] M. Y. He, J. W. Hutchinson, and A. G. Evans, *J. Appl. Mech*, vol. 483, pp. 727-730, 2008.
- [176] L. Martinu, O. Zabeida, and J. E. Klemberg-Sapieha, "Chapter 9 - Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P. M. Martin, Ed., ed Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. 392-465.
- [177] W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*: Steinkopff Verlag, 1915.
- [178] W. Vogelsberger and G. Marx, "Zur Krümmungsabhängigkeit der Oberflächenspannung kleiner Tröpfchen," *Z. Phys. Chem.*, vol. 257, pp. 580-586, 1976.
- [179] M. Giglmaier, "Strömungsphysikalische Phänomene bei der gasdynamisch initiierten Partikelerzeugung," Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, Technische Universität München, München, 2013.
- [180] W. Beitz, *Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau* vol. 17. neubearbeitete Auflage. Berlin: Springer Verlag, 1990.
- [181] S. L. Girshick and C. P. Chiu, "Homogeneous nucleation of particles from the vapor phase in thermal plasma synthesis," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 9, pp. 355-369, 1989.
- [182] M. Volmer and A. Weber, "Keimbildung in übersättigten Gebilden," *Z. Phys. Chem.*, vol. 119, pp. 227-301, 1926.
- [183] R. Becker and W. Döring, "Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen," *Annalen der Physik*, vol. 416, pp. 719-752, 1935.
- [184] J. Frenkel, "A General Theory of Heterophase Fluctuations and Pretransition Phenomena," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, pp. 538-547, 1939.
- [185] J. B. Zeldovich, "On the theory of new phase formation, cavitation," *ACTA PHYSICOCHEMICA URSS*, vol. 18, pp. 1-22, 1943.

- [186] J. L. Katz and M. D. Donohue, "A Kinetic Approach to Homogeneous Nucleation Theory," in *Advances in Chemical Physics*, ed: John Wiley & Sons, Inc., 2007, pp. 137-155.
- [187] J. L. Katz and H. Wiedersich, "Nucleation theory without Maxwell Demons," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 61, pp. 351-355, 1977.
- [188] S. L. Girshick, Chia-Pin Chiu, and P. H. McMurry, "Modelling particle formation and growth in a plasma synthesis reactor," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 8, pp. 145-157, 1988.
- [189] S. L. Girshick and Chia-Pin Chiu, "Kinetic nucleation theory: A new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 93, pp. 1273-1277, 1990.
- [190] S. L. Girshick, C. P. Chiu, and P. H. McMurry, "Time-Dependent Aerosol Models and Homogeneous Nucleation Rates," *Aerosol Science and Technology*, vol. 13, pp. 465-477, 1990.
- [191] S. L. Girshick and Chia-Pin Chiu, "Numerical study of MgO powder synthesis by thermal plasma," *Journal of Aerosol Science*, vol. 21, pp. 641-650, 1990.
- [192] G. V. Samsonov, *The Oxide handbook*: IFI/Plenum, 1973.
- [193] S. K. Friedlander, *Smoke, Dust, and Haze Fundamentals of Aerosol Dynamics*, Second Edition ed.: Oxford University Press, 2000.
- [194] M. Rösner-Kuhn, W. H. Hofmeister, G. Kuppermann, R. J. Bayuzick, and M. G. Froberg, "Investigations of the influence of oxygen on the surface tension of zirconium by the oscillating drop technique," *Surface Science*, vol. 443, pp. 159-164, 1999.
- [195] W. Koch and S. K. Friedlander, "The effect of particle coalescence on the surface area of a coagulating aerosol," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 140, pp. 419-427, 1990.
- [196] M. V. Smoluchowski, "Drei Vorträge über Vorträge über Diffusion, Brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen," *Zeitschrift für Physik*, vol. 17, pp. 557-585, 1916.
- [197] D. Hänel, *Molekulare Gasdynamik*: Springer, 2004.
- [198] J. H. Seinfeld, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. New York: John Wiley & Sons Inc, 1986.
- [199] S. Rezanka, G. Mauer, and R. Vaßen, "Improved Thermal Cycling Durability of Thermal Barrier Coatings Manufactured by PS-PVD," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 23, pp. 182-189, 2014.
- [200] C. Argirusis, M. A. Taylor, M. Kilo, G. Borchardt, F. Jomard, B. Lesage, *et al.*, "SIMS study of transition metal transport in single crystalline yttria stabilised zirconia," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 6, pp. 3650-3653, 2004.
- [201] T. Beck, R. Herzog, O. Trunova, M. Offermann, R. W. Steinbrech, and L. Singheiser, "Damage mechanisms and lifetime behavior of plasma-sprayed thermal barrier coating systems for gas turbines — Part II: Modeling," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 5901-5908, 2008.
- [202] X. Q. Cao, R. Vaßen, W. Jungen, S. Schwartz, F. Tietz, and D. Stöver, "Thermal Stability of Lanthanum Zirconate Plasma-Sprayed Coating," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, pp. 2086-2090, 2001.
- [203] J. L. Margrave, *The characterization of high-temperature vapors*: Wiley, 1967.
- [204] "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Begonnen von R. J. Meyer, fortgeführt von E. H. Erich

- Pietsch. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr," *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 68, pp. 520-520, 1964.
- [205] A. V. Radha, S. V. Ushakov, and A. Navrotsky, "Thermochemistry of lanthanum zirconate pyrochlore," *Journal of Materials Research*, vol. 24, pp. 3350-3357, 2009.
- [206] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*: Taylor & Francis, 2012.
- [207] U. Schulz, K. Fritscher, C. Leyens, and M. Peters, "High-Temperature Aging of Eb-Pvd Thermal Barrier Coatings," in *25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, ed: John Wiley & Sons, Inc., 2008, pp. 347-356.
- [208] B. Saruhan, U. Schulz, P. Bengtsson, R. Knoedler, P. Moretto, F. Taricco, *et al.*, "Evaluation of Two New Thermal Barrier Coating Materials Produced by APS and EB-PVD," in *28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, ed: John Wiley & Sons, Inc., 2008, pp. 363-373.
- [209] D. R. Baer and S. Thevuthasan, "Chapter 16 - Characterization of Thin Films and Coatings," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P. M. Martin, Ed., ed Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. 749-864.
- [210] M. Gindrat A. Barth, S. Usai, "High Productivity PS-PVD Process," in *Thermal Spray 2013 - Innovative Coating Solutions for the Global Economy*, R.S. Lima, A. Agarwal, M.M. Hyland, Y.-C. Lau, G. Mauer, A. McDonald, *et al.*, Eds., ed: ASM International, 2013, pp. 335-338.
- [211] D. B. Williams, C. B. Carter, and C. Barry, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*: Springer Science & Business Media, 2009.

9. Anhang

9.1 Abtragsraten bei halbautomatischem Schleifen von Bondcoats

Tabelle 21: Untersuchte halbautomatische Schleifschritte und erzielte Abträge

Probenanzahl	3	6
Zeit pro Schleifschritt	2 min	2 min
Körnungsgrad	1200	1200
Anpresskraft	20 N	20 N
Drehzahl	150 1/min	150 1/min
Anzahl der Schleifschritte	3	6
Abtrag (Dicke) des ersten Schrittes	0,01±0,087 mm	0,048±0,005 mm
Abtrag (Gewicht) des ersten Schrittes	0,022±0,019 g	0,023±0,005 g
Abtrag (Dicke) pro Schritt	0,027±0,0157 mm	0,016±0,017 mm
Abtrag (Gewicht) pro Schritt	0,059±0,041 g	0,038±0,017 g
Gesamtabtrag (Dicke)	0,083±0,024 mm	0,095±0,012 mm
Gesamtabtrag (Gewicht)	0,183±0,019 g	0,206±0,066 g

Aus der Präparation von Querschliffen ist bekannt, dass für relativ harte Materialien wie Inconel und MCrAlY ein Anpressdruck von 20 N und eine Drehzahl von 150 Umdrehungen pro Minute zu einer effektiven Nutzung des Schleifpapiers führen. Auch eine Schleifschrittdauer von zwei Minuten stellt einen guten Kompromiss dar. Bei kürzeren Bearbeitungszeiten würde der Verbrauch an Schleifpapier unangemessen hoch ausfallen. Die Abtragswirkung des Schleifpapiers geht mit fortschreitender Bearbeitungszeit zurück. Aus diesem Grund würden längere Schleifschritte keinen positiven Effekt haben und die gesamte Bearbeitungszeit verlängern.

Zu Beginn des Schleifprozesses werden zunächst die Spitzen des Rauigkeitsprofils der Oberfläche abgetragen. Aus diesem Grund wird nach dem ersten Schleifschritt ein deutlich größerer Dickenabtrag gemessen als in den folgenden Schritten. Der Gewichtsabtrag ist hingegen in dem ersten Bearbeitungsschritt deutlich geringer als in den folgenden Schritten. Die für jeden einzelnen Schleifschritt gemessenen Gewichts- und Dickenabträge sind in der gleichen Größenordnung verglichen zu den Messungenauigkeiten der Dicken- und Gewichtsmessungen. Dies ist die Ursache für die hohe Streuung, der Gewichts- und Dickenabträge der einzelnen Schleifschritte. Bei der Bearbeitung von sechs Proben wird jedoch nach sechs Schleifschritten ein reproduzierbarer Abtrag von 100 µm bzw. 0,2 g eingestellt.

9.2 Messungen der Pulverflussrate

Eine Möglichkeit zur Messung der Pulverflussrate ist eine Wägung der Pulverförderer vor und nach einem Beschichtungsvorgang. Der Gewichtsunterschied des Pulverförderers wird dabei auf die Förderzeit während der Beschichtung bezogen. Dieses Verfahren wurde in [3] angewendet. Wenn die Förderrate während der Beschichtung variiert wird, ist diese Methode nicht anwendbar. Aus diesem Grund wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt um verschiedene Methoden zur Messung der Pulverflussrate zu untersuchen. Das Ziel dieser Experimente war es zu überprüfen ob eine Messung der Pulverflussrate durchführbar ist, ohne Pulver zu verbrauchen, Vakuum in der Kammer einzustellen und das Plasma zu zünden.

Zunächst wurde eine Messmethode angewendet, die im IEK-1 für den APS-Prozess etabliert ist. Der Injektor wurde vom Plasmabrenner entfernt und der Pulverfluss in eine Plastikflasche geleitet. Die Flasche wurde vor und nach einer Förderzeit von 5 Minuten gewogen. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt und ein Mittelwert der so bestimmten Förderraten gebildet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengestellt. Neben den reduzierten Pulverfördererrotationsgeschwindigkeiten von 2,5%, 5%, 7,5%, 10% und 15% wurde auch die Förderrate bei der "Standard"- Rotationsgeschwindigkeit von 30% auf diese Weise bestimmt. In weiteren Testreihen wurden die Schläuche zwischen Pulverförderer und Injektor zwischen den Versuchen mit Druckluft gereinigt. In den Experimenten aus [3] wurden nur die Förderraten bei Fördererrotationsgeschwindigkeiten von 5% und 30% bestimmt.

