

Methodik und ganzheitliche Prozessoptimierung zur Effizienzsteigerung des atmosphärischen Plasmaspritzens von Wärmedämmschichten

Dissertation zur Erlangung des
akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik
der Technischen Universität Ilmenau

von Dipl.-Ing. Sebastian Mihm

1. Gutachter: PD Dr.-Ing. habil. B. Dzur
2. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h.c. P. Schaaf
3. Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. J. P. Bergmann
4. Gutachter: Dr.-Ing. H. Gruner

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 31.01.2017

Kurzfassung

Verbunden mit dem globalen Wirtschaftswachstum und der überproportional wachsenden Nachfrage nach Rohstoffen, wirken sich stetig steigende Energie- und Rohstoffpreise auf die Wirtschaftlichkeit des atmosphärischen Plasmaspritzens von Wärmedämmschichten im Gasturbinenbau aus. Um diese Schichtsysteme basierend auf keramischen, porösen Yttrium-stabilisierten Zirkonoxid-schichten auch zukünftig wirtschaftlich wie auch ressourcenoptimiert zu produzieren, muss der Verknappung von Rohstoffen durch Erhöhung der Energie- und Ressourceneffizienz entgegenge-wirkt werden. Das zentrale Forschungsthema der vorliegenden Arbeit beinhaltet die Entwicklung einer Methodik zur Effizienzsteigerung des atmosphärischen Plasmaspritzens von Wärmedämm-schichten unter beibehalten qualifizierter und bekannter Schichteigenschaften.

Unter Verwendung des industriell weitverbreiteten Ein-Anoden-Kathoden Gleichstromplasmagene-rators F4/MC60, wird basierend auf einer konvergent-divergenten Düsengeometrie (VMT_1.0) eine Methodik zur ganzheitlichen Prozessoptimierung entwickelt und validiert. Auf Grundlage von 12 definierten Prozessparametern erfolgt über die Messgegenstände Spritzfleck, String, Beschich-tungsplatte eine schrittweise Optimierung von Plasma-, Partikel- und Schichteigenschaften. In Ver-bindung mit der Auswertung effizienzbeschreibender Größen (Auftragwirkungsgrad, effektiver Schichtauftrag pro Zeit) und Schichteigenschaften (Porosität, Schichtdicke) wird durch den ganz-heitlichen Optimierungsansatz eine signifikante Effizienzsteigerung bei vergleichbarer Schichtqua-lität erreicht. Die erzielten Ergebnisse, eine Reduktion des Pulververbrauchs und der Beschich-tungszeit um ca. 50 % sowie ein Schichtauftrag pro Zeit von $59 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ verdeutlichen, dass mit dem Ein-Kathoden-Anoden System Prozesseigenschaften zu realisieren sind, die normalerweise nur durch Mehr-Anoden/Kathoden- und Hochenergie-Applikationen erreicht werden.

Durch Prozesscharakterisierungen der optimierten Plasma-, Partikel- und Schichteigenschaften mit Hilfe verschiedener diagnostischer Messverfahren (Enthalpiesonde, SprayWatch, ICP-Sensor) und der Vergleich mit der Ausgangssituation, werden die Ergebnisse der einzelnen Entwicklungsphasen der Methodik validiert und das Prozessverständnis für das atmosphärischen Plasmaspritzen verbes-sert. Dabei werden Prozessdefizite hinsichtlich schwankender Düsenstandzeiten der konvergent-divergenten Düsengeometrie aufgezeigt, die durch eine eingeschränkte Anodenfußpunkt-bewegung des Lichtbogens verursacht sind. Untersuchungen des Einflusses unterschiedlicher konvergent-divergenter Düsengeometrie (VMT_1.0, VMT_2.0, VMT_3.0) auf den Plasmaspritzprozess in Verbindung mit den entwickelten Parametern sowie numerische Strömungssimulationen, beschrei-ben die Ursache der unterdrückten Anodenfußpunkt-bewegung und bilden Voraussetzung für das Auslegen einer neuartigen konvergent-zweistufigen divergenten Düsengeometrie (VMT_4.0, 3-Zonen-Düse). Durch ihre geometrisch gegliederte Gestaltung wird die Anodenfußpunkt-bewegung erhöht und zeitgleich die Prozesseigenschaften der entwickelten Parameter bezüglich Effizienz und Schichtqualität beibehalten. Sie stellt eine weitere Prozessverbesserung dar und bil-det das Bindeglied zwischen zylindrischer und konvergent-divergenter Düsengeometrie.

Abstract

Due to the global economic growth and a disproportionate increase in demand for resources, steadily rising prices for energy and raw materials are affecting the economic viability of atmospheric plasma spraying of thermal barrier coatings on gas turbine components. To secure an economic and resource optimized production of these porous, ceramic yttria-stabilized zirconia coatings, the scarcity of raw materials must be counteracted by improved energy and resource efficiency. Focus of present work is the development of a methodology to improve the efficiency of the atmospheric plasma spraying process of thermal barrier coatings by keeping existing and qualified coating properties constant.

Based on the most widely used single cathode-anode DC plasma torch F4/MC60 and in combination with a convergent-divergent nozzle design (VMT_1.0), a method for holistic process optimisation is developed and validated. On the basis of 12 defined process variables, a stepwise optimisation of plasma, particle and coating properties is demonstrated using spray spot, string and coating plate as test objects. In conjunction with analysis of variables that describe the efficiency (deposition efficiency, effective powder deposition rate) and coating properties (coating porosity, thickness), a significant increase of process economy by realizing comparable coating quality is achieved. The results obtained - a reduction in powder consumption and coating time of approximately 50 %, and an effective powder deposition rate of $59 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ - show that with a single cathode-anode system, process properties are achievable which are generally only realized by multi cathode/anode- and high-energy applications.

The results of the development steps are validated through characterisation of the optimised plasma, particle, and coating properties by several diagnostic measurement systems (enthalpy probe, SprayWatch, ICP-senor). In comparison with the initial coating process properties, contributions are made towards better comprehension of the atmospheric plasma spraying. Thereby process deviations in terms of varying nozzle lifetime for the convergent-divergent geometry are identified due to a restricted arc movement of the anode attachment. Analysis of the influence of different convergent-divergent nozzle geometries (VMT_1.0, VMT_2.0, VMT_3.0) to the spray process and computational fluid dynamics explain the reason for the restricted arc movement. This represents a prerequisite for the design of a new convergent, two-stage divergent nozzle geometry (VMT_4.0, 3-zone-nozzle), which improves the arc movement and keeps the properties of the developed process at the same time.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VI
Symbol- und Formelverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	2
2.1 Plasmaspritzen und DC-Plasmageneratoren	2
2.2 Thermisch gespritzte Wärmedämmschichten im Gasturbinenbau	8
3 Motivation	14
4 Grundlagen des atmosphärischen Plasmaspritzens von Wärmedämmschichten	18
4.1 Plasmagaszusammensetzung und thermodynamische Eigenschaften	18
4.2 DC-Plasmagenerator – Aufbau und Funktion	21
4.2.1 Gleichstromlichtbogen	22
4.2.2 Plasmafreistrahler	28
4.3 Interaktion Plasma und Partikel	30
4.4 Thermische Spritzschicht	36
4.4.1 Schichtbildung	36
4.4.2 Einflussgrößen auf die Schichtporosität	37
4.5 Strömungsgrundlagen	40
4.6 Zirkonoxid	47
5 Methodische Vorgehensweise	51
5.1 Charakterisierung der Ausgangssituation	51
5.2 Entwicklungsmethodik	56
5.3 Verwendete Anodengeometrie für den DC-Plasmagenerator	60
5.4 Verwendete Spritzzusätze	62
6 Charakterisierungsmethoden und Messverfahren	64
6.1 Definition – Spritzfleck, String, Schicht	64
6.2 Berechnung – Auftragwirkungsgrad und Schichtauftrag pro Zeit	65
6.3 Bestimmung der Schichtporosität und Schichtdicke	67
6.4 Strom-Spannungs-Messungen	70
6.5 Messung der Spannungsfluktuationen	70
6.6 Bestimmung der Plasmaeigenschaften und des thermischen Wirkungsgrads	71
6.7 Enthalpiesonde	72
6.8 SprayWatch	74
6.9 In-Situ Coating Properties (ICP)	76
6.10 Strömungssimulation	80
7 Ergebnisse	82
7.1 Methodik der Prozessoptimierung	82
7.1.1 Optimierung der Plasmaeigenschaften, Versuchsreihe a)	82
7.1.1.1 Plasmagaszusammensetzung	82
7.1.1.2 Plasmaleistung	87

7.1.2	Optimierung der Partikeleigenschaften, Versuchsreihe b)	88
7.1.2.1	Pulverförderrate und Trägergasstrom	89
7.1.2.2	Kornfraktion und Spritzabstand	91
7.1.3	Optimierung der Schichtbildung, Versuchsreihe c)	100
7.1.4	Resultate der entwickelten Methodik	106
7.2	Vergleich optimierter Prozess und Ausgangssituation	107
7.2.1	Plasmaeigenschaften	107
7.2.2	Partikeleigenschaften	111
7.2.3	Schichteigenschaften	114
7.3	Prozessstabilität und Reproduzierbarkeit	118
7.3.1	Einfluss Gasverteiler	125
7.3.2	Einfluss Gesamtdurchsatz	129
7.3.3	Einfluss Anodengeometrie	135
7.4	Anodengeometrie – der Einfluss auf Strom-Spannungskennlinie und Spannungsfluktuationen	141
7.5	Strömungssimulation und Auslegung einer neuartigen Anodengeometrie	148
7.5.1	Standard Düse und Ausgangsparameter	150
7.5.2	Standard-Düse und optimierter Parameter	152
7.5.3	VMT_1.0 Düse und optimierter Parameter	153
7.5.4	VMT_4.0 Düse und optimierter Parameter	155
8	Zusammenfassung	160
9	Quellenverzeichnis	163
10	Anhang	175
	Anhang 1: Modellgleichungen – Interaktion Partikel im Plasma	175

Abkürzungsverzeichnis

A&S	engl. agglomerated&sintered, agglomeriert&gesinterte Partikel
APS	engl. Atmospheric Plasma Spraying, Atmosphärisches Plasmaspritzen
BC	engl. Bond Coat, Haftvermittlerschicht
CFD	engl. Computational Fluid Dynamics, numerische Strömungsmechanik
D-Gun	engl. Detonation Gun, Detonationsspritzpistole
DC	engl. Direct Current, Gleichstrom
DIN EN	Deutsches Institut für Normung, Europäische Norm
EB-PVD	engl. Electron Beam Physical Vapor Deposition, Physikalische Gasphasenabscheidung mittels Elektronenstrahlverdampfer
F&C	engl. fused&crushed, geschmolzene&gebrochene Partikel
F4/MC60	Gleichstromplasmaspritzpistole der Firma Oerlikon Metco/Medicoat
FSZ	engl. fully stabilized zirconia, vollstabilisiertes Zirkonoxid
HOSP	engl. hollow sperical particle, hohle sphärische Partikel
HVOF	engl. High Velocity Oxygen Fuel, Hochgeschwindigkeitsflammspritzen
ICP	engl. In situ coating properties, Messgerät zur Bestimmung von der Spannung (Schicht-Substrat) während des Beschichtungsprozesses
LPSS-TF	engl. low preussre plasma spraying-thin film, Niederdruck-Dünnschicht-Plasmaspritzen
pbns	engl. pressure based Navier-Stokes
PFR	Pulverförderrate
PS-PVD	engl. Plasma Spray Physical Vapor Deposition, Physikalische Gasphasenabscheidung mittels Plasmaspritzen
PSZ	engl. partly stabilized zirconia, teilstabilisiertes Zirkonoxid
PTA	engl. plasma transferred arc, Plasma-Pulver-Auftragsschweißen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	engl. Radio Frequency
SF	Spritzfleck
sst	engl. shear-stress-transport, Modell in der Strömungsmechanik
TBC	engl. Thermal Barrier Coating, Wärmedämmschicht
TGO	engl. Thermal Grown Oxide, thermisch gewachsenes Oxid
TS	Thermisches Spritzen
TZP	engl. tetragonal zirconia polycrystal, polykristallines tetragonales Zirkonoxid
VPS	engl. Vacuum Plasma Spraying, Vakuum-Plasmaspritzen
WDS	Wärmedämmschicht
Wire Arc	Lichtbogendrahtspritzen
YSZ	engl. yttria stabilized zirconia, Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid

Symbol- und Formelverzeichnis

Lateinische Zeichen

A	Fläche	$[m^2]$
$A_{Partikel}$	Flächeninhalt der Partikeloberfläche	$[m^2]$
$A_{Substrat}$	Substratfläche	$[mm^2]$
AF	Amplitudenfaktor	-
a	Schallgeschwindigkeit	$[m \cdot s^{-1}]$
$a_{Partikel}$	Partikelbeschleunigung	$[m \cdot s^{-2}]$
c	Strömungsgeschwindigkeit	$[m \cdot s^{-1}]$
c_0	Lichtgeschwindigkeit = 299 793 458	$[m \cdot s^{-1}]$
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konst. Druck	$[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$
c_v	spezifische Wärmekapazität bei konst. Volumen	$[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$
c_w	Widerstandsbeiwert	-
c_{pH_2O}	spezifische Wärmekapazität = 4.182	$[kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$
$c_{pPlasma}$	spezifische Wärmekapazität des Plasmas	$[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$
c_{PG}	spezifische Wärmekapazität Gas	$[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$
$c_{pPartikel}$	spezifische Wärmekapazität Partikel	$[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$
DE	Auftragwirkungsgrad	$[\%]$
d	Durchmesser	$[mm]$
$d_{Grenzfläche}$	Dicke Grenzfläche um ein Partikel	$[m]$
$d_{Partikel}$	Partikeldurchmesser	$[\mu m]$
d_{TBC}	Schichtdicke der Wärmedämmschicht	$[m]$
d_B	Schichtdicke	$[m]$
d_s	Substratdicke	$[m]$
E	elektr. Feldstärke	$[V \cdot m^{-1}]$
E_B	effektiver Elastizitätsmodul der Schicht	$[Pa]$
E_B	Elastizitätsmodul der Schicht	$[Pa]$
E_S	effektiver Elastizitätsmodul des Substrats	$[Pa]$
E_S	Elastizitätsmodul des Substrats	$[Pa]$
f	Frequenz	$[Hz]$
f_F	Anzahl Freiheitsgrade	-
F	Kraft	$[N]$
F_T	Trägheitskraft	$[N]$
F_W	Widerstandskraft	$[N]$
g	Erdbeschleunigung = 9.81	$[m \cdot s^{-2}]$
h	spezifische Enthalpie	$[J \cdot kg^{-1}]$
h_1	Plancksches Wirkungsquantum = $6.626 \cdot 10^{-34}$	$[J \cdot s]$
h_G	spezifische Gasenthalpie	$[J \cdot kg^{-1}]$
h_{Plasma}, h_p	spezifische Plasmaenthalpie	$[J \cdot kg^{-1}]$
h_s	statische spezifische Enthalpie	$[J \cdot kg^{-1}]$
h_t	spezifische Totalenthalpie	$[J \cdot kg^{-1}]$
I	elektr. Stromstärke	$[A]$
k	Boltzmann-Konstante $1.38066 \cdot 10^{-23}$	$[J \cdot K^{-1}]$
l_{LB}	Lichtbogenlänge	$[mm], [m]$
l_p	Streifenlänge	$[m]$

l_{Plasma}	Länge des Plasmafreistrahls	[mm]
$L_{MPartikel}$	latente Schmelzwärme Partikel	[MJ·kg ⁻¹]
M	molare Masse	[kg·mol ⁻¹]
M	Moment	[N·m]
m	Masse	[g]
Ma	Mach-Zahl	-
$m_{aufgetragen}$	Schichtgewicht	[g]
$m_{gefördert}$	Masse geförderter Spritzzusatz	[g]
$m_{partikel}$	Partikelmasse	[kg]
$m_{Schicht}$	Schichtgewicht	[g]
m_{SF}	Spritzfleckgewicht	[g]
\dot{m}_{Gas}	Massendurchsatz der Arbeitsgase	[kg·s ⁻¹]
\dot{m}_{H_2O}	Kühlwasserdurchsatz	[kg·s ⁻¹]
\dot{m}_{eff}	effektive Pulverauftragsrate	[g·min ⁻¹]
\dot{m}_G	Massendurchsatz Gase	[kg·s ⁻¹]
$\dot{m}_{Gasgemisch}$	Massendurchsatz der Arbeitsgase	[kg·s ⁻¹]
\dot{m}_{Pulver}	Pulverförderrate	[g·min ⁻¹]
n	Übergänge	-
N_1, N_2	Intensität	[W·m ⁻²]
n_{Layer}	Lagenanzahl	-
Nu	Nusselt-Zahl	-
P	elektr. Leistung	[W]
p	Druck	[Pa]
p_d	dynamischer Druck	[Pa]
p_E	Druck am Düseneingang	[Pa]
P_{el}	elektr. Leistung	[W]
P_{Plasma}	Plasmaleistung	[W]
p_S	statischer Druck	[Pa]
p_t	totaler Druck	[Pa]
p_U	Druck am Düsenausgang, Umgebungsdruck	[Pa]
P_{Sample}	Kühlwasserleistung Enthalpiesonde, geöffnet	[W]
P_{tare}	Kühlwasserleistung Enthalpiesonde, geschlossen	[W]
P_{H_2O}	Kühlwasserleistung	[W]
Q	Wärmestromdichte	[W·m ⁻²]
\dot{Q}	Wärmestrom	[W]
$\dot{Q}_{Partikel}$	Wärmestrom im Partikel	[W]
$\dot{Q}_{Strahlung}$	Strahlungsleistung	[W]
\dot{Q}_{zu}	zugeführter Wärmestrom	[W]
R	allgemeine Gaskonstante = 8.314	[J·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
r	Krümmungsradius	[m]
$r_{partikel}$	Partikelradius	[µm]
r_{LB}	Lichtbogenradius	[mm]
R_a	Rauheit	[µm]
R_e	Reynoldszahl	-
R_{LB}	elektr. Widerstand des Lichtbogens	[Ω]
R_S	spezifische Gaskonstante	[J·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
S	Entropie	[J·K ⁻¹]

S_m	Wärmestrompotential, gemittelt	[W · m ⁻¹]
S_{Plasma}	Wärmestrompotential Plasma	[W · m ⁻¹]
$S_{Partikel}$	Wärmestrompotential auf Partikeloberfläche	[W · m ⁻¹]
$s_{Partikel}$	Weg des Partikels im Plasma	[mm]
T	Temperatur	[K]
t	Zeit	[s]
$t_A / t_{A\ Partikel}$	Partikelauenthaltszeit im Plasma	[s]
t_B	Belichtungszeit	[s]
t_{down}	Zeit für Spannungsänderung von max. zu min. (Spannungsfluktuation)	[ms]
T_G	Gastemperatur	[K]
t_H	Haltezeit	[s]
T_{H2O}	Kühlwassertemperatur	[K]
T_{Plasma}	Plasmatemperatur	[K]
$T_{Partikel}$	Partikeltemperatur	[K]
$T_{0\ Partikel}$	Partikeltemperatur beim Eindringen ins Plasma	[K]
T_{BC}	Oberflächentemperatur Haftvermittlerschicht	[K]
$T_{S\ Partikel}$	Partikelschmelztemperatur	[K]
T_{TBC}	Oberflächentemperatur Wärmedämmschicht	[K]
$T_P\ Partikel, T_P$	Plasmatemperatur	[K]
T_s	statische Temperatur	[K]
T_t	totale Temperatur	[K]
$t_s\ Partikel$	Zeit bis zum vollständigen Partikelaufschmelzen	[s]
t_{up}	Zeit für Spannungsänderung von min. zu max. (Spannungsfluktuation)	[ms]
U	elektr. Spannung	[V]
U_A	Anodenfallspannung	[V]
U_K	Kathodenfallspannung	[V]
U_{LB}	Lichtbogenspannung	[V]
u	spezifische innere Energie	[J · kg ⁻¹]
V	Versatz	[mm]
v	Geschwindigkeit	[m · s ⁻¹]
$v_{Partikel}$	Partikelgeschwindigkeit beim Verlassen des Plasmas	[m · s ⁻¹]
$v_{0\ Partikel}$	Anfangsgeschwindigkeit der Partikel im Plasma	[m · s ⁻¹]
v_{Plasma}	Plasmageschwindigkeit	[m · s ⁻¹]
$v_{relativ}$	Relativgeschwindigkeit	[m · s ⁻¹]
v_R	Robotergeschwindigkeit	[mm · s ⁻¹]
ν_B	Poissonzahl der Schicht	-
ν_S	Poissonzahl des Substrats	-
\dot{V}	Volumendurchsatz	[nl · min ⁻¹]
$\dot{V}_{Gasgemisch}$	Volumendurchsatz der Arbeitsgase	[m ³ · s ⁻¹]
$W_{In-Flight}$	In-Flight-Energie	[J]
W_S	Energie bis zum Erreichen der Schmelztemperatur	[J]
$W_{Schmelz}$	Schmelzenthalpie	[J]
x	Weg (x-Koordinate) in Strömungsrichtung	[m]
z	Höhe	[m]

Griechische Zeichen

α	Ausdehnungskoeffizient	[K ⁻¹]
α_P	Wärmeübergangskoeffizient	[W·m ⁻² ·K ⁻¹]
β	Abbildungsmaßstab	-
ΔT	Temperaturdifferenz	[K]
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante = $5.67 \cdot 10^{-8}$	[W·m ⁻² ·K ⁻⁴]
σ	Spannung	[Pa]
σ_e	Spannung der jeweiligen aufgetragenen Schichtlage	[Pa]
$\varepsilon, \varepsilon_1, \varepsilon_2$	Emissionsgrad	-
η_{th}	thermischer Wirkungsgrad	[%]
η_{Plasma}	Plasmaviskosität	[kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹] [Pa·s]
κ	Isentropenexponent	-
κ_1	Krümmung	[m ⁻¹]
κ_{LB}	elektr. Leitfähigkeit des Lichtbogens	[S·m ⁻¹]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
λ_1, λ_2	Wellenlänge Strahlung	[nm]
$\lambda_{Grenzfläche}$	Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche um Partikel	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
λ_{TBC}	Wärmeleitfähigkeit der Wärmedämmschicht	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
λ_{Plasma}	Plasmawärmeleitfähigkeit	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
π	Kreiszahl Pi = 3.14159	-
ρ	Dichte	[kg·m ⁻³]
$\rho_{Gasgemisch}$	Dichte der Arbeitsgase	[kg·m ⁻³]
$\rho_{Partikel}$	Partikeldichte	[kg·m ⁻³]
ρ_{Plasma}, ρ_P	Plasmadichte	[kg·m ⁻³]
ρ_s	statische Dichte	[kg·m ⁻³]
ρ_t	totale Dichte	[kg·m ⁻³]
ζ	Formfaktor	-

1 Einleitung

Der technologische Fortschritt mit der Zielsetzung, Leistung und Wirkungsgrad von Maschinen stetig zu erhöhen, ist mit steigenden Anforderungen an die Bauteile und somit deren Werkstoffe verbunden. Schon heute werden in der Industrie Bauteileigenschaften gefordert, die die Basiswerkstoffe allein nicht mehr erfüllen können [Math2009]. Die Oberflächenbeschichtung von Bauteilen ist daher ein notwendiges Werkzeug, um über verschiedene Werkstoffkombinationen neue bzw. verbesserte Bauteileigenschaften zu erreichen. In diesem Zusammenhang stellen die thermischen Spritzverfahren eine Schlüsseltechnologie in der Oberflächentechnik dar. So kann durch thermisch gespritzte Funktions- und Schutzschichten die Funktionalität von Bauteilen erweitert bzw. verbessert oder deren Lebensdauer verlängert werden. Speziell mittels Plasmaspritzen lassen sich eine Vielzahl von Schichtsystemen realisieren, sodass dieses thermische Spritzverfahren in verschiedensten Bereichen der Industrie Anwendung findet.

Ein Hauptanwendungsgebiet des Plasmaspritzens liegt im Gasturbinenbau. Hier werden thermisch hoch belastete Gasturbinenbauteile durch atmosphärisches Plasmaspritzen (APS – engl.: Atmospheric Plasma Spraying) mit Wärmedämmschichten versehen. Diese Schichtsysteme stellen die Grundlage für effizientere wie auch leistungsfähigere Gasturbinen dar [Sche2002]. Neben dem atmosphärischen Plasmaspritzen von Wärmedämmschichten finden ebenso die physikalische Gasphasenabscheidung mit Elektronenstrahlverdampfer (EB-PVD – engl.: Electron Beam Physical Vapor Deposition) und das vergleichsweise junge Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung mittels Plasma (PS-PVD – engl.: Plasma Spray Physical Vapor Deposition) industrielle Anwendung. Charakteristisch für jede dieser Technologien ist das Funktionsprinzip und damit verbunden die realisierten, spezifischen Schichteigenschaften [Beel1999], [Bose2007], [Nies2011]. In Abhängigkeit des Anforderungsprofils der Bauteile sowie deren Geometrie werden die genannten Beschichtungsverfahren spezifisch im Gasturbinenbau eingesetzt.

In der Gasturbinenindustrie besitzt das atmosphärische Plasmaspritzen die weiteste Verbreitung. Dies ist einerseits historisch begründet, da das Verfahren seit über 30 Jahren für die Beschichtung von Gasturbinenbauteilen eingesetzt wird. Andererseits ist es im Gegensatz zum EB-PVD und PS-PVD möglich, durch eine höhere Prozessflexibilität geometrisch komplexe wie auch große Bauteile zu beschichten. Kennzeichnend für das Verfahren ist allerdings ein hoher Werkstoffverbrauch sowie eine aufwendige Prozessführung zum Beschichten komplexer Bauteilgeometrie. Mit dem globalen Wirtschaftswachstum, der überproportional wachsenden Nachfrage nach Rohstoffen und der begrenzten Ressourcenverfügbarkeit wirken sich die stetig steigenden Preise für Energie und Rohstoffe auch auf die Wirtschaftlichkeit des atmosphärischen Plasmaspritzens von Wärmedämmschichten aus. Um weiterhin wirtschaftlich wie auch ressourcenoptimiert zu produzieren, muss der Verknappung von Rohstoffen durch Erhöhung der Energie- und Ressourceneffizienz entgegengewirkt werden. Im Gegensatz zu den klassischen Entwicklungsansätzen der Beschichtungstechnik mit dem Ziel, neue bzw. verbesserte Schichtsysteme/eigenschaften zu erreichen, beinhaltet das zentrale Forschungsthema der vorliegenden Arbeit die Entwicklung einer Methodik zur Effizienzsteigerung des atmosphärischen Plasmaspritzens von Wärmedämmschichten. In Anbetracht, dass die Entwicklung neuer Schichtsysteme mit veränderten Eigenschaften zwar Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten ist, aber eine – wenn überhaupt erfolgreiche – industrielle Umsetzung einige Jahrzehnte dauert (zahlreiche zeit-/kostenaufwendige Validierungsschritte), erscheint es zwingend notwendig, aktuelle Beschichtungsprozesse mit qualifizierten und bekannten Schichteigenschaften hinsichtlich der Effizienz zu verbessern.

2 Stand der Technik

2.1 Plasmaspritzen und DC-Plasmageneratoren

Das atmosphärische Plasmaspritzen ist nach DIN EN 657:2005 den thermischen Spritzverfahren zugeordnet. Kennzeichnend für diese Beschichtungsverfahren ist, dass mittels Spritzgerät, Spritzzusätze (i.A. in Pulver-, Draht-, Stabform) ab-, an- bzw. aufgeschmolzen, zerstäubt und mit Prozessgasstrom auf die zu beschichtende Bauteiloberfläche aufgespritzt werden. Auf der Bauteiloberfläche verformen und erstarren die schmelzflüssigen und/oder teigigen Spritzpartikel und bilden durch Überlagerung die charakteristische Spritzschicht aus. Das Substrat wird dabei nicht aufgeschmolzen. Eine Einteilung der thermischen Spritzverfahren nach der Art des Energieträgers wird durch DIN EN 657:2005 vorgenommen (Abbildung 2.1).

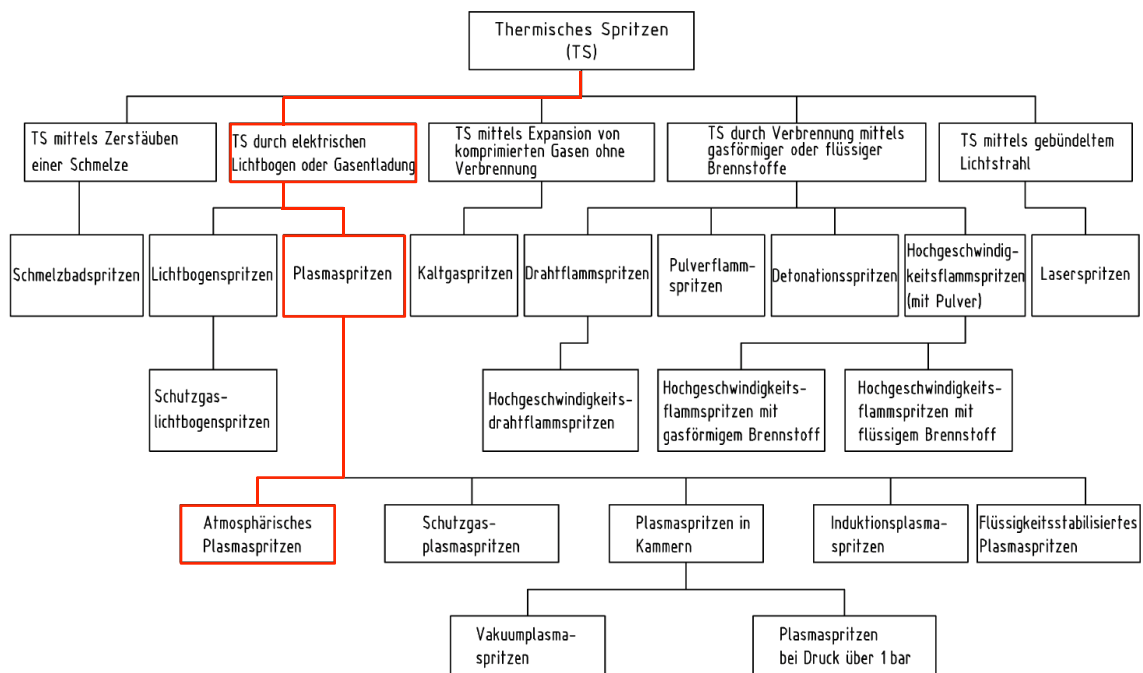


Abbildung 2.1: Einteilung der thermischen Spritzverfahren nach verwendeten Energieträgern, DIN EN 657:2005

Grundlage der thermischen Spritzverfahren bildet thermische und kinetische Energie. Diese wird von Spritzgeräten durch Energieumwandlung aus elektrischer Energie (z.B. Generieren eines Lichtbogens beim Atmosphärischen Plasmaspritzens) oder chemischer Energie (z.B. Verbrennung beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzens) erzeugt und auf die zugeführten Spritzwerkstoffe übertragen. Den thermischen Spritzverfahren liegt somit das prinzipielle Funktionsprinzip nach Abbildung 2.2 zugrunde.

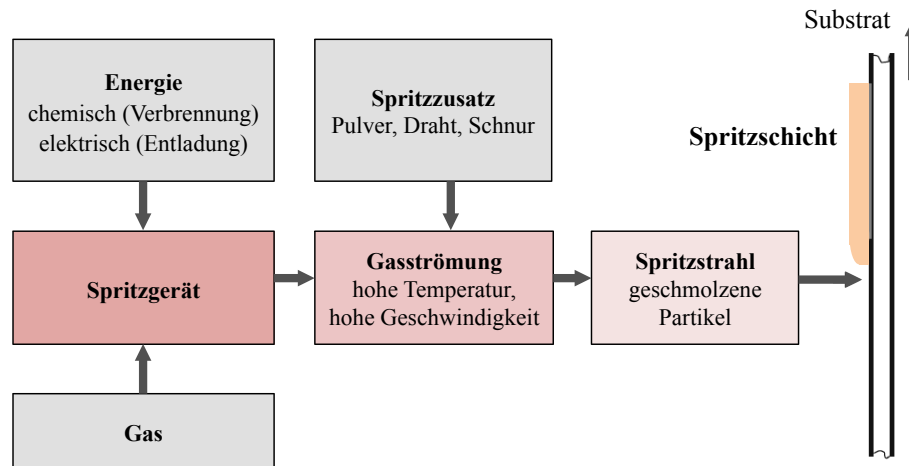


Abbildung 2.2: Funktionsprinzip des thermischen Spritzens [Fauc2014]

Der Inhalt bzw. Wert der vom Spritzgerät erzeugten Energie stellt folglich einen wesentlichen Einflussfaktor für Wahl und Verwendung der Spritzzusatzwerkstoffe dar. In diesem Zusammenhang haben sich die Gleichstrom- bzw. DC-Plasmaspritzverfahren als vielseitigste Beschichtungstechnologie unter den thermischen Spritzverfahren etabliert. Aufgrund der unterschiedlichen Prozessverfahren (Atmosphärische Plasmaspritzen, Vakuumplasmaspritzen,...), den vielen einstellbaren Prozessparametern und den verschiedenen auf dem Markt verfügbaren DC-Plasmageneratoren können durch diese Technologie der größte Energiebereich und die höchsten Energieniveaus realisiert und somit die meisten Spritzzusatzwerkstoffe verarbeitet werden (Abbildung 2.3). Dies begründet auch den hohen Marktanteil des Plasmaspritzens von über 40 % im Bereich der thermischen Spritzverfahren [Bobz2011] [Fauc2014].

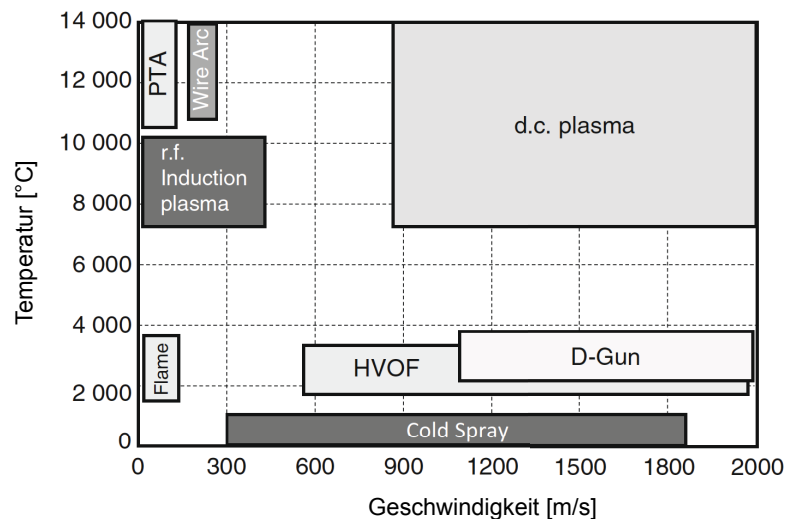


Abbildung 2.3: Gastemperaturen und -geschwindigkeiten bei verschiedenen thermischen Spritzverfahren [Fauc2014]

Kommerziell sind schon heute über 100 verschiedene Spritzzusätze verfügbar [Oerl2014]. Dabei kommen für das DC-Plasmaspritzen nahezu alle schmelzbaren, sich nicht zersetzenden bzw. sublimierenden Werkstoffe in Form von Pulver zum Einsatz. Eine ausreichende Temperaturdifferenz zwischen Schmelz- und Verdampfungstemperatur ist hierbei für die Verarbeitung von Vorteil. Eine Klassifizierung der pulverförmigen Spritzzusätze nach ihrer chemischen Zusammensetzung wird durch DIN 1274:2004 vorgenommen (Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: Einteilung und Beispiele der pulverförmigen Spritzzusätze für das thermische Spritzen nach ihrer chemischen Zusammensetzung, DIN 1274:2004

Werkstoffe		Beispiele
Reine Metalle		Ti, Mo, Al, Cu, Si,...
Metalllegierungen und zugehörige Verbundwerkstoffe	Selbstfließende Legierungen	NiCuBSi, NiCrBSi, CoCrNiMoBSi,...
	Nickel-Chrom-Eisen-Legierungen	NiCr, NiCrMoNb, FeCrMoAl,...
	MCrAlY-Legierungen	NiCrAlY, NiCoCrAlY, CoCrAlYTaN,...
	Nickel-Aluminium-Eisenlegierungen und Verbundwerkstoffe	NiAl, NiMoAl,...
	Hochlegierte Stähle	X46Cr13, X2CrNiMo,...
	Kobalt-Chrom-Legierungen	CoCrW, CoCrNiW, CoCrMo,...
	Kupfer-Aluminium-Legierungen und Verbundwerkstoff, Kupfer-Zinn und Kupfer-Nickel-Legierungen	CuAl, CuSn, CuNi36In,...
	Aluminium Legierungen	AlSi
Nickel-Graphit-Verbundwerkstoffe		Ni-Graphit
Karbide, Karbide mit Metall, Karbide mit Metalllegierungen und Verbundwerkstoffe		TiC, WC, Cr ₃ C ₂ , WCCo,...
Oxide		Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ -TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , ZrO ₂ ,...
Organische Werkstoffe		Ethylen-Hydroxyethylen-Copolymer im Mischung mit metallischen Legierungen oder Oxiden

Aufgrund der verschiedenen DC-Plasmaspritzverfahren können Werkstoffe aus allen genannten Gruppen verarbeitet und als Beschichtungswerkstoff eingesetzt werden. Damit ergibt sich eine Vielzahl an möglichen realisierbaren Schichteigenschaften, die im Wesentlichen durch den Schichtwerkstoff und Schichtaufbau bestimmt sind. In Abhängigkeit der DC-Plasmaspritzverfahren werden spezifisch unterschiedliche Spritzzusatzwerkstoffe eingesetzt und charakteristische Schichtstrukturen sowie Schichteigenschaften erzeugt. Allgemein lassen sich durch das DC-Plasmaspritzen Verschleiß-, Korrosions- und Oxidationsschutzschichten, Wärmedämmschichten, biokompatible Schichten sowie Schichten mit definierten elektrischen bzw. magnetischen Eigenschaften realisieren. Diese Vielfältigkeit begründet die Verwendung der DC-Plasmaspritzverfahren in fast allen Bereichen der Industrie wie z.B. Automobilindustrie, Luftfahrt, Gasturbinenbau, Textilindustrie, Papierindustrie, Maschinenbau usw. [Math2009].

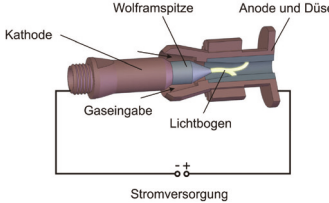
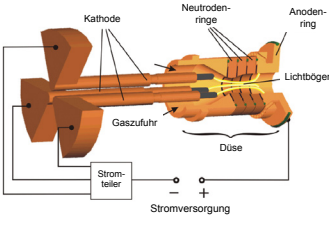
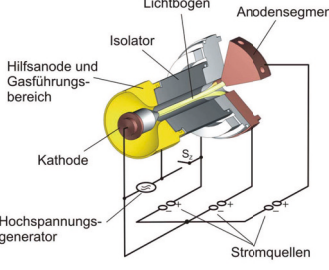
Beispielsweise werden die charakteristischen Eigenschaften des Vakuumplasmaspritzens, das Vorliegen einer inerten Gasatmosphäre und hohe Plasmaströmungsgeschwindigkeiten (Druckbereich ca. 50–200 mbar, $v > 2500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [Refk2003], Überschallströmung) in der Industrie genutzt, um sauerstoff- bzw. stickstoffaffine Spritzzusatzwerkstoffe zu verarbeiten und dichte Schichten mit verbesserten Haftzugfestigkeiten zu erreichen. Im Gasturbinenbau werden so MCrAlY-Legierungen als dichte sowie oxidfreie (Porosität $< 2 \%$) Heißgaskorrosions- und Oxidationsschutzschichten auf Heißgasbauteilen aufgetragen. Ihre Funktion besteht im Hochtemperaturbereich ($> 800 \text{ }^\circ\text{C}$), wo sie die metallischen Grundwerkstoffe (Nickelbasislegierungen) vor korrosiven als auch oxidativen Angriffen schützen [Dzur2011]. In der Medizintechnik finden vakuumplasmagespritzte, biokompatible/bioaktive Titan-Hydroxylapatit-Schichtkombinationen (dichte Titanschicht gefolgt von offenporiger Titanstruktur und Hydroxylapatit-

schicht) auf Endoprothesen Anwendung, um das Einwachsen der Knochenzellen und somit ein Verankern der Prothese durch Osseointegration zu realisieren [Brun2001]. Zahlreiche weitere Beispiele zu allen DC-Plasmaspritzverfahren finden sich in der Literatur [Wewe2002] [Davi2004].

Das atmosphärische Plasmaspritzen mit seiner Erfindung durch R. Reinecke 1939 (Patent US2157498 A) gilt heute als das älteste und universellste Plasmaspritzverfahren [Bobz2011]. Begründet auf verfahrenscharakteristischen Eigenschaften bietet es spezifische Vorteile gegenüber den anderen Verfahren. Im Vergleich zum Vakuumplasmaspritzen werden bei gleicher Leistung höhere Temperaturen (bis 20 000 K) und höhere Energiedichten, die zu einer höheren Wärmestromdichte führen ($> 100 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$), erreicht. In Verbindung mit niedrigen Plasmaströmungsgeschwindigkeiten ($600\text{--}2400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, [Rat2006]) wird dadurch das Aufschmelzen refraktärer Spritzzusatzwerkstoffe (z.B. W, WC, Mo, Cr_3C_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3) begünstigt und im Vergleich zum Vakuumplasmaspritzen mit geringerem technologischen Aufwand möglich. Aufgrund des Prozessablaufs unter Atmosphäre können auch große Bauteile wie z.B. Anilox-Rollen in der Papierindustrie (Cr_3C_2 -Verschleißschutzschichten) beschichtet werden. In Verbindung mit robotergestützten Manipulationssystemen der Plasmageneratoren und einem auf die Fläche bezogenen, relativ konzentrierten Schichtauftrag können unabhängig von der Bauteilgeometrie Beschichtungen durchgeführt und spezifische Schichtdicken lokal auf Bauteiloberflächen eingestellt werden. Speziell im Gasturbinenbau nutzt man diese Eigenschaften, um komplexe Heißgasbauteile der Turbine mit keramischen Wärmedämmschichten ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) zu beschichten.

Mit der in den 70er Jahren erfolgten kommerziellen Einführung plasmagespritzter Wärmedämmschichten im Turbinenbau expandierte der Markt für die Anwendung des atmosphärischen Plasmaspritzens [Mill1997]. Demzufolge ist auch die Nachfrage nach optimierten Produkten bzw. Prozesseigenschaften gewachsen. In Bezug auf die Technologieentwicklung der DC-Plasmageneratoren mit dem allgemeinen Fokus, Prozessstabilität, Effizienz und Funktionalität bzw. Flexibilität zu verbessern, wurden bis heute unterschiedliche Systeme entwickelt. In Tabelle 2.2 werden verschiedene industriell mehr oder weniger eingesetzte DC-Plasmageneratoren und deren technologischen Merkmale aufgeführt, mit denen Anlagenhersteller auch für die Großserienanwendung des atmosphärischen Plasmaspritzens von Wärmedämmschichten werben. Typische Beschichtungsparameter zum Auftragen von Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid Wärmedämmschichten sind für die einzelnen DC-Plasmageneratoren in Tabelle 2.3 beschrieben.

Tabelle 2.2: Aufbau und technologische Merkmale verschiedener industriell eingesetzter DC-Plasmageneratoren

DC-Plasmagenerator (Hersteller)	Aufbau	Anzahl Elektroden	Technologische Merkmale / Eigenschaften
<p>MC60 / F4MB-XL / F4 / F6 (Medicoat AG / Oelikon Metco / AMT AG / GTV GmbH /...)</p>		<p>1 Anode 1 Kathode</p>	<ul style="list-style-type: none"> - verfügbar seit 70er Jahren - 1 Lichtbogen - Plasmagase: Ar, He, H₂, N₂, deren Mischungen - Gesamtgasdurchsatz bis ca. 80 nl/min - elektr. Leistung bis ca. 55 kW - Strom: 200 - 800 A, Spannung bis ca. 80 V - Spannungsfluktuationen bis +/- 40 V - radiale Pulverinjektion (Außen- und Inneninjektion mgl.) - Anzahl Pulverinjektoren 1-4, versch. Orientierungen mgl. - untersch. Anodengeometrie verfügbar <ul style="list-style-type: none"> o konvergent-zylindrisch (Ø 6-10 mm) o konvergent-zylindrisch-divergent o konvergent-divergent
<p>Quellen: [Oerl1_2014], [Dzul2007]</p>			
<p>Triplex / TriplexPro -210 (Oerlicon Metco)</p>		<p>1 Anode (kaskadiert) 3 Kathoden (120° zueinander angeordnet)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - verfügbar seit Ende der 90er Jahre - 3 einzelne Lichtbögen - Plasmagase: Ar, He, H₂, N₂, deren Mischungen - Gesamtgasdurchsatz: bis ca. 80 nl/min - elektr. Leistung bis ca. 90 kW - Spannung bis ca. 200 V - Spannungsfluktuationen bis +/- 10 V - radiale Pulverinjektion (Außeninjektion) - Anzahl Pulverinjektoren 3 (Ausnutzung „Cage-Effekt“) - untersch. Anodengeometrie verfügbar <ul style="list-style-type: none"> o zylindrisch (Ø 5 - 11 mm)
<p>Quellen: [Oerl2_2014], [Zier1998], [Hawl2010], [Dzul2007]</p>			
<p>Delta Gun (GTV GmbH)</p>		<p>3 Anoden (120° zueinander angeordnet) 1 Kathode</p>	<ul style="list-style-type: none"> - verfügbar seit ca. 2007 - 1 Lichtbogen der sich im Bereich der 3 Anoden aufteilt - Plasmagase: Ar, He, H₂, deren Mischungen - Gesamtgasdurchsatz: bis ca. 60 nl/min + 20 nl/min (Ar) Spülung Anoden - elektr. Leistung bis ca. 60 kW - Strom bis ca. 500 A, Spannung bis ca. 160 V - Spannungsfluktuation bis +/- 10 V - radiale Pulverinjektion (Außeninjektion) - Anzahl Pulverinjektoren 3 (Ausnutzung „Cage-Effekt“) - untersch. Anodengeometrie verfügbar <ul style="list-style-type: none"> o zylindrisch (Ø 7 - 9 mm)
<p>Quellen: [Dzul2007], [GTV2014]</p>			

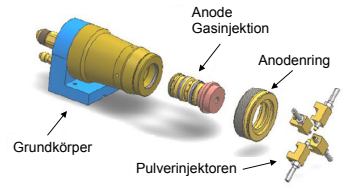
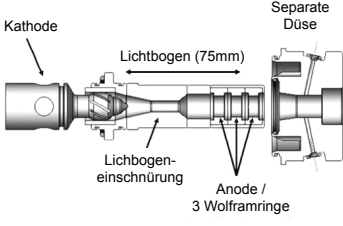
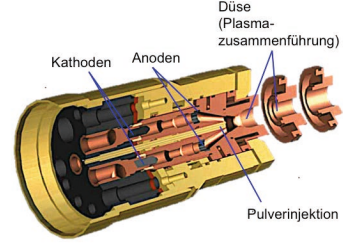
DC-Plasma-generator (Hersteller)	Aufbau	Anzahl Elektroden	Technologische Merkmale / Eigenschaften
ProPlasma HP (Saint-Gobain)		1 Anode 1 Kathode	<ul style="list-style-type: none"> - 1 Lichtbogen - Plasmagas: Ar, He, H₂, deren Mischungen - Gesamtgasdurchsatz: bis ca. 80 nl/min - Strom bis ca. 800 A, Spannung bis ca. 90 V - Spannungsfluktuation bis ca. +/- 20 V (im high power mode) - Elektr. Leistung bis ca. 60 kW - radiale Pulverinjektion (Außeninjektion) - Anzahl Pulverinjektoren 1 - 6, versch. Orientierungen mgl. - untersch. Anodengeometrie verfügbar <ul style="list-style-type: none"> o zylindrisch (Ø 5 - 8 mm)
Quellen: [Alli2010], [Sain2014]			
100HE (Progressive Technologies)		1 Anode 1 Kathode	<ul style="list-style-type: none"> - 1 Lichtbogen (Länge ~ 70mm) - Plasmagas: Ar, He, N₂, H₂, deren Mischungen - Gesamtgasdurchsatz: bis ca. 570 nl/min - Strom bis ca. 600 A, Spannung bis ca. 270 V - Spannungsfluktuation bis ca. +/- 15 V - Elektr. Leistung bis ca. 110 kW - radiale Pulverinjektion (Außen- und Inneninjektion) - Anzahl Pulverinjektoren 2 - 3, versch. Orientierungen mgl.
Quellen: [Moha2009], [Prog2014], [Schn2006]			
Axial III (Mettch)		3 Anoden 3 Kathoden	<ul style="list-style-type: none"> - 3 Lichtbögen, 3 Plasmastrahlen zu einem Plasmastrahl zusammengeführt - Plasmagas: Ar, He, N₂, H₂, deren Mischungen - Strom bis ca. 3x30-250 A, Spannung ca. 60-200 V - Elektr. Leistung bis ca. 150 kW - axiale Pulverinjektion (Inneninjektion) - Anzahl Pulverinjektoren 1 - untersch. Anodengeometrie verfügbar <ul style="list-style-type: none"> o zylindrisch & divergent (Ø 8 - 25 mm)
Quellen: [Burg2002], [Mett2014]			

Tabelle 2.3: Charakteristische Prozessparameter verschiedener DC-Plasmageneratoren zum Beschichten von Yttrium stabilisierten Zirkonoxid Wärmedämmschichten

DC-Plasmagenerator	Plasmagase [nl/min]				elektr. Leistung [kW]	Spritzabstand [mm]	Pulverförderrate [g/min]	Auftragungswinkel [%]	Schichtporosität [%]	Quelle
	Ar	H ₂	He	N ₂						
F4 / MC60 / ...	25	6.5	0	0	27	150	80	31-35	15-25	[Alst2011]
Triplex	44	0	6	0	50	165	150	35-40	15-25	[Alst2011]
Delta	45	3	0	0	55	165	165	35-45	20-23	[Schw2011]
ProPlasmaHP	40	13	0	0	47.5	120	150	57	10-15	[Alli2010]
100HE	85	71	0	57	100	114	300	60	15	[Prog2014]

2.2 Thermisch gespritzte Wärmedämmschichten im Gasturbinenbau

Gasturbinen werden aufgrund ihrer Eigenschaft leistungsfähig chemische in mechanische Energie umzuwandeln, in verschiedenen Industriezweigen eingesetzt. Obgleich unterschiedliche Bauarten mit spezifischen Leistungen die Grundlage für den vielfältigen Einsatz bilden, so liegt allen Gasturbinen ein charakteristischer Aufbau, beschrieben durch Verdichter, Brennkammer und Expansionsturbine (Abbildung 2.4) sowie das Funktionsprinzip des Joule-Brayton Prozesses zugrunde [Bath1995]. Damit sind Wirkungsgrad und Leistung einer Gasturbine maßgeblich von der Verbrennungstemperatur bestimmt. Ein Erhöhen der Turbineneintrittstemperatur steigert den thermischen Wirkungsgrad wie auch die Leistung der Turbine [Sche2002]. Heutige stationäre Gasturbinen, die für die kommerzielle Stromerzeugung genutzt werden, arbeiten mit Turbineneintrittstemperaturen von ca. 1350 °C. Lässt sich diese Temperatur um nur einige 10 °C erhöhen, so erfolgt eine Zunahme der Turbinenleistung im Megawattbereich (Tabelle 2.4) [Dzur2011/1] [Ecka2001].

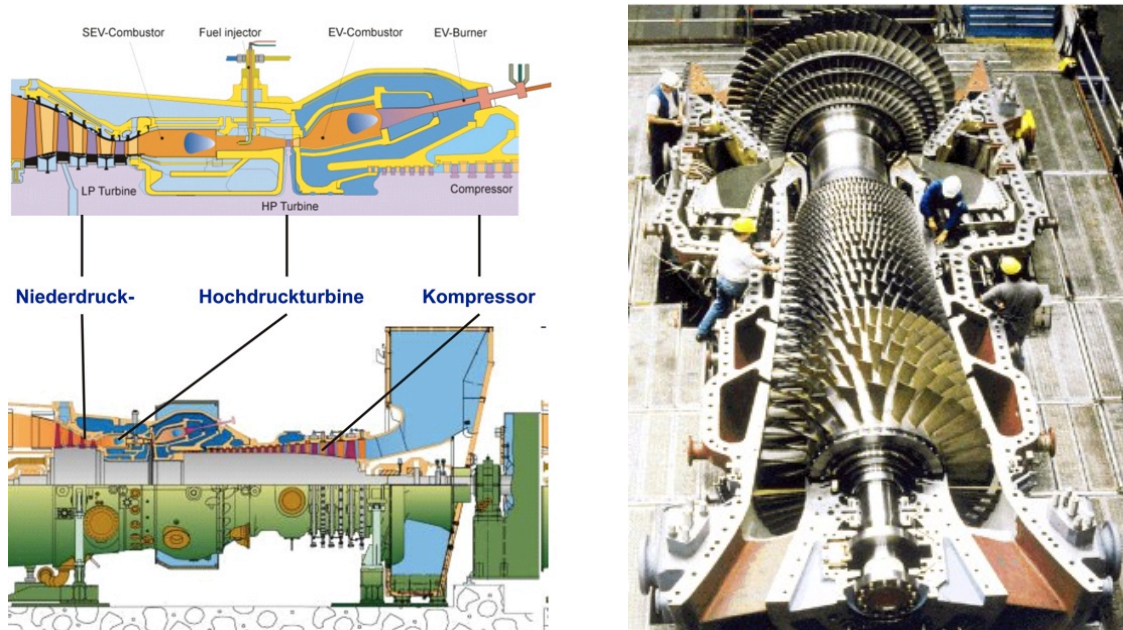


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau einer Gasturbine für die Energieerzeugung und Turbine in der Fertigung (Quelle Alstom)

Tabelle 2.4: Kennwerte einer modernen Gasturbine (Alstom, Typ GT26)

Treibstoff	Erdgas
Frequenz	50 Hz
elektrische Leistung	292,8 MW
elektrischer Wirkungsgrad	39,6 %
Wärmeerzeugungsrate	9,091 kJ·kWh ⁻¹
Umdrehungsgeschwindigkeit	3.000 Upm
Verdichtungsrate	34,2 : 1
Abgasstrom	644 kg·s ⁻¹
Abgastemperatur	614 °C

Begrenzt wird die Erhöhung der Turbineneintrittstemperatur durch die Temperatureinsatzgrenze der metallischen Grundwerkstoffe der Bauteile im Heißgasbereich. Durch Weiterentwicklung von Bauteilherstellungsverfahren sowie Legierungszusammensetzungen bis hin zu Superlegierungen auf Nickelbasis, die heute je nach Anforderungsprofil in polykristalliner, gerichtet er-

starrer oder in Einkristall-Struktur eingesetzt werden, konnte die Temperatureinsatzgrenze um ca. 100 °C auf 950 °C angehoben werden. Erst die Einführung von keramischen Wärmedämmschichten in Verbindung mit komplexen Bauteilkühlungssystemen (Konvektionskühlung, Prallkühlung, Filmkühlung, Transpirationskühlung) ermöglicht es, die heutigen Turbineneintrittstemperaturen (> 1350 °C) zu erreichen (Abbildung 2.5) [Sequ2013] [Clar2012]. Diese Temperaturen setzen Funktionalität und Zuverlässigkeit der Wärmedämmschichten voraus. Die hohe thermische Belastung der Bauteile hätte bei Versagen der Wärmedämmschicht (z.B. durch Erosion, Abplatzen, chemischen Angriff), eine irreversible Schädigung (Festigkeitsverluste, Kriechvorgänge) des Bauteils zur Folge.

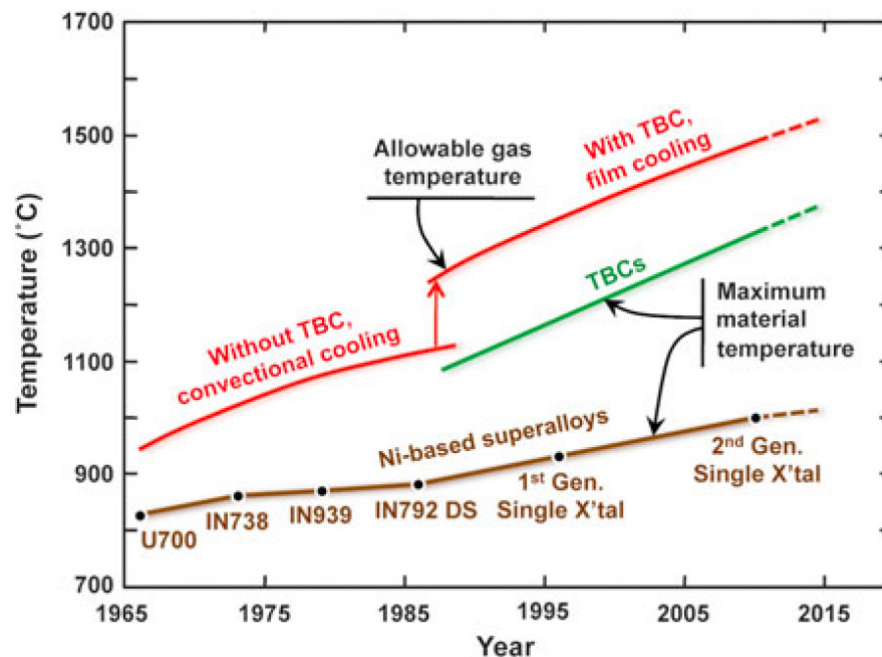


Abbildung 2.5: Entwicklung der maximalen Materialtemperatur von Nickelbasislegierung und Wärmedämmschicht in Gasturbinen. Die roten Linien stellen die Verbrennungstemperatur dar [Clar2012].

Die stetige Optimierung des Turbinenwirkungsgrads über Dekaden hinweg basiert auf der verstärkten Verwendung von WDS-Beschichtungen. Wurden vor ca. 30 Jahren mit Beginn des industriellen Einsatzes der Schichtsysteme vorerst nur statische Bauteile beschichtet, so trägt man heute Wärmedämmschichten auch auf rotierenden Bauteilen auf [Mill1997] [Mill2009]. In modernen, stationären Gasturbinen sind die Leit-/Laufschaufeln der ersten Stufen, Brennkammergehäusen, -segmenten, -auskleidungen, Brennerlanzen und Hitzeschilder mit Wärmedämmschichtsystemen beschichtet.

Ein weiteres neues und zusätzliches Anwendungsgebiet von Wärmedämmschichten ist die Spaltkontrolle zwischen rotierenden Bauteilen und Turbinengehäuse. Hierbei übernehmen Wärmedämmschichten zusätzlich die Funktion als Einlaufschichten. Rotierende Bauteile (Laufschaufeln) schneiden sich in die beschichteten Gehäuseteile ein, reduzieren den Spaltabstand und verbessern den Turbinenwirkungsgrad durch reduzierte Verlustströmungen [Neer2007] [Pate2009].

Aufbau Wärmedämmschicht

Wärmedämmschichten sind Verbundsysteme aus mehreren Schichtlagen unterschiedlicher Werkstoffe, die spezifische Funktionen und Eigenschaften erfüllen. Industriell durchgesetzt haben sich Zweischichtsysteme, sogenannte Duplexschichtsysteme bestehend aus Haftvermittlerschicht (engl.: Bond Coat – BC) und Wärmedämmschicht (engl.: Thermal Barrier Coating – TBC). Die Haftvermittlerschicht als erste Schicht auf dem Grundwerkstoff besteht aus einer metallischen Diffusions- (Platinaluminid- (Pt/Al) und Aluminid- (Al) Schichten) oder Auflage- schutzschicht (MCrAlY- Schichten, M = Ni, Co, NiCo, Fe,...) [Cosa2013] [Simo1985]. Die darauf folgende eigentliche Wärmedämmschicht basiert auf oxidkeramischen Werkstoffen (im Allgemeinen: ZrO_2 teilstabilisiert mit 6–8 Gew.-% Y_2O_3). Abbildung 2.6 stellt den Aufbau eines plasmagespritzten Duplexschichtsystems auf einer Leitschaufel dar.

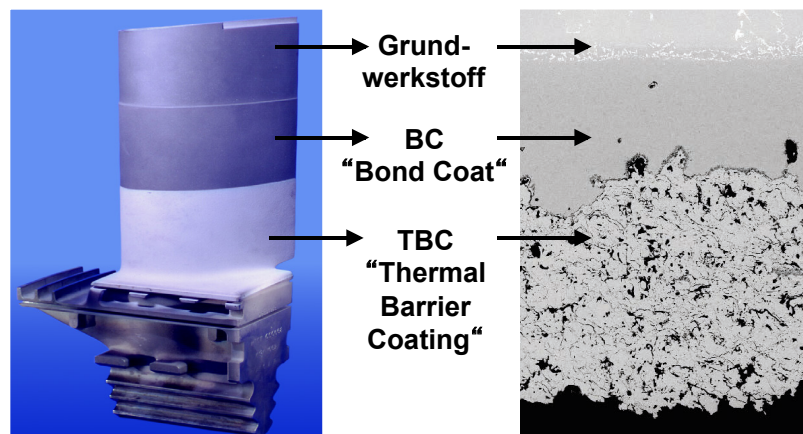


Abbildung 2.6: Aufbau eines plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystems auf einer Turbinenschaufel

Neben eingesetzten Duplexschichtsystemen befassen sich Forschungsarbeiten mit der Weiterentwicklung der Schichteigenschaften durch einen optimierten Schichtaufbau. Untersuchte Mehrlagen-, gradierte und segmentierte Schichtsysteme finden aufgrund realisierter Schichteigenschaften und aufwendiger Herstellung – wenn überhaupt – nur einen begrenzten Einsatz [Vaße2008] [Wahe2002] [Chen2010] [Karg2009] [Kim2003] [Rang2004]. Da die Eigenschaften von Duplexsystemen weitestgehend erforscht sind, werden diese vorwiegend für industriell hergestellte Wärmedämmschichten verwendet.

Funktion Wärmedämmschicht

Die Notwendigkeit der metallischen Haftvermittlerschicht als erste Schicht auf dem Substrat ergibt sich aus den Eigenschaften der Substratwerkstoffe und der keramischen Wärmedämmschicht. So sind zwar die Zusammensetzungen der Nickelbasislegierungen der Substrate für hohe thermomechanische Beanspruchungen optimiert, aber eine ausreichende chemische Beständigkeit gegen die heißen, aggressiven Verbrennungsgase erfüllen sie nicht. Die Haftvermittlerschicht übernimmt daher den Schutz vor oxidativen wie auch korrosiven Angriffen der Substrate. Ebenso gleicht sie Dehnungsunterschiede aufgrund verschiedener Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und keramischer Wärmedämmschicht aus. Sie verbessert folglich die Anbindung der Wärmedämmschicht an das Substrat. Ihre schützende Funktion entsteht im Hochtemperatureinsatz durch Ausbildung einer gut haftenden, dünnen wie auch dichten Oxideckschicht (engl. Thermal Grown Oxide – TGO, Schichtdicke ca. 0.1–10 μm), welche als Diffusionssperrschicht fungiert. Sie schützt den Substratwerkstoff vor verschiedenen temperaturabhängigen, schädigenden Mechanismen [Blan2001] [Bord2004].

Der in dieser Arbeit betrachtete Beschichtungsprozess wird für MCrAlY-Schichten verwendet, welche mittels Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (engl. High Velocity Oxygen Fuel – HVOF) oder Vakuumplasmaspritzen (engl. Vacuum Plasma Spraying – VPS) aufgetragen werden. Diese teilweise thermisch nachbehandelten (Diffusionsglühen) MCrAlY-Schichten sind nahezu oxidfrei, besitzen eine verminderte Porosität < 2 % und liegen im Schichtdickenbereich von ca. 100–400 µm. Für eine optimale Haftung der keramischen Wärmedämmschicht an die Haftvermittlerschicht wird technologisch eine Oberflächenrauheit von ca. $R_a = 10\text{--}20\ \mu\text{m}$ eingestellt.

Die plasmagespritzte, keramische Wärmedämmschicht weist, technologisch bedingt durch überlagernde Splats (Vergleich Kapitel 4.4), lamellare Schichtstrukturen auf, die parallel zur Substratoberfläche verlaufen. Der nahezu heterogene Schichtaufbau mit anisotropen Eigenschaften ist bestimmt durch Mikrorisse, inter- und intralamellare sowie globulare Poren, die zu einer spezifischen Schichtporosität führen [Alle2001].

Die Wärmedämmschicht als thermische Barriere reduziert die Oberflächentemperatur der metallischen Grundwerkstoffe gegenüber den hohen Verbrennungstemperaturen der Gasatmosphäre. Erreicht wird dies durch die Schichteigenschaften und der internen Bauteilkühlung, einem Kühlluftstrom, bereitgestellt durch den Verdichter (Kühllufttemperatur ca. 400 °C). Aufgrund einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit und spezifischen Schichtdicke stellt sich in Verbindung mit der als Wärmesenke wirkenden Kühlung ein Temperaturgradient über die Wärmedämmschicht ein (Abbildung 2.7). Bei thermisch hochbelasteten Bauteilen wird weiterhin ein Teil des internen Kühlluftstroms durch Bohrungen an die Bauteiloberfläche geleitet. Die resultierende Filmkühlung reduziert zusätzlich die Oberflächentemperatur der Wärmedämmschicht [Bose2007].

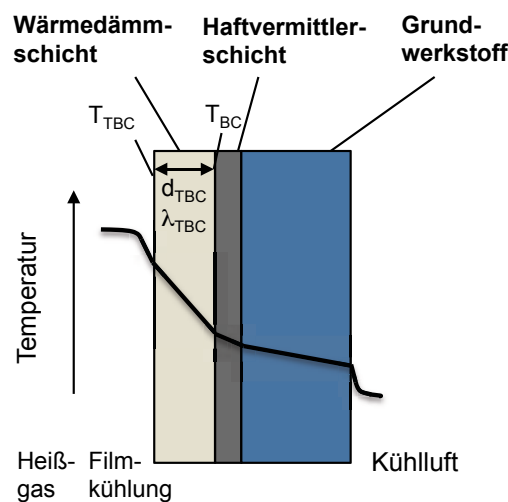


Abbildung 2.7: Prinzip der Wärmedämmung [Bose2007]

Die Temperaturdifferenz ΔT zwischen der Oberfläche der Wärmedämmschicht T_{TBC} und der Haftvermittlerschicht T_{BC} wird nach Fourierschen Gesetz für Wärmeleitung von der Schichtdicke d_{TBC} und Wärmeleitfähigkeit λ_{TBC} der Wärmedämmschicht bestimmt (Gleichung 2.1).

$$\Delta T = T_{TBC} - T_{BC} = \frac{d_{TBC}}{\lambda_{TBC}} \cdot \frac{1}{A} \cdot \dot{Q} \quad (2.1)$$

$$\Delta T \sim d_{TBC}, \Delta T \sim \frac{1}{\lambda_{TBC}}$$

Eine Schichtdickenerhöhung und/oder Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit führt infolgedessen zu einer steigenden Temperaturdifferenz. Der Einfluss der Schichtdicke einer plasmagespritzten Wärmedämmschicht auf die Oberflächentemperaturen von Haftvermittler- und Wärmedämmschicht wird auf Grundlage theoretischer Berechnungen in Abbildung 2.8 beschrieben.

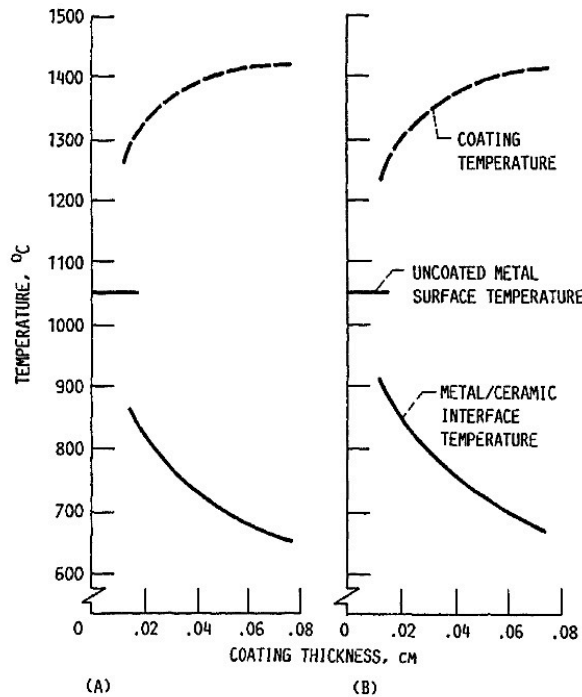


Abbildung 2.8: Berechnete Temperaturverläufe einer filmgekühlten TBC-beschichteten Turbinenschaufel. (A) Saugseite, (B) Druckseite [Mill1997]

Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Oberflächentemperatur der Wärmedämmschicht an und die Temperatur auf der Haftvermittlerschichtoberfläche sinkt. Gleichzeitig wird durch eine Schichtdickenerhöhung der Wärmestrom reduziert, wodurch sich die wärmedämmende Eigenschaft der Schicht verringert (Steigung der Kurven) [Mill1997]. Die Erhöhung der Schichtdicke wird durch eine maximale Einsatztemperatur der keramischen Schichtwerkstoffe begrenzt. Stellen sich zu hohe Oberflächentemperaturen ein, führen eintretende Sintereffekte und Phasenumwandlungen der Keramik zur Schädigung der Wärmedämmschicht bzw. sie beeinflussen ihre Funktionalität negativ. Weiterhin resultieren steigende Schichtdicken aus einer Zunahme des Bauteilgewichts. Speziell bei rotierenden Bauteilen erhöhen sich dadurch unerwünschte Fliehkräftebelastungen. Ebenso nehmen mit Schichtdicke Schichtspannungen zu, was ein mögliches Versagen der Schicht begünstigt [Bose2007].

Aktuelle Schichtdicken plasmagespritzter Wärmedämmschichten liegen bei Leit- und Laufschaufeln zwischen ca. 200–600 μm und bei Brennkammerteilen zwischen ca. 800–1500 μm .

Der Wärmetransport innerhalb der Wärmedämmschicht erfolgt durch Strahlung und Wärmeleitung. In Abhängigkeit der Wellenlänge der Strahlung wirkt die Wärmedämmschicht reflektierend, teilweise absorbierend bzw. teildurchlässig [Huan2008] [Stuc2009]. Der Einfluss der Strahlungskomponente auf den Wärmetransport ist bedeutsam für Temperaturen $> 1000\text{ }^\circ\text{C}$ und bei Bauteilen, welche direkt der Flamme ausgesetzt sind. Für Bauteile der ersten Stufen in der Turbine ist sie vernachlässigbar [Shar2010]. Der bestimmende Mechanismus für den Wärmetransport ist hier die Wärmeleitung. Die Wärmeleitfähigkeit ist somit durch die intrinsische Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Schichtwerkstoffes wie auch von der Schichtstruktur be-

stimmt. Die niedrige Wärmeleitfähigkeit oxidkeramischer Werkstoffe basiert auf dem Wärmetransport durch Gitterschwingungen (hier Yttrium teilstabilisiertes Zirkonoxid ca. $2,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Die vorhandenen Poren und Mikrorisse in der plasmagespritzten Schichtstruktur verursachen Hohlräume und Fehlstellen, wodurch die Wärmeleitfähigkeit der Schicht gegenüber dem Feststoff herabgesetzt wird. Dabei reduzieren Poren und Mikrorisse, die im rechten Winkel zur Richtung des Wärmetransports verlaufen, maßgeblich die Wärmeleitfähigkeit der Schicht [Brag2007] [Chi2008]. Eine steigende Schichtporosität verringert folglich deren Wärmeleitfähigkeit (Abbildung 2.9) [Alst2012].

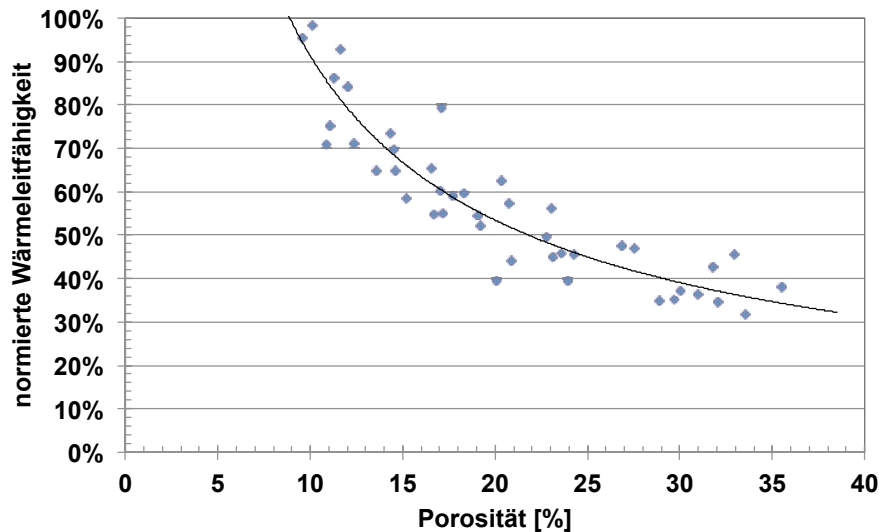


Abbildung 2.9: Einfluss der Schichtporosität auf Wärmeleitfähigkeit der Schicht (normiert) [Alst2012]

Mit sinkender Wärmeleitfähigkeit der WDS steigt die Oberflächentemperatur der Schicht an. Begrenzt durch die Temperatureinsatzgrenze der oxidkeramischen Werkstoffe der Wärmedämmschicht (Phasenumwandlung, Sintern,...) ist es notwendig, eine spezifische Schichtporosität zu realisieren. Im stationären Gasturbinenbau mit plasmagespritzten Yttrium teilstabilisiertem Zirkonoxidschichten wird eine Schichtporosität mit homogen verteilten Poren zwischen 15–25 % verfolgt. Die Wärmeleitfähigkeit der Schicht lässt sich dadurch über 60 % gegenüber dem Feststoff herabsetzen. In der Literatur werden für plasmagespritzte, Yttrium-teilstabilisierte Zirkonoxid-Schichten Wärmeleitfähigkeiten, in Abhängigkeit von Porosität und Messverfahren, zwischen $0,7\text{--}1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ angegeben [Chi2008] [Agu2010] [Silv2009]. Neben der Wärmeleitfähigkeit beeinflusst die Porosität ebenso den Elastizitätsmodul der Schicht. Im Allgemeinen sinkt der Elastizitätsmodul der Schicht mit steigender Porosität. Für Porositätswerte von 5–25 % werden E-Module von 10–70 GPa für plasmagespritzte, Yttrium-teilstabilisierte Zirkonoxid-Schichten publiziert (Vergleich Feststoff 200 GPa). Die Porosität stellt somit auch einen Einflussfaktor für die thermomechanischen Eigenschaften der Wärmedämmschicht dar [Blan2001] [Kulk2003] [Stein2002]. Mit den genannten Schichtdicken und Porositätswerten werden heute im Allgemeinen Temperaturgradienten über die Wärmedämmschicht von ca. 200 K erreicht.