Tabelle 22: Vergleich der gemessenen Pulverförderraten aus Förderrung in Plastikbehälter mit den Messwerten aus [3] die über Wägung der Pulverförderer vor und nach Beschichtungsläufen bestimmt wurden

Einstellung Pulverförderer in %	[3] in g/min	Flaschenmethode ohne Druckluftreinigung in g/min	Flaschenmethode mit Druckluftreinigung in g/min	Arithmetische Mittelwerte ohne und mit Druckluftreinigung in g/min
2,5	0,52	0,31	0,61	0,46
5	1,2	0,69	1,17	0,93
7,5	1,88	1,41	--	--
10	2,56	1,55	2,81	2,18
15	3,92	1,78-2,91	3,64	2,77
30	8	5,29	6,93	6,11

Fehlende Werte wurden unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit zwischen Rotationsgeschwindigkeit und Fördererrotationsgeschwindigkeit berechnet. Diese sind

fettgedruckt angegeben. Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der hier durchgeführten Messungen und den Ergebnissen in [3] zeigt, dass Messwerte der "Flaschenmethode" in allen Messungen geringer ausfallen. Als Grund hierfür wurde die Öffnung der Flasche festgestellt, die notwendig ist, damit der Fördergasfluss wieder aus der Flasche austreten kann. Kleinere Pulverfraktionen entweichen durch diese Öffnung und verfälschen so die Messungen. Dieses Messverfahren ist für das feinkörnige Pulver des PS-PVD-Prozesses ungeeignet.

In einer zweiten Testreihe wurde im Rahmen der Messungen, analog zu [3] neben der Gewichtszunahme der Plastikflasche auch die Gewichtsabnahme des Pulverförderers ausgewertet. In weiteren Testreihen mit diesem Verfahren wurden wiederum die Schläuche zwischen Pulverförderer und Injektor zwischen den Versuchen mit Druckluft gereinigt.

Im Rahmen von Versuchen zur Bestimmung von Schichtwachstumsraten mussten Versuche mit längerer und ausschließlicher Förderung bei den reduzierten Pulverfördererrotationsgeschwindigkeiten (2,5% und 5% für 35 Minuten) durchgeführt werden. Somit war es möglich diese Fördererrotationsgeschwindigkeiten ebenfalls nach der Methode in [3] durch Wägung der Pulverförderer vor und nach der Beschichtung zu bestimmen. In Tabelle 23 sind die so ermittelten Ergebnisse zusammengestellt.

In den Experimenten in [3] wurden nur die Förderraten bei Fördererrotationsgeschwindigkeiten von 5% und 30% bestimmt. Da es auch nicht immer möglich war alle verschiedenen Fördererscheibenrotationsgeschwindigkeiten mit allen Methoden zu messen, wurden fehlende Werte unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit zwischen Rotationsgeschwindigkeit und Fördererrotationsgeschwindigkeit berechnet. Diese sind wiederum fettgedruckt. Aufgrund der hohen Streuungen der Messungen durch Wägung der Pulverförderer vor und nach Beschichtungsläufen wurde der arithmetische Mittelwert gebildet und in einer Spalte separat angegeben.

Ein Vergleich der Messergebnisse der hier durchgeführten Messungen mit den Ergebnissen in [3] zeigt für beide Messverfahren Abweichungen. Jedoch liegen diese in der beobachteten Messungenauigkeit der Messungen. Die Ergebnisse aus der Wägung der Pulverförderer stimmen sogar besser mit den Ergebnissen in [3] überein als die Messungen nach dem dort eingesetzten Messverfahren nach Beschichtungsläufen. Somit kann die Fragestellung, ob eine Messung der Pulverflussrate ohne das Einstellen von Arbeitsdruck und Plasmafluss möglich ist, positiv beantwortet werden. Ein möglicher Grund für die Abweichungen zwischen den Messverfahren, aber auch der Messungen der einzelnen Verfahren untereinander, speziell für größere Pulverflüsse, ist die Anhaftung von Pulver an den Wänden der Schläuche zwischen Pulverförderer und Injektor.

Die beste Übereinstimmung zu den Messwerten in [3] wurde erzielt, indem das arithmetische Mittel aus Messläufen bestimmt wurde, bei denen die Schläuche mit Druckluft gereinigt wurden und solchen bei denen dies nicht geschah. Wahrscheinlich bauen sich diese Anhaftungen zyklisch auf und lösen sich. Neben einer regelmäßigen Wiederholung der Messungen ist es bei zukünftigen Messungen sinnvoll, längere Förderzeiten zu betrachten, in denen sich der Einfluss dieser Anhaftungen wahrscheinlich herausmittelt. Ein weiterer möglicher Grund sind Ungleichmäßigkeiten in der Füllung der Rinne des Pulverförderers, die sich bei hohen Förderraten stärker auswirken.

Tabelle 23: Gemessene Pulverflussraten aus Wägung der Pulverförderer [3]

Einstellung Pulverförderer in %	Wägung der Pulverförderer in [3] in g/Min	Wägung der Pulverförderer ohne Druckluftreinigung in g/min	Wägung der Pulverförderer mit Druckluftreinigung zur Beseitigung von Pulveranhaftungen in g/min	Arithmetische Mittelwerte ohne und mit Druckluftreinigung in g/min	Wägung der Pulverförderer vor und nach Beschichtungsversuchen in g/min	Arithmetische Mittelwerte aus Beschichtungsversuchen in g/min
2,5	0,52	0,86	0,86	0,86	0,75-0,84	0,79
5	1,2	1,29	1,63	1,46	1,12-1,43	1,28
7,5	1,88	1,72	2,46	2,09	2,77	2,77
10	2,56	2,14	3,29	2,715	3,76	3,76
15	3,92	2,97	4,54	3,755	5,74	5,74
30	8	5,56	7,99	6,775	6,89-17,27	11,68

Auch um diesen Einfluss abzumildern erscheint es sinnvoll zukünftig längere Messzeiträume auszuwerten. Aufgrund der Übereinstimmung mit den Daten in [3] ist jedoch davon auszugehen, dass die hier gezeigten Messwerte korrekt sind und zur weiteren Auswertung genutzt werden können.

9.3 Messungen der Schichtwachstumsrate

Neben der Herstellung von WDS-Systemen auf Thermozyklertproben wurden weitere Beschichtungen durchgeführt, um die Schichtwachstumsrate/Abscheiderate zu messen. PS-PVD-Schichten weisen immer einen dichteren Bereich nahe der Grenzfläche WDS/BC auf. Zunächst wurde ein Zusammenhang zwischen der Dicke dieser Lage und der Dauer der Beschichtung bei reduzierter Abscheiderate vermutet. Um den Einfluss der Lage, die mit einer geringeren Abscheiderate beschichtet wurde, beurteilen zu können, muss die Dicke dieser Lage bekannt sein. Aus diesem Grund wurde in Versuchen zu diesem Zweck die Rotationsgeschwindigkeit der Pulverförderer während der ganzen Beschichtungszeit von 35 Minuten bei 5% bzw. 2,5% beibehalten. Danach wurden Querschliffe angefertigt. Lasermikroskopische Aufnahmen dieser Schichten sind in Abbildung 9-1 gezeigt.

Die Schichtdicken wurden bildoptisch bestimmt und die Schichtabscheideraten wurden berechnet. Alle Mikrostrukturaufnahmen von Schichten, die während der ersten und zweiten Beschichtungskampagne mit einer konstanten Pulverfördererdrehzahl von 30% hergestellt worden sind, wurden ebenfalls vermessen und ausgewertet. Da keine Proben ausschließlich mit Pulverfördererrotationsgeschwindigkeiten von 10% und 15% beschichtet wurden, konnten die Schichtwachstumsraten bei diesen Geschwindigkeiten nicht gemessen werden.

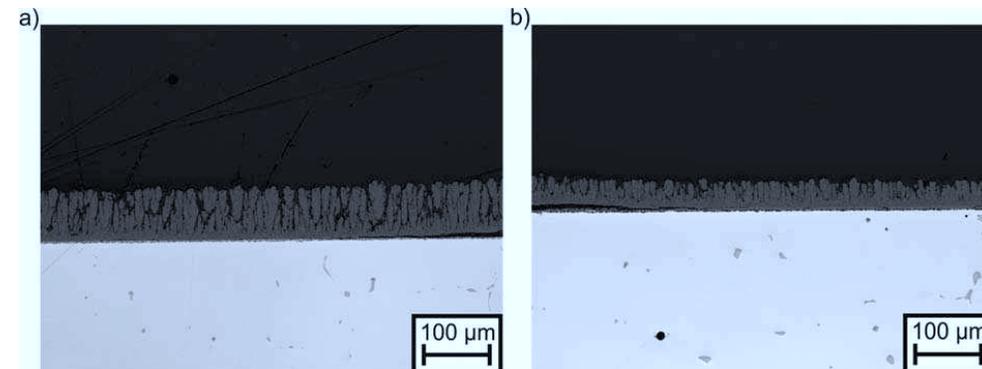


Abbildung 9-1: Lasermikroskopische Aufnahmen von Schichten, die bei konstant niedriger Abscheiderate abgeschieden wurden: a) 5% für 35 Minuten, b) 2,5% für 35 Minuten

Diese Werte wurden ausgehend von der Annahme einer linearen Abhängigkeit zwischen Förderergeschwindigkeit und Schichtwachstumsrate berechnet und sind in Tabelle 24, in welcher die Messergebnisse zusammengestellt sind, fett ausgeführt. Die beobachteten Schwankungen der Schichtwachstumsrate bei einer Fördergeschwindigkeit von 30% sind auffällig. Der beschädigte Pulverinjektor, der in Abschnitt 6.1.3 erwähnt wurde, könnte der Grund für diese Abweichungen sein. Ein weiterer Grund könnte die Bildung von Pulveranhaftungen an den Wänden der Förderschläuche sein. Die PS-PVD-Schichten, die Teil der hergestellten Doppellagenschichtssysteme sind, wurden ebenfalls vermessen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Annahme einer linearen Abhängigkeit zwischen Pulverförderereinstellung und Schichtwachstumsrate eine gute Näherung darstellt.

Die beobachteten Schwankungen der Schichtwachstumsrate bei einer Fördergeschwindigkeit von 30% sind auffällig. Der beschädigte Pulverinjektor, der in Abschnitt 6.1.3 erwähnt wurde, könnte der Grund für diese Abweichungen sein. Ein weiterer Grund könnte die Bildung von Pulveranhaftungen an den Wänden der Förderschläuche sein. Die PS-PVD-Schichten, die Teil der hergestellten Doppellagenschichtssysteme sind, wurden ebenfalls vermessen.