3 Motivation

Das atmosphärische Plasmaspritzen (APS) ist seit Jahrzehnten die bevorzugte Technologie um Wärmedämmschichten auf Turbinenbauteilen aufzutragen. Da immer mehr Bauteile Wärmedämmschichten benötigen, gewinnt APS stetig an Bedeutung (Vergleich Kapitel 2.2). Mit Blick auf die allgemein vorhandene Rohstoffknappheit und der gleichzeitig wachsenden Nachfrage nach diesen, wirken sich steigende Rohstoff- und Energiepreise zunehmend negativ auf die Wirtschaftlichkeit des atmosphärischen Plasmaspritzens von Wärmedämmschichten aus. Mit heutigen Prozesseigenschaften stellt der Pulververbrauch der keramischen Spritzzusätze in Verbindung mit den Pulverpreisen einen signifikanten Kostenfaktor bei diesem Beschichtungsprozess dar. Die Entwicklung der Rohstoffpreise von Zirkon- und Yttriumoxid als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Spritzzusätze Abbildung 3.1 verdeutlichen den Trend der letzten Jahre.

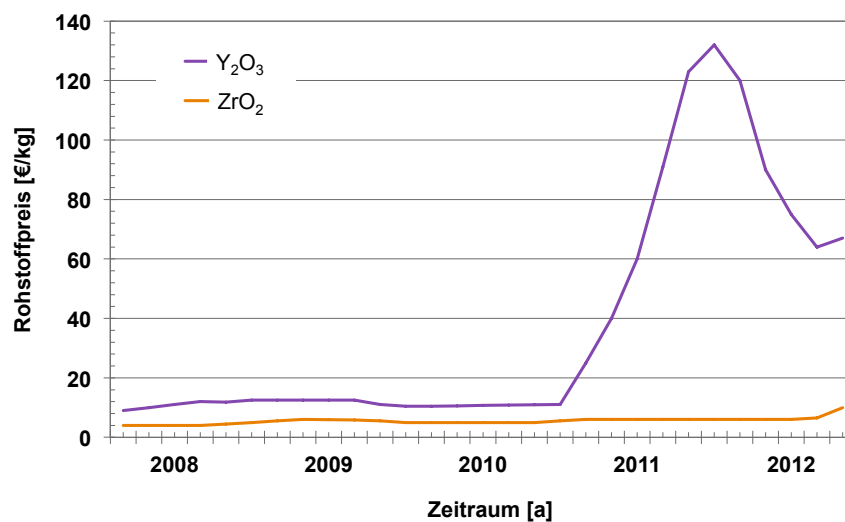
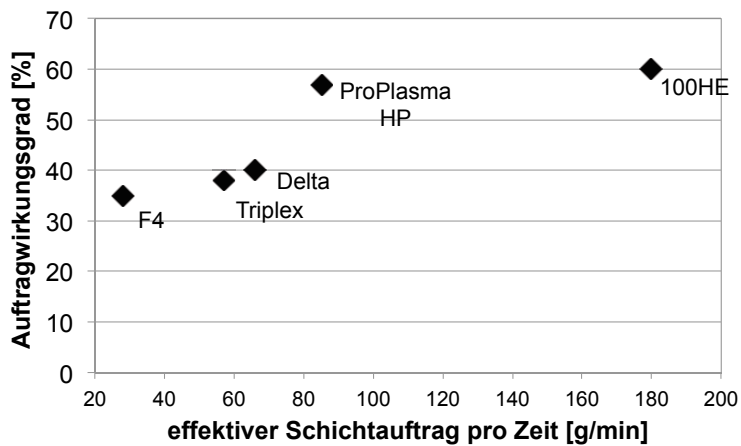


Abbildung 3.1: Rohstoffpreis für Yttrium- und Zirkonoxid in den letzten Jahren [Rein2012]

Weiterhin führen die Prozesseigenschaften zu langen Beschichtungszeiten die wiederum den Gas- und Energieverbrauch sowie die Belastung der Manipulationssysteme (Roboter, Drehtisch) beeinflussen. Wichtige Kennwerte, welche den Pulververbrauch und die Beschichtungszeit beim atmosphärischen Plasmaspritzen charakterisieren und folglich direkt die APS-Effizienz beeinflussen, sind der Auftragwirkungsgrad und der Schichtauftrag pro Zeit (Vergleich Gleichung 6.3; 6.4). Die Gasturbinenindustrie, bestrebt zukünftig noch wirtschaftlichere und ressourcenoptimierte Wärmedämmschichten zu produzieren, fordert mit Recht die Erhöhung des Auftragwirkungsgrads und der Beschichtungsgeschwindigkeit (Schichtauftrages pro Zeit). In diesem Zusammenhang stützen sich die Prozessoptimierungen der Anlagenhersteller in den letzten Jahren auf die Entwicklung neuer DC-Plasmageneratoren, Abbildung 3.2 (Vergleich Tabelle 2.2).



DC-Plasma	Spritzabstand [mm]	Porosität [%]
F4	150	15-25
Triplex	165	15-25
Delta	165	20-25
ProPlasma	120	10-15
100HE	114	~15

Abbildung 3.2: Prozesseffizienz verschiedener DC-Plasmageneratoren, Tabelle mit zugehörigem Spritzabstand und Porositätsklasse (Vergleich Tabelle 2.3)

Mit dargestellten Mehrelektroden- und Hochenergie-Systemen werden zwar Effizienzsteigerungen erreicht, aber ihre industrielle Anwendung findet nur sehr zögerlich statt. Dies ist z.T. durch hohe Anlageninvestitionen, begrenzter Erfahrung im Umgang mit diesen Technologien und teilweise limitierten Einsatzmöglichkeiten beim Beschichten komplexer Bauteilgeometrie begründet. So sind hier wesentliche Kriterien wie das Einhalten der Schichtporosität (Porositätsklasse 15-25 %), das Realisieren eines minimalen Spritzabstandes (> 150 mm) und eine angepasste Schichtdicke pro Lage (~ 60 μm) notwendig, um komplexe Turbinenbauteile mit spezifischer Wärmedämmschicht zu beschichten (Vergleich Tabelle 2.3).

Historisch bedingt ist das klassische Ein-Kathoden-Anoden-System auf Basis F4 oder MC60 das meist verbreitete und genutzte System. Dies wird auch durch die Anzahl der Firmen, die solche Systeme vertreiben, deutlich. Im Gasturbinenbau setzt man das Ein-Kathoden-Anoden-System vorwiegend zur Beschichtung geometrisch komplexer Bauteile (z.B. Leit- und Laufschaufeln) mit dementsprechender komplexer Manipulationsfolge ein. Für die Beschichtung von Bauteilen mit YSZ-Schichten in der Porositätsklasse von 15–25 %, setzen sich die Herstellungskosten bei abgeschriebener Anlage für ein solches F4-System mit typischen Beschichtungsparametern wie in Abbildung 3.3 dargestellt zusammen.

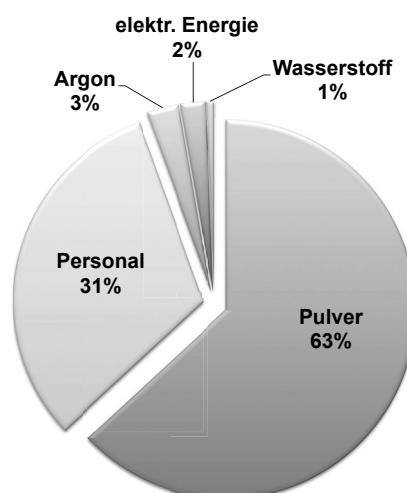


Abbildung 3.3: Kostenverteilung für APS-gespritzte, poröse YSZ-Schichten, in einer abgeschriebenen Anlage und ohne Verschleißteile [Mihm2011]

Mit den in Tabelle 2.3 beschriebenen Plasmaparametern und Pulverförderraten von $80 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ werden Auftragwirkungsgrade von ca. 35 % erreicht. Infolgedessen nimmt der Pulververbrauch des agglomeriert gesinterten, Yttrium stabilisierten Zirkonoxid, bezogen auf die Gesamtkosten von Personal, elektrischem Strom, Plasmagas und Spritzzusatz, den größten Kostenanteil von ca. 63 % bei diesem Beschichtungsprozess ein. Weiter verursachen die geringen Pulverförderraten in Verbindung mit niedrigem Auftragwirkungsgrad lange Beschichtungszeiten. Diese die Prozesseffizienz direkt beeinflussenden Größen (Auftragwirkungsgrad, Schichtauftrag pro Zeit) werden zusätzlich durch indirekte Größen wie lange Rüstzeiten verbunden mit langen Maschinenstillstandszeiten und eine aufwendige Prozessführung verstärkt.

Aus genannten Gründen wird eine Optimierung des atmosphärischen Plasmaspritzens von Wärmedämmschichten, basierend auf dem Ein-Kathoden-Anoden-System, unumgänglich, um Ressourcen und Energie zu sparen. Die Realisierung effizienterer Beschichtungsprozesse im Zusammenhang mit diesem System, würden zu Kosten- und Erfahrungsvorteilen und auch zur Möglichkeit paralleler Nutzung bereits qualifizierter Beschichtungsprozesse führen [Mihm2012/1].

Da sich die aktuellen Wärmedämmschichten mit den spezifischen Werten für Porosität und Schichtdicke (Vergleich Kapitel 2.2) in stationären Gasturbinen etabliert haben und neue Schichtsysteme mehrjährige Qualifikations- und Validierungsprozesse erfordern, muss die Entwicklung eines effizienteren Beschichtungsprozesses auch zu vergleichbaren bzw. verbesserten Schichteigenschaften führen.

Der APS-Prozess ist in seinen Grundlagen gut verstanden und erforscht. So sind beispielsweise seit der frühen industriellen Einführung wesentliche Parameter die den Auftragwirkungsgrad beeinflussen bekannt, Abbildung 3.4. Das ein Erhöhen des Auftragwirkungsgrads, hier gleichbedeutend mit einem Erhöhen der Anzahl schmelzflüssiger Partikel im Spritzstrahl, allgemein eine sinkende Schichtporosität zur Folge hat (Abbildung 3.5), stellt Schwierigkeit für das Realisieren eines effizienteren Beschichtungsprozesses für poröse Wärmedämmschichten dar.

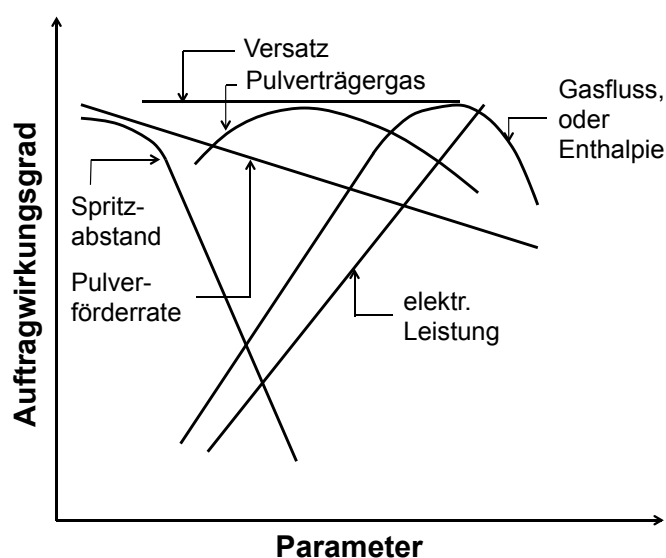


Abbildung 3.4: Auftragwirkungsgrad beim Plasmaspritzen in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter, nach [Mash1961] aus [Heim1996]

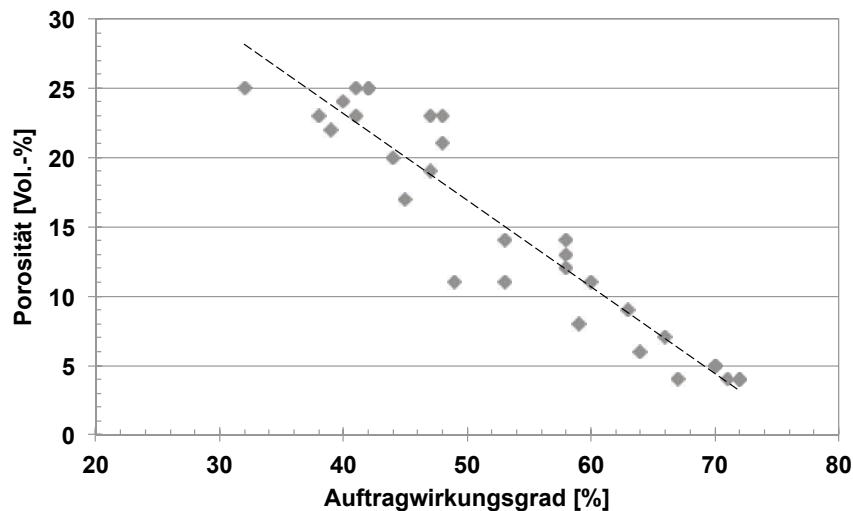


Abbildung 3.5: Porosität in Abhängigkeit vom Auftragwirkungsgrad APS-gespritzter Yttrium-stabilisierten Zirkonoxidschichten, - Daten aus [Rama2010]

Im Zusammenhang mit der großen Anzahl prozessbeeinflussender Faktoren (80-120 Parameterje nach Autor [Duda2002]) die teilweise direkt und indirekt in Wechselwirkung stehen, ist nicht nur der Aspekt des Überwindens des scheinbar oppositionellen Verhaltens von Auftragwirkungsgrad und Porosität von Interesse, sondern auch der Weg um dies zu erreichen. Eine Vorgehensweise unter Berücksichtigung der effizienz- und porositätsbeeinflussenden Prozessparameter ist folglich Werkzeug für Entwicklung neuer und effizienterer Beschichtungsprozesse. Ziel der Arbeit ist es die methodische Vorgehensweise zur Prozessoptimierung des atmosphärischen Plasmaspritzens von Wärmedämmschichten auf Basis des Ein-Kathoden-Anoden-Systems zu entwickeln und zu validieren, die zu einer Effizienzsteigerung bei vergleichbaren Schichteigenschaften führt. Dafür wird auf den Grundlagen des atmosphärischen Plasmaspritzens ein schrittweises Vorgehen zur ganzheitlichen Prozessoptimierung entwickelt, welches die direkten (Auftragwirkungsgrad, Schichtauftrag pro Zeit) und indirekten (Aufwand zum Rüsten der Anlage, Prozessführung) effizienzbeeinflussenden Faktoren berücksichtigt. Die Einbeziehung und Weiterentwicklung von spezifischen Komponenten des DC-Plasmagenerators stellt in diesem Zusammenhang notwendiges Mittel dar, um Effizienzsteigerung zu erreichen. So zeigen die Arbeiten von [Thom2008] und [Schw2005], dass mit Verwendung von Anoden konturierter Geometrie (Laval-Düse) beim atmosphärischen Plasmaspritzen eine Erhöhung des Auftragwirkungsgrads möglich ist. Trotzdem ist für die Herstellung poröser Wärmedämmschichten keine industrielle Anwendung dieser Anoden bekannt. Auch unter diesem Gesichtspunkt sind die Untersuchungen zur Prozessstabilität und Reproduzierbarkeit notwendig, um die industrielle Verwendung der Laval-Düse zu erreichen und Weiterentwicklungen abzuleiten.

4 Grundlagen des atmosphärischen Plasmaspritzens von Wärmedämmschichten

4.1 Plasmagaszusammensetzung und thermodynamische Eigenschaften

Die Wahl der Plasmagase stellt beim Plasmaspritzen eine fundamentale Einflussgröße auf die thermodynamischen Eigenschaften des strömenden Plasmafreistrahls wie spezifische Enthalpie, Temperatur, Geschwindigkeit, spezifische Wärmekapazität, Viskosität, Dichte und Wärmeleitfähigkeit dar. Im Zusammenhang mit der Interaktion des Plasmas und den injizierten Partikeln wird dadurch der Wärme- und Impulsaustausch beeinflusst. Abhängig von der Prozessführung (Vakuum, Atmosphäre), dem Aufbau und der Funktionsweise des DC-Plasmagenerators sowie den eingesetzten Spritzwerkstoffen (metallisch, keramisch) werden unterschiedliche Plasmagase wie Argon, Helium, Stickstoff sowie Wasserstoff und deren Mischungen verwendet. Beim atmosphärischen DC-Plasmaspritzen von YSZ mittels F4/MC60 Plasmagenerator kommt vorwiegend ein Gasgemisch aus dem Edelgas Argon (Primärgas) und dem Molekülgas Wasserstoff (Sekundärgas) zum Einsatz. Die Verwendung ergibt sich einerseits aus der konstruktiven Bau- und Funktionsweise des DC-Plasmagenerators. Aufgrund des direkten Anströmens der metallischen Elektroden durch die Plasmagase im Generierungsraum müssen oxidierende und reduzierende Eigenschaften berücksichtigt werden, die zu einer Schädigung der Anode bzw. Kathode führen. Andererseits lassen sich durch den atomaren Aufbau der Konstituenten (Argon, Wasserstoff) des verwendeten Gasgemisches Plasmaeigenschaften realisieren, mit denen hochschmelzendes Zirkonoxid aufgeschmolzen werden kann.

So muss monoatomares Argon ionisieren (Ionisierungsenergie Ar 15.7 eV), um den Aggregatzustand Plasma zu erreichen. Beim molekularen Wasserstoff kann zusätzlich die Dissoziation (Dissoziationsenergie H₂ 4.48 eV), das Aufspalten in die Einzelatome, vor der Ionisation (Ionisierungsenergie H 13.6 eV) stattfinden. Dementsprechend sind größere Energiemengen erforderlich, um Wasserstoff über die Prozesse Anregung, Dissoziation und Ionisation in den Plasmazustand zu überführen. Da die zugeführte Energie als spezifische Enthalpie im Plasma vorliegt, kann ein Wasserstoff-Plasma aufgrund der genannten Prozesse und der kleinen Atommasse im Vergleich zu einem reinen Argon-Plasma deutlich höhere Energieinhalte erreichen. Mit Wasserstoff als Plasmagas können im Vergleich zu anderen Plasmagasen die höchsten spezifischen Enthalpiewerte realisiert werden (Abbildung 4.1).

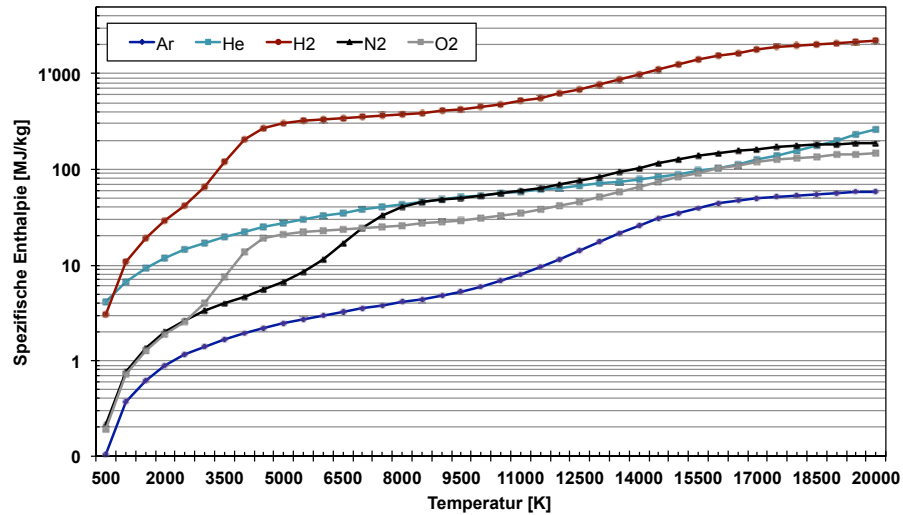


Abbildung 4.1: Spezifische Enthalpie verschiedener Gase in Abhängigkeit von der Temperatur (Daten aus [Boul1994])

Für das thermische Spritzen von YSZ bedeutet diese Eigenschaft, dass durch Zumischen von Wasserstoff zum Primärgas Argon sich die spezifische Plasmaenthalpie erhöhen lässt, wodurch dem Spritzzusatz eine größere Energiemenge gegenübersteht und das Aufschmelzen begünstigt wird. So bewirkt eine Zugabe von 20 % Wasserstoff zu einem Argon-Plasma bei einer Temperatur von ca. 10 000 K eine annähernde Verdoppelung der spezifischen Plasmaenthalpie (Abbildung 4.2).

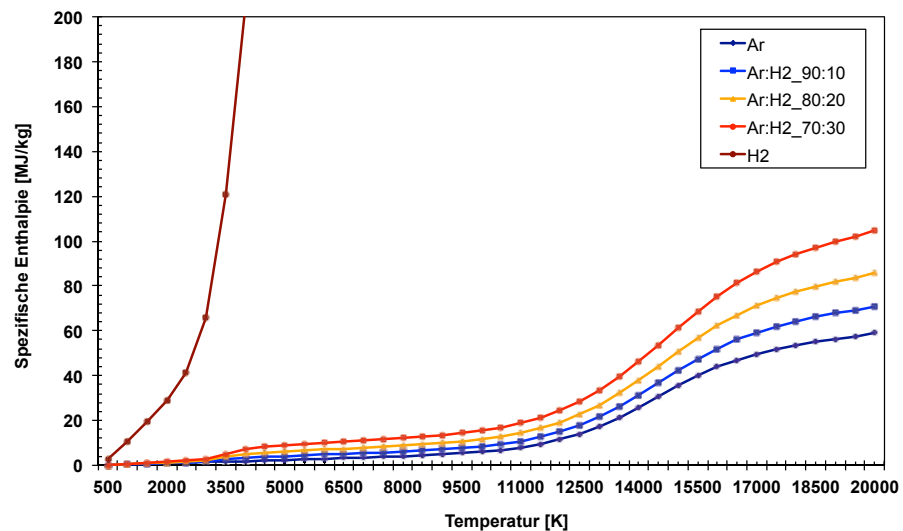


Abbildung 4.2: Spezifische Enthalpie für verschiedene Argon/Wasserstoff-Zusammensetzungen in Abhängigkeit der Temperatur (Daten aus [Boul1994])

Die spezifische Enthalpie des Plasmas ist mit der isobaren, spezifischen Wärmekapazität verbunden (Vergleich Gleichung 4.21). Dissoziations- und Ionisationsprozesse spiegeln sich auch im temperaturabhängigen Verlauf der spezifischen Wärmekapazität wider.

Für molekularen Wasserstoff entstehen aufgrund der Dissoziation und Ionisation zwei Maxima für die spezifische Wärmekapazität bei ca. 3500 K und ca. 15 000 K. Diese Prozesse erzeugen zusätzliche Bewegungsfreiheitsgrade der Teilchen, die zur Energieaufnahme zur Verfügung

stehen, die bei Raumtemperatur nicht vorliegen. Entsprechend werden größere Energiemengen absorbiert und die spezifische Wärmekapazität steigt mit Temperaturerhöhung an. Die Zugabe von Wasserstoff zum Argon als Plasmagas führt somit zu höheren, spezifischen Wärmekapazitäten bei gegebener Temperatur. Dadurch wird mehr Energie in Form von Wärme im Plasma gespeichert. Konträr dazu steigt mit der spezifischen Wärmekapazität auch die Wärmeleitfähigkeit des Plasmas an, d.h., die Energie wird besser an den Spritzzusatz aber auch an den Plasma-generator übertragen. Der Einfluss des Wasserstoffanteils in einem Argon/Wasserstoff-Plasma auf die temperaturabhängigen Plasmaeigenschaften spezifische Wärmekapazität und thermische Leitfähigkeit ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Zum Beispiel besitzt ein reines Argon-Plasma bei einer Temperatur von 10 000 K eine thermische Leitfähigkeit von $0.68 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Durch Zugabe von anteilig 20 % Wasserstoff steigt die thermische Leitfähigkeit um mehr als den Faktor 2 auf $1.54 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

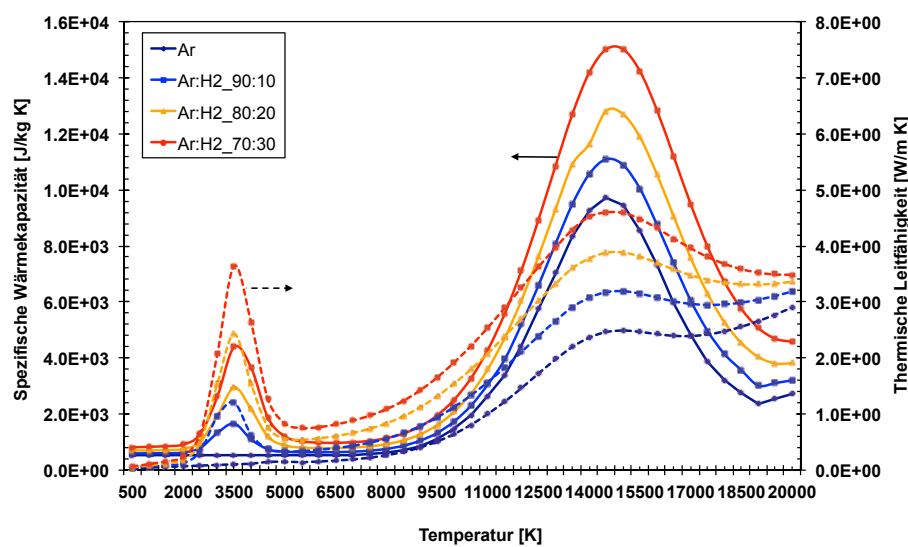


Abbildung 4.3: Spezifische Wärmekapazität und thermische Leitfähigkeit für verschiedene Argon/Wasserstoff-Zusammensetzungen in Abhängigkeit der Temperatur (Daten aus [Boul1994])

Die Dichte und Viskosität von Argon-Wasserstoff-Plasmen mit einem maximalen Wasserstoffanteil von 50 % wird nicht so stark durch die Zugabe von Wasserstoff beeinflusst. Charakteristisch für ein Argon-Wasserstoff-Plasma ist ein Anstieg der Viskosität mit steigender Temperatur bis zum Einsetzen der Ionisation. Danach steigt aufgrund der Ionisation die Dichte der vorhandenen Ladungsträger im Plasma an. Die vorherrschende Coulomb-Kraft zwischen den Ladungsträgern verringert die Beweglichkeit sowie die Impulsübertragung und die Viskosität fällt steil ab (Abbildung 4.4) [Boul1994].

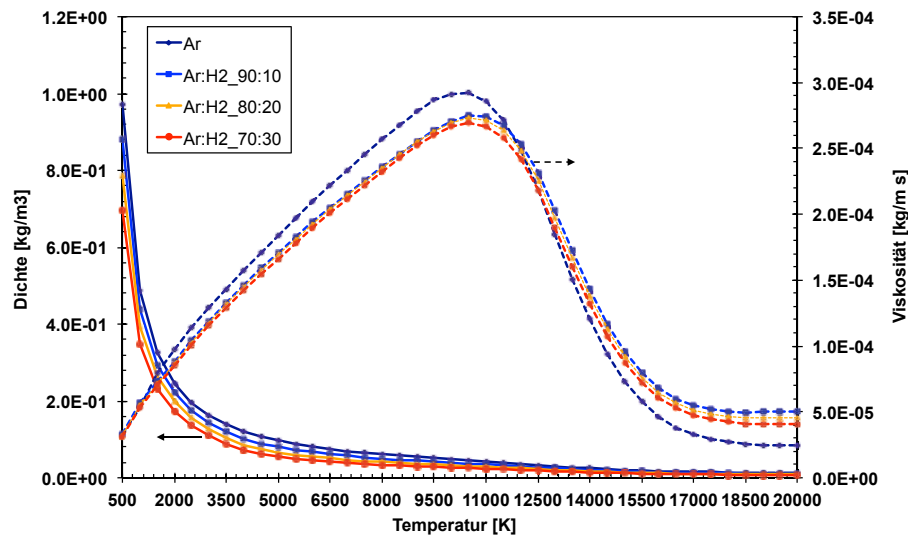


Abbildung 4.4: Dichte und Viskosität für verschiedene Argon/Wasserstoff-Zusammensetzungen in Abhängigkeit der Temperatur (Daten aus [Boul1994])

4.2 DC-Plasmagenerator – Aufbau und Funktion

Der in dieser Arbeit betrachtete DC-Plasmagenerator MC60 der Firma Medicoat beruht auf dem Ein-Kathoden-Anoden System. Der prinzipielle Aufbau dieses Systems ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

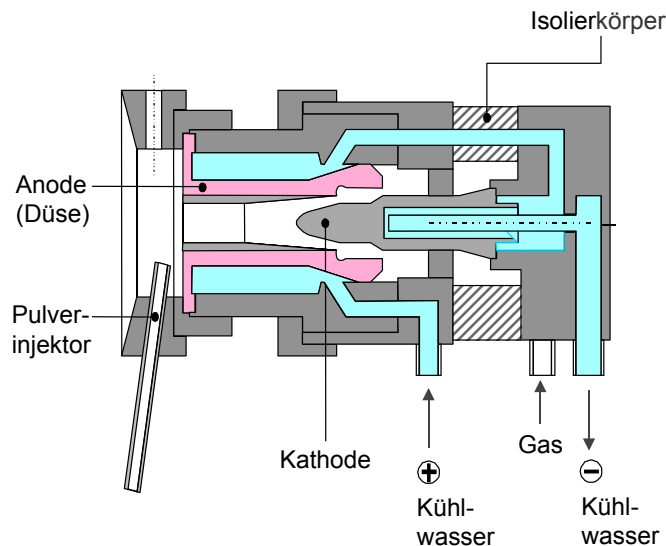


Abbildung 4.5: Schnittdarstellung des Ein-Kathoden-Anoden DC-Plasmagenerators MC60/F4

Aufbau und Funktionsweise des MC60 DC-Plasmagenerators basieren auf einer zentrisch angeordneten Kathode, deren Spitze in die rotationssymmetrische Anode hineinreicht. Die Anode fungiert bei dieser Bauweise sowohl als Elektrode als zeitgleich auch als Düse. Der Anodenträger als anodische Einheit des DC-Plasmagenerators ist über einen Isolierkörper elektrisch getrennt von der kathodischen Einheit (Kathodenträger). Aufgrund der hohen thermischen Belastung im Betrieb des DC-Plasmagenerators sind die Kathode und Anode sowie die gesamte Einheit wassergekühlt. Für einen effektiven Wärmeübergang in das Kühlwasser sind die Wolfram-Kathodenspitze und der Wolframeinsatz in der Anode von Kupfer mit guter Wärmeleitfähigkeit.

higkeit umschlossen. Die Zuführung der Plasmagase in den Plasmagenerierungsraum erfolgt durch einen Gasverteillerring, der die Kathode umgibt. Die Anordnung der gaszuführenden Bohrungen im Gasverteillerring im Winkel von 45° versetzt die Plasmagase in Rotation (Vergleich Abbildung 7.51). Dadurch wird die axiale Injektion mit einer radialen Komponente überlagert und es entsteht eine Vortex-Strömung im Plasmagenerierungsraum.

4.2.1 Gleichstromlichtbogen

Zur Generierung des Plasmafreistrahls, der als Energieträger beim thermischen Spritzen dient, wird ein Gleichstromlichtbogen von mehreren hundert Ampere und typischen Spannungen von 30–80 V zwischen der Kathode und Anode betrieben. Die Kathode erfüllt im Betrieb die Bereitstellung von Elektronen. Da die Austrittsarbeit von Elektronen von reinem Wolfram mehrere Elektronenvolt beträgt und dadurch ein mögliches Aufschmelzen der Kathode zur verstärkten Elektrodenerosion führt, wird durch Dotierung des Wolframs mit Fremdatomen die Austrittsarbeit abgesenkt. Damit der Gleichstromlichtbogen als stationärer Hochstromlichtbogen im DC-Plasmagenerator betrieben werden kann, muss durch einen Zündvorgang die Gasentladung eingeleitet werden.

Dafür ist eine Mindestmenge an Ladungsträgern erforderlich, die durch eine äußere Ionisierungsquelle erzeugt werden. Bei der verwendeten Anlage erfolgt die Ladungserzeugung durch den Zündmechanismus der Spannungsüberhöhung. Durch kurzzeitiges Anlegen einer gepulsten Hochspannung, welche die Durchschlagsspannung übersteigt, wird die Entladung initiiert. Die im Gas parallel ablaufenden Prozesse wie Stoß- und Fotoionisation führen zu einer lawinenartigen Ladungsträgervermehrung und es entsteht über den Streamer-Mechanismus [Küch2009] ein elektrisch leitfähiger Kanal [Dzur2010].

Die mit zunehmendem Stromfluss steigende Temperatur heizt die Kathode auf und es werden durch Thermoemission Elektronen von der Kathode emittiert. Der erhöhte Druck und die steigende Temperatur im elektrisch leitenden Kanal führen vermehrt zur thermischen Ionisation. Die Effizienz der Ladungsträgervermehrung ist ausreichend, sodass mehr Ladungsträger erzeugt werden als durch Diffusions- und Rekombinationsprozesse an der Elektroden-Düsenwand verlorengehen. Die äußere Ionisierungsquelle ist nicht mehr erforderlich und es stellt sich eine selbstständige Gasentladung ein, die mit Drücken > 10 kPa und Stromstärken > 1 A als Bogenentladung bezeichnet wird. Nach dem Zünden stellt sich gemäß Steenbeckschen Minimumprinzip eine minimale Lichtbogenspannung ein [Maec1951] [Thom2008] [Dzur2010]. Da beim Zünden die Erosion mit $\Delta\dot{m} = 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bis zu 1000mal höher ist als im stationären Betrieb, wird für den Zündprozess das leicht ionisierbare Plasmagas Argon verwendet [Ruts1983].

Kennzeichnend für den generierten Hochstromlichtbogen ist der charakteristische Potentialverlauf einer Bogenentladung (Abbildung 4.6). In den Gebieten vor den Elektroden bilden sich aufgrund des entstehenden Kathoden- bzw. Anodenfallgebiets steile Spannungsabfälle aus. Dagegen weist die Bogensäule zwischen diesen Raumladungsgebieten einen deutlich geringeren Spannungsgradienten auf [Boul1994].

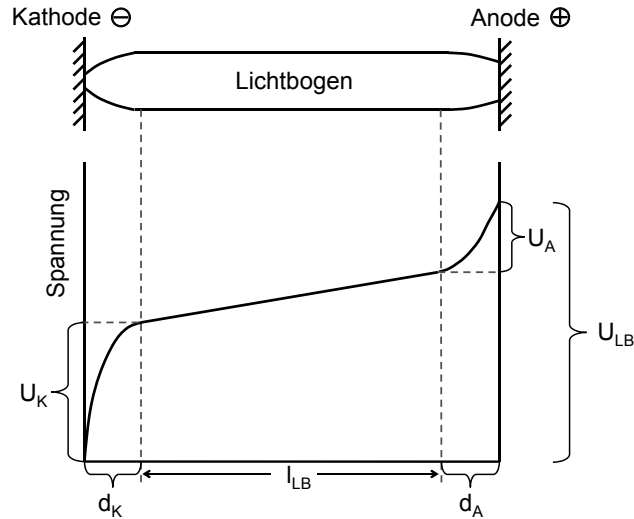


Abbildung 4.6: Potentialverlauf im Lichtbogen [Boul1994]

Die Spannung des Lichtbogens U_{LB} setzt sich somit aus der Summe der Kathoden- U_K /Anodenfallspannung U_A und dem Produkt aus Lichtbogenlänge l_{LB} und Säulenfeldstärke E zusammen (Gleichung (4.1) [Boul1994]).

$$U_{LB} = U_K + U_A + l_{LB} \cdot E \quad (4.1)$$

Mit Ausdehnung der Fallgebiete d_K , d_A (Dicken kleiner $10 \mu\text{m}$ [Heim1996]) die signifikant kleiner ist als die Länge der Bogensäule (mehrere mm), ist die Lichtbogenspannung beim DC-Plasmagenerator maßgeblich von der Lichtbogenlänge bestimmt. Die Eigenschaften des Lichtbogens als elektrischer Leiter lassen sich vereinfacht mit Anwendung des Kanalmodells beschreiben. Dieses Modell unterteilt den Lichtbogen in einen zylindrisch elektrisch leitenden Kanal, der von einem elektrisch nicht leitenden Wärmeleitungsgebiet umgeben ist. Für den elektrisch leitenden Kanal wird über die gesamte Querschnittsfläche (bestimmt durch den Radius r_K) eine konstante Temperatur T angenommen, so dass sich eine homogene elektrische Leitfähigkeit κ_{LB} einstellt. Auf Grundlage des Ohmschen Gesetzes ist der elektrisch leitende Kanal nach Gleichung 4.2 beschrieben [Ried1967] [Dzur2009].

$$I = \pi r_{LB}^2 \cdot \kappa_{LB}(T) \cdot E \quad (4.2)$$

Nach Gleichung 4.1 und berücksichtigt das die Lichtbogenspannung wesentlich durch die Lichtbogenlänge bestimmt ist, kann der Lichtbogenwiderstand R_{LB} entsprechend Gleichung 4.3 erklärt werden.

$$R_{LB} = \frac{l_{LB}}{\pi r_{LB}^2 \cdot \kappa_{LB}(T)} \quad (4.3)$$

Die Eigenschaft des Lichtbogens als elektrischer Widerstand führt bei Stromfluss zur Erzeugung von Joulescher Wärme. Diese wird durch Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung an die Umgebung abgegeben [Nuts1995]. Aufgrund der Überlagerung des Lichtbogens mit der Gasströmung ist die Energieübertragung beim DC-Plasmagenerator durch eine erzwungene Konvektion bestimmt. Die übertragene Energie heizt das Gas auf und die Prozesse Anregung, Dissoziation und Ionisation führen zur Generierung des Plasmas, welches als stromfreier Plasmafreistrahler aus der Düse strömt.

Aufgrund der Bauweise des DC-Plasmagenerators treten die Gase in Strömungsrichtung zuerst an der Kathodenspitze in Kontakt mit dem Lichtbogen. Die Gase heizen sich in diesem Bereich auf und dehnen sich aus. Es entsteht eine Strömung in Richtung der Bogensäule und folglich wird weiteres kaltes, nachströmendes Gas aus der Umgebung angesaugt. Der Lichtbogen kontrahiert in Kathodennähe. Diese Einschnürung wird als thermischer Pinch bezeichnet. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung ist in diesem Bereich reduziert und die entstehenden hohen Temperaturen begünstigen die thermische Ionisation sowie Thermoemission von Elektronen an der Kathode [Nuts2005] [Thom2008]. Verstärkt wird diese Eigenschaft durch die eigenmagnetische Kompression des Lichtbogens. Als stromdurchflossener Leiter ist dieser von einem ringförmigen Magnetfeld umgeben. Die resultierende als Zentripetalkraft wirkende Lorentzkraft komprimiert den Lichtbogen und steht im Gleichgewicht mit dem gasdynamischen Druck [Ried1967]. Wegen der verstärkten Kontraktion an der Kathodenspitze und der damit verbundenen höheren Stromdichte ist die magnetische Kompression in diesem Bereich des Lichtbogens erhöht. Der eintretende magnetische Pinch verstärkt zusätzlich den Druck im Kontraktionsgebiet, wodurch eine Plasmaströmung in Richtung der Bogensäule entsteht [Nuts1995].

Voraussetzung für eine effiziente Gasaufheizung ist die Ausbildung eines Winkels zwischen den Geschwindigkeitsvektoren der Gasströmung und den Isothermen des Lichtbogens. Diese ist im kathodennahen Einlaufgebiet des DC-Plasmagenerators erfüllt und wird durch die Radialkomponente der injizierten Gase (Vortex) begünstigt. Mit dem Anströmen des Lichtbogens verbunden mit der Energieübertragung auf die Gase erfolgt eine Einschnürung des elektrisch leitfähigen Bogenquerschnittes. In der eingeengten Bogensäule steigt die elektrische Feldstärke an und bei konstantem Strom wird mehr Leistung umgesetzt, die Temperatur im Lichtbogen steigt an [Ried1967]. Die überlagerte Gasströmung führt zu hohen Energiedichten im Plasmabogenbestromter Lichtbogen. Aufgrund des hohen Drucks und der hohen Temperatur im Plasmabogen finden zahlreiche Zusammenstöße der Elektronen und „schweren“ Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) statt. Durch den permanenten Energieaustausch nähern sich die Temperaturen aller Teilchen an und es stellt sich ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht im generierten thermischen Plasma ein [Nuts1995] [Thom2008].

Aus der Funktionsweise des DC-Plasmagenerators wird deutlich, dass der Lichtbogen die zentrale Größe für die Generierung des Plasmafreistrahls darstellt. Die Eigenschaften der generierten Plasmaströmung sind direkt mit denen des Lichtbogens als elektrischer Leiter verbunden. Die Prozessparameter Gaszusammensetzung, Gasdurchsatz und Stromstärke beeinflussen somit zugleich die Lichtbogen- und die Plasmaeigenschaften. Für eine strukturierte Darstellung werden im Folgenden die Lichtbogeneigenschaften getrennt von den Eigenschaften des Plasmafreistrahls betrachtet.

a) Gaszusammensetzung

Ein Hinzufügen bzw. Anheben des molekularen Wasserstoffanteils zum Primärgas Argon erhöht nach Abbildung 4.3 die Wärmeleitfähigkeit. Vom Lichtbogen wird mehr Energie an die vorbeiströmenden Arbeitsgase abgeführt. Der Lichtbogen wird daraufhin eingeschnürt und der Durchmesser des elektrisch leitenden Bogenquerschnitts verkleinert. Die ansteigende elektrische Feldstärke führt bei konstantem Strom zu einem höheren Leistungsumsatz in der Bogensäule. Weiterhin wird durch die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit, die ein erstes Maximum beim Dissoziationsvorgang von Wasserstoff bei ca. 3500 K erreicht, die Kernbildung des Lichtbogens begünstigt. Der kontrahierte Bogen ist durch steile, radiale Temperaturgradienten bestimmt [Ried1967] [Dzur2010]. Aufgrund der Kernbildung des Lichtbogens wird auch der Anodenfußpunkt eingeschnürt. Damit steigt die Energiedichte im Fußpunkt an, wodurch ei-

ne höhere thermische Belastung der Anodenoberfläche erfolgt. Mögliche Erosionsvorgänge der Anode begrenzen entsprechend den molekularen Wasserstoffanteil im Plasmagas.

b) Gesamtgasdurchsatz

Der Gesamtgasdurchsatz beeinflusst die Strömungsgeschwindigkeit im Plasmagenerierungsraum und somit die hydrodynamische Kraft, die auf den Lichtbogen wirkt. Eine höhere Strömungsgeschwindigkeit steigert die hydrodynamische Kraft auf den Lichtbogen, wodurch es zu einer Lichtbogenverlängerung kommt. Ebenso wird mit dem höheren Gasdurchsatz die erzwungene Konvektion verstärkt und vom Lichtbogen mehr Energie abgeführt. Mit verkleinertem Bogenquerschnitt steigt die Feldstärke an. Beide Eigenschaften (höhere Feldstärke, längerer Lichtbogen) haben nach Gleichung 4.1 einen Spannungsanstieg zur Folge und erhöhen den Leistungsumsatz.

c) Stromstärke

Die Stromstärke beeinflusst die Temperatur, die Ladungsträgererzeugung, damit die elektrische Leitfähigkeit, die Feldstärke sowie die räumliche Dimension des Lichtbogens [Boul1994]. Je nach Möglichkeit des Lichtbogens, sich in Länge und Radius anzupassen, ergibt sich eine steigende oder fallende I-U-Kennlinie. Die mit der Temperatur steigende Wärmeleitfähigkeit verbessert die Energieübertragung vom Lichtbogen auf die Arbeitsgase.

d) Lichtbogenbewegung

Neben den beschriebenen Eigenschaften beeinflussen die Prozessparameter die Bewegung des Anodenfußpunkts des Lichtbogens. Das Funktionsprinzip des DC-Plasmagenerators, dargestellt in Abbildung 4.7, verdeutlicht, dass der Anodenfußpunkt auf einer großflächigen, zylindrischen Oberfläche die Anode kontaktieren kann. Damit ist der Kontaktpunkt des Anodenfußpunkts im Gegensatz zum Kathodenfußpunkt auf der Kathodenspitze nicht eindeutig definiert. Der Anodenfußpunkt besitzt axiale und rotatorische Bewegungsfreiheit auf der Anodenoberfläche.

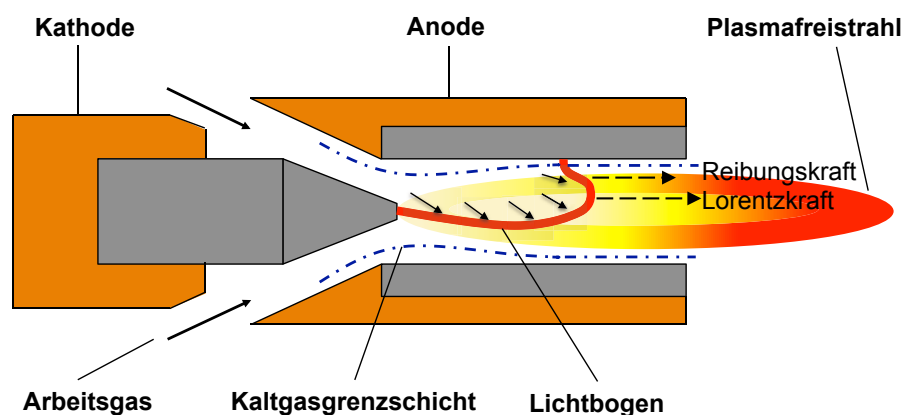


Abbildung 4.7: Funktionsprinzip des DC-Plasmagenerators

Der selbstinduzierte magnetische Pinch des Lichtbogens beeinflusst die Anodenfußpunktpositionierung. Aufgrund der gekrümmten Ausbildung, ist die magnetische Feldstärke und somit die Kraftwirkung (Lorentzkraft) auf der Innenseite des Bogens erhöht. Der Lichtbogen ist bestrebt sich aufzuweiten [Ried1967]. Überlagernd mit der Reibungskraft, welche die Plasmaströmung auf den Lichtbogen ausübt, verursachen diese Kräfte eine axiale Bewegung des Anodenfußpunkts in Strömungsrichtung zum Düsenausgang. Damit verbunden ist eine Zunahme der Lichtbogenlänge. Aufgrund des Leistungsumsatzes in der Bogensäule steigt mit Lichtbogenverlängerung die Spannung bei konstantem Strom an. Wird dabei eine kritische Länge erreicht und

somit die minimal notwendige Durchschlagsspannung/Zündspannung überschritten, zündet der Lichtbogen erneut in Kathodennähe, die Spannung fällt steil ab (Shuntieren). Die kontinuierliche Wiederholung des Prozesses mit Bewegungen des Anodenfußpunkts zum Düsenausgang bis zum Abreißen und erneutem Zünden in Kathodennähe verursacht periodische Spannungsflektuationen [Nuts1995].

Da die Lichtbogeneigenschaften von den eingestellten Parametern abhängig sind, werden die Anodenfußpunktbewegungen und damit die Spannungsflektuationen vom:

- Gesamtgasdurchsatz
- prozentualer Anteil der Moleküllgase im Arbeitsgas
- Stromstärke
- der Geometrie des Gasverteillerringes bestimmt [Dori2001] [Duan2002] [Trel2006].

So bewirkt die Verwendung von reinem Argon, dass sich der Anodenfußpunkt diffus als Glockenform mit geringen Bewegungen auf der Anodenoberfläche ausbildet. Durch die Zugabe von Moleküllgasen (Wasserstoff, Stickstoff) oder durch Erhöhen des Gesamtgasdurchsatzes wird das elektrisch leitfähige Gebiet eingeschnürt und die mittlere Lichtbogen Spannung erhöht. Die verursachte Kontraktion des Lichtbogens sowie des Anodenfußpunkts führt zu einer stärkeren axialen Anodenfußpunktbewegung und resultiert in einem Anstieg der Spannungsflektuationen. Dabei nimmt die Amplitude sowie die zeitliche Änderung der Spannung zu. Eine Stromerhöhung bewirkt dagegen eine Verringerung der Spannungsflektuation [Nugu2007] [Vyso2003].

Um den Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Lichtbogenbewegung zu beschreiben, hat [Duan2002] [Duan2000] in seiner Arbeit die Spannungsflektuationen für zylindrische Düsenkonfigurationen in drei Betriebsarten unterteilt: steady-, takeover-, und restrike mode (Abbildung 4.8).

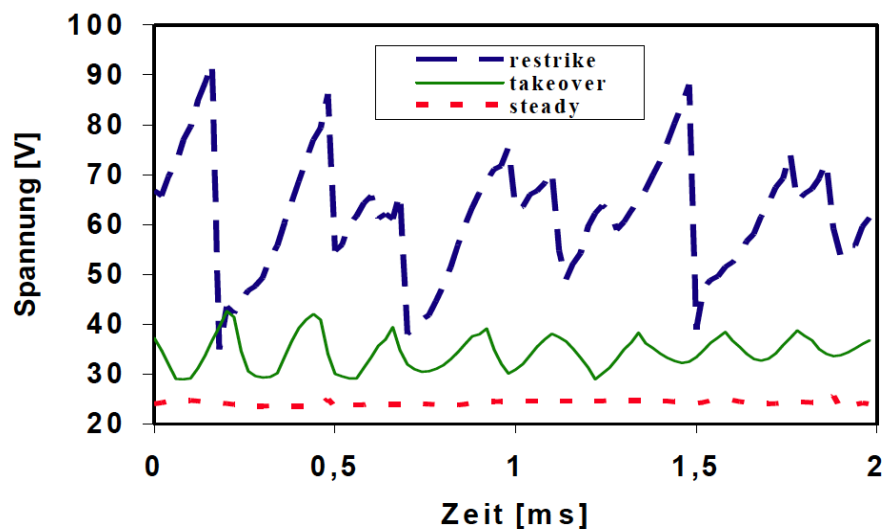


Abbildung 4.8: Spannungscharakteristik der Lichtbogenbewegung für verschiedene Betriebsarten des Lichtbogens [Duan2002]

Der steady mode ist gekennzeichnet von sehr kleinen Spannungsflektuationen wobei der Anodenfußpunkt nahezu keine axialen Bewegungen auf der Anodenoberfläche ausführt. Dieser mode tritt vorwiegend unter Verwendung einatomiger Arbeitsgase wie Argon und Helium auf.

Der takeover mode mit größeren Spannungsfluktuationen, die im Allgemeinen Amplituden von ca. 20-50 % der mittleren Spannung aufweisen, wird durch sehr kleine axiale Anodenfußpunkt-bewegungen oder Änderungen der Form des Lichtbogens hervorgerufen. Der sinusförmige Verlauf der Fluktuationen verdeutlicht, dass keine bzw. nur vereinzelte Neuzündungen des Lichtbogens in Kathodennähe stattfinden.

Der restrike mode, mit den größten Spannungsfluktuationen und Amplituden von ca. 30-70 % der mittleren Spannung, spiegelt den Prozess des Shuntierens wider. Der zeitliche Verlauf der Spannungsfluktuationen mit typischen Frequenzen von 2-6 kHz ist beschrieben durch eine Sägezahnkurve. Begünstigt wird der restrike mode durch Zugabe von Molekülgasen wie Wasserstoff und Stickstoff zum Arbeitsgas [Vyso2003] [Fauc2014]. Für die meisten industriell verwendeten Plasmaparameter stellt sich beim Ein-Kathoden-Anoden-System keine eindeutige Betriebsart der Spannungsfluktuationen, sondern eine Kombination aus restrike und takeover- bzw. takeover und steady mode ein [Schw2005]. Diese Modi werden als mixed mode bezeichnet und können nach [Duan2002] über die Größe des „mode values“ charakterisiert werden (Vergleich Kapitel 6.5).

Abhängig von den Plasmaparametern bilden sich mehr oder weniger komplexe Lichtbogenbewegungen aus. So können bei der Lichtbogenbewegung im restrike mode Neuzündungen entgegen der Strömungsrichtung im kathodennahen Bereich oder in Strömungsrichtung erfolgen. Die sogenannten „upstream restrikes“ bzw. „downstream restrikes“ führen zu Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Spannungsfluktuationen [Dori2000]. Weiterhin können im restrike mode mit axialer Arbeitsgaszuführung Anodenjets entstehen, die den Plasmabogen aus der Düsenmittelachse drücken und damit Neuzündungen auf der gegenüberliegenden Anodenseite verursachen [Duan2002].

Neben den beschriebenen axialen Bewegungen kann der Anodenfußpunkt auch eine azimutale Bewegung auf der Anodenoberfläche um die Düsenmittelachse ausführen und somit eine Lichtbogenrotation erzeugen. Bei zylindrischen Düsenkonfigurationen wird diese Bewegungseigenschaft des Lichtbogens entscheidend von der Art der Arbeitsgaszuführung in den Plasmagenerierungsraum bestimmt [Dori2001]. Werden die Arbeitsgase tangential injiziert, entsteht eine axiale Arbeitsgasströmung, die von einer rotierenden Strömungskomponente überlagert ist (Vortex). Dabei wirkt der rotierende Strömungsanteil ebenso wie der axiale als hydrodynamische Kraft auf den Lichtbogen. In Verbindung mit der eigenmagnetischen Kraft des Lichtbogens begünstigt die rotierende Strömungskomponente eine azimutale Bewegung des Anodenfußpunkts in Richtung der rotierenden Gasströmung. Die entstehende Lichtbogenrotation ist nicht mit einer Änderung der Lichtbogenlänge verbunden und ruft folglich keine Spannungsänderung hervor. Bei den industriell eingesetzten DC-Plasmageneratoren mit zylindrischen Düsen kommt es zu einer Überlagerung von axialer und azimutaler Anodenfußpunkt-bewegung des Lichtbogens. Dabei erhöht der rotierende Arbeitsgasanteil die Zufälligkeit des Ortes der Neuzündungen des Lichtbogens in Kathodennähe in Rotationsrichtung.

Ein weiterer Faktor, der die Anodenfußpunkt-bewegung des Lichtbogens beeinflusst, ist die Düsen- bzw. Anodengeometrie des DC-Plasmagenerators [Nuts1995] [Zier2000]. So zeigt die Arbeit von [Schw2005], dass bei einer Verwendung von einer konvergent-divergenten Düsengeometrie beim Ein-Kathoden-Anoden System die axiale Lichtbogenbewegung eingeschränkt ist.

4.2.2 Plasmafreistrahler

Das mit Hilfe des Lichtbogens und der überlagerten Gasströmung generierte Plasma strömt mit hoher Geschwindigkeit und hoher Temperatur als hochenergetischer Plasmafreistrahler aus der Düse. So werden z.B. für den betrachteten Standard-TBC Beschichtungsprozess Geschwindigkeiten $v > 500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und Temperaturen $T > 10\,000 \text{ K}$ erreicht. Beim Strömungsvorgang gibt der Freistrahler kinetische und thermische Energie an die Umgebung ab und es bilden sich in radialer und axialer Strömungsrichtung steile Temperatur- und Geschwindigkeitsgradienten aus. Der Freistrahler mit einem parabolischen Geschwindigkeitsprofil ist gekennzeichnet von Isothermen- und Strömungsfeldern (Abbildung 4.9) [Vard1983]. In Achsenähe liegen die höchsten Temperaturen vor. Aufgrund der Energieabgabe fallen diese steil in radialer Richtung ab. Im Zusammenhang mit den stoff- und temperaturabhängigen Plasmaeigenschaften (siehe Plasmagase) beeinflussen die steilen Temperaturgradienten die thermodynamischen Eigenschaften wie spezifische Enthalpie, Wärmeleitfähigkeit, Viskosität und Dichte in axialer und radialer Richtung. Der Plasmafreistrahler ist inhomogen. Von diesen Eigenschaften abhängig ist der Wärme- und Impulsaustausch vom Plasma auf den Spritzzusatz.

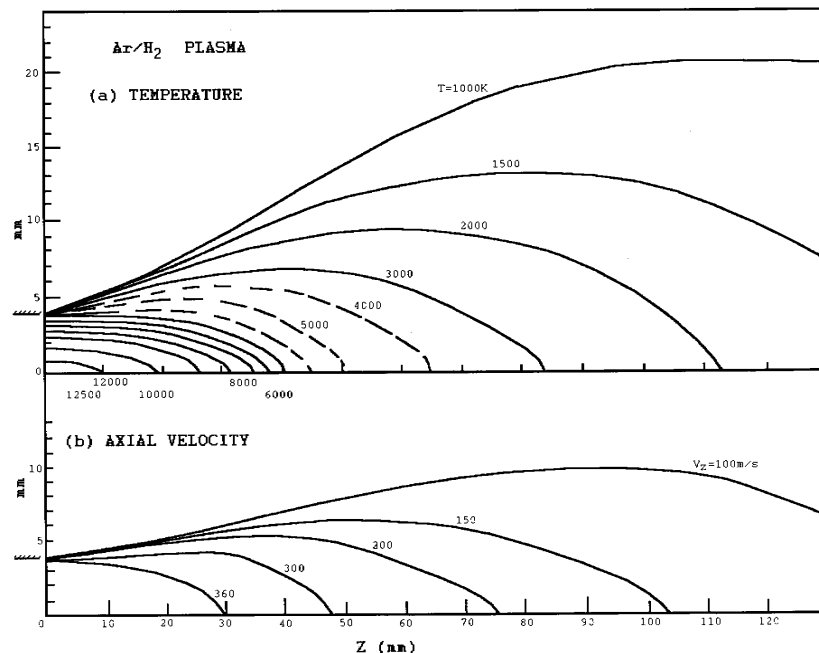


Abbildung 4.9: Axialer und radialer Temperatur- und Geschwindigkeitsverlauf eines DC-Plasmafreistrahlers, $\text{Ar } 75 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{H}_2 \text{ } 15 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$, $P = 29 \text{ kW}$, [Vard1983]

Die Ausbildung der Isothermen sowie der Geschwindigkeitsverlauf im Plasmafreistrahler werden im Prozess wie auch der Lichtbogen von den Parametern Gaszusammensetzung, Gasdurchsatz und Stromstärke beeinflusst.

a) Gaszusammensetzung

Der molekulare Wasserstoffanteil im Arbeitsgas hat aufgrund der beschriebenen Plasmaeigenschaften Einfluss auf die Ausdehnung der Isothermen im Plasmafreistrahler. Aufgrund des spezifischen temperaturabhängigen Verlaufs der Wärmeleitfähigkeit beim Wasserstoff begünstigt ein Hinzufügen zum Argon eine Kernbildung mit hoher Temperatur im Plasmafreistrahler. Durch das radiale Temperaturgefälle der Plasmaströmung sinkt die Wärmeleitfähigkeit nach außen bis auf ca. 6000 K ab. Bei weiterer Temperaturabnahme steigt aber die Wärmeleitfähigkeit wieder an (Maximum ca. 3500 K) und die Energie wird entsprechend besser nach außen abgeführt. Im

Zentrum wird die Ausdehnung der Isothermen mit hoher Temperatur begünstigt. Es stellen sich steilere Temperaturgradienten in radialer Richtung ein und es wird eine Kernbildung erzeugt.

Mit Hinzufügen von Wasserstoff zum Argon wird dem DC-Plasmagenerator eine größere Arbeitsgasmasse zugeführt. Bei konstant elektrischer Leistung würde der eingespeisten Energie eine größere Masse gegenüberstehen und entsprechend die spezifische Enthalpie im Plasma reduzieren. Industriell eingesetzte Plasmaströmungsquellen werden aber über den elektrischen Strom und nicht über die elektrische Leistung geregelt d.h., bei einem diskret eingestellten Stromwert wird durch den zusätzlichen Wasserstoffanteil und durch die beschriebenen Vorgänge die Lichtbogenleistung erhöht. Die umgesetzte elektrische Leistung im Plasmagenerator steigt und führt zu einem höheren Energieinhalt des Plasmas. Der Plasmafreistrahler und die Isothermen dehnen aus [Roum1987].

b) Gesamtgasdurchsatz

Der Gesamtgasdurchsatz beeinflusst wie beschrieben die erzwungene Konvektion des Lichtbogens. Damit verbunden ist die umgesetzte Leistung im Plasmagenerator sowie die massenbezogene spezifische Enthalpie des Plasmas. Mit höherem Gasdurchsatz wird eine höhere Strömungsgeschwindigkeit des Plasmafreistrahls erreicht und damit ein Ausdehnen der Isothermen in Strömungsrichtung begünstigt.

c) Stromstärke

Die Stromstärke bestimmt direkt die Leistung im DC-Plasmagenerator. Mit Stromerhöhung wird mehr Leistung umgesetzt. Die spezifische Enthalpie des Plasmas steigt an und die Temperatur erhöht sich. Kongruierend werden Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit und Dichte/Viskosität beeinflusst. Mit höherer Temperatur nimmt die Plasmadichte ab und entsprechend steigt die Plasmageschwindigkeit, die Isothermen im Freistrahler dehnen sich aus [Fauc1993].

Neben den beschriebenen Prozessparametern, welche während des Beschichtungsprozesses direkt regelbare Größen darstellen, werden die Strömungseigenschaften (Geschwindigkeit, Enthalpie) des Plasmas auch von der Düsengeometrie bestimmt. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus der Beschreibung des Plasmas als kompressibles Fluid. An dieser Stelle sei auf das Kapitel 4.5 Strömungsgrundlagen verwiesen.

Betrachtet man den Plasmafreistrahler in Abhängigkeit vom Lichtbogen, so wird deutlich, dass Leistungsschwankungen im Lichtbogen, hervorgerufen durch axiale Anodenfußpunktbewegungen, zu Eigenschaftsschwankungen des Plasmafreistrahls führen. So bewirken z.B. Lichtbogenleistungen im restriktiven Modus, dass sich mit Lichtbogenverlängerung der Plasmafreistrahler ausdehnt. Beim anschließenden Neuzünden des Lichtbogens in Kathodennähe bricht der Freistrahler kurzzeitig zusammen und verkleinert sich entsprechend der Lichtbogenverkürzung [Zier1998]. Die Längenänderung des Plasmafreistrahls korrespondiert infolgedessen mit der Lichtbogenbewegung. Die entstehenden Leistungsschwankungen im Lichtbogen haben Schwankungen der Plasmaenthalpie des Freistrahls zur Folge und es entstehen zusätzliche Inhomogenitäten der Fluideigenschaften (Temperatur, Geschwindigkeit, Dichte, Viskosität, Wärmeleitfähigkeit) des Plasmas. Da das viskose Plasma mit hoher Geschwindigkeit in die ruhende Umgebung strömt, entstehen im Randbereich des Plasmafreistrahls Turbulenzen, die zu einer Kaltgaseinwirbelung führen und die Plasmatemperatur sowie -geschwindigkeit reduzieren [Spor1988]. Die Schwankungen der Fluideigenschaften des Plasmas aufgrund von Lichtbogenfluktuationen verstärken die Einwirbelung von Kaltgas bzw. Sauerstoff in den Plasmafreistrahler [Schw2005].

4.3 Interaktion Plasma und Partikel

Der pulverförmige Spritzzusatz (YSZ) wird in das Plasma injiziert. Mittels Trägergasströmung wird den Partikeln kinetische Energie zugeführt, die zum Eindringen in das strömende viskose Plasma erforderlich ist. Für gegebene Partikeleigenschaften (Durchmesser, Dichte) ist die spezifische kinetische Energie von der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases beeinflusst und abhängig vom Gasdurchsatz, dem Innendurchmesser des Pulverschlauchs und des Pulverinjektors. Während des pneumatischen Transports der Partikel im Pulverschlauch führen Reibungsverluste zu einer reduzierten Partikelgeschwindigkeit gegenüber der Gasströmung. Für Pulverförderschläuche mit Innendurchmessern von 6–8 mm wird eine Partikelgeschwindigkeit von 60–80 % von der Gasgeschwindigkeit angenommen [Boul1993]. Der Betrag der notwendigen kinetischen Energie der Partikel ist durch die Plasmaeigenschaften bestimmt. Je nach Strömungsgeschwindigkeit, Viskosität und Dichte des Plasmas muss sie angepasst werden, um eine optimale Injektion zu erreichen. Allgemein strebt man eine Pulverinjektion in das Zentrum des Plasmas (Plasmaachse) mit hoher Temperatur an. Bei nicht optimaler kinetischer Energie, werden die Partikel vom Plasma reflektiert bzw. durchdringen das Plasma [Gyen1991]. Infolgedessen ist die Partikelverweilzeit im Plasma beeinflusst.

Nach der Injektion werden die Partikel vom Plasma umströmt und durch Wärme- und Impulsaustausch aufgeheizt und beschleunigt. Diese Prozesse laufen parallel ab und beeinflussen sich gegenseitig. Die Eigenschaften des Plasmafreistrahls führen dabei zu einer zeit- und ortsabhängigen Energieübertragung auf die Partikel, um die sich Strömungsfelder mit steilen Temperatur- und Geschwindigkeitsgradienten ausbilden. Deren zeitliche Veränderung während des Strömungsvorganges in Verbindung mit den Plasmaeigenschaften stellt die Herausforderung für eine exakte mathematische und physikalische Beschreibung des Wärme- und Impulsaustausches dar. Es existieren verschiedene Modelle, die durch Korrekturfaktoren und Mittelwertberechnungen die Vorgänge eines Partikels in einer Gasströmung auf die Plasmaströmung übertragen. Allen Modellen gemeinsam ist die Betrachtung des Partikels als Kugel [Boul1993] [Amou2003]. Im Folgenden wird auf die grundlegenden Vorgänge beim Wärme- und Impulsaustausch eingegangen, da diese Prozesse entscheidend für das thermische Spritzen von YSZ sowie bedeutend für die Entwicklung der Methodik zur Prozessoptimierung bei gleichbleibenden Schichteigenschaften sind.

Wärmeaustausch

Ausgehend vom strömenden Plasma findet die Wärmeübertragung auf ein Partikel durch Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung statt. Um ein Partikel entsteht durch die Energieübertragung (konvektive Strömung, Rekombinationsprozesse) eine Grenzschicht, deren Eigenschaften den Wärmeübergangskoeffizienten α_p und folglich den Wärmestrom \dot{Q}_{zu} auf die Partikeloberfläche beeinflusst (Gleichung 4.4 und 4.5) [Amou2003].

$$\dot{Q}_{zu} = \alpha_p \cdot A_{Partikel} \cdot (T_{Plasma} - T_{Partikel}) \quad (4.4)$$

$$\alpha_p = \frac{Nu \cdot \lambda_{Grenzfläche}}{d_{Partikel}} - \text{Wärmeübergangskoeffizient} \quad (4.5)$$

Von der Oberfläche wird die Energie durch Wärmeleitung in das Partikelinnere übertragen. Zwischen dem Partikelkern und der Partikeloberfläche entstehen zeitabhängige Temperaturun-

terschiede, die von den Plasmaeigenschaften (Temperatur, Enthalpie, Wärmeleitfähigkeit), dem Partikelradius und der Wärmeleitfähigkeit des Partikels bestimmt sind [Bour1983]. Folglich kann es bei verminderter Partikelwärmeleitfähigkeit und hohem Energieeintrag zum Verdampfen auf der Partikeloberfläche bei gleichzeitig nicht aufgeschmolzenem Kern kommen. Die Wärmeleitfähigkeit des Partikels ist abhängig von den Werkstoffeigenschaften und der herstellungsbedingten Porosität und muss beim YSZ berücksichtigt werden. Der Wärmestrom im Partikel $\dot{Q}_{Partikel}$ ist nach Gleichung 4.6 definiert.

$$\dot{Q}_{Partikel} = m_{Partikel} \cdot c_{P_{Partikel}} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (4.6)$$

Dem Prozess der Energieaufnahme wirkt die Energieabgabe durch Wärmestrahlung entgegen. Speziell beim hochschmelzenden Werkstoff YSZ in Verbindung mit einer großen Partikeloberfläche kann die Wärmestrahlung $\dot{Q}_{Strahlung}$ nicht vernachlässigt werden (Gleichung 4.7).

$$\dot{Q}_{Strahlung} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A_{Partikel} \cdot T_{Partikel}^4 \quad (4.7)$$

Der Wärmeaustausch von einem Partikel im Plasma ist somit wie folgt bilanziert (Gleichung 4.8.) [Nuts1995].

$$\dot{Q}_{zu} = \dot{Q}_{Partikel} + \dot{Q}_{Strahlung} \quad (4.8)$$

Abbildung 4.10 stellt zusammenfassend wichtige Einflussgrößen auf die Wärmeübertragung vom Plasma auf ein Partikel dar.

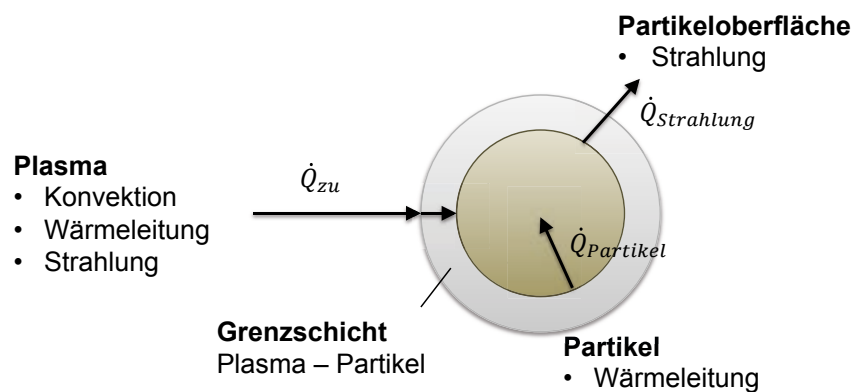


Abbildung 4.10: Vorgänge der Wärmeübertragung - Partikel im Plasma [Duda2002]

Impulsaustausch

Auf ein Partikel im Plasma wirken verschiedene Kräfte (F_W -Widerstandskraft, F_B -Basset-Kraft, F_{Th} -thermophoretische Kraft, F_C -Corioliskraft, F_K -Knudsen-Effekt, F_G -Gravitationskraft,...). Damit es zu einer Beschleunigung des Partikels kommt, müssen die angreifenden Kräfte gleich bzw. größer als die Trägheitskraft F_T des Partikels sein. Beim DC-Plasmaspritzen mit der senkrechten Pulverinjektion, bezogen auf die Strömungsrichtung des Plasmas, beruht der Impulsaustausch maßgeblich auf dem Kräftegleichgewicht zwischen Widerstandskraft und Trägheitskraft (Gleichung 4.9, 4.10) [Boul1993] [Dzur2011].

$$F_T = F_W \quad (4.9)$$

$$m_{Partikel} \cdot a_{Partikel} = \frac{1}{2} \cdot c_{W,(Re)} \cdot A_{Partikel} \cdot \rho_{Plasma} \cdot v_{Plasma}^2 \quad (4.10)$$

$$(v_{Partikel}(t=0) = 0)$$

Betrachtet man die stattfindenden Vorgänge als Partikel in einer Gasströmung, so können mit Hilfe der Definition des Widerstandsbeiwerts $c_w = \frac{24}{Re}$ (4.11) und der Reynolds-Zahl $Re = \frac{\rho_{Plasma} \cdot v_{Plasma} \cdot d_{Partikel}}{\eta_{Plasma}}$ (4.12) die wichtigen Proportionalitäten für die Beschleunigung eines Partikels abgeleitet werden, $a_{Partikel} \sim v_{Plasma} \cdot \eta_{Plasma} \cdot \frac{1}{r_{Partikel}^2}$.

Die Plasmageschwindigkeit, -viskosität und der Partikelradius wirken sich somit direkt auf die Aufenthaltszeit t_A der Partikel im Plasma aus. Sie beeinflussen neben der Plasmatemperatur und -wärmeleitfähigkeit die Energiemengen (Wärmeenergie), die sogenannte In-Flight-Energie $W_{In-Flight}$, die während des Strömungsvorganges auf die Partikel übertragen wird. Ausgehend von einer gleichmäßig beschleunigten Bewegung der Partikel sind die Wärmeströme und Aufenthaltszeiten entsprechend den beschriebenen Vorgängen über den Partikelradius miteinander verbunden. Für die In-Flight-Energie ergibt sich folglich der Zusammenhang (Gleichung 4.13).

$$W_{In-Flight} = \dot{Q}_{zu}(r_{Partikel}) \cdot t_A(r_{Partikel}) \quad (4.13)$$

Damit ein Partikel vollständig aufgeschmolzen wird, muss die zugeführte Energie größer der Energie zum Erreichen der Schmelztemperatur und der Schmelzenthalpie sein. Aufgrund der räumlichen Ausdehnung des Plasmafreistrahls, ist die Änderung der Partikelverweilzeit z.B. durch Verschieben des Pulverinjektionspunktes begrenzt. Für die Entwicklung eines Beschichtungsprozesses folgt aus Gleichung 4.13, dass die In-Flight-Energie wesentlich über die Änderung des Wärmestromes (z.B. durch Änderung der Plasmatemperatur und -wärmeleitfähigkeit) zu beeinflussen ist. Zusammenfassend sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Plasmas und der Partikel auf den Wärme- und Impulsaustausch in Abbildung 4.11 dargestellt.