Tabelle 24: Gemessene Schichtwachstumsraten

Pulverförderer- rotations- geschwindigkeit / %	Gemessene Schicht- wachstumsraten erste Messreihe / $\mu\text{m}/\text{min}$	(Linear) errechnete Werte (auf Basis der ersten Messreihe) / $\mu\text{m}/\text{min}$	Gemessene Schicht- wachstumsraten zweite Messreihe / $\mu\text{m}/\text{min}$	(Linear) errechnete Werte (auf Basis der ersten und zweiten Messreihe) / $\mu\text{m}/\text{min}$
2,5	--	1,18	1,08	1,16
5	--	2,35	2,16	2,32
10	--	4,71	--	4,64
15	--	7,06	--	6,92
30	14,12	14,12	13,72 \pm 4,86	13,92

Die Messwerte wurden jedoch nicht in die Mittelung der Wachstumsrate bei 30% einbezogen, weil sie mit einem Wert von 23 $\mu\text{m}/\text{min}$ zu stark von den anderen Werten abweichen. Ein möglicher Grund für diese Unterschiede ist die Veränderung der Mikrostruktur, die auftritt wenn PS-PVD Schichten auf unebenen Oberflächen abgeschieden werden. Dies führt zu weniger Kolumnen auf gleicher Fläche, die deutlich breiter wachsen. Möglicherweise kommt es aufgrund der Tatsache, dass weniger Kolumnen "miteinander konkurrieren" zu einem schnelleren Wachstum. Des Weiteren weisen solche Schichten im Vergleich zu anderen PS-PVD-Schichten eine stärker unebene Oberfläche auf. Diese beiden variierenden Begrenzungen der Schicht führen zusätzlich zu höheren Werten in den Dickenmessungen. Aus diesem Grund können die Ergebnisse von Messungen der Schichtwachstumsrate an den Doppellagensystemen nicht mit denen von anderen Proben verglichen werden.

9.4 Einfluss der Beschreibung der Wiederverdampfung des kondensierenden Materials in den Berechnungen zu Partikelbildung und -wachstum

Alle in Abschnitt 6.4 gezeigten Ergebnisse beinhalten die Berücksichtigung der Wiederverdampfung des kondensierenden Materials über den vereinfachten Ansatz gemäß der Formeln 5.43 und 5.44 für große Partikel. Der in Kapitel 5 vorgestellte Ansatz über die Definition eines Verdampfungskoeffizienten (vgl. Formel 5.32 bis 5.34) wurde ebenfalls untersucht. In Abbildung 9-2 sind die Verläufe der Beiträge der einzelnen Quell- bzw. Senkterme und des Terms für die Abdampfung über $n_p \cdot E_p$ bei der Bilanzierung der ZrO_2 -Moleküle aufgetragen.

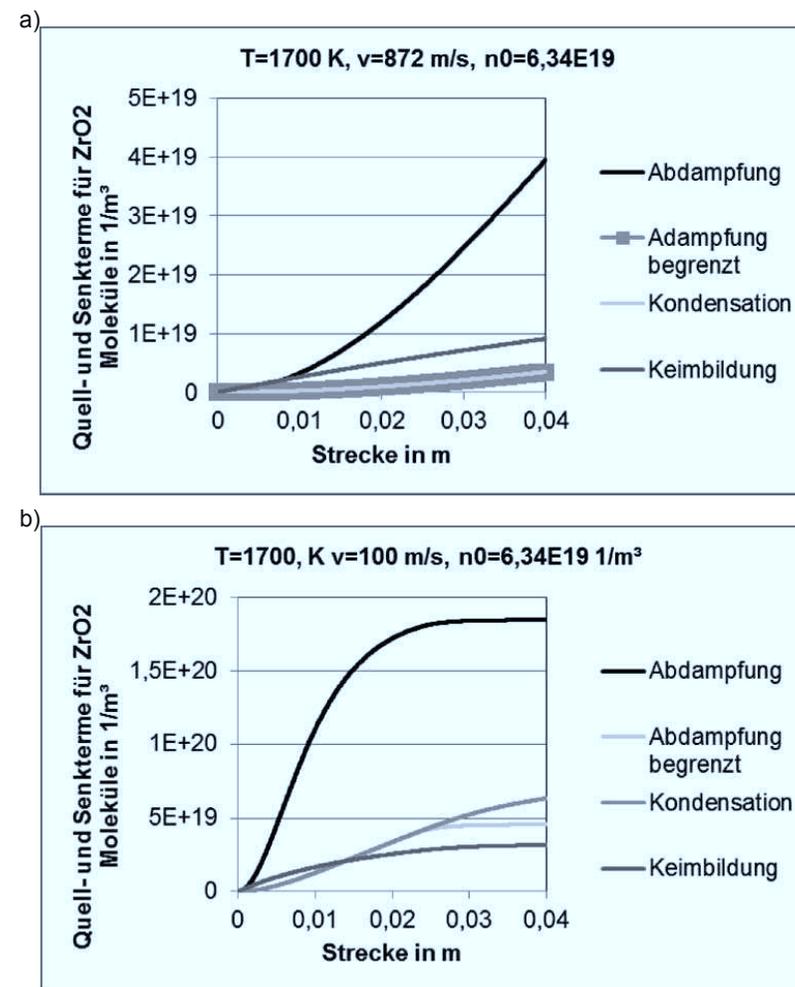


Abbildung 9-2: Plots der Quellterme für die Anzahl der der ZrO_2 -Moleküle sowie des Abdampfungsterms bei 1700 K: a) 872 m/s und b) 100 m/s

Für die Erstellung dieser Plots wurden die Terme einzeln mit der Zeitschrittlänge multipliziert und bis zum jeweils untersuchten Zeitpunkt aufaddiert. Die Temperatur von 1700 K wurde exemplarisch ausgewählt, da sie nicht an einem der Ränder des untersuchten Intervalls der Temperatur liegt. Die hier gezeigten Beobachtungen gelten jedoch auch für niedrigere Temperaturen. Ebenfalls exemplarisch werden die beiden Geschwindigkeiten 872 m/s und 100 m/s verglichen. In der Partikelenstehung über Keimbildung ist bereits eine Bilanzierung der Abdampfung enthalten. In der Beschreibung des Partikelwachstums über die Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche ist die Abdampfung hier durch den untersuchten Ansatz über $n_p \cdot E_p$ berücksichtigt. Jedoch wird der Abdampfungsterm sehr groß, wenn im Mittel kleine Partikel vorliegen und überkompensiert die Kondensation. Somit würden bei der Bilanzierung der Moleküle eines Partikels mehr Moleküle durch die Abdampfung verloren gehen, als durch die Kondensation hinzukommen. Aus diesem Grund wurde der Term, falls er größer ist als derjenige der Kondensation, auf diesen begrenzt. Zur Berechnung der Partikelanzahl- n_p und Größe d_p wurde in diesem Fall nur der begrenzte Term herangezogen, welcher sich mit der Kondensation gerade kompensiert. Für einige der untersuchten Bedingungen wird der (nicht begrenzte) Abdampfungsterm sogar größer als der Term für die Partikelbildung über Keimbildung. Dies würde dazu führen, dass im System mehr ZrO_2 -Moleküle vorliegen würden als zu Beginn der Berechnung. Dies ist physikalisch nicht möglich. Auch die Begrenzung auf die Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche führt für viele Bedingungen zu unrealistisch anmutenden Ergebnissen. So wird die Kondensation über große Zeitbereiche der Berechnung komplett kompensiert. Im weiteren Verlauf der Berechnung sind zunehmend mehr Partikel mit zunehmend größeren Durchmessern vorhanden. Letzteres geschieht über die Zusammenstöße von Partikeln untereinander und ihre Koaleszenz, da die Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche über den Abdampfungsterm kompensiert ist. Dies führt zu einem stärkeren Anwachsen des Kondensationsterms verglichen zum Abdampfungsterm. Eine Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit auf 100 m/s in Abbildung 9-3 b) verstärkt diesen Effekt, weil mehr Zeit für Partikelwachstum zur Verfügung steht. Wird der Term der Kondensation einzelner Moleküle an der Partikeloberfläche größer als der Term der Abdampfung, wird dieser nicht mehr begrenzt und kompensiert. Das führt zu einem abrupt einsetzenden Ansteigen des Wachstums des Partikeldurchmessers in Abbildung 9-3. Auch dieses Phänomen tritt in der Realität wahrscheinlich so nicht auf. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Abdampfung von der Partikeloberfläche durch den Ansatz über E_p überschätzt wird. Dieser Ansatz ist in [181, 191] ähnlich wie die Keimbildungsrate hergeleitet. Solche Herleitungen gelten oft für einen bestimmten Bereich auftretender Sättigungsgrade und Partikelgrößen.

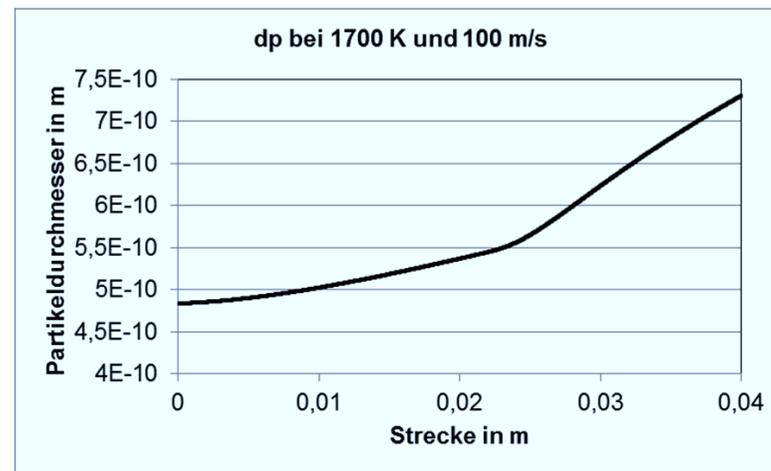


Abbildung 9-3: Plot des Partikeldurchmessers d_p bei 1700 K und 100 m/s

Aus diesem Grund wurde dieser Ansatz in den Ergebnissen in Abschnitt 6.4 nicht angewendet und wie zuvor erwähnt der Ansatz über $n - n_s$ (vgl. Formeln 5.35 und 5.36) angewendet, der im Grunde eine Vereinfachung des Ansatzes über E_p für große Partikel darstellt. Dieser unterschätzt die Abdampfung wahrscheinlich. Gegenüber einer Vernachlässigung der Abdampfung stellt er dennoch eine Verbesserung dar. Im Allgemeinen ist festzustellen, dass der Einfluss der Abdampfung auf die Kondensation überhaupt nur in Fällen, in denen die Kondensation einen größeren Beitrag zur Partikelgröße ausmacht, relevant ist. Für höhere Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten ist dies nicht der Fall.

9.5 Weitere Ergebnisse aus TEM-Untersuchungen

Beugungsergebnisse, die für eine Kolumne mit Convergent Beam Electron Diffraction (CBED) erhalten wurden, sind in der Abbildung 9-4 gezeigt. In diesem Betriebszustand fällt der Elektronenstrahl nicht parallel auf die Kristallstruktur, sondern unter einem Konvergenzwinkel. Dadurch werden die Punkte im Beugungsdiagramm zu Scheiben. Diese Scheiben können ausgewertet werden, um weitere Information über die Kristallstrukturen zu erhalten. Beispiele hierfür sind dynamische Beugung unter verschiedenen Winkeln, Polarität, Dimensionale Symmetrie und Elektronendichte zwischen den Atomen [211]. Hier wurde das Beugungsmuster nur indiziert. Die Zonenachse ist [111]. Zusätzlich zu den Beugungsexperimenten wurde Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) durchgeführt. Die Positionen der HRTEM Untersuchungen sind in Abbildung 9-5 a) und Abbildung 9-6 a) markiert. Die HRTEM Aufnahmen sind in Abbildung 9-5 b) und Abbildung 9-6 b) gezeigt. Auch in den HRTEM-Beugungsbildern ist eine Quasi-Einkristallstruktur ohne kristallographische Domänen (Körner, Cluster, etc.) zu erkennen. Die sichtbaren schwarzen "Wolken" werden durch Dickenunterschiede verursacht, die wiederum Artefakte der FIB-Präparation sind. Durch eine Fourier-Transformation können aus den HRTEM-Aufnahmen wieder Beugungsmuster erhalten werden, welche in Abbildung 9-5 c) und Abbildung 9-6 c) gezeigt sind. Die Zonenachse des Beugungsbildes aus Abbildung 9-5 c) wurde als [210] bestimmt. Eine weitere HRTEM-Untersuchung ist in Abbildung 9-6 gezeigt. Diese wurde an der Seite einer größeren Kolumnenverzweigung durchgeführt. Die Zonenachse der beobachteten Quasi-Einkristallstruktur ist [100].

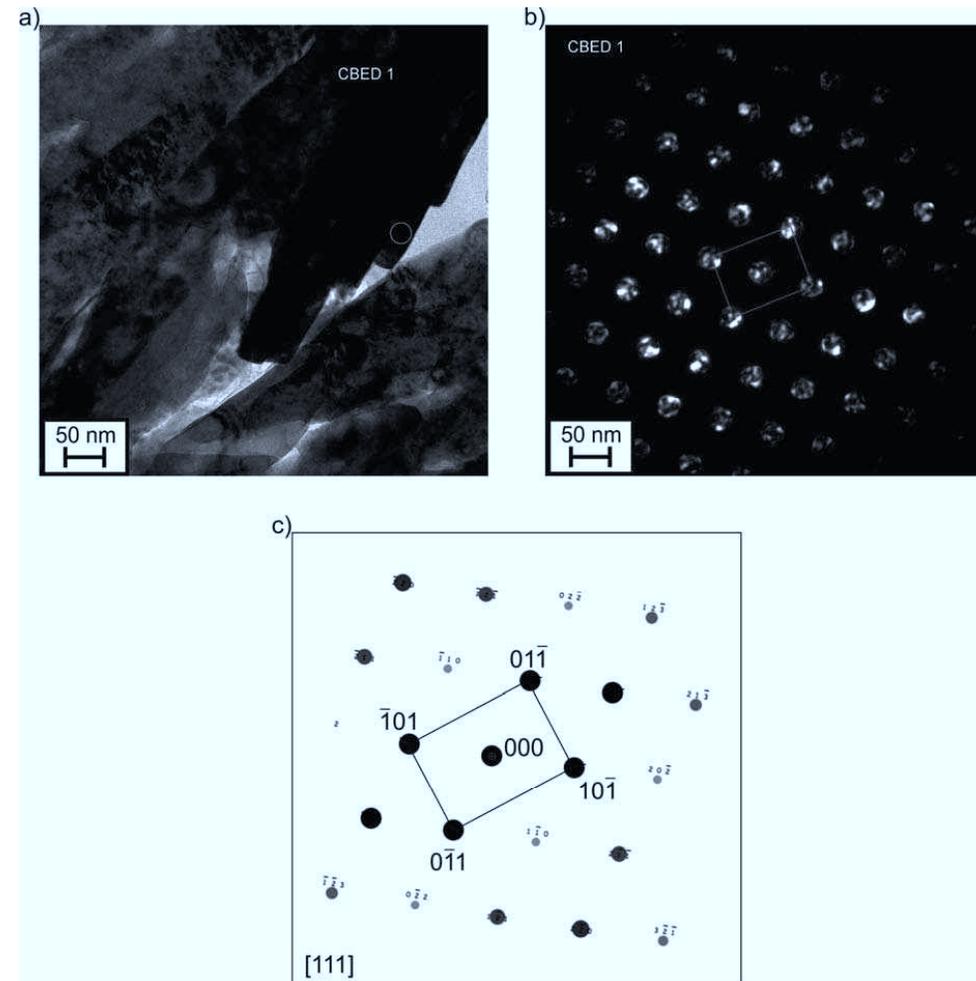


Abbildung 9-4: TEM-Aufnahmen der kolumnaren Mikrostruktur: a) Hellfeld-Übersichtsaufnahme mit Markierung der CBED-Untersuchung, b) CBED-Beugungsdiagramm, c) Schematisches Beugungsmuster mit Indizierung

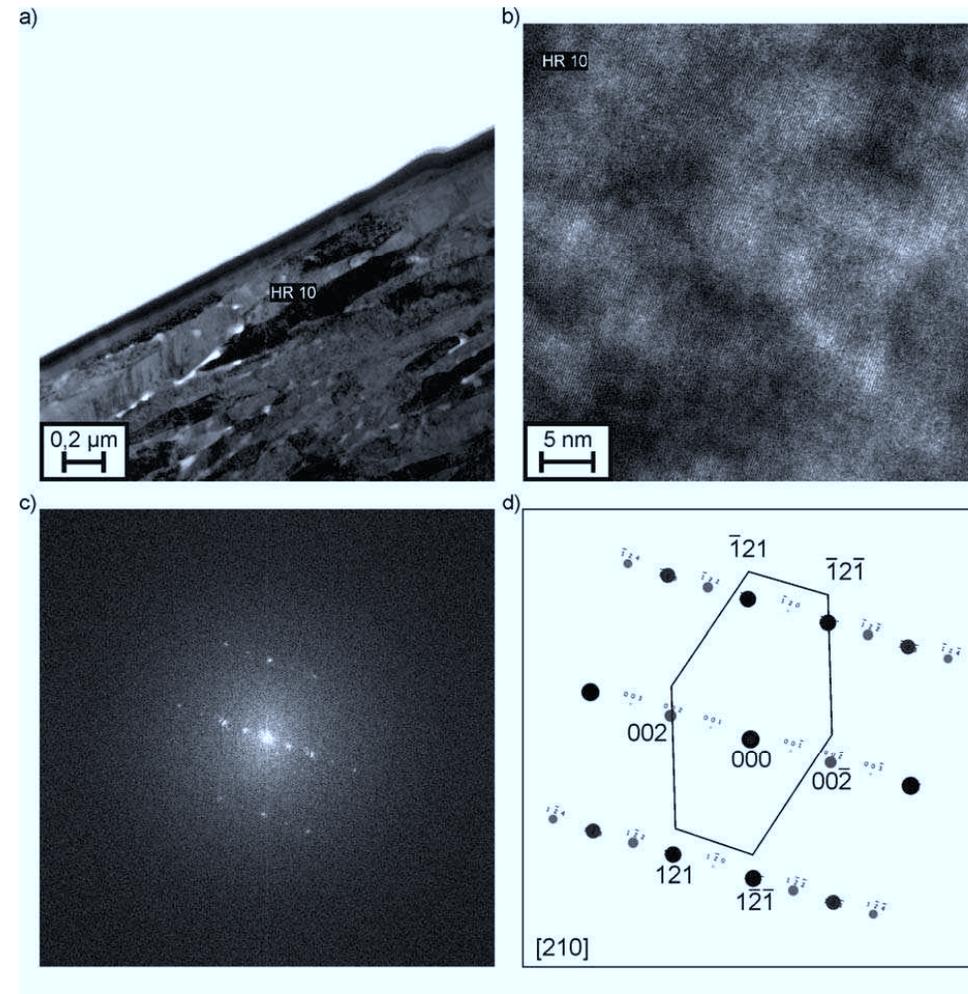


Abbildung 9-5: TEM-Aufnahmen der kolumnaren Mikrostruktur: a) Hellfeld-Übersichtsaufnahme mit Markierung der HRTEM-Untersuchung, b) HRTEM-Aufnahme, c) Beugungsdiagramm aus Fourier-Transformation, d) Schematisches Beugungsmuster mit Indizierung

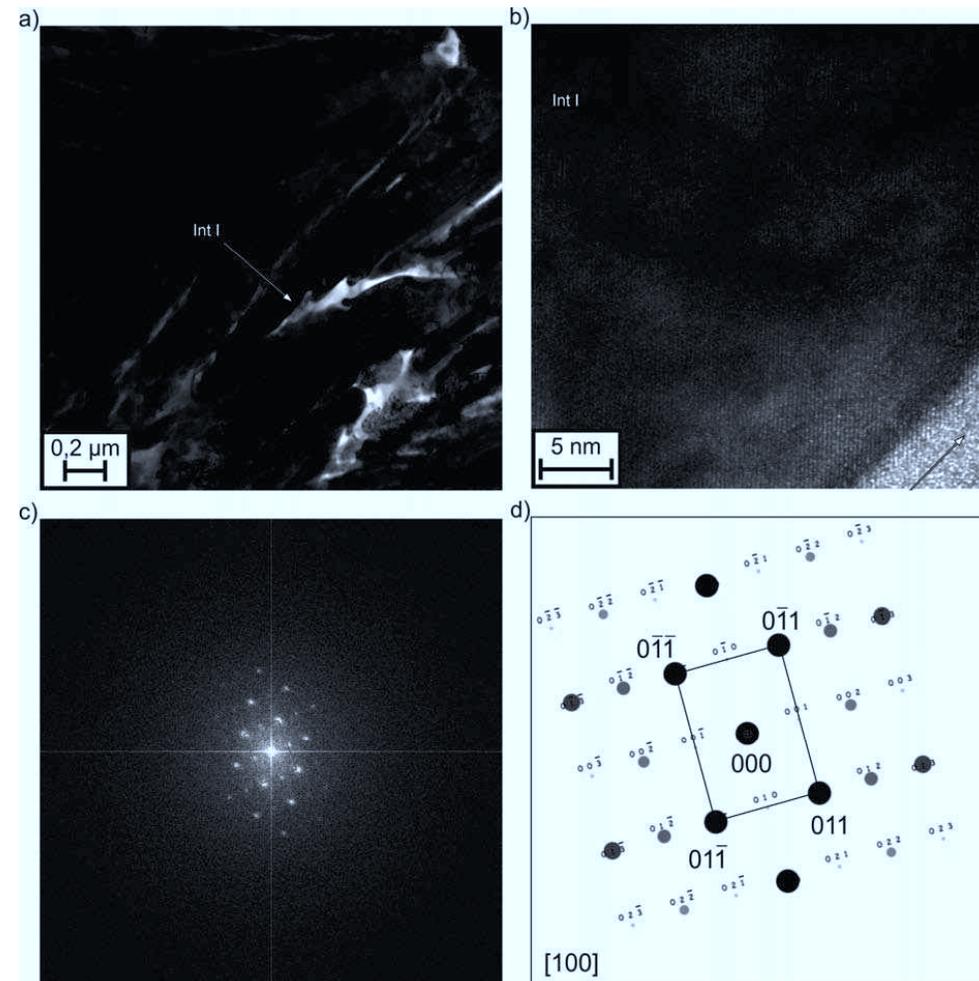


Abbildung 9-6: TEM-Aufnahmen der kolumnaren Mikrostruktur: a) Hellfeld-Übersichtsaufnahme mit Markierung der HRTEM-Untersuchung, b) HRTEM-Aufnahme, c) Beugungsdiagramm aus Fourier-Transformation, d) Schematisches Beugungsmuster mit Indizierung

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2011 bis 2014 während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren) der Forschungszentrum Jülich GmbH. Allen Mitarbeitern des Institutes sei für die stets angenehme und produktive Atmosphäre während der gesamten Promotionszeit gedankt.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Robert Vaßen gilt mein besonderer Dank für die interessante und herausfordernde Aufgabenstellung, für seine fachlichen Anregungen und sein stetes Interesse an der Arbeit. Prof. Dr. Detlev Stöver danke ich für die Übernahme des Zweitreferates meiner Arbeit.