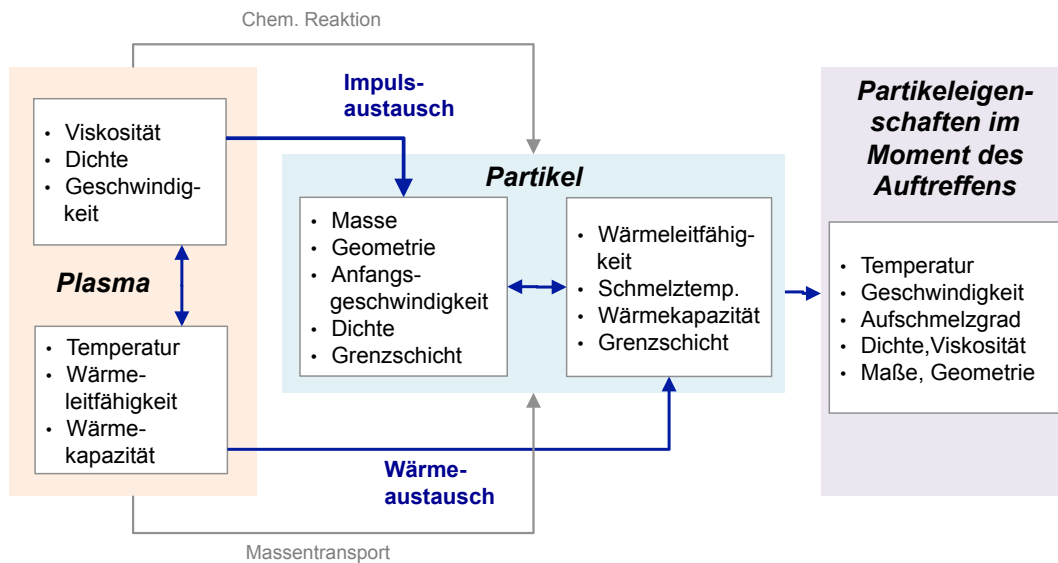


Abbildung 4.11: Physikalische Einflussfaktoren und Wechselwirkungen auf Wärme- und Impulsaustausch der Partikel im Plasma

Um die Abhängigkeit des Partikelradius auf die Aufenthaltszeit und die Wärmeübertragung beim Spritzen von YSZ zu beschreiben, werden im Folgenden zwei Modelle angewendet:

1. Mit dem Modell von [Chen1982_1] [Chen1982_2] kann die Zeit bis zum vollständigen Verdampfen eines Partikels in Abhängigkeit von den Plasma- und Partikeleigenschaften berechnet werden. Dabei wird die Zeit bis zum Verdampfen aus der Summe der einzelnen Zeiten ermittelt, die für die Vorgänge a) Erreichen der Schmelztemperatur, b) Schmelzprozess, c) Aufheizung bis zum Verdampfungspunkt notwendig sind. In diesem Anwendungsfall werden nur die Zeiten bis zum vollständigen Aufschmelzen berücksichtigt sowie Verluste durch Partikelstrahlung nicht betrachtet.

2. Für die Bestimmung der Partikelauflaufzeit im Plasma wird aus dem Kräftegleichgewicht (Gleichung 4.10) die Beschleunigung berechnet. Voraussetzung bildet die Annahme einer gleichmäßig beschleunigten Bewegung der Partikel im Plasma. Der Weg der Partikel im Plasmafreistrahl definiert sich durch die optisch gemessene Plasmalänge (Vgl. Abbildung 7.3) und den Injektionspunkt der Partikel im Plasma. Der Widerstandsbeiwert wird nach Gleichungen 4.11 und 4.12 berechnet und die Partikelanfangsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt des Eindringens in den Plasmafreistrahl mit $8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ festgelegt.

Zur Übersichtlichkeit und um den Lesetext nicht zu stören, sind die angewendeten Modellgleichungen in tabellarischer Form im Anhang 0 beschrieben.

Für beide Modelle werden gleiche Plasmaeigenschaften vorausgesetzt, die auf Messungen sowie Berechnungen für den Standard-TBC-Beschichtungsprozess, beschrieben in Kapitel 6, basieren. Die ermittelten Stoffwerte des Plasmas werden für den gesamten Strömungsvorgang als konstant angenommen. Tabelle 4.1 stellt die gemittelten Plasmaeigenschaften und Tabelle 4.2 die angewendeten Partikeleigenschaften dar.

Tabelle 4.1: Gemittelte Plasmaeigenschaften des Standard-Beschichtungsprozesses, Vgl. Kap. 7.1.1.2

Plasmaeigenschaften	Formelzeichen	Einheit	Standard
Gasdurchsatz Ar/H ₂	\dot{V}	[nl·min ⁻¹]	24/6.5
Temperatur	\bar{T}_{Plasma}	[K]	10400
Dichte	$\bar{\rho}_{Plasma}$	[kg·m ⁻³]	3.07E-02
Viskosität	$\bar{\eta}_{Plasma}$	[Pa·s ⁻¹]	2.73E-04
Wärmeleitfähigkeit	$\bar{\lambda}_{Plasma}$	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	1.74
Geschwindigkeit	\bar{v}_{Plasma}	[m·s ⁻¹]	488
Plasmalänge	l_{Plasma}	[mm]	39

Tabelle 4.2: Partikeleigenschaften des pulverförmigen Spritzzusatzes YSZ [Bose2007]

Partikeleigenschaften	Formelzeichen	Einheit	Standard
Dichte	$\rho_{Partikel}$	[kg·m ⁻³]	5700
Wärmekapazität	$C_{P,Partikel}$	[J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	456
Starttemperatur	$T_{0,Partikel}$	[K]	300
Schmelztemperatur	$T_{S,Partikel}$	[K]	2983
Latente Schmelzwärme	$L_{M,Partikel}$	[MJ·kg ⁻¹]	0.71
Durchmesser	$d_{Partikel}$	[mm]	20–150
Weg Partikel im Plasma	$s_{Partikel}$	[mm]	31
Anfangsgeschwindigkeit	$v_{0,Partikel}$	[m·s ⁻¹]	8

In der graphischen Darstellung der Ergebnisse in Abbildung 4.12 sind die Abhängigkeiten der Partikelauflaufzeit im Plasma ($t_{A_Partikel}$), die benötigte Zeit bis zum vollständigen Aufschmelzen ($t_{S_Partikel}$) sowie die Partikelgeschwindigkeit ($v_{Partikel}$) beim Verlassen des Plasmafreistrahls vom Partikeldurchmesser ($d_{Partikel}$) verdeutlicht. Entsprechend stellen sich zwischen den genannten Größen die Zusammenhänge wie folgt ein;

$$t_{A_Partikel} \sim d_{Partikel}, t_{S_Partikel} \sim d_{Partikel}^2, v_{Partikel} \sim \frac{1}{d_{Partikel}}.$$

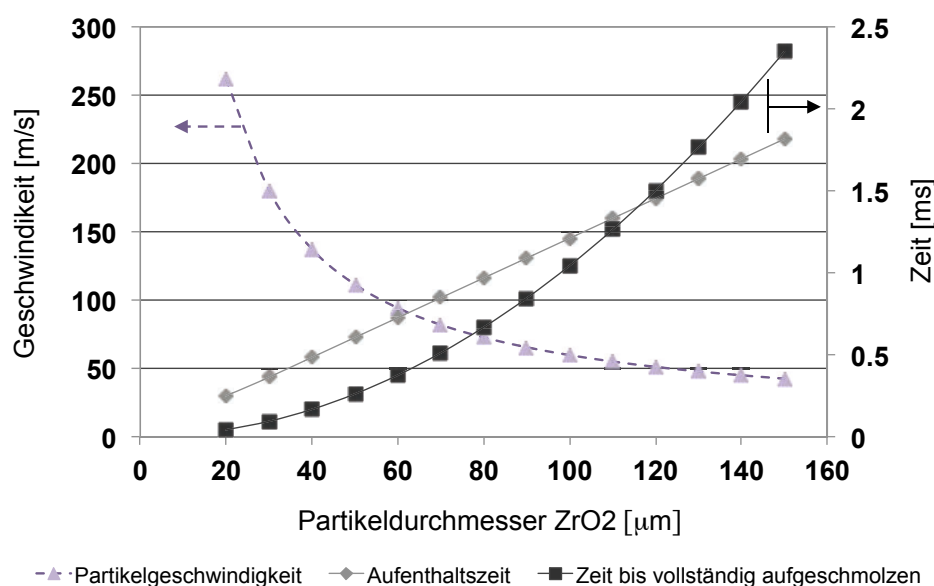


Abbildung 4.12: Partikelgeschwindigkeit, Partikelauflaufzeit im Plasma und benötigte Zeit bis zum vollständigen Aufschmelzen in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers

Mit größer werdendem Partikeldurchmesser steigt die Aufenthaltszeit sowie die benötigte Zeit zum Aufschmelzen der Partikel an. Gleichzeitig nimmt aufgrund der reduzierten Beschleunigung die Partikelgeschwindigkeit ab. Die sich einstellende Partikelaufenthaltszeit ist für spezifische Plasma- und Partikeleigenschaften die bestimmende Größe für den maximalen Partikeldurchmesser bis zu dem ein vollständiges Aufschmelzen erfolgt. Nach den verwendeten Modellen werden für den Standard-TBC Beschichtungsprozess Partikel mit einem Durchmesser $d_{\text{Partikel}} < 120 \mu\text{m}$ aufgeschmolzen. Größere Partikel sind dagegen zu kurz im Plasmafreistrah und ihnen wird zu wenig Energie zugeführt, um vollständig aufzuschmelzen. Weiterhin bestätigen die Modelle die zuvor getroffene Aussage, dass eine Erhöhung der Partikelaufenthaltszeit z.B. durch Verschieben des Injektionsortes hin zum Ort der Plasmagenerierung oder eine Pulverinjektion gegen die Plasmaströmungsrichtung nur begrenzte Maßnahmen darstellen, um größere Partikel aufzuschmelzen. Die maximale Aufenthaltszeit ist durch eine spezifische Plasmafreistrahllänge begrenzt.

Eine weiterer Aspekt aus den berechneten Partikelaufenthaltszeiten im Plasmafreistrah ergibt sich im Zusammenhang mit den Spannungsfuktuationen, hervorgerufen durch die Lichtbogenbewegung vgl. Lichtbogenfuktuationen. Dabei wird deutlich, dass sich die Partikelaufenthaltszeiten im Plasma mit den Periodendauern typischer Spannungsfuktuationen (0.1 bis 0.5 ms) überschneiden. Aus diesem Grund führen Spannungsfuktuationen in Verbindung mit der konstanten Pulverinjektion in den Plasmafreistrah zu Schwankungen der Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten. Diese sind direkt mit der Frequenz und der Amplitude der Spannungsfuktuationen verbunden. Spannungsfuktuationen mit niedrigen Frequenzen und größeren Amplituden zeigen einen stärkeren Einfluss auf die Schwankung der Partikeleigenschaften [Gout2008]. Die Untersuchungen von [Bissl2003] an einem Ein-Kathoden-Anoden-System (F4) mit Parametern, die eine Periodendauer von 0.225 ms, einer mittleren Spannung von ca. 72 V und Amplituden $> 40 \text{ V}$ erzeugen, weisen nach, dass die Spannungsfuktuationen zu Temperaturdifferenzen von ca. 383 °C und Geschwindigkeitsschwankungen von ca. $60 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ bei der Verwendung von YSZ führen (F4 DC Plasmagenerator, Messabstand von Düsenausgang 25 mm).

Spritzstrahl

Nach dem die Partikel den Plasmafreistrah verlassen, wird keine Energie mehr zugeführt. Die Partikel geben thermische Energie durch Wärmestrahlung an die Umgebung ab und es findet keine positive Beschleunigung mehr statt. Partikeltemperatur und -geschwindigkeit sinken während der Flugphase in Richtung des Substrats ab. Diese Eigenschaften müssen beim Plasmaspritzen berücksichtigt werden. Entsprechend muss während der Partikelaufenthaltszeit im Plasma ausreichend Energie zugeführt und der Spritzabstand angepasst werden, damit die Partikel im Auftreffmoment auf die Substratoberfläche schmelzflüssig vorliegen. Beim hochschmelzenden YSZ ist die Energieabgabe durch Wärmestrahlung nicht zu vernachlässigen. Aufgrund der genannten Plasmaeigenschaften und dem Vorliegen des Spritzzusatzes in einem definierten Kornspektrum (Vergleich Kapitel 5.4) werden die Partikel unterschiedlich stark beschleunigt bzw. abgelenkt und es entsteht eine Spritzstrahldivergenz (Vergleich Abbildung 7.34).

4.4 Thermische Spritzschicht

4.4.1 Schichtbildung

Die vom Plasmafreistrahle beschleunigten und aufgeheizten Partikel treffen mit einer spezifischen Geschwindigkeit und Temperatur auf die Substratoberfläche. Ausgehend von sphärischen, schmelzflüssigen Partikeln im Auftreffmoment werden sie aufgrund ihrer kinetischen und thermischen Energie verformt. Dabei bestimmen die Partikeleigenschaften Durchmesser, Geschwindigkeit, Temperatur und somit Viskosität sowie die Substrateigenschaften Oberflächenrauheit und Benetzbarkeit die Art der Verformung. Die schmelzflüssigen Partikel zerfließen oder zersprätzen auf der Substratoberfläche und es entstehen sogenannte Splats, die nach ihrer Erscheinungsform in eine „Pancake“- bzw. „Flower“-Struktur unterteilt werden [Paw1995]. Mit der Verformung der schmelzflüssigen Partikel setzt auch die Verfestigung durch Wärmeleitung in das Substrat ein. Da die Substrattemperatur deutlich unterhalb der Schmelztemperatur des Spritzzusatzes liegt, werden Erstarrungszeiten von 10^5 – 10^8 K/s erreicht [Houb1988]. Diese hohen Abkühlgeschwindigkeiten begünstigen beim Spritzen von YSZ die Ausbildung der metastabilen, tetragonalen T' Phase (Vergleich Kapitel 4.6).

Während der Erstarrung findet eine Volumenkontraktion der einzelnen Splats statt. Dadurch wird die Haftung durch mechanische Verklammerung bei entsprechend vorbehandelter Substratoberfläche begünstigt. Neben weiteren Haftmechanismen wie:

- physikalische/chemische Haftung (metallurgische Wechselwirkungen zwischen Substrat und Spritzwerkstoff-Diffusion, Reaktion, Bildung neuer Phasen),
- Adhäsion durch physikalische Adsorption
- Adhäsion durch chemische Adsorption, ist die
- mechanische Verklammerung der bestimmende Haftmechanismus beim thermischen Spritzen von YSZ [Stef1996].

Um eine ausreichende Haftfestigkeit zu erreichen, ist eine spezifische Rauheit der Substratoberfläche erforderlich. Dies lässt sich entweder durch eine gezielte Vorbehandlung wie z.B. Sandstrahlen mit Korund (spezifische Kornfraktionen für unterschiedliche Rauheiten) oder beim Spritzen von Wärmedämmschichtsystemen durch Aufbringen einer rauen Haftvermittlerschicht erreichen. Dabei ist die chemische Zusammensetzung der Haftvermittlerschicht identisch mit der Korrosion-/Oxidationsschutzschicht. Lediglich über eine geänderte Kornfraktion mit einem höheren Anteil „größerer“ Partikel ergibt sich die notwendige Oberflächenrauheit (üblich $R_a > 12 \mu\text{m}$).

Durch die Verformung der schmelzflüssigen, teigigen Partikel und die Überlagerung der resultierenden Splats entsteht die Spritzschicht. Dabei kann nach [Houb1988] angenommen werden, dass die Zeitspanne zwischen dem Auftreffen eines schmelzflüssigen Partikels auf ein bereits zerspratztes Partikel größer ist als die Erstarrungszeit. Die schmelzflüssigen Partikel treffen auf erstarrte Splats und es entsteht der charakteristische, lamellare Schichtaufbau der thermischen Spritzschicht. Die Schicht ist gekennzeichnet durch inter-, intralamellare und globulare Poren, eventuell eingelagerte, nicht aufgeschmolzene Partikel und/oder Oxide. Es entsteht eine heterogene Schichtstruktur mit anisotropen Eigenschaften (Abbildung 4.13) [Stef1996].

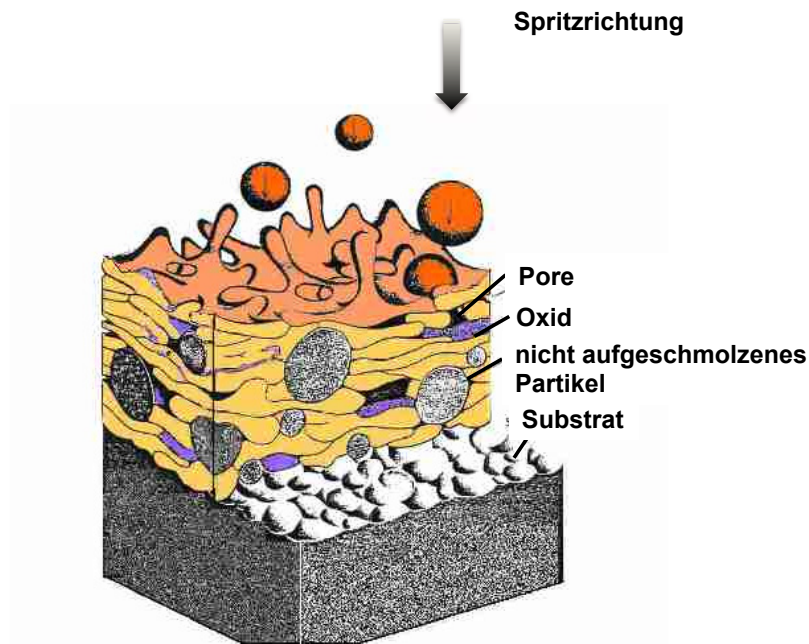


Abbildung 4.13: Entstehung der thermischen Spritzschicht [Herm1988]

4.4.2 Einflussgrößen auf die Schichtporosität

Für die Funktion der Wärmedämmschicht als thermische Barriere (Vergleich Kapitel 2.2) ist eine spezifische Porosität erforderlich. Die Porenbildung beim thermischen Spritzen wird verursacht durch:

- Einschluss von nicht aufgeschmolzenen Partikeln
- Schatteneffekte bei versetzter Überlagerung von Lamellen
- explodierende Partikel aufgrund von Überhitzung, hoher Partikelgeschwindigkeit und eine sich dadurch ausbildende störende Schockwelle während dem Zerspritzen
- Gaseinschlüsse und Löcher zwischen zwei Lamellen [Heim1996]

Damit ist die Porositätsausbildung maßgeblich von der Splat-Entstehung, der Splat-Überlagerung und somit von den Partikeleigenschaften (Geschwindigkeit, Temperatur, Durchmesser) im Auftreffmoment auf die Substratoberfläche bestimmt.

In der Literatur sind verschiedene Untersuchungen der Splat- und/oder Schichtbildung publiziert. Dabei werden in den verschiedenen Arbeiten unterschiedliche Werkstoffe für den Spritzzusatz bzw. das Substrat betrachtet und der Einfluss verschiedener Parameter untersucht. Aus den einzelnen Ergebnissen lassen sich nachfolgend die wichtigsten Einflussgrößen zusammenfassen, die für die Schichtporosität beim Spritzen von YSZ entscheidend sind.

Substrattemperatur

Die Substrattemperatur beeinflusst die Kontakttemperatur zwischen den auftreffenden, schmelzflüssigen Partikeln und dem Substrat. Eine höhere Substrattemperatur verringert die Temperaturdifferenz zwischen Partikeln und Substrat. Die Partikel zerspritzen weniger stark und die Ausbildung der „Pancake“-Struktur wird begünstigt [Dzur2002]. Nachweislich ändert sich die Verformungsart der schmelzflüssigen Partikel für YSZ auf einem Stahlsubstrat bei einer Übergangstemperatur des Substrats im Bereich von 200–250 °C [Samp2001]. Abbildung 4.14 stellt den Einfluss der Substrattemperatur auf die Ausbildung der Splats am Beispiel von YSZ dar

und zeigt die charakteristische Erscheinung der „Flower“- und „Pancake“-Struktur. Mit dem geringen Zersprätzen der Partikel bei höheren Substrattemperaturen wird die Anbindung zwischen den einzelnen Splats verbessert. Dadurch sind die Kontaktflächen zwischen den überlagerten Splats bei höheren Substrattemperaturen größer und die interlamellare Porosität sinkt. Bei kleineren Substrattemperaturen kommt es aufgrund des stärkeren Zersprätzens der Partikel zu einer schlechteren Anbindung zwischen den einzelnen Splats und die Porositätsausbildung steigt an [Samp1999].

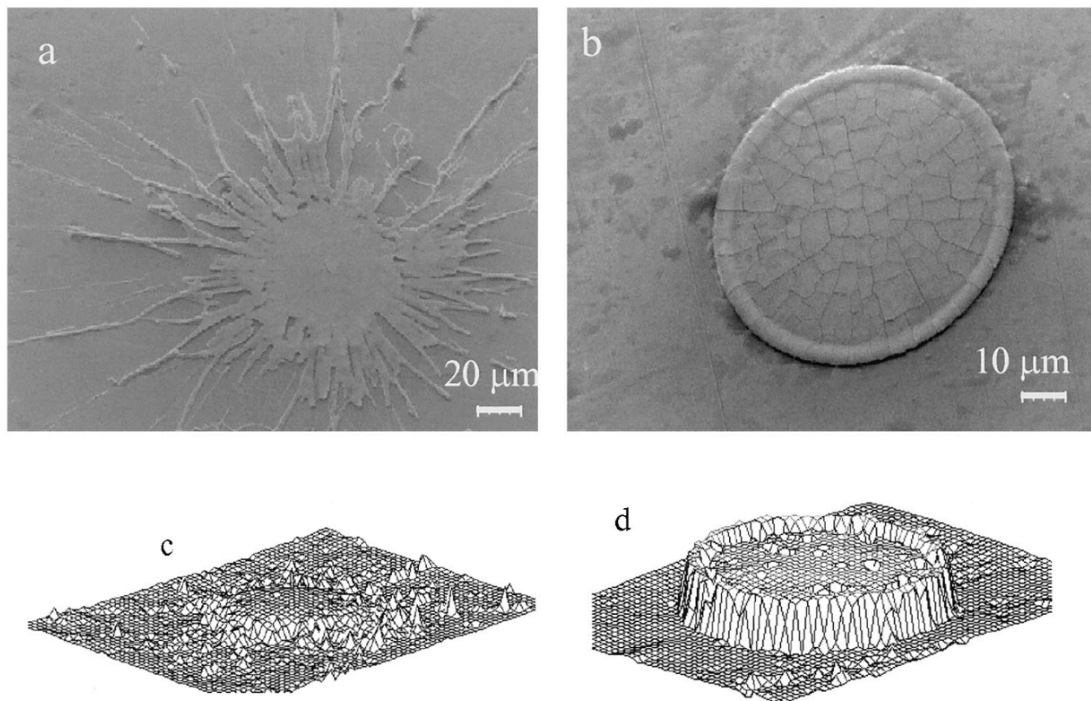


Abbildung 4.14: Einfluss der Substrattemperatur auf YSZ-Splat-Ausbildung, REM-Aufnahmen und modellierte 3d Oberflächenprofile a) und c) Flower-Struktur, kaltes Substrat $T \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$, b) d) Pancake-Struktur heißes Substrat $T > 300 \text{ }^\circ\text{C}$ [Samp1999]

Temperatur und Geschwindigkeit

Temperatur und Geschwindigkeit zeigen einen vergleichbaren Einfluss auf die Splat- und Porositätsausbildung. Mit steigender Temperatur nimmt die Viskosität der schmelzflüssigen Partikel ab und sie zerfließen/zersprätzen stärker auf der Substratoberfläche. Steigt gleichzeitig die Aufprallgeschwindigkeit, wird die Verformung verstärkt, das Zersprätzen nimmt zu und die „Flower“-Struktur bildet sich aus [Houb1988]. Die stärkere Abflachung der Teilchen führt zu kleineren Splat-Dicken [Kulk2003]. Bei einer höheren Auftrefftemperatur und -geschwindigkeit der Partikel müssen sich mehr Splats überlagern, um eine spezifische Schichtdicke zu erzeugen. Die Ausbildung einer globularen Porosität wird dadurch reduziert [Chi2008]. Gegenätzlich nimmt bei kleineren Partikeltemperaturen- und -geschwindigkeiten die Dicke der Splats zu [Houb1988]. Ebenso steigt mit kleineren Partikeltemperaturen die Wahrscheinlichkeit, dass vermehrt nicht aufgeschmolzene bzw. nur angeschmolzene Partikel auf die Substratoberfläche treffen. Diese können in die Schicht eingebunden werden. Entstehende Schatteneffekte bei der anschließenden Überlagerung lassen die globulare Porosität ansteigen [Chi2008].

Partikelgröße

Auch die Partikelgröße beeinflusst die Porositätsausbildung in der Schicht. Kleinere Partikel zersprätzen aufgrund der geringeren kinetischen Energie weniger stark als große [Kulk2003]

(bei gleicher Temperatur und Geschwindigkeit). Auch hier müssen mehr Partikel auf der Substratoberfläche erstarren, um eine spezifische Schichtdicke zu erreichen. Dadurch verstärkt sich die Bildung der interlamellaren Porosität und die globulare Porosität sinkt mit kleineren Partikeln. Mit einem höheren Anteil von großen Partikeln im Spritzzusatz erhöht sich auch die Wahrscheinlichkeit von nicht vollständig aufgeschmolzenen Partikeln. Die resultierenden Effekte sind mit denen der kleineren Partikeltemperaturen vergleichbar. Zusätzlich können höhere kinetische Energien zum Zersplittern der Partikel auf der Substratoberfläche führen. Die nachfolgenden schmelzflüssigen Partikel überlagern die Splitter und es entstehen Fehlstellen in der Schicht. Die Ausbildung einer globularen Porosität nimmt mit größeren Partikeln beim YSZ Spritzen zu [Chi2008].

Pulverart

Die Morphologie bzw. Struktur der verwendeten Pulver beeinflusst die Ausbildung der Schichtporosität. Sie ist abhängig von den Herstellungsverfahren der einzelnen Pulvertypen. [Chi2008] untersuchte den Einfluss verschiedener YSZ Pulvertypen auf die Porosität der Schicht: a) HOSP hollow spherical particle-Hohlkugeln, b) A&S agglomeriert gesinterte Partikel, c) F&C fused and crushed geschmolzen-gebrochene Partikel. Bei gleichen Partikeleigenschaften (Temperatur, Geschwindigkeit, Durchmesser) wird mit agglomeriert gesinterten Pulvern die höchste globulare Porosität erreicht. Für das verwendete HOSP ist die globulare Porosität am niedrigsten bei gleichzeitig höherer interlamellarer Porosität.

Verteilung schmelzflüssiger Partikel im Spritzstrahl

Die unterschiedliche Verteilung der verschiedenen Partikeldurchmesser im Spritzstrahl führt zu einer Spritzstrahldivergenz. Größere Partikel werden weniger stark im Plasma abgelenkt als kleinere [Kulk2003]. Demzufolge stellt auch die Verteilung der schmelzflüssigen Partikel im auftreffenden Moment auf die Substratoberfläche einen entscheidenden Einfluss auf für die sich ausbildende Schichtporosität dar. Zusammenfassend sind die wichtigsten Einflussgrößen auf die Schichtporosität für Wärmedämmschichtsysteme in Abbildung 4.15 dargestellt.

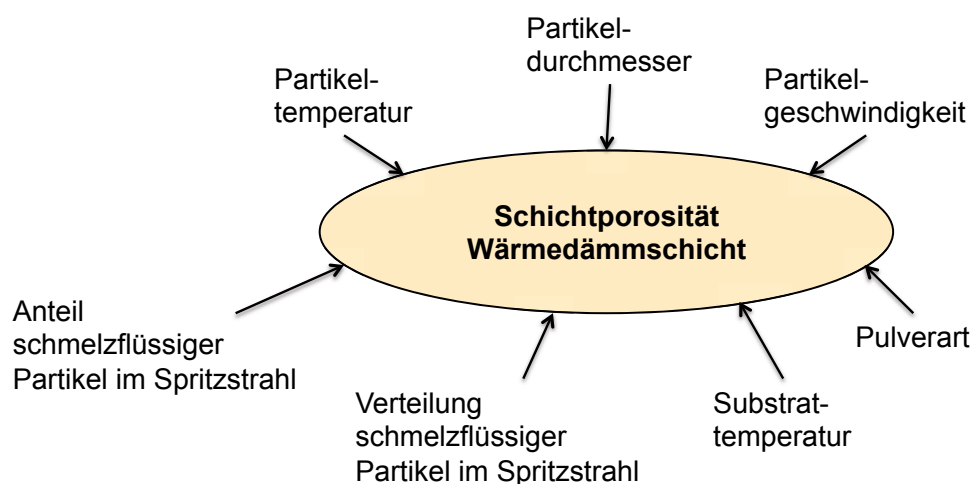


Abbildung 4.15: Einflussfaktoren auf Schichtporosität von Wärmedämmschichten

Die Schichtbildung/-porosität hat zusammen mit den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Spritzwerkstoff Einfluss auf die entstehenden Spannungszustände des Schichtsystems. Nach dem Abkühlen kann das Schichtsystem Druck- oder Zugspannungen aufweisen. Die resultierende Spannung eines Schichtsystems basiert auf einer Kombination von:

- a) Spannungen, die sich während des Beschichtungsprozesses entwickeln
- b) thermischen Spannungen, die während dem Abkühlen nach dem Beschichten entstehen.

Die Spannungsbildung ist z.B. abhängig von der Prozessführung, dem Wärmeeintrag in das Substrat während und nach der Beschichtung, den Erstarrungsvorgängen der Splats (Spannungsrisse in Spalts, Verschiebung der Spalts), Phasenumwandlungen usw.. So werden die Spannungen, die während des Beschichtungsprozesses entstehen maßgeblich von der Interaktion der Splats mit dem Substrat sowie der Splats untereinander beeinflusst.

Beim Auftreffen auf die Oberfläche kühlen die Partikel schnell ab, die Volumenkontraktion führt zur Verklammerung der entstehenden Splats mit dem Substrat. Durch den Wärmeeintrag während der Beschichtung dehnt sich das Substrat aus. Nach der Beschichtung, beim Abkühlen des Substrat-Schicht-Systems auf Raumtemperatur, ziehen sich Substrat und Schicht aufgrund der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten unterschiedlich zusammen. Es entsteht thermische Spannung die abhängig von den Werkstoffen (Substrat, Schicht) und dem Schichtaufbau ist. Die Summe der entstehenden Spannungen während dem Beschichten und den Spannungen beim Abkühlen stellt in dieser Arbeit den Spannungszustand des Schichtsystems dar.

4.5 Strömungsgrundlagen

Die temperaturabhängigen und stoffspezifischen Plasmaeigenschaften wie spezifische Enthalpie, Dichte, Viskosität, spezifische Wärmekapazität, thermische und elektrische Leitfähigkeit erlauben aus Sicht der Strömungslehre, das Plasma als Fluid zu charakterisieren. Der Einfluss von Druck- und Temperaturänderung auf die Plasmadichte beschreibt die Eigenschaft der Kompressibilität des Fluids. Damit sind Bewegungs- bzw. Transportvorgänge des Fluids, wie sie beim DC-Plasmaspritzen stattfinden, als Strömung eines kompressiblen Fluids zu betrachten. Die mathematische Beschreibung der Strömungsvorgänge kann somit über die Anwendung der Gesetze der Gasdynamik erfolgen. Dabei stellt die Anodengeometrie als das vom Plasma durchströmte Volumen neben der Plasmaleistung und der Plasmagaszusammensetzungen eine weitere Einflussgröße auf die fluiddynamischen Eigenschaften der kompressiblen Plasmaströmung dar.

Um den Einfluss der Düsengeometrie auf ein kompressibles Fluid zu beschreiben, wird im Folgenden ein stationärer Strömungsvorgang ($\frac{dc}{dt} = 0$) angenommen, dem das Modell des idealen Gases zugrunde liegt. Basierend auf den Gesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac lassen sich die Abhängigkeiten der thermodynamischen Zustandsgrößen Druck p , Temperatur T und Dichte eines idealen Gases über die thermische Zustandsgleichung beschreiben (Gleichung 4.14) [Schw2005] [Bohl2008].

$$p = \rho \cdot R_S \cdot T \quad \text{mit} \quad R_S = \frac{R}{M} \quad (4.14)$$

Dabei ist R_S die spezifische Gaskonstante die das Verhältnis der empirisch ermittelten, allgemeinen Gaskonstanten, bezogen auf die molare Masse M , definiert. Betrachtet man die Strömung als reversible und adiabatisch, stellt sich eine isentrope Zustandsänderung ($\frac{ds}{dt} = 0$) ein, mit dem Zusammenhang von Druck und Dichte des Fluids nach Gleichung 4.15 [Merk2009].

$$\frac{p}{\rho^\kappa} = konst. \quad (4.15)$$

Der Isentropenexponent κ als Quotient der isobaren, spezifischen Wärmekapazität c_p und der isochoren, spezifischen Wärmekapazität c_v berücksichtigt die temperaturabhängige Ausdehnung des Fluids. Da die Anzahl an Freiheitsgraden der Fluidteilchen f_F die Energieaufnahme und folglich die spezifischen Wärmekapazitäten beeinflusst, kann der Isentropenexponent nach Gleichung 4.16 berechnet werden [Schw2005].

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{f_F + 2}{f_F} \quad (4.16)$$

Für Argon verteilt sich die Bewegungsfreiheit der Atome im Raum und somit die Möglichkeit, Energie aufzunehmen, auf drei translatorische Freiheitsgrade. Der Isentropenexponent ist demzufolge $\kappa = 5/3 = 1.67$. Wasserstoff als zweiatomiges Molekülgas besitzt zusätzlich zu den drei translatorischen noch zwei rotatorische Freiheitsgrade. Der Isentropenexponent beträgt folglich 1.4 bei Raumtemperatur. Temperaturanstieg und folgende Dissoziations- und Ionisationsprozesse erhöhen durch Energiezufuhr die Anzahl der Freiheitsgrade, wodurch der Isentropenexponent weiter sinkt. Dieser ist somit eine Funktion der Temperatur [Schw2005]. [Burm2001] [Burm2012] berücksichtigt diese Eigenschaft bei der Berechnung des Isentropenexponenten für Argonplasma unter Verwendung der spezifischen Wärmekapazitäten und des temperaturabhängigen Ionisationsgrads. Die Berechnungen für ein Argonplasma unter Atmosphärendruck und einer Temperatur von 11 000 K bis 16 500 K ergeben einen Ionisationsgrad von 5 %–80 % und einen Isentropenexponenten von 1.18–1.24. Basierend auf den aufgestellten Modellen wird in erster Näherung ein Isentropenexponent von 1.1–1.2 für ein Argon/Wasserstoff Plasma unter Atmosphärendruck angenommen. Mit Kenntnis des Isentropenexponents, kann die spezifische Gaskonstante auch nach Gleichung 4.17 berechnet werden [Bohl2008].

$$R_S = c_p - c_v = \frac{\kappa - 1}{\kappa} \cdot c_p \quad (4.17)$$

Findet ein Strömungsvorgang eines kompressiblen Fluids mit der Strömungsgeschwindigkeit c statt, so kann der Strömungszustand durch die Mach-Zahl charakterisiert werden. Diese dimensionslose Kennzahl stellt das Verhältnis aus lokaler Strömungsgeschwindigkeit c und der Schallgeschwindigkeit a dar (Gleichung 4.18).

$$Ma = \frac{c}{a} = \frac{c}{\sqrt{\kappa \cdot R_S \cdot T}} \quad (4.18)$$

Mit ihrer Hilfe lassen sich Strömungszustände in unterschiedliche Geschwindigkeitsbereiche unterteilen und weiterführend der Einfluss der Kompressibilität des Fluids beschreiben [Merk2009]:

	< 1	–	Unterschall- oder subsonische Strömung
Ma	= 0	–	Schallnahe oder transsonische Strömung
	> 1	–	Überschall- oder supersonische Strömung

Bezogen auf den Strömungsvorgang durch eine Düse besteht die Düsenfunktion darin, über eine definierte Düsengeometrie einen spezifischen Geschwindigkeitsbereich des strömenden Fluids zu erreichen.

In der Düse, die eine massendichte Stromröhre darstellt, bleibt der fließende Massenstrom entlang der Strömungsrichtung für den stationären Strömungsvorgang konstant, d.h. der in die Dü-

se eintretende Massenstrom ist gleich dem austretenden Massenstrom. Der stationären, kompressiblen Strömung in der Stromröhre liegt auf Grundlage des Massenerhaltungssatzes der Zusammenhang der Kontinuitätsgleichung (Gleichung 4.19) zugrunde [Merk2009].

$$\dot{m} = \rho \cdot c \cdot A = konst. \quad (4.19)$$

Diese Gleichung verdeutlicht, dass mit der Konstanz des Massenstroms eine Änderung der Querschnittsfläche entlang der Stromröhre zu einer Änderung der Fluidichte und der Strömungsgeschwindigkeit führt. In welchem Maße jedoch die druck- und temperaturabhängige Dichte von der Flächenänderung beeinflusst ist, geht aus Gleichung 4.19 nicht hervor. Diese Zusammenhänge lassen sich über den Energieerhaltungssatz für die eindimensionale, stationäre und adiabate Strömung und unter Vernachlässigung der potentiellen Energie nach Gleichung 4.20 ableiten [Bohl2008].

$$h_t = h_s + \frac{c^2}{2} = konst. \quad (4.20)$$

Diese Gleichung verdeutlicht, dass sich die Gesamtenthalpie bzw. die Totalenthalpie h_t des Fluids während des Strömungsverlaufs entlang der Stromröhre nicht ändert. Die in der Strömung auftretenden Energieformen (statische Enthalpie h_s , kinetische Energie $\frac{c^2}{2}$) können sich während des Strömungsvorganges ineinander umwandeln bleiben aber in der Summe konstant. Ausgehend von einem idealen Gas, mit konstant isobar spezifischer Wärmekapazität innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls, kann nach Gleichung 4.21 von der Enthalpieänderung auf die Temperaturänderung geschlossen werden:

$$dh = c_p \cdot dT \quad (4.21)$$

Die Energieumwandlung während des Strömungsvorgangs hat infolgedessen Einfluss auf die Fluidtemperatur. Eine Beschleunigung des Fluids, verbunden mit einer Zunahme der kinetischen Energie, führt nach Gleichung 4.20 zu einem Abfallen der statischen Enthalpie und dementsprechend der statischen Temperatur. Dagegen resultiert eine Verzögerung des strömenden Fluids aus einem Anstieg der statischen Enthalpie sowie statischen Temperatur [Bohl2008].

Ausgehend von der Energiegleichung (Gleichung 4.20) und durch Einsetzen von Gleichung 4.17, 4.18, 4.21 ergibt sich der Zusammenhang nach Gleichung 4.22 [Merk2009].

$$\frac{T_t}{T_s} = 1 + \frac{\kappa - 1}{2} \cdot Ma^2 \quad (4.22)$$

Das in der Strömung vorhandene Temperaturverhältnis von totaler Temperatur T_t zu statischer Temperatur T_s ist nach dieser Gleichung nur von dem Isentropenexponenten und der Mach-Zahl bestimmt. Da die totale Temperatur während des adiabatischen Strömungsvorgangs konstant bleibt und die Mach-Zahl sich auf die statische Temperatur bezieht, stellt sie eine lokale Größe innerhalb der Stromröhre dar.

Aus dem Zusammenhang für die isentrope Zustandsänderung nach Gleichung 4.15 lassen sich mit Hilfe der Gleichung 4.22 die Beziehungen für den Druck bzw. die Dichte des Fluids und deren Abhängigkeit von der Mach-Zahl sowie des Isentropenexponentens ableiten (Gleichung 4.23, 4.24):

$$\frac{p_t}{p_s} = \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} \cdot Ma^2\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad (4.23)$$

$$\frac{\rho_t}{\rho_s} = \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} \cdot Ma^2\right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \quad (4.24)$$

Die Indizes t und s beziehen sich auch in diesen Gleichungen auf die totalen und statischen Größen des Fluids. Der totale Druck p_t des Fluids ist definiert als die Summe des statischen und dynamischen Drucks, für $Ma < 0.3$ (Gleichung 4.25).

$$p_t = p_s + p_d \quad (4.25)$$

Nach Gleichung 4.23, 4.24 ist der Betrag des Quotienten aus totaler und statischer Dichte bzw. Druck bei einer spezifischen Temperatur entscheidend für die resultierende Strömungsgeschwindigkeit des Fluids. Um bei einem Strömungsvorgang mit spezifischem Massestrom und Totaldruck des Fluids eine definierte Strömungsgeschwindigkeit zu erzielen, müssen über den Verlauf der Stromröhre und entsprechend der Düsengeometrie die Verhältnisse von p_t/p_s bzw. ρ_t/ρ_s angepasst werden. Auf Basis der stationären Euler-Gleichung für den eindimensionalen Stromfaden unter Vernachlässigung der Gravitation lässt sich der Einfluss einer Querschnittsflächenänderung der Stromröhre auf die Strömungsgrößen beschreiben (Gleichung 4.26). Auf die Herleitung der Gleichung wird an dieser Stelle verzichtet und auf die Literatur verwiesen [Oert1999].

$$c \frac{dc}{dx} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{dp}{dx} \quad (4.26)$$

Die Geschwindigkeit und der Druck sind nach dieser Gleichung ortsfeste Größen, die sich in Strömungsrichtung (x-Koordinate) ändern. Nimmt der Druck in Strömungsrichtung x ab ($\frac{dp}{dx} < 0$) wird aufgrund des positiven Geschwindigkeitsgradienten ($\frac{dc}{dx} > 0$) das strömende Fluid beschleunigt (Expansionsströmung). Dagegen bewirkt ein Druckanstieg ($\frac{dp}{dx} > 0$) in Strömungsrichtung eine Verzögerung des strömenden Fluids (Kompressionsströmung).

Unter Einbeziehung der Kontinuitätsgleichung (Gleichung 4.19) (logarithmiert und anschließend differenziert) und der Mach-Zahl (Gleichung 4.18) kann auf Grundlage der Euler-Gleichung die Flächen-Geschwindigkeits-Beziehung für kompressible Strömungen abgeleitet werden (Gleichung 4.27) [Merk2009].

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{dc}{dx} = \frac{1}{Ma^2 - 1} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{dA}{dx} \quad (4.27)$$

Diese Beziehung verdeutlicht, dass abhängig vom Geschwindigkeitsbereich (Mach-Zahl), mit der eine Strömung vorliegt, eine Flächenänderung (dA) längs der Stromröhre (dx), die Geschwindigkeitsänderung der Strömung (dc) unterschiedlich beeinflusst. Für den Geschwindigkeitsgradienten (positiv: $\frac{dc}{dx} > 0$; negativ: $\frac{dc}{dx} < 0$) stellen sich folgende Zusammenhänge ein:

$$\begin{array}{l}
 \frac{dc}{dx} > 0 \\
 \\
 \frac{dc}{dx} < 0
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{lll}
 \frac{dA}{dx} < 0 & \text{falls} & \text{Ma} < 1 \\
 \frac{dA}{dx} = 0 & \text{falls} & \text{Ma} = 1 \\
 \frac{dA}{dx} > 0 & \text{falls} & \text{Ma} > 1 \\
 \\
 \frac{dA}{dx} > 0 & \text{falls} & \text{Ma} < 1 \\
 \frac{dA}{dx} < 0 & \text{falls} & \text{Ma} > 1
 \end{array}
 \right.$$

Aus diesen Zusammenhängen geht hervor, wie eine Düsengeometrie verlaufen muss, um bei einem strömenden Fluid einen spezifischen Geschwindigkeitsbereich zu erreichen. Sie bilden die Grundlage für die Düsengeometrie der Laval-Düse, die technisch eingesetzt wird, um subsonische Strömungen kompressibler Fluide in den Überschallbereich zu beschleunigen. Der charakteristische Aufbau basierend auf konvergentem Einlaufgebiet, engsten Querschnitt und divergentes Auslaufgebiet ist in Abbildung 4.16 dargestellt.

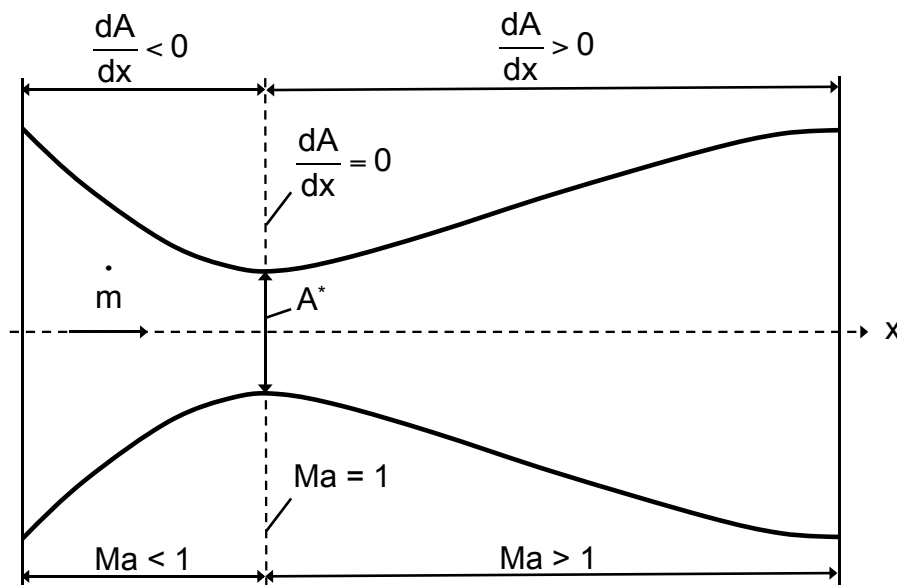


Abbildung 4.16: Kontur der Laval-Düse [Merk2009]

Die Funktion der einzelnen Düsenbereiche ist wie folgt erklärt.

- Durch das konvergente Einlaufgebiet ($\frac{dA}{dx} < 0$), was eine Verjüngung der Stromröhre darstellt, wird eine subsonische Strömung ($\text{Ma} < 1$) beschleunigt.
- Erreicht die Strömung den transsonischen Geschwindigkeitsbereich ($\text{Ma} = 1$), muss der Querschnitt konstant verlaufen ($\frac{dA}{dx} = 0$) um weiterhin einen positiven Geschwindigkeitsgradienten zu gewährleisten- engster Querschnitt in Düse.

- Im divergenten Auslaufgebiet ($\frac{dA}{dx} > 0$), die Querschnittserweiterung der Stromröhre, wird die Strömung auf Überschallgeschwindigkeit ($Ma > 1$) beschleunigt.

Diese Beschleunigung basierend auf einer Energieumwandlung und verbunden mit der Verringerung des statischen Drucks p_s der Strömung setzt ein ausreichendes Druckgefälle von Düsen-
eingang zu Düsenausgang voraus. Ausgehend von einem adiabaten, isentropen Strömungsver-
lauf ist bei gegebener Düsengeometrie nur das Druckverhältnis von Düseneingangsdruck p_E (bei
Fluiden mit Anfangsgeschwindigkeit $c = 0$ gleich dem totalen Druck p_t) zu Umgebungsdruck p_U
am Düsenausgang entscheidend für die resultierende Strömungsgeschwindigkeit. Je nachdem,
welches Druckverhältnis von statischem Druck p_s und der Strömung zum Umgebungsdruck p_u
am Düsenausgang vorliegt, stellen sich unterschiedliche Geschwindigkeits- und Druckverläufe
des strömenden Fluids in Strömungsrichtung ein (Abbildung 4.17) [Merk2009].

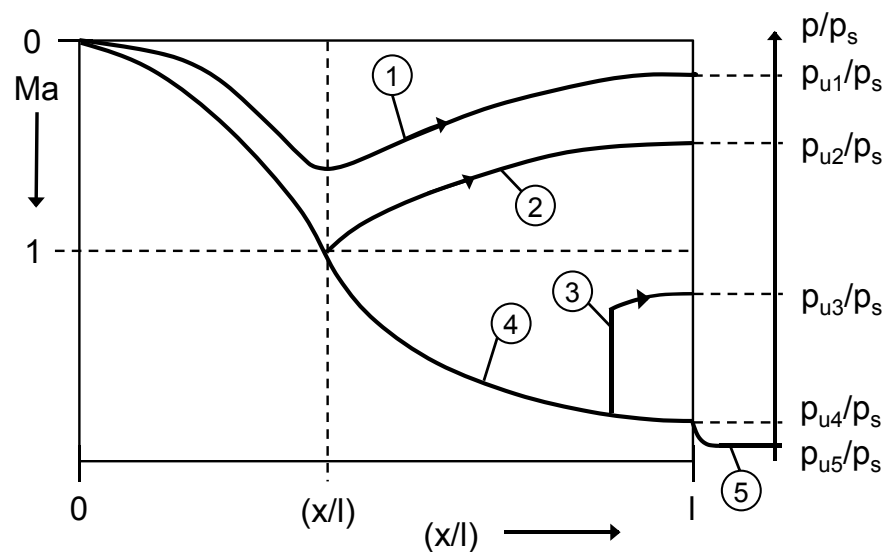


Abbildung 4.17: Strömungsverhältnisse in der Laval-Düse [Merk2009]

Im Idealfall, dem Auslegungsfall der Laval-Düse (Kurve 4), beschleunigt die Strömung konti-
nuierlich auf der gesamten Düsenslänge vom Unterschallbereich ($Ma < 1$) im konvergenten Teil
über den schallnahen Geschwindigkeitsbereich ($Ma = 1$) im engsten Querschnitt, bis hin zum
Überschallbereich ($Ma > 1$) im divergenten Düsenteil. Der statische Druck der Strömung sinkt
dabei kontinuierlich ab und entspricht am Düsenausgang dem Umgebungsdruck ($p_s = p_u$). Die
Strömung expandiert als angepasste Überschallströmung aus der Düse. Reibungsverluste an der
Düsenwand können bei diesem Strömungsprofil vernachlässigt werden (Abbildung 4.18).

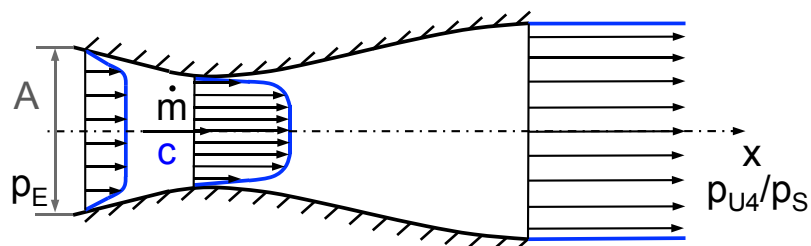


Abbildung 4.18: Strömungsprofil eines Gases in einer Laval-Düse für den Auslegungsfall,
Überschallströmung

Vom Idealfall abweichende Strömungszustände entstehen, wenn der statische Druck nicht dem Umgebungsdruck p_u entspricht (Abbildung 4.17, Kurve 3, 4, 5). Die weiteren wesentlichen Strömungszustände der Laval-Düse sind überexpandierende und unterexpandierende Überschallströmungen, bei denen Verdichtungsstöße und Expansionswellen zur Ausbildung von Schockknoten im Freistrahlführen. In der Plasmatechnik werden Überschallströmungen beim Vakuumplasmaspritzen (engl. vacuum plasma spraying, VPS) und dem Niederdruck-Dünnfilm-Plasmaspritzen (engl. low pressure plasma spraying-thin film, LPPS-TF) erreicht.

Ein weiterer Strömungszustand innerhalb der Laval-Düse tritt ein, wenn der totale Druck des Fluids am Düseneingang geringfügig über dem Umgebungsdruck am Düsenausgang liegt (Abbildung 4.17, Kurve 1). Das Fluid wird in diesem Fall im konvergenten Düsenteil bis zum engsten Querschnitt auf die Maximalgeschwindigkeit beschleunigt, erreicht aber nicht den schallnahen Strömungszustand mit $Ma = 1$. Der statische Druck sinkt im engsten Querschnitt unter den Umgebungsdruck am Düsenausgang ab. Im anschließenden divergenten Teil steigt infolgedessen der statische Druck an und die Strömung wird verzögert (Kompressionsströmung). Der divergente Düsenteil fungiert somit als Diffusor. Es wird kinetische Energie in statische Enthalpie umgewandelt und die Strömungsgeschwindigkeit reduziert. Mit diesem Strömungsverlauf kann ein in die Laval-Düse mit höherer Strömungsgeschwindigkeit einströmendes Fluid auf eine niedrigere Strömungsgeschwindigkeit am Düsenausgang abgebremst werden (Abbildung 4.19) [Merk2009] [Bohl2008] [Oert1999].

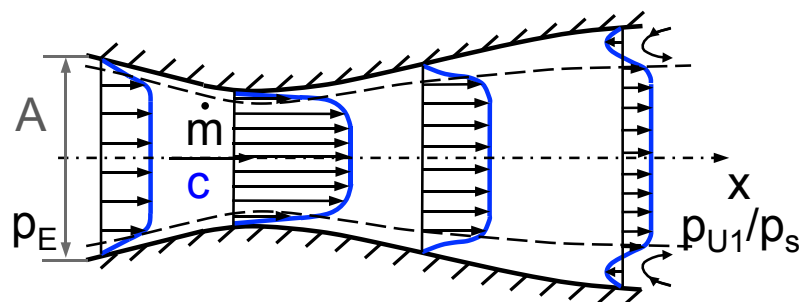


Abbildung 4.19: Strömungsprofil eines Gases in einer Laval-Düse, divergenter Düsenteil fungiert als Diffusor

Da im Diffusor die Strömungsgeschwindigkeit in Strömungsrichtung reduziert wird, zeigen die Wandbereiche an denen die Strömung durch Reibung stärker abgebremst entscheidenden Einfluss auf die Diffusorwirkung. Aufgrund der niedrigeren Strömungsgeschwindigkeit im wandnahen Bereich bildet sich gegenüber der reibungsfreien Kernströmung eine Grenzschichtströmung aus. Der entstehende kinetische Energiegradient zwischen Kern- und Grenzschichtströmung ist abhängig vom Druckanstieg in Strömungsrichtung. Steigt der Druck zu stark an, ist der Gradient zu groß. Die wandnahe Strömung kann der Kernströmung nicht folgen und es tritt eine Strömungsablösung ein. Die Diffusorwirkung und dementsprechend der Wirkungsgrad sind negativ beeinflusst. Der Winkel mit dem die Querschnittserweiterung im Diffusor erfolgt ist somit entscheidend für die Diffusorwirkung [Whit2011] [Bräu2009].

Der Vollständigkeit halber muss die Strömung des kompressiblen Fluids in einem Zylinder betrachtet werden. Die Flächen-Geschwindigkeits-Beziehung (Gleichung 4.27) verdeutlicht, dass mit einer zylindrischen Stromröhre keine Überschallströmung erreicht werden kann. Das Strömungsprofil einer laminaren Zylinderströmung ist in Abbildung 4.20 dargestellt.

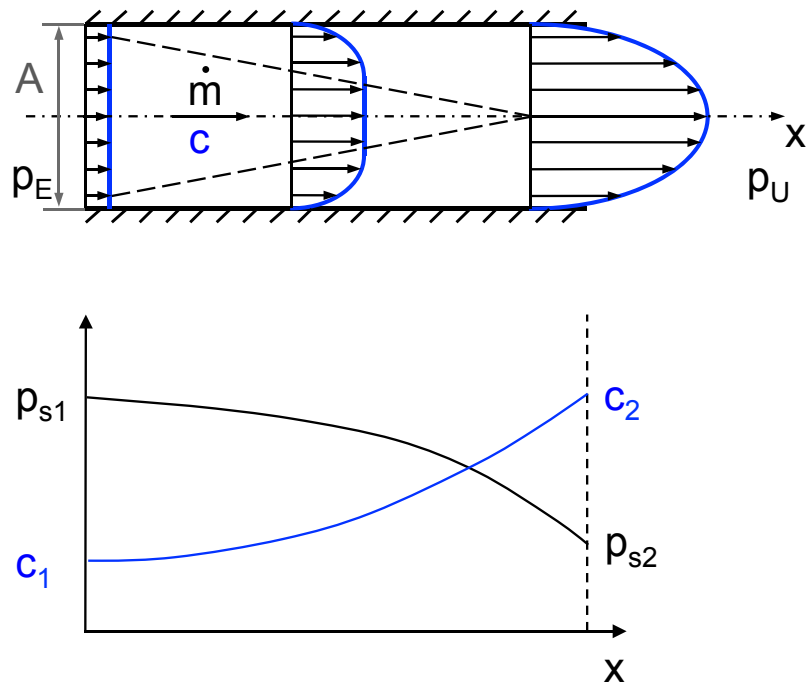


Abbildung 4.20: Strömungsprofil einer laminaren Zylinderströmung

Strömt das Fluid im Unterschallbereich in einen Zylinder, führen Wandreibungsverluste zur Ausbildung einer Grenzschicht. Die Geschwindigkeit der reibungsfreien Kernströmung steigt aufgrund der Kontinuitätsgleichung an und es bildet sich ein parabolisches Strömungsprofil aus. Die mit der Geschwindigkeitserhöhung verbundenen Druckverluste fallen überproportional ab [Bohl2008].

4.6 Zirkonoxid

Begründet auf den Einsatzbereich von Wärmedämmschichten ergeben sich verschiedene Anforderungen an die Werkstoffwahl und deren Eigenschaften [Cao2004]:

- hoher Schmelzpunkt
- keine Phasenumwandlung zwischen Raum- und Einsatztemperatur
- niedrige Wärmeleitfähigkeit
- chemische Beständigkeit
- thermischer Ausdehnungskoeffizient nahe dem der metallischen Grundwerkstoffe
- gute Haftung an den metallischen Substraten
- geringe Sinterneigung der porösen Schichtstruktur

Zirkonoxid als Oxidkeramik aus der Gruppe der Hochleistungskeramik ist bis heute in Verbindung mit Yttriumoxid der am meisten eingesetzte Werkstoff für Wärmedämmschichten. Insbesondere der hohe Ausdehnungskoeffizient ($\alpha = 15.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) im Bezug auf die metallischen Substratwerkstoffe (z.B. Nickelbasislegierung IN737, $\alpha = 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$), die hohe Schmelztemperatur $T_s = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$ und eine über dem gesamten Temperatureinsatzbereich niedrige Wärmeleitfähigkeit ($\lambda = 2.17 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) bilden die Grundlage für die Verwendung [Cao2004] (Abbildung 4.21).

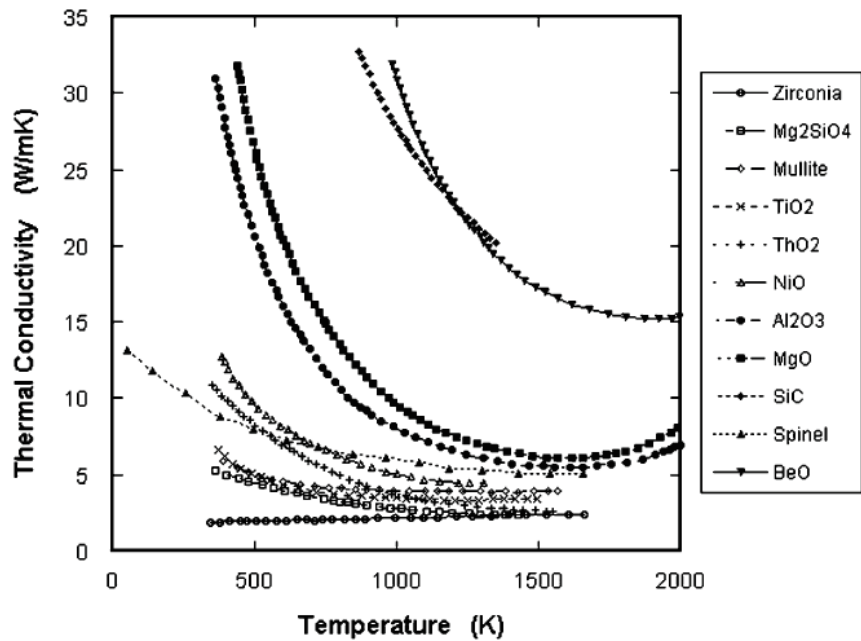


Abbildung 4.21: Wärmeleitfähigkeit verschiedener Oxide in Abhängigkeit der Temperatur [Clar2003]

Charakteristisch für reines ZrO_2 ist die Polymorphie im festen Zustand. Abhängig von der Temperatur liegt ZrO_2 in drei unterschiedlichen Kristallstrukturen vor, die sich reversibel in einander umwandeln (Abbildung 4.22). Die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Modifikationen sind durch unterschiedliche Dichte wie auch anisotrope Wärmeausdehnungskoeffizienten gekennzeichnet [Stev1986].

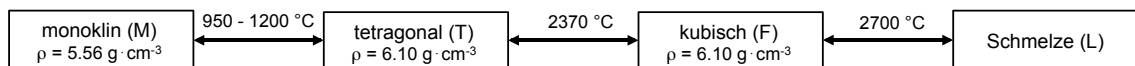


Abbildung 4.22: Temperaturabhängige Phasenumwandlungen von Zirkonoxid

Technisch von Bedeutung ist die martensitische Phasenumwandlung tetragonal-monoklin, die mit einer Gitterscherung und Volumenänderung von ca. 5–8 % verbunden ist [Salm2007]. In Bauteilen bzw. Wärmedämmschichten würde je nach Temperaturverlauf die eintretende Volumenkontraktion bzw. -expansion zu einer unerwünschten Mikrorissbildung im Keramikgefüge führen und infolge eine Schädigung bzw. ein Abplatzen verursachen [Blan2001] [Hein2004]. Mittels Dotierung durch Fremdoxide wie z.B. MgO , CaO , Y_2O_3 , Ce_2O_3 ist es möglich, die Hochtemperaturphasen kubisch und tetragonal bis zur Raumtemperatur zu stabilisieren. Grundlage dafür bildet die Mischkristallbildung, bei der Zr^{+4} Kationen gegen Kationen mit geringerer Wertigkeit wie Ca^{+2} , Mg^{+2} , Y^{+3} -Ionen ersetzt werden. Dadurch werden einerseits Sauerstoffionenleerstellen erzeugt, die zu einer O^{2-} -Leitfähigkeit der Keramik führen, andererseits wird das Kristallgitter verspannt, was eine Phasenstabilität begünstigt [Berg2000]. Abhängig von Art und Anteil der Fremdoxide können Phasenumwandlungen teilweise oder vollständig unterdrückt werden. In vielen Anwendungen wie auch für Wärmedämmschichten hat sich das Fremdoxid Y_2O_3 als Stabilisator etabliert [Cao2004]. Bestimmt durch den Y_2O_3 -Anteil erfolgt folgende Klassifizierung:

- polykristallines tetragonales Zirkonoxid
- teilstabilisiertes Zirkonoxid
- vollstabilisiertes Zirkonoxid
- TZP (engl. tetragonal zirconia polycrystal) < 3 Mol % Y_2O_3
- PSZ (engl. partly stabilized zirconia) < 3–8 Mol % Y_2O_3
- FSZ (engl. fully stabilized zirconia) > 8 Mol % Y_2O_3

Das Phasenzustandsdiagramm des yttriumoxidarmeren Bereiches von ZrO_2 - Y_2O_3 in Abbildung 4.23 von [Mill1981] basiert auf dem ursprünglich von [Scot1975] publizierten Diagramm. Es enthält zusätzliche Informationen über die Nichtgleichgewichtsphase T', die beim Beschichten von Wärmedämmschichten entsteht und auf die nachfolgend eingegangen wird.

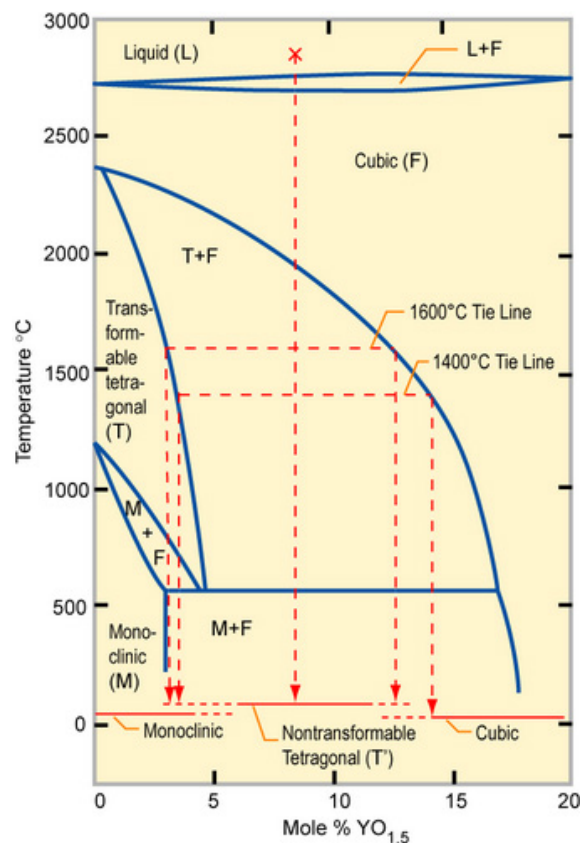


Abbildung 4.23: Phasenzustandsdiagramm von Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid [Mill1981] basierend auf [Scot1975]

Vollstabilisiertes Zirkonoxid (FSZ) liegt einphasig in der F-Phase (CaF_2 -Struktur) stabil von Raum- bis Schmelztemperatur vor. Teilstabilisiertes Zirkonoxid (TZP + PSZ) kann in Abhängigkeit der Y_2O_3 -Konzentration sowie der Herstellungsverfahren in unterschiedlichen Modifikationen sowohl einphasig als auch mehrphasig existieren (M, T, F + T, F + M). Die einzelnen Modifikationen weisen spezifische Eigenschaften auf und werden entsprechend dem Verwendungszweck der Keramik hergestellt [Stev1986] [Salm2007]. Für Wärmedämmschichten hat sich bis heute ein Legierungsanteil von 6–8 Gew. % Y_2O_3 behauptet (1 Gew. % Y_2O_3 ca. ≈ 0.5 Mol % Y_2O_3). Die Untersuchungen von [Stec1985], die den Einfluss der Konzentration von Y_2O_3 in ZrO_2 auf das Versagen plasmagespritzter Wärmedämmschichten bei thermozyklischer Beanspruchung beschreiben, weisen für diese Zusammensetzung die beste Temperaturwechselbeständigkeit auf (Abbildung 4.24) [Mill1997].

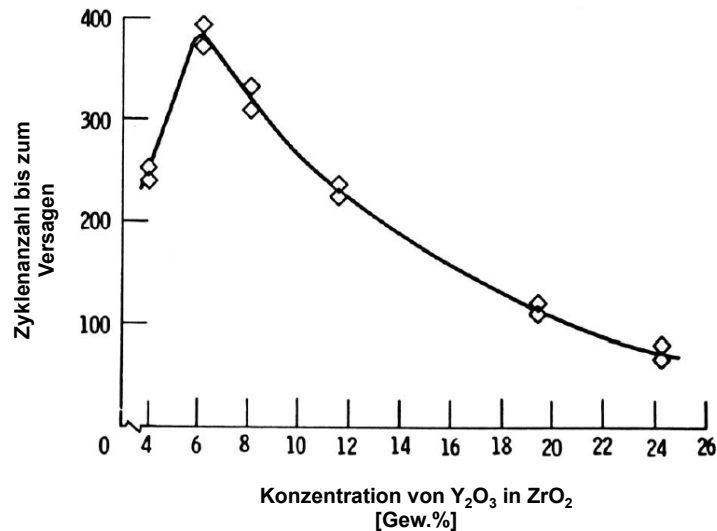


Abbildung 4.24: Temperaturwechselbeständigkeit plasmagespritzter YSZ-Wärmedämmschichten in Abhängigkeit von der Yttriumoxid-Konzentration [Stec1985]

Die gute Temperaturwechselbeständigkeit im Y₂O₃-Konzentrationsbereich 6–8 Gew. % wird auf die Phasenausbildung beim Beschichten zurückgeführt. Da beim Plasmaspritzen allgemein Abkühlgeschwindigkeiten der schmelzflüssigen Partikel auf dem Substrat von 10⁵–10⁸ K/s erreicht werden [Houb1988], erfolgt beim Erstarren von der Schmelze über die kubische F Phase eine displazive und somit diffusionslose Phasenumwandlung in die tetragonale Nichtgleichgewichtsphase T' [Heue1987] [Scot1975]. Diese einphasige T' Phase hat entgegen der Gleichgewichtsphase T einen höheren Anteil an Y₂O₃ gebunden. Sie ist folgend metastabil und gilt als nichttransformierbar. Die Umwandlung tetragonal ↔ monoklin bei Temperaturänderung ist unterdrückt und eine Volumenänderung erfolgt nicht [Mill1981] [Alay1997]. Ebenso weist die T' Phase ferroelastisches Verhalten unter mechanischer Beanspruchung auf [Merc2007]. Die Schicht besitzt dadurch eine gewisse Zähigkeit, die entscheidend für die Haftung an der Haftvermittlerschicht ist. Im Grenzflächenbereich – der Wärmedämm- und Haftvermittlerschicht – entstehen hohe thermische Spannungen, die zu einer Rissbildung beitragen können. Ein sich entwickelndes Risswachstum kann infolge zum Abplatzen der Schicht führen. Aufgrund der Zähigkeit wird eine mögliche Rissbildung reduziert und die Haftung der Schicht verbessert.

Mit steigender Y₂O₃-Konzentration nimmt zwar die Phasenstabilität zu, gleichzeitig aber nimmt die Zähigkeit ab. Dagegen bewirkt eine reduzierte Y₂O₃-Konzentration eine Erhöhung der Zähigkeit. Da sich aber auch die tetragonale Gleichgewichtsphase zunehmend ausbildet, wird die Temperaturwechselbeständigkeit reduziert [Witz2008].

Die Metastabilität der T' Phase ist auf ca. 1100–1200 °C begrenzt. Oberhalb dieser Temperaturen treten Diffusionsvorgänge auf, die zum Umwandeln der T'-Phase in die vollstabilisierte F-Phase und die yttriumarme T-Phase führen. Die yttriumarme T-Phase wandelt sich beim Abkühlen wiederum martensitisch in die T-Phase um [Witz2007] [Ball2003].

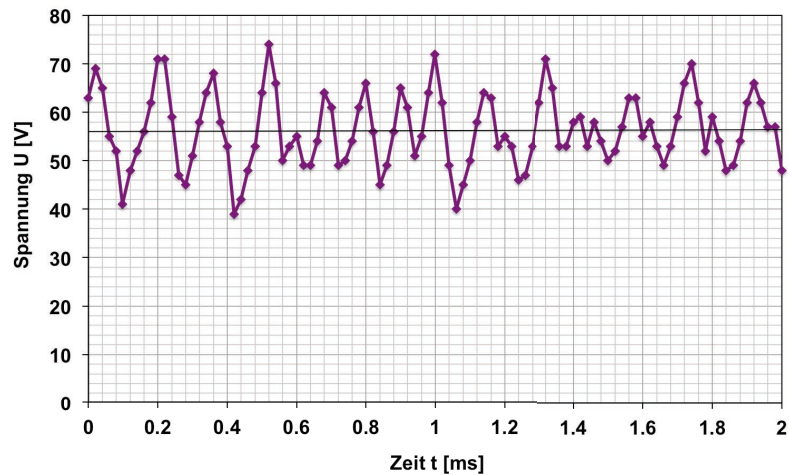


Abbildung 5.2: Fluktuationen der Lichtbogen­spannung für den Standard-Beschichtungsparameter:
 $Ar\ 24\ nl\cdot min^{-1}$, $H_2\ 6\ nl\cdot min^{-1}$, $I = 436\ A$

Da die Stromquelle die eingestellte konstante Stromstärke bereitstellt, fluktuiert die umgesetzte elektrische Leistung für diesen Parameter um $\Delta P = \pm 4\text{--}8\ kW$ (Abbildung 5.3).

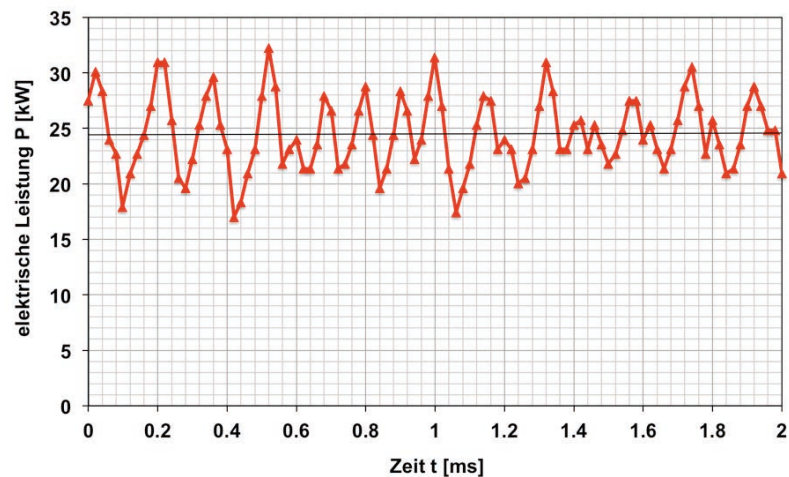


Abbildung 5.3: Fluktuationen der elektrischen Leistung für den Standard-Beschichtungsparameter:
 $Ar\ 24\ nl\cdot min^{-1}$, $H_2\ 6\ nl\cdot min^{-1}$, $I = 436\ A$

Nach der Definition von [Duan2002] ergibt sich für diese Lichtbogencharakteristik ein mixed mode value von ca. 1.25 d.h., die zeitabhängigen Spannungsfuktuationen des Lichtbogens basieren auf 75 % takeover und 25 % restrikt mode. Damit ist die Bewegung des Anodenfusspunktes gekennzeichnet von einer kontinuierlichen axialen Bewegung die z.T. von Neuzündungen in Kathodennähe überlagert wird. Die entstehenden Leistungsschwankungen verbunden mit Inhomogenitäten der Plasmaeigenschaften beeinflussen das Aufschmelz- und Beschleunigungsverhalten der injizierten Partikel negativ [BissI2003] [BissII2003] und stellen somit einen Faktor für die Ursache der Prozess-ineffizienz dar.