Für den Vorsitz der Prüfungskommission bedanke ich mich bei Prof. Dr. Ronald Mailach.

Prof. Dr. Stöver, Prof. Dr. Vaßen, Dr. Hans-Peter Buchkremer und Prof. Dr. Olivier Guillon danke ich auch für ihre stete Arbeit, um die experimentelle Ausstattung des Instituts auf dem hervorragenden Niveau zu erhalten, ohne das diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Weiterhin danke ich ihnen dafür, dass sie durch Besuche internationaler Wissenschaftler am IEK-1 sowie durch die Befürwortung und Anregung von Konferenzbesuchen und Studienaufenthalten der Doktoranden den Austausch von Ideen ermöglichen von dem die Wissenschaft lebt.

Die vorliegende Arbeit entstand unter Förderung durch Oerlikon Metco (ehemals Sulzer Metco). Ich danke dem Unternehmen für die finanzielle Unterstützung und den Verantwortlichen: Dr. Hans-Michael Höhle, Dr. Konstantin von Niessen und Dr. Malko Gindrat für ihr Interesse an meiner Arbeit.

Für seine engagierte Betreuung bedanke ich mich bei Dr. Georg Mauer. Seine wertvollen Hinweise und Kritiken sowie seine immer vorhandene Gesprächsbereitschaft haben zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen.

Bei Dr. Robert Mücke und meinem Doktorandenkollegen Christian Nordhorn bedanke ich mich für ihre Unterstützung bei der Umsetzung der Modelle zu Nukleation, Kondensation und Koagulation und für ihre Mithilfe bei der Lösung auftretender Computerprobleme.

Ein besonderer Dank gilt Karl-Heinz Rauwald und Ralf Laufs für die Instandhaltung der Anlage, für das Einbringen ihrer praktischen Erfahrung in die Planung und Durchführung von Experimenten und für das stets spontane Lösen aufkommender technischer Probleme.

Für die umfangreichen rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen, die entscheidend für viele Erkenntnisse der Arbeit waren, bedanke ich mich bei Dr. Doris Sebold. Mark Kappertz danke ich für seine große Hilfsbereitschaft bei der materiallographischen Probenherstellung und seine stets positive und aufmunternde Art.

Dr. Daniel Mack danke ich für die Betreuung der Zyklierstände und für das Einbringen seines Fachwissens über Wärmedämmschichten und Schädigungsmechanismen. Für die Durchführung der Lebensdaueruntersuchungen und für ihre Geduld mit mir bei der damit verbundenen Bürokratie danke ich Nicole Adels.

Für die Durchführung transelektronenmikroskopischer Untersuchungen bedanke ich mich bei Dr. Christoph Somsen vom Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft der Ruhr-Universität Bochum.

Des Weiteren danke ich Dr. Yoo Jung Sohn, Volker Bader, Andrea Hilgers, Sigrid Schwartz-Lückge und der gesamten Werkstatt (sowie allen die ich unbeabsichtigt vergessen habe) für die Unterstützung bei meiner Arbeit.

Zusätzlich gilt Marianne Meyer, Marlene Pionke, Vicky Rostin, und Stefan Weitz mein Dank für die Hilfe bei organisatorischen und verwaltungstechnischen Fragestellungen.

Meinen jetzigen und ehemaligen Bürokollegen Thorsten Albrecht, Dr. Janika Boltz, Dr. Feng Han, Dr. Hyo-Jeong Moon, Markus Mutter und Sylke Pristat danke ich für die stets fruchtbaren und angenehmen Gespräche, fachlich wie privat. Auch für die gute Stimmung im Büro, die das Arbeiten erleichtert hat, sei ihnen gedankt. Ebenso bedanke ich mich bei den weiteren Mitgliedern der "Essensgruppe": Dr. Aiko Bünning, Dr. Svenja Ebert, Dr. Alexandre Guignard, Denise Koch, Dr. Nadin Schlegel und Dr. Malte Wilberg für interessante Gespräche und Anregungen.

Meinen Eltern danke ich für ihre langfristige nicht nur finanzielle sondern auch beratende und motivierende Unterstützung meiner Ausbildung.

Meiner Ehefrau Tatjana gilt der größte Dank für ihre Geduld, ihr Verständnis und den Rückhalt den sie mir gegeben hat. Auch bedanke ich mich bei unseren Töchtern Alina und Kristina, auch wenn sie noch nicht verstehen wofür.

Anhang: Spritzparameter

bei 2,2 (0,3) mbar

Scheibe: 11x0,6 mm

Abbildung	REM-Auftrag	Probennummer	Protokolle	Ar (l/min)	He (l/min)	H2 (l/min)
3-7 a)	RK26F	-	V11-272-03	35	60	0
3-7 b)	-/HITACHI	082ER-IV	13T0137_2	35	60	10
6-1 a)	RK26I	-	V11-252-03	35	60	0
6-1 b)	-/HITACHI	WDS 3261	V14-141-03	35	60	0
6-1 c)	-/HITACHI	WDS 3261	V14-141-03	35	60	0
6-1 d)	-/HITACHI	WDS 3261	V14-141-03	35	60	0
6-3 a)	-/Phenom	WDS 2594	V12-112-03	35	60	0
6-3 b)	-/Phenom	WDS 2599	V12-114-03	35	60	0
6-3 c)	-/Phenom	WDS 2595	V12-113-03	35	60	0
6-3 d)	-/Phenom	WDS 2599	V12-114-03	35	60	0
6-4 a)	RM52I	WDS 2597	V12-115-03	35	60	0
6-5 a)	RK26B	-	V11-264_2-03	35	60	0
6-5 b)	RK26A	-	V11-264-03	35	60	0
6-5 c)	RK26C	-	V11-255-03	35	60	0
6-5 d)	RK26C	-	V11-255-03	35	60	0
6-5 e)	RK26A	-	V11-264-03	35	60	0
6-8 a)	-/Keyennce	WDS 2384	V11-262-03	35	60	0
6-8 b)	-/Keyennce	WDS 2384	V11-262-03	35	60	0
6-8 c)	-/Keyennce	WDS 2386	V11-258-03	35	60	0
6-8 d)	-/Keyennce	WDS 2386	V11-258-03	35	60	0
6-9 a)	RK26D	-	V11-266-03	35	60	0
6-9 b)	RK26E	-	V11-270-03	35	60	0
6-9 c)	RK26F	-	V11-272-03	35	60	0
6-9 d)	RL23C	-	V12-120-03	35	60	0
6-10 a)	RK26D	-	V11-266-03	35	60	0
6-10 b)	RK26E	-	V11-270-03	35	60	0
6-10 c)	RK26F	-	V11-272-03	35	60	0
6-10 d)	RL23C	-	V12-120-03	35	60	0
6-12 a)	RM47B	WDS 2584	V12-120-03	35	60	0
6-13 a)	RK26F	-	V11-272-03	35	60	0
6-13 b)	RL64A	WDS 2462	V11-267-03	35	60	0

Abbildung	REM-Auftrag	Probennummer	Protokolle	Ar (l/min)	He (l/min)	H2 (l/min)
6-13 c)	RK90A	WDS 2461	V11-267-03	35	60	0
6-13 d)	RL64D	WDS 3276	-	35	60	0
6-15 a)	RK90A	WDS 2461	V11-267-03	35	60	0
6-15 b)	RK90A	WDS 2461	V11-267-03	35	60	0
6-15 c)	RL64A	WDS 2462	V11-267-03	35	60	0
6-15 d)	RL64A	WDS 2462	V11-267-03	35	60	0
6-15 e)	-/Keyence	WDS 2462	V11-267-03	35	60	0
6-15 f)	-/Keyence	WDS 2464	V11-268-03	35	60	0
6-18 a)	RK90A	WDS 2461	V11-267-03	35	60	0
6-18 b)	RK90A	WDS 2461	V11-267-03	35	60	0
6-19 a)	RM47B	WDS 2584	V12-120-03	35	60	0
6-20 a)	-/Phenom	WDS 2601	V12-117-03	35	60	0
6-20 b)	-/Phenom	WDS 2601	V12-117-03	35	60	0
6-21 b)	-/Keyence	WDS 2541	M-12-445-TP	-/APS	-/APS	-/APS
6-25 a)	-/Keyence	-	V12-174-03	35	60	0
6-25 b)	-/Keyence	-	V12-175-03	35	60	0
6-25 c)	-/HITACHI	-	V14-229-03	35	60	0
6-25 d)	-/HITACHI	-	V14-228-03	35	60	0
6-25 e)	-/HITACHI	-	V14-227-03	35	60	10
6-27 a)	-/Phenom	WDS 2530	V12-193-03	35	60	0
6-27 b)	-/Phenom	WDS 2531	V12-193-03	35	60	0
6-27 c)	-/HITACHI	WDS 2954	V13-163-03/V13-223-03	35/35	60/60	0/0
6-27 d)	-/HITACHI	WDS 2954	V13-163-03/V13-223-03	35/35	60/60	0/0
6-27 e)	-/HITACHI	WDS 2954	V13-163-03/V13-223-03	35/35	60/60	0/0
6-29 a)	RO90A	082ER-V	13T0137_2	35	60	10
6-29 b)	RO90A	082ER-V	13T0137_2	35	60	10
6-30 a)	-/HITACHI	WDS 2585	V12-122-03	35	60	0
6-30 b)	-/HITACHI	WDS 2585	V12-122-03	35	60	0
6-31 a)	RO90B	WDS2672	V12-176-03	35	60	0
6-32 a)	RQ12A	WDS 2586	V12-122-03	35	60	0
6-32 b)	RQ12A	WDS 2586	V12-122-03	35	60	0
6-33 a)	RQ12A	WDS 2586	V12-122-03	35	60	0
6-33 c)	RQ12A	WDS 2586	V12-122-03	35	60	0

Abbildung	REM-Auftrag	Probennummer	Protokolle	Ar (l/min)	He (l/min)	H2 (l/min)
6-34 a)	-/Phenom	WDS 2671	V12-176-o3	35	60	0
6-34 b)	-/Phenom	WDS 2671	V12-176-o3	35	60	0
6-35 a)	RN67A	WDS 1441	-/EB-PVD	-/EB-PVD	-/EB-PVD	-/EB-PVD
6-35 b)	RN67A	WDS 1441	-/EB-PVD	-/EB-PVD	-/EB-PVD	-/EB-PVD
6-35 c)	RN67A	WDS 1441	-/EB-PVD	-/EB-PVD	-/EB-PVD	-/EB-PVD
6-35 d)	RN67A	WDS 1441	-/EB-PVD	-/EB-PVD	-/EB-PVD	-/EB-PVD
6-36 a)	-/Phenom	WDS 3107	-/Oerlikon Metco	35	60	10
6-36 b)	O03A	WDS 3107	-/Oerlikon Metco	35	60	10
6-36 c)	O03A	WDS 3107	-/Oerlikon Metco	35	60	10
6-36 d)	O03A	WDS 3107	-/Oerlikon Metco	35	60	10
6-37 a)	RO90C	WDS 3107	-/Oerlikon Metco	35	60	10
6-37 b)	RO90C	WDS 3107	-/Oerlikon Metco	35	60	10
6-37 c)	RO90C	WDS 3107	-/Oerlikon Metco	35	60	10
6-37 d)	RO90C	WDS 3107	-/Oerlikon Metco	35	60	10
6-42 a)	-/HITACHI	063-ER IV	V13-142-o3	35	60	0
6-42 b)	-/HITACHI	080-ER IV	13T0136 2	35	60	10
6-43 a)	-/HITACHI	065-ER IV	V13-143-o3	35	60	0
6-43 b)	-/HITACHI	065-ER IV	V13-143-o3	35	60	0
6-44 a)	-/HITACHI	068-ER II	V13-145-o3	35	60	10
6-44 b)	-/HITACHI	068-ER II	V13-145-o3	35	60	10
6-47 a)	-/Lichtmikroskop JHU	WDS 2926	M13-143-TP	-/APS	-/APS	-/APS
6-47 b)	-/Lichtmikroskop JHU	WDS 2926	M13-143-TP	-/APS	-/APS	-/APS
6-47 c)	-/Lichtmikroskop JHU	WDS 2926	M13-143-TP	-/APS	-/APS	-/APS
6-55 a)	-/Keyence	-/Turbinenschaukelmodell	V12-185-o3	35	60	0
6-55 b)	-/Keyence	-/Turbinenschaukelmodell	V12-185-o3	35	60	0
6-55 c)	-/Keyence	-/Turbinenschaukelmodell	V12-185-o3	35	60	0
6-55 d)	-/Keyence	-/Turbinenschaukelmodell	V12-185-o3	35	60	0
6-55 e)	-/Keyence	-/Turbinenschaukelmodell	V12-185-o3	35	60	0
6-55 f)	-/Keyence	-/Turbinenschaukelmodell	V12-185-o3	35	60	0
6-55 g)	-/Keyence	-/Turbinenschaukelmodell	V12-185-o3	35	60	0
6-55 h)	-/Keyence	-/Turbinenschaukelmodell	V12-185-o3	35	60	0
6-55 i)	-/Keyence	-/Turbinenschaukelmodell	V12-185-o3	35	60	0
6-55 j)	-/Keyence	-/Turbinenschaukelmodell	V12-185-o3	35	60	0

Abbildung	REM-Auftrag	Probennummer	Protokolle	Ar (l/min)	He (l/min)	H2 (l/min)
6-55 k)	-/Keyennce	-/Turbinenschaukelmodell	V12-185-o3	35	60	0
6-55 l)	-/Keyennce	-/Turbinenschaukelmodell	V12-185-o3	35	60	0
6-55 m)	-/Keyennce	-/Turbinenschaukelmodell	V12-185-o3	35	60	0
6-55 n)	-/Keyennce	-/Turbinenschaukelmodell	V12-185-o3	35	60	0
6-55 o)	-/Keyennce	-/Turbinenschaukelmodell	V12-185-o3	35	60	0
6-55 p)	-/Keyennce	-/Turbinenschaukelmodell	V12-185-o3	35	60	0
6-58 a)	-/HITACHI	-/Turbinenschaukelmodell	V13-208-o3	35	60	0
6-58 b)	-/HITACHI	-/Turbinenschaukelmodell	V13-208-o3	35	60	0
6-58 c)	-/HITACHI	-/Turbinenschaukelmodell	V13-208-o3	35	60	0
6-58 d)	-/HITACHI	-/Turbinenschaukelmodell	V13-208-o3	35	60	0
6-73 a)	-/Keyennce	-	V11-252-o3	35	60	0
6-73 b)	-/Keyennce	-	V11-266-o3	35	60	0
6-75 a)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0
6-75 b)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0
6-75 c)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0
6-76 a)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0
6-76 b)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0
6-77 a)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0
6-77 b)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0
6-78 a)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0
6-78 b)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0
6-79 a)	-/HITACHI	-/Graphitstab	V13-213-o3	35	60	0
6-79 b)	-/HITACHI	-/Graphitstab	V13-214-o3	35	60	0
9-1 a)	-/Keyennce	-	V12-109-o3	35	60	0
9-2 b)	-/Keyennce	-	V12-110-o3	35	60	0
9-6 a)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0
9-6 b)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0
9-7 a)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0
9-7 b)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0
9-7 c)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0
9-8 a)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0
9-8 b)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0
9-8 c)	-/TEM	-	V11-270-o3	35	60	0

Abbildung	Strom (A)	Pulver	Drehzahl der Pulverfördererscheiben	Trägergas (l/min)
3-7 a)	2400/3min+2600	M6700	2x5%/1min+2x15%/2min+2x30%/19min	2x14/3min 2x 16
3-7 b)	2200	M6700	2x30%	2x16
6-1 a)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-1 b)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-1 c)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-1 d)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-3 a)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-3 b)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-3 c)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-3 d)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-4 a)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-5 a)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-5 b)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-5 c)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-5 d)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-5 e)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-8 a)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-8 b)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-8 c)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-8 d)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-9 a)	2400/3min+2600	M6700	2x5%/1min+2x15%/2min+2x30%/19min	2x14/3min 2x 16
6-9 b)	2400/3min+2600	M6700	2x2.5%/1min+2x10%/5min+2x30%/19.5min	2x14/3min 2x 16
6-9 c)	2400/10min+2600	M6700	2x5%/5min+2x15%/5min+2x30%/15min	2x14/10min 2x 16
6-9 d)	2400/22min+2600	M6700	2x5%/20min+2x15%/2min+2x30%/16min	2x14/22min 2x 16
6-10 a)	2400/3min+2600	M6700	2x5%/1min+2x15%/2min+2x30%/19min	2x14/3min 2x 16
6-10 b)	2400/3min+2600	M6700	2x2.5%/1min+2x10%/5min+2x30%/19.5min	2x14/3min 2x 16
6-10 c)	2400/10min+2600	M6700	2x5%/5min+2x15%/5min+2x30%/15min	2x14/10min 2x 16
6-10 d)	2400/22min+2600	M6700	2x5%/20min+2x15%/2min+2x30%/16min	2x14/22min 2x 16
6-12 a)	2400/22min+2600	M6700	2x5%/20min+2x15%/2min+2x30%/16min	2x14/22min 2x 16
6-13 a)	2400/10min+2600	M6700	2x5%/5min+2x15%/5min+2x30%/15min	2x14/10min 2x 16
6-13 b)	2400/3min+2600	M6700	2x5%/1min+2x15%/2min+2x30%/19min	2x14/3min 2x 16

Abbildung	Strom (A)	Pulver	Drehzahl der Pulverfördererreiben	Trägergas (l/min)
6-13 c)	2400/3min+2600	M6700	2x5%/1min+2x15%/2min+2x30%/19min	2x14/3min 2x 16
6-13 d)	2400	-/nur Voroxidiert	-	2x14
6-15 a)	2400/3min+2600	M6700	2x5%/1min+2x15%/2min+2x30%/19min	2x14/3min 2x 16
6-15 b)	2400/3min+2600	M6700	2x5%/1min+2x15%/2min+2x30%/19min	2x14/3min 2x 16
6-15 c)	2400/3min+2600	M6700	2x5%/1min+2x15%/2min+2x30%/19min	2x14/3min 2x 16
6-15 d)	2400/3min+2600	M6700	2x5%/1min+2x15%/2min+2x30%/19min	2x14/3min 2x 16
6-15 e)	2400/3min+2600	M6700	2x5%/1min+2x15%/2min+2x30%/19min	2x14/3min 2x 16
6-15 f)	2400/3min+2600	M6700	2x5%/1min+2x15%/2min+2x30%/19min	2x14/3min 2x 16
6-18 a)	2400/3min+2600	M6700	2x5%/1min+2x15%/2min+2x30%/19min	2x14/3min 2x 16
6-18 b)	2400/3min+2600	M6700	2x5%/1min+2x15%/2min+2x30%/19min	2x14/3min 2x 16
6-19 a)	2400/22min+2600	M6700	2x5%/20min+2x15%/2min+2x30%/16min	2x14/22min 2x 16
6-20 a)	2400/3min+2600	M6700	2x5%/1min+2x15%/2min+2x30%/19min	2x14/3min 2x 16
6-20 b)	2400/3min+2600	M6700	2x5%/1min+2x15%/2min+2x30%/19min	2x14/3min 2x 16
6-21 b)	-/APS	-/APS	-/APS	-/APS
6-25 a)	2600	GZO 356I SPL195	1x20%	2x16
6-25 b)	2200	GZO 356I SPL195	1x20%	2x16
6-25 c)	2600	GZO 356I SPL203	2x30%	2x16
6-25 d)	2200	GZO 356I SPL203	2x30%	2x16
6-25 e)	2200	GZO 356I SPL203	2x30%	2x16
6-27 a)	2200	GZO 356I SPL195	1x20%	2x16
6-27 b)	2200	GZO 356I SPL195	1x20%	2x16
6-27 c)	2600/2200	M6700/GZO 356I SPL203	2x30%/2x30%	2x16/ 2x16
6-27 d)	2600/2200	M6700/GZO 356I SPL203	2x30%/2x30%	2x16
6-27 e)	2600/2200	M6700/GZO 356I SPL203	2x30%/2x30%	2x16
6-29 a)	2200	M6700	2x30%	2x16
6-29 b)	2200	M6700	2x30%	2x16
6-30 a)	2400/22min+2600	M6700	2x5%/20min+2x15%/2min+2x30%/16min	2x14/22min 2x 16
6-30 b)	2400/22min+2600	M6700	2x5%/20min+2x15%/2min+2x30%/16min	2x14/22min 2x 16
6-31 a)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-32 a)	2400/22min+2600	M6700	2x5%/20min+2x15%/2min+2x30%/16min	2x14/22min 2x 16
6-32 b)	2400/22min+2600	M6700	2x5%/20min+2x15%/2min+2x30%/16min	2x14/22min 2x 16
6-33 a)	2400/22min+2600	M6700	2x5%/20min+2x15%/2min+2x30%/16min	2x14/22min 2x 16
6-33 c)	2400/22min+2600	M6700	2x5%/20min+2x15%/2min+2x30%/16min	2x14/22min 2x 16