Weitere negative Größen welche die Ineffizienz verstärken sind die Injektionsbedingungen. So erfolgt bei diesem Beschichtungsprozess die Injektion des Spritzzusatzes YSZ in das Plasma über zwei Pulverinjektoren die am Düsenausgang mittels Injektorring positioniert sind. Die Injektoren sind dabei 180° zueinander und 100° in Plasmaströmungsrichtung orientiert. Je Injektor werden $40\ g\cdot min^{-1}$ Pulver über einen Trägergasstrom von $1.7\ nl\cdot min^{-1}$ Argon dem Plasmafrestahl zugeführt. Abbildung 5.4 stellt Injektionsbedingungen dar.

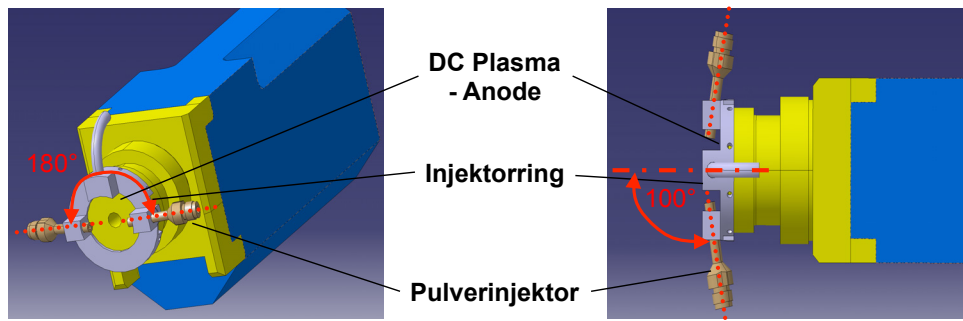


Abbildung 5.4: Anordnung der Pulverinjektoren beim Standard-Beschichtungsprozess

Durch diese Pulverinjektionsbedingungen kreuzen sich die zwei Pulverlinien längs der Düsenmittellachse während der Beschleunigungsphase im Plasmafreistrah. Die entstehende Spritzstrahldivergenz basiert auf zwei separierten Partikelströmen (Doppel-Spritzstrahl, Vergleich Abbildung 7.34).

Aufgrund der verwendeten Geometrie des Gasverteileres wird eine Vortex-Strömung im DC-Plasma erzeugt, die sich im Plasmafreistrah fortsetzt. Der rotatorische Strömungsanteil des Plasmafreistrahls lenkt die zwei injizierten Pulverlinien während der Beschleunigung auf die Substratoberfläche entgegen dem Uhrzeigersinn ab. Zusammen mit dem Doppel-Spritzstrahl entsteht eine Doppelspritzfleckgeometrie die bezogen auf den Injektionsort (Pulverinjektor) verdreht ist (Abbildung 5.5).



Abbildung 5.5: Spritzfleckgeometrie des Standard-Beschichtungsprozesses

Um eine homogene Schichtporosität und Schichtdicke auf den Bauteilen zu realisieren, ist ein symmetrischer Doppelspritzfleck notwendig. Für das Ausbilden der Spritzflecksymmetrie und das Erreichen des schon geringen Auftragwirkungsgrades muss die Pulverinjektion in den Bereich höchster Energie erfolgen. Aktuell muss nach Prozessunterbrüchen und Wechsel der Elektroden, der Injektorring und damit die Pulverinjektion durch Verschieben des Injektionsmittelpunktes um die Düsenmittellachse neu justiert werden. Eine mögliche Erklärung könnte eine Asymmetrie des Plasmafreistrahls liefern. Der geringe Gesamtgasdurchsatz von $30 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$ verbunden mit der zylindrischen Düsengeometrie lässt annehmen, dass der rotierende Geschwindigkeitsanteil der Strömung nicht ausreicht um eine rotatorische Anodenfußpunktbeugung des Lichtbogens zu erzeugen bzw. zu unterstützen. Dies könnte zu einer einseitigen zufälligen axialen Anodenfußpunktbeugung des Lichtbogens führen, wodurch das Zentrum höchster Temperatur des Plasmafreistrahls verschoben wird. Die Isothermen des Plasmafreistrahls bilden sich infolgedessen nicht symmetrisch um die Düsenmittellachse aus. Für das Ausbilden eines symmetrischen Spritzfleckes und das Erreichen des schon geringen Auftragwirkungsgrad muss die Pulverinjektion in den Bereich höchster Temperatur erfolgen. Nach Prozessunterbrüchen

und Wechsel der Elektroden wird durch Justieren des Injektorringses und damit verbunden ein Verschieben des Injektionsmittelpunktes um die Düsenmittelachse die Pulverinjektion auf den asymmetrischen Plasmafreistrah angepasst. Die notwendigen Anpassungen des Injektionsortes verbunden mit Spritzfleckanalysen stellen hohen zusätzlichen Zeitaufwand dar.

Ein weiterer Aspekt dieser Pulverinjektions- und Plasmaeigenschaften ist die orientierungsabhängige Bewegung des Doppel-Spritzstrahls auf der Bauteiloberfläche während dem Beschichten (Abbildung 5.6). So muss der Spritzstrahl in einem Winkel von $\alpha = 8-13^\circ$ zur der Bewegungsrichtung geführt werden um eine gleichmäßige Schichtdicken- und Porositätsverteilung zu erreichen. Für das Programmieren der Bewegungsprogramme des robotergesteuerten Manipulators des DC-Plasmas stellt dies einen zusätzlichen Aufwand dar.

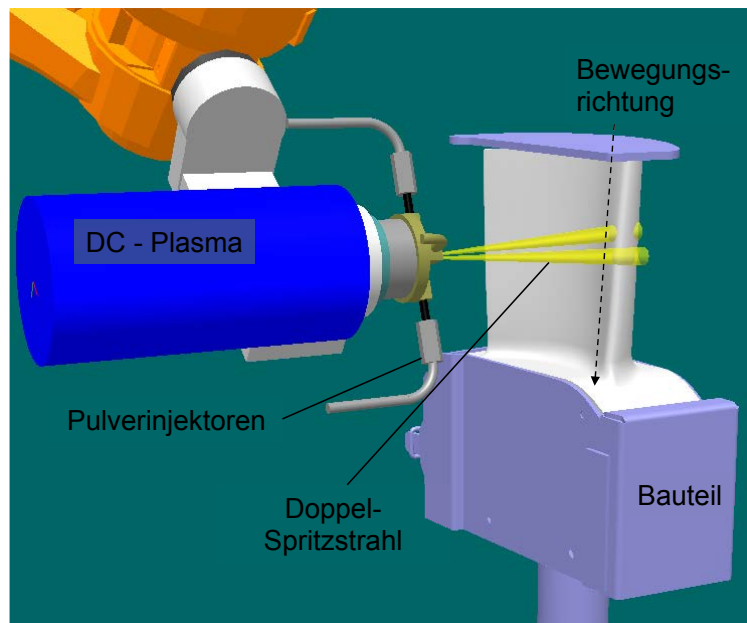


Abbildung 5.6: Orientierung des DC-Plasmagenerators und Spritzstrahls beim Standard-Beschichtungsprozess

Aufgrund der notwendigen Orientierung des Doppel-Spritzstrahls folgt das bei einer einzelnen Bewegungsfolge über das Substrat nur ein schmaler Beschichtungsstreifen abgeschieden wird. Dementsprechend muss der Spritzstrahl durch viele einzelne versetzte Bahnen über das Bauteil bewegt werden um die gesamte Substratoberfläche zu beschichten. Diese Bewegungsfolge mit einem Versatz von $V = 4$ mm bedingt eine Vielzahl von Umorientierungspunkten für die Roboterbewegung. Die vielen Beschleunigungsvorgänge und Wendepunkte außerhalb des Bauteils bewirken eine gesteigerte mechanische Belastung der Manipulatoren, lange Roboterwege ausserhalb des Bauteils und damit verbunden ein gesteigener Pulververbrauch welcher nicht der Beschichtung dient, verstärken die Ineffizienz. Abbildung 5.7 beschreibt die Bewegungsfolge für den Standard-Beschichtungsprozess auf einem rechteckigen Substrat.

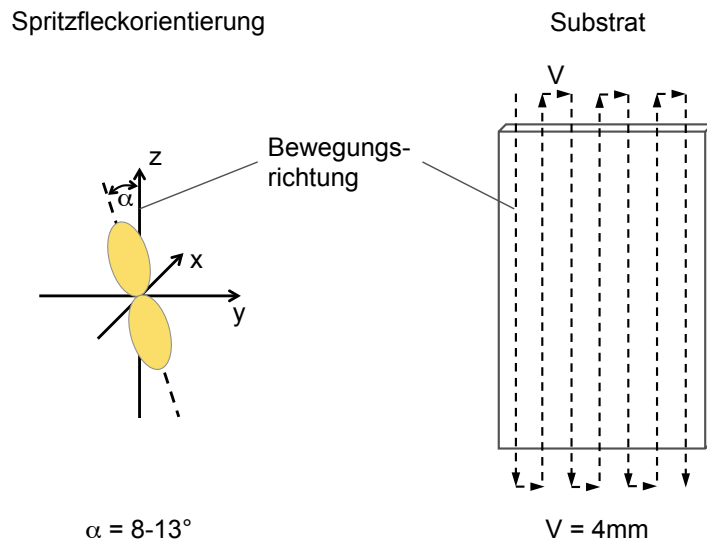


Abbildung 5.7: Notwendige Spritzfleckorientierung und Bewegungsmuster beim Standard-Beschichtungsprozess

Mit diesem Bewegungsmuster und den spezifischen Plasma- und Pulverinjektionsbedingungen werden Schichtdicken von ca. 55 μm pro Lage auf dem Substrat aufgetragen. Die realisierten Schichtqualitäten mit mittleren Porositäten von ca. 18 % (homogen verteilt) sind Abbildung 5.8 dargestellt und entsprechen der Porositätsklasse von 15–25 % die erforderlich ist um Funktion der thermischen Barriere und Dehnungstoleranz der Schicht zu gewähren.

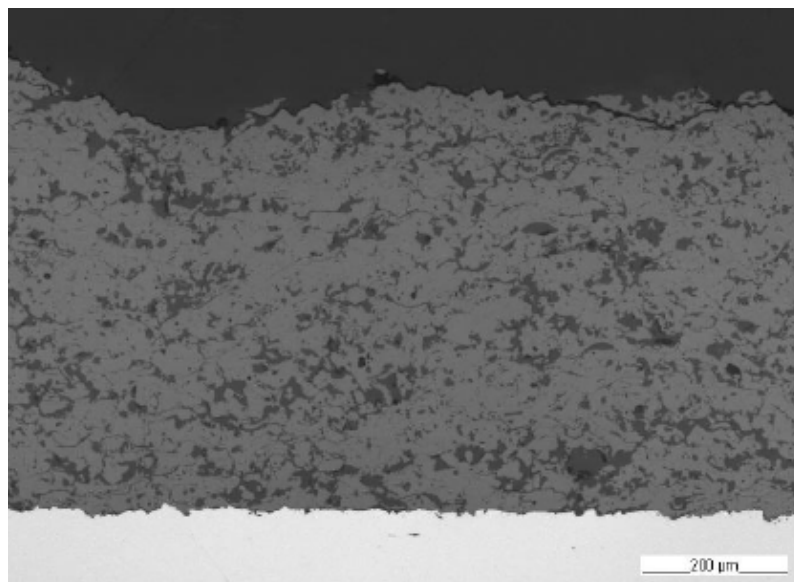


Abbildung 5.8: Querschliff der Wärmedämmschicht hergestellt mit Standard-Beschichtungsprozess, Porosität 18 %, DE 35 %

Aus der Beschreibung der effizienzbeeinflussenden Faktoren wird deutlich das die isolierte Betrachtung einzelner Prozessschritte unzureichend erscheint um eine Effizienzerhöhung zu erreichen. Die Verknüpfung und Wechselwirkung der Beschichtungsparameter lässt daher nur eine ganzheitliche Betrachtung des Spritzprozesses zu um den Auftragwirkungsgrad bei gleichbleibender Schichtqualität maßgeblich zu erhöhen.

5.2 Entwicklungsmethodik

Schlussfolgernd leiten sich aus dem beschriebenen Beschichtungsprozess (Kapitel 5.1) folgende Optimierungsansätze ab:

Anpassung der Plasmaeigenschaften:

- Die Symmetrieeigenschaften des Plasmafreistrahls stehen im Zusammenhang mit den Injektionsbedingungen des Spritzzusatzes. Ein symmetrischer Plasmafreistrahls bildet die Grundlage um eine definierte und eindeutig fixierte Pulverinjektion zu realisieren. Damit kann der Aufwand zur Anpassung der Pulverinjektion in Bereiche höchster Temperatur in den Plasmafreistrahls reduziert werden. Verbundene Rüstzeiten der Anlage werden entsprechend verkürzt und Ressourcen geschont.
- Die Fluideigenschaften Enthalpie, Temperatur und Wärmeleitfähigkeit des Plasmas beeinflussen den Wärmestrom auf die Partikeloberfläche und somit die Eigenschaft Partikel aufzuschmelzen. Ein Erhöhen der Enthalpie/Temperatur bei gleichzeitig höherer Wärmeleitfähigkeit, erhöht nach Gleichung 4.4 den Wärmestrom auf die Partikel. Damit wird die Fähigkeit die injizierten Partikel aufzuschmelzen erhöht und der Auftragwirkungsgrad kann folglich gesteigert werden.
- Die Strömungsgeschwindigkeit des Plasmas wirkt sich direkt auf die Aufenthaltszeit der injizierten Partikel im Plasmafreistrahls sowie auf die Partikelbeschleunigung aus. Eine reduzierte Strömungsgeschwindigkeit erhöht die Partikelaufenthaltszeit und resultiert in einer höheren In-Flight-Energie. Die damit gesteigerte zugeführte Energiemenge erhöht die Möglichkeit eines vollständigen Aufschmelzens der Partikel und somit des Auftragwirkungsgrades.
- Auf Grundlage der Strömungsmechanik erscheint eine Kompressionsströmung als vorteilhafter da es hier zu einer Temperaturerhöhung und Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit kommt.
- Zusätzlich zu den Fluideigenschaften der Plasmaströmung ist das Volumen des Plasmafreistrahls entscheidend um die Anzahl möglicher schmelzflüssiger Partikel zu beeinflussen. Durch ein Aufweiten bzw. Vergrößern des Plasmafreistrahls können die Isothermen höchster Temperatur ausgedehnt werden. Theoretisch besteht damit die Möglichkeit mehr Partikel zu injizieren und folglich die Anzahl schmelzflüssiger Partikel im Spritzstrahl zu erhöhen. Der dadurch erhöhte Schichtauftrag pro Zeit resultiert in kürzeren Beschichtungszeiten.
- Ein stabiler Plasmafreistrahls verbessert die Interaktion zwischen Plasma und Partikeln und ist massgebend um ein konstantes Aufschmelzverhalten der injizierten Partikel zu erreichen. Daher ist es notwendig die Inhomogenitäten des Plasmafreistrahls verursacht durch die Lichtbogenbewegung zu reduzieren.

Anpassung der Partikeleigenschaften

- Die Partikeltemperatur, -geschwindigkeit sowie Korngrößenverteilung müssen auf die geforderten Schichteigenschaften dahingehend angepasst werden, dass diese innerhalb der geforderten Spezifikation liegen.
- Für eine orientierungsunabhängige Bewegung des DC-Plasmas über dem Substrat ist eine symmetrische Verteilung der Partikel im Spritzstrahl erforderlich. Eine kegelförmiger Spritzstrahl wird angestrebt.

Anpassung Schichtabscheidung/-eigenschaft

- Über das Bewegungsmuster und die Geschwindigkeit des Spritzstrahls auf der Substratoberfläche wird der Wärmeeintrag, die Porositätsausbildung und die Poroitätsverteilung beeinflusst. Um thermische Spannungsrisse in der Schicht durch zu hohen Wärmeeintrag bzw. eine zu hohe Schichtdicke pro Lage zu vermeiden, muss das Bewegungsmuster angepasst werden.
- Die Bewegung der Manipulationssysteme müssen unter dem Aspekt der Minimierung der Totzeiten und Roboterbelastung angepasst werden.

Basierend auf dem theoretischen Ablauf des thermischen Beschichtungsprozesses steht eine Vielzahl von Parametern zur Verfügung, um den Prozess zu beeinflussen. Im Hinblick auf die Randbedingungen für die Verwendung des vorhandenen Beschichtungssystems und um eine industrielle Umsetzung zu gewährleisten, rücken in den Fokus der Untersuchungen Einflussgrößen (Prozessparameter), die leicht umzusetzen und in Produktion kontrollierbar sind. Dazu werden für die einzelnen Teilbereiche des Beschichtungsprozesses – Plasma, Partikel (Spritzstrahl) und Schichtauftrag – folgende zu untersuchende Prozessparameter abgeleitet. Ziel ist es, mit der Variation der Parameter die beschriebenen Optimierungsansätze umzusetzen.

1. Plasma

- Nach den Grundlagen der Strömungsmechanik erscheint die Wahl der Anodengeometrie entscheidend, um die Strömungsgeschwindigkeit des Plasmafreistrahls zu beeinflussen. Eine konvergent-divergente Anodengeometrie fungiert aufgrund des geringen Druckverhältnisses p_E/p_U (Düseneingangsdruck/Umgebungsdruck am Düsenausgang) beim atmosphärischen Plasmaspritzen nachweislich als Diffusor [Schw2005]. Mit einem größeren Durchmesser des Düsenausgangs im Vergleich zu einer zylindrischen Düsengeometrie wird weiterhin ein Aufweiten des Plasmafreistrahls begünstigt. Bezogen auf die notwendigen Optimierungsansätze ist die Laval-Düsengeometrie gegenüber der zylindrischen Düsengeometrie von Vorteil, um die spezifischen Plasmaeigenschaften zu erreichen.
- Als Basis für die Untersuchungen werden verschiedene neue Laval-Düsen entwickelt und deren Einfluss auf den Beschichtungsprozess für keramische, poröse Wärmedämmschichten verifiziert.
- Unter Verwendung der Laval-Düsengeometrie werden die Fluideigenschaften des Plasmafreistrahls (Enthalpie, Temperatur, Wärmeleitfähigkeit, Geschwindigkeit, Viskosität) durch Anpassen des Gasdurchsatzes, der Gaszusammensetzung und der Stromstärke des Lichtbogens optimiert.

2. Partikel

- Durch Modifizieren der Korngrößenverteilung des Spritzzusatzes, der Pulverförderrate, des Trägergasstroms und der Anordnung der Pulverinjektoren wird Einfluss auf die Partikeleigenschaften genommen. Die Optimierung der Injektionsbedingung berücksichtigt die Orientierung der Injektoren zueinander sowie in Strömungsrichtung des Plasmafreistrahls.

3. Schicht

- Um die Schichtabscheidung zu optimieren, werden der Spritzabstand, die Bewegungsfolge des Manipulators, der Versatz und die Wiederholungen variiert.

Für den Optimierungsansatz der Prozesseffizienzsteigerung unter Beibehaltung der Schichteigenschaften ergeben sich 12 zu untersuchende Prozessparameter (Abbildung 5.9).

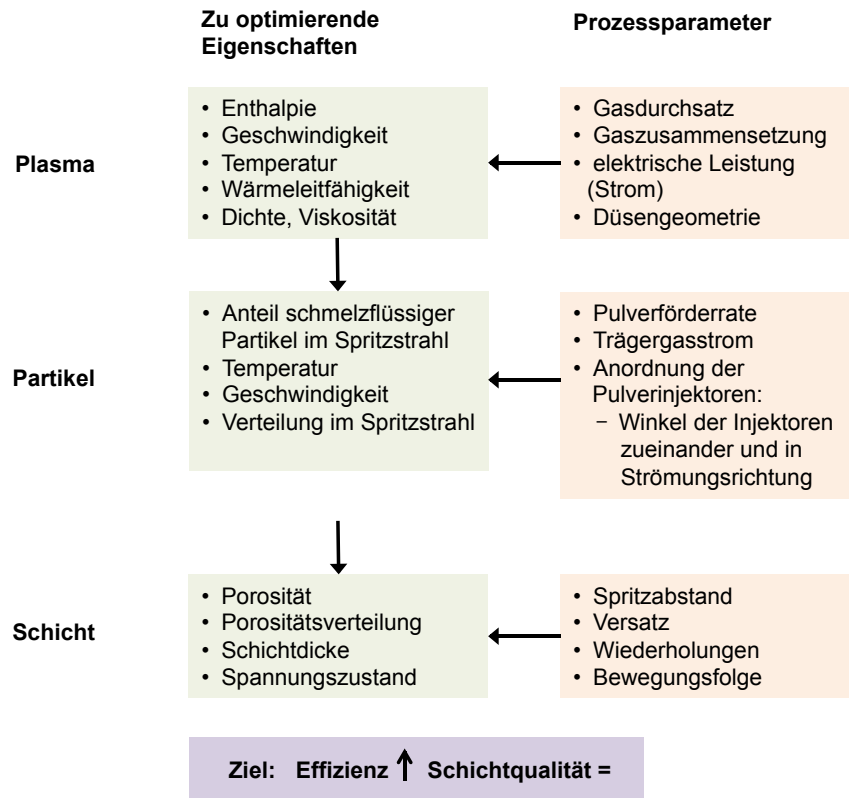


Abbildung 5.9: Prozessparameter der ganzheitlichen Prozessoptimierung und die dadurch beeinflussten Eigenschaften

Da alle Parameter untereinander in Wechselwirkung stehen, wird eine Methodik entwickelt, die auf einer getrennten Optimierung der einzelnen Prozessschritte (Plasma-, Partikel-, Schichteigenschaften) basiert und sich auf das Herstellen von Spritzflecken, Strings und Beschichtungsplatten stützt.

Die erzielten Entwicklungsergebnisse der spezifischen Optimierungsschritte werden durch ausgewählte diagnostische Messmethoden charakterisiert, um die aus empirischen Daten erhobenen theoretischen Annahmen zu validieren.

Enthalpiesondenmessungen dienen zur Bestimmung der Plasmaeigenschaften, Temperatur und Geschwindigkeit. Zur Beschreibung der Partikeleigenschaften im Spritzstrahl werden SprayWatch-Messungen durchgeführt. ICP-Sensor (In-situ coating properties) Messungen bestimmen neben den Porositätsauswertungen der Schichten die mechanischen Schichteigenschaften. Der Vergleich der Schichtsysteme des optimierten und Standard TBC-Spritzprozesses wird zur Risikominimierung für die Anwendung der Schichten auf Turbinenbauteilen herangezogen. Um den optimierten Spritzprozess industriell zu nutzen, muss eine ausreichende Prozessstabilität gewährleistet sein.

Die Entwicklung verschiedener neuer Düsengeometrien dient dazu, den Einfluss der Geometrie auf die Lichtbogen-, Plasma- und Schichteigenschaften sowie auf die Prozessstabilität zu untersuchen. Strom-Spannungskennlinien und die Messung von Spannungsfuktuationen sind Hilfsmittel, um den Lichtbogen zu charakterisieren. Vergleiche der erzielten Ergebnisse mit der Ausgangssituation verbessern das Prozessverständnis für den neu entwickelten Prozess und die-

nen im Zusammenhang mit Strömungssimulationen als Basis zur Weiterentwicklung des Ein-Anoden-Kathoden Systems. Ein Überblick des gesamten Forschungsprojekts ist in Abbildung 5.10 dargestellt.

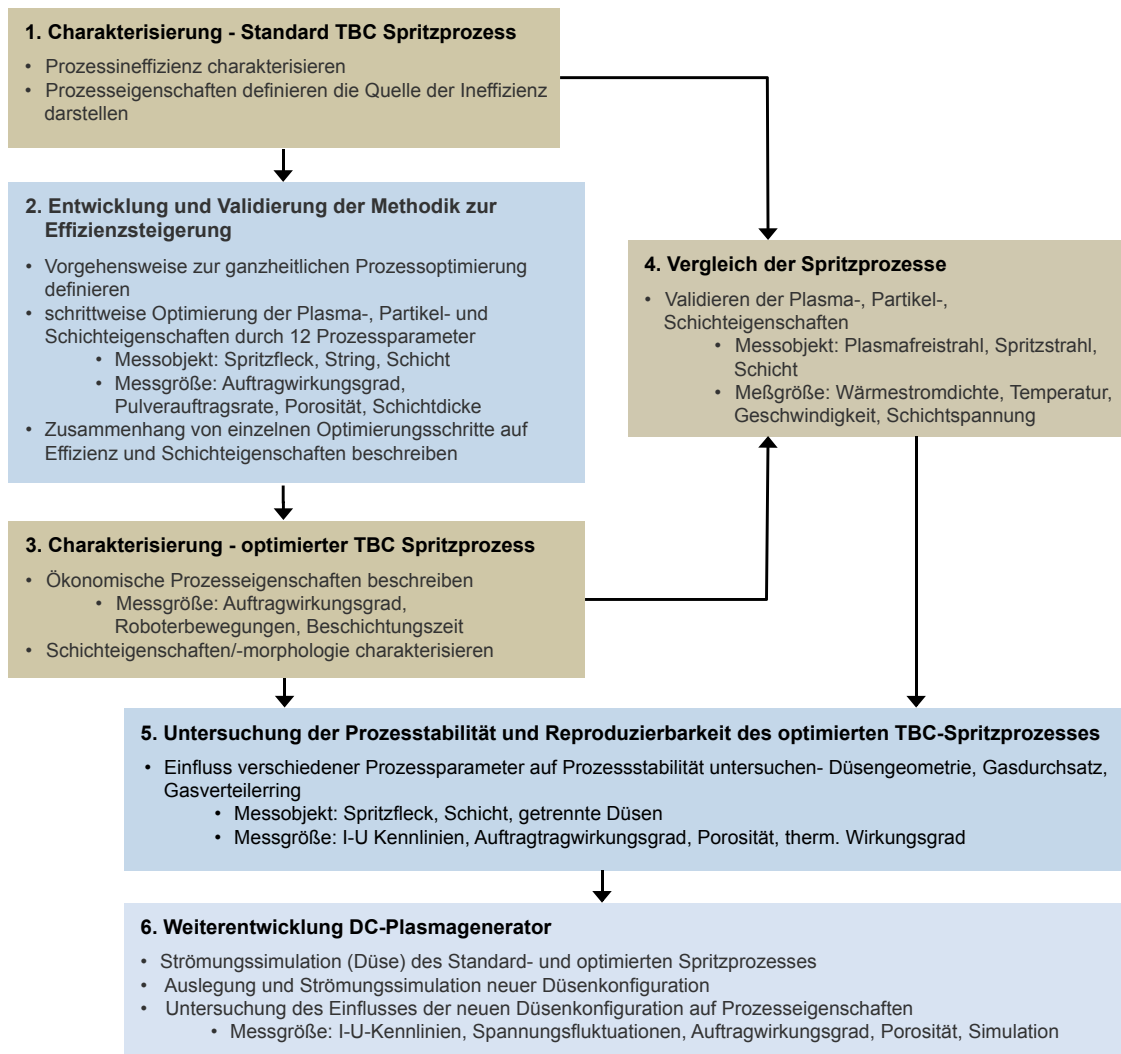


Abbildung 5.10: Methodische Vorgehensweise zur ganzheitlichen Prozessoptimierung

5.3 Verwendete Anodengeometrie für den DC-Plasmagenerator

a) Standard Düse

Die Ausgangssituation für die aktuellen Prozesseigenschaften der TBC-Beschichtung bildet die Standard-Düse. Diese industriell eingesetzte Düse ist gekennzeichnet durch einen Kühlkörper, bestehend aus Kupfer, in das ein Wolframkern mit 12 mm Durchmesser eingepresst ist. Die Kontur aus einem konvergenten Einströmgebiet in Kathodennähe, gefolgt von einem zylindrischen Teil mit einem Durchmesser von 8 mm bis zum Düsenausgang (Abbildung 5.11).

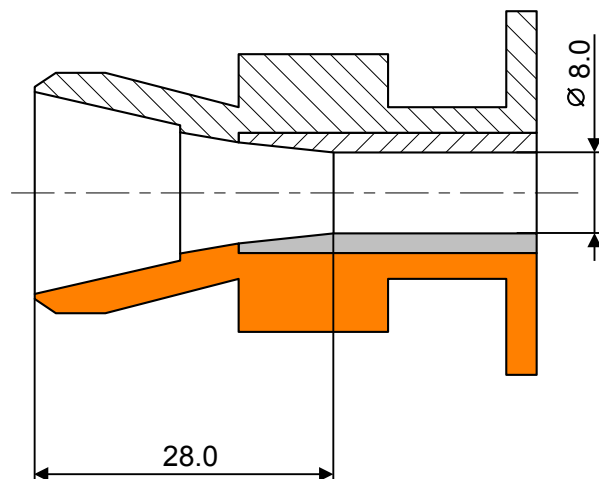


Abbildung 5.11: Schnittdarstellung der Standard-Düse, Angaben in mm

b) VMT_1.0 Düse

Die Düse ist eine konsequente Weiterentwicklung der ursprünglichen V21-Düse aus dem Forschungsprojekt von [Schw2005]. Beide Düsenkonfigurationen sind sogenannte Laval-Düsen und basieren auf einem konvergenten Teil nahe der Kathode, dem anschließenden engsten Querschnitt und dem divergenten Teil zum Düsenausgang. Bei der VMT_1.0 Düse ist im Vergleich zur V21-Düse der engste Querschnitt und der Durchmesser am Düsenausgang um 1 mm reduziert. Die Notwendigkeit für die Reduzierung der Durchmesser bilden die Ergebnisse der Untersuchungen von [Thom2008]. Für geringe Gasdurchsätze mit einem Gesamtdurchsatz von $< 45 \text{ nl} \cdot \text{min}^{-1}$ sind die Strömungsgeschwindigkeiten des Plasmafreistrahls der V21-Düse zu gering, um keramische Werkstoffe in einem Spritzabstand von $> 150 \text{ mm}$ effizient aufzutragen. Die VMT_1.0 Düse stellt somit im ersten Schritt eine Anpassung an geringe Gasdurchsätze unter Beibehaltung der Diffusorwirkung dar (Abbildung 5.12). Im technologischen Vergleich zur Standard-Düse besitzt der Wolframkern einen Außendurchmesser von 13 mm und wurde bei der Herstellung von Kupfer umgossen statt gepresst. Diese Eigenschaft liegt allen folgenden Düsenkonfigurationen zugrunde.

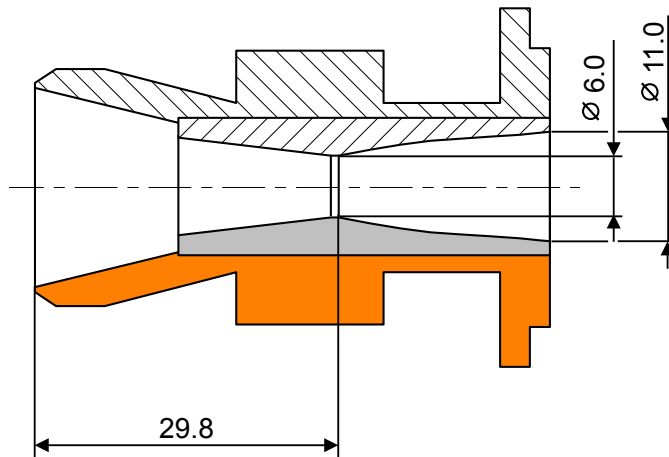


Abbildung 5.12: Schnittdarstellung der VMT_1.0 Düse, Angaben in mm

c) VMT_2.0 Düse

Die VMT_2.0 Düse sowie die VMT_3.0 und VMT_4.0 Düse basieren auf den Ergebnissen der Untersuchungen. Zur Übersicht werden diese Düsen in diesem Kapitel dargestellt. Die Grundlage für das Auslegen der spezifischen Geometrie wird im Kapitel „Ergebnisse“ beschrieben. Bei der VMT_2.0 Düse ist der divergente Teil im Vergleich zur VMT_1.0 Düse um 2.1 mm in Richtung Kathode verschoben. Damit entfällt der Vorsatz und der engste Querschnitt liegt um 2.1 mm näher an der Kathodenspitze. Entsprechend ist der Winkel des konvergenten Einlaufgebietes angepasst. Der Durchmesser des engsten Querschnitts sowie der Öffnungswinkel des divergenten Teils und der Düsenaustrittsdurchmesser entsprechen der VMT_1.0 Düse (Abbildung 5.13).

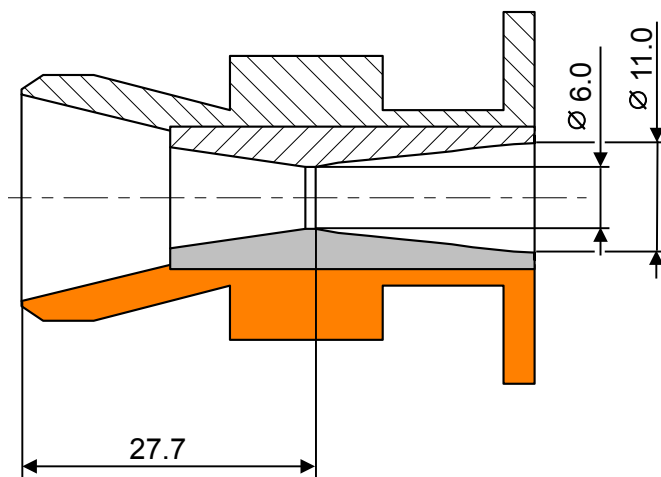


Abbildung 5.13: Schnittdarstellung der VMT_2.0 Düse, Angaben in mm

d) VMT_3.0 Düse

Bei der VMT_3.0 Düse ist der engste Querschnitt im Vergleich zur VMT_1.0 Düse um 5 mm in Kathodenrichtung verschoben. Durchmesser des engsten Querschnitts und des Düsenausgangs sind mit 6 mm und 11 mm konstant gehalten. Der verlängerte divergente Teil weist einen kleineren Öffnungswinkel zum engsten Querschnitt auf (Abbildung 5.14).

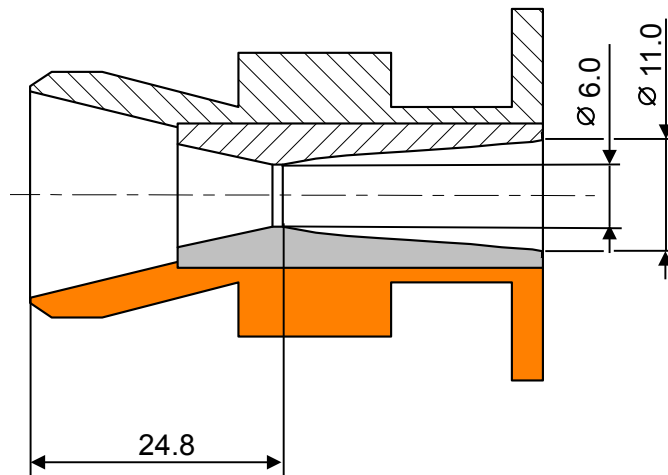


Abbildung 5.14: Schnittdarstellung der VMT_3.0 Düse, Angaben in mm

e) VMT_4.0 Düse

Die VMT_4.0 Düse stellt eine neuartige Düsengeometrie dar. Der Verlauf der Düsinnenkontur in Strömungsrichtung ist gekennzeichnet durch ein konvergentes Einströmgebiet, den engsten Querschnitt und ein zweistufiges, divergentes Ausströmgebiet. Dieses basiert in der ersten Stufe auf einem Konus. Vom engsten Querschnittsdurchmesser mit 6 mm erfolgt eine Querschnittserweiterung auf einer Länge von 6 mm auf einen Durchmesser von 7 mm. Der Öffnungswinkel entspricht ca. 4.8° . Der zweite divergente Konturverlauf entspricht der VMT_1.0 Düse und endet mit dem Düsenausgangsdurchmesser von 11 mm (Abbildung 5.15).

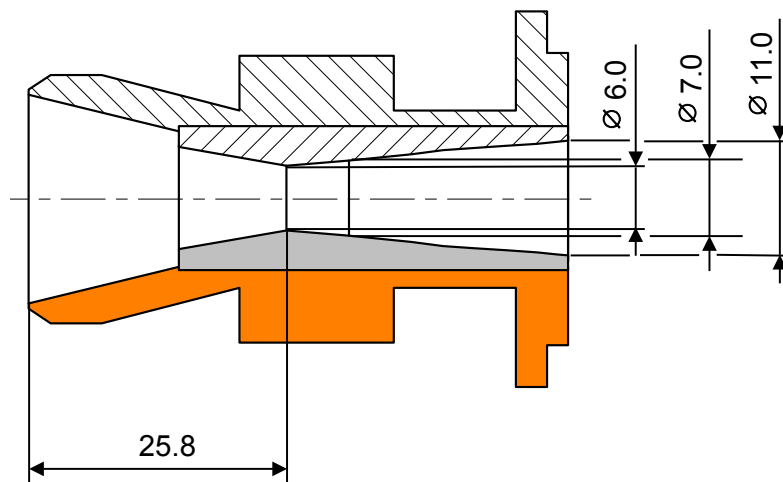


Abbildung 5.15: Schnittdarstellung der VMT_4.0 Düse, Angaben in mm

5.4 Verwendete Spritzzusätze

Für die Entwicklung der Methodik werden drei verschiedene pulverförmige Spritzzusätze auf Basis von teilstabilisiertem Zirkonoxid mit einem Yttriummassenanteil von 7–8 % verwendet. Ausgang bildet das für den Standard-Beschichtungsprozess eingesetzte Pulver A. Auf Grundlage experimenteller Untersuchungen des Pulvers A wird die Verwendung von Pulver B und Pulver C abgeleitet. Bei allen drei Pulvern handelt es sich um industriell hergestellte, agglomeriert gesinterte Pulver der Firma H.C.Starck. Charakteristisch für den Herstellungsprozess ist, dass

aus einer Suspension, bestehend aus Pulverkomponenten und organischen Bindern, durch Sprühtrocknung kugelförmige Agglomerate erzeugt und anschließend durch einen Sinterprozess ($T = 1200\text{--}1600\text{ °C}$) verdichtet sowie verfestigt werden. Die dadurch vorwiegend kugelförmigen wie auch porösen Partikel weisen gute Fließ- und entsprechende Fördereigenschaften auf. REM-Aufnahmen (Rasterelektronenmikroskopie) verdeutlichen die charakteristische Pulvermorphologie der verwendeten Pulver (Abbildung 5.16). Im Querschliff sind die ausgebildeten Feststoffbrücken zwischen den Primärteilchen erkennbar.

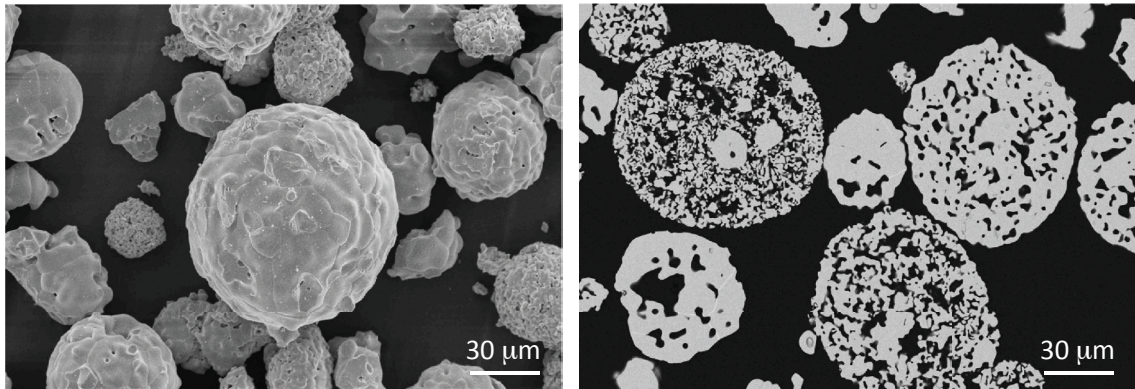


Abbildung 5.16: REM-Aufnahmen eines agglomeriert gesinterten Pulvers a) Partikeloberfläche b) Querschliff, 500fache Vergrößerung, Quelle H.C. Starck

Der Unterschied zwischen den Pulvern liegt in der Fraktionierung der Korngrößen (Abbildung 5.17). Die chemische Zusammensetzung sowie der monokline Phasenanteil mit $< 6\%$ Vol. sind nahezu gleich. Ebenso lassen sich die physikalischen Eigenschaften wie Fülldichte mit $2.1\text{--}2.3\text{ g/cm}^3$ (nach ASTM B212) und Fließfähigkeit $< 45\text{ s/50 g}$ (nach ASTM B213) vergleichen.

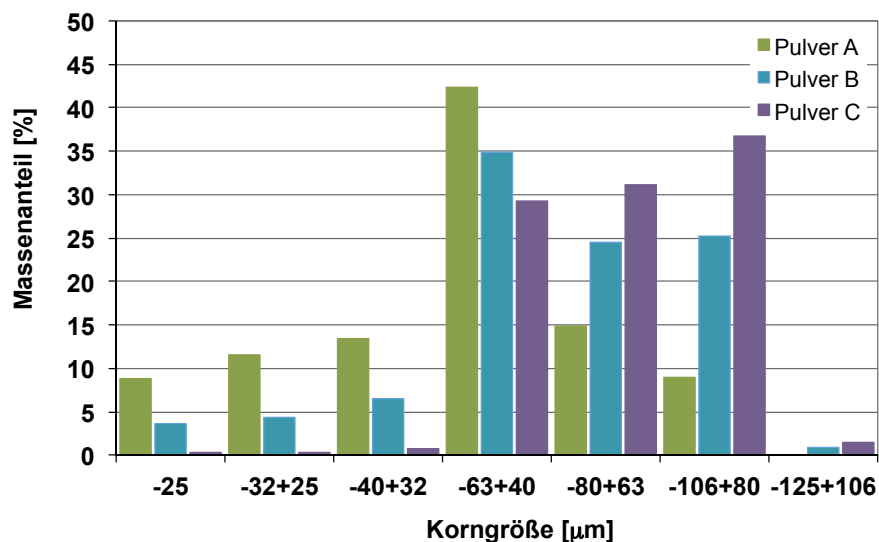


Abbildung 5.17: Korngrößenverteilung der verwendeten YSZ Spritzpulver (Siebanalyse)

6 Charakterisierungsmethoden und Messverfahren

6.1 Definition – Spritzfleck, String, Schicht

Die entwickelte Methodik der Prozesseffizienzsteigerung basiert auf dem Herstellen der Untersuchungsmittel – Spritzflecke, Strings und Beschichtungsplatten –, für die eine einheitlich definierte Substratgeometrie von 50 mm x 100 mm x 4 mm verwendet wird. Als Substratwerkstoff dient ein kommerziell legierter Stahl (X5CrNi18–10, Werkstoff-Nr. 1.4301) der durch Sandstrahlen mit Edelkorund (F70, FEPA-Norm) und Ultraschallwaschen vorbehandelt ist. Alle Substrate weisen nach der Vorbehandlung eine Oberflächenrauheit von $R_a = 2,5\text{--}4\ \mu\text{m}$ auf. Das Spritzen von Spritzflecken, Strings und Beschichtungsplatten ist wie folgt definiert:

Spritzfleck

Ein Spritzfleck wird durch senkrecht, statisches Positionieren des Plasma-/Spritzstrahls für eine definierte Zeit vor dem Substrat hergestellt. Die Haltezeit ab Erreichen dieser Position beträgt für alle nachfolgend angewendeten Spritzflecke 15 s, der Spritzabstand bleibt während dieser Zeit konstant.

Durch hohe Robotergeschwindigkeiten und kurze An- und Wegfahrwege des Partikelstrahls bis zum Erreichen des Haltepunkts kann die dabei abgeschiedene Schicht vernachlässigt werden.

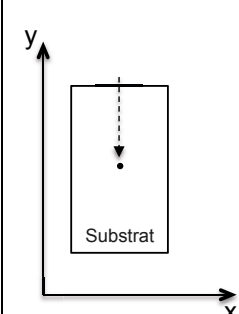
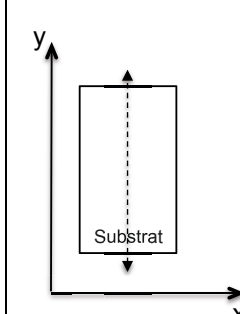
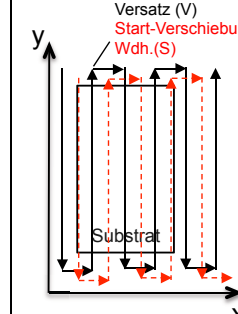

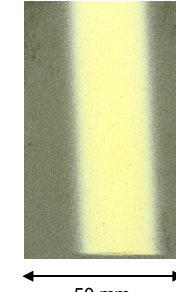

String

Zur Herstellung eines Strings wird der Spritzstrahl senkrecht in vertikalen Auf- und Abbewegungen über die Substratoberfläche geführt. Die Umkehrpunkte der Bewegungsrichtung liegen dabei außerhalb des Substrats. Dadurch können Beschleunigungsvorgänge der Roboterbewegung während des Umrückens vernachlässigt werden und eine konstante Oberflächengeschwindigkeit des Spritzstrahls auf der Substratoberfläche wird erreicht. Durch die definierte Anzahl an Übergängen stellt sich eine spezifische Schichtdicke für den jeweiligen Beschichtungsparameter ein. Ein Übergang ist hier als einmalige Bewegung in Y-Richtung definiert (Tabelle 6.1).

Schicht

Zum Erzeugen einer großflächigen Schicht wird der Spritzstrahl mäanderförmig und senkrecht zur Substratoberfläche geführt. Notwendige Umrückpunkte liegen auch bei diesem Bewegungsmuster außerhalb des zu beschichtenden Substrats. Ein Übergang ist als vollständig flächige Bewegung des Spritzstrahls in X- und Y-Richtung über die Substratoberfläche definiert. Die Anzahl der Übergänge wird in Abhängigkeit des Beschichtungsparameters und Versatzes so variiert, dass eine Mindestschichtdicke von ca. 400 μm erreicht wird (siehe Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1: Bewegungsmuster zum Herstellen von Spritzfleck, String und Schichtprobe

	Spritzfleck	String	Schicht
Bewegungsmuster			
Beispiel			
Bewegungsrichtung	statisch	y	x, y
Übergänge n	n = 1 ($t_H = 15s$)	n = 30	n = 4 – 14 (abhängig von Beschichtungsparameter)
Bewegungsgeschwindigkeit v_{Roboter} [mm/s]	0	400	400

6.2 Berechnung – Auftragwirkungsgrad und Schichtauftrag pro Zeit

Die Optimierungen des gesamten TBC-Beschichtungsprozesses haben zum Ziel, die Effizienz zu steigern und die Wirtschaftlichkeit zu erhöhen. Die messbaren Größen, welche dies zum Ausdruck bringen, sind der Auftragwirkungsgrad und der Schichtauftrag pro Zeit. Die Berechnung des Auftragwirkungsgrads DE [%] (deposition efficiency) erfolgt nach Gleichung 6.1. Dabei definiert m_{Schicht} das tatsächlich auf dem Substrat aufgetragene Schichtgewicht und $m_{\text{gefördert}}$ das Gewicht der geförderten Pulvermenge für die spezifische Beschichtungszeit des Substrats.

$$DE = \frac{m_{\text{Schicht}}}{m_{\text{gefördert}}} \quad (6.1)$$

Der Auftragwirkungsgrad beschreibt somit die Spritzeffizienz mit der im Prozess die injizierten Partikel aufgeschmolzen und zur Schichtabscheidung genutzt werden.

In vorliegender Arbeit erfolgt die Bewertung der Spritzeffizienz durch das Spritzen von Spritzflecken und Schichten auf Platten. Für den Spritzfleck SF berechnet sich der Auftragwirkungsgrad DE_{SF} aus dem Spritzfleckgewicht m_{SF} , der Haltezeit t_H des Spritzstrahls auf dem Substrat und der Pulverförderrate \dot{m}_{Pulver} (Gleichung 6.2).

$$DE_{SF} = \frac{m_{SF}}{t_H \cdot \dot{m}_{Pulver}} \cdot 100 \% \quad (6.2)$$

Durch das mäanderförmige Bewegungsmuster mit Bewegungen des Spritzstrahls außerhalb des Substrats (Umorientierung) wird der Auftragwirkungsgrad für Platten DE_{PL} über die Robotergergeschwindigkeit v_R , den Versatz V und die Beschichtungsfläche $A_{Substrat}$ berechnet (Gleichung 6.3).

$$DE_{PL} = \frac{m_{Schicht} \cdot v_R \cdot V}{n_{Layer} \cdot A_{Substrat} \cdot \dot{m}_{Pulver}} \cdot 100 \% \quad (6.3)$$

Die Wirtschaftlichkeit eines Beschichtungsprozesses ist nicht nur an einen hohen Auftragwirkungsgrad, sondern auch an die Beschichtungszeit gebunden. So können durch geringe Pulverfördereraten zwar hohe Auftragwirkungsgrade erreicht werden, aber im Gegensatz dazu steigt die Beschichtungszeit an. Diese wird durch den effektiven Schichtauftrag pro Zeit \dot{m}_{eff} [$\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$] bestimmt und ist nach Gleichung 6.4 definiert.

$$\dot{m}_{eff} = \dot{m}_{Pulver} \cdot DE \quad (6.4)$$

Um die Wirtschaftlichkeit maßgeblich zu erhöhen, wird ein hoher Auftragwirkungsgrad bei einer gesteigerten Pulverfördereratte angestrebt. Dadurch wird der Schichtauftrag pro Zeit erhöht und entsprechend die Beschichtungszeit reduziert.

Für die Bestimmung des Auftragwirkungsgrads und zum Einstellen der Pulverfördereratte werden die Gewichte der Spritzflecke, der Beschichtungsplatten und des geförderten Pulvers mit der kalibrierten Präzisionswaage PCB2000-1 der Firma Kern und Sohn bestimmt. Die Reproduzierbarkeit der Waage beträgt 0.1 g. Die Größe des Auftragwirkungsgrads wird indirekt aus verschiedenen direkt messbaren Größen die voneinander unabhängig und fehlerbehaftet sind berechnet. Die vorhandenen Messunsicherheiten werden bei der Berechnung des Auftragwirkungsgrads durch das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz berücksichtigt. Beispielsweise wird der relative Fehler des Auftragwirkungsgrads der Spritzfleck $\frac{\Delta DE_{SF}}{DE_{SF}}$ nach Gleichung 6.5 berechnet.

$$\frac{\Delta DE_{SF}}{DE_{SF}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m_{SF}}{\bar{m}_{SF}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t_H}{\bar{t}_H}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \dot{m}_{Pulver}}{\bar{\dot{m}}_{Pulver}}\right)^2} \quad (6.5)$$

Dabei stellt $\frac{\Delta m_{SF}}{\bar{m}_{SF}}$ den relativen Fehler der Massebestimmung der Spritzfleck, $\frac{\Delta t_H}{\bar{t}_H}$ den relativen Fehler der Roboterhaltezeit und $\frac{\Delta \dot{m}_{Pulver}}{\bar{\dot{m}}_{Pulver}}$ den relativen Fehler der Pulverfördereratte dar. Der relative Fehler der Massebestimmung wird aus dem mittleren Spritzfleckgewicht \bar{m}_{SF} und der dazugehörigen Messunsicherheit Δm_{SF} bestimmt. Dem relativen Fehler der Roboterbewegung (1.3 %) liegt die Haltezeit \bar{t}_H von 15 s und deren Unsicherheit Δt_H von 0.2 s zugrunde. Die Berechnung des relativen Fehlers der Pulverfördereratte berücksichtigt die Verwendung von zwei Pulverförderern und das jeweilige Einstellen der Pulverfördereratte. Mit Definition der Pulverfördereratte als Quotient der geförderten Pulvermasse m_{Pulver} und der Förderzeit t_{Pulver} ($\dot{m}_{Pulver} = \frac{m_{Pulver}}{t_{Pulver}}$) wird der relative Fehler für die einzelne Pulverfördereratenbestimmung nach Gleichung 6.6 berechnet. Die Indices 1; 2 stehen hierbei für die einzelnen Pulverförderer.

$$\frac{\Delta\dot{m}_{\text{Pulver } 1;2}}{\bar{\dot{m}}_{\text{Pulver } 1;2}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m_{\text{Pulver } 1;2}}{\bar{m}_{\text{Pulver } 1;2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t_{\text{Pulver } 1;2}}{\bar{t}_{\text{Pulver } 1;2}}\right)^2} \quad (6.6)$$

Für die verwendeten bzw. eingestellten Pulverfördermengen $\bar{m}_{\text{Pulver } 1;2}$ von 40 g, 50 g, 60 g und der Messunsicherheit bei der Bestimmung des geförderten Pulvergewichts $\Delta m_{\text{Pulver } 1;2}$ von 0.2 g bezogen auf die Förderzeit $\bar{t}_{\text{Pulver } 1;2}$ von 60 s und der Messunsicherheit bei der Zeitmessung $\Delta t_{\text{Pulver } 1;2}$ von 1 s, ergibt sich ein relativer Fehler pro Pulverförderatenbestimmung von $\sim 1.7\%$. Der gesamte relative Fehler der Pulverförderatenbestimmung wird entsprechend Gleichung 6.7 berechnet und ist $\sim 2.5\%$.

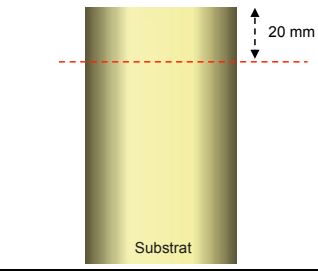
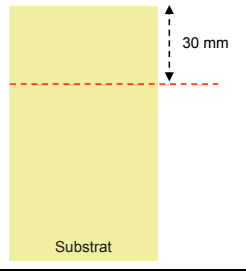
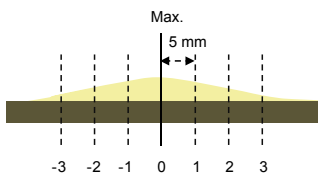
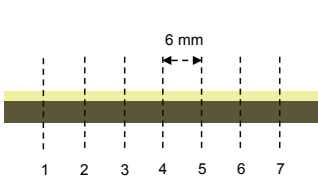
$$\frac{\Delta\dot{m}_{\text{Pulver}}}{\bar{\dot{m}}_{\text{Pulver}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\dot{m}_{\text{Pulver } 1}}{\bar{\dot{m}}_{\text{Pulver } 1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\dot{m}_{\text{Pulver } 2}}{\bar{\dot{m}}_{\text{Pulver } 2}}\right)^2} \quad (6.7)$$

Die Fehlerbetrachtung verdeutlicht, dass der relative Fehler bei der Bestimmung des Auftragwirkungsgrades massgeblich durch das mittlere Schichtgewicht und der zugehörigen Streuung bestimmt ist. Speziell für die kleinen Schichtgewichte und entsprechend geringen Auftragwirkungsgrade ($DE < 10\%$) liegt der relative Fehler bei $\sim 10\%$. Bei den Auftragwirkungsgraden $DE > 15\%$, die den Großteil in dieser Arbeit darstellen, liegt der relative Fehler bei 2.8 - 3.5 %.

6.3 Bestimmung der Schichtporosität und Schichtdicke

Die qualitative sowie quantitative Charakterisierung der gespritzten Strings und Beschichtungsplatten hinsichtlich Porosität, Mikrostruktur und Schichtdicke erfolgt anhand metallografischer Untersuchungen von Querschliffproben mittels Auflichtmikroskopie. Diese zerstörende Untersuchungsmethode setzt eine Probennahme sowie eine Probenpräparation voraus. Um reproduzierbare und vergleichbare Messergebnisse zu erreichen, werden die einzelnen Präparations-schritte und die Festlegung der Messpunkte auf den jeweiligen Querschnittsproben nach einem definierten Standard durchgeführt. Tabelle 6.2 stellt das Schnittmuster der Probennahme und die spezifischen Messpunkte dar. Für die Strings werden ausgehend von der höchsten Schichtdicke (Messpunkt 0) die weiteren Messpunkte in 5 mm Abständen nach rechts und links (Messpunkt -2; -1; 1; 2) auf der Schliffprobe verteilt. Bei den Beschichtungsplatten erfolgt die Verteilung der Messpunkte in einem Abstand von 6 mm über die gesamte Probenquerschnittsbreite (50 mm).

Tabelle 6.2: Schnittmuster der Probennahme bei String und Schichtprobe

	String	Schicht
Schnitt		
Messpunkte		

Die Probennahme gemäß Schnittmuster wird durch ein automatisiertes, mechanisches Trennverfahren mittels Trennmaschine ATM Brillant 221 (Trennscheibe ATM 150 x 1 x 20 mm, Basismaterial Al_2O_3) durchgeführt. Das anschließende Kalteinbetten der getrennten Proben mit transparentem Zwei-Komponenten-Epoxidharz erfolgt unter Vakuum (ca. 100 mbar) im Exsikkator. Dadurch wird eine Infiltration des Einbettmittels in die poröse und spröde Keramikschiicht erreicht. In Verbindung mit den für keramische Schichten angepassten Präparationsparametern der nachfolgenden Präparationsschritte Schleifen und Polieren werden somit Schichtausbrüche bzw. Rissbildungen in den Querschliffproben vermieden. Diese würden dementsprechend die Porositätsmessungen verfälschen und zu höheren Porositätswerten als denjenigen im gespritzten Zustand führen. Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der Messergebnisse ist eine konstante Qualität der präparierten Querschnitte. Sichertgestellt wird dies durch die vollautomatische Probenpräparation mit dem mehrstufigen Präparationssystem MAPS2 der Firma Struers im Zusammenhang mit den spezifischen Präparationsparametern. Tabelle 6.3 beschreibt die Parameter der einzelnen Schleif- sowie Poliervorgänge.

Tabelle 6.3: Präparationsparameter für das Anfertigen der Schliffproben

Schritte	Schleifen	Polieren				
	1 - 5	1	2	3	4	5
Schleif-/ Polierunterlage	Schleifstein	Poliertuch / MD Alegro	Poliertuch / MD Plan	Poliertuch / MD DAC	Poliertuch / MD DAC	Poliertuch / MD MOL
Poliermittel / Körnung	Edelkorund 120	Diamant-suspension 15 μm	Diamant-suspension 9 μm	Diamant-suspension 4 μm	Diamant-suspension 3 μm	Diamant-suspension 1 μm
Kühl- / Schmiermittel	Wasser	blue/step4	blue/step4	blue/step4	blue/step4	blue/step4
Kraft [N]	150 - 0	250 / 280 / 320	150 / 180 / 150	150 / 180 / 130	100 / 100 / 100	170 / 100 / 170
Umdrehung [U/min]	1500	150	150	150	150	150
Zeit [min]	bis ca. 2,5 mm abgeschliffen	10	10	10	18	18

Von den präparierten Querschnittsproben werden mittels Auflichtmikroskop (Zeiss Axioplan2) und der integrierten Digitalkamera (Axicam) bei einer 100fachen Vergrößerung Bilder an den

spezifischen Messpunkten erfasst und an einen Computer übertragen. Über die Bildverarbeitungssoftware Kontron 400 KS werden die digitalisierten Graustufenbilder mit Festlegen eines spezifischen Schwellenwertes im Grauwert-Histogramm segmentiert. Graustufen, die unter dem definierten Schwellenwert liegen (im Bild sind die Poren dunkel und die Keramik hell dargestellt), werden im Bild eingefärbt und als Pore bewertet. Über die Flächenverhältnissberechnung wird anschließend der lokale Porositätswert quantitativ bestimmt. Bei dieser Messmethode erfolgt die Einstellung des Schwellenwertes subjektiv, sodass die Poren klar von der Keramik abgetrennt und vollständig eingefärbt sind. Der damit verbundene absolute Messfehler von $\pm 1\%$ kann auf Basis von Referenzmessungen an Proben unterschiedlicher Porosität (5 - 25 %) als gering betrachtet werden.

An den spezifischen Messpunkten erfolgt die Porositätsmessung auf einem Messbereich von 1 mm Breite und der jeweiligen gesamten Schichtdicke. Abbildung 6.1 stellt beispielhaft die eingefärbten Poren im digitalisierten Schlibfbild nach Festlegen des Schwellenwertes dar. Für eine übersichtliche Darstellung und Vergleichbarkeit der Porositätsmesswerte werden speziell für die Beschichtungsplatten und Strings die Porositätsmittelwerte und zugehörige Standardabweichungen graphisch dargestellt.

Weiterhin erfolgt an den Messpunkten das Bestimmen der Schichtdicke. Dafür wird im Schlibfbild jeweils an der Grenzfläche Substrat-Schicht und der Substratoberfläche eine Linie positioniert, um die zu messende Schichtdicke zu definieren. Der dabei entstehende Messfehler wird durch die Unschärfe beim Positionieren der Linie an der rauhen Substratoberfläche verursacht. Beispielsweise liegt beim Messen einer Schichtdicke von ca. 500 μm und Rauheit $R_a \approx 20 \mu\text{m}$ eine Messunsicherheit von ca. 35 μm vor. Diese Messunsicherheit wird entsprechend Fehlerfortpflanzung in den Diagrammen berücksichtigt.

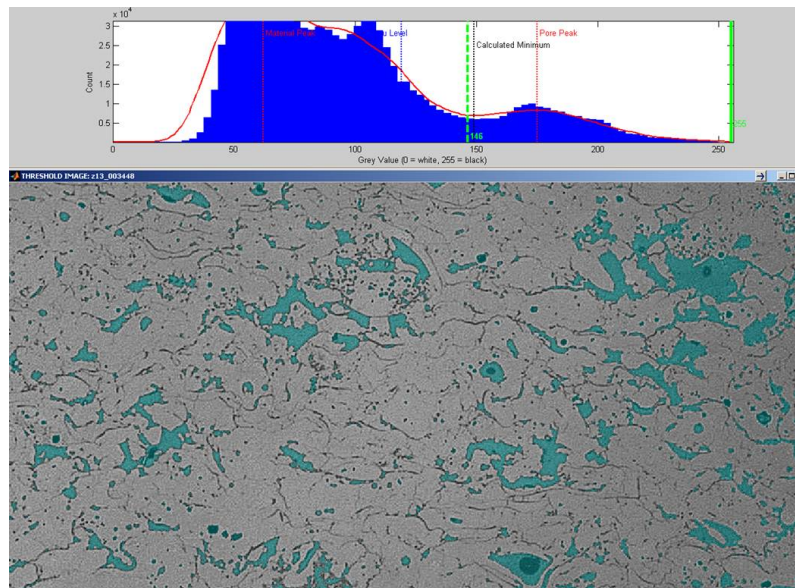


Abbildung 6.1: Beispiel eines digitalisierten und eingefärbtes Schlibfbildes zur Messung der Schichtporosität

6.4 Strom-Spannungs-Messungen

Das Messen von Strom-Spannungskennlinien eines DC-Plasmagenerators ermöglicht, auf Vorgänge im Plasmagenerierungsraum zu schließen und den Einfluss verschiedener Plasmaparameter auf die Lichtbogencharakteristik zu beschreiben. Auf Grundlage des Kanalmodells des Lichtbogens und mit Anwendung des Widerstandsgesetzes (Vergleich Kapitel 4.2.1) können Veränderungen der Lichtbogeneigenschaften wie Lichtbogenlänge und -durchmesser sowie elektrische Leitfähigkeit beschrieben werden. Im graphischen Verlauf der Strom-Spannungskennlinie stellt der Anstieg den Lichtbogenwiderstand R_{LB} dar.

Wie bei den meisten industriell eingesetzten Beschichtungsanlagen werden die Strom/Spannungswerte direkt an der Stromquelle bestimmt. Da die stromzuführenden Leitungen sowie der Plasmagenerator selbst als Ohm'sche Widerstände wirken, ist die tatsächliche, an den Elektroden anliegende Spannung gegenüber der an der Stromquelle gemessenen Spannung reduziert. Entscheidend ist der Betrag der gemessenen Spannung für die Berechnung der spezifischen Plasmaenthalpie und des thermischen Wirkungsgrads (siehe Kapitel 6.6). Um hierbei den Einfluss der stromzuführenden Leitungen zu eliminieren, werden zur Bestimmung dieser Größen die Strom-Spannungswerte direkt am DC-Plasmagenerator gemessen. Alle weiteren Strom-Spannungsmessungen werden an der Stromquelle abgenommen. Die Verluste der stromzuführenden Leitungen und des DC-Plasmagenerators sind hierbei als konstant angenommen und beeinflussen somit die Vergleichbarkeit der Messergebnisse nicht. Der Anlagenhersteller weist für die Spannungsmessung einen absoluten Messfehler von ± 0.5 V und für die Strommessung einen relativen Messfehler von ± 1 % aus.

6.5 Messung der Spannungsfluktuationen

Wie im Kapitel 4.2.1 beschrieben, können axiale Lichtbogenbewegungen zu Spannungsfluktuationen mit Frequenzen im kHz-Bereich führen. Da die Spannungsmessungen der Beschichtungsanlage an den Stromquellen über einen Trennverstärker mit galvanischer Trennung erfolgen und alle 100 ms ein Mittelwert der gemessenen Spannungswerte ausgegeben wird, lassen sich die durch die Anodenfußpunktbewegung des Lichtbogens erzeugten Spannungsänderungen nicht erfassen. Um den Einfluss der spezifischen Prozessparameter wie Düsengeometrie und Stromstärke auf die Anodenfußpunktbewegung zu untersuchen, werden Spannungsfluktuationen mit dem digitalen Oszilloskop Fluke 199C der Firma Fluke direkt am DC-Plasma mit einer Abtastfrequenz von 50 kHz gemessen. Die computergestützte Software FlukeView zeichnet die zeitabhängigen Änderungen der gemessenen Spannungswerte auf. Mit Hilfe der Software TeeChart Pro v5.0 der Firma Steema werden an den komplexen Wellenformen der zeitlichen Spannungsfluktuationen für definierte Zeitbereiche FFT-Analysen (Fast Fourier Transformation) durchgeführt, um das Frequenzspektrum zu bestimmen.

Zur Charakterisierung der sich einstellenden Betriebsart der Spannungsfluktuationen berechnet sich nach [Duan2002] der „mode value“ über den Formfaktor ζ und den Amplitudenfaktor AF für die spezifischen Fluktuationen nach Gleichung 6.8, 6.9.

$$\zeta = \frac{t_{up}}{t_{down}} \quad (6.8)$$

$$AF = \frac{\Delta U}{U} \cdot 100\% \quad (6.9)$$

Dabei beschreibt t_{up} die Zeit des Anstiegs der Spannung von Minimum bis Maximum innerhalb einer Periode. t_{down} stellt die Zeit des Spannungsabfalles zum Minimumwert dar. ΔU ist die Amplitude der Spannungsfluktuation und U die resultierende mittlere Bogenspannung. Je nach berechneter Größe für ζ und AF wird der „mode value“ wie folgt definiert:

- Für $AF = 10\%$ und $\zeta \geq 5$ befindet sich die Lichtbogenfluktuation im restriktive mode (mode value 2)
- Für $AF \geq 10\%$ und $\zeta < 1.1$ liegt der takeover mode (mode value 1) vor und für $AF < 2\%$ der steady mode (mode value 0).
- Liegt ein mixed mode ($AF \geq 10\%$ und $\zeta < 5$) vor, erfolgt die Berechnung des mode values: $mode\ value = 1 + \frac{\zeta - 1.1}{3.9}$

6.6 Bestimmung der Plasmaeigenschaften und des thermischen Wirkungsgrads

Das Charakterisieren der Fluideigenschaften des Plasmas stellt in dieser Arbeit ein notwendiges Hilfsmittel dar um:

- a) den Einfluss verschiedener Prozessparameter auf den Spritzprozess zu quantifizieren und um
- b) notwendige Parameter (physikalische Randbedingungen) für die Strömungssimulation zu definieren.

Neben Enthalpiesondenmessungen, die aufgrund des hohen Zeitaufwands sowie der begrenzten Realisierbarkeit unter atmosphärischen Bedingungen (siehe Kapitel 7.2.1) nur an spezifischen Parametern durchgeführt werden konnten, wird die Berechnung der Fluideigenschaften, basierend auf einfach zu messende Größen, als Alternative betrachtet. Dabei beschränken sich die Berechnungen auf die gemittelten Fluideigenschaften am Düsenausgang des DC-Plasmagenerators. Zentrale Größe bildet hierbei die spezifische Enthalpie des Plasmas h_{plasma} . Mit ihrer Kenntnis und der für jeden Parameter charakteristischen Plasmagaszusammensetzung ist es möglich, aus den tabellierten Stoffwerten des Plasmas [Boul1995] die mittleren, spezifischen Fluideigenschaften wie folgt abzuschätzen:

- spezifische Enthalpie \bar{h}_{plasma}
- Temperatur \bar{T}_{plasma}
- spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck $\bar{c}_{p,plasma}$
- Dichte $\bar{\rho}_{plasma}$
- Viskosität $\bar{\eta}_{plasma}$

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, sind die Elektroden des DC-Plasmagenerators aufgrund der hohen thermischen Belastung im Betrieb wassergekühlt. Das als Wärmesenke wirkende Kühlungssystem führt entsprechend thermische Energie vom Plasmabogen bzw. der Plasmaströmung ab. Ausgehend von der Annahme, dass die gesamte dem DC-Plasmagenerator zugeführte elektrische Leistung zur Plasmagenerierung zur Verfügung steht und eine

Wärmeübertragung vom generierten Plasma nur an das Kühlsystem des Plasmagenerators erfolgt, wird die Plasmaleistung nach Gleichung 6.10 berechnet.

$$P_{Plasma} = P_{el} - P_{H_2O} = U \cdot I - (\dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot \Delta T_{H_2O}) \quad (6.10)$$

Dabei ist die eingespeiste elektrische Leistung P_{el} das Produkt aus dem vorgegebenen diskreten Stromwert I und der sich in Abhängigkeit von Plasmagaszusammensetzung und -durchsatz sowie Düsengeometrie einstellenden Lichtbogen Spannung. Die Kühlwasserleistung P_{H_2O} wird über die Messung der Temperaturdifferenz ΔT_{H_2O} zwischen dem ein- bzw. ausströmenden Kühlwasser bei bekanntem Wasserdurchsatz \dot{m}_{H_2O} und der spezifischen Wärmekapazität des Kühlwassers $c_{p_{H_2O}} = 4.186 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ kalorimetrisch bestimmt. Energieverluste durch Strahlung, Wärmeleitung und Konvektion an die Umgebung sowie eine benötigte Mindestenergiemenge zum Betreiben des stationären Lichtbogens werden bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt. Weiterhin wird zur Enthalpieberechnung angenommen, dass die Plasmaleistung des DC-Plasmagenerators sich auf den gesamten Arbeitsgasstrom $\dot{m}_{Gasgemisch}$ in der Düse überträgt. Die damit nach Gleichung 6.11 berechnete spezifische Plasmaenthalpie stellt schlussfolgernd eine gemittelte Größe am Düsenausgang des DC-Plasmagenerators dar. Die mit ihrer Hilfe bestimmten Stoffwerte des Plasmas sind ebenso als Mittelwerte anzusehen.

$$\bar{h}_{Plasma} = \frac{P_{Plasma}}{\dot{m}_{Gasgemisch}} = \frac{P_{Plasma}}{\rho_{Gasgemisch} \cdot \dot{V}_{Gasgemisch}} \quad (6.11)$$

Eine weitere Charakterisierung des Spritzprozesses erfolgt über die Berechnung des thermischen Wirkungsgrads η_{th} des DC-Plasmagenerators. Wie auch die spezifische Plasmaenthalpie ist der thermische Wirkungsgrad abhängig von der Konstruktion des Plasmagenerators, den eingestellten Parametern wie Strom, Plasmagaszusammensetzung und -gasdurchsatz sowie der Düsengeometrie. Er beschreibt nach Gleichung 6.12 die Effizienz, mit welcher die zugeführte elektrische Leistung in effektive Plasmaleistung umgesetzt wird.

$$\eta_{th} = \frac{P_{Plasma}}{P_{el}} \quad (6.12)$$

6.7 Enthalpiesonde

Der Einsatz der Enthalpiesonde im Bereich der Plasmadiagnostik reicht bis in die 60er Jahre zurück [Rahm1995]. Seit dieser Zeit wurden verschiedene Sonden entwickelt und erprobt, die sich zwar in ihrem konstruktiven Aufbau unterscheiden, aber auf dem gleichen Messprinzip basieren [Duda2002]. Seit den 90er Jahren wird von der Firma TEKNA Plasma Systems inc. das in dieser Arbeit verwendete Messsystem kommerziell vertrieben. Mit diesem System können in Verbindung mit einem Massenspektrometer die Plasmaeigenschaften Enthalpie, Temperatur, Geschwindigkeit, Dichte und Zusammensetzung in strömenden Plasmen lokal bestimmt werden. Der vorwiegende Einsatz liegt dabei in der Charakterisierung von DC- und Induktionsplasmen unter atmosphärischen wie auch Vakuumbedingungen [Xue2004] [Laka2005] [Mihm2004] [Mihm2005].

Die Enthalpiesonde, die in das Plasma geführt wird, besteht aus einem koaxialen Aufbau von ineinander geführten Edelstahlrohren, durch die mit Hochdruck Kühlwasser strömt. Im Zentrum

der Sonde befindet sich ein offener Kanal, mit dem Gasproben während des Messvorgangs entnommen und dem Massenspektrometer zugeführt werden.

Das Messprinzip der Enthalpiesonde basiert auf einer kalorimetrischen Messung der vom Plasma an das Kühlwasser der Sonde übertragenen Wärmemengen. Über eine zweistufige Energiebilanz des strömenden Kühlwassers in der Sonde wird die Plasmaenthalpie berechnet. Im ersten Messschritt (Tare-Modus) ist ein Ventil am Ende des zentralen Kanals der Sonde geschlossen. Folglich strömen keine Plasmagase in die Sonde und die Wärmeübertragung vom Plasma an das Kühlwasser erfolgt nur über die Außenfläche der Sonde. Im zweiten Messschritt (Sample-Modus) wird das Ventil geöffnet und über eine Drehschieberpumpe Plasmagase durch den Sondenkanal angesaugt. Die heißen Plasmagase strömen dabei durch die Sonde und die Wärmeübertragung an das Kühlwasser erfolgt über die äußere und innere Sondenfläche (Abbildung 6.2).