Abbildung	Strom (A)	Pulver	Drehzahl der Pulverfördererscheiben	Trägergas (l/min)
6-34 a)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-34 b)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-35 a)	-/EB-PVD	-/EB-PVD	-/EB-PVD	-/EB-PVD
6-35 b)	-/EB-PVD	-/EB-PVD	-/EB-PVD	-/EB-PVD
6-35 c)	-/EB-PVD	-/EB-PVD	-/EB-PVD	-/EB-PVD
6-35 d)	-/EB-PVD	-/EB-PVD	-/EB-PVD	-/EB-PVD
6-36 a)	2200	M6700	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco
6-36 b)	2200	M6700	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco
6-36 c)	2200	M6700	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco
6-36 d)	2200	M6700	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco
6-37 a)	2200	M6700	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco
6-37 b)	2200	M6700	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco
6-37 c)	2200	M6700	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco
6-37 d)	2200	M6700	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco
6-42 a)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-42 b)	2200	M6700	2x30%	2x16
6-43 a)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-43 b)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-44 a)	2200	M6700	2x30%	2x16
6-44 b)	2200	M6700	2x30%	2x16
6-47 a)	-/APS	-/APS	-/APS	-/APS
6-47 b)	-/APS	-/APS	-/APS	-/APS
6-47 c)	-/APS	-/APS	-/APS	-/APS
6-55 a)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-55 b)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-55 c)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-55 d)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-55 e)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-55 f)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-55 g)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-55 h)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-55 i)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-55 j)	2600	M6700	2x30%	2x16

Abbildung	Strom (A)	Pulver	Drehzahl der Pulverfördererscheiben	Trägergas (l/min)
6-55 k)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-55 l)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-55 m)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-55 n)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-55 o)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-55 p)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-58 a)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-58 b)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-58 c)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-58 d)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-73 a)	2600	M6700	2x30%	2x16
6-73 b)	2400/3min+2600	M6700	2x5%/1min+2x15%/2min+2x30%/19min	2x14/3min 2x 16
6-75 a)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16
6-75 b)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16
6-75 c)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16
6-76 a)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16
6-76 b)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16
6-77 a)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16
6-77 b)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16
6-78 a)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16
6-78 b)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16
6-79 a)	2600	M6700	2x30%/2min	2x16
6-79 b)	2600	M6700	2x30%/2min	2x16
9-1 a)	2400	M6700	2x5%/35min	2x14
9-2 b)	2400	M6700	2x2,5%/35min	2x14
9-6 a)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16
9-6 b)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16
9-7 a)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16
9-7 b)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16
9-7 c)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16
9-8 a)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16
9-8 b)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16
9-8 c)	2400/3min+2600	M6700	2x2,5%/1min+2x10%/2min+2x30%/19,5min	2x14/3min 2x 16

Abbildung	Schwenkwinkel	Geschwindigkeit	Substrat	Geometrie (mm)	Umdrehungen (1/min)
3-7 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
3-7 b)	8°	1800°/min	VA mit BC	50x50	60
6-1 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-1 b)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-1 c)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-1 d)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-3 a)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-3 b)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-3 c)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-3 d)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-4 a)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-5 a)	8°	1800°/min	VA mit BC+400 µm APS	25x25	60
6-5 b)	8°	1800°/min	VA mit BC+400 µm seg APS	25x25	60
6-5 c)	8°	1800°/min	VA mit BC+50 µm APS	25x25	60
6-5 d)	8°	1800°/min	VA mit BC+50 µm APS	25x25	60
6-5 e)	8°	1800°/min	VA mit BC+400 µm seg APS	25x25	60
6-8 a)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-8 b)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-8 c)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-8 d)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-9 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-9 b)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-9 c)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-9 d)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-10 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-10 b)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-10 c)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-10 d)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-12 a)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-13 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-13 b)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60

Abbildung	Schwenkwinkel	Geschwindigkeit	Substrat	Geometrie (mm)	Umdrehungen (1/min)
6-13 c)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-13 d)	10°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-15 a)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-15 b)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-15 c)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-15 d)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-15 e)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-15 f)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-18 a)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-18 b)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-19 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-20 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-20 b)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-21 b)	-/APS	-/APS	In738 mit BC	Ø30	60
6-25 a)	8°	1800°/min	In738	Ø30	60
6-25 b)	8°	1800°/min	In738	Ø30	60
6-25 c)	8°	1800°/min	VA	25x25	60
6-25 d)	8°	1800°/min	VA	25x25	60
6-25 e)	8°	1800°/min	VA	25x25	60
6-27 a)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-27 b)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-27 c)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-27 d)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-27 e)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-29 a)	8°	1800°/min	Baustahl	50x50	60
6-29 b)	8°	1800°/min	Baustahl	50x50	60
6-30 a)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-30 b)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-31 a)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-32 a)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-32 b)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-33 a)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-33 c)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60

Abbildung	Schwenkwinkel	Geschwindigkeit	Substrat	Geometrie (mm)	Umdrehungen (1/min)
6-34 a)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-34 b)	8°	1800°/min	In738 mit BC	Ø30	60
6-35 a)	-/EB-PVD	-/EB-PVD	In738 mit BC	Ø30	-/EB-PVD
6-35 b)	-/EB-PVD	-/EB-PVD	In738 mit BC	Ø30	-/EB-PVD
6-35 c)	-/EB-PVD	-/EB-PVD	In738 mit BC	Ø30	-/EB-PVD
6-35 d)	-/EB-PVD	-/EB-PVD	In738 mit BC	Ø30	-/EB-PVD
6-36 a)	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco	In738 mit BC	Ø30	60
6-36 b)	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco	In738 mit BC	Ø30	60
6-36 c)	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco	In738 mit BC	Ø30	60
6-36 d)	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco	In738 mit BC	Ø30	60
6-37 a)	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco	In738 mit BC	Ø30	60
6-37 b)	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco	In738 mit BC	Ø30	60
6-37 c)	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco	In738 mit BC	Ø30	60
6-37 d)	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco	In738 mit BC	Ø30	60
6-42 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	50x50	60
6-42 b)	-/Oerlikon Metco	-/Oerlikon Metco	Baustahl	50x50	60
6-43 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	50x50	60
6-43 b)	8°	1800°/min	VA mit BC	50x50	60
6-44 a)	8°	1800°/min	Baustahl	50x50	60
6-44 b)	8°	1800°/min	Baustahl	50x50	60
6-47 a)	-/APS	-/APS	In738 mit BC	Ø30	60
6-47 b)	-/APS	-/APS	In738 mit BC	Ø30	60
6-47 c)	-/APS	-/APS	In738 mit BC	Ø30	60
6-55 a)-p)	240 mm (vertikal)	70 mm/s	VA	46x55	60
6-55 b)	240 mm (vertikal)	70 mm/s	VA	46x55	60
6-55 c)	240 mm (vertikal)	70 mm/s	VA	46x55	60
6-55 d)	240 mm (vertikal)	70 mm/s	VA	46x55	60
6-55 e)	240 mm (vertikal)	70 mm/s	VA	46x55	60
6-55 f)	240 mm (vertikal)	70 mm/s	VA	46x55	60
6-55 g)	240 mm (vertikal)	70 mm/s	VA	46x55	60
6-55 h)	240 mm (vertikal)	70 mm/s	VA	46x55	60
6-55 i)	240 mm (vertikal)	70 mm/s	VA	46x55	60
6-55 j)	240 mm (vertikal)	70 mm/s	VA	46x55	60

Abbildung	Schwenkwinkel	Geschwindigkeit	Substrat	Geometrie (mm)	Umdrehungen (1/min)
6-55 k)	240 mm (vertikal)	70 mm/s	VA	46x55	60
6-55 l)	240 mm (vertikal)	70 mm/s	VA	46x55	60
6-55 m)	240 mm (vertikal)	70 mm/s	VA	46x55	60
6-55 n)	240 mm (vertikal)	70 mm/s	VA	46x55	60
6-55 o)	240 mm (vertikal)	70 mm/s	VA	46x55	60
6-55 p)	240 mm (vertikal)	70 mm/s	VA	46x55	60
6-58 a)	480 mm (vertikal)	70 mm/s	VA mit BC	46x55	60
6-58 b)	480 mm (vertikal)	70 mm/s	VA mit BC	46x55	60
6-58 c)	480 mm (vertikal)	70 mm/s	VA mit BC	46x55	60
6-58 d)	480 mm (vertikal)	70 mm/s	VA mit BC	46x55	60
6-73 a)	480 mm (vertikal)	70 mm/s	VA mit BC	46x55	60
6-73 b)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-75 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-75 b)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-75 c)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-76 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-76 b)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-77 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-77 b)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-78 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-78 b)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
6-79 a)	0°	0°/min	Graphit	200xØ20	0
6-79 b)	0°	0°/min	Graphit	200xØ20	0
9-1 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	200xØ20	0
9-2 b)	8°	1800°/min	VA mit BC	200xØ20	0
9-6 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
9-6 b)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
9-7 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
9-7 b)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
9-7 c)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
9-8 a)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
9-8 b)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60
9-8 c)	8°	1800°/min	VA mit BC	25x25	60

Abbildung	Abstand (mm)	Temperatur Ø (°C)	Beschichtungsdauer (min)
3-7 a)	1000	1000	22
3-7 b)	1000	1000	16
6-1 a)	1000	1000	22
6-1 b)	1000	1000	22
6-1 c)	1000	1000	22
6-1 d)	1000	1000	22
6-3 a)	1000	1000	22
6-3 b)	1000	1000	22
6-3 c)	1000	1000	22
6-3 d)	1000	1000	22
6-4 a)	1000	1000	22
6-5 a)	1000	1000	12
6-5 b)	1000	1000	12
6-5 c)	1000	1000	18
6-5 d)	1000	1000	18
6-5 e)	1000	1000	12
6-8 a)	1000	1000	12
6-8 b)	1000	1000	12
6-8 c)	1000	1000	12
6-8 d)	1000	1000	12
6-9 a)	1000	1000	22
6-9 b)	1000	1000	22,5
6-9 c)	1000	1000	22
6-9 d)	1000	1000	38
6-10 a)	1000	1000	22
6-10 b)	1000	1000	22,5
6-10 c)	1000	1000	22
6-10 d)	1000	1000	38
6-12 a)	1000	1000	38
6-13 a)	1000	1000	22
6-13 b)	1000	1000	22