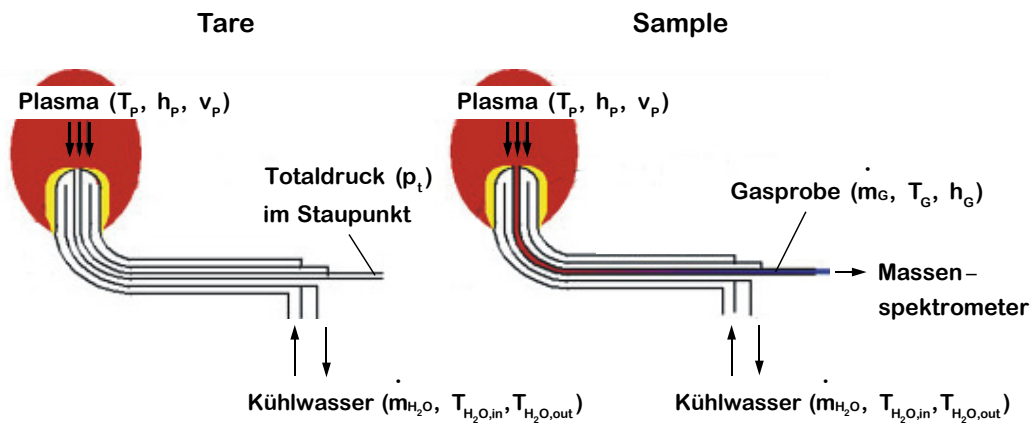


Abbildung 6.2: Funktionsprinzip der Enthalpiesonde, Quelle Tekna

Über die Messung der Temperaturdifferenz ΔT_{H_2O} des in die Sonde ein- bzw. ausströmenden Kühlwassers wird bei beiden Messschritten für einen spezifischen Wasserdurchsatz \dot{m}_{H_2O} mit der spezifischen Wärmekapazität $c_{p_{H_2O}}$ der jeweilige Wärmefluss an das Kühlwasser P_{Tare} , P_{Sample} berechnet. Aus der Differenz der beiden Messungen ergibt sich der Wärmeinhalt der entnommenen Plasmagase P_P (Gleichung 6.13, 6.14) [Maue2011].

$$P_P = P_{Sample} - P_{Tare} \quad (6.13)$$

$$\dot{m}_G \cdot (h_P - h_G) = \left(\dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot \Delta T \right)_{Sample} - \left(\dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot \Delta T \right)_{Tare} \quad (6.14)$$

Dabei ist \dot{m}_G der Massendurchsatz der angesaugten Plasmagase, h_P die spezifische Plasmaenthalpie an der Sondenspitze und h_G die spezifische Enthalpie der Plasmagase beim Verlassen der Sonde. Mit bekannter Gastemperatur T_G sowie spezifischer Wärmekapazität c_{p_G} der entnommenen Gasprobe am Sondenaustritt kann die spezifische Gasenthalpie nach Gleichung 4.21 berechnet werden. Für die Berechnung der spezifischen Plasmaenthalpie an der Sondenspitze folgt damit aus Gleichung 6.15:

$$h_P = c_{p_G} \cdot T_G + \frac{c_{p_{H_2O}} \left[(\dot{m}_{H_2O} \cdot \Delta T)_{sample} - (\dot{m}_{H_2O} \cdot \Delta T)_{tare} \right]}{\dot{m}_G} \quad (6.15)$$

Der Massendurchsatz der Plasmagase wird von dem System über den gemessenen Volumendurchsatz und die Gasdichte bestimmt. Da es sich bei den meisten Plasmagasen um Gasgemische handelt und mögliche Kaltgaseinwirbelungen zusätzliche Gase in das Plasma einbringen, muss für die Berechnung von \dot{m}_G und c_{p_G} die Gaszusammensetzung bekannt sein. Die hierfür notwendige qualitative sowie quantitative Analyse der entnommenen Gasproben erfolgt über ein Massenspektrometer. Mit Kenntnis der Gaszusammensetzung kann die spezifische Plasmaenthalpie an der Sondenspitze berechnet und über ihre Stoff- und Temperaturabhängigkeit (siehe Abbildung 4.1) eine spezifische Temperatur zugeordnet werden.

Zur Bestimmung der Plasmageschwindigkeiten werden Druckmessungen unter Verwendung der Enthalpiesonde als Pitotrohr durchgeführt. Im Tare-Modus wird bei geschlossener Sonde der Staudruck der Strömung an der Sondenspitze gemessen. Mit der Annahme, dass dabei die Strömungsgeschwindigkeit auf $v = 0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ abgebremst wird, entspricht der gemessene Staudruck dem Totaldruck p_t der Strömung. Der statische Druck p_s der Strömung wird gleichgesetzt mit dem Kammer- bzw. Atmosphärendruck der Umgebung. Mit Annahme einer Unterschallströmung, wie sie beim atmosphärischen Plasmaspritzen vorliegt, wird auf Grundlage der Bernoulli-Gleichung für stationäre Strömungen die lokale Plasmageschwindigkeit nach Gleichung 6.16 berechnet. Die temperatur- und stoffabhängige Dichte wird in Abhängigkeit der lokal gemessenen Enthalpie- bzw. Temperaturwerte bestimmt [Rahm1995].

$$v_P = \sqrt{\frac{2(p_t - p_s)}{\rho_P(T)}} \quad (6.16)$$

6.8 SprayWatch

Das Partikeldiagnostiksystem SprayWatch der Firma Oseir ist beim Plasmaspritzen ein Messverfahren zur Bestimmung von Partikeleigenschaften, Temperatur, Geschwindigkeit sowie deren Verteilung im Spritzstrahl.

Die Kenntnis der Partikeleigenschaften stellt ein Hilfsmittel dar, um Zusammenhänge von

- a) Plasma-Partikel-Schicht zu beschreiben,
- b) Entwicklungen neuer Beschichtungsparameter zu erleichtern und
- c) Prozesse zu kontrollieren.

Das Funktionsprinzip der passiven, optischen und somit berührungslosen Messung basiert auf einer computergestützten Auswertung von Bildern der Partikel während der Flugphase im Spritzstrahl. Eine CCD-Kamera detektiert innerhalb eines spezifischen Messvolumens die emittierte elektromagnetische Strahlung der durchfliegenden Partikel. Die Größe des Messvolumens ist abhängig vom Abstand der Kamera zum Partikelstrahl und dem eingestellten Fokus. Bei den durchgeführten Messungen beträgt der Kameraabstand zum Spritzstrahl ca. 250 mm. Damit ergibt sich eine Höhe z und Breite x des Messvolumens von ca. $19 \times 25 \text{ mm}$. Die Messtiefe y ist abhängig von der sich automatisch einstellenden Blende der Kamera. Nach [Oseir2003] wird eine prozessspezifische Messtiefe von ca. 25–50 mm erreicht. Damit kann abhängig von der

räumlichen Ausdehnung des Spritzstrahls (Spritzstrahldivergenz) für den spezifischen Messabstand der gesamte oder ein Teil des Spritzstrahls gemessen werden (Abbildung 6.3).

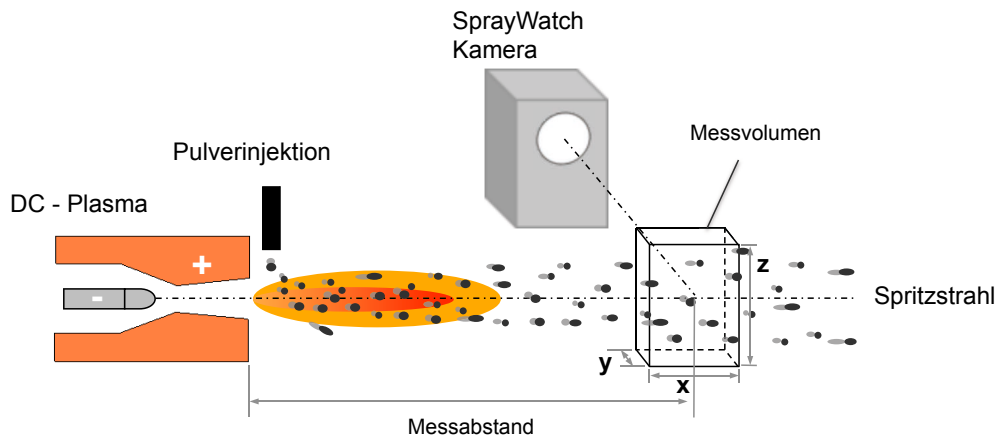


Abbildung 6.3: Messanordnung zum Bestimmen der Partikeleigenschaften im Spritzstrahl

Für die Messung der Partikeltemperatur, -geschwindigkeit und -verteilung werden kontinuierlich Bilder in einem Zeitintervall von ca. 1.2–1.6 s aufgenommen. Für jedes einzelne Bild werden die Mittelwerte der Partikeleigenschaften von einem Computer berechnet und über einen Monitor visualisiert.

Durch eine definierte Belichtungszeit der Kamera und aufgrund der Geschwindigkeit der durchfliegenden Partikel werden Streifenbilder erfasst. Über das Messen einzelner Streifenlängen l_P wird die Partikelgeschwindigkeit v_P aus der Belichtungszeit t_B und dem Abbildungsmaßstab β nach Gleichung 6.17 berechnet.

$$v_{\text{Partikel}} = \frac{l_P \cdot \beta}{t_B} \quad (6.17)$$

Die Bestimmung der Partikeltemperatur basiert auf einer pyrometrischen Messung, der sogenannten Zwei-Farben-Pyrometrie. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Partikel als graue Strahler vorliegen. Die von den Partikeln emittierte elektromagnetische Strahlung als eine Funktion der Wellenlänge ist abhängig von der Temperatur (Plancksche Strahlungsgesetz). Das Emissionsmaximum verschiebt sich nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz bei Temperaturerhöhung hin zu kleineren Wellenlängen. Mit der Messung der Intensität in zwei verschiedenen Wellenlängenbereichen wird die Temperatur bei der Zwei-Farben-Pyrometrie errechnet. Voraussetzung dafür ist, dass die Emessivität (Emissionsgrad $\varepsilon_1, \varepsilon_2$) innerhalb der unterschiedlichen Wellenlängenbereiche (λ_1, λ_2) bei den gemessenen Intensitäten konstant ist. Aus dem Verhältnis der zwei Intensitätsmessungen wird die Temperatur basierend auf Gleichung 6.18 berechnet [Zimm2007] [Khan1988].

$$T = C \cdot \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \left(5 \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1} - \ln \frac{N_1}{N_2} + \ln \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)}, \quad C = \frac{h \cdot c_0}{k} \quad (6.18)$$

C-Strahlungskonstante, h Plancksches Wirkungsquantum, k-Boltzmann-Konstante

Aufgrund dieser Messmethodik wird immer eine Oberflächentemperatur bestimmt, die abweichend von der Partikelkerntemperatur sein kann. Abbildung 6.4 stellt beispielhaft für eine Messung die Schlierenaufnahme der Partikel dar.

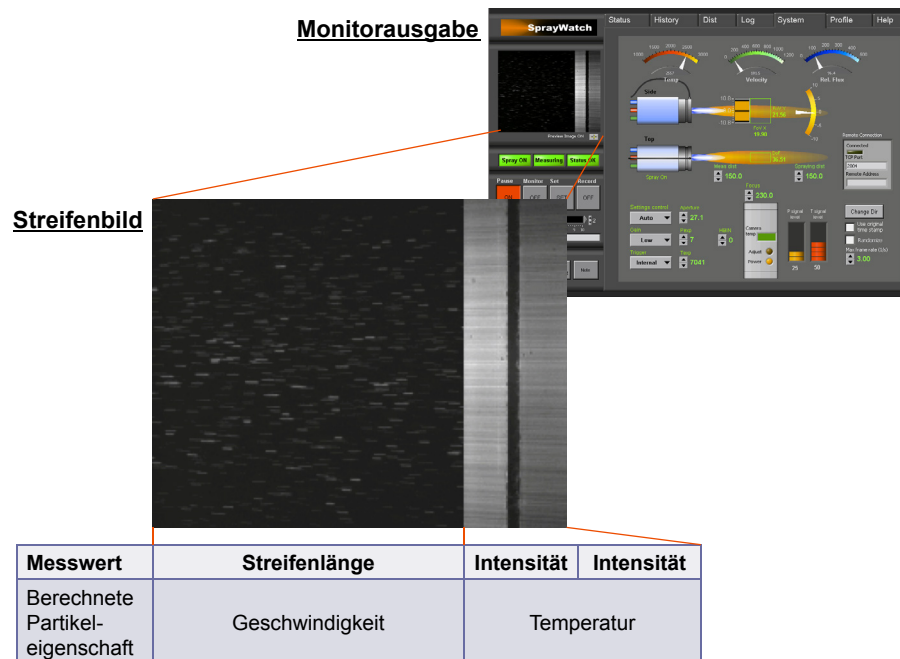


Abbildung 6.4: Schlierenaufnahme beim Messen der Partikeleigenschaften

6.9 In-Situ Coating Properties (ICP)

Das Messsystem ICP, In-situ coating properties wird beim thermischen Spritzen eingesetzt um mechanische Eigenschaften von Schichten bzw. von Schicht-Substrat-Systemen zu bestimmen. Dieses Messsystem ist eine Entwicklung von der Stony Brook Universität [USPa2000] und basiert auf einer Methode von Stoney [Ston1909] und Weiterentwicklung von Brenner und Senderoff [Bren1949]. Die Grundlage für das Messprinzip bildet der Kraft und Moment-Ausgleich zwischen Substrat und Schicht. Aufgrund der Schichthftung auf dem Substrat und den beschriebenen Vorgängen beim Schichtaufbau, üben die entstehenden Spannungen Kräfte auf das System Schicht-Substrat aus. Damit ein Kräftegleichgewicht zwischen Substrat und Schicht entsteht (gleiche und entgegengesetzte Kräfte), wird ein Biegemoment M induziert (Abbildung 6.5 (b)). Für eine spezifische Substratgeometrie und Substratwerkstoff verursacht dieses Biegemoment eine Krümmung des Schicht-Substrat-Systems [Mate2003] (Abbildung 6.5 (c)).

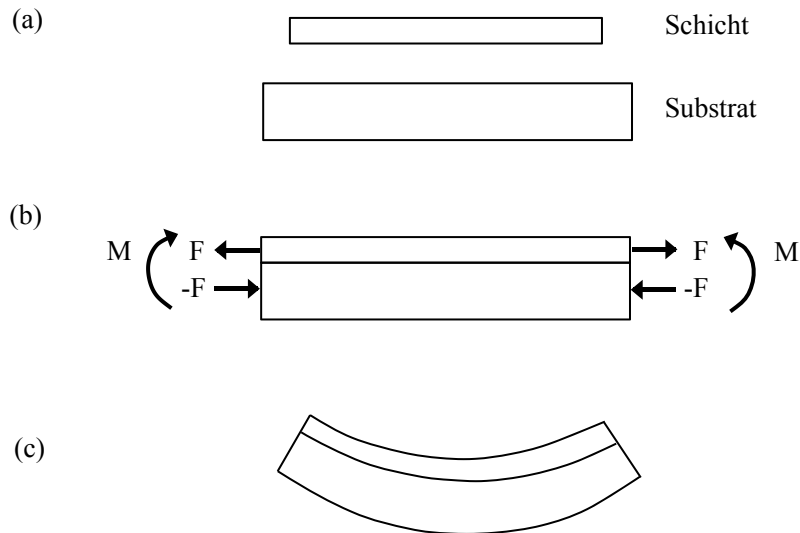


Abbildung 6.5: Schema der Spannungsentstehung und einsetzende Biegung beim Schichtauftrag [Mate2003]

Der ICP-Sensor misst während der Beschichtungsphase und der anschließenden Abkühlphase die Auslenkung des Schicht-Substrat-Systems sowie die Substrattemperatur. Durch eine kontinuierliche Aufzeichnung wird aus dem Verlauf von Krümmung und Temperatur die Spannungszustände und der Spannungsverlauf für die einzelnen Prozessphasen (Beschichtung, Abkühlung) bestimmt. Hierdurch können Rückschlüsse auf die Ausbildung/Interaktion der einzelnen Partikel/Splats mit dem Substrat und der Splats untereinander beim Schichtaufbau getroffen werden. Dabei wird zwischen drei Spannungsarten unterschieden:

- Entstehende Spannungen: mechanische innere Spannungen welche während der Beschichtung entstehen,
- Thermische Spannungen: Spannungen die aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht während dem Abkühlen nach der Beschichtung entstehen, und
- Eigenspannungen: verbleibender Spannungszustand nach dem Abkühlen des Schicht-Substrat-Systems auf Raumtemperatur.

Die Eigenspannung setzt sich hier aus der Summe der entstehenden Spannung und der thermischen Spannung zusammen.

Damit eine Auslenkung bzw. Krümmung des Schicht-Substrat-Systems beim Beschichten erfolgen kann, wird das Substrat beweglich über zwei Stifte am Messsystem fixiert (Abbildung 6.6). Drei auf die Rückseite des Substrates gerichtete Laser-Sensoren messen berührungslos die Krümmungsänderung während den verschiedenen Prozessphasen. Parallel erfolgt die Temperaturmessung über zwei Thermoelemente die ebenso auf der nicht zu beschichteten Seite mit dem Substrat kontaktiert sind.

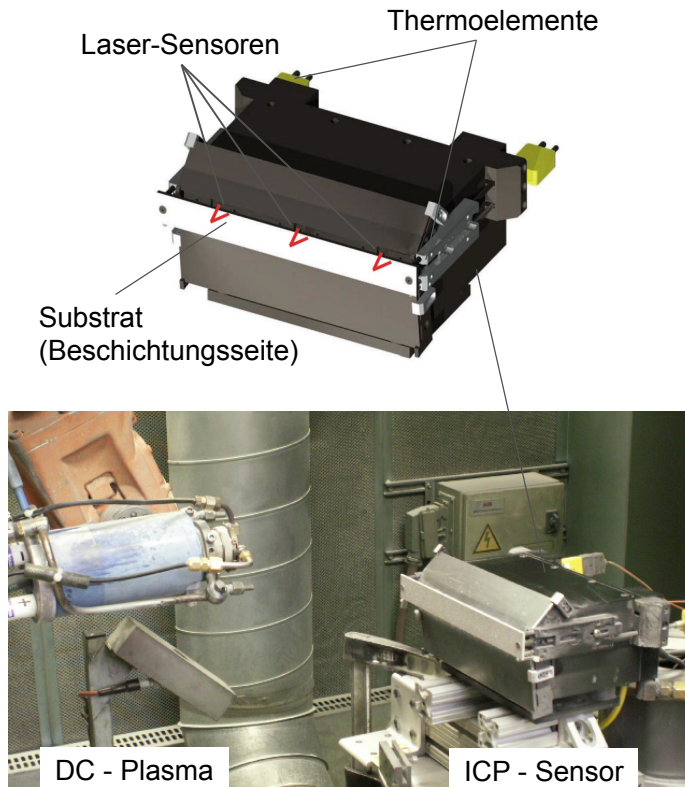


Abbildung 6.6: ICP-Sensor – Versuchsaufbau

Als Substrat für die Spannungsmessungen beim TBC-Beschichten dient ein Aluminiumstreifen mit 228.6 mm Länge, 25.4 mm Breite und einer Dicke von 3.97 mm, die Oberflächenrauheit beträgt $R_a = 2.5\text{--}4.0\ \mu\text{m}$. Die Beschichtung erfolgt horizontal in längsgerichtet über das spezifische mäanderförmige Bewegungsmuster und Spritzabstand für den jeweiligen Beschichtungsparameter. Abbildung 6.7 beschreibt den Bewegungsablauf auf dem Substrat und die Substratgeometrie.

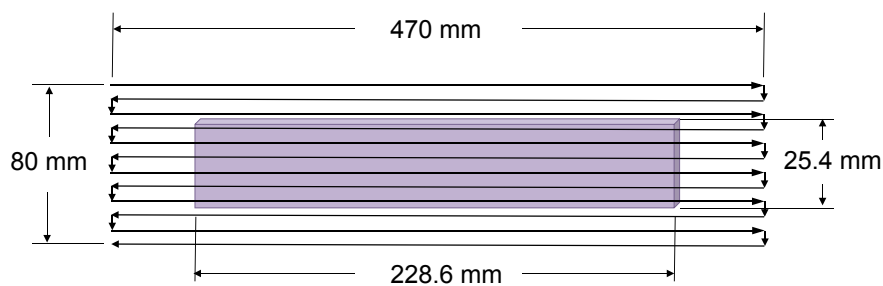


Abbildung 6.7: Substratgeometrie und Bewegungsmuster für das Messen der Spannungen des Schicht-Substrat-Verbundes mittels ICP Sensor

Die aufgenommenen Messdaten werden durch eine computergestützte Software erfasst und der grafische Verlauf von Krümmung und Temperatur in Echtzeit visualisiert. Beispielfhaft für eine Messung stellt Abbildung 6.8 den ausgegebenen grafischen Verlauf dar.

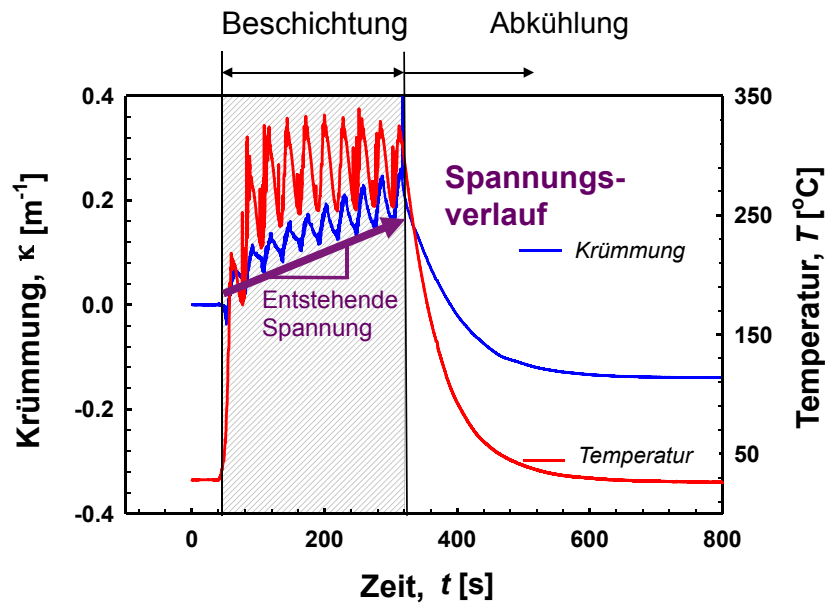


Abbildung 6.8: Mittels ICP-Sensor gemessener Krümmungs- und Temperaturverlauf eines Substrates während des Beschichtungsprozesses

Der anschließenden Berechnung der unterschiedlichen Spannungsgrößen bzw. -zustände liegen folgende theoretische Annahmen zugrunde:

Im Zusammenhang mit der gewählten Substratgeometrie wird angenommen, dass sich ein ebener Spannungszustand mit Spannungen in beiden Richtungen auf gleicher Ebene einstellt. Demzufolge berechnet sich der effektive Elastizitätsmodul für die Beschichtung bzw. das Substrat nach folgender Gleichung 6.19, 6.20 [Molz2008]:

$$E_B^{\text{eff}} = \frac{E_B}{1 - \nu_B} \quad (6.19)$$

$$E_S^{\text{eff}} = \frac{E_S}{1 - \nu_S} \quad (6.20)$$

E_B^{eff} - effektiver E-Modul der Schicht, E_S^{eff} - effektiver E-Modul des Substrates und ν_B bzw. ν_S die Poissonzahl für Schicht bzw. Substrat

Vorausgesetzt das die Schichtdicke pro Lage deutlich kleiner als die Substratdicke ist, kann die entstehende Spannung für jede Lage nach Gleichung 6.21 aus dem Kurvenverlauf Zeit-Krümmung berechnet werden [Ston1909] [Vala2010].

$$\sigma_e = \frac{E_S^{\text{eff}} \cdot d_S^2}{6} \frac{d\kappa}{d(d_B)}, \quad \kappa = \frac{1}{R} \quad (6.21)$$

R-Krümmungsradius

σ_e ist die entstehende Spannung für jeweilige aufgetragene Lage, d_S ist die Substratdicke und $d\kappa / d(d_B)$ beschreibt die Krümmung des Substrates in Abhängigkeit von der aufgetragenen Schichtdicke. Die Schichtdicke pro Lage d_B wird als bekannte Größe vorausgesetzt bzw. kann

nach dem Beschichten bestimmt werden. Damit ist die Berechnung der entstehenden Spannung unabhängig von der unbekanntem Größe des E-Moduls der Schicht.

Die thermische Spannung wird nach der Brenner und Senderoff's Gleichung für dicke Schichten aus der Änderung der Krümmung beim Abkühlvorgang bestimmt (Gleichung 6.22) [Bren1949].

$$\sigma = \frac{\kappa \cdot E_S \cdot d_S}{6d_B} \left[d_S + \left(\frac{E_B}{E_S} \right)^{5/4} \cdot d_B \right] \quad (6.22)$$

Diese semi-empirische Gleichung ist näherungsweise für Schichtdicken bis $0.5 d_S$ gültig. Neben den bekannten Größen Krümmung, Elastizitätsmodul des Substrates, Substratdicke und Schichtdicke enthält diese Gleichung eine weitere Unbekannte, den Elastizitätsmodul der Schicht. Dieser Elastizitätsmodul ist abhängig vom Schichtaufbau verbunden mit den jeweiligen Beschichtungsparametern und dem eingesetzten Spritzzusatz. Aus den gemessenen Werten von Krümmungs- und Temperaturänderung während dem Abkühlen wird der Elastizitätsmodul für den linear-elastischen Bereich nach Gleichung 6.23 berechnet [Molz2008] [Mate2003].

$$\frac{\Delta\kappa}{\Delta T} = \frac{6 \cdot E_B \cdot E_S \cdot d_B \cdot d_S \cdot (d_B + d_S) \cdot \Delta\alpha}{E_B^2 \cdot d_B^4 + E_B \cdot E_S \cdot d_B^3 \cdot d_S + 6 E_B \cdot E_S \cdot d_B^2 \cdot d_S^2 + 4 E_B \cdot E_S \cdot d_B \cdot d_S^3 + E_S^2 \cdot d_S^4} \quad (6.23)$$

$\Delta\alpha$ ist die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten für Schicht und Substrat. Gegensätzlich zu dem bekannten Ausdehnungskoeffizient des Substrats wird alpha der Schicht durch Dilatometrie bestimmt [Mate1999], [Mate2003].

6.10 Strömungssimulation

Die numerische Strömungsmechanik auch CFD – Computational Fluid Dynamics genannt wird in Bereichen der Forschung und Entwicklung angewendet um komplexe Strömungsvorgänge z.T. auch in Verbindung mit chemischen Reaktionen numerisch zu beschreiben. Mit ihrer Hilfe können im Strömungsfeld Größen berechnet werden deren experimentellen Ermittlung als sehr aufwendig, schwer zugänglich bzw. nicht messbar erscheinen. Gestützt auf leistungsfähigen Computern ist mit der numerischen Strömungsmechanik eine ganzheitliche Modellierung bzw. Simulationsberechnung von Strömungsvorgängen möglich. Dabei liefert die Visualisierung eines gesamten Strömungsvorganges eine Vielzahl von Informationen, die gegenüber der experimentellen Modellerhebung z.B. bei der Produktentwicklung Zeit- und Kostenvorteile verschafft [Merk2009].

Grundlage der kontinuumsmechanischen Beschreibung des strömenden Fluids bilden mathematische / physikalische Modelle. Dabei finden die Erhaltungsgleichungen von Masse, Impuls und Energie die auch als Navier-Stokes-Gleichungen bezeichnet werden in Verbindung mit weiteren fluidbeschreibenden Gleichungen (thermische Zustandsgleichung, kalorische Zustandsgleichungen, Stokes'sche Beziehungen für Normal- und Schubspannung) Anwendung [Lech2009]. Sie bilden zusammen ein System von partiellen Differentialgleichungen mit denen die Strömung des Fluids beschrieben werden kann. Da sich eine analytische Lösung der Differentialgleichungssysteme für die meisten Strömungsvorgänge verschließt, erfolgt bei der numerischen Strömungsmechanik eine approximative numerische Lösung des Strömungsvorganges durch Diskretisierung des Strömungsfeldes. Dabei wird das Strömungsgebiet (Rechengebiet) durch Erzeugen von Netz- bzw. Gitterstrukturen in endliche diskrete Zellen bzw. Raumpunkte unter-

teilt. Mit Hilfe mathematischer Lösungsverfahren wie Finite-Differenzen-, Finite-Volumen- oder Finite-Elemente- Verfahren werden die Differentialgleichungen für die einzelnen Zellen bzw. Raumpunkte gelöst. Um den Rechenaufwand zum Lösen komplexer Strömungsvorgänge zu reduzieren werden bei den meisten Simulationsprogrammen die gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen in Verbindung mit verschiedenen Turbulenzmodellen verwendet [Lech2009] [Laur2011].

7 Ergebnisse

7.1 Methodik der Prozessoptimierung

Die Methodik zur Effizienzsteigerung des bestehenden TBC-Beschichtungsprozesses beschränkt sich wie im Kapitel 4.6 beschrieben auf 12 definierte Prozessparameter. Um den Einfluss einzelner Prozessparameter auf den Beschichtungsprozess zu verifizieren, steht im Mittelpunkt der Methodik eine schrittweise Optimierung einzelner Prozessschritte. Im ersten Schritt, Versuchsreihe a) Anpassung der Plasmaeigenschaften, liegt der Schwerpunkt auf einer Steigerung des Auftragwirkungsgrads. Der zweite Schritt, Versuchsreihe b) die Optimierung der Partikeleigenschaften, beinhaltet das Anpassen der Schichteigenschaft des Porositätswertes in Abhängigkeit einer maximalen Auftragsrate. Der Schritt, Versuchsreihe c) das Anpassen der Schichtabscheidung, ist fokussiert auf die Realisierung einer homogenen Porositätsverteilung.

Als Messobjekte für die einzelnen Optimierungsschritte werden Spritzflecke, Strings und Beschichtungsplatten verwendet. Auf Basis des Wissenstandes zu Beginn der Forschungsarbeit stützt sich die Methodik zur Prozesseffizienzsteigerung auf den Einsatz der VMT_1.0 Düse. Zusammenfassend sind die durchgeführten Optimierungsschritte in Tabelle 7.1 dargestellt.

Tabelle 7.1: Optimierungsschritte der Methodik zur Prozesseffizienzsteigerung

Optimierungsschritt	Messobjekt	Entwicklungsziel
a) Anpassen der Plasmaeigenschaften	Spritzfleck	Maximieren des Auftragwirkungsgrads
b) Anpassen der Partikeleigenschaften	Spritzfleck und String	Porositätseinstellung bei maximalem Auftragwirkungsgrad
c) Anpassen der Schichtabscheidung	Beschichtungsplatte	homogene Porositätsverteilung

7.1.1 Optimierung der Plasmaeigenschaften, Versuchsreihe a)

Zur Optimierung der Plasmaeigenschaften im Hinblick den Auftragwirkungsgrad zu maximieren werden statische Spritzflecke als Messobjekt verwendet. Spritzflecke lassen sich schnell und einfach produzieren und liefern zeitnah Informationen über den Spritzprozess. Die Bewertung der Spritzfleckmorphologie und des Auftragwirkungsgrads lassen Rückschlüsse auf die Plasma- und Partikeleigenschaften zu. Mit diesem Messobjekt werden in dieser Versuchsreihe die Plasmaenthalpie, -temperatur, -leitfähigkeit und -geschwindigkeit sowie die Verteilung der Partikel im Spritzstrahl optimiert.

7.1.1.1 Plasmagaszusammensetzung

Um die Aufenthaltszeit der Partikel im Plasmafreistrahle zu erhöhen und eine minimale Partikelgeschwindigkeit im Auftreffmoment auf die Substratoberfläche zu erreichen, ist es notwendig, die Plasmageschwindigkeit über den Gesamtgasfluss auf ein Minimum zu reduzieren. Die Plasmaeigenschaften, Temperatur und Wärmeleitfähigkeit, die einen direkten Zusammenhang zum Aufschmelzverhalten der injizierten Partikel haben, werden bei dieser Versuchsreihe über

den Molekülgasanteil Wasserstoff im Plasmagas optimiert. Für die Einhaltung des Mindestspritzabstands von 150 mm wird für jedes spezifische Argon-Wasserstoff-Verhältnis der Gesamtgasdurchsatz variiert. Dabei wird ausgehend vom Standard-Prozess mit einem Gesamtgasdurchsatz von $30 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$ und dem Wissen das nur mit höheren Gasdurchsätzen der geforderte Spritzabstand zu realisieren ist [Thom2008] der Gesamtgasdurchsatz erhöht. Für diese abstandskonstante Maximierung des Auftragwirkungsgrads bleiben die Injektionsbedingungen unverändert, d.h. die Anordnung der Injektoren (Abbildung 5.4), das injizierte Pulver (Pulver A) und die Pulverfördertrate von $80 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ entsprechen den Werten der Ausgangssituation. Anlagedebedingt ist der maximale Wasserstoffdurchsatz begrenzt auf $7.5 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$.

Um den Einfluss des Wasserstoffs zu verifizieren, wird der geänderte Molekülgasanteil im Plasmagas über die Stromregelung kompensiert sowie eine konstante Leistung von 30 kW eingestellt. Inwieweit sich die notwendigen Stromstärken und die Auftragwirkungsgrade in Abhängigkeit des spezifischen Argon-Wasserstoff-Verhältnisses ändern, beschreiben die Abbildung 7.1 und Abbildung 7.2.

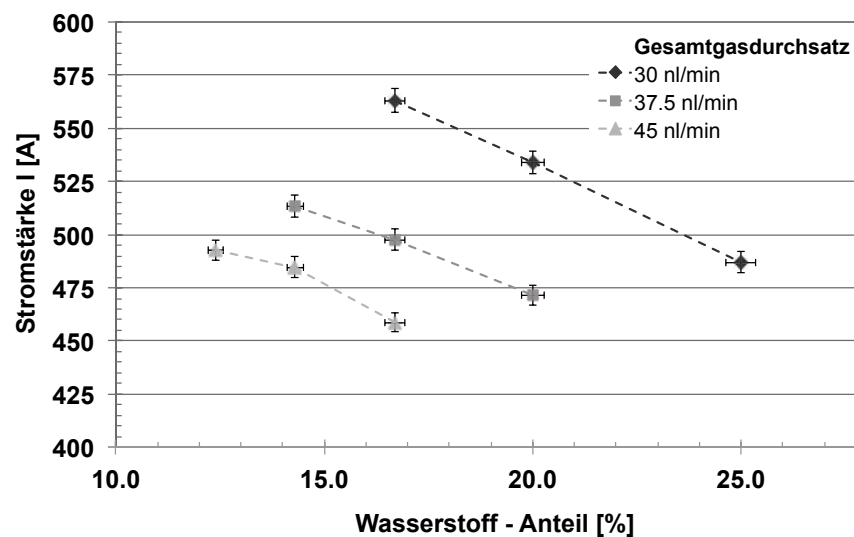


Abbildung 7.1: Einfluss des Argon/Wasserstoff-Anteils und des Gesamtgasdurchsatzes auf die Stromstärke bei konstant elektrischer Leistung, $P = 30 \text{ kW}$

Abbildung 7.1 verdeutlicht, dass mit höherem Wasserstoffanteil im Plasmagas sowie durch höhere Gesamtgasdurchsätze die Lichtbogenstromspannung steigt und entsprechend geringere Stromstärken notwendig sind, um eine konstante elektrische Leistung einzustellen.

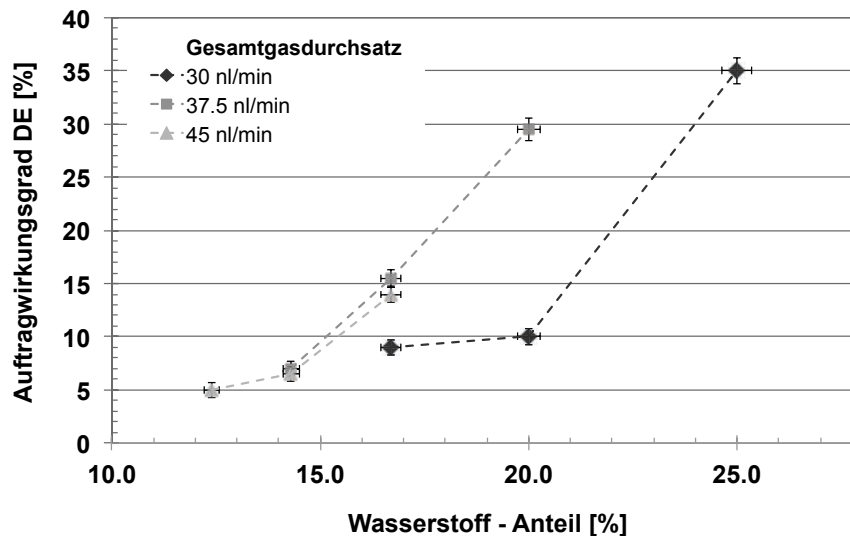


Abbildung 7.2: Einfluss des Argon/Wasserstoff-Anteils und des Gesamtgasdurchsatzes auf den Auftragwirkungsgrad bei konstant elektrischer Leistung, $P = 30 \text{ kW}$, Pulver A

Der Gesamtgasdurchsatz beeinflusst die Plasmageschwindigkeit und damit direkt verbunden die Beschleunigung der injizierten Partikel und deren Aufenthaltszeit im Plasma. Entgegen der Annahme, dass ein höherer Gasdurchsatz zu höherer Partikelbeschleunigung mit kürzerer Aufenthaltszeit führt, was folglich den Auftragwirkungsgrad negativ beeinflusst, steigt in dieser Messreihe der Auftragwirkungsgrad mit Gasdurchsatzserhöhung an (Vergleich Auftragwirkungsgrade 37.5 nl/min und 30 nl/min bei 16.7 % und 20 % Wasserstoff-Anteil). Als Ursache für diese Eigenschaft wird die zunehmende räumliche Ausdehnung des Plasmafreistrahls gesehen. Mit Erhöhen des Gasdurchsatzes nimmt die Plasmafreistrahllänge zu und die Isothermen hoher Temperatur dehnen sich. Die lokal konstant injizierten Partikel dringen zufolge verstärkt in Bereiche hoher Temperatur und werden eher aufgeschmolzen. Begrenzt wird die Eigenschaft durch das stetige Reduzieren der spezifischen Plasmaenthalpie mit steigendem Gasdurchsatz. Ist ein maximaler Auftragwirkungsgrad erreicht, führt ein weiteres Erhöhen des Gasdurchsatzes nicht zu höheren Auftragwirkungsgraden (Vergleich Auftragwirkungsgrade bei 16.7 % Wasserstoff-Anteil)

Mit Blick auf die einzelnen Gasdurchsätze (Abbildung 7.2) stellt der Molekülgasanteil des Wasserstoffs im Plasmagas eine fundamentale Einflussgröße auf die Steigerung des Auftragwirkungsgrads dar. Diese Eigenschaft wird auch durch die Untersuchungen von [Thom2008] bestätigt. Ausgehend von Abbildung 4.3 würde bei gleichem Energieinhalt im Plasma die Plasmatemperatur mit Erhöhen des Wasserstoffanteils sinken. Da der Gasdurchsatz aber über das Volumen und nicht über die Masse geregelt ist, bewirkt der Austausch von Argon mit Wasserstoff bei konstantem Volumenstrom, dass dem Plasmagenerator eine geringere Arbeitsgasmasse zugeführt wird. Mit konstant eingespeist elektrischer Leistung steigt die spezifische Enthalpie (massebezogen) entsprechend an und erhöht Temperatur/Wärmeleitfähigkeit des Plasmas was für das Aufschmelzen der Partikel von Bedeutung ist.

Abbildung 7.1 und Abbildung 7.2 verdeutlichen, dass auch eine Stromerhöhung den fehlenden Molekülgasanteil nicht ersetzen kann, um den Auftragwirkungsgrad zu steigern. Eine weitere Erklärung bringt die visuelle Betrachtung des Plasmafreistrahls. So konnte beobachtet werden, dass der Plasmafreistrahls sich mit steigendem Wasserstoffgehalt aufweitet und demzufolge die räumliche Ausdehnung der Isothermen hoher Temperatur zunimmt. Das vergrößerte „Plasmavolumen“ und die höhere Wärmeleitfähigkeit haben Einfluss nicht nur auf das Aufschmelz-

verhalten der injizierten Partikel, sondern auch auf die thermische Belastung der Brenneinheit. In Anbetracht des Anoden- und Kathodenverschleißes sowie der Limitierung der Anlage wird aus dieser Messreihe die Plasmagaszusammensetzung mit Argon-Wasserstoff-Anteil 4:1 (20 % Wasserstoff) und ein Gesamtgasdurchsatz von $37.5 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$ als Optimum definiert. Damit soll im ersten Schritt ein Erreichen der industriell geforderten Düsenstandzeiten von mindestens 20 h begünstigt werden [Mihm2012/1].

Für diese Gaszusammensetzung spiegelt sich das Funktionsprinzip der VMT_1.0 Düse als Diffusor im Radius und in der Länge des Plasmafreistrahls wider. Im Vergleich zur Standard-Düse (Abbildung 7.3) und den spezifischen Plasmaparametern ist bei verkürzter Strahllänge der Strahlradius des emittierten Plasmas der VMT_1.0 Düse vergrößert (Abbildung 7.4).

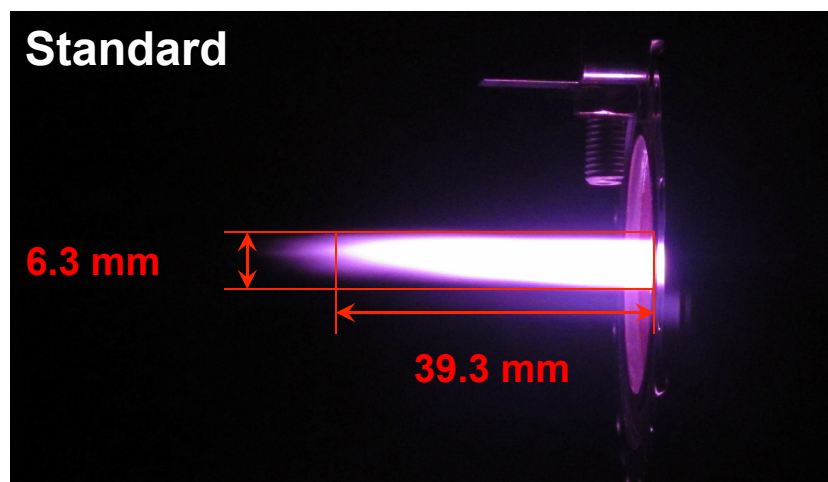


Abbildung 7.3: Plasmafreistrahls mit Standard-Plasmaparametern, Standard-Düse

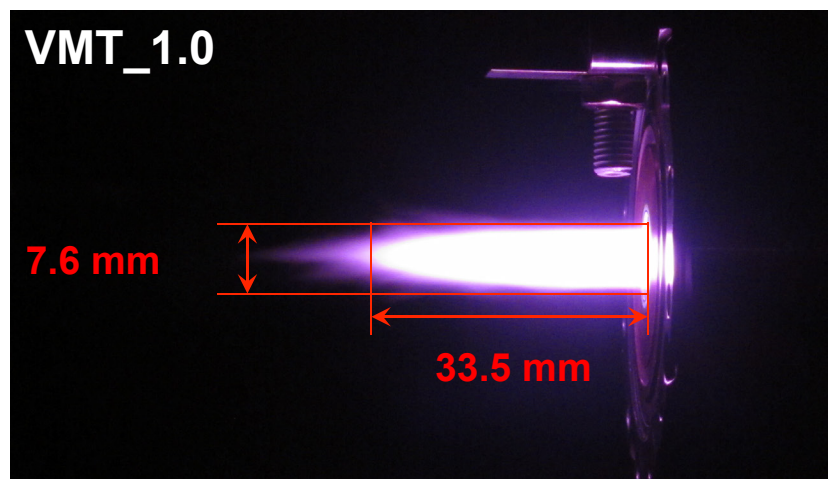


Abbildung 7.4: Plasmafreistrahls mit optimierten Plasmaparametern, VMT_1.0 Düse

Dadurch verbessert offensichtlich die Diffusorwirkung die Ausbildung eines aufgeweiteten axialsymmetrischen Plasmafreistrahls. Die Verschiebung der Isothermen um die Düsenmittellachse wird durch diese Eigenschaft reduziert und die Wahrscheinlichkeit des exakten „Treffens“ der injizierten Partikel in Bereiche hoher Temperatur begünstigt. Aufgrund dieser Plasmaeigenschaften (verkürzter und aufgeweiteter Plasmafreistrahls) erscheinen die Pulverinjektionsbedingungen des Standard-Beschichtungsprozesses (Abbildung 5.4) als nicht optimal für die VMT_1.0. Um die Aufenthaltszeit der Partikel im verkürzten Plasmafreistrahls zu erhöhen, wird

der Injektionspunkt näher zum Düsenausgang hin verschoben. Die Änderung des Injektionswinkels, ausgehend von 100° in Strömungsrichtung auf 90° , verbessert das Aufschmelzen, die DE steigt von ca. 28 % (Abbildung 7.2, 4:1 Ar-H₂) auf ca. 46 % an.

Neben der Aufenthaltszeit ist die Verteilung der Partikel im Spritzstrahl von entscheidender Bedeutung um ein orientierungsunabhängiges Bewegungsmuster des DC-Plasmas beim Beschichten zu realisieren. Für eine symmetrische Verteilung wird der Winkel der Injektoren zueinander angepasst und der Einfluss über die Spritzfleckausbildung bewertet.

Der Injektionswinkel von 90° , bezogen auf die zwei Injektoren, liefert für die VMT_1.0 Düse die optimalste Partikelverteilung im Spritzstrahl. Die sich ausbildende symmetrische Spritzstrahldivergenz resultiert in einer annähernd kreisrunden Spritzfleckausbildung. Die Spritzfleckgeometrie beschreibt die Form eines abgerundeten Kreiskegels. Die den Plasmaeigenschaften angepassten Injektionsbedingungen sind in Abbildung 7.5 dargestellt.

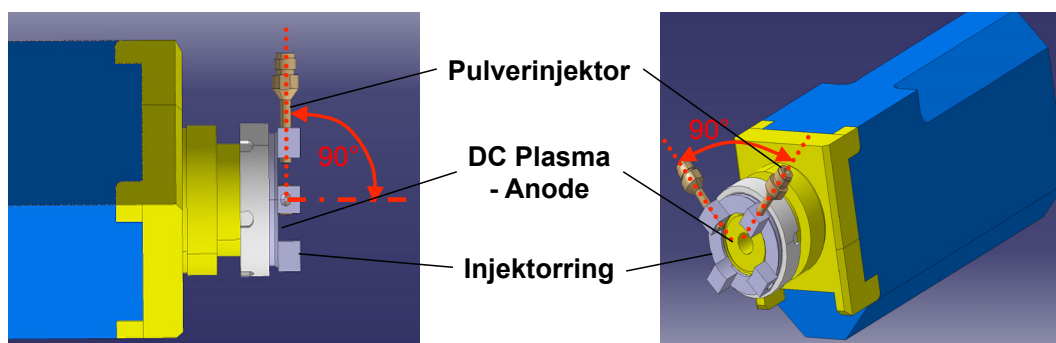


Abbildung 7.5: optimierte Pulverinjektionsbedingungen

Eine Mehrfachinjektion durch drei oder vier Injektoren könnte eine symmetrische Verteilung des Spritzzusatzes im Plasma und die Ausnutzung der Plasmaenergie weiter verbessern, was aber aufgrund der zur Verfügung stehenden Anlage mit zwei Pulverlinien nicht untersucht werden kann.

Als weitere Konsequenz des aufgeweiteten Plasmafreistrahls mit einer verbesserten Axialsymmetrie wird eine eindeutig zentrische Pulverinjektion definiert. Die Konstruktion des entwickelten Injektorrings fixiert den Injektionspunkt, in dem sich die zwei Pulverlinien kreuzen auf die Verlängerung der Düsenmittelachse. Abbildung 7.6 verdeutlicht die zentrische Injektion und die erreichte Spritzfleckgeometrie.

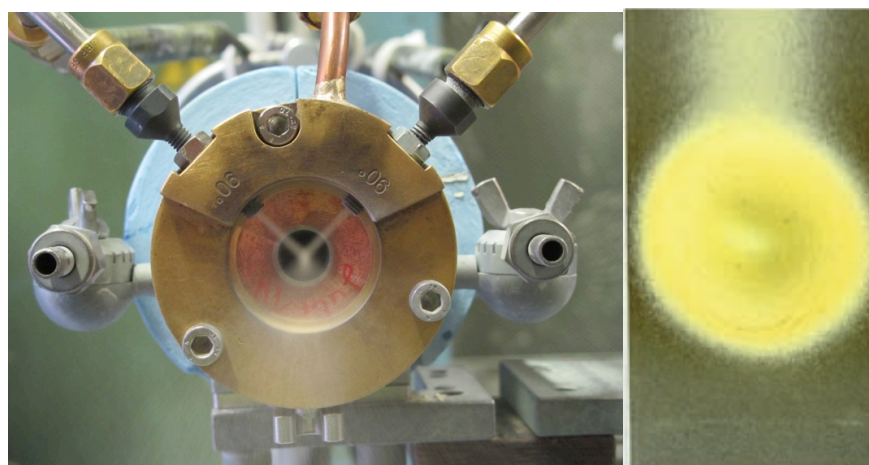


Abbildung 7.6: Pulverinjektion mit optimierten Injektorring und resultierende Spritzfleckgeometrie

7.1.1.2 Plasmaleistung

Da die Plasmaleistung den Wärme- und Impulsaustausch der injizierten Partikel beeinflusst, wird im zweiten Schritt der Einfluss der elektrischen Leistung für konstante Plasmagaswerte auf den Auftragwirkungsgrad untersucht. Für den gewählten Plasmagasparametersatz und die angepassten Pulverinjektionsbedingungen wird über die Stromregelung eine in Abhängigkeit des Auftragwirkungsgrades optimierte elektrische Leistung ermittelt. Die Bewertung der DE über Spritzflecke erfolgt bei dem geforderten Mindestspritzabstand von 150 mm und der Ausgangspulverfördertrate von $80 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$. Abbildung 7.7 stellt die leistungsabhängigen Auftragwirkungsgrade für die spezifische Plasmagaszusammensetzungen dar.

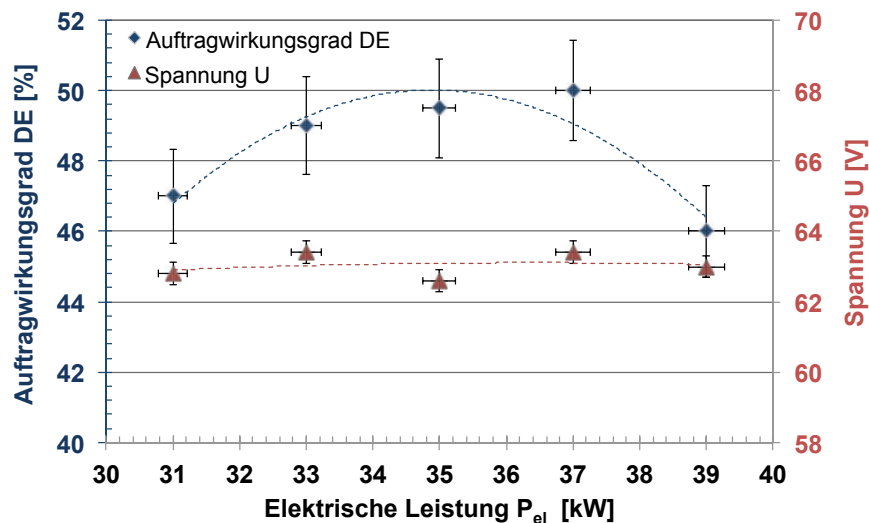


Abbildung 7.7: Einfluss der elektrischen Leistung auf Auftragwirkungsgrad und der Spannung, optimierter Plasmaparameter und Injektorring, Pulver A [Mihm2011]

Durch die kontinuierliche Stromerhöhung wird mehr Leistung im DC-Plasma umgesetzt und die Enthalpie und Temperatur des Plasmafreistrahlts steigt an. Die damit verbundene Erhöhung der temperaturabhängigen Stoffwerte Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit verbessern die Wärmeübertragung vom Plasma auf die Partikel. Begründet auf dem höheren Energieinhalt des Plasmas bei gleichzeitig höherer Wärmeleitfähigkeit steigt der Auftragwirkungsgrad mit der Erhöhung der elektrischen Leistung an.

Der maximale DE-Wert von 50 % stellt sich bei einer elektrischen Leistung von 37 kW ein. Danach führt eine weitere Stromerhöhung zu fallenden DE-Werten. Da mit steigender Plasmatemperatur die Plasmadichte sinkt, wird angenommen, dass mit Stromerhöhung die Plasmageschwindigkeit steigt. Dadurch ist die Partikelverweilzeit im Plasma negativ beeinflusst, sodass weniger Partikel aufgeschmolzen werden. Andererseits begünstigt ein höherer Energieeintrag ein mögliches Verdampfen der injizierten Partikel. Beide Effekte reduzieren ein Abscheiden schmelzflüssiger Partikel auf der Substratoberfläche und führen entsprechend zu kleineren DE-Werten.

Im Gegensatz zu klassischen, zylindrischen Düsenkonfigurationen stellt sich bei Stromerhöhung keine fallende U-I-Kennlinie ein. Die Werte der Lichtbogenströme im untersuchten Leistungsbereich sind nahezu konstant. Die damit verbundene konstante Lichtbogenlänge deutet auf eine Fixierung des Anodenfußpunkts des Lichtbogens in der Düse hin. In erster Annahme wird

dieser Effekt durch die Geometrie der VMT_1.0 Düse und der dadurch erzeugten Plasmaströmung hervorgerufen.

Für die spezifische Plasmagaszusammensetzung aus 7.1.1.1 ist in Abhängigkeit des DE's der optimierte Plasmaparameter für VMT_1.0 Düse wie in Tabelle 7.2 definiert. Sie stellt einen Vergleich der realisierten Plasmaparameter und der spezifischen Plasmaeigenschaften für die VMT_1.0 Düse und Standard-Düse dar.

Tabelle 7.2: Vergleich der Plasmaeigenschaften des Standard-Plasmaparameters mit optimiertem Plasmaparameter

Düse		Standard	VMT_1.0
Gasdurchsatz \dot{V} [nl·min ⁻¹]	Argon	24	30
	Wasserstoff	6.5	7.5
Stromstärke I [A]		436	590
elektr. Leistung P [kW] ¹		27	37
elektr. Leistung P [kW] ²		24.1	33.4
thermische Wirkungsgrad η_2		0.38	0.43
spezifische Enthalpie \bar{h}_{plasma} [J·kg ⁻¹]		1.23E+07	1.48E+07
Temperatur \bar{T}_{plasma} [K]		10400	11200
Wärmeleitfähigkeit $\bar{\lambda}_{plasma}$ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]		1.74	2.10
spezifische Wärmekapazität $\bar{c}_{p,plasma}$ [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]		2.55E+03	4.01E+03
Viskosität $\bar{\eta}_{plasma}$ [kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹]		2.73E-04	2.70E-04

Neben den Plasmaparametern ist in Tabelle 7.2 die eingespeiste elektrische Leistung der Stromquelle¹ und die tatsächliche elektrische Leistung am DC-Plasmagenerator² gegenübergestellt. Die Werte verdeutlichen, dass ein Leistungsverlust von ca. 10 % über die stromzuführenden Leitungen entsteht. Die berechneten Mittelwerte der Plasmaeigenschaften am Düsenausgang basieren auf der tatsächlich, eingespeisten elektrischen Leistung, gemessen am Plasmagenerator.

7.1.2 Optimierung der Partikeleigenschaften, Versuchsreihe b)

Der nächste Schritt der Methodik beinhaltet die Anpassung der Partikeleigenschaften auf die optimierten Plasmaeigenschaften (Tabelle 7.2, Versuchsreihe a). Als Messobjekte zur Bestimmung von DE und Porosität dienen Spritzflecke und Strings. Das Herstellen von Strings erfolgt nur durch die vertikale Bewegung des Spritzstrahls auf der Substratoberfläche. Überlappungen einzelner Spritzbahnen, wie sie beim Beschichten von Flächen üblich sind, werden ausgeschlossen. Damit ist die Porositätsausbildung (Schichteigenschaft) bei einem String maßgeblich durch die Partikeleigenschaften bestimmt. Effekte wie Substrattemperatur und Überlagerungen dichter und poröser Bereiche sind reduziert bzw. ausgeschlossen. Der String ist somit ein Messmittel, um vom Bewegungsmuster unabhängig Porosität bzw. Schichteigenschaften zu bestimmen.

7.1.2.1 Pulverförderrate und Trägergasstrom

Für die Effektivität des Prozesses ist entscheidend, dass möglichst viele schmelzflüssige Partikel pro Zeit auf der Substratoberfläche abgeschieden werden. Beeinflusst wird dies durch die Pulverförderrate und das Aufschmelzverhalten der injizierten Partikel im Plasmafreistrah.

Um die Plasmaenthalpie und den damit verbundenen Wärmestrom auf die Partikel optimal zu nutzen, muss die Pulverinjektion in die Bereiche höchster Temperatur erfolgen. Dabei werden möglichst lange Aufenthaltszeiten der Partikel im Plasma angestrebt um die In-Flight-Energie und somit ein Aufschmelzen zu verbessern.

Um eine optimale Injektion der Partikel in den viskosen Plasmafreistrah zu erzielen, wird die Injektionsgeschwindigkeit durch den Trägergasstrom beeinflusst. Eine Einflussnahme durch Variation des Injektorinnendurchmessers wird in dieser Arbeit nicht betrachtet. Die von [Thom2008] durchgeführten Untersuchungen zeigen für einen Injektorinnendurchmesser von 1.5–2.2 mm nur einen geringfügigen Einfluss auf den Auftragwirkungsgrad beim Spritzen von YSZ. Der als Optimum definierte Durchmesser von 2 mm bildet die Grundlage, um den Trägergasstrom und die Pulverförderrate im Hinblick auf den Auftragwirkungsgrad zu optimieren.

Die Variation der Parameter ist durch das Realisieren einer notwendigen Mindestpulverförderate von $80 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ begrenzt. Für eine kontinuierlich konstante Förderung eines Pulvermassenstroms von mindestens $40 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ je Injektor muss der Trägergasstrom (Argon) $> 1.4 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$ betragen. Bei geringeren Werten steigt die Wahrscheinlichkeit einer diskontinuierlichen Pulverförderung an. Ein möglicher Transportstau führt zum Verstopfen des Pulverfördersystems, verbunden mit Prozessabbrüchen.

Die Anzahl schmelzflüssiger Partikel im Spritzstrahl korreliert mit der Anzahl injizierter Partikel und wird über die Pulverförderrate eingestellt. Aufgrund der begrenzten räumlichen Ausdehnung und des spezifischen Energieinhalts des Plasmas ist die maximale Anzahl schmelzflüssiger Partikel begrenzt. Ebenso können mögliche Reibungsverluste durch erhöhte Pulverförderrate die Injektionsgeschwindigkeit reduzieren und müssen durch das Trägergas ausgeglichen werden.

Die Anpassung der Pulverförderrate und der Trägergasströme auf die spezifischen Plasmaeigenschaften (Tabelle 7.2) erfolgt über das Messen des Auftragwirkungsgrads von Spritzflecken. Der Spritzabstand ist für alle Versuche konstant 150 mm. Die Abhängigkeit der Pulverförderrate, des Trägergases, des Auftragwirkungsgrads und des Schichtauftrages pro Zeit sind in Abbildung 7.8 dargestellt.

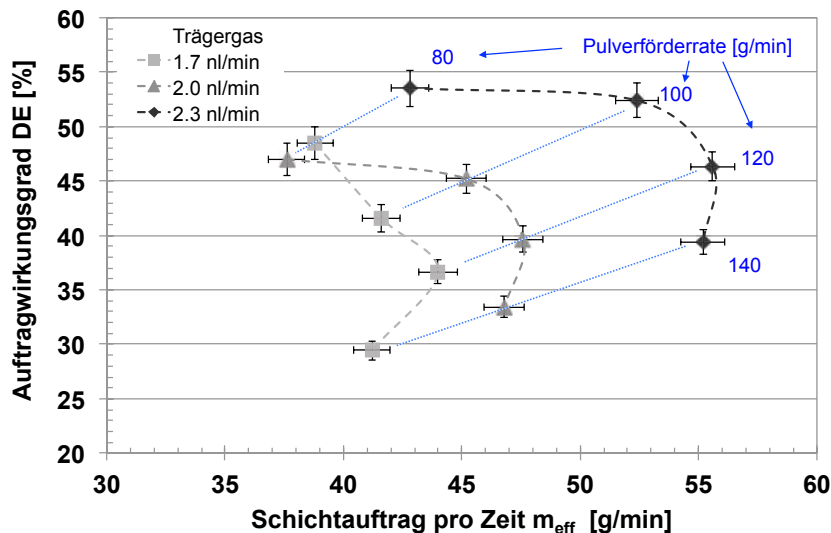


Abbildung 7.8: Einfluss des Trägergasdurchsatzes und der Pulverförderrate auf den Auftragwirkungsgrad und den effektiven Schichtauftrag pro Zeit, optimierter Plasmaparameter und Injektorring, Pulver A

Aus der graphischen Darstellung geht hervor, dass der Auftragwirkungsgrad entscheidend von Pulverförderrate und dem Trägergas beeinflusst ist. Die höchsten Auftragwirkungsgrade werden für alle Trägergasströme durch die niedrigste Pulverförderrate von $80 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ erzeugt. Der maximale Auftragwirkungsgrad von ca. 53 % stellt sich bei den höchsten Injektionsgeschwindigkeiten erzeugt durch den Trägergasstrom von $2.3 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$ ein. Niedrigere Injektionsgeschwindigkeiten (Trägergasstrom $1.7 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$ und $2.0 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$) reichen nicht aus um die Partikel in die Plasmastrahlachse zu injizieren. Die Auftragwirkungsgrade liegen dementsprechend auf einem niedrigeren Niveau. Das stärkere Absinken des Auftragwirkungsgrads bei $1.7 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$ Trägergas von $80 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ Pulverförderrate zu $100 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ kann durch die Reibung der Partikel im Fördersystem erklärt werden. Bei geringen Trägergasströmen mit geringen Strömungsgeschwindigkeiten führt eine Pulverförderraterhöhung verbunden mit zunehmender Reibung zu deutlich niedrigeren Injektionsgeschwindigkeiten. Die Partikel werden folgend nicht ausreichend in das Plasma injiziert und der Auftragwirkungsgrad bricht ein.

Mit Erhöhen der Pulverförderrate sinkt der Auftragwirkungsgrad bei gleichzeitigem Anstieg des Schichtauftrages pro Zeit. Der maximale Schichtauftrag pro Zeit stellt sich bei einer Pulverförderrate von $120 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ ein. Mit dieser Förderrate setzt die Sättigung der Aufschmelzfähigkeit ein. Ein weiteres Anheben der injizierten Partikelanzahl durch Erhöhen der Pulverförderrate bewirkt ein Absinken des Schichtauftrages pro Zeit, was mit der gegenseitigen Abschirmung der Partikel im Plasma beschrieben werden kann.

Bezogen auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses muss der Auftragwirkungsgrad und der Schichtauftrag pro Zeit im Zusammenhang betrachtet werden.

Der Kompromiss aus geringem Pulververlust bei hohem Schichtauftrag stellt sich für die spezifischen Plasmaparameter und Injektionsbedingungen bei einer PFR von $100 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ und einem Trägergasstrom von $2.3 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$ ein. Die DE mit 52 % für diese optimierte Förderrate resultiert in einem effektiven Schichtauftrag pro Zeit von ca. $52 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$.

7.1.2.2 Kornfraktion und Spritzabstand

Das Einstellen spezifischer Partikeleigenschaften, die zu einer definierten Schichtporosität führen, erfolgt durch Anpassen des Spritzabstandes und der Korngrößenverteilung des Spritzzusatzes. Unter Verwendung der DE-Wert optimierten Plasma- sowie Injektionsparameter und bei konstantem Spritzabstand von 150 mm wird der minimal notwendige Porositätswert beim Spritzen von Strings unterschritten. Im Vergleich zum Standard-Beschichtungsprozess mit einer mittleren String-Porosität von ca. 17 % werden für die optimierten Plasmaparameter unter Verwendung des Pulvers A mittlere Porositäten von ca. 12 % erreicht. Dabei sind die Auftragwirkungsgrade der Strings mit 35 % des Standard-Parameters und 51 % des optimierten Parameters mit den Werten der Spritzflecke vergleichbar.

Aufgrund der notwendigen Orientierung des Doppelspritzfleckes von 8–13° des Standard-Prozesses, stellt sich beim Spritzen von 30 Lagen eine String-Breite von ca. 20 mm ein. Dagegen bildet sich wegen der aufgeweiteten Spritzstrahldivergenz der neuen Parameter bei gleicher Lagenanzahl eine Breite von ca. 40 mm aus. Die maximale Schichtdicke pro Lage im Zentrum des Strings ist für beide Parameter konstant 20 µm. Abbildung 7.9 stellt einen Vergleich der Strings, gespritzt mit Pulver A, für den Standard-Prozess und den optimierten Plasmaparametern dar.

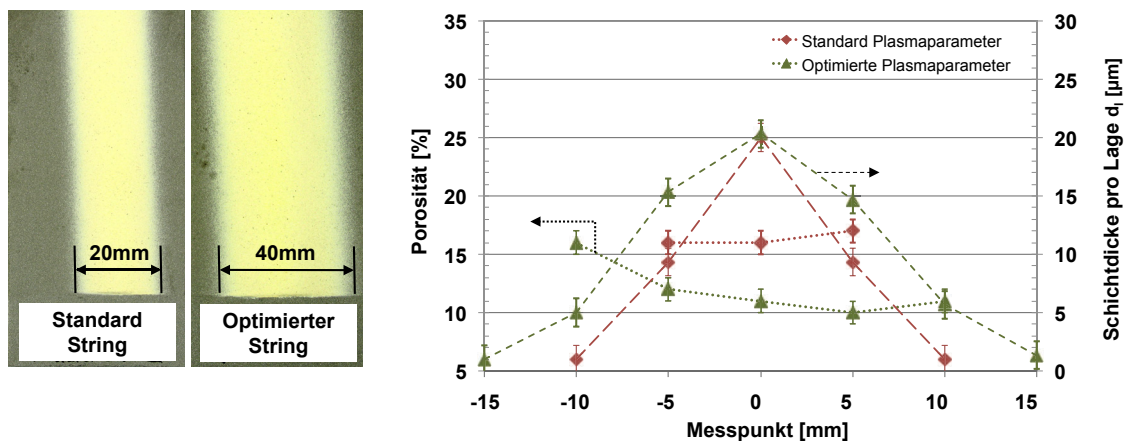


Abbildung 7.9: Porositäts- und Schichtdickenverteilung im String, Standard-Beschichtungsparameter sowie optimierter Plasmaparameter und Injektorring, Pulver A

Aufgrund der geringeren String-Breite des Standard-Prozesses beschränken sich die metallografischen Untersuchungen auf einen kleineren Bereich. Die Schlitfbilder zeigen über die horizontale Breite eine relativ homogen verteilte Porosität für die Ausgangsparameter (drei Messpunkte). Für die neuen Plasmaparameter (Vergleich Tabelle 7.2) verteilt sich die reduzierte Porosität inhomogen über die String-Breite (Abbildung 7.10: Querschliffe der Strings, Standard-Beschichtungsparameter (oben) sowie optimierter Plasmaparameter und Injektorring (unten), Pulver A, Spritzabstand 150 mm). Um das Zentrum des Strings (Messpunkt 0), dem Maximum der Schichtdicke, bildet sich eine dichtere, kompaktere Schichtstruktur aus. Diese ist gekennzeichnet durch eine reduzierte Anzahl sowie Größe von Poren. Kleine vertikale und horizontale Mikrorisse weisen auf Spannungen durch einen erhöhten Wärmeeintrag beim Beschichten hin. Für den Einsatz des TBC-Schichtsystems sind diese mit geringen Porositätswerten verbundenen Spannungsrisse unerwünscht. Diese Schichteigenschaften verdeutlichen den Konflikt zwischen dem Einstellen einer hohen Schichtporosität bei gleichzeitiger Realisierung von hohen DE-Werten (Abbildung 7.11, Abbildung 7.12).

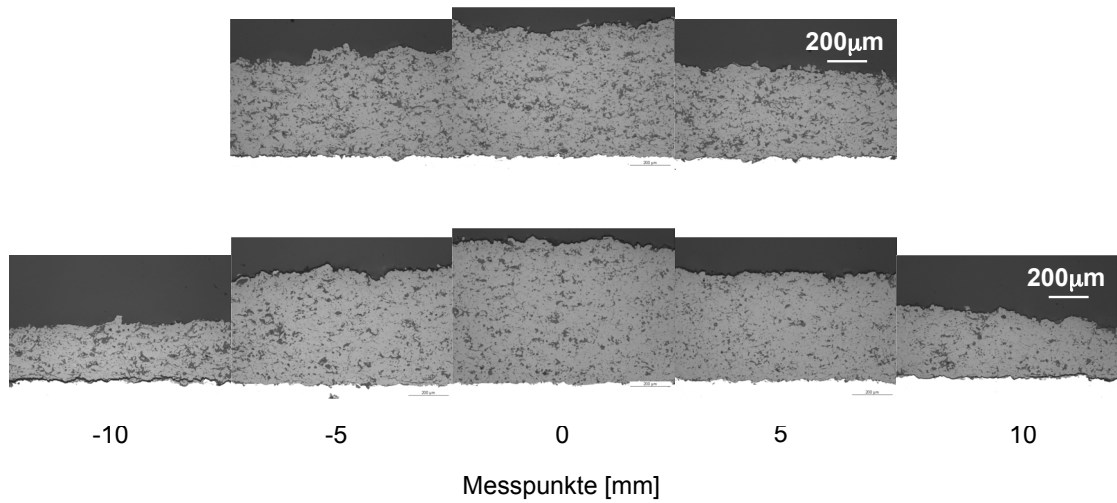


Abbildung 7.10: Querschliffe der Strings, Standard-Beschichtungsparameter (oben) sowie optimierter Plasmaparameter und Injektorring (unten), Pulver A, Spritzabstand 150 mm

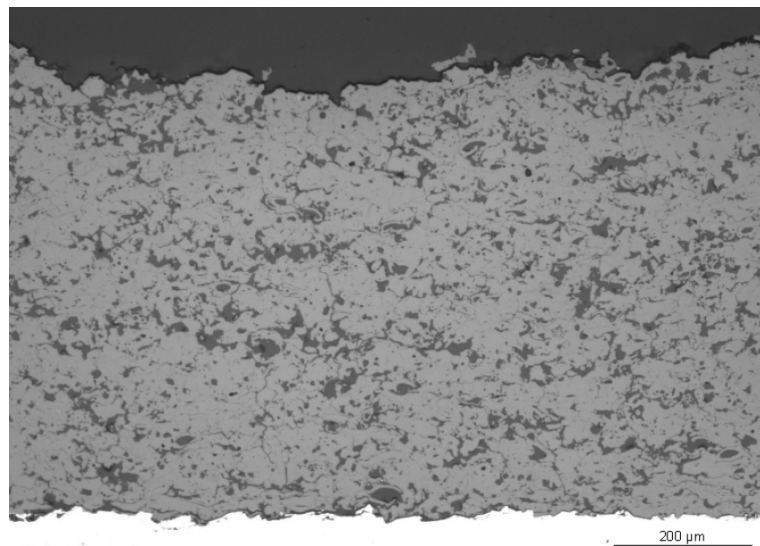


Abbildung 7.11: Querschliff des String-Zentrums, hergestellt mit Standard-Beschichtungsparameter, Pulver A, Spritzabstand 150 mm, Porosität 17 %, DE 35 %

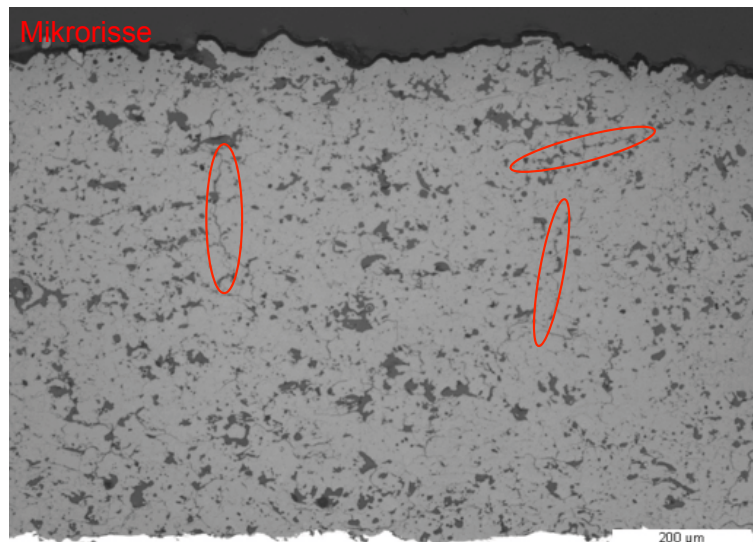


Abbildung 7.12: Querschliff des String-Zentrums, hergestellt mit optimiertem Plasmaparameter und Injektoring, Pulver A, Spritzabstand 150 mm, Porosität 11 %, DE 51 %

Als Ursache für die relativ dichte Schichtstruktur wird eine hohe Dichte (Anzahl pro Fläche) schmelzflüssiger Partikel angenommen, die eine hohe kinetische Energie zum Zeitpunkt des Auftreffens auf die Substratoberfläche besitzen. Um die Bildung der globularen Porosität zu begünstigen, ist es notwendig die Wärmestromdichte und die Partikelgeschwindigkeit im Auftreffmoment zu reduzieren.

Da die Plasmaparameter durch die vorangegangenen Optimierungen als fixiert gelten, werden die Partikeleigenschaften über die Variation des Spritzabstands beeinflusst. Seine Erhöhung verlängert die Flugphase der Partikel im Spritzstrahl. Wegen dem Abbremsen der Partikel im Flug, vom Zeitpunkt des Verlassens des Plasmafreistrahls bis zum Substrat, bedeutet eine Abstandserhöhung eine Verringerung der Partikelgeschwindigkeit. Die längere Flugphase hat zur Folge, dass mehr Energie an die Umgebung abgegeben wird. Von der sich ausbildenden Spritzstrahldivergenz wird auch die Anzahl der auftreffenden Partikel pro Fläche und somit die Wärmestromdichte auf das Substrat beeinflusst.

Die Änderungen der Spritzabstände von 150 mm auf 160 mm und 170 mm zeigen für die neuen Plasma- und Injektionsparameter unter der Verwendung des Pulvers A nur einen ungenügenden Einfluss auf die mittlere Porosität der Strings. So steigt zwar bei der Abstandserhöhung von 150 mm auf 160 mm die mittlere Porosität um 3 % auf ca. 15 % an, aber gleichzeitig wird der Auftragwirkungsgrad auf 43 % reduziert. Bei einer weiteren Abstandserhöhung auf 170 mm sinkt der schmelzflüssige Partikelanteil im Auftreffmoment stark ab, die DE ist deutlich verringert und die Porosität steigt nicht weiter an. Die mittleren Porositäten für Pulver A liegen für alle Spritzabstände unter dem erforderlichen Mindestwert. Abbildung 7.13 und Abbildung 7.14 stellen den Zusammenhang zwischen Spritzabstand und DE für die optimierten Plasmaparameter unter Verwendung des Pulvers A dar.

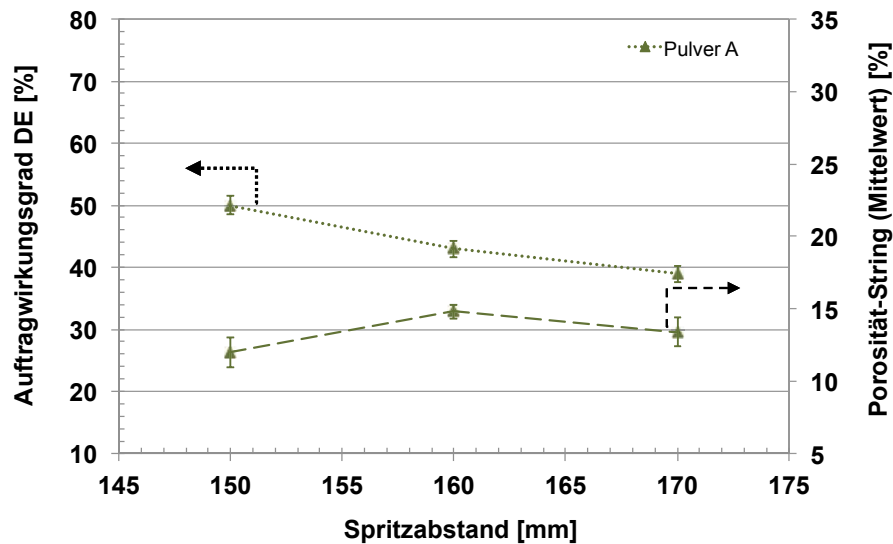


Abbildung 7.13: Einfluss des Spritzabstandes auf DE und Porosität der Strings (Mittelwert), optimierter Plasmamparameter und Injektoring, Pulver A

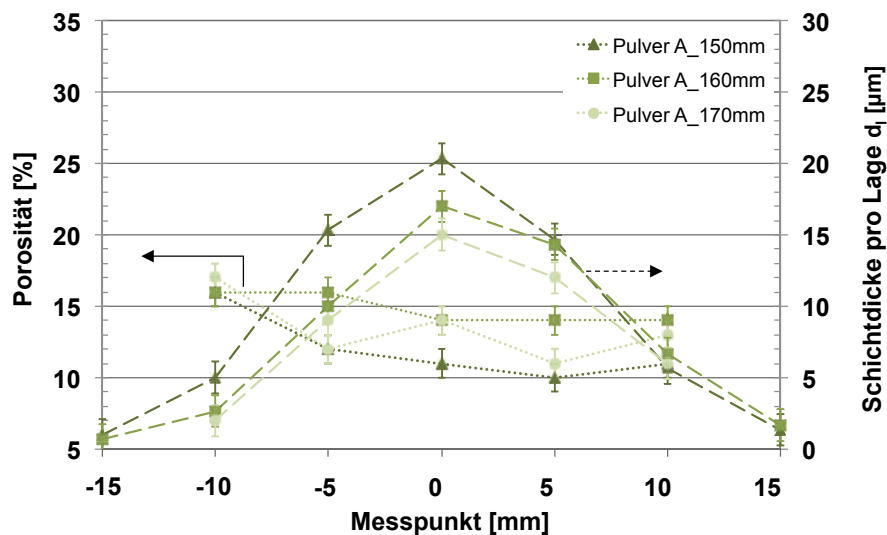


Abbildung 7.14: Einfluss des Spritzabstandes auf Porositäts- und Schichtdickenverteilung im String, optimierter Plasmamparameter und Injektoring, Pulver A

Eine Ursache für diese Schichteigenschaften liegt in der Korngrößenverteilung des injizierten Spritzzusatzes (Pulver A, $-125+16$) im Zusammenhang mit den Eigenschaften des hochenergetischen Plasmasfreistrahls (Tabelle 7.2). So sind die Partikel mit kleinen Durchmessern (Feinanteil) am stärksten von den höheren Plasmatemperaturen, verbunden mit den höheren Wärmeleitfähigkeiten, beeinflusst.

Kleinere Partikel benötigen aufgrund ihrer geringeren Masse weniger Energie und somit weniger Zeit bis zum vollständigen Aufschmelzen als größere (Vergleich Abbildung 4.12). Ist die Partikelverweilzeit im Plasma bzw. der Energieeintrag (Vergleich Gleichung 4.13) zu hoch, führt ein Verdampfen zum Absinken der Effektivität. Ebenso werden kleinere Partikel im Plasma stärker beschleunigt. Wird dadurch eine höhere Geschwindigkeit im Moment des Auftreffens auf der Substratoberfläche erreicht, nimmt die Ausbildung einer globularen Porosität ab (dichtere Schichten). Größeren Partikeln kann entsprechend mehr Energie zugeführt werden. Ebenso nimmt die Partikelbeschleunigung im Plasma ab. Beide Eigenschaften begünstigen eine

niedrigere Auftreffgeschwindigkeit auf die Substratoberfläche sowie eine geringere Partikeltemperatur. Nach Kapitel 4.4.2 wird dadurch eine Ausbildung einer globularen Porosität begünstigt. Schlussfolgernd ist ein Anpassen der Korngrößenverteilung des Spritzzusatzes auf die neuen Plasmaeigenschaften notwendig. Dazu wird die Streubreite der Korngrößenverteilung des ursprünglichen Pulvers (Pulver A) reduziert und in den Bereich größerer Partikel verschoben. Bei konstanter Pulverfördertrate von $100 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ und unter Beibehaltung der maximalen Korngröße von $125 \mu\text{m}$ wird der Feinanteil des Spritzzusatzes schrittweise herabgesetzt. Damit ändert sich nicht die notwendige Gesamtschmelzwärme, lediglich die Schmelzwärmen und die Aufschmelzzeiten für die einzelnen Kornfraktionen innerhalb der verschiedenen Streubänder verschieben sich.

Der Einfluss der untersuchten Korngrößenverteilungen der einzelnen Pulver auf die Porosität für die optimierten Plasmaparameter ist in Abbildung 7.15 dargestellt. Durch die Reduzierung des Anteils kleiner Partikel im Spritzzusatz steigt die Porosität bei konstantem Spritzabstand von 150 mm an. Für das Pulver C mit der kleinsten Streubreite und dem höchsten Anteil großer Partikel wird die maximale mittlere String-Porosität von 18 % im Vergleich zu Pulver A mit 12 % Porosität erreicht. Verbunden mit der Porositätszunahme steigt mit reduziertem Feinanteil ebenso die Schichtdicke pro Lage der Strings an.

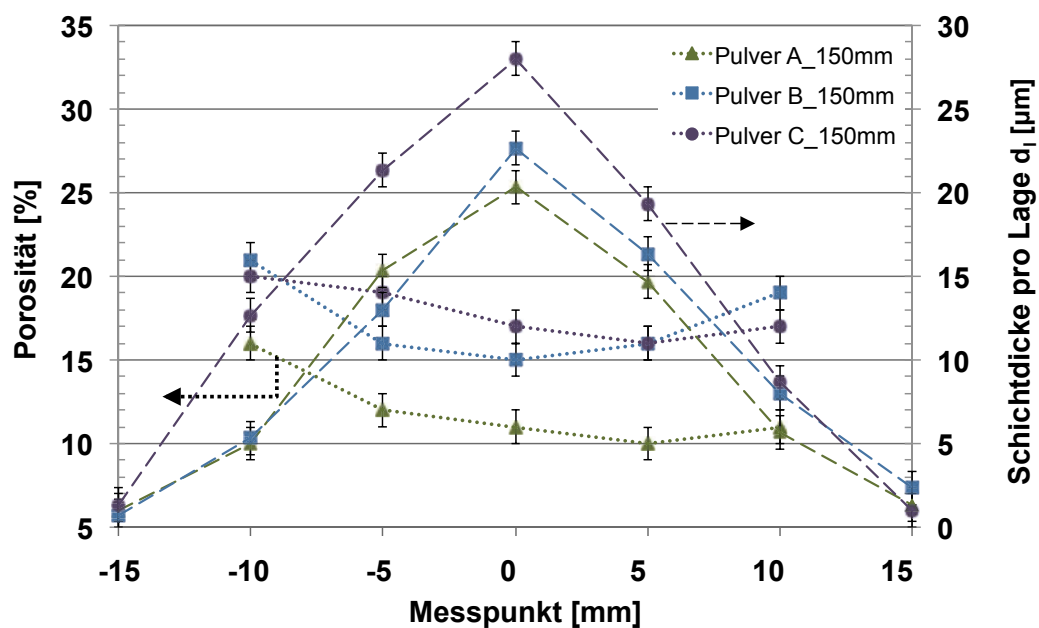


Abbildung 7.15: Einfluss des Spritzzusatzes- Pulver A, B, C auf Porositäts- und Schichtdickenverteilung im String, optimierter Plasmaparameter und Injektoring, Spritzabstand 150 mm

Die Porositätsverteilung der Strings über die gesamte String-Breite ändert sich, ist aber im Verlauf für die einzelnen Pulver vergleichbar. Die metallografischen Schliffbilder zeigen, dass sich die Porositätsminima um das String-Zentrum, dem Bereich höchster Schichtdicke ausbilden (Abbildung 7.16). Die Dichte der auftreffenden, schmelzflüssigen Partikel sowie der Wärmeeintrag in das Substrat bzw. in die Schicht sind in diesem Bereich am höchsten. Zu den Auslaufgebieten der Strings hin nehmen diese Größen ab und die Porosität steigt auf ein Maximum an. Die leicht erhöhten Porositätswerte im linken Bereich der Strings (Messpunkte $-15/-10$ in Abbildung 7.15 und Abbildung 7.16) wurden zu diesem Zeitpunkt des Projektes mit der Rotation des Plasmafreistrahls und damit verbunden einer Ablenkung der injizierten Partikel begründet.

Bezogen auf die VMT_1.0 Düse mit der spezifischen Pulverinjektion wurde angenommen, dass der Feinanteil des Pulvers nicht vollständig in das Plasma eindringt und im Randbereich des Plasmafreistrahls mitrotiert. Dies diente als Erklärung der Porositätsmesswerte an den Messpunkten -5/-10.

Im Laufe der Arbeit erwies sich die Annahme der Übertragung eines rotierenden Plasmafreistrahls auf die VMT_1.0 als falsch. Die eigentliche Ursache ist in Kapitel 7.3 beschrieben.

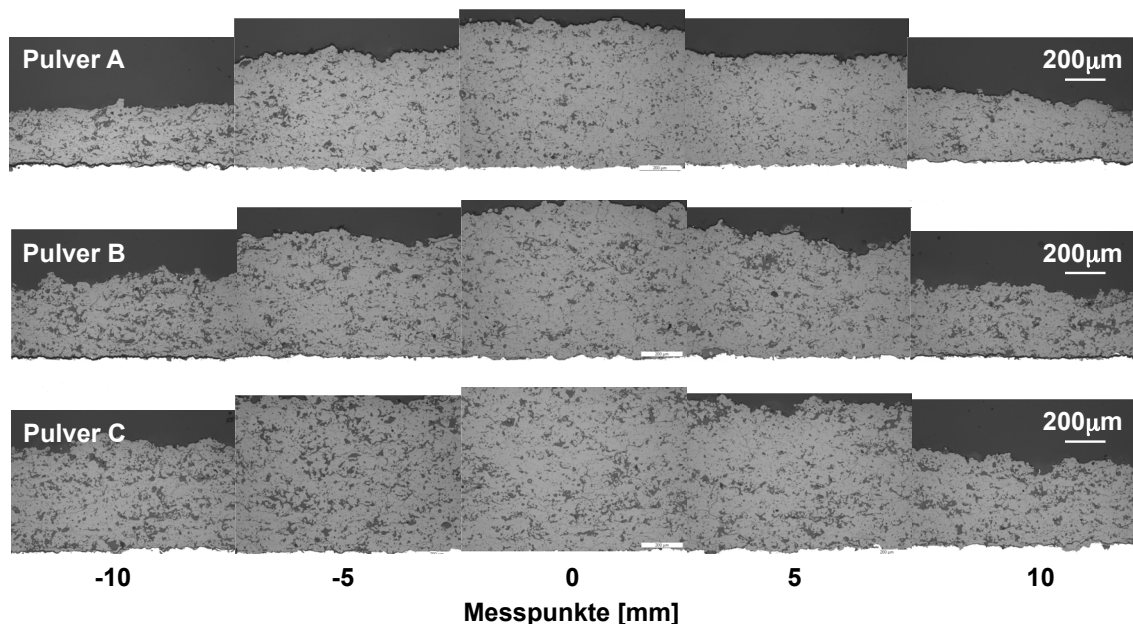


Abbildung 7.16: Querschliffe der Strings, hergestellt mit unterschiedlichem Spritzzusatz- Pulver A, B, C, optimierter Plasmaparameter und Injektoring, Spritzabstand 150 mm.

Neben dem Anstieg der Schichtporosität durch Reduzieren des Feinanteils steigen auch die Auftragwirkungsgrade an. Begründet auf diesem Sachverhalt ist davon auszugehen, dass der geringere Feinanteil zu einem höheren, schmelzflüssigen Partikelanteil mit einer geringeren Partikelgeschwindigkeit im Auftreffmoment führt. Dadurch ist Porositätsausbildung sowie die DE-Erhöhung begünstigt. Die höchsten Auftragwirkungsgrade werden mit DE ca. 67 % bei einer mittleren Porosität von ca. 18 % mit Pulver C erreicht. Der Vergleich der einzelnen Schliffbilder der Strings zeigt, dass die Anzahl und die Größe der Poren zu größeren Partikeln hin zunimmt. Pulver C führt zu den größten Poren in der Schicht im Vergleich zu Pulver A und B.

Für alle Pulver bilden sich die geringsten Porositäten im Zentrum des Strings (höchster Wärmeintrag) aus. Da beim flächigen Beschichten eines Substrats die Schicht maßgeblich durch diesen Bereich erzeugt wird, ist es notwendig, eine entsprechende Schichtqualität (-Porosität) im String-Zentrum zu realisieren. Für Pulver A wird die benötigte Porositätsklasse nicht erreicht. Pulver B und C weisen trotz des höheren Porositätsniveaus aufgrund der hohen DE-Werte einzelne Spannungsrisse im String-Zentrum auf. Diese Mikrorisse gehen von einzelnen Poren aus und laufen in dichte Bereiche der Schicht. Für entsprechende Anwendungen des TBC-Schichtsystems ist diese Rissbildung beim Beschichten unerwünscht. Ebenso ist die Porosität nicht homogen verteilt. Abbildung 7.17 und Abbildung 7.18 verdeutlichen im Querschliff die Schichtmorphologie im String-Zentrum für Pulver B und Pulver C.

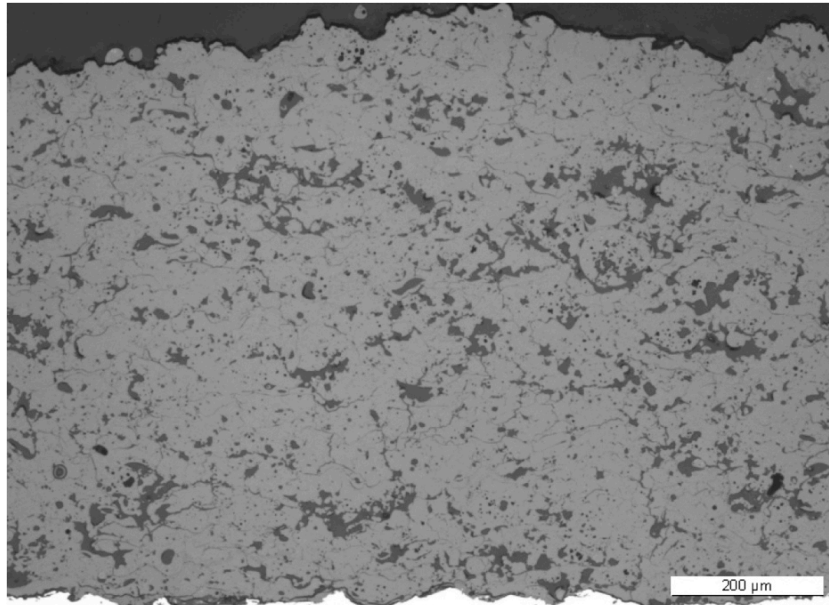


Abbildung 7.17: Querschliff des String-Zentrums, hergestellt mit optimiertem Plasmameter und Injektorring, Pulver B, Spritzabstand 150 mm, Porosität 15 %, DE 53 %

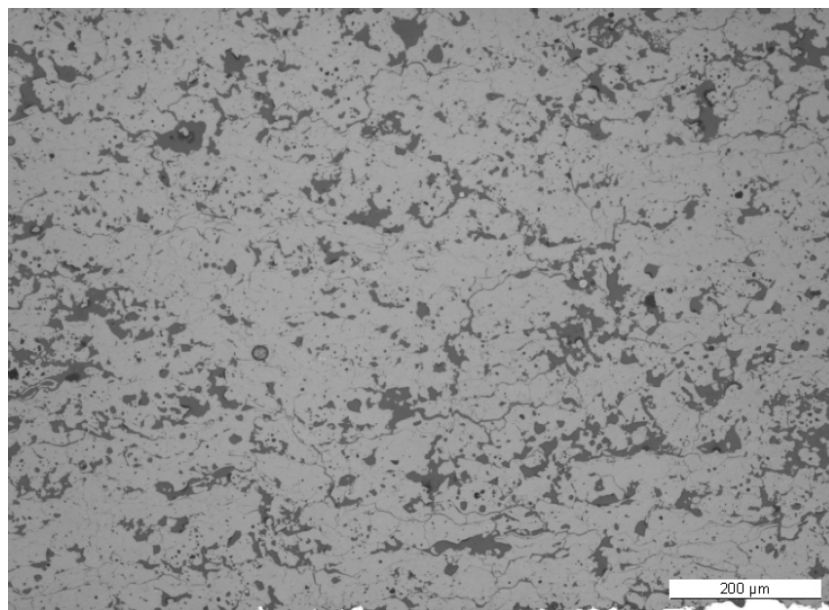


Abbildung 7.18: Querschliff des String-Zentrums, hergestellt mit optimiertem Plasmameter und Injektorring, Pulver C, Spritzabstand 150 mm, Porosität 17 %, DE 67 %

Um die Porositätsverteilung im String-Zentrum zu optimieren, den Wärmeeintrag in die Schicht mit der verbundenen Rissbildung zu reduzieren sowie die Pulverwahl besser einschränken zu können, wird in einem weiteren Schritt der Einfluss unterschiedlicher Spritzabstände auf die jeweiligen Pulver untersucht. Dabei soll durch Änderung des Spritzabstands, wie zu Beginn des Kapitels beschrieben, die Anzahl der auftreffenden Partikel pro Fläche, Temperatur und Geschwindigkeit angepasst werden. Für die entsprechenden Pulverklassen (A, B, C) werden zusätzlich zu den 150 mm Spritzabstand Strings bei 160 mm und 170 mm Abstand mit dem optimierten Plasmameter gespritzt.

Die Ergebnisse in Abbildung 7.19 verdeutlichen den Zusammenhang zwischen Spritzabstand, DE und mittlerer String-Porosität. Für alle Pulverklassen sinkt mit steigendem Spritzabstand der DE-Wert und korrelierend auch die Schichtdicke pro Lage. Die String-Breite mit ca. 40 mm bleibt nahezu konstant.

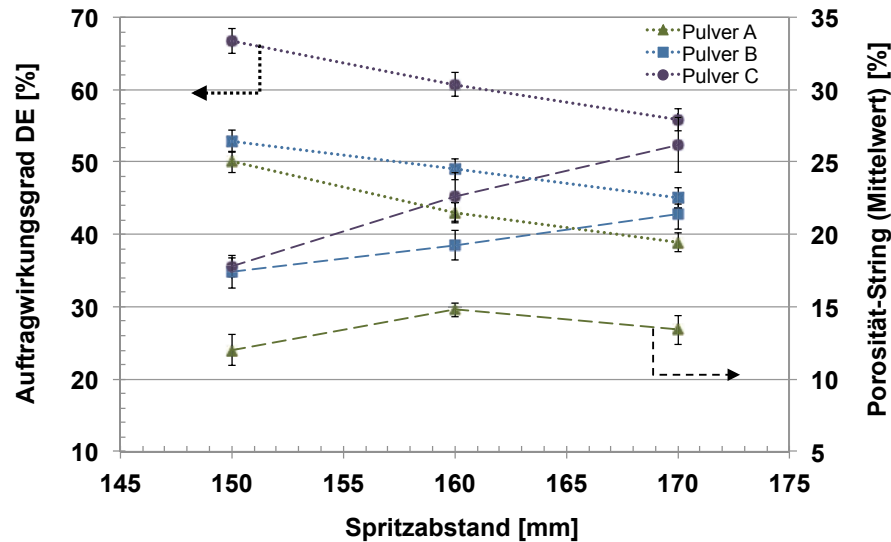


Abbildung 7.19: Einfluss des Spritzabstandes auf DE und Porosität der Strings (Mittelwert) für unterschiedliche Spritzzusätze (Pulver A, B, C), optimierter Plasmaparameter und Injektoring [Mihm2012]

Während die Abstandserhöhungen bei Pulver A keinen bzw. nur geringen Einfluss auf die Porosität zeigen, steigt für die Pulver B und C mit zunehmendem Abstand die mittlere String-Porosität deutlich an.

Für Pulver B und C stellt sich für die untersuchten Spritzabstände der Zusammenhang ein, dass mit steigendem Spritzabstand die Auftragwirkungsgrade sinken und gleichzeitig die Porositäten ansteigen. Ist ein kritischer Spritzabstand erreicht, steigt die Porosität bei gleichzeitiger sinkender DE nicht weiter an (siehe Pulver A). Damit ist die Porositätsausbildung bzw. Porositätsklasse maßgeblich an die Korngrößenverteilung des Spritzzusatzes gebunden. Begründet auf einen verbreiterten Porositätsbereich bei Pulver C steht ein größerer Regelbereich zum Einstellen der Porositätsklasse zur Verfügung. Für dieses Pulver bewirkt eine Abstandserhöhung um 20 mm eine Änderung der mittleren String-Porosität von ca. 8 %. Diese Tatsache bestimmt die Einschränkung der weiteren Entwicklung mit Pulver C.

Der Porositätsverlauf über die gesamte String-Breite zeigt, dass mit steigendem Spritzabstand die Porositätsschwankungen (String-Zentrum/Randbereich) zunehmen. Die Ausbildung der Porosität im String-Zentrum ist dabei nicht so stark von der Abstandsänderung beeinflusst wie die Auslaufgebiete. Der Einfluss der Abstandsänderung auf die Porositätsverteilung innerhalb der Strings ist für Pulver C in Abbildung 7.20 und Abbildung 7.21 dargestellt.

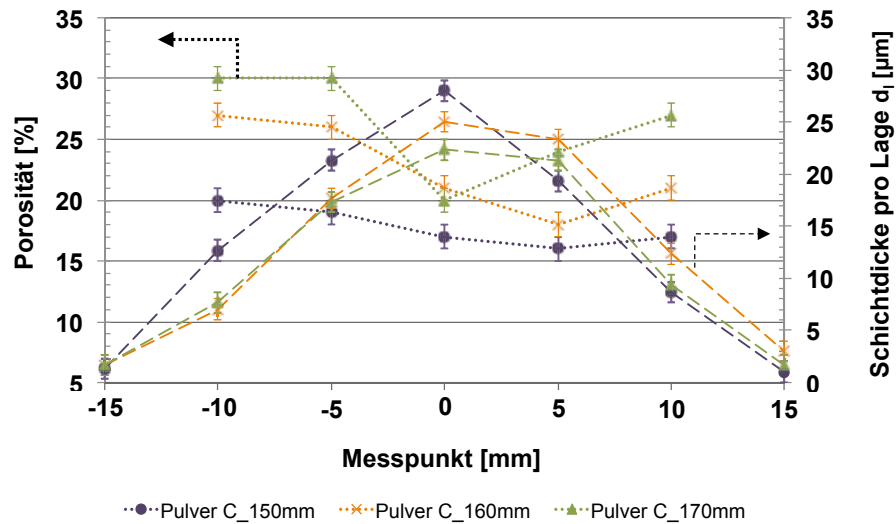


Abbildung 7.20: Einfluss des Spritzabstandes auf Porositäts- und Schichtdickenverteilung im String, optimierter Plasmamparameter und Injektoring, Pulver C

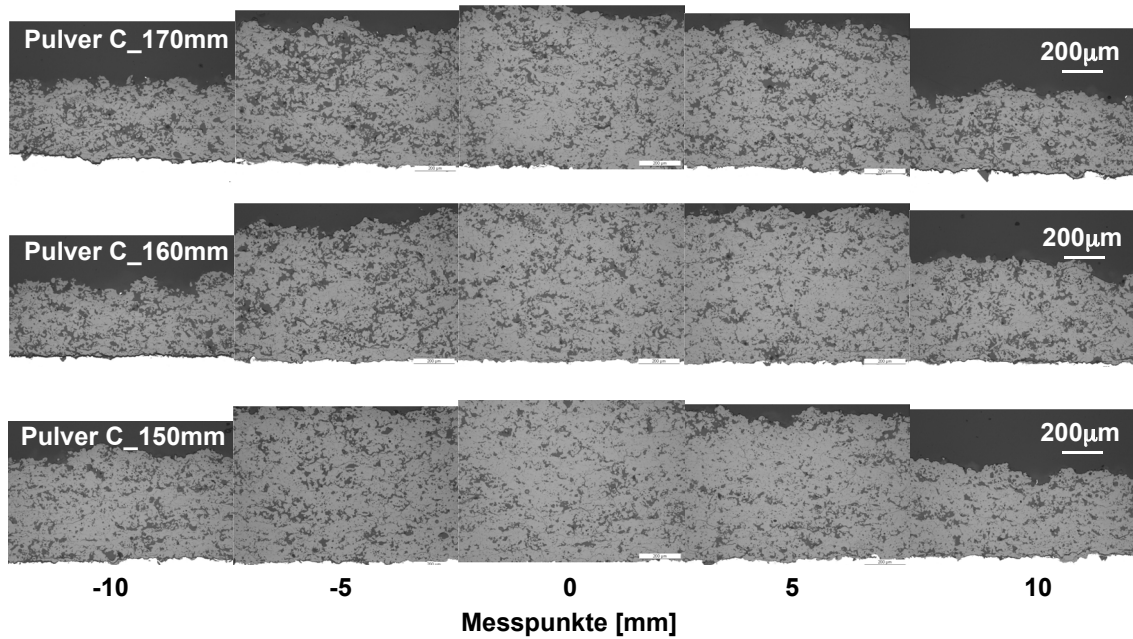


Abbildung 7.21: Querschliffe der Strings, hergestellt mit optimiertem Plasmamparameter und Injektoring bei unterschiedlichen Spritzabständen, Pulver C

Im Vergleich zu den vorhergehenden Untersuchungen bilden sich auch bei diesem Pulver (Pulver C) für jeden Spritzabstand die Porositätsmaxima an den Auslaufgebieten der Strings aus. In der Annahme, dass beim Beschichten, die Schicht maßgeblich durch den Bereich um das String-Zentrum erzeugt wird, liegen die Porositätswerte bis 160 mm Spritzabstand innerhalb der notwendigen Porositätsklasse. Diese Werte sind gegenüber dem Standard-Prozess erhöht, aber spezifikationskonform. Aufgrund des größeren Auftragwirkungsgrads ist vergleichend zum Standard-Prozess die Schichtdicke pro Lage bei gleichzeitig größerer String-Breite um ca. 8 µm erhöht.

Der Einfluss der Spritzabstandserhöhung auf die Schichtmorphologie wird aus der vergleichenden Betrachtung der Schliffbilder String-Zentrum 150 und 160 deutlich (Abbildung 7.22). Nach den Grundlagen bewirkt die Abstandserhöhung ein Reduzieren der Partikeltemperatur und -

geschwindigkeit im Auftreffmoment. Zusammen mit der Spritzstrahldivergenz wird dadurch der lokale Wärmeeintrag verringert und die Porositätsausbildung entsprechend begünstigt. Das Schliffbild 160 mm String-Zentrum verdeutlicht, dass die Abstandserhöhung zu einer homogenen Porositätsverteilung und kleineren Anzahl sowie Größe von Rissen führt.

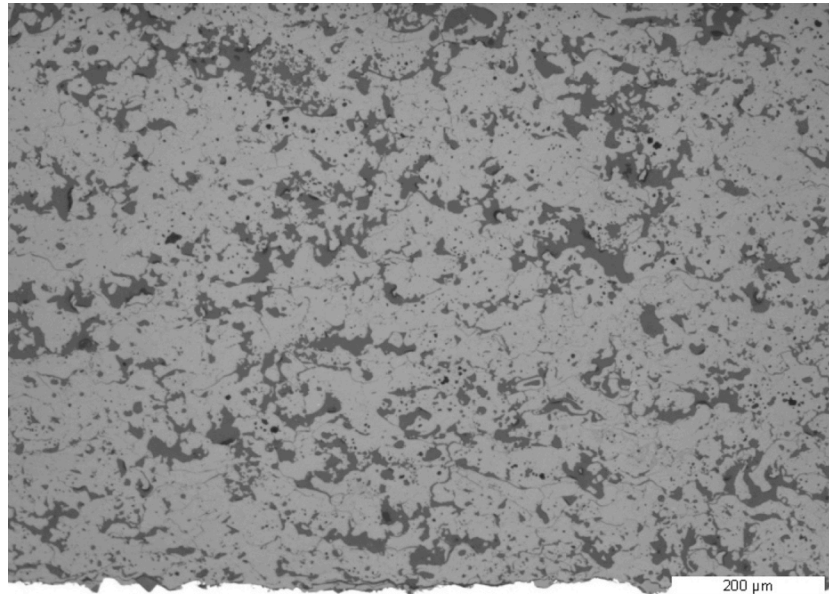


Abbildung 7.22: Querschliff des String-Zentrums, hergestellt mit optimiertem Plasmaparameter und Injektoring, Pulver C, Spritzabstand 160 mm, Porosität 21 %, DE 61 %

Betrachtet auf die Einhaltung der Porositätsklasse und die Maximierung der Auftragwirkungsgrade stellt die Korngrößenverteilung des Pulvers C die optimalste Wahl für neue Plasma- und Injektionsparameter dar. Durch dieses Entwicklungsergebnis beschränkt sich die weitere Prozessoptimierung auf den Einsatz des Pulvers C.

7.1.3 Optimierung der Schichtbildung, Versuchsreihe c)

Wie die vorangegangenen metallografischen Untersuchungen der String-Querschliffbilder zeigen, stellt sich für den jeweiligen Beschichtungsparameter eine spezifische Porositätsverteilung innerhalb der horizontalen Ausdehnung des Strings ein. Im String-Zentrum, dem Bereich der höchsten Schichtdicke sinkt die Porosität ab und steigt hin zu den Auslaufgebieten auf ein Maximum an. Während dem flächigen Beschichtungsprozess erfolgt der Schichtaufbau durch einen definierten, vertikalen Versatz der Strings. Dadurch überlagern sich Bereiche hoher und niedriger Porosität und es stellen sich eine spezifische Porositätsverteilung und ein spezifischer Porositätswert ein. Ziel dieses Schrittes der Methodik ist, eine homogene Porositätsverteilung und Schichtdicke für spezifische Beschichtungsparameter einzustellen. Als Messobjekt dient die Beschichtung von Platten mit den optimierten Plasmaparametern (Versuchsreihe a), den Injektionsbedingungen und der entsprechenden Pulverwahl (Versuchsreihe b). Durch verschiedene Bewegungsmuster soll eine homogene Porositätsverteilung erreicht werden. Ausgehend von den Untersuchungsergebnissen der Versuchsreihe b) ist der Mindest-Spritzabstand auf 160 mm fixiert.

Da bei der flächigen Beschichtung ein kontinuierlicher Versatz einzelner Strings erfolgt, ist der Wärmeeintrag in das Substrat bzw. in die bereits abgeschiedene Schicht höher als bei der

String-Beschichtung. Ein möglicher Anstieg von thermischen Spannungen erhöht die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von unerwünschten Mikrorissen in der Schicht.

Um dem entgegen zu wirken, werden zusätzlich zum Spritzabstand von 160 mm, Beschichtungsplatten mit 170 mm Spritzabstand mit verschiedenen Bewegungsmustern gespritzt. Die Anzahl der Lagen ist auf das jeweilige Versatz/Bewegungsmuster angepasst, um den erforderlichen bauteilspezifischen Schichtdickenbereich zwischen 400 μm und 600 μm einzustellen. Auch wird der Einfluss eines versetzten Bewegungsmusters der einzelnen Lagen untersucht. Durch Verschieben des Startpunkts der jeweiligen Lage und dem Konstant halten des Versatzes soll auf den Wärmeeintrag bzw. die Wärmeverteilung im Substrat und die Porositätsverteilung beeinflusst werden. Die Parameter (Spritzabstand, Versatz) der unterschiedlichen Bewegungsmuster sind in Tabelle 7.3 aufgelistet. Die Geschwindigkeit mit der der Spritzstrahl über die Substratoberfläche geführt wird, ist mit 400 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ für alle Bewegungsmuster konstant.

Tabelle 7.3: Bewegungsmuster des Plasmagenerators über Substratoberfläche

		Bewegungsmuster						
Spritzabstand S [mm]	Versatz V [mm]	Startpunkt-Verschiebung der Wdh. S [mm]						
160	V4	V6	V8	V10	V12	V14	V8/S4	V16/S8
170	V4	V6	V8	V10	V12	V14	V8/S4	V16/S8
Anzahl der gespritzten Lagen	4	6	9	10	11	13	10	9

Das der Versatz als Teil des Bewegungsmusters keinen Einfluss auf den Auftragwirkungsgrad hat, verdeutlicht Abbildung 7.23. Für die durchgeführten Versuchsreihen ist der Auftragwirkungsgrad für den jeweiligen Spritzabstand nahezu konstant. Die erzielten DE-Werte der Beschichtungsplatten sind vergleichbar mit den DE-Werten der Strings.

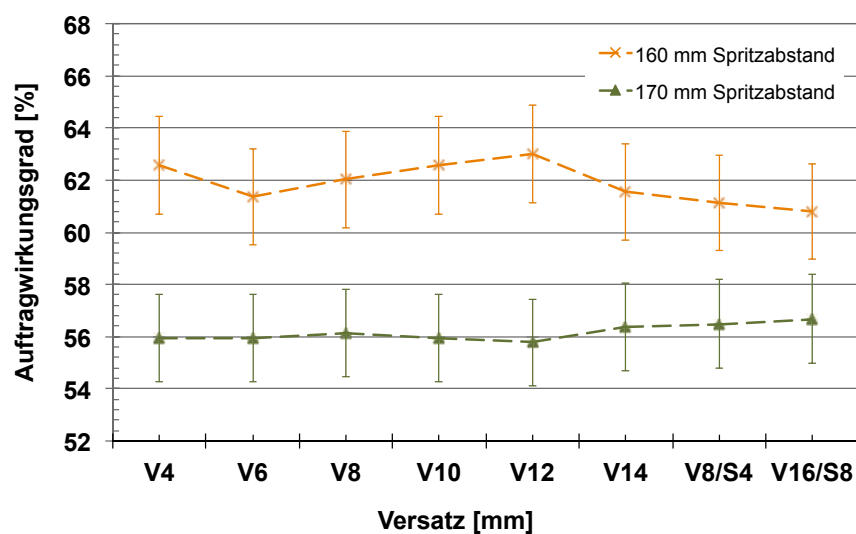


Abbildung 7.23: Einfluss des Bewegungsmusters auf DE, optimierter Plasmaparameter, Injektoring und Pulver C

Durch die flächige Beschichtung wird im Mittel die Porosität im Vergleich zu den Strings reduziert. Die Porositätsausbildung auf den Platten ist maßgeblich durch die Schichteigenschaften im String-Zentrum bestimmt. Dies wird durch Porositätswerte der Beschichtungsplatten, die nahezu den Porositäten im String-Zentrum entsprechend, verdeutlicht. Inwieweit sich der Spritzabstand und Versatz auf die Porosität und Schichtdicke pro Lage auswirken, wird in Abbildung 7.24 dargestellt. Für den kleineren Spritzabstand (160 mm) stellen sich begründet auf einen höheren Wärmeeintrag in das Substrat kleinere Porositätswerte ein. Bei den Schichten erzeugt durch überlagernde Versätze (V4–V14), ist die Schichtporosität bei 160 mm Spritzabstand im Vergleich zu 170 mm um ca. 2–4 % reduziert.

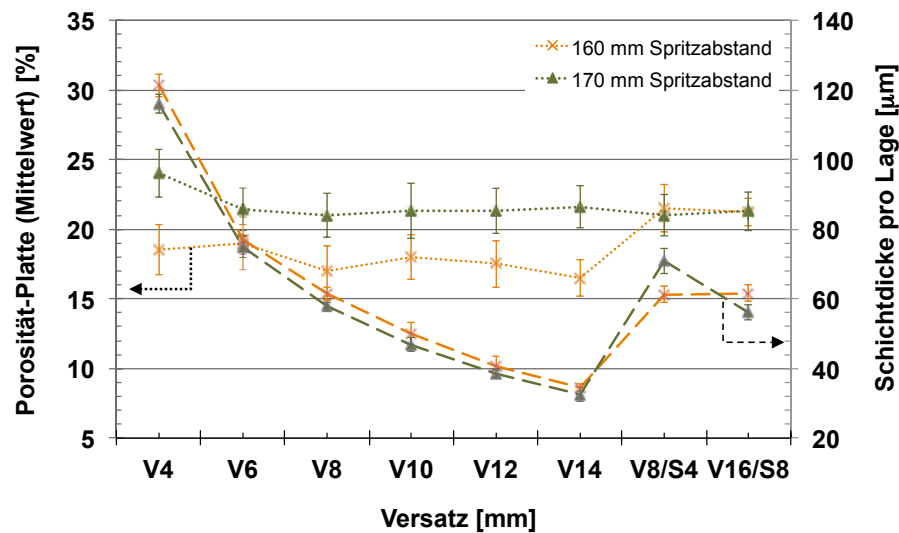


Abbildung 7.24: Einfluss des Bewegungsmusters auf Porosität und Schichtdicke pro Lage, optimierter Plasmaparameter, Injektoring und Pulver C

Die Porositätsverteilung ist bei kleinerem Spritzabstand stärker vom Versatz beeinflusst als bei größeren Spritzabstand. Bei 160 mm Spritzabstand führen die Bewegungsmuster (V4–V14) zu einer inhomogenen Porositätsverteilung. Vorwiegend bei Versätzen kleiner 8 mm führt die dichte Überlagerung von String-Bereichen niedriger Porosität und maximaler Schichtdicke zu einem erhöhten, lokalen Wärmeeintrag in das Substrat bzw. die Schicht. Die Schichten, hergestellt durch V4/V6, sind gekennzeichnet von Porenagglomeraten, die eingebettet in dichte Schichtstrukturen liegen. Innerhalb der Schicht bilden sich aufgrund des höheren Wärmeeintrags und der lokalen Schichtüberhitzung z.T. horizontale und vertikale Risse aus (Abbildung 7.25).

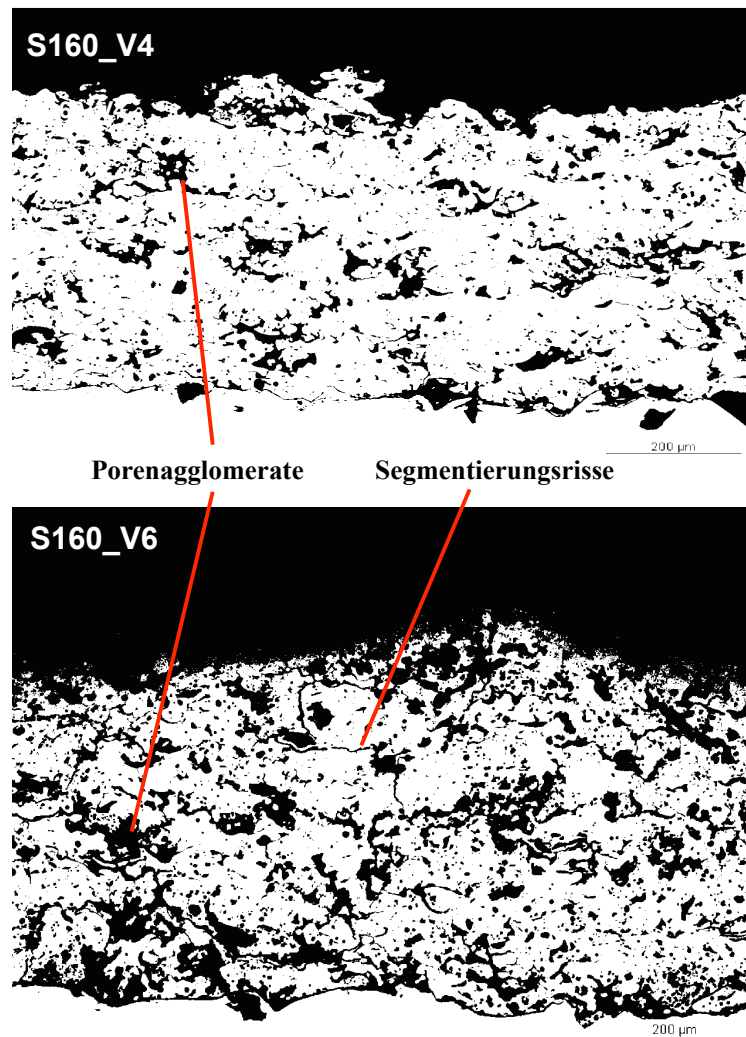


Abbildung 7.25: Vergleich der Querschliffe der Schichten hergestellt mit optimiertem Plasmamparameter, Injektorring und Pulver C, Spritzabstand 160, Versatz 4 mm (oben), Versatz 6 mm (unten), Farbkonvertierung in schwarz-weiss

Mit größer werdendem Versatz nimmt die Überlagerung der String-Bereiche maximaler Schichtdicke ab. Der lokale Wärmeeintrag in das Substrat bzw. die Schicht ist reduziert und der Anteil an Mikrorissen in der Schichtstruktur nimmt ab. Bei 160 mm Spritzabstand bewirkt ein versetztes Bewegungsmuster (S160_V8/S4, S160_V16/S8), dass der Wärmeeintrag gleichmäßiger in das Substrat erfolgt. Dadurch ist die lokale Schichtüberhitzung vermindert und es stellt sich eine homogenere Porositätsverteilung bei gleichzeitig höherem mittleren Porositätswert ein. Das Optimum hinsichtlich der Porositätsverteilung bildet bei 160 mm Spritzabstand das Bewegungsmuster V8/S4 (Abbildung 7.26).

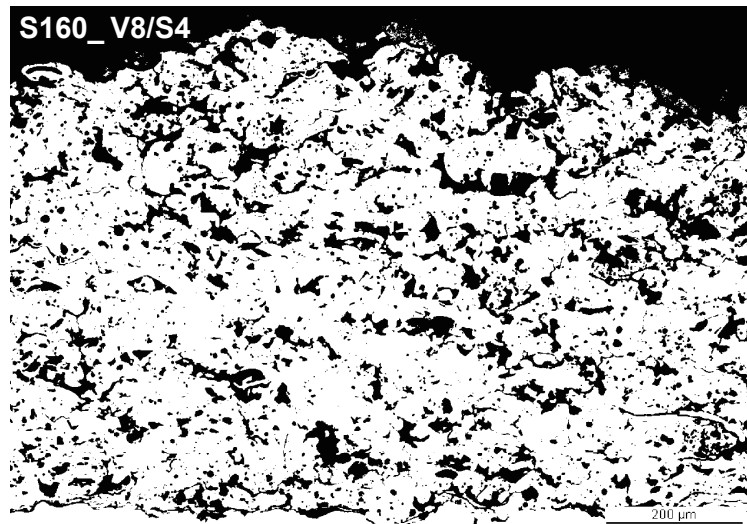


Abbildung 7.26: Querschliff der Schicht hergestellt mit optimiertem Plasmaparameter, Injektoring und Pulver C, Spritzabstand 160, Versatz 8/4 mm, Farbkonvertierung in schwarz-weiss (optimierter Beschichtungsparameter #1)

Die Abstandserhöhung auf 170 mm Spritzabstand führt aufgrund der Spritzstrahldivergenz zu einer großflächigeren Partikelverteilung auf der Substratoberfläche. Mit gleichzeitiger Beeinflussung der Partikeltemperaturen wird der lokale Wärmeeintrag bzw. die lokale Wärmestromdichte auf das Substrat reduziert. Die Schichtstruktur für 170 mm Spritzabstand weist dementsprechend weniger dichte Bereiche mit Mikrorissen auf. Die Porositätsauswertungen weisen tendenziell auf eine Zunahme der Porengröße hin. Da die Schichtbildung durch die Überlagerung schmelzflüssiger Partikel auf der Substratoberfläche erfolgt, tragen nur Partikel mit ausreichender kinetischer und thermischer Energie zur Schichtabscheidung bei. Durch die Abstandserhöhung sinkt der Anteil kleiner, schmelzflüssiger Partikel beim Schichtaufbau. Die Schichteigenschaften werden folgend durch die größeren Partikel bestimmt und die Porengröße steigt entsprechend an. Für 170 mm Spritzabstand und den optimierten Parametern aus den Versuchsreihen a) und b) führt der angepasste Versatz von 8 mm zu einer homogenen Porositätsverteilung (Abbildung 7.27).

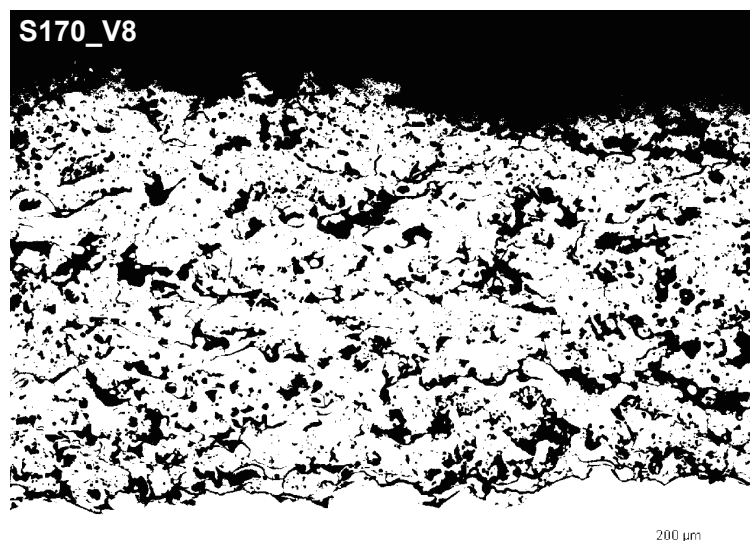


Abbildung 7.27: Querschliff der Schicht hergestellt mit optimiertem Plasmaparameter, Injektoring und Pulver C, Spritzabstand 170, Versatz 8 mm, Farbkonvertierung in schwarz-weiss, (optimierter Beschichtungsparameter #2)

Ein weiterer Aspekt für das Beschichten von komplexen Bauteilgeometrien ist die Möglichkeit des definierten Einstellens einer gleichmäßigen Schichtverteilung auf der Bauteiloberfläche. Bei der Beschichtung von Turbinenschaufeln werden aufgrund der Geometrie einzelne Bauteilsektionen (z.B. Blatt, Fuß) nacheinander beschichtet. Speziell in Übergangsbereichen wie z.B. Radien überlagern sich Beschichtungsbereiche verschiedener Bauteilsektionen. Ist die aufgetragene Schichtdicke pro Lage zu hoch, kann eine definierte Endschichtdicke innerhalb der geforderten Spezifikation nicht eingestellt werden. Für die zwei Bewegungskonzepte (S160_V8/S4; S170_V8) zeigen die Schichtdickenmessungen Schichtdicken pro Lage, die vergleichbar mit der Ausgangssituation sind. Damit lassen sich aus der Versuchsreihe c) diese zwei angepassten Bewegungskonzepte für die optimierten Beschichtungsparameter aus den Versuchsreihen a) und b) ableiten. Einen Vergleich der erzielten Schichtqualitäten zwischen den Standard- und optimierten Beschichtungsprozessen geben die metallografischen Querschliffaufnahmen verschiedener Positionen auf den Beschichtungsplatten in Abbildung 7.28 wider.

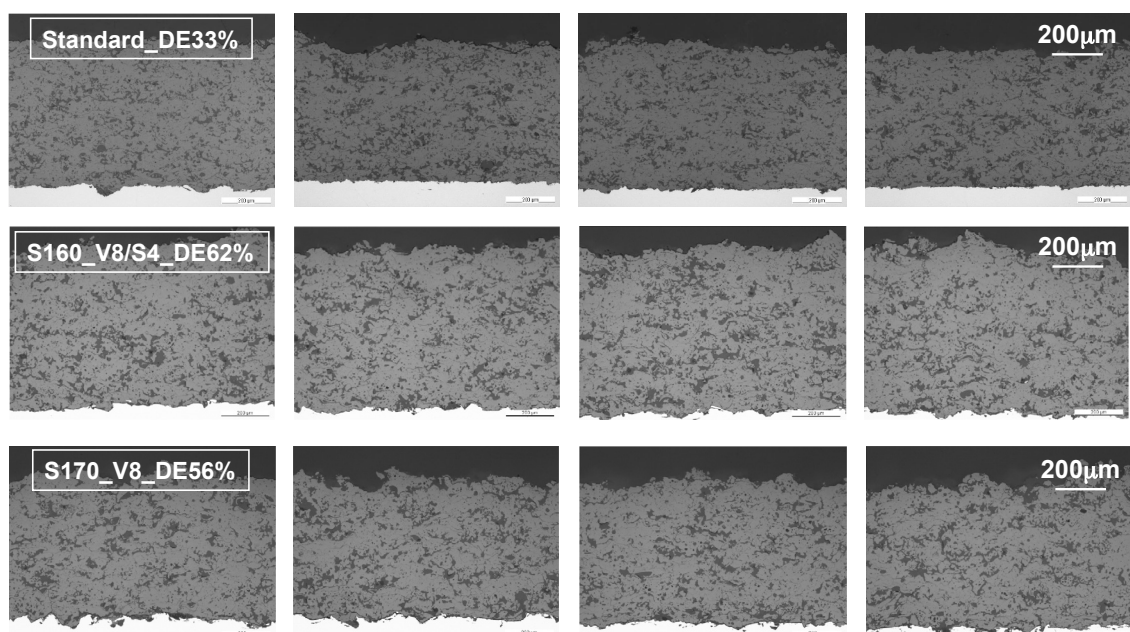
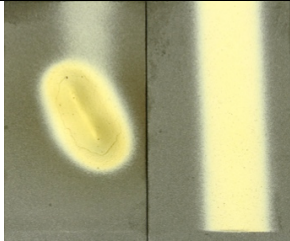
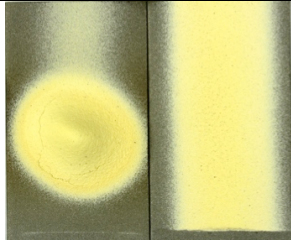
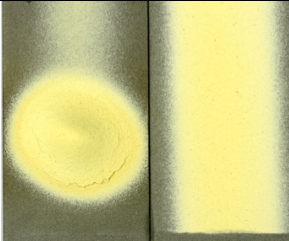


Abbildung 7.28: Vergleich von Querschliffen der Schicht an verschiedenen Positionen der Beschichtungsplatten, Standard-Beschichtungsprozess (oben), **optimierter Beschichtungsparameter #1** (Mitte), **optimierter Beschichtungsparameter #2** (unten)

7.1.4 Resultate der entwickelten Methodik

Die erzielten Prozesseigenschaften, basierend auf der entwickelten Methodik der Prozessoptimierung, sind im Vergleich zur Ausgangssituation in Tabelle 7.4 dargestellt.

Tabelle 7.4: Vergleich der erzielten Prozesseigenschaften

	Standard-Parameter	Optimierter Parameter #1 (S160_V8/S4)	Optimierter Parameter #2 (S170_V8)
Spritzfleck-String			
Pulverförder-rate [g·min ⁻¹]	80	100	100
Auftrag-wirkungs-grad [%]	33±3	60±3.5	55±3.5
Effektiver Schichtauf-trag [g·min ⁻¹]	~26	~60	~55
Porosität [%]	18±3	20±3	22±3
Schichtdicke pro Lage [µm]	~62	~62	~58

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass signifikante Prozesseffizienzsteigerungen unter Beibehaltung spezifischer Schichteigenschaften realisierbar sind. Eine wesentliche Kostenreduktion wird hierbei in erster Linie durch die Steigerung des Auftragwirkungsgrads (DE = 55–60 %) bei gleichzeitig gesteigerter Pulverfördertrate (100 g·min⁻¹) erreicht. Der vergrößerte Versatz bei den neuen Bewegungsmustern reduziert Roboterbewegungen und Beschichtungszeit. Spezifikationskonforme Schichtdicken pro Lage und erreichte Porositätsklassen (15–25 %) sind vergleichbar mit der Ausgangssituation. Durch optimierte Plasmaeigenschaften wird die anwendungsspezifische Prozessstabilität verbessert und eine fixierte Pulverinjektion ist möglich. Im Zusammenhang mit der optimierten, orientierungsunabhängigen Spritzfleckgeometrie ist der Aufwand des Einrichtens der Anlage und das Programmieren von Beschichtungsprogrammen reduziert. Die ganzheitliche Betrachtung des Beschichtungsprozesses führt somit zu einer Optimierung der direkten und indirekten, effizienzbeeinflussenden Faktoren und realisiert ein hohes Einsparpotential. Abbildung 7.29 stellt im Vergleich zum Standard-Beschichtungsprozess die ökonomischen Eigenschaften der optimierten Beschichtungsprozesse für Wärmedämmschichten dar.

Weiterhin verdeutlichen die Ergebnisse, dass mit dem Ein-Anoden-Kathoden-System Schichtaufträge pro Zeit erzielt werden können, die normalerweise nur durch Mehranoden/-kathoden-

und Hochenergie-Applikationen zu erreichen sind. Dadurch ergibt sich für diese Anwendung ein Kosten- und Erfahrungsvorteil [Mihm2012] [Mihm2011].

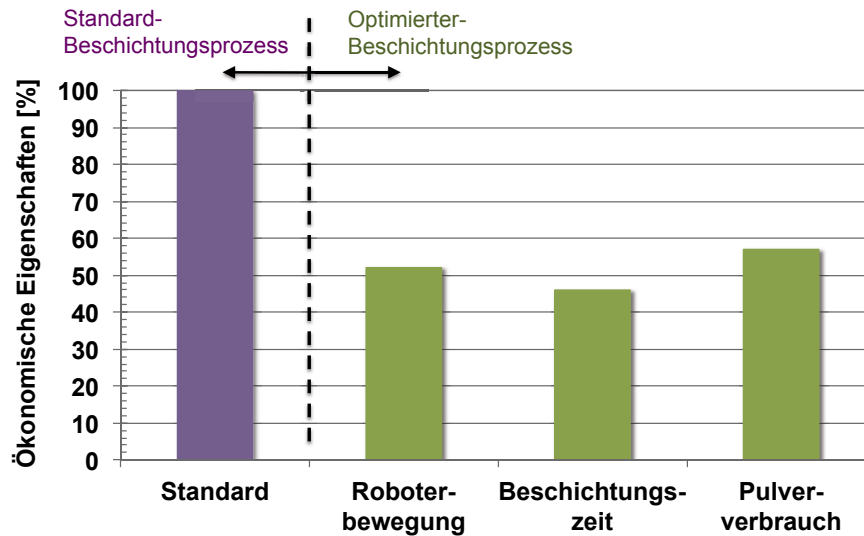


Abbildung 7.29: Erzielte Verbesserungen des optimierten Beschichtungsprozesses [Mihm2012]

7.2 Vergleich optimierter Prozess und Ausgangssituation

7.2.1 Plasmaeigenschaften

Die Charakterisierung der Plasmaeigenschaften des Standard- und optimierten Beschichtungsprozesses erfolgt durch Enthalpiesondenmessungen am spezifischen Plasmafreistrahle. Durch definierte Positionierungen des Plasmagenerators, bezogen auf die statische Enthalpiesonde, werden Temperatur- und Geschwindigkeitsprofile in axialer und radialer Strömungsrichtung gemessen. Dabei werden die lokalen Messungen durch den maximalen Wärmeeintrag von ca. $170 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$ auf die Sonde begrenzt. Höhere Wärmestromdichten sind nicht realisierbar, da diese zu einem Aufschmelzen der Sondenspitze und entsprechend zur Beschädigung führen.

Der lokale Wärmeeintrag auf die Sonde ist für den Standard- und optimierten Plasmparameter in Abbildung 7.30 beschrieben. Längs der Plasmaachse werden für die neue Düsenkonfiguration in Verbindung mit den entwickelten Plasmametern deutlich höhere Wärmestromdichten erreicht. Für den gesamten Messbereich liegen die Energieeinträge des optimierten Parameters ca. 48 % höher gegenüber denen des Standard-Parameters. Infolgedessen wird der maximale Wärmeeintrag während der Messungen früher erreicht und der axiale Messbereich ist reduziert. Aufgrund der hohen Energiedichten und Wärmeleitfähigkeiten beider Plasmparameter konnten Messungen bis maximal 50 mm vom Düsenausgang für den Standardparameter und maximal 80 mm für den optimierten Parameter realisiert werden. Die höheren Wärmestromdichten des entwickelten Prozesses weisen die höheren Wärmeströme auf die Oberfläche der injizierten Partikel nach.

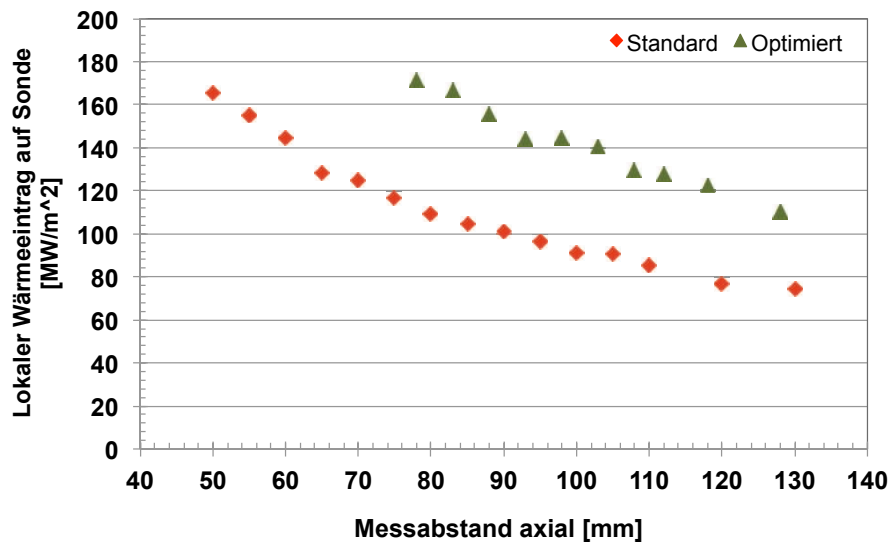


Abbildung 7.30: Vergleich des lokalen Wärmeeintrags auf die Enthalpiesonde für den Standard - und optimierten Plasmparameter, gemessen längs der Düsenmittelachse

Bezugnehmend auf die optisch gemessenen Längen des Plasmafreistrahls (Vergleich Abbildung 7.3 und Abbildung 7.4) wird deutlich, dass der Enthalpiesonde in die Plasmaströmung nicht möglich ist. Die gemessenen Geschwindigkeits- und Temperaturwerte beziehen sich daher auf die Fluideigenschaften der heißen Plasmagase. Die maximal messbaren Temperaturen von ca. 3100 K beider Parameter liegen unter der Einsatzgrenze von ca. 10 000 K der Enthalpiesonde. Begründet auf den hohen Energiedichten ist der Einsatz der Enthalpiesonde für die Diagnostik atmosphärischer Plasmen begrenzt. Im Gegensatz dazu lassen sich bei Vakuum- und Induktionsplasmen mit entsprechend kleineren Energiedichten Messungen im direkten Plasmafreistrahle umsetzen [Mihm2005].

Die axialen sowie radialen Temperaturmessungen für beide Plasmparameter sind in Abbildung 7.31 dargestellt. Die durchgezogenen Linien beschreiben die Messwerte längs der Mittelachse ($y = 0$ mm) des jeweiligen Plasmafreistrahls. Ausgehend von dieser Achse erfolgen Messungen in radialer Richtung in einem Abstand von 1.5 mm, dargestellt mit gestrichelten Linien ($y = 1.5$; 3.0; 4.5; 6 mm).

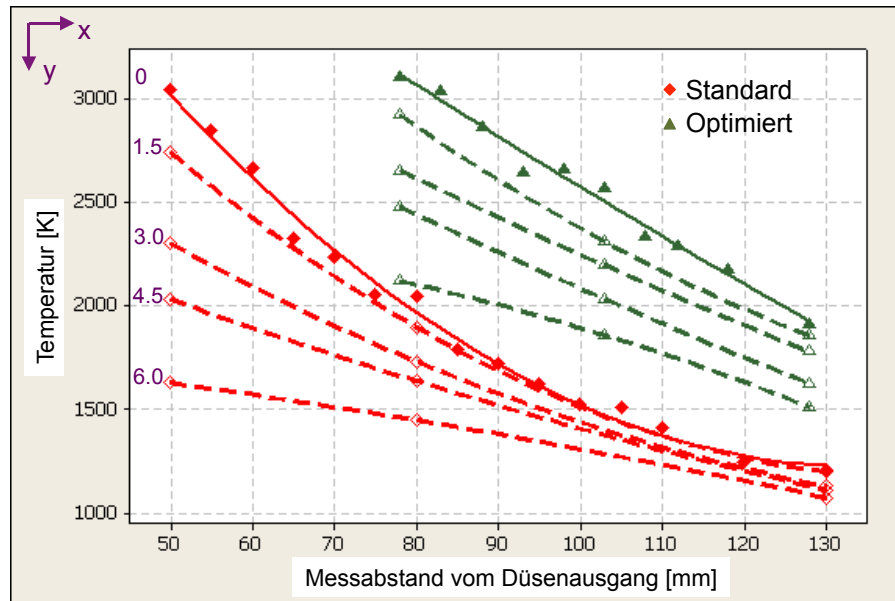


Abbildung 7.31: Axiale und radiale Temperaturverteilung im Plasmafreistrahlfür den Standard – und optimierten Plasmaparameter, durchgehende Linien- Messung längs der Düsenmittelachse, gestrichelte Linien- Messung in radialer Richtung in 1.5 mm Abständen ausgehend von Düsenmittelachse

Für den Standard- und entwickelten Parameter werden die maximalen Temperaturen entlang der Plasmaachse erreicht. Trotz der kürzeren Plasmafreistrahllänge des entwickelten Plasmaparameters werden bei gleichem Messabstand im Vergleich zum Standard-Parameter deutlich höhere Temperaturen gemessen. Im einheitlichen Messbereich von 80–130 mm sind die Temperaturen längs der Plasmaachse des entwickelten Parameters um ca. 1000–1200 K erhöht. Im Zusammenhang mit dem verwendeten Spritzzusatz YSZ liegen die Fluidtemperaturen über eine längere Distanz vom Düsenausgang über der Schmelztemperatur. Infolgedessen wird eine Energieabgabe und somit ein vorzeitiges Erstarren der schmelzflüssigen Partikel im Spritzstrahl während der Flugphase in Substratrichtung verringert.

Die radialen Temperaturmessungen spiegeln die visuelle Erscheinung des aufgeweiteten Plasmafreistrahls für den entwickelten Parameter wider. Mit kürzerem Messabstand vom Düsenausgang nimmt der radiale Temperaturgradient für beide Parameter zu. Bei annähernd gleicher Maximaltemperatur im Plasmazentrum (Standard $x = 50$ mm; optimiert $x = 80$ mm) bildet sich für den optimierten Plasmaparameter aufgrund der größeren, radialen Ausdehnung der Isothermen ein kleinerer, radialer Temperaturgradient aus. (Vergleich visuelle Ausdehnung Plasmafreistrahls). Im Messbereich von 100–130 mm nähern sich für den Standard-Parameter die Temperaturen in radialer Richtung denen der Achsentemperaturen an. Dagegen ist für den optimierten Parameter über den gesamten axialen Messbereich eine deutliche Temperaturdifferenz zwischen Achsen- und Radialtemperaturen nachweisbar. Die aufgeweitete Plasmaströmung wird folglich von einer ausgeprägten Kernströmung mit hoher Temperatur bestimmt.

Die Geschwindigkeitsprofile sind im grafischen Verlauf mit den Temperaturprofilen vergleichbar (Abbildung 7.32). Sie spiegeln ebenso für den optimierten Prozess die Eigenschaft eines radial aufgeweiteten Plasmafreistrahls wider. Die Kernströmung längs der Plasmaachse ist auch hier über den gesamten Messbereich nachweisbar. Die Geschwindigkeitsmessungen zeigen eine höhere Strömungsgeschwindigkeit für den optimierten Parameter. Begründet auf die höheren Plasmatemperaturen ist die Plasmadichte des entwickelten Parameters reduziert (Vergleich Abbildung 4.4). In Verbindung mit dem höheren Gasdurchsatz werden dadurch höhere Strömungsgeschwindigkeiten erreicht. Die Diffusorwirkung der VMT_1.0 Düse reduziert entgegen der an-

fänglichen Annahme die Strömungsgeschwindigkeit nicht unter die Geschwindigkeit des Standard-Prozesses.

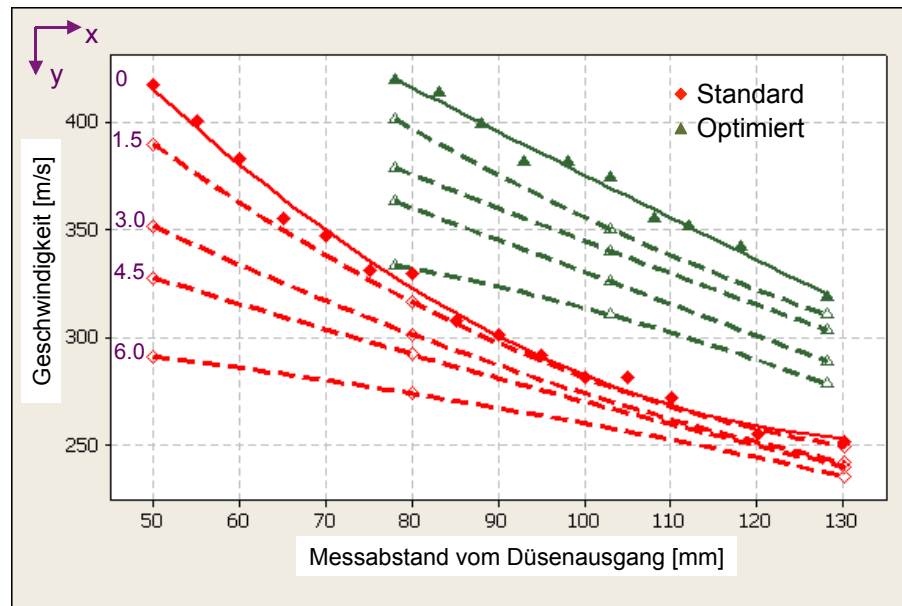


Abbildung 7.32: Axiale und radiale Geschwindigkeitsverteilung im Plasmafreistrahlfür den Standard- und optimierten Plasmamparameter, durchgehende Linien- Messung längs der Düsenmittelachse, gestrichelte Linien- Messung in radialer Richtung in 1.5 mm Abständen ausgehend von Düsenmittelachse

Die aufgeweitete Plasmaströmung mit der ausgeprägten Kernströmung wird als die Ursache für die Ausbildung einer annähernd kreisrunden Spritzfleckgeometrie in Verbindung mit den entwickelten Pulverinjektionsbedingungen angenommen. Durch die hohen Strömungsgeschwindigkeiten und den größeren Plasmaquerschnitt kreuzen sich die zwei Pulverlinien beim Zusammentreffen auf der Plasmamittelachse nicht bzw. nur geringfügig. Während der Beschleunigung in Substratrichtung findet keine Separation der zwei Pulverlinien statt. Hingegen werden mit den entwickelten Pulverinjektionsbedingungen bei der Standard-Düse auch bei verschiedenen Plasmamparametern keine symmetrischen Spritzfleckgeometrien erreicht. Das Strömungsprofil der VMT_1.0 Düse begünstigt insofern die Ausbildung einer kreisrunden Spritzfleckgeometrie.

Die aufgeweitete Plasmaströmung spiegelt sich auch im Sauerstoffgehalt der Strömung entlang der Plasmaachse wider. Durch das breitere Strömungsprofil gelangen weniger Gase durch Kaltgaseinwirbelungen in das Plasmazentrum längs der Strömungsachse. Dadurch wird das Abbremsen und Abkühlen der Kernströmung verringert und ihre Ausbildung entsprechend begünstigt (Abbildung 7.33).

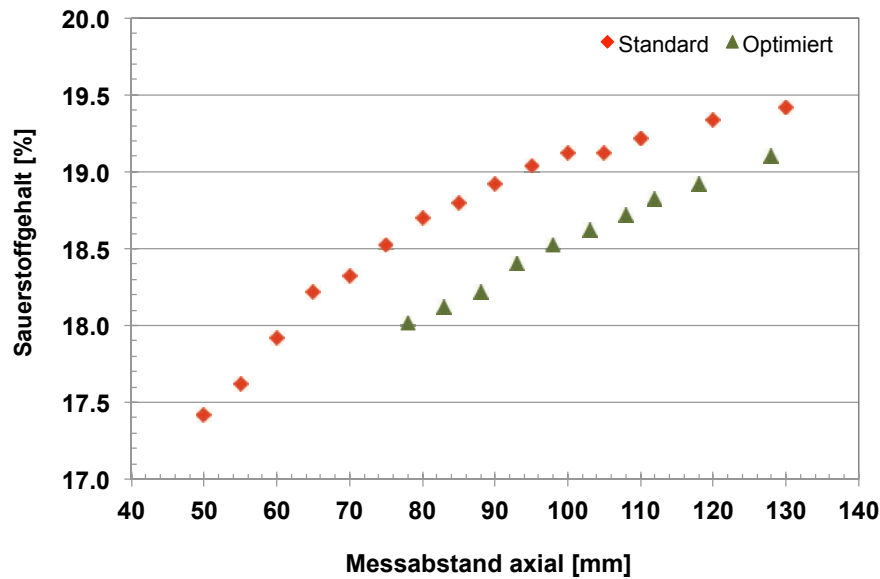


Abbildung 7.33: Sauerstoffgehalt im Plasmafreistrahlfür den Standard – und optimierten Plasmaparameter, gemessen längs der Düsenmittelachse

7.2.2 Partikeleigenschaften

SprayWatch-Messungen werden in dieser Arbeit durchgeführt, um die Wirkung der optimierten Plasmaeigenschaften (Versuchsreihe a) der neuen Pulverinjektionsbedingungen und der angepassten Korngrößenverteilung des Spritzzusatzes auf die Partikeleigenschaften zu untersuchen. Die Partikeleigenschaften, Temperatur und Geschwindigkeit, welche die globulare Porositätsausbildung einer TBC-Schicht beeinflussen, werden während der Flugphase im Spritzstrahl gemessen.

Wie die Spritzfleckgeometrien in Tabelle 7.4 verdeutlichen, bilden sich für den Standard- bzw. optimierten Beschichtungsprozess unterschiedliche Spritzstrahldivergenzen aus. Für den Standard- TBC-Spritzprozess resultieren die Pulverinjektionsbedingungen in einem Doppelspritzstrahl. Die Divergenz, mit der sich die zwei Strahlen ausbreiten, ist zu groß, um vom gesamten Messvolumen des Partikeldiagnosesystems detektiert zu werden. Aufgrund der symmetrischen Spritzfleckausbildung kann angenommen werden, dass die Partikeleigenschaften der Spritzstrahlen identisch sind. Zur Messung der Partikeleigenschaften wird aufgrund des limitierten Messvolumens nur ein Spritzstrahl betrachtet. Für den optimierten Spritzprozess mit einer einzelnen, symmetrischen, kegelförmigen Spritzstrahldivergenz kann dagegen der gesamte Strahl erfasst werden. Abbildung 7.34 stellt die sich ausbildende Spritzstrahldivergenz der beiden Prozesse gegenüber.