Abbildung	Abstand (mm)	Temperatur Ø (°C)	Beschichtungsdauer (min)
6-13 c)	1000	1000	22
6-13 d)	1000	1000	0
6-15 a)	1000	1000	22
6-15 b)	1000	1000	22
6-15 c)	1000	1000	22
6-15 d)	1000	1000	22
6-15 e)	1000	1000	22
6-15 f)	1000	1000	22
6-18 a)	1000	1000	22
6-18 b)	1000	1000	22
6-19 a)	1000	1000	38
6-20 a)	1000	1000	22
6-20 b)	1000	1000	22
6-21 b)	-/APS	--	1
6-25 a)	1000	1000	20
6-25 b)	1000	1000	20
6-25 c)	1000	1000	10
6-25 d)	1000	1000	15
6-25 e)	1000	1000	6
6-27 a)	1000	1000	60
6-27 b)	1000	1000	60
6-27 c)	1000	1000	9
6-27 d)	1000	1000	9
6-27 e)	1000	1000	9
6-29 a)	1000	1000	16
6-29 b)	1000	1000	16
6-30 a)	1000	1000	38
6-30 b)	1000	1000	38
6-31 a)	1000	1000	22
6-32 a)	1000	1000	38
6-32 b)	1000	1000	38
6-33 a)	1000	1000	38
6-33 c)	1000	1000	38

Abbildung	Abstand (mm)	Temperatur Ø (°C)	Beschichtungsdauer (min)
6-34 a)	1000	1000	22
6-34 b)	1000	1000	22
6-35 a)	-/EB-PVD	--	-/EB-PVD
6-35 b)	-/EB-PVD	--	-/EB-PVD
6-35 c)	-/EB-PVD	--	-/EB-PVD
6-35 d)	-/EB-PVD	--	-/EB-PVD
6-36 a)	-/Oerlikon Metco	--	-/Oerlikon Metco
6-36 b)	-/Oerlikon Metco	--	-/Oerlikon Metco
6-36 c)	-/Oerlikon Metco	--	-/Oerlikon Metco
6-36 d)	-/Oerlikon Metco	--	-/Oerlikon Metco
6-37 a)	-/Oerlikon Metco	--	-/Oerlikon Metco
6-37 b)	-/Oerlikon Metco	--	-/Oerlikon Metco
6-37 c)	-/Oerlikon Metco	--	-/Oerlikon Metco
6-37 d)	-/Oerlikon Metco	--	-/Oerlikon Metco
6-42 a)	1000	1000	22
6-42 b)	-/Oerlikon Metco	--	16
6-43 a)	1000	1000	17.5
6-43 b)	1000	1000	17.5
6-44 a)	1000	1000	11
6-44 b)	1000	1000	11
6-47 a)	-/APS	--	9
6-47 b)	-/APS	--	9
6-47 c)	-/APS	--	9
6-55 a)	1000	--	22
6-55 b)	1000	--	22
6-55 c)	1000	--	22
6-55 d)	1000	--	22
6-55 e)	1000	--	22
6-55 f)	1000	--	22
6-55 g)	1000	--	22
6-55 h)	1000	--	22
6-55 i)	1000	--	22
6-55 j)	1000	--	22

Abbildung	Abstand (mm)	Temperatur Ø (°C)	Beschichtungsdauer (min)
6-55 k)	1000	--	22
6-55 l)	1000	--	22
6-55 m)	1000	--	22
6-55 n)	1000	--	22
6-55 o)	1000	--	22
6-55 p)	1000	--	22
6-58 a)	1000	--	22
6-58 b)	1000	--	22
6-58 c)	1000	--	22
6-58 d)	1000	--	22
6-73 a)	1000	1000	22
6-73 b)	1000	1000	22
6-75 a)	1000	1000	22,5
6-75 b)	1000	1000	22,5
6-75 c)	1000	1000	22,5
6-76 a)	1000	1000	22,5
6-76 b)	1000	1000	22,5
6-77 a)	1000	1000	22,5
6-77 b)	1000	1000	22,5
6-78 a)	1000	1000	22,5
6-78 b)	1000	1000	22,5
6-79 a)	700	--	2
6-79 b)	1000	--	2
9-1 a)	1000	1000	35
9-2 b)	1000	1000	35
9-6 a)	1000	1000	22,5
9-6 b)	1000	1000	22,5
9-7 a)	1000	1000	22,5
9-7 b)	1000	1000	22,5
9-7 c)	1000	1000	22,5
9-8 a)	1000	1000	22,5
9-8 b)	1000	1000	22,5
9-8 c)	1000	1000	22,5

Abbildung	Schichtdicke (μm)
3-7 a)	276
3-7 b)	176
6-1 a)	296
6-1 b)	318
6-1 c)	318
6-1 d)	318
6-3 a)	250
6-3 b)	351
6-3 c)	344
6-3 d)	351
6-4 a)	342
6-5 a)	270
6-5 b)	237
6-5 c)	328
6-5 d)	328
6-5 e)	237
6-8 a)	251
6-8 b)	251
6-8 c)	251
6-8 d)	251
6-9 a)	268
6-9 b)	400
6-9 c)	276
6-9 d)	284
6-10 a)	268
6-10 b)	400
6-10 c)	276
6-10 d)	284
6-12 a)	284
6-13 a)	276
6-13 b)	280

Abbildung	Schichtdicke (μm)
6-13 c)	306
6-13 d)	0
6-15 a)	306
6-15 b)	306
6-15 c)	280
6-15 d)	280
6-15 e)	280
6-15 f)	414
6-18 a)	306
6-18 b)	306
6-19 a)	284
6-20 a)	150
6-20 b)	150
6-21 b)	100
6-25 a)	30
6-25 b)	26
6-25 c)	275
6-25 d)	297
6-25 e)	69
6-27 a)	170/86
6-27 b)	170/86
6-27 c)	277/241
6-27 d)	277/241
6-27 e)	277/241
6-29 a)	174
6-29 b)	174
6-30 a)	251
6-30 b)	251
6-31 a)	397
6-32 a)	251
6-32 b)	251
6-33 a)	251
6-33 c)	251

Abbildung	Schichtdicke (µm)
6-34 a)	397
6-34 b)	397
6-35 a)	396
6-35 b)	396
6-35 c)	396
6-35 d)	396
6-36 a)	116
6-36 b)	116
6-36 c)	116
6-36 d)	116
6-37 a)	116
6-37 b)	116
6-37 c)	116
6-37 d)	116
6-42 a)	275
6-42 b)	174
6-43 a)	105
6-43 b)	105
6-44 a)	50
6-44 b)	50
6-47 a)	405
6-47 b)	405
6-47 c)	405
6-55 a)	min: 80 max: 310
6-55 b)	min: 80 max: 310
6-55 c)	min: 80 max: 310
6-55 d)	min: 80 max: 310
6-55 e)	min: 80 max: 310
6-55 f)	min: 80 max: 310
6-55 g)	min: 80 max: 310
6-55 h)	min: 80 max: 310
6-55 i)	min: 80 max: 310
6-55 j)	min: 80 max: 310

Abbildung	Schichtdicke (µm)
6-55 k)	min: 80 max: 310
6-55 l)	min: 80 max: 310
6-55 m)	min: 80 max: 310
6-55 n)	min: 80 max: 310
6-55 o)	min: 80 max: 310
6-55 p)	min: 80 max: 310
6-58 a)	min: 300 max: 800
6-58 b)	min: 300 max: 800
6-58 c)	min: 300 max: 800
6-58 d)	min: 300 max: 800
6-73 a)	296
6-73 b)	268
6-75 a)	400
6-75 b)	400
6-75 c)	400
6-76 a)	400
6-76 b)	400
6-77 a)	400
6-77 b)	400
6-78 a)	400
6-78 b)	400
6-79 a)	an Schlifflposition min: 10 max: 100, absolutes max: 3000
6-79 b)	an Schlifflposition min: 20 max: 500, absolutes max: 5000
9-1 a)	76
9-2 b)	38
9-6 a)	400
9-6 b)	400
9-7 a)	400
9-7 b)	400
9-7 c)	400
9-8 a)	400
9-8 b)	400
9-8 c)	400

Band / Volume 277

Herstellung von Elektrodenstrukturen für Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien

A. Bunting (2015), v, 151 pp
ISBN: 978-3-95806-073-9

Band / Volume 278

Keramiken des Monazit-Typs zur Immobilisierung von minderen Actinoiden und Plutonium

J. M. Heuser (2015), viii, 212 pp
ISBN: 978-3-95806-076-0

Band / Volume 279

**IEK-3 Report 2015
Systems Research and Engineering for a Sustainable Energy Supply**

(2015)
ISBN: 978-3-95806-077-7

Band / Volume 280

**IEK-3 Report 2015
Systemforschung und -technik für eine nachhaltige Energieversorgung**

(2015)
ISBN: 978-3-95806-078-4

Band / Volume 281

Integration of the German energy transition in the EU-context

A. Ernst (2015), 76 pp
ISBN: 978-3-95806-079-1

Band / Volume 282

Modelling and Experimental Validation of the Viscosity of Liquid Phases in Oxide Systems Relevant to Fuel Slags

G. Wu (2015), XVI, 170 pp
ISBN: 978-3-95806-081-4

Band / Volume 283

Entwicklung von geträgerten protonenleitenden Dünnschichtmembranen für die Wasserstoffabtrennung

W. Deibert (2015), XI, 117 pp
ISBN: 978-3-95806-082-1

Band / Volume 284

Thermochemische Beständigkeit von keramischen Membranen und Katalysatoren für die H₂-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren

E. M. H. Forster (2015), X, 137 pp
ISBN: 978-3-95806-084-5

Band / Volume 285

**Spektrale aktinische Flussdichten und Photolysefrequenzen -
Untersuchungen in der atmosphärischen Grenzschicht und der freien
Troposphäre**

I. M. Lohse (2015), VI, 111, VII-XXIII pp

ISBN: 978-3-95806-086-9

Band / Volume 286

**Neue Charakterisierungsmethoden für die Gasdiffusionslage in PEM-
Brennstoffzellen vor dem Hintergrund produktionsprozessbedingter
Materialschwankungen**

S. M. Bach (2015), VIII, 149 pp

ISBN: 978-3-95806-088-3

Band / Volume 287

**Using the anisotropy of electrical properties for the characterization
of sedimentological structures and preferential flow processes**

S. Al-Hazaimay (2015), xxii, 94 pp

ISBN: 978-3-95806-090-6

Band / Volume 288

**Aktivitätsuntersuchungen und Methoden zur Regeneration von
Katalysatoren für die autotherme Reformierung von Dieselmotoren**

K. Löhken (2015), II, 147 pp

ISBN: 978-3-95806-093-7

Band / Volume 289

**Large-Scale Three Dimensional Modelling
of a Direct Methanol Fuel Cell Stack**

J. W. McIntyre (2015), 138 pp

ISBN: 978-3-95806-094-4

Band / Volume 290

**Abscheidung von Wärmedämmschichtsystemen mit dem Plasma Spray-
Physical Vapor Deposition- (PS-PVD-) Prozess – Untersuchung des
Prozesses und der hergestellten Schichten**

S. Rezanka (2015), XII, 204 pp

ISBN: 978-3-95806-095-1

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter

<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Abscheidung von Wärmedämmschichtsystemen mit dem Plasma Spray-Physical Vapor Deposition- (PS-PVD-) Prozess – Untersuchung des Prozesses und der hergestellten Schichten

Stefan Rezanka