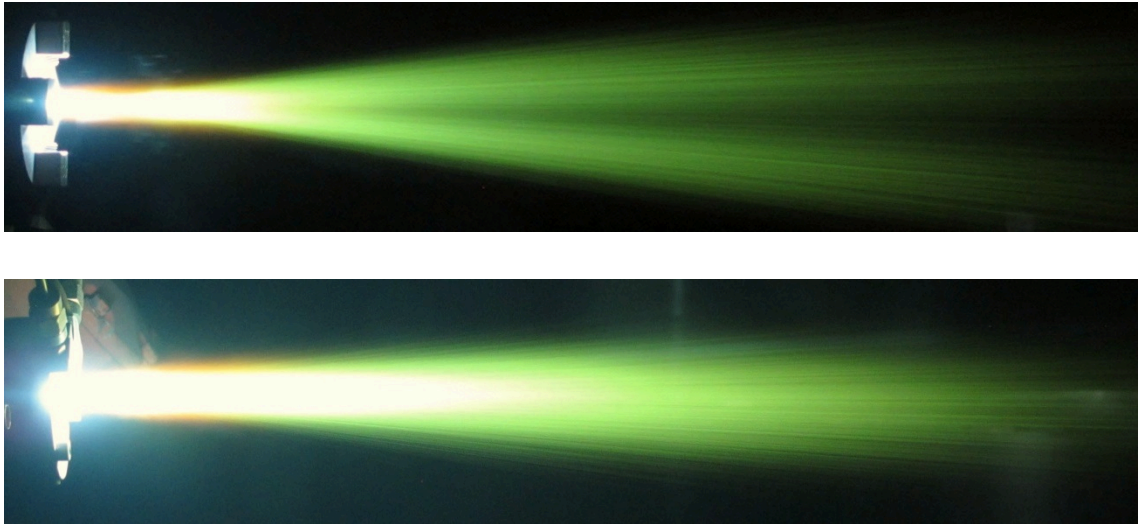


Abbildung 7.34: Spritzstrahldivergenz des Standard-Parameters (oben) und des optimierten Parameters (unten)

Die Messungen der Partikeltemperatur und -geschwindigkeit erfolgen in 10 mm Messschritten entlang der Spritzstrahlachse, in einem Abstand von 80–180 mm vom Düsenausgang. Pro Messpunkt mit einer Messdauer von ca. 30–45 s werden ca. 15–20 Bilder aufgenommen. Abhängig vom Düsenabstand, der Partikeldichte und der sich automatisch einstellenden Messtiefe im Spritzstrahl werden ca. 80–200 Partikel pro Bild detektiert und daraus die Mittelwerte von Temperatur und Geschwindigkeit berechnet. Messungen in einem kürzeren Abstand zum Düsenausgang (< 80 mm) können aufgrund des Messprinzips bzw. der verwendeten Messanordnung nicht durchgeführt werden. Die Strahlungsintensität bzw. -dichte ist zu groß, sodass einzelne Partikel nicht detektiert werden können. Die optische Messung wird zusätzlich von nicht thermischer Strahlung beeinflusst. So können die Messungen von der Strahlungsintensität des Plasmas gestreut an den Partikeln, durch verdampfendes Partikelmaterial und durch Strahlung vom Plasma, das ein Partikel umgibt (stattfindende Rekombinationsprozesse) verfälscht werden [Maue2011]. Diese beeinflussenden Eigenschaften nehmen mit kürzerem Messabstand zum Düsenausgang zu.

Die Messungen der Partikeltemperaturen sind für beide Parameter in Abbildung 7.35 gegenübergestellt. Für die Messabstände < 100 mm vom Düsenausgang werden für den optimierten Prozess höhere Partikeltemperaturen erreicht. Im Vergleich zu den Fluidtemperaturen der Strömung wird deutlich, dass dieser Bereich ebenso dem Strömungsbereich mit Temperaturen über der Schmelztemperatur von YSZ (bis ca. 90 mm) entspricht. Sinkt die Fluidtemperatur unter die YSZ-Schmelztemperatur, verhalten sich die Partikeltemperaturen im anschließenden Messbereich nahezu konstant. Weiterhin kann die Eigenschaft der höheren Partikeltemperaturen mit der angepassten Korngrößenverteilung des Spritzzusatzes erklärt werden. Die größeren und schwereren Partikel des entwickelten Kornspektrums nehmen mehr Energie auf und speichern diese, bevor durch Wärmestrahlung eine Energieabgabe erfolgt.

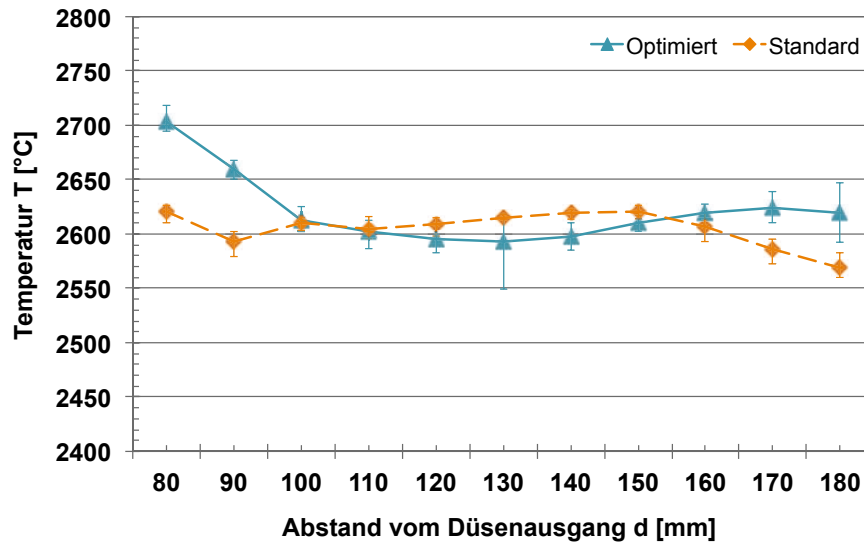


Abbildung 7.35: Partikeltemperatur im Spritzstrahl für den Standard- und optimierten Parameter [Mihm2011]

Ab einem Messabstand von 90 mm liegen die Partikeltemperaturen unterhalb der Schmelztemperatur von YSZ. Durch die radiale Messung, ausgehend vom Randbereich in das Innere des Spritzstrahls, werden alle sich ausbildenden Partikelzustände – fest, teilweise geschmolzen und geschmolzen – mit jeweils unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Den Mittelwert aus diesen Messungen gibt das System aus. Darüber hinaus wirkt sich die Emissionsschicht der YSZ-Partikel auf die Messwerte aus. Das Messsystem detektiert die Strahlung emittiert von der Partikeloberfläche. Daher bestimmen die Eigenschaften der Emissionsschicht (Absorptionsgrad, Reflektionsgrad, Brechungsindex) die berechnete Partikeltemperatur und es können Temperaturdifferenzen von 200–300 K zwischen gemessenen und realen Zuständen entstehen [Stre2006].

Die vergleichenden Messungen der Partikelgeschwindigkeiten sind in Abbildung 7.36 beschrieben. Trotz der höheren Strömungsgeschwindigkeiten des optimierten Plasmaparameters liegen die mittleren Partikelgeschwindigkeiten für die spezifischen Spritzabstände ca. $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ unter den Werten des Standard-Parameters. Diese Eigenschaft wird einerseits durch die Korngrößenverteilung des Spritzzusatzes mit größeren und entsprechend schwereren Partikeln, andererseits durch die Injektionsbedingungen (90° in Plasmaströmungsrichtung) begründet. Die größere Masse der injizierten Partikel reduziert die Beschleunigung im Plasmafreistrahl. Ebenso bewirkt die senkrechte Pulverinjektion, dass die Partikel stärker abgelenkt werden und somit eine niedrigere Anfangsgeschwindigkeit im Vergleich zur Standard-Pulverinjektion (100° in Plasmaströmungsrichtung) besitzen.

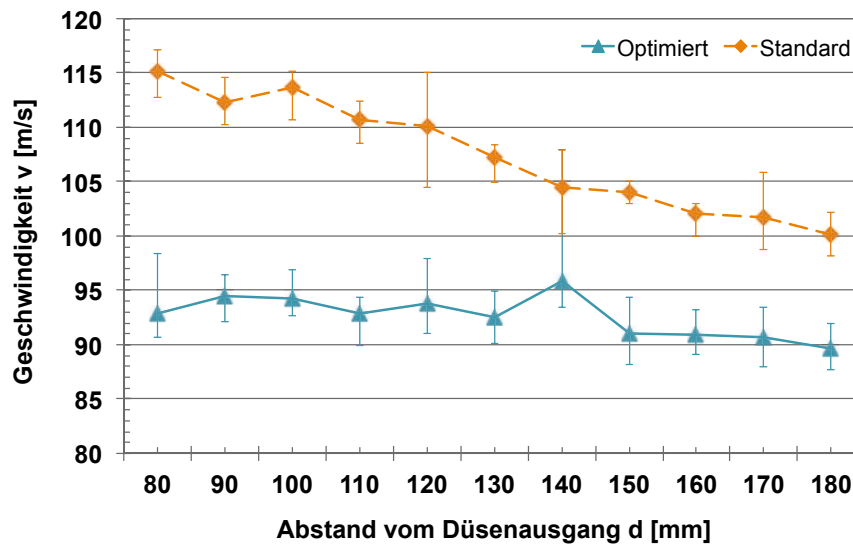


Abbildung 7.36: Partikelgeschwindigkeit im Spritzstrahl für den Standard- und optimierten Parameter [Mihm2011]

Der Geschwindigkeitsverlauf der Partikel im Spritzstrahl weist für den Standard-Prozess (Pulver A) einen steileren, negativen Anstieg auf. Durch den größeren Feinanteil des Pulvers A sind mehr kleinere und leichtere Partikel im Vergleich zu Pulver C enthalten. Die kleineren Partikel werden während der Flugphase stärker abgebremst. Ebenso sinkt die Fluidgeschwindigkeit des Standard-Parameters stärker ab. Infolgedessen reduziert sich die Partikelgeschwindigkeit um ca. $15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ während der Flugphase (in diesem Messbereich). Die größeren Partikel des optimierten Prozesses werden weniger stark abgebremst. In Verbindung mit der höheren Strömungsgeschwindigkeit, die über eine längere Distanz auf die Partikel wirkt, sinkt die Partikelgeschwindigkeit im Messbereich nur um ca. $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ab. Verbunden mit der erzielten Schichtporosität begünstigen schlussfolgernd kleinere Partikelgeschwindigkeiten und größere Partikeldurchmesser die Ausbildung einer globularen Porosität (Vergleich Porositätsmessungen Kapitel 7.1) [Mihm2012/1].

Die zusammenhängende Betrachtung der Partikeleigenschaften für den optimierten Prozess verdeutlicht, dass im Messbereich von 150–170 mm (entspricht den entwickelten Spritzabständen) nur minimale Änderungen der Partikeltemperatur und -geschwindigkeit vorliegen. Die Porositätsuntersuchungen der Strings (Pulver C 150, 160, 170 mm Spritzabstand, Abbildung 7.20) weisen dagegen deutliche Porositätsunterschiede auf. Diese werden folgernd bei konstanten Partikelgeschwindigkeiten und -temperaturen maßgeblich von der Anzahl und Verteilung der schmelzflüssigen Partikel im Spritzstrahl bestimmt. Nur die Kenntnis von Partikeltemperatur und -geschwindigkeit ist nicht ausreichend um eine Schicht mit definierten Eigenschaften zu erzeugen.

7.2.3 Schichteigenschaften

Hohe Temperaturgradienten im Betrieb einer Gasturbine führen zu einer starken, thermomechanischen Belastung der Bauteile und haben Auswirkung auf die Lebensdauer der Wärmedämmschichtsysteme. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen der keramischen YSZ-Schicht und dem metallischen Grundwerkstoff/ Haftvermittlerschicht entstehen während der verschiedenen Lastzustände (An-/Abfahrvorgänge, Teil-/Volllast) einer Gasturbine unterschiedliche Spannungszustände im Schichtsystem. Vorhandene

bzw. entstehende Risse in der YSZ-Schicht können unter der thermomechanischen Belastung wachsen und zu einem Versagen des Schichtsystems durch Delamination führen. Neben verschiedenen Versagensmechanismen einer Wärmedämmschicht [Rost2000] wird die Rissbildung bzw. das Risswachstum durch hohe Eigenspannungen der Schicht begünstigt.

In diesem Zusammenhang werden die mechanischen Eigenschaften der Spritzschichten mit Hilfe des ICP-Messsystems untersucht, um durch einen Vergleich der Ausgangssituation mit den neu entwickelten Prozessen das Risiko für den industriellen Einsatz zu minimieren. Aus den Ergebnissen der Methodik zur Effizienzsteigerung ergeben sich drei zu untersuchende Beschichtungsparameter, mit denen die ICP-Substrate beschichtet werden. Die spezifischen, mäanderförmigen Bewegungsmuster und Spritzabstände, mit denen die Substratbeschichtungen erfolgen, sind in Tabelle 7.5 verdeutlicht. Für jeden Beschichtungsparameter wurden drei Substrate beschichtet und hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften analysiert.

Tabelle 7.5: Bewegungsmuster bei der Beschichtung der ICP-Substrate

	Standard-Parameter	Optimierter Parameter #1	Optimierter Parameter #2
Spritzabstand [mm]	150	160	170
Bewegungsmuster Versatz V [mm] / Startpunkt-Verschiebung der Wdh. S [mm]	V4	V8/S4	V8
Anzahl Lagen	10	10	9

Der grafische Verlauf von Zeit-Krümmung (Auslenkung) und Zeit-Temperatur während der Beschichtungsprozesse ist für die drei verwendeten Parameter in Abbildung 7.37, Abbildung 7.38, Abbildung 7.39 dargestellt. Jeder Ausschlag stellt eine beschichtete Lage dar. Für alle drei Beschichtungsparameter steigt die Substrattemperatur (rote Linie) innerhalb der ersten Lagen steil an und erreicht das Maximum von ca. 340–350 °C nach etwa der halben Lagenanzahl. Begründet auf die steigende Schichtdicke und der damit verbundenen steigenden Wirkung der thermischen Barriere nimmt die Substrattemperatur bei weiterem Wärmeeintrag nicht zu. Trotz der Unterschiede von Auftragwirkungsgrad und Spritzabstand ist der Wärmeeintrag vom Plasma sowie von den abgeschiedenen Partikeln für alle Parameter vergleichbar. Die Porositäten der gespritzten Schichten sind über die gesamte Schichtdicke homogen verteilt. Damit ist die Porositätsausbildung für die untersuchten Prozesse unabhängig von der gemessenen Maximal-Substrattemperatur von 350 °C.

Die Werte der Auslenkung bzw. Krümmung der Substrate (blaue Linie) sind während des Beschichtungsablaufs für alle drei Parameter positiv. Der dominierende Prozess für diesen Verlauf ist das Abschrecken der schmelzflüssigen Partikel auf der Substratoberfläche. Durch die mechanische Verklammerung und die entstehende Volumenkontraktion der erstarrenden Splats entstehen Zugspannungen in der Schicht. Mit Blickrichtung vom Plasmagenerator auf die Substratoberfläche resultieren die entstehenden Kräfte in einer konkaven Biegung der Substrate. Die maximale, positive Auslenkung wird beim Beschichten der letzten Lage erreicht und ist für den Standard-Prozess am größten. Ist der Beschichtungsprozess abgeschlossen, fällt die Substrattemperatur steil ab und das Substrat bzw. die Schicht ziehen sich zusammen. Durch den großen Unterschied zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\text{Al: } 23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,

YSZ: $10.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) entstehen beim Abkühlen hohe Druckspannungen und die Substratbiegung ändert sich von konkav zu konvex. Abgekühlt auf Raumtemperatur ist die Auslenkung der konvexen Substrate für den Standard-Parameter am größten.

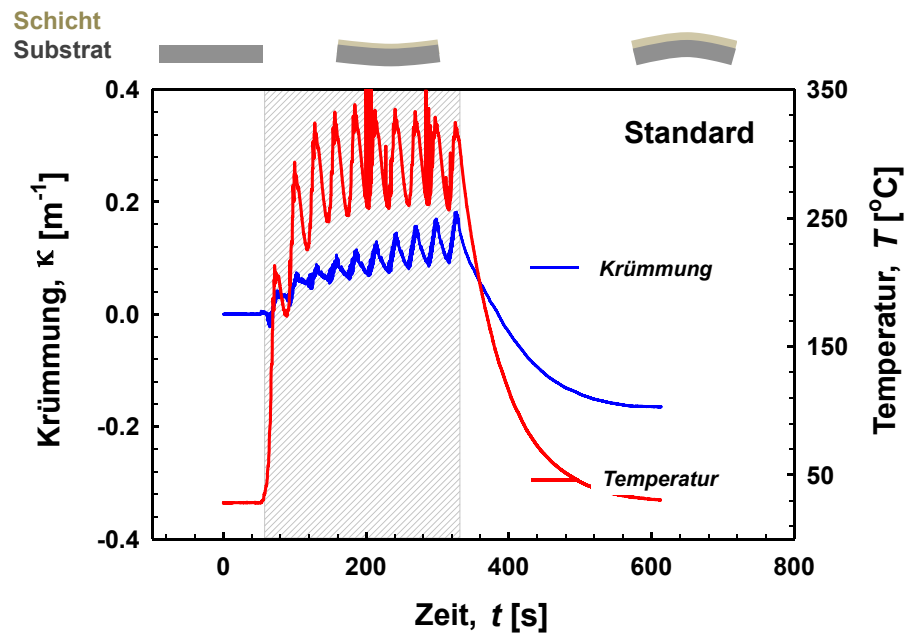


Abbildung 7.37: ICP-Sensor-Messung für den Standard-Parameter

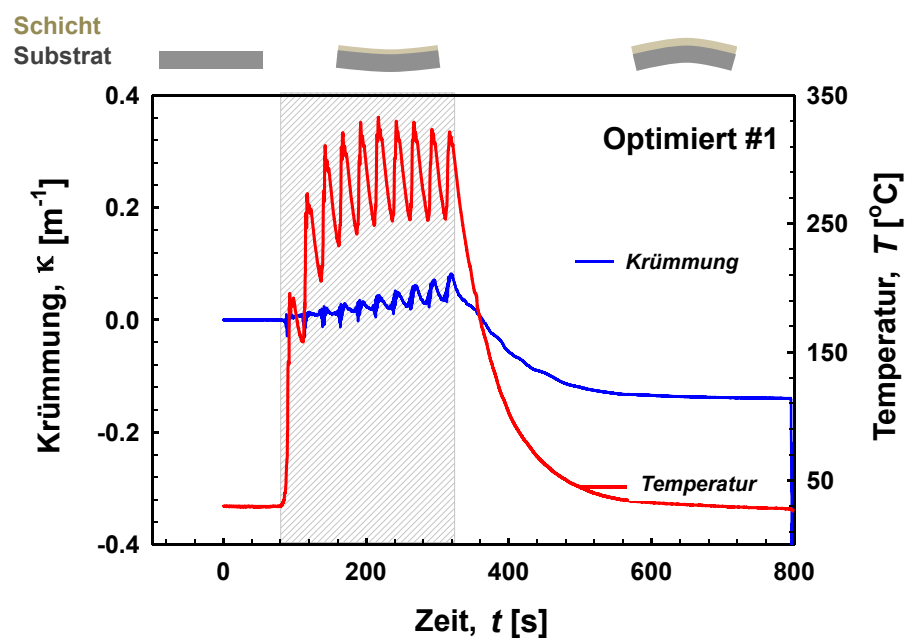


Abbildung 7.38: ICP-Sensor-Messung für den optimierten Parameter #1

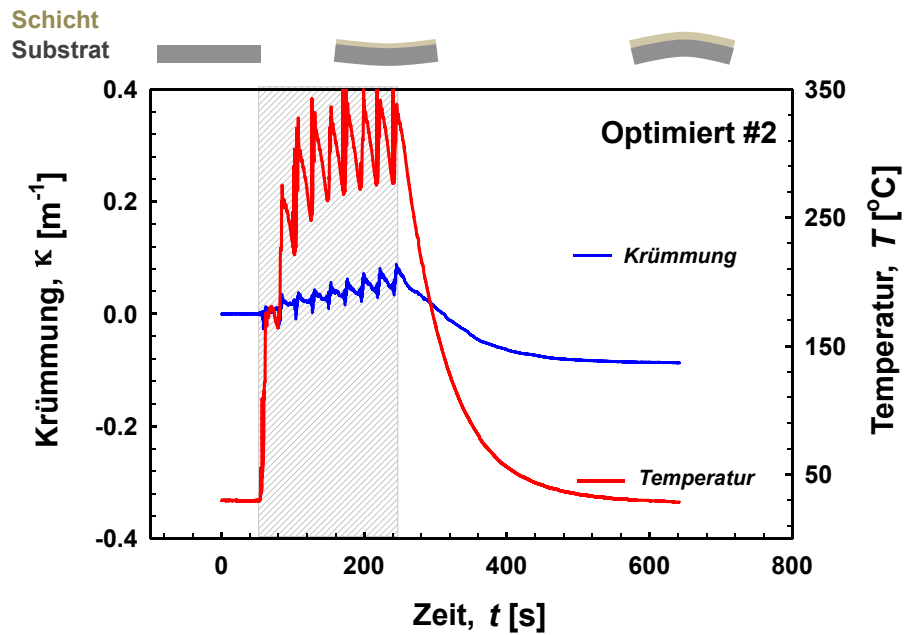


Abbildung 7.39: ICP-Sensor-Messung für den optimierten Parameter #2

Die aus den aufgenommenen Daten und nach den Gleichungen (Vergleich Kapitel 6.9) berechneten Spannungswerte sind in Abbildung 7.40 gegenübergestellt. Die während des Beschichtungsprozesses entstehenden Zugspannungen sind bei allen Beschichtungsparametern relativ klein und vergleichbar. Dies verdeutlicht, dass der Mechanismus der Schichtbildung gleich ist, d.h. die Anbindungsvorgänge zwischen den sich überlagernden Splats und der Prozess der Mikrorissbildung während der Erstarrung sind äquivalent. Die beim Abkühlen entstehenden thermischen Druckspannungen sind für den Standard-Beschichtungsprozess am größten und korrelieren mit der größeren Auslenkung nach dem Beschichten. Für die optimierten Prozesse sind die thermischen Spannungen gleich und zusätzlich um 40 % gegenüber dem Standard-Prozess reduziert. Da die thermische Spannung mit höherem Temperaturgradienten (Beschichtungstemperatur zu Raumtemperatur) und mit steiferen Schichten steigt, ist davon auszugehen, dass die niedrigeren, thermischen Spannungswerte der optimierten Prozesse durch die höheren Porositätswerte hervorgerufen werden. Die Eigenspannungen, die nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur vorliegen, sind aufgrund der geringen Zug- und der hohen, thermischen Druckspannung ebenso Druckspannungen (für Aluminiumsubstrate). Trotz des deutlich höheren effektiven Schichtauftrags pro Zeit der optimierten Parameter sind die Spannungen in den Schichten nicht erhöht. Die reduzierten Spannungswerte wirken sich somit nicht negativ auf das thermo-mechanische Verhalten aus.

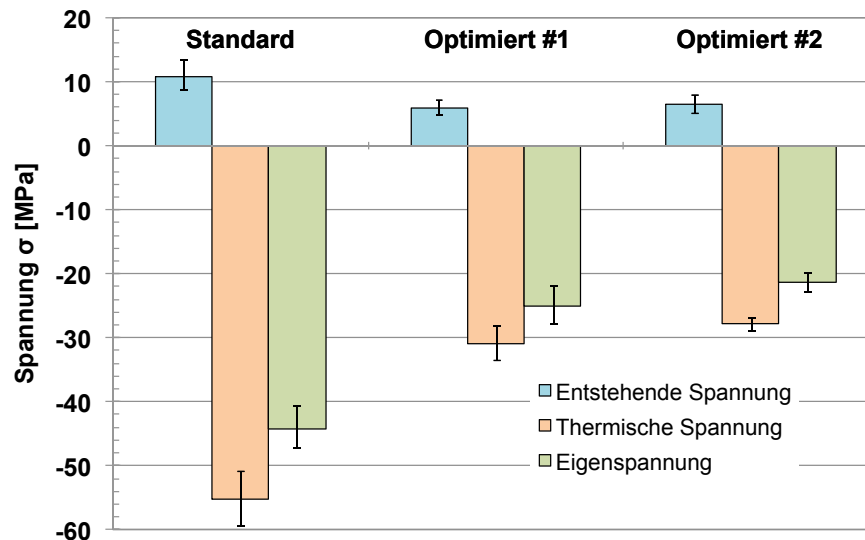


Abbildung 7.40: Schicht/Substrat-Spannungen für den Standard – und der optimierten Parameter #1, #2; bestimmt aus jeweils drei Proben

7.3 Prozessstabilität und Reproduzierbarkeit

Neben der Prozesseffizienz des Beschichtungsprozesses sind Prozessstabilität und Reproduzierbarkeit wesentliche Kriterien für eine industrielle Anwendung. Prozessunterbrüche durch Wartungs- bzw. Revisionsarbeiten am DC-Plasma führen zu Maschinenstillstandszeiten, die wiederum durch Produktionsausfall zusätzliche Kosten verursachen. Beim DC-Plasmaspritzen ist ein hochbelastetes Bauteil die Anode. Durch die konvektive Anströmung und Kondensation der Elektronen auf der Anodenoberfläche ist der Wärmestrom auf die Anode 10 bis 30mal größer als im Verhältnis zur Kathode. Zusätzlich wird durch die Verwendung von Molekülgasen im Arbeitsgas der Anodenfußpunkt des Lichtbogens kontrahiert und somit die Wärmestromdichte auf die Anode erhöht. Ist der Wärmestrom im Bereich des Anodenfußpunkts zu hoch, verursacht eine lokale Überhitzung ein Verdampfen und die Erosion des Anodenmaterials [Nuts1995]. Damit ändern sich die Prozesseigenschaften und die Schichtqualität ist betroffen.

Während des Einsatzes der VMT_1.0 Düse konnten Schwankungen der Prozessstabilität in Abhängigkeit des Auftragwirkungsgrads beobachtet werden. Nach unterschiedlichen düsenspezifischen Laufzeiten des DC-Plasmas war ein sprunghaftes Absinken des Auftragwirkungsgrads, unabhängig von der elektrischen Leistung (Spannung) zu beobachten. Für die VMT_1.0 Düse mit den entwickelten Parametern stellen sich Maschinenlaufzeiten bis zu 20 Stunden ein. Im Vergleich liegt beim Standard-Beschichtungsprozess mit der zylindrischen Düse die mittlere Maschinenlaufzeit bei ca. 25 Stunden. Beispielhaft für drei verwendete VMT_1.0 Düsen ist die Abhängigkeit des Auftragwirkungsgrads und der Lichtbogen Spannung von der Maschinenlaufzeit in Abbildung 7.41 dargestellt.

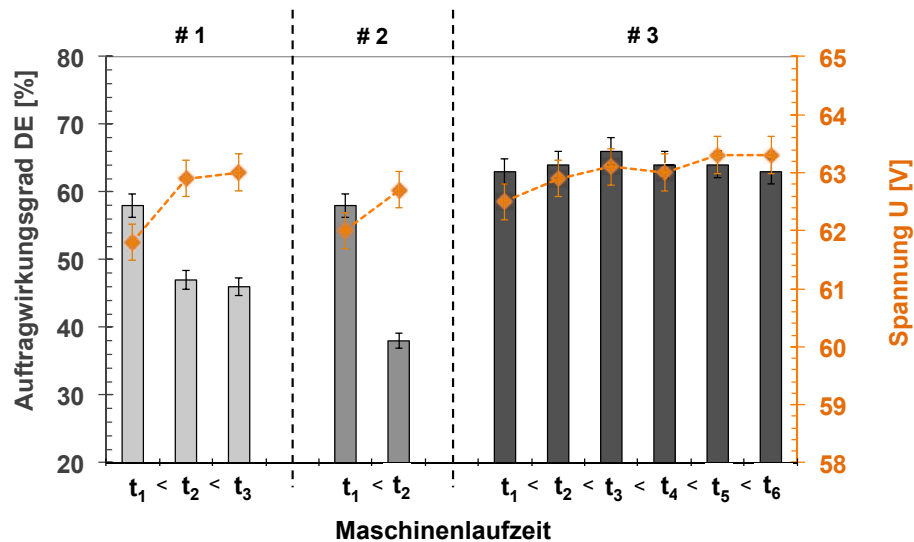


Abbildung 7.41: Einfluss der Maschinenlaufzeit auf DE und elektrische Spannung, optimierte Parameter [Mihm2015]

Die visuellen Untersuchungen der Düsen zeigen abhängig von unterschiedlichen Maschinenlaufzeiten lokale, helle Oberflächenverfärbungen des Anoden-Wolfram-Inlets. Diese Verfärbungen beschränken sich für alle Düsen in Strömungsrichtung auf Bereiche im divergenten Teil der Düse nahe dem engsten Querschnitt. Sie nehmen für die jeweilige Düse unterschiedliche, umlaufende Positionen auf der Wolframoberfläche ein. Abbildung 7.42 stellt an einer getrennten Düse die einseitige lokale Oberflächenverfärbung dar.

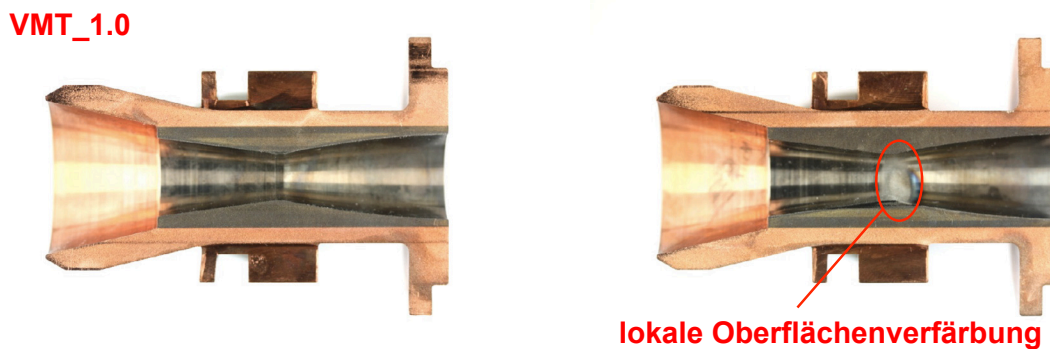


Abbildung 7.42: Getrennte VMT_1.0 Düse nach 2h Maschinenlaufzeit

Die Oberflächenverfärbungen deuten auf eine eingeschränkte Anodenfußpunktbe-
 wegung des Lichtbogens hin. Aufgrund einer begrenzten Fußpunktbe-
 wegung führen lokale Überhitzungen zur Erosion und Schädigung des Anodenmaterials. Die zeitliche Erfassung bzw. Dokumentation der Düsenzustände verdeutlichen, dass nach Prozessunterbrüchen und anschließenden Neuzündungen keine weiteren lokalen Oberflächenverfärbungen/-schädigungen auf der bereits geschädigten Düse entstehen. Der Anodenfußpunkt setzt dementsprechend vorzugsweise auf bereits geschädigten Stellen an. Gestützt werden diese Aussagen durch die Arbeiten von [Dori2000] und [Duan2000], in denen unterschiedliche Einflüsse auf die Lichtbogenbewegung in einer zylindrischen Düse untersucht werden. Nachweislich begrenzen sich auch hier die Bewegungen des Anodenfußpunkts auf geschädigte Bereiche in der Düse.

Aufgrund der sich wiederholenden Positionierung des Anodenfußpunkts nach Neuzündungen auf dem spezifischen Oberflächenbereich und der anschließenden lokalen, eingeschränkten Be-

wegung nimmt die Erosion mit der Maschinenlaufzeit zu. Ist die Erosion zu weit fortgeschritten und schmilzt die Anodenoberfläche auf, bricht der Auftragwirkungsgrad ein. Abbildung 7.43 zeigt die aufgeschmolzene Anodenoberfläche durch den ansetzenden Anodenfußpunkt des Lichtbogens.

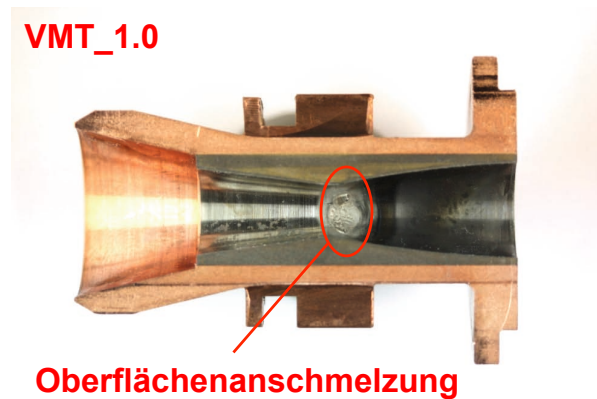


Abbildung 7.43: Getrennte VMT_1.0 Düse nach 5h Maschinenlaufzeit

Das Versagensmuster bzw. der Einbruch des Auftragwirkungsgrads ist für alle Düsen gleich. Nach den ersten Initialzündungen bilden sich symmetrische Spritzflecke mit hohen Auftragwirkungsgraden aus. Durch die anschließende Dauerbelastung, verbunden mit der fortschreitenden Erosion, wird Anodenmaterial abgetragen bzw. verdampft. Es ist anzunehmen, dass sich die Plasmasymmetrie und der Plasmafreistrahle zunehmend aus der Düsenmittellachse in Richtung des geschädigten Anodenbereichs verschieben. Die fotografische Aufnahme des Plasmafreistrahls mit stark abgedunkeltem Filter in Abbildung 7.44 zeigt einen auf die Düsenmittellachse bezogenen, verschobenen Plasmafreistrahle.

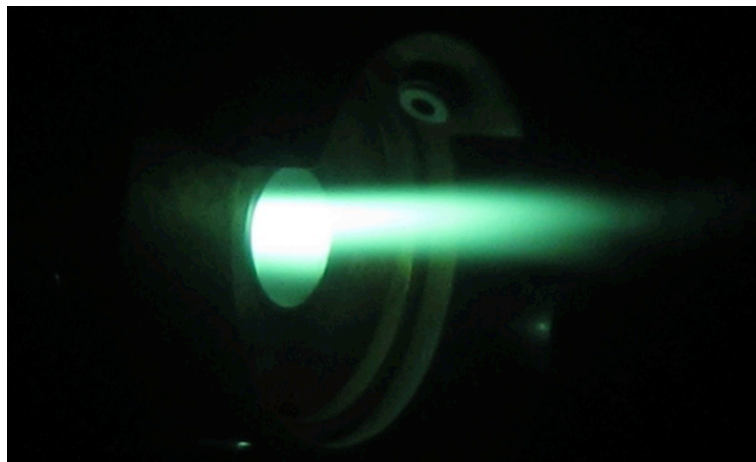


Abbildung 7.44: Plasmafreistrahle der VMT_1.0 Düse (optimierte Plasmaparameter) mit geschädigter Anodenoberfläche

Aufgrund der fixierten Pulverinjektion in die Düsenmittellachse werden mit zunehmender Verschiebung des Plasmafreistrahls die Isothermen höchster Temperatur nicht exakt getroffen. Die injizierten Partikel werden weniger aufgeschmolzen. Zeitgleich ändert sich die Beschleunigung und Ablenkung der Partikel im Plasmafreistrahle. Infolgedessen ändert sich die Spritzfleckgeometrie und der Auftragwirkungsgrad bricht ein (Abbildung 7.45) [Mihm2015].

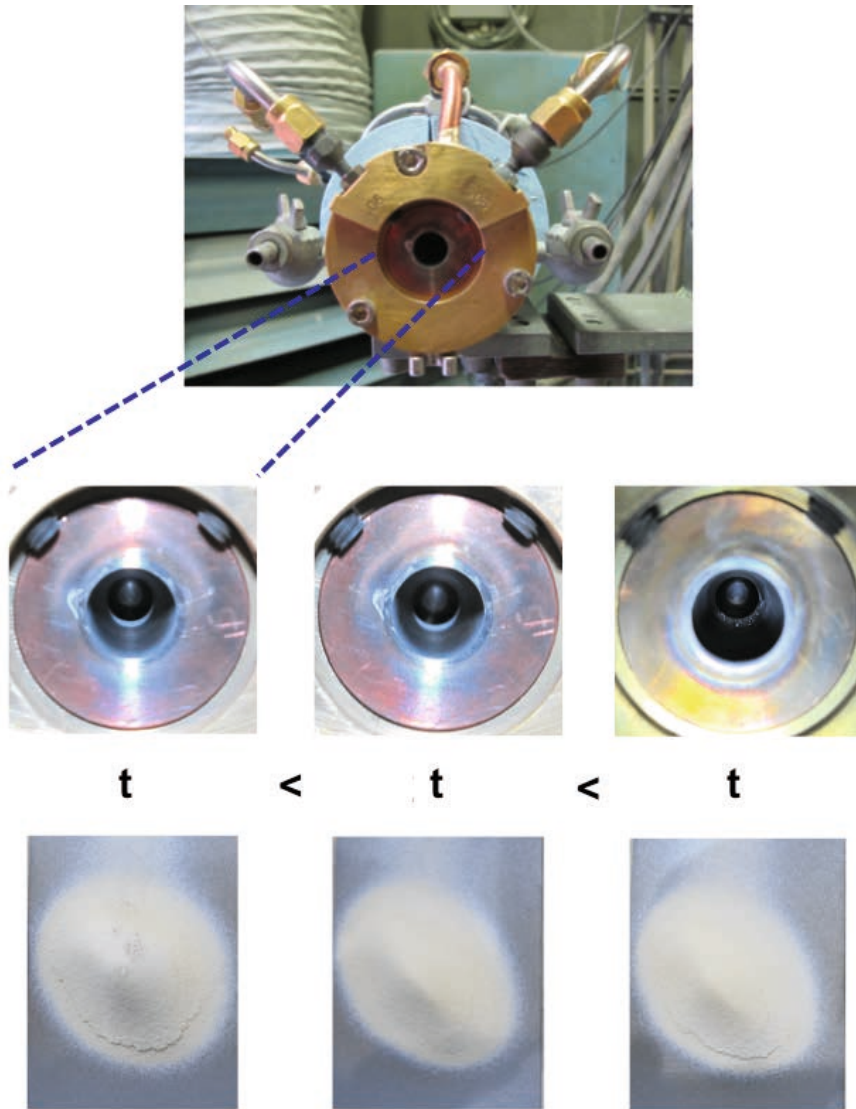


Abbildung 7.45: Schädigung der inneren Anodenoberfläche (VMT_1.0 Düse) und Spritzfleckausbildung in Abhängigkeit der Maschinenlaufzeit

Düsen, bei welchen der Auftragwirkungsgrad nach kürzerer Laufzeit einbricht, bilden anfänglich eine stark lokal verfärbte Oberfläche aus. Tritt der Einbruch der Auftragwirkungsgrade erst nach längerer Zeit auf, so weisen die Düsen vergrößerte Bereiche mit Oberflächenverfärbung auf. Damit bildet sich ein direkter Zusammenhang zwischen Lichtbogenbewegung und Düsenstandzeit aus. Aufgrund der maximal halbkreisförmigen Schädigung der Düsenoberfläche wird davon ausgegangen, dass der Anodenfußpunkt eine bevorzugte Orientierung hat bzw. keine rotatorische Bewegung ausführt.

[Schw2005] weist in seiner Forschungsarbeit für konvergent-divergente Düsenkonfigurationen unter atmosphärischen Bedingungen eine axiale Fixierung des Anodenfußpunkts im divergenten Teil nach. Die angenommene rotatorische Anodenfußpunktbewegung stellt sich mit diesen Ergebnissen bei der eingesetzten konvergent-divergenten Düsenkonfiguration VMT_1.0 mit den spezifischen Plasmaparametern (Vergleich Tabelle 7.2) nur teilweise oder nicht ein. Vergleichend führt bei einer zylindrischen Düse der Anodenfußpunkt des Lichtbogens eine axiale und azimutale Bewegung aus [Tre12006] [Duan2000] [Vyso2003]. Durch diese kontinuierliche Anodenfußpunktbewegung ist die lokale Erosion der Anode deutlich reduziert und es werden längere Düsenstandzeiten erreicht.

Weiterhin verursacht die für jede Düse unterschiedlich fixierte Position des Anodenfußpunktes eine Schwankung der initialen Auftragwirkungsgrade und beeinflusst folgend die Reproduzierbarkeit negativ. Deutlich wird dies durch den Vergleich der Mittelwerte sowie Standardabweichungen der Auftragwirkungsgrade von mehreren Düsen (Düsenchar) zu den Werten der Einzeldüse, dargestellt in den Wahrscheinlichkeitsnetzen in Abbildung 7.46 und Abbildung 7.47. Für eine Düsenchar von 10 Düsen stellt sich beim Spritzabstand von 160 mm ein DE-Mittelwert von 60 % und zugehörige Standardabweichung von 3.5 ein. Vergleichend hierzu fallen die Standardabweichungen für die Einzeldüsen kleiner aus; beispielsweise Einzeldüse a), 160 mm Spritzabstand, DE-Mittelwert 62 %, Standardabweichung 1.0.

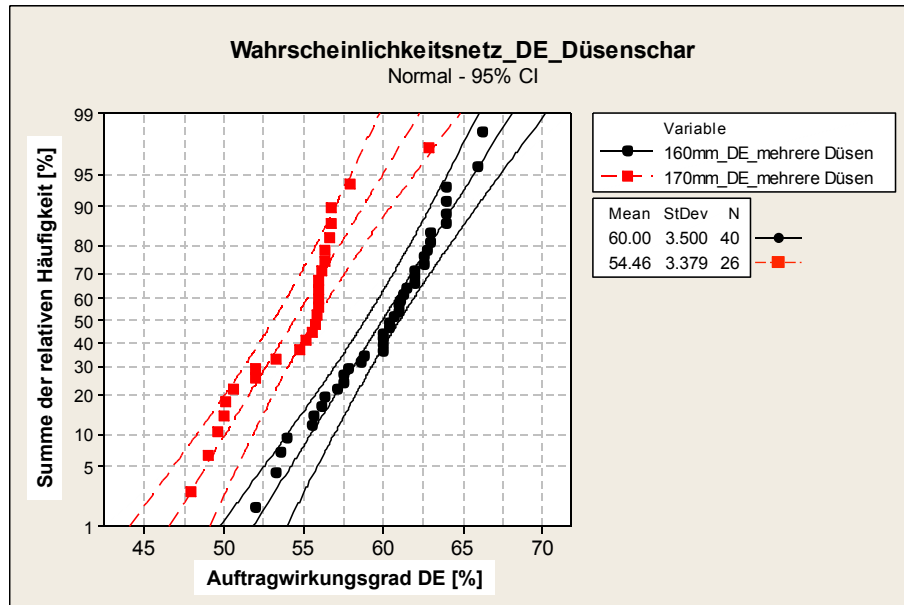


Abbildung 7.46: Wahrscheinlichkeitsnetz Auftragwirkungsgrad - Düsenchar; Mean - Mittelwert, StDev - Standardabweichung, N - Anzahl Messwerte

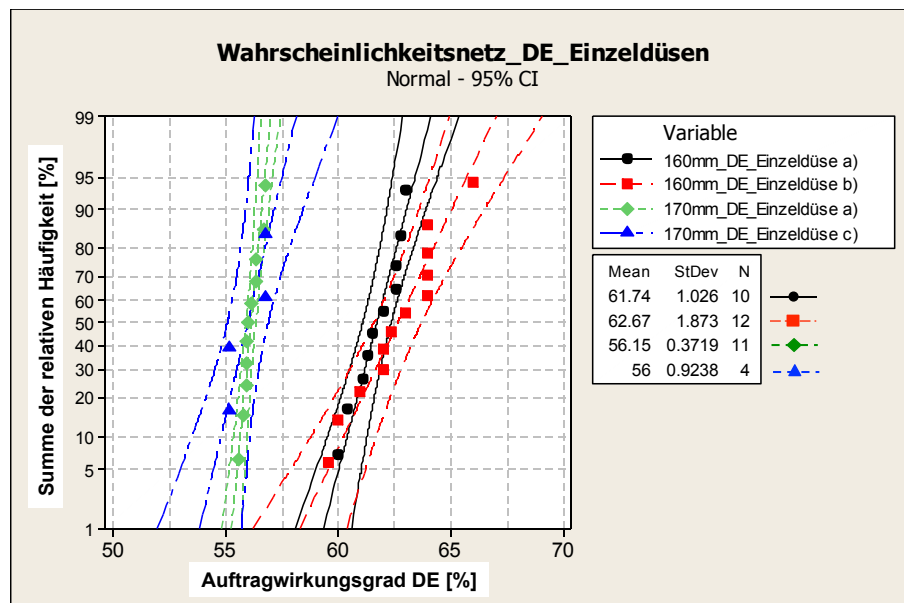


Abbildung 7.47: Wahrscheinlichkeitsnetz Auftragwirkungsgrad - Einzeldüse; Mean - Mittelwert, StDev - Standardabweichung, N - Anzahl Messwerte

Im Zusammenhang mit der fixierten bzw. bevorzugten Anodenfußpunktpositionierung ist die Ursache hierfür wie folgt erklärt. Mit Düsenwechsel ändert sich willkürlich die Position des Anodenfußpunktes. Da die Energieübertragung vom Lichtbogen auf die Arbeitsgase maximal ist, wenn die Geschwindigkeitsvektoren der Gasströmung senkrecht zu den Isothermen des Lichtbogens verlaufen, führt die unterschiedliche Anodenfußpunktposition zur Verschiebung der Plasmafreistrahliisothermen bezogen auf die Pulverinjektoren, Abbildung 7.48. Folgend werden die auf die Düsenmittellachse injizierten Pulverpartikel unterschiedlich aufgeschmolzen und der Auftragwirkungsgrad schwankt. Die dargestellten Schwankungen sind relativ gering was auf den hohen Energieinhalt des Plasmas zurückzuführen ist. Für die einzelne Düse bleibt der Auftragwirkungsgrad, bis zum DE-Einbruch durch fortschreitende Erosion, nahezu konstant.

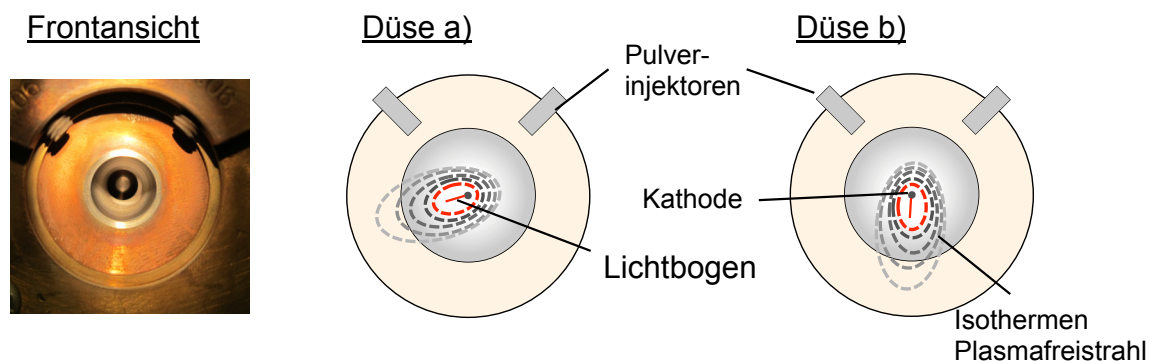


Abbildung 7.48: Einfluss der Anodenfußpunktposition auf Plasmafreistrahliisothermen (Illustration)

Da alle untersuchten Düsen nachweislich exakte Geometrie- und Werkstoffeigenschaften aufweisen, kann die Prozessstabilität/Reproduzierbarkeit auf das willkürliche Ansetzen und eingeschränkte Bewegung des Anodenfußpunktes zurückgeführt werden. Um eine optimierte Prozessstabilität zu erreichen, wird eine reduzierte Anodenerosion angestrebt. Dafür wird in dieser Arbeit nicht der Prozess der Anodenerosion untersucht, sondern vielmehr die Ursache der eigentlichen reduzierten Lichtbogenbewegung betrachtet. Die weitere Forschungsarbeit konzentriert sich auf die Analyse der Lichtbogenbewegungen in Abhängigkeit verschiedener Parameter für spezifische Düsenkonfigurationen. Ziel ist es, eine ausreichende Lichtbogenbewegung zu garantieren sowie Prozesseffizienz und Schichteigenschaften für die optimierten Beschichtungsparameter beizubehalten.

Wie gezeigt setzt der Anodenfußpunkt des Lichtbogens bei jeder Neuzündung der VMT_1.0 Düse an bereits geschädigten Oberflächenbereichen an. Um den Düsenzustand nach den ersten Zündungen zu beurteilen, wurden an verschiedenen getrennten Düsen Farbeindringprüfungen nach DIN EN 571-1 durchgeführt. Der Vergleich zwischen einer zylindrischen und einer konvergent-divergenten Düse ist in Abbildung 7.49 dargestellt.

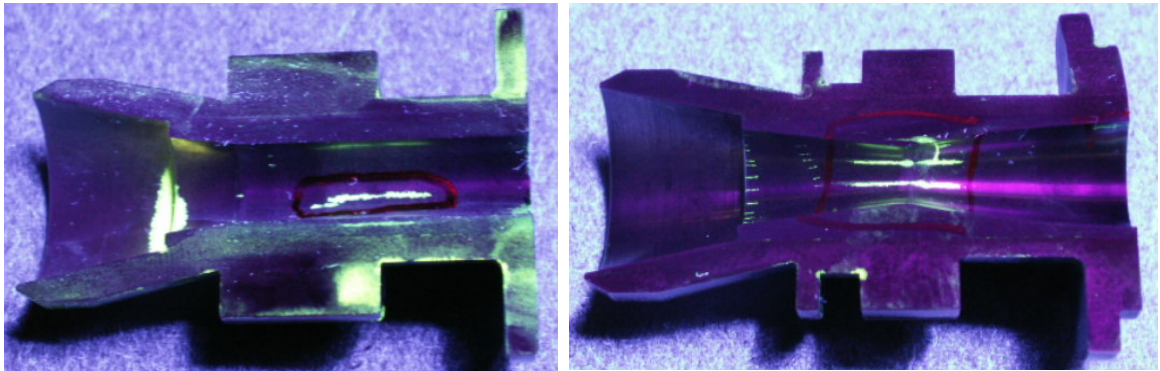


Abbildung 7.49: Farbeindringprüfung an getrennten Düsen
(links: Standard-Düse, rechts: VMT_1.0 Düse)

Bei beiden Düsenkonfigurationen bilden sich aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Düsenwerkstoffe (Kupfer $16.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Wolfram $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und der hohen thermischen Belastung im Betrieb, Risse im Wolfram-Inlet aus. Die zylindrischen Düsen weisen vereinzelte ortsunabhängige Längsrisse in Strömungsrichtung auf. Dagegen bilden sich bei den konvergent-divergenten Düsen zahlreiche parallele Längsrisse im engsten Querschnitt, dem Bereich größter Materialstärke des Wolframs aus. Der Lichtbogen als stromdurchflossener Leiter setzt beim Zünden vorwiegend an Stellen hoher elektrischer Feldstärke an. Damit können Risskanten theoretisch die Lichtbogenbewegung beeinflussen. Da bei den zylindrischen Düsen keine Aufrauhungen bzw. Anschmelzungen der Anodenoberfläche auch nach $> 20 \text{ h}$ Maschinenlaufzeit festgestellt werden (trotz ausgebildeter Risse) und die Aufrauhungen bei der VMT_1.0 Düse sich nicht zwangsläufig auf die vorhandenen Risse konzentrieren, kann die Rissbildung nicht als Ursache für die eingeschränkte Anodenfußpunktbewegung bei der VMT_1.0 Düse betrachtet werden. Um aber die hohe Anzahl an Rissen als möglichen zusätzlichen und beeinflussenden Faktor zu eliminieren, wurde der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Lichtbogenbewegung an einer kühlungsoptimierten VMT_1.0 Düse untersucht (Abbildung 7.50). Bei dieser Düse verläuft die Außenkontur des Wolfram-Inlets mit einer konstanten Materialstärke parallel zur Innenkontur. Dadurch wird ein gleichbleibender Wärmeübergang mit reduzierter Rissbildung angestrebt.

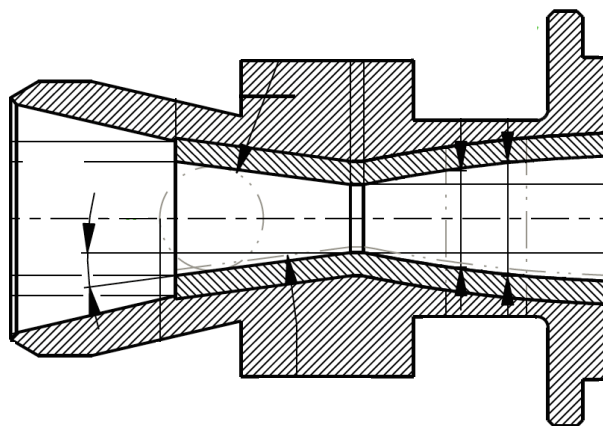


Abbildung 7.50: Schnittdarstellung der kühlungsoptimierten VMT_1.0 Düse

7.3.1 Einfluss Gasverteilerring

Die vorangegangenen Entwicklungen bzw. Untersuchungen der vorliegenden Arbeit verdeutlichen, dass die hydrodynamischen Kräfte der Plasmaströmung und die eigenmagnetischen Kräfte des Lichtbogens nicht ausreichend sind, um eine gleichmäßige Anodenfußpunktbewegung bei der konvergent-divergenten VMT_1.0 Düse zu bewirken. Um eine mögliche Zwangsrotation des Anodenfußpunkts zu erreichen müssen, die genannten Kräfte verstärkt bzw. unterstützt werden. Einerseits kann durch ein äußeres Magnetfeld die Lichtbogenbewegung erzwungen werden, andererseits beeinflussen die Strömungseigenschaften der Arbeitsgase die Lichtbogenausbildung. Die Wirkung eines äußeren Magnetfeldes kann im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden. Daher konzentrieren sich im ersten Schritt die Untersuchungen auf die Möglichkeit, eine Anodenfußpunktrotation durch angepasste Strömungseigenschaften der Arbeitsgase zu erreichen.

Der Gasverteilerring bestimmt über seine Geometrie den Strömungsverlauf und die Strömungsgeschwindigkeit der Arbeitsgase, die dem Lichtbogen zugeführt werden. Nachweislich beeinflussen diese Größen die Lichtbogenausbildung und die Anodenfußpunktbewegung in einer zylindrischen Düse. So bewirkt eine tangentiale Einströmung der Arbeitsgase im Vergleich zu einer rein axialen Einströmung ein Aufweiten der Stromschleife mit der Folge einer Spannungserhöhung [Henne1995]. Zusätzlich wird durch den rotierenden Anteil der Arbeitsgase bei zylindrischen Düsen eine Anodenfußpunktrotation in Strömungsrichtung begünstigt [Duan2000_2]. In diesem Zusammenhang wird für die konvergent-divergente VMT_1.0 Düse untersucht, ob eine Erhöhung der gasdynamischen Kräfte des rotierenden Anteils der Arbeitsgase zu einer Lichtbogenrotation führt.

Alle vorangegangenen Untersuchungen dieser Arbeit basieren auf einer tangentialen Einströmung der Arbeitsgase, erzeugt durch einen Gasverteilerring mit 15 Bohrungen und Einzeldurchmessern von $d_G = 1.0$ mm. Durch die Anordnung der Bohrungen im Winkel von 45° bezogen auf die Stirnfläche des Gasverteilerrings strömen die Arbeitsgase rotierend in den Plasmagenerierungsraum ein und es entsteht eine Vortex-Strömung (Abbildung 7.51).

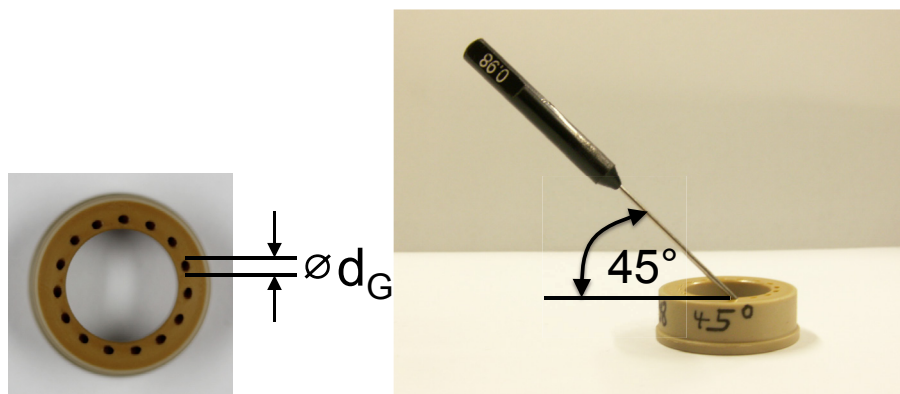


Abbildung 7.51: verwendeter Gasverteilerring, Orientierung der gaszuführenden Bohrungen

Um die gasdynamischen Kräfte der Vortex Strömung auf den Lichtbogen zu erhöhen, werden die Durchmesser der Bohrungen im Gasverteilerring reduziert, was eine erhöhte Einström- bzw. Rotationsgeschwindigkeit der Arbeitsgase im Plasmagenerierungsraum zur Folge hat. Das Reduzieren von 1.0 mm auf 0.7 mm Bohrungsdurchmesser verursacht für die spezifischen Plasmaparameter bei konstantem Volumendurchsatz eine Verdoppelung der Strömungsgeschwindigkeit der „kalten“ Arbeitsgase am Austritt des Gasverteilerrings. Der rotierende

Geschwindigkeitsanteil der Vortex-Strömung wird dadurch maßgeblich gesteigert. Durch den konstanten Volumendurchsatz in der Düse bleibt die axiale Beschleunigung der Plasmaströmung konstant und somit auch die Geschwindigkeit des Plasmafreistrahls.

Abbildung 7.52 verdeutlicht, dass bei der VMT_1.0 Düse weder die Lichtbogenspannungen noch die Auftragwirkungsgrade von den unterschiedlichen Einströmungsgeschwindigkeiten der Arbeitsgase in den Plasmagenerierungsraum beeinflusst sind.

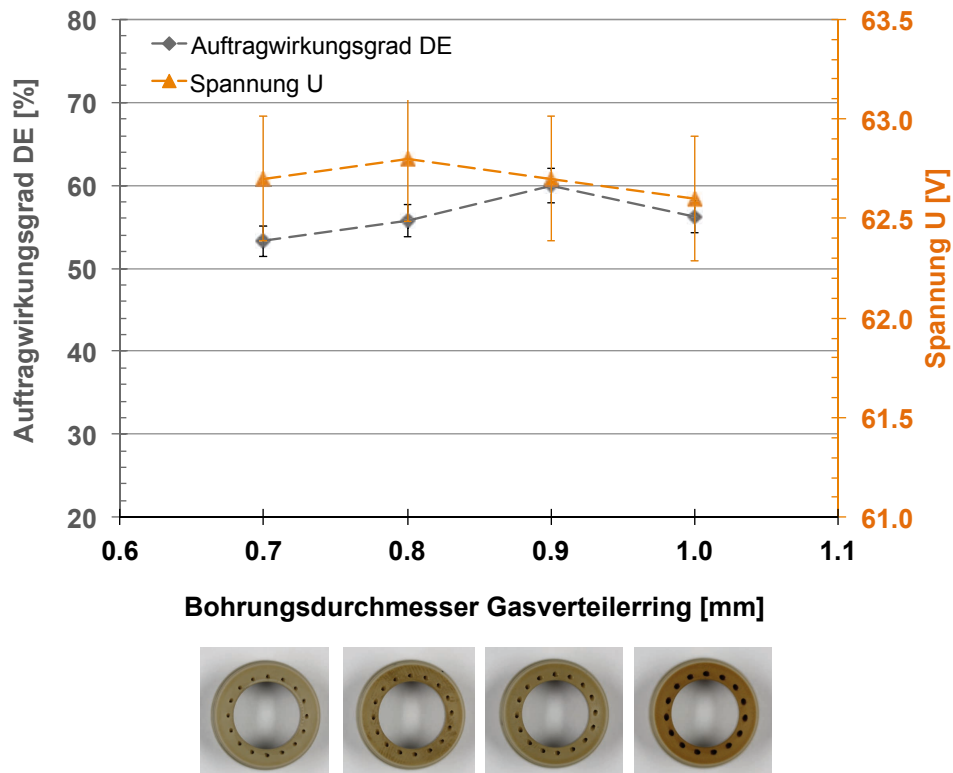
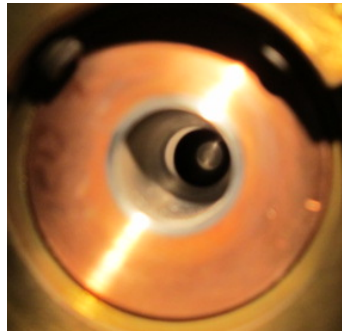
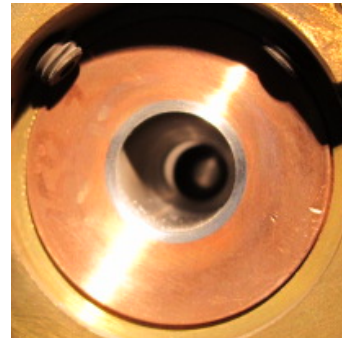


Abbildung 7.52: Einfluss des Durchmessers der gaszuführenden Bohrungen auf DE und elektr. Spannung, VMT_1.0 Düse, optimierter Parameter

Die nahezu konstanten Lichtbogenspannungen deuten darauf hin, dass die Ausbildung des Lichtbogens (Länge, Durchmesser) sowie die Energieübertragung vom Lichtbogen auf die vorbeiströmenden Arbeitsgase für die untersuchten Einströmgeschwindigkeiten vergleichbar sind. Damit ergibt sich auch für alle Einströmgeschwindigkeiten für eine elektrische Leistung von 37 kW eine notwendig konstante elektrische Stromstärke von ca. 592 A. Die Werte des Auftragwirkungsgrads liegen ebenso auf einem vergleichbaren Niveau. Die visuellen Beurteilungen der Düsenzustände, ergeben für alle eingesetzten Gasverteilleringe das gleiche Erscheinungsbild. Auf der Anodenoberfläche entstehen trotz kühlungsoptimierter Düsenkonfiguration und höherer Einströmungsgeschwindigkeiten lokale Aufrauungen. Schlussfolgernd sind die gasdynamischen Kräfte auf den Lichtbogen durch höhere Einströmgeschwindigkeiten der Arbeitsgase nicht ausreichend, um bei der konvergent-divergenten Düsengeometrie (VMT_1.0 Düse) eine verbesserte rotatorische Anodenfußpunktbewegung zu erzwingen (Abbildung 7.50).



$d_G = 1.0\text{mm}$



$d_G = 0.7\text{mm}$

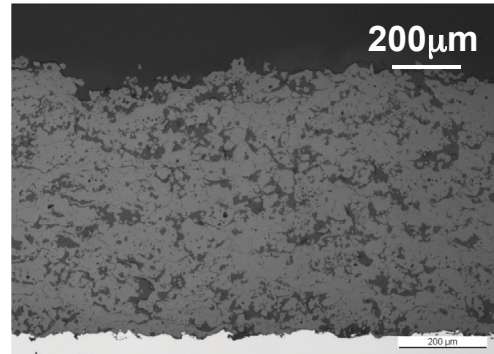
Abbildung 7.53: lokale Oberflächenverfärbungen in Anode (VMT_1.0 Düse) bei Verwendung unterschiedlicher Gasverteilerlinge

Ebenso zeigen die unterschiedlichen Einströmgeschwindigkeiten der Arbeitsgase für die spezifischen Beschichtungsparameter keinen Einfluss auf die Spritzfleckgeometrie, d.h. für die verschiedenen Gasverteilerlinge stellen sich vergleichbare Spritzfleckgeometrien ein. Diese Spritzfleckgeometrien sind untereinander identisch, weichen aber von der symmetrischen Ausbildung des ursprünglich entwickelten Spritzflecks geringfügig ab. Im Zusammenhang mit den visuellen Beurteilungen der Düsenzustände liegt die Ursache (Annahme) für diese Geometrievariation bei den unterschiedlich, fixierten Positionen des Anodenfußpunktes auf der Anodenoberfläche.

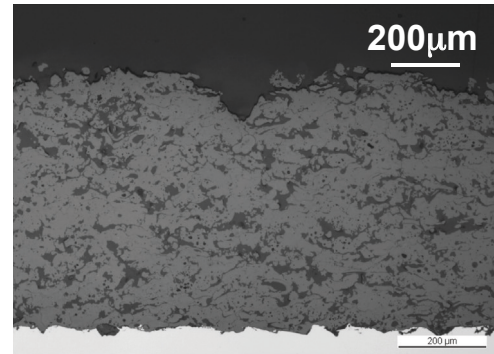
Im Plasmafreistrahle verschieben sich die Isothermen höchster Temperatur hin zur Position des fixierten Anodenfußpunktes und bestimmen zusammen mit der zentrischen Pulverinjektion die Ausbildung der Spritzfleckgeometrie. Diese Prozesscharakteristik ist die Ursache für die asymmetrische Porositätsverteilung in den Auslaufgebieten der Strings (Vergleich Abbildung 7.15, Abbildung 7.16), d.h. die Verteilung der schmelzflüssigen Partikel im Spritzstrahl ist primär von der Position des ansetzenden Anodenfußpunktes des Lichtbogens bestimmt und nicht vom rotierenden Anteil der Plasmaströmung.

Die metallografischen Untersuchungen der Schlifffbilder verdeutlichen, dass die unterschiedlichen Porositätsverteilungen in den Strings im Zusammenhang mit der entwickelten Bewegungsfolge keinen Einfluss auf die resultierende Porositätsverteilung der Schicht haben. Damit ist die Schichtporosität für die spezifischen Beschichtungsparameter unabhängig der Position des ansetzenden Anodenfußpunktes sowie der Einströmgeschwindigkeit des Arbeitsgases. Die Streuung der mittleren Schichtporositäten liegt für alle Arbeitsgaseinströmgeschwindigkeiten zwischen 21 und 23 % (Abbildung 7.54).

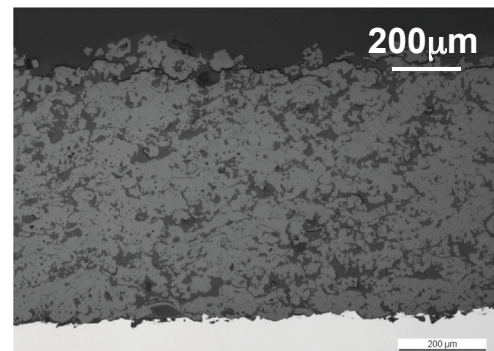
$d_G = 1.0\text{mm}$



$d_G = 0.9\text{mm}$



$d_G = 0.8\text{mm}$



$d_G = 0.7\text{mm}$

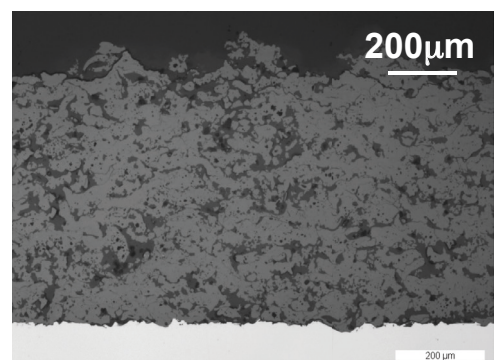


Abbildung 7.54: Spritzflecke und Querschliffe für unterschiedliche Bohrungsdurchmesser im Gasverteillerring, VMT_1.0 Düse, optimierter Parameter

Da höhere Einströmgeschwindigkeiten und die kühlungsoptimierte Wolframkontur des Anodeninlets nicht zu einer optimierten Anodenfußpunkt-bewegung des Lichtbogens der VMT_1.0 Düse führen, wird durch diese Maßnahmen auch nicht die Lebensdauer der Anode und damit verbunden die Prozessstabilität verbessert.

7.3.2 Einfluss Gesamtdurchsatz

Das Schädigungsverhalten der Anode durch Ansetzen des Lichtbogenfußpunkts beschränkt sich bei allen vorangegangenen Untersuchungen auf Bereiche im divergenten Teil der Düse nahe dem engsten Querschnitt. Folglich könnte der engste Querschnitt die Anodenfußpunktbeziehung beeinflussen bzw. vermindern. Eine Verschiebung des Anodenfußpunkts in Strömungsrichtung zum Düsenausgang stellt in diesem Zusammenhang eine Möglichkeit dar, eine Anodenfußpunktbeziehung zu initiieren. Hierfür wird der Volumendurchsatz der Arbeitsgase schrittweise erhöht. Der optimierte Argon-Wasserstoff-Anteil der Plasmagase von 4:1 wird konstant gehalten und die spezifische elektrische Leistung von 37 kW über den Strom geregelt. Da die bisherigen Untersuchungen durch den Wasserstoffmengenflussregler auf einen maximalen Wasserstoffdurchsatz von $7.5 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$ limitiert waren, wurde für diese Untersuchungen ein Mengenflussregler mit erweitertem Arbeitsbereich installiert.

Aufgrund der konstant eingestellten Parameter wie elektrische Leistung, Pulverinjektionsbedingungen und Roboterbewegungsfolge sind die Änderungen der Prozesseigenschaften nur durch den Gesamtdurchsatz bestimmt. Der Einfluss des Arbeitsgasdurchsatzes auf die Stromstärke und die Lichtbogen Spannung bei konstant elektrischer Leistung von 37 kW sind in Abbildung 7.55 dargestellt.

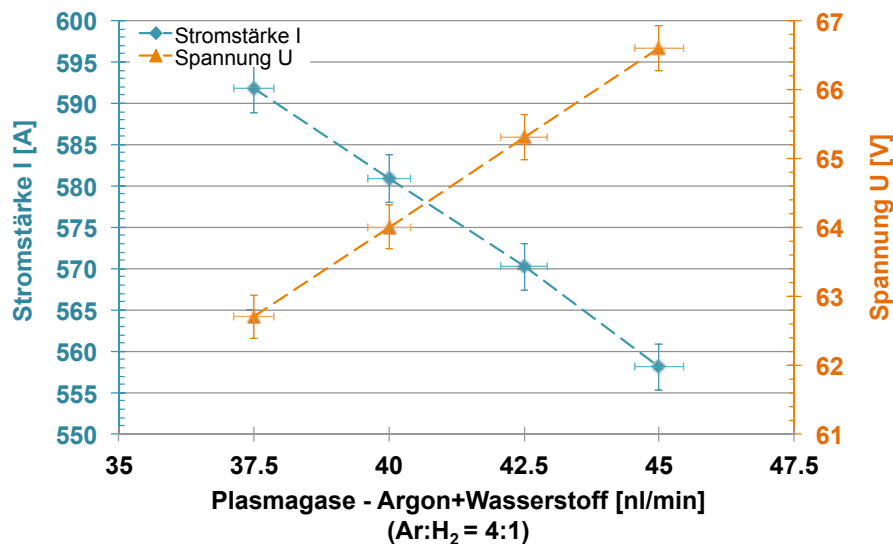


Abbildung 7.55: Einfluss des Arbeitsgasdurchsatzes auf Strom-Spannungswerte bei konstant elektr. Leistung von 37 kW, VMT_1.0 Düse [Mihm2015]

Der steigende Volumendurchsatz der Arbeitsgase resultiert in einer Erhöhung der hydrodynamischen Kräfte, welche die Strömung auf den Lichtbogen ausübt. Die folgende Bewegung des Anodenfußpunkts in Richtung des Düsenausganges sowie das Aufweiten der Lichtbogenschleife führen zu einer Lichtbogenverlängerung. Zusätzlich wird durch den höheren Wasserstoffdurchsatz mehr Energie vom Lichtbogen abgeführt, wodurch sich der Radius des leitfähigen Kanals reduziert und die elektrische Feldstärke in der Bogensäule ansteigt. Die Lichtbogenverlängerung und die höhere elektrische Feldstärke der Bogensäule führen zu einer Spannungserhöhung. Diese physikalischen Vorgänge werden durch die Versuchsergebnisse bestätigt. Mit steigendem Leistungsumsatz muss die notwendige Stromstärke verringert werden, um eine konstante elektrische Leistung einzustellen.

Durch den längeren Lichtbogen bei höheren Gasdurchsätzen vergrößert sich die Zone, in der die effektive Plasmagenerierung (Gasaufheizung) stattfindet. Gleichzeitig reduziert sich durch die konstante Düsenlänge die Zone, in der nur noch eine Energieabgabe vom Plasma in das Kühlwasser erfolgt. Nach [Nogu2007] steigt ebenso mit dem höheren Gasdurchsatz die Kaltgasgrenzschicht in der Düse an. Diese sich überlagernden Effekte begünstigen eine verringerte Energieabgabe vom Plasma in das Kühlwasser und führen zu höheren, thermischen Wirkungsgraden des DC-Plasmagenerators bei steigenden Plasmagasdurchsätzen (Abbildung 7.56).

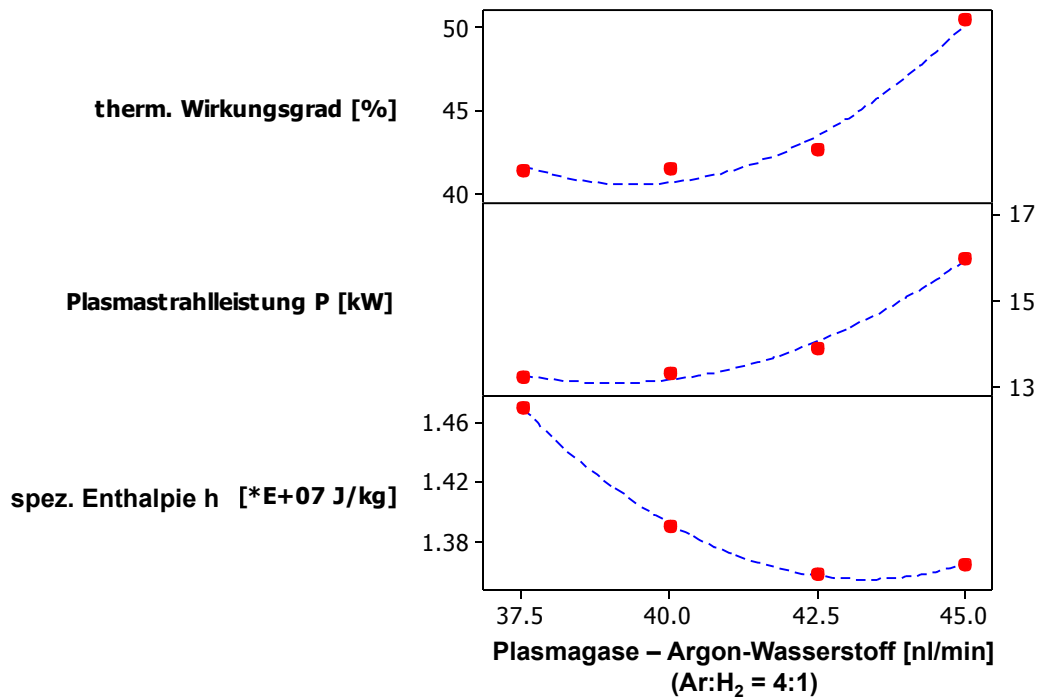


Abbildung 7.56: Einfluss des Arbeitsgasdurchsatzes auf therm. Wirkungsgrad, Plasmastrahlleistung, spez. Plasmaenthalpie, konstant elektr. Leistung von 37 kW, VMT_1.0 Düse

Mit der Annahme, dass die zugeführte elektrische Leistung nur an das Kühlwasser und die Plasmagase abgegeben wird, ist mit einem höheren, thermischen Wirkungsgrad eine höhere Plasmastrahlleistung verbunden. Bezieht man die Plasmastrahlleistung am Düsenausgang auf die Plasmagasmenge, wird deutlich, dass die mittlere spezifische Plasmaenthalpie am Düsenausgang mit steigendem Gasdurchsatz bei konstant elektrischer Leistung sinkt. Da die spezifische Plasmaenthalpie eine Funktion der Temperatur beschreibt (Vergleich Abbildung 4.2), nimmt ebenso die mittlere Plasmatemperatur am Düsenausgang ab. Damit ändern sich auch die temperaturabhängigen Stoffwerte der spezifischen Wärmekapazität, Dichte und Viskosität des Plasmas. Die unterschiedlichen Gasdurchsätze beeinflussen ebenso das Volumen des Plasmafreistrahls. Die Länge und der Durchmesser des emittierten Plasmas steigen mit zunehmendem Arbeitsgasdurchsatz kontinuierlich an, zeitgleich dehnen sich die Isothermen im Freistrahlaus (Abbildung 7.57).

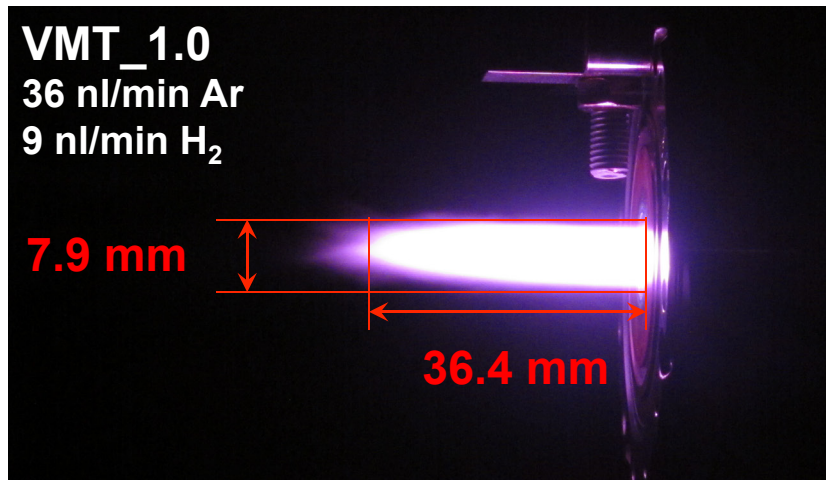


Abbildung 7.57: Plasmafreistrahl der VMT_1.0 Düse, Ar 36 $\text{nl}\cdot\text{min}^{-1}$, H₂ 9 $\text{nl}\cdot\text{min}^{-1}$, elektr. Leistung 37 kW

Weiterhin variiert mit dem Volumendurchsatz der Arbeitsgase auch die Geschwindigkeit des Plasmas und somit die Beschleunigung der injizierten Partikel. Die Porositätsauswertungen für die unterschiedlichen Volumendurchsätze zeigen, dass mit steigendem Gasdurchsatz die Schichtporosität sinkt. Ausgehend davon, dass eine höhere kinetische Energie der schmelzflüssigen Partikel im Auftreffmoment auf die Substratoberfläche zu einer niedrigeren Schichtporosität führt, werden die in das Plasma injizierten Partikel bei höheren Gasdurchsätzen stärker beschleunigt (Abbildung 7.58). Schlussfolgernd steigt mit dem Arbeitsgasdurchsatz die Plasmageschwindigkeit an.

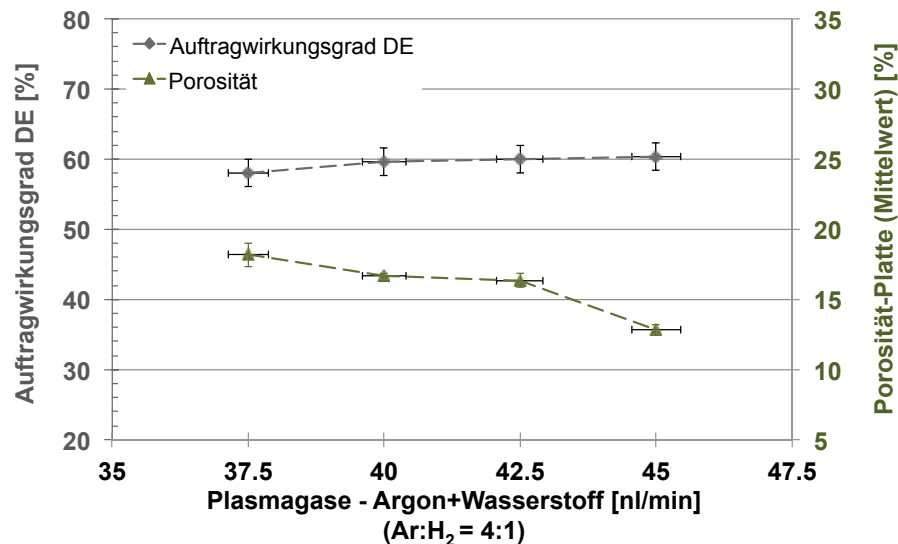


Abbildung 7.58: Einfluss des Arbeitsgasdurchsatzes auf DE und Porosität, konstant elektr. Leistung von 37 kW, VMT_1.0 Düse

Eigentlich wäre anzunehmen, dass die höhere Plasmaströmungsgeschwindigkeit mit einer reduzierten Aufenthaltszeit der Partikel im Plasmafreistrahl und entsprechend einer reduzierten Energieübertragung vom Plasma auf die Partikel zu einem Absinken der Auftragwirkungsgrade führt. Die relativ konstanten Auftragwirkungsgrade zeigen aber, dass das Aufschmelzverhalten der Partikel für die eingestellte elektrische Leistung von 37 kW und dem Argon-Wasserstoffanteil 4:1 nicht von der Plasmageschwindigkeit beeinflusst ist. Durch den verlänger-

ten Plasmafreistrahls ist der Weg der injizierten Partikel vergrößert und die thermische Energieübertragung trotz höherer Strömungsgeschwindigkeit des Plasmafreistrahls ausreichend, um konstante Auftragwirkungsgrade bei höheren Gasdurchsätzen zu erreichen.

Das Erscheinungsbild der Anodenoberfläche in der Düse weist darauf hin, dass der Gesamtgasdurchsatz keinen Einfluss auf die Anodenfußpunktbeziehung bei der konvergent-divergenten Düsenkontur (VMT_1.0 Düse) hat. Ungeachtet des kühlungsoptimierten Wolframinlets entstehen für alle untersuchten Gasdurchsätze lokale Aufrauungen auf der Anodenoberfläche. Die Ausdehnung dieser Erosionsbereiche sind in geringem Maße proportional zu den gemessenen Lichtbogenströmungen, d.h. für die geringeren Gasdurchsätze mit kleineren Spannungswerten und entsprechend kürzeren Lichtbogenlängen findet die Erosion nahe dem engsten Querschnitt im divergenten Teil der Düse statt. Durch ein Anheben der Gasdurchsätze und der damit verbundenen Verlängerung des Lichtbogens vergrößert bzw. verschiebt sich die Erosionszone minimal hin zum Düsenausgang (Abbildung 7.59).

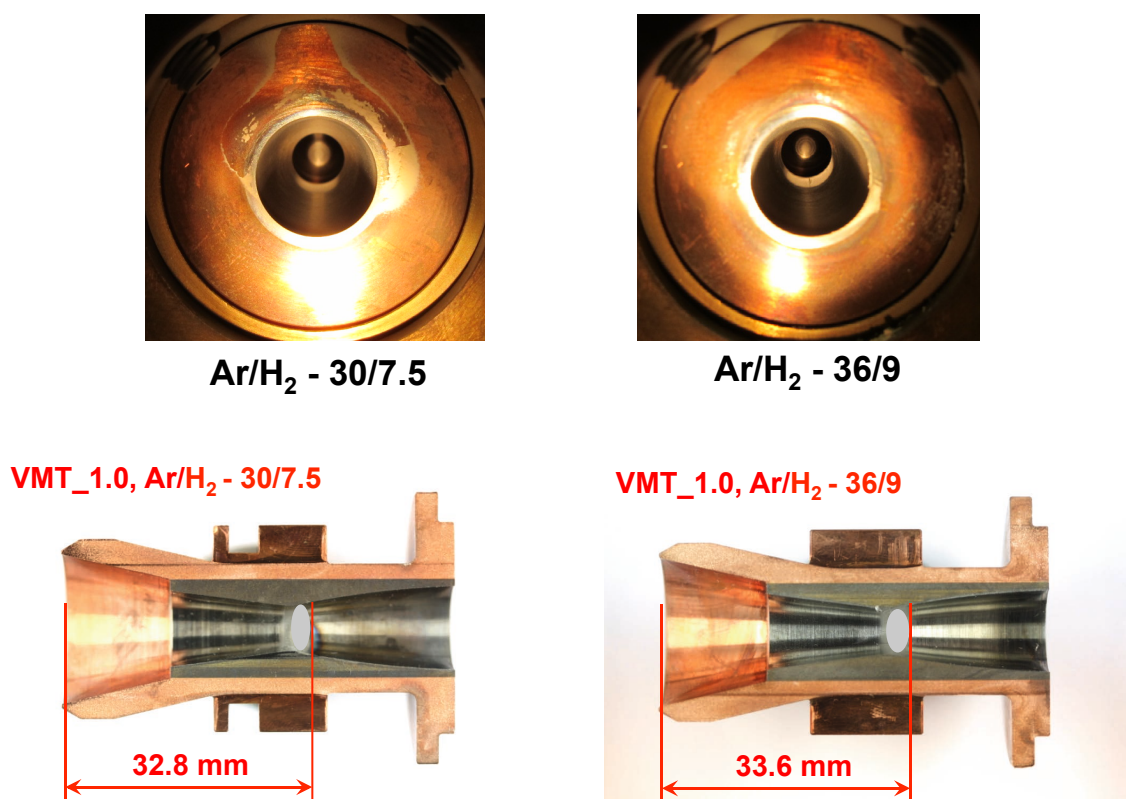


Abbildung 7.59: Position der lokalen Anodenoberflächenschädigung bei unterschiedlichem Arbeitsgasdurchsatz, konstant elektr. Leistung 37 kW, VMT_1.0 Düse

In Bezug auf die divergente Kontur der Düse verursacht eine Verschiebung des Anodenfußpunkts in Strömungsrichtung die Zunahme des Abstands zwischen Anodenfußpunkt und Düsenmittelachse. Ebenso ist davon auszugehen, dass mit höheren Gasdurchsätzen bzw. gasdynamischen Kräften sich die Lichtbogenschleife vergrößert. Wenn der Enthalpiegradient des Lichtbogens parallel zu den Strömungslinien der Arbeitsgase verläuft, so ist die Energieübertragung vom Lichtbogen auf die Arbeitsgase maximal. Folglich sind Position sowie Ausbildung der Lichtbogenschleife entscheidend für die Temperaturverteilung im Plasmafreistrahls. Im Zusammenhang mit der Spritzfleckgeometrie wird angenommen, dass sich der höhere Gasdurchsatz die Symmetrie des Plasmafreistrahls negativ auswirkt. Abbildung 7.60 beschreibt den Einfluss des Gasdurchsatzes auf die Plasmasymmetrie.

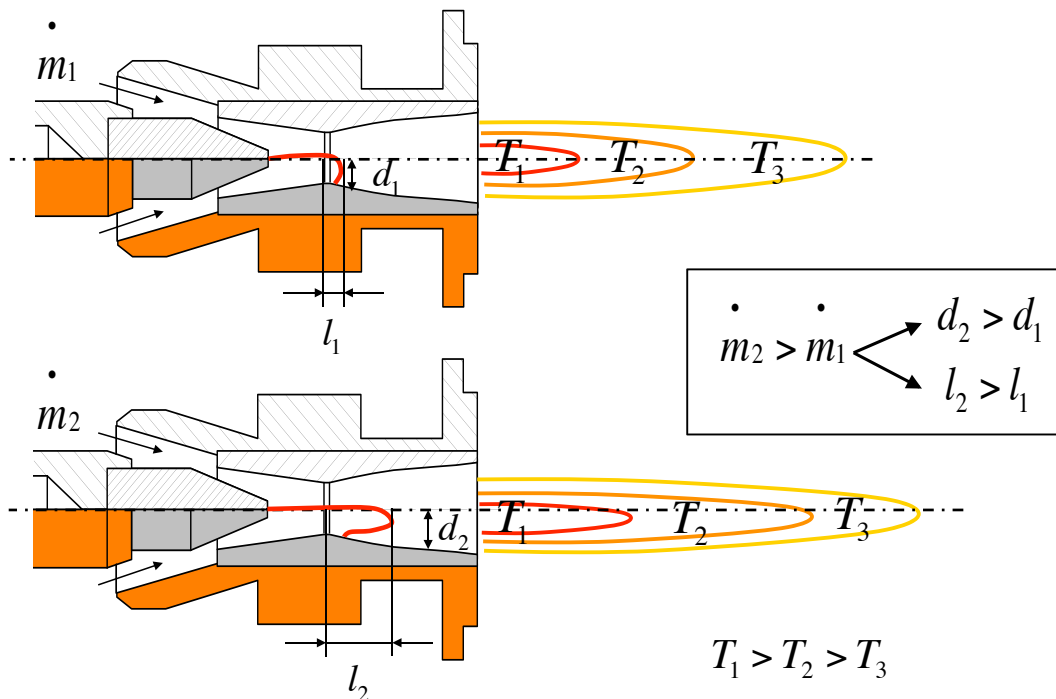
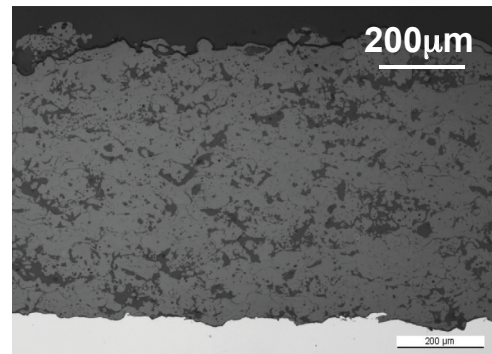
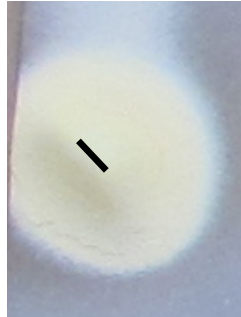


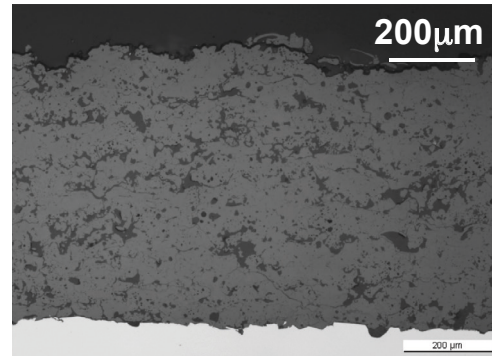
Abbildung 7.60: Einfluss des Arbeitsgasdurchsatzes auf Lichtbogen und Isothermen im Plasmafreistrah [Mihm2015]

Ein höherer Gasdurchsatz, verbunden mit einer Abstandserhöhung des Anodenfußpunktes, und eine zusätzlich aufgeweitete Lichtbogenschleife führen bei der VMT_1.0 Düse zu einer Verschiebung der Isothermen im Plasmafreistrah von der Düsenmittelachse in Richtung des Anodenfußpunktes. Aufgrund der zentrischen Pulverinjektion auf die Düsenmittelachse nimmt die Spritzfleckasymmetrie mit steigendem Gasdurchsatz zu. Für den entwickelten Beschichtungsparameter mit den kleinsten Gasdurchsätzen liegt das Zentrum des Plasmafreistrahls nahe der Düsenmittelachse und es bildet sich die nahezu symmetrische Spritzfleckgeometrie mit einem Plateau im Spritzfleckzentrum aus. Mit steigendem Gasdurchsatz dehnt sich das Spritzfleckplateau sichelförmig aus und führt zu einer ovalen Spritzfleckgeometrie (Abbildung 7.61). Die Verschiebung des Plasmafreistrahls aus der Düsenmittelachse wirkt sich neben der fehlenden bzw. eingeschränkten Anodenfußpunktrotation zusätzlich negativ auf die Prozessstabilität aus. Um reproduzierbare und hocheffiziente, stabile Spritzprozesse mit fixierter Pulverinjektion zu realisieren, ist eine konstant definierte Plasmapositionierung notwendig.

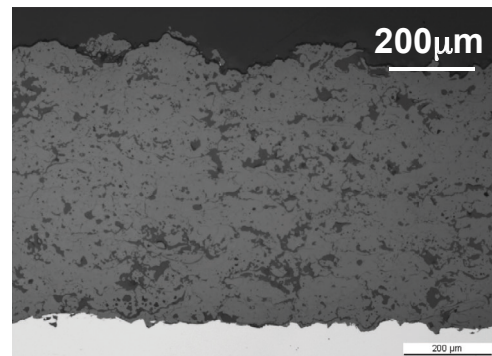
Ar/H₂ - 30/7.5



Ar/H₂ - 32/8



Ar/H₂ - 34/8.5



Ar/H₂ - 36/9

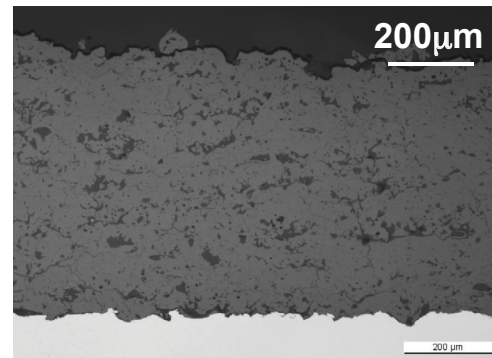


Abbildung 7.61: Spritzflecke und Querschliffe für unterschiedliche Arbeitsgasdurchsätze, konstant elektr. Leistung 37 kW, VMT_1.0 Düse

7.3.3 Einfluss Anodengeometrie

Die Ergebnisse von Kapitel 7.3.1 und 7.3.2 zeigen, dass bei der VMT_1.0 Düse keine ausreichende Anodenfußpunktbewegung des Lichtbogens, trotz kühlungsoptimiertem Anodenwolfaminlet, mit höheren Einströmgeschwindigkeiten und größerem Volumendurchsatz der Arbeitsgase zu erreichen ist. Zur weiterführenden Charakterisierung des Einflusses der Düsengeometrie auf den atmosphärischen Plasmaspritzprozess und das Lichtbogenverhalten dient die Übertragung der entwickelten Beschichtungsparameter auf verschiedene konvergent-divergente Düsengeometrien.

Ausgehend von der VMT_1.0 Düse unterscheiden sich die untersuchten Düsengeometrien im Abstand des engsten Düsenquerschnitts von der Kathode. Durch die schrittweise Verschiebung des engsten Querschnitts in Kathodenrichtung wird untersucht, inwieweit der Abstand des divergenten Düsenteils zum Gasverteillerring (Quelle der rotierenden Arbeitsgase) Einfluss auf die Anodenfußpunktbewegung des Lichtbogens hat. Ebenso soll die kathodennahe Verschiebung des engsten Querschnitts eine Positionierung des Anodenfußpunkts im divergenten Düsenteil auch bei kleineren Gasdurchsätzen begünstigen. Durchmesser des engsten Düsenquerschnitts sowie des Düsenausgangs sind für alle untersuchten Düsen konstant. Um den Einfluss dieser Düsengeometrien zu verifizieren, wird für jede Düsenkonfiguration der Arbeitsgasdurchsatz Argon/Wasserstoff von $30/7.5 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$ und die elektrische Leistung von 37 kW konstant eingestellt.

Die düsenabhängigen Strom-Spannungswerte für die optimierten Beschichtungsparameter in Abbildung 7.62 verdeutlichen, dass mit kleiner werdendem Abstand des engsten Querschnittes von der Kathode die Lichtbogen-Spannung sinkt.

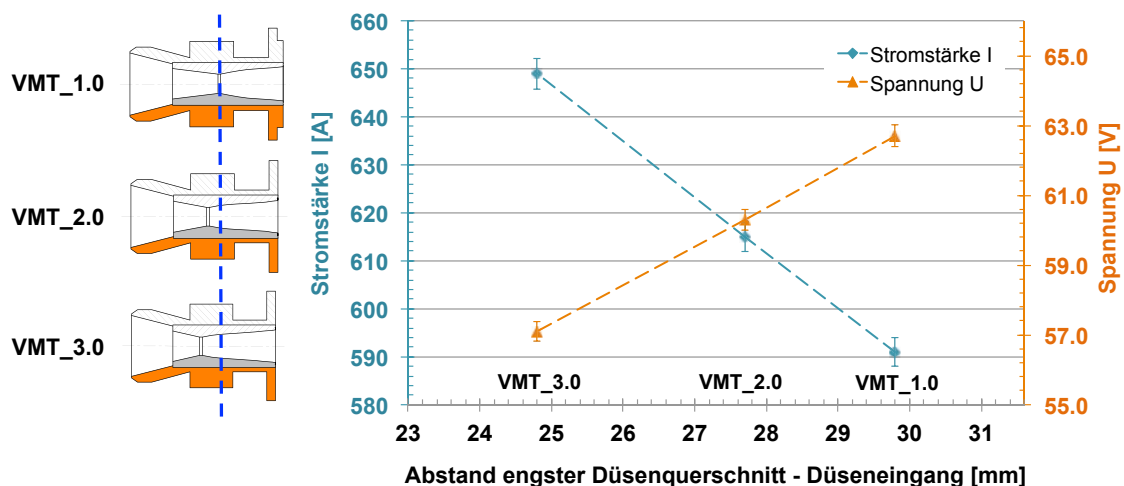


Abbildung 7.62: Einfluss der Düsengeometrie auf Strom-Spannungswerte bei konstant elektr. Leistung und Arbeitsgasdurchsatz, $P = 37 \text{ kW}$, $\text{Ar } 30 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{H}_2 7.5 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$ [Mihm2015]

Da die Lichtbogen-Spannung auch über die Lichtbogenlänge beeinflusst wird, verursacht die kathodennahe Düsenquerschnittsverschiebung, verbunden mit den charakteristischen Strömungseigenschaften der Düsen, eine Verkürzung des Lichtbogens. Die VMT_3.0 Düse erzeugt somit für die spezifischen Plasmaparameter den kürzesten Lichtbogen. Um eine konstante elektrische Leistung des DC-Plasmas zu erreichen, steigt entsprechend die Stromstärke mit kleineren Spannungen an.

Mit der Reduzierung der Lichtbogenlänge verkleinert sich aufgrund der konstanten Düsenlänge die Zone der effektiven Energieübertragung vom Lichtbogen auf die Arbeitsgase. Das Einlaufgebiet wird entsprechend verkürzt. Analog erweitert sich die Zone, in der nur noch eine Energieabgabe vom Plasma an das Kühlwasser stattfindet. Infolgedessen nimmt der thermische Wirkungsgrad des DC-Plasmas mit der Verschiebung des engsten Düsenquerschnittes in Kathodenrichtung ab (Abbildung 7.63). Durch die erhöhte Energieabgabe an das Kühlwasser sinkt die spezifische Enthalpie des Plasmas am Düsenausgang. Für die VMT_3.0 Düse ist die mittlere spezifische Plasmaenthalpie um ca. 40 % gegenüber der VMT_1.0 Düse reduziert.

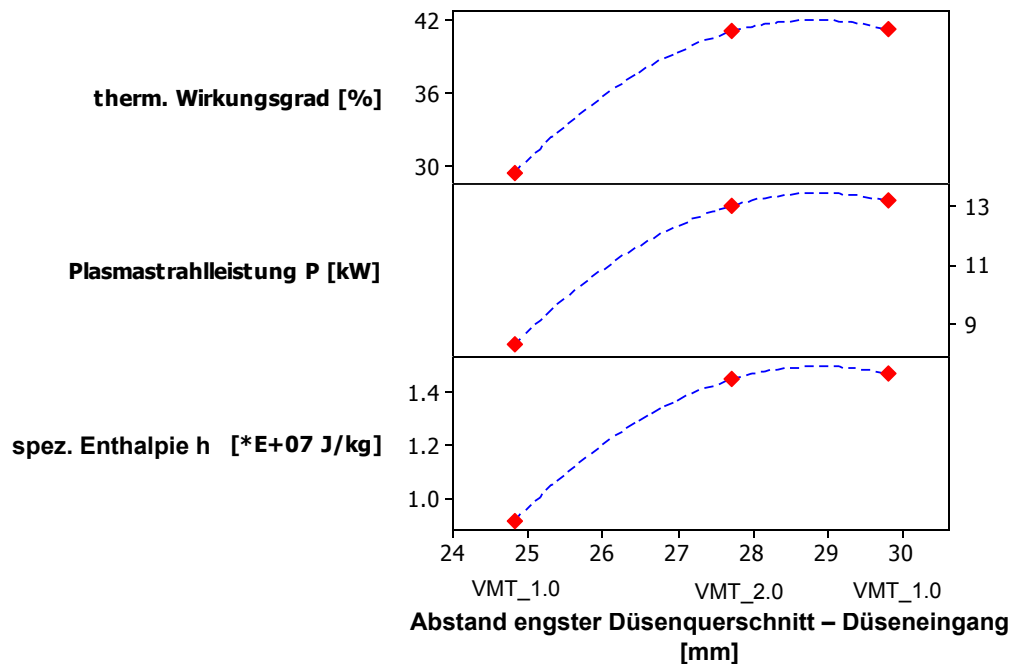


Abbildung 7.63: Einfluss der Düsengeometrie auf therm. Wirkungsgrad, Plasmastrahlleistung, spez. Plasmaenthalpie, konstant elektr. Leistung von 37 kW, Arbeitsgasdurchsatz Ar 30 nl·min⁻¹, H₂ 7.5 nl·min⁻¹

In Verbindung mit der Diffusorwirkung des divergenten Teils der Düse ist davon auszugehen, dass mit einem längeren, divergenten Austrittsgebiet die mittlere Plasmageschwindigkeit am Düsenausgang sinkt. Die Überlagerung von einem kleineren Bereich der Energieaufnahme in der Düse und der reduzierten Strömungsgeschwindigkeit führt zu einer Verschiebung der Plasmafreistrahliothermen hoher Temperatur in die Düse hinein, mit der Folge, dass ein kürzerer Plasmafreistrahle emittiert wird (Abbildung 7.64, Abbildung 7.65).

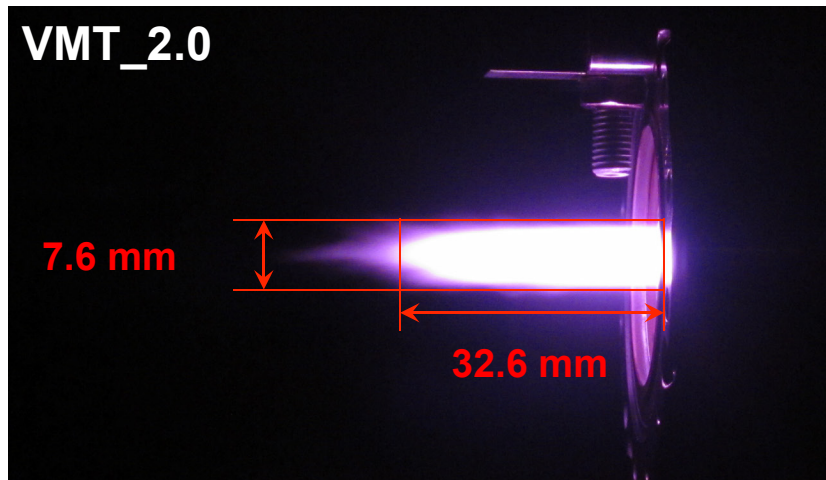


Abbildung 7.64: Plasmafreistrahler der VMT_2.0 Düse, Arbeitsgasdurchsatz Ar $30 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$, H_2 $7.5 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$, elektr. Leistung 37 kW

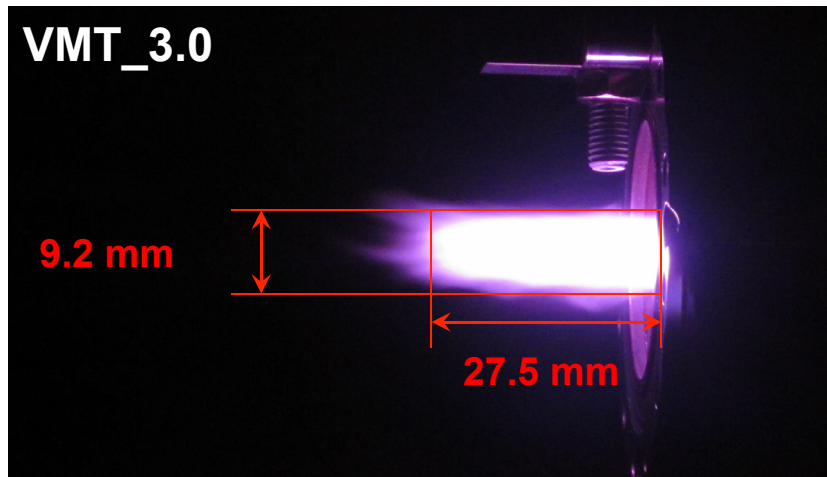


Abbildung 7.65: Plasmafreistrahler der VMT_3.0 Düse, Arbeitsgasdurchsatz Ar $30 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$, H_2 $7.5 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$, elektr. Leistung 37 kW

Die reduzierte Ausdehnung (Plasmafreistrahllänge) und spezifische Enthalpie des Plasmafreistrahls, verbunden mit der reduzierten Strömungsgeschwindigkeit, verursacht, dass Partikel-In-Flight-Energie und Partikelgeschwindigkeit gleichzeitig sinken. Dies induziert, dass mit kürzerem Abstand des engsten Querschnitts zur Kathode der Auftragwirkungsgrad sinkt und die Schichtporosität steigt. Die Prozesseffizienz ist durch die kathodennahe Verschiebung des engsten Querschnitts negativ beeinflusst (Abbildung 7.66).

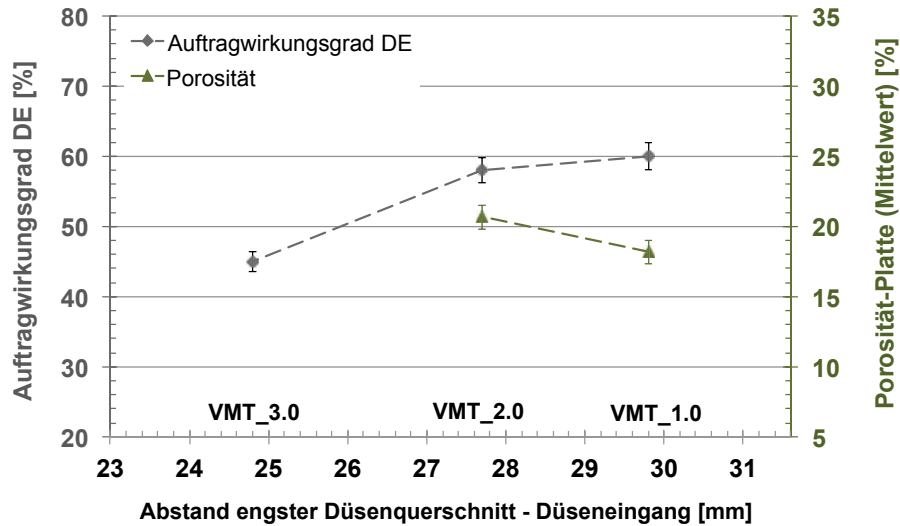
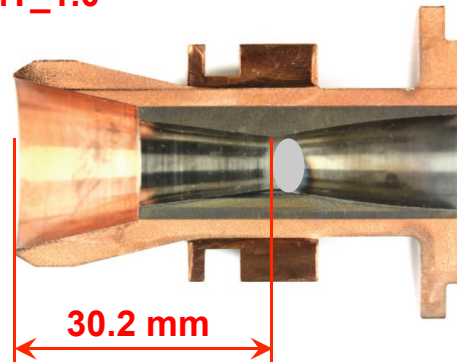


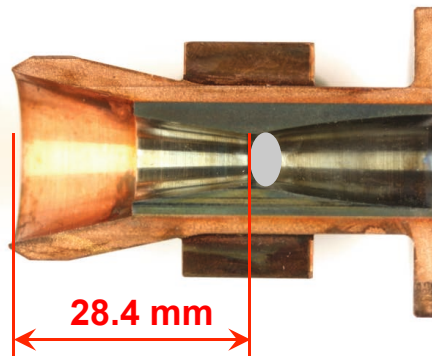
Abbildung 7.66: Einfluss der Düsengeometrie auf DE und Porosität, konstant elektr. Leistung 37 kW, Arbeitsgasdurchsatz Ar 30 nl·min⁻¹, H₂ 7.5 nl·min⁻¹

Die Anodenoberflächenzustände der verschiedenen Düsenkonfigurationen sind untereinander vergleichbar und zeigen, dass die engste Querschnittsverschiebung keinen Einfluss auf die Anodenfußpunktbewegung ausübt. Bei jeder untersuchten konvergent-divergenten Düsenkonfiguration entsteht ein lokaler Erosionsbereich, hervorgerufen durch den ansetzenden Anodenfußpunkt des Lichtbogens im divergenten Teil nahe dem engsten Düsenquerschnitt. Abbildung 7.67 stellt anhand geteilter Düsen den Zusammenhang zwischen der Position des engsten Düsenquerschnitts und dem Erosionsbereich im divergenten Düsenteil dar.

VMT_1.0



VMT_2.0



VMT_3.0

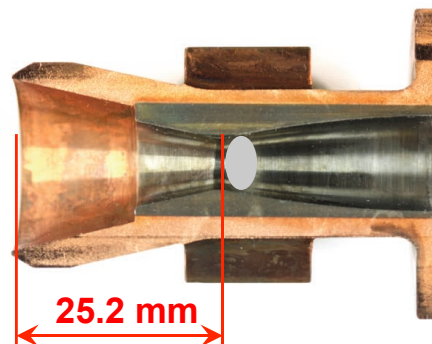


Abbildung 7.67: Position der lokalen Anodenoberflächenschädigung in Abhängigkeit der Düsengeometrie, konstant elektr. Leistung 37 kW, Arbeitsgasdurchsatz Ar 30 nl·min⁻¹, H₂ 7.5 nl·min⁻¹

Die Position der Erosionsbereiche korreliert mit den gemessenen Spannungswerten des Lichtbogens und den entsprechenden Lichtbogenlängen. Mit kürzerem Abstand des engsten Düsenquerschnitts verschieben sich der Anodenfußpunkt des Lichtbogens und somit die Erosionsbereiche näher zur Kathode hin. Berechnet man für die jeweilige Düsengeometrie aus den gemessenen Strom-/Spannungswerten den Lichtbogenwiderstand und bestimmt die relative Widerstandsänderung, wird deutlich, dass die relative Änderung des Abstands der Erosionsbereiche vom Düseneingang bzw. der Kathodenspitze gleich der relativen Widerstandsänderung ist (Gleichung 7.1, 7.2).

$$\frac{R_{VMT_1.0}}{R_{VMT_2.0}} = \frac{l_{VMT_1.0}}{l_{VMT_2.0}} \quad (7.1)$$

$$\frac{R_{VMT_1.0}}{R_{VMT_3.0}} = \frac{l_{VMT_1.0}}{l_{VMT_3.0}} \quad (7.2)$$

Angenommen, der Abstand des Erosionsbereichs ist proportional zu Lichtbogenlänge, dann sind nach Gleichung 4.3 die elektrische Leitfähigkeit sowie der Lichtbogenradius für die spezifisch eingestellten Stromstärken ($I = 590 - 650 \text{ A}$) konstant. Der Lichtbogenwiderstand ist demzufolge nur durch die Längenänderung bestimmt. Aufgrund der stattfindenden Anodenerosion ist zu schlussfolgern, dass eine Verschiebung des engsten Düsenquerschnitts nicht die Lebensdauer der Anode erhöht. Zusätzlich wirkt sich die geänderte Düsengeometrie mit den spezifischen Eigenschaften negativ auf die Spritzflecksymmetrie aus (Abbildung 7.68)

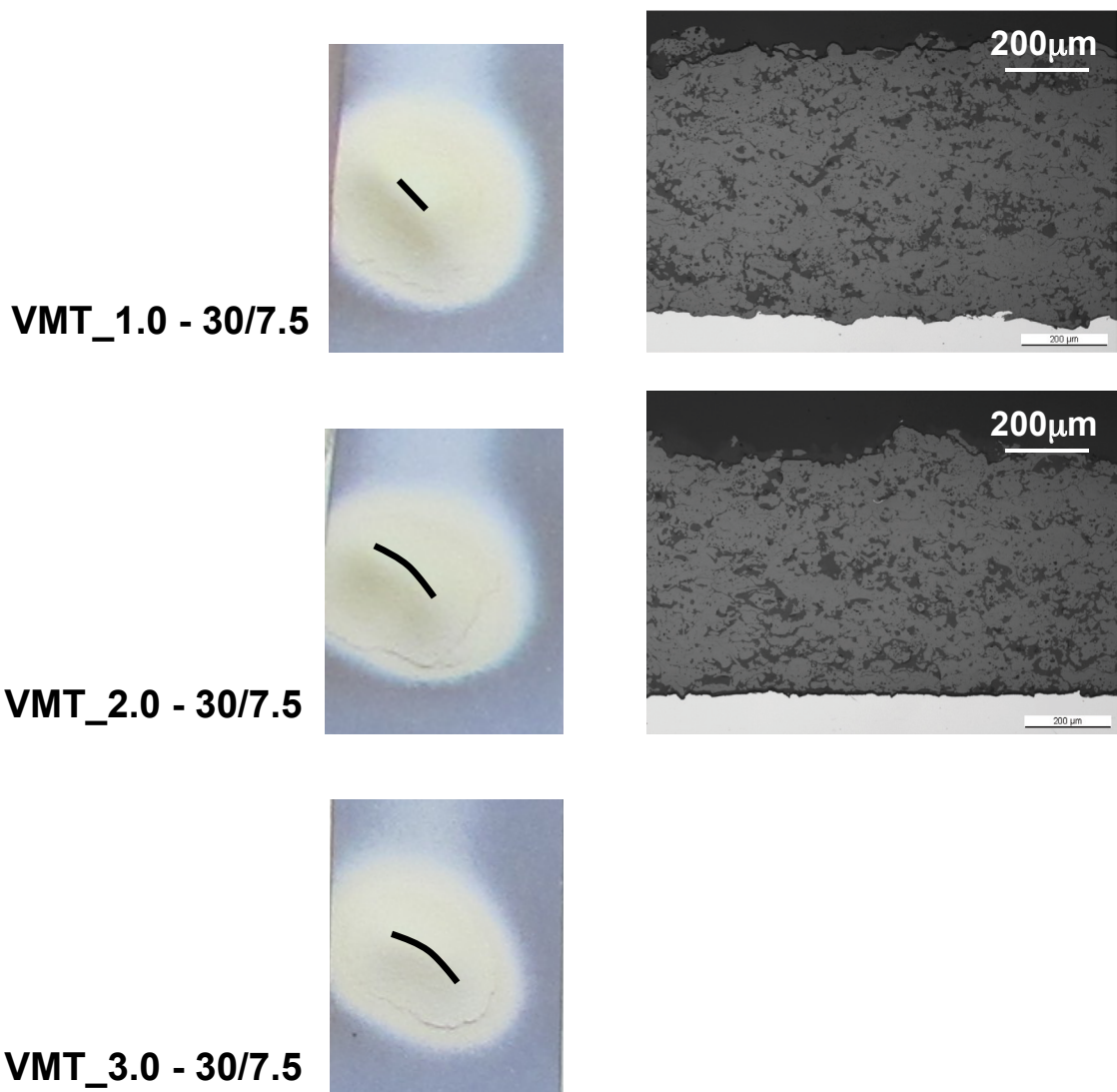


Abbildung 7.68: Spritzflecke und Querschliffe für unterschiedliche Düsengeometrie, konstant elektr. Leistung 37 kW , Arbeitsgasdurchsatz $\text{Ar } 30 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{H}_2 \text{ } 7.5 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$

7.4 Anodengeometrie – der Einfluss auf Strom-Spannungskennlinie und Spannungsfuktuationen

Vorangegangene Untersuchungen zeigen, dass die Fixierung des Anodenfußpunktes des Lichtbogens auf der Anodenoberfläche durch die Düsengeometrie bestimmt ist. Bei den verwendeten konvergent-divergenten Düsenkonfigurationen kann alleine durch die Änderungen der Plasmaparameter keine ausreichende axiale bzw. rotatorische Anodenfußpunktbeugung erzielt bzw. erzwungen werden. Infolgedessen ist die Prozessstabilität bezogen auf die Lebensdauer der konvergent-divergenten Düsen limitiert. Dagegen führt der Anodenfußpunkt auf der Anodenoberfläche einer zylindrischen Düse nachweislich eine axiale und rotatorische Bewegung aus [Duan2002] [Dori2000] [Vyso2003]. Um den isolierten Einfluss der Düsengeometrie auf die Anodenfußpunktbeugung zu untersuchen, werden für die zylindrische Standard-Düse und die konvergent-divergente VMT_1.0 Düse die Strom-Spannungskennlinie und die zeitabhängigen Spannungsfuktuationen des Lichtbogens gemessen. Dafür werden die aus der Methodik der Prozessoptimierung entwickelten Plasmaparameter (Vergleich Tabelle 7.2) auf beide Düsenkonfigurationen übertragen. Die Messungen für einen Strombereich von 300–600 A erfolgen direkt am DC-Plasmagenerator.

Ergänzend ist zu erwähnen, dass die beschriebenen Eigenschaften der Standard-Düse mit den optimierten Parametern übertragbar sind auf die Verwendung mit den Standard-Parametern. Im Sinne einer strukturierteren Darstellung wird auf die Ergebnisse der Standard-Düse mit Standard-Parametern nicht eingegangen.

Für beide Düsenkonfigurationen stellt sich für den spezifischen Strombereich eine fallende I-U-Kennlinie ein. Dabei fällt die Kennlinie der Standard-Düse steiler ab. Basierend auf dem Kanalmodell kann folgender Zusammenhang beschrieben werden. Eine Stromerhöhung verursacht eine Temperaturerhöhung, wodurch eine zunehmende Ionisation zu einer annähernd exponentiellen Ladungsträgervielfältigung führt [Boul1995]. Die dadurch bedingte Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit lässt, wenn Lichtbogenquerschnitt und -länge konstant sind, die elektrische Feldstärke sinken. Wird die elektrische Leitfähigkeit als konstant angenommen, führt eine Stromerhöhung zur Zunahme des Lichtbogenquerschnitts, wodurch auch die elektrische Feldstärke sinkt. Beide Effekte haben eine fallende Spannungskennlinie zur Folge. Der Unterschied im Spannungsverlauf beider Düsenkonfigurationen wird damit nicht erklärt (Abbildung 7.69).

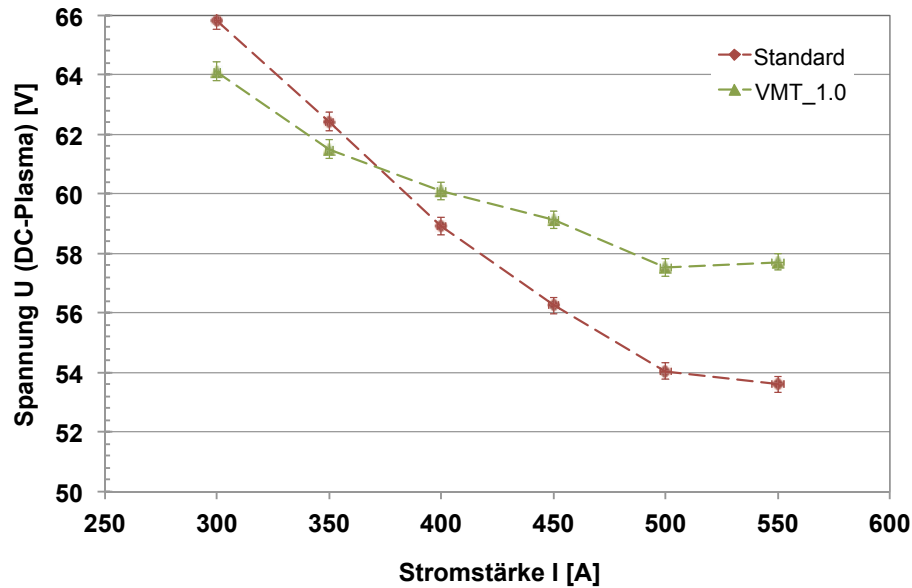


Abbildung 7.69: Strom-Spannungskennlinie der Standard-Düse und VMT_1.0 Düse mit gleichem Arbeitsgasdurchsatz Ar 30 nl·min⁻¹, H₂ 7.5 nl·min⁻¹ [Mihm2015]

Stellt man basierend auf dem Kanalmodell die Gleichung des Lichtbogenwiderstands nach der Lichtbogen­spannung um und setzt voraus, dass für jeden einzelnen Stromwert der Lichtbogenradius sowie die elektrische Leitfähigkeit bei beiden Düsenkonfigurationen untereinander konstant sind, dann wird die Differenz der Lichtbogen­spannung nur durch unterschiedliche Lichtbogen­längen bestimmt. Die Spannung ist nach Gleichung 7.3 direkt proportional zur Lichtbogen­länge.

$$U_{LB} = l_{LB} \cdot \left(\frac{I}{\pi r_{LB}^2 \cdot \kappa_{LB}(T)} \right)_{konst.} \quad (7.3)$$

Die fallende I-U-Kennlinie wird somit zusätzlich durch eine Längenänderung des Lichtbogens bestimmt. Eine Stromerhöhung führt bei beiden Düsen­geometrien zu einer Verkürzung des Lichtbogens, verbunden mit einer Anodenfußpunkt­bewegung in Kathoden­richtung. Die stärker fallende Kennlinie der Standard­Düse verdeutlicht, dass eine größere Längen­änderung des Lichtbogens erfolgt. Aufgrund der konstant eingestellten Parameter (Plasmagase, Stromstärke) werden die unterschiedlichen Lichtbogen­längen maßgeblich durch die Düsen­geometrien hervorgerufen. Bei der Standard­Düse mit zylindrischer Innenkontur ist die axiale Bewegung des Anodenfußpunkts in Kathoden­richtung uneingeschränkt möglich. Die Stromerhöhung führt bei dieser Düse zu einer kontinuierlichen Lichtbogen­verkürzung und somit zu stetig fallenden Spannungswerten.

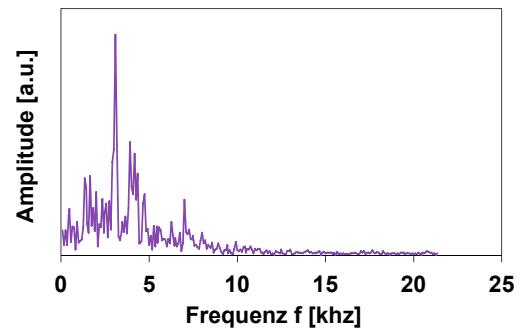
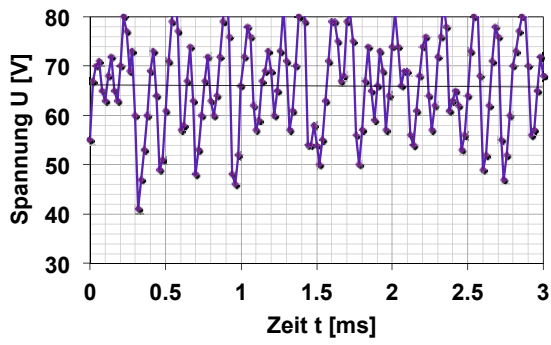
Hingegen findet bei der VMT_1.0 Düse eine Lichtbogen­verkürzung bis ca. 500 A statt. Danach verdeutlichen die nahezu konstanten Spannungswerte, dass eine Fixierung des Anodenfußpunkts erfolgt (Vergleich Spannungswerte in Abbildung 7.7). Im Zusammenhang mit den vorangegangenen Untersuchungen und dem Entstehen der Erosionsbereiche auf der Anodenoberfläche im divergenten Teil der Düsen ist davon auszugehen, dass der engste Querschnitt der VMT_1.0 Düse als Barriere fungiert und die Bewegung des Anodenfußpunkts in Kathoden­richtung begrenzt. d.h. bei Stromerhöhung verkürzt sich der Lichtbogen bis hin zum Erreichen des engsten Düsen­querschnittes. Danach erfolgt keine weitere Änderung der Lichtbogen­länge mehr. Begründet auf dieser Eigenschaft sind die Lichtbogen­längen und entsprechend die Spannungs­

werte bei der VMT_1.0 Düse für Stromstärken $> 400 \text{ A}$ größer als bei der Standard-Düse. Durch die Fixierung des Anodenfußpunkts im divergenten Teil der VMT_1.0 Düse kann davon ausgegangen werden, dass bei ausreichender Stromerhöhung die Lichtbogenspannung wieder steigt. Der Lichtbogenradius kann maximal den Düsendurchmesser annehmen, danach steigt mit Stromerhöhung der Lichtbogenwiderstand an.

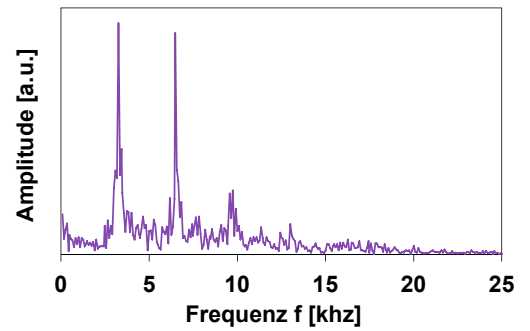
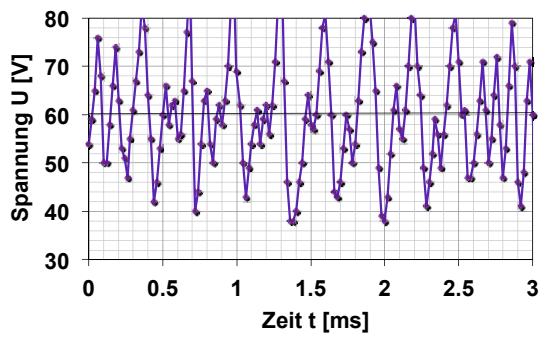
In welchem Maß die unterschiedlichen Düsenkonfigurationen bei Stromerhöhung und dementsprechender Lichtbogenverkürzung die Lichtbogen- bzw. die Spannungsfluktuationen beeinflussen, ist in den Abbildung 7.70 und Abbildung 7.71 dargestellt. Für diskrete Stromwerte ($I = 300 \text{ A}$, 400 A , 500 A) sind für die Standard- sowie VMT_1.0 Düse die Spannungsfluktuationen mit dem jeweils dazugehörigem Frequenzspektrum dargestellt. Die Plasmagaszusammensetzungen entsprechen auch hier mit $30 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$ Argon und $7.5 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$ Wasserstoff den entwickelten Parametern aus der Methodik der Prozessoptimierung.

Die Messungen der Spannungsfluktuationen spiegeln einerseits die mit Stromerhöhung und für die jeweilige Düsenkonfiguration spezifisch, fallende I-U-Charakteristik wider. Eine Stromerhöhung führt durch die vorab beschriebenen Prozesse zu sinkenden mittleren Spannungswerten der Fluktuationen. Gleichzeitig verdeutlichen die Messungen, dass sich die Änderungen der Amplitude der Spannungsfluktuationen mit steigendem Strom für die untersuchten Düsenkonfigurationen gegensätzlich verhalten.

V0_300A



V0_400A



V0_500A

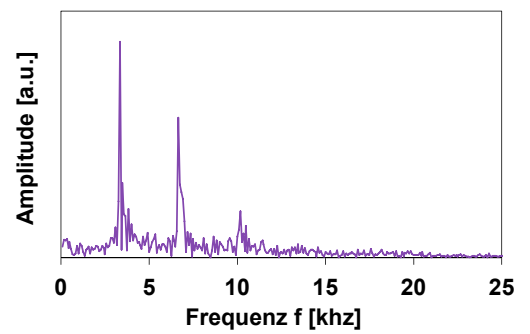
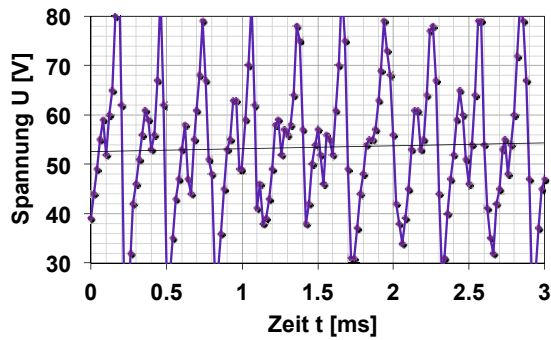
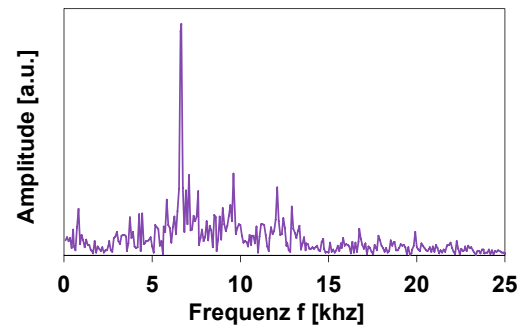
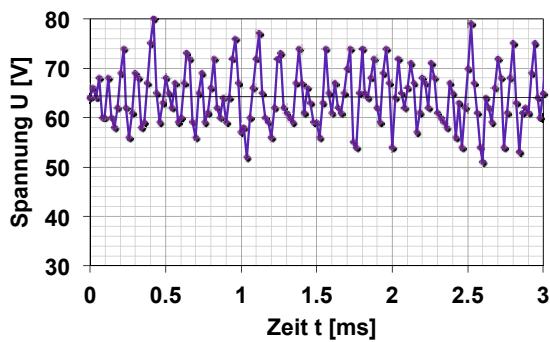
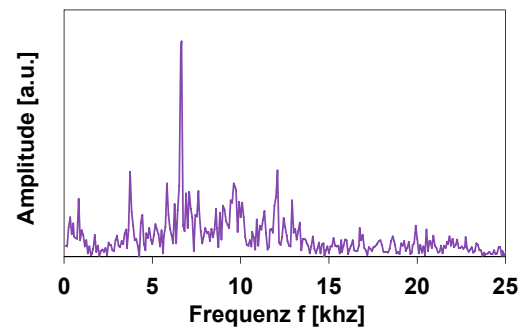
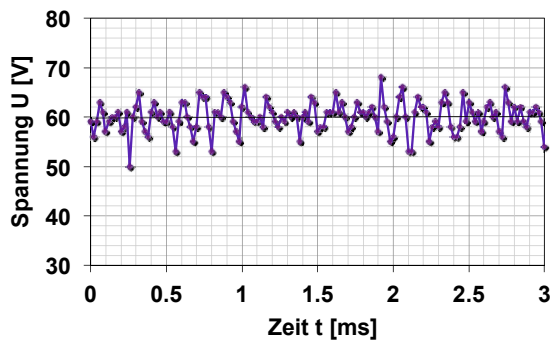


Abbildung 7.70: Spannungsfuktuationen und dazugehörige Frequenzspektren der Standard-Düse für unterschiedliche Stromstärken (300 A, 400 A, 500 A), Arbeitsgasdurchsatz Ar 30 nl·min⁻¹, H₂ 7.5 nl·min⁻¹

VMT_1.0_300A



VMT_1.0_400A



VMT_1.0_TBC

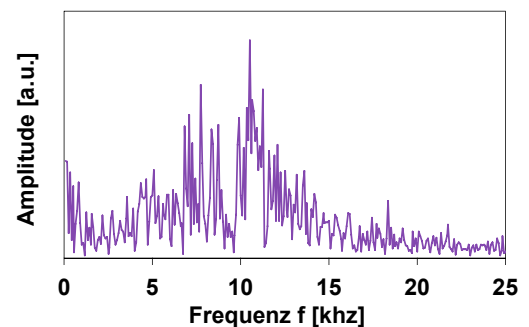
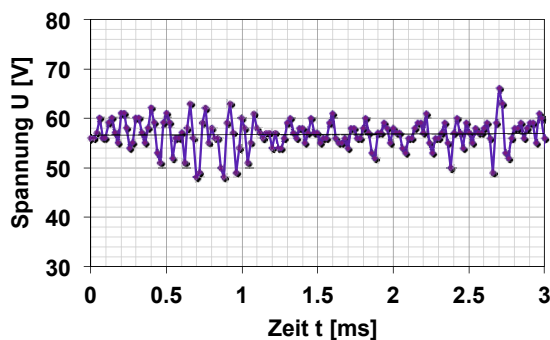


Abbildung 7.71: Spannungsfuktuationen und dazugehörige Frequenzspektren der VMT_1.0 Düse für unterschiedliche Stromstärken (300 A, 400 A, 500 A, 590 A), Arbeitsgasdurchsatz Ar 30 nl·min⁻¹, H₂ 7.5 nl·min⁻¹

Bei der zylindrischen Standard-Düse steigt mit Stromerhöhung die Amplitude der Spannungsfuktuationen deutlich an. So treten bei $I = 500$ A und der entwickelten Plasmagaszusammensetzung bei einer mittleren Lichtbogenspannung von ca. 54 V Spannungsfuktuationen von $\Delta U = \pm 50$ V auf. Aufgrund des proportionalen Zusammenhangs von Lichtbogenlänge und Bogenspannung deutet der Amplitudenanstieg der Spannungsfuktuationen auf eine Zunahme der axialen Anodenfußpunktbewegung hin. Eine Stromerhöhung führt somit zu einer Verkürzung des Lichtbogens auf eine spezifische, mittlere Bogenlänge und gleichzeitig nimmt die axiale Anodenfußpunktbewegung um den reduzierten Kathodenabstand zu.

Der grafische Verlauf der zeitabhängigen Spannungsfuktuationen für die jeweiligen Stromstärken verdeutlicht weiterhin, dass sich die Bewegungseigenschaften des Anodenfußpunkts bzw. des Lichtbogens mit steigendem Strom ändern. Der bei niedrigen Stromstärken ($I < 350$ A) eher

sinusförmige Verlauf der Fluktuationen wird durch eine kontinuierliche, axiale Anodenfußpunkt-bewegung um eine mittlere spezifische Bogenlänge hervorgerufen. Dabei treten keine bzw. nur vereinzelte Neuzündungen des Lichtbogens auf. Bei höheren Stromstärken ($I > 400 \text{ A}$) beschreiben die Graphen der Spannungsfuktuationen eine Sägezahnkurve. Dabei ist die Zeitspanne für den Spannungsanstieg innerhalb einer Periodendauer größer als die des Spannungsabfalls. Der Anodenfußpunkt führt dementsprechend bei Stromerhöhung eine stärkere Bewegung in Richtung des Düsenausgangs aus. Wird dabei eine kritische Lichtbogenlänge erreicht und die Zündspannung überschritten, zündet der Lichtbogen erneut in Kathodennähe und die Spannung fällt steil ab. Die Bewegung des Anodenfußpunkts hin zum Düsenausgang dauert länger als die Lichtbogenverkürzung durch Neuzündungen. Eine Stromerhöhung führt somit bei der zylindrischen Düse und der entwickelten Plasmagaszusammensetzung zu einer Änderung des Betriebs-Modus des Lichtbogens. Bei den Stromstärken $I < 400 \text{ A}$ wird die Lichtbogenbewegung überwiegend durch den takeover mode bestimmt. Wird die Stromstärke erhöht, nehmen die axiale Anodenfußpunkt-bewegung sowie die Anzahl der Neuzündungen des Lichtbogens zu und es stellt sich maßgebend der restrike mode ein. Bei allen untersuchten diskreten Stromstärken liegt kein isolierter Betriebs-Modus des Lichtbogens vor. Es stellt sich immer ein sogenannter mixed mode ein, der von einer Betriebsart dominiert wird (Abbildung 7.72).

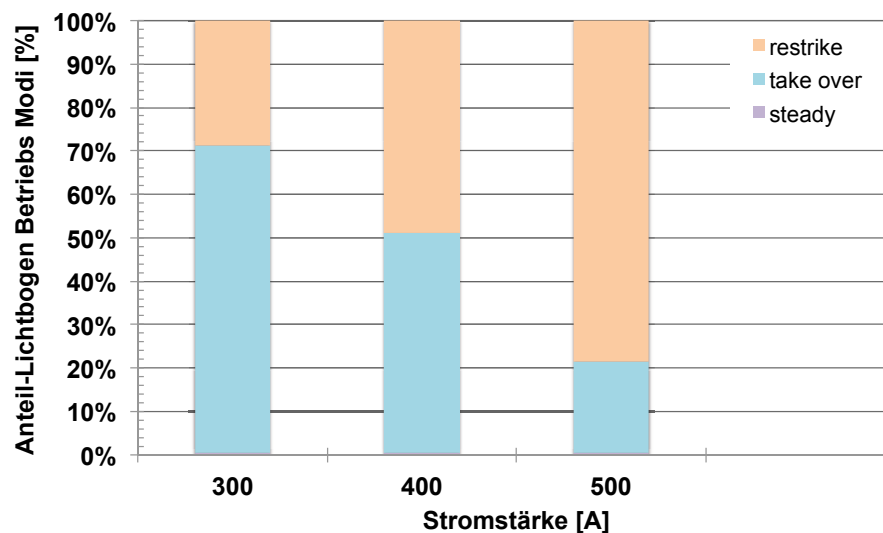


Abbildung 7.72: Betriebsmodi des Lichtbogens in Abhängigkeit der Stromstärke für die Standard-Düse, Arbeitsgasdurchsatz $Ar\ 30\ \text{nl}\cdot\text{min}^{-1}$, $H_2\ 7.5\ \text{nl}\cdot\text{min}^{-1}$

Die mit Hilfe der FFT-Analyse bestimmten Frequenzspektren zeigen das mit steigendem Strom die Frequenzen, mit welcher der Anodenfußpunkt und somit der Lichtbogen fluktuiert in geringem Maße ansteigen. Im Vergleich liegt die Frequenz der Spannungsfuktuationen bei $I = 300 \text{ A}$ bei ca. $f = 3 \text{ kHz}$. Dagegen entspricht die Fluktuationsfrequenz bei einer Stromstärke von $I = 500 \text{ A}$ einem Wert von ca. $f = 3.4 \text{ kHz}$, d.h. die Geschwindigkeit mit der sich der Lichtbogen bewegt, nimmt zu. Ab Stromstärken größer $I = 400 \text{ A}$ treten neben der Grundfrequenz Oberschwingungen auf. Im grafischen Verlauf der Spannungsfuktuationen kommt es während des Spannungsanstiegs vom Minimal- zum Maximalwert zusätzlich zu kleinen Spannungsabfällen. Eine mögliche Erklärung stellt der nach [Dori2000] definierte „downstream restrike“ dar. Dabei kommt es zu einer erneuten Zündung des Lichtbogens in Richtung des Düsenausgangs, wobei sich die Lichtbogenlänge kurzzeitig verkürzt, weil der Lichtbogenverlauf keine S-Kurve, sondern eine Gerade beschreibt. Eine weitere mögliche Ursache ist, dass es während der Bewegung des Anodenfußpunkts hin zum Düsenausgang durch die hohen Energien zu einer Neuzündung des

Lichtbogens direkt hinter dem Ort des Anodenfußpunkts in Kathodenrichtung kommt und der Lichtbogen sich anschließend verlängert, bis er die Zündspannung überschreitet. Beide Effekte können zusätzlich zur Grundfrequenz eine Oberschwingung verursachen.

Da die Spannungsfuktuationen den Energieinhalt sowie die Länge, die Geschwindigkeit und die Dichte des Plasmafreistrahls beeinflussen, nehmen die zeitlichen Änderungen der Fluideigenschaften des Freistrahls mit steigender Stromstärke zu. Während der Versuche zeigte sich dieses Verhalten in einer Zunahme der fluktuierenden Bewegungen des Plasmafreistrahls. Basierend auf den Untersuchungen von [BissI2003], [BissII2003] ist davon auszugehen, dass die steigenden Spannungsfuktuationen und Lichtbogenbewegungen im restriktive mode zu größeren Schwankungen der Partikeleigenschaften (Temperatur, Geschwindigkeit) führen. Ebenso erzeugen die stark fluktuierenden und pulsierenden Bewegungen des Plasmafreistrahls Druckwellen, die als Schallemission wahrgenommen werden. Mit dem Anstieg der Spannungsfuktuationen nimmt daher die Geräuschemission zu und kann Werte von bis zu 120 dB erreichen [Schw2005]. Beide Effekte wirken sich negativ auf den Spritzprozess aus und begrenzen den industriellen Einsatz der Standard-Düse unter Verwendung der entwickelten Parameter.

Bei der VMT_1.0 Düse sind die Werte der Spannungsfuktuationen für alle Stromstärken kleiner als bei der zylindrischen Standard-Düse. Darüber hinaus nehmen die Spannungsamplituden mit steigenden Stromstärken ab. Für eine Stromstärke von $I = 300 \text{ A}$ und einer mittleren Lichtbogenanspannung von $U = 64 \text{ V}$ stellen sich Spannungsfuktuationen von ca. $\Delta U = \pm 14 \text{ V}$ ein. Dagegen sinken die Spannungsfuktuationen bei einer Stromstärke $I = 581 \text{ A}$ (entspricht Stromstärke des entwickelten Parameters) und einer mittleren Bogenanspannung von $U = 57 \text{ V}$ auf ca. $\Delta U = \pm 7 \text{ V}$ ab.

Wie bereits die vorangegangenen Untersuchungen zeigen, befindet sich im Betrieb der VMT_1.0 Düse der Anodenfußpunkt des Lichtbogens im divergenten Teil der Düse. Wird die Stromstärke erhöht, verkürzt sich der Lichtbogen und der Anodenfußpunkt bewegt sich in Richtung der Kathode. Begrenzt wird die kontinuierliche Lichtbogenverkürzung bei Stromerhöhung durch den engsten Düsenquerschnitt. Bei niedrigen Stromstärken reicht die Lichtbogenlänge noch aus, damit der Anodenfußpunkt in entsprechendem Abstand vom engsten Düsenquerschnitt im divergenten Teil liegt. Der Anodenfußpunkt führt in dieser Position kleine axiale Bewegungen auf der Anodenoberfläche aus. Die entstehenden Spannungsfuktuationen beschreiben einen sinusförmigen Verlauf und die Lichtbogenbewegung wird überwiegend durch den Betriebs-Modus takeover bestimmt (Abbildung 7.73). Steigt die Stromstärke an und wird die Lichtbogenverkürzung durch den engsten Düsenquerschnitt begrenzt, nimmt die axiale Bewegung des Anodenfußpunkts ab und die Amplitude der Spannungsfuktuationen sinkt. Der zeitliche Spannungsverlauf wird z.T. durch sehr kleine bzw. vorübergehend gar keine Spannungsänderungen bestimmt. Die axiale Anodenfußpunktbewegung ist bei Stromstärken $I > 500 \text{ A}$ so stark unterdrückt, dass sich bei der Lichtbogenbewegung z.T. durch den steady mode beschreiben lässt.

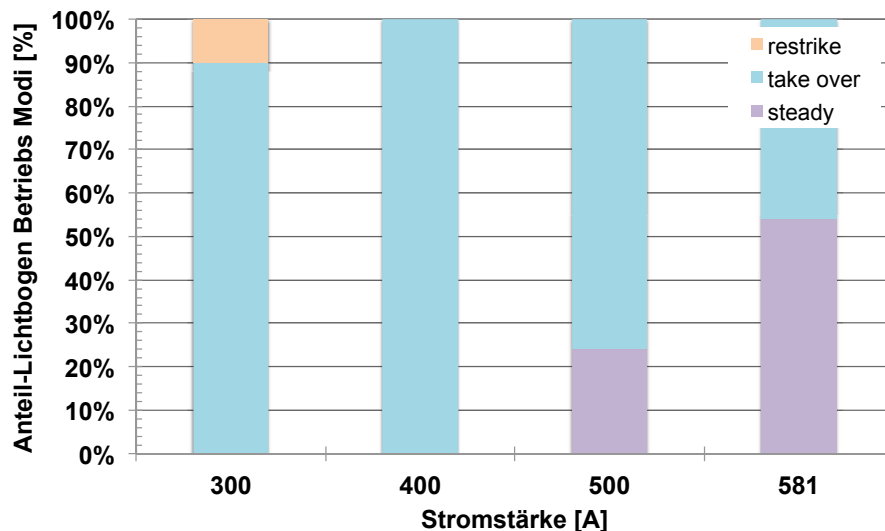


Abbildung 7.73: Betriebsmodi des Lichtbogens in Abhängigkeit der Stromstärke für die VMT_1.0 Düse, Arbeitsgasdurchsatz $Ar\ 30\ \text{nl}\cdot\text{min}^{-1}$, $H_2\ 7.5\ \text{nl}\cdot\text{min}^{-1}$

Die Frequenzen, mit der die Bogenspannungen bei Stromstärken $I = 300\ \text{A}$ und $I = 400\ \text{A}$ fluktuieren, liegen bei ca. $6.7\ \text{kHz}$. Steigt die Stromstärke über $I \geq 500\ \text{A}$, nimmt die Geschwindigkeit der Fluktuation zu und es stellen sich Frequenzen von ca. $10.5\ \text{kHz}$ ein. Es wird angenommen, dass diese hohen Frequenzen nicht mehr durch die axiale Anodenfußpunktbewegung des Lichtbogens erzeugt werden, sondern durch das Gleichrichten des Lichtbogens auf der Anodenoberfläche (Potentialfläche) entstehen. Der Anodenfußpunkt ist bei den hohen Stromstärken fixiert, lediglich der Lichtbogen fluktuiert und ändert sein Volumen. Mit den reduzierten Spannungsfluktuationen nimmt zeitgleich die fluktuierende Bewegung des Plasmafreistrahls ab. Dadurch wird eine konstantere Energieübertragung vom Plasma auf die injizierten Partikel erreicht und zugleich die Geräuschemission verringert. Andererseits führt die fixierte Anodenfußpunktbewegung zur lokalen Überhitzung der Anodenoberfläche und folgend zu Prozessinstabilitäten. Für eine Prozessoptimierung (verlängerte Anodenstandzeit) wird eine axiale oder rotatorische Lichtbogenbewegung angestrebt.

7.5 Strömungssimulation und Auslegung einer neuartigen Anodengeometrie

Die numerische Strömungsmechanik wird in Verbindung mit Simulationsberechnungen genutzt, um den Einfluss der Düsengeometrie auf die Plasmaströmung zu beschreiben. Dabei fokussieren die Untersuchungen die Strömungen innerhalb der unterschiedlichen Düsengeometrie in Abhängigkeit der spezifischen Plasmaparameter. Grundlage der Simulationsberechnungen bildet die Übertragung der physikalischen Modelle zur Beschreibung kompressibler Gasströmungen auf die Plasmaströmung unter Berücksichtigung der Plasmaeigenschaften wie Temperatur, Viskosität, Dichte, Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit. Der Lichtbogen sowie Ionisations-, Dissoziations- und Rekombinationsprozesse werden hierbei nicht betrachtet.

Untersucht wird die zylindrische Standard-Düse mit den Standard-Plasmaparametern (Ausgangssituation) im Vergleich zu der VMT_1.0 Düse mit den aus der Methodik entwickelten Parametern. Für diese Konfigurationen wurden auch die Enthalpiesondenmessungen, beschrieben in Kapitel 7.2.1, durchgeführt. Für die isolierende Beschreibung des Düsengeometrieinflusses auf die Plasmaströmung werden weiterhin die entwickelten Plasmaparameter, basierend auf der VMT_1.0 Düse auf die Standard-Düse übertragen. Die daraus erarbeiteten Erkenntnisse dienen

der Entwicklung und Auslegung der neuen Düsengeometrie VMT_4.0, deren strömungsmechanischer Einfluss unter Verwendung der entwickelten Plasmaparameter ebenso erläutert wird.

Ausgangspunkt der Strömungssimulation bildet das Festlegen eines Rechengebiets, in dem die Strömungsberechnung erfolgt. Basierend auf den dreidimensionalen Modellen der Düsengeometrie (CAD-Format) wird unter Nutzung der rotationsymmetrischen Eigenschaft um die Düsenmittellachse das Rechengebiet auf 1/6 des ursprünglichen Volumenkörpers beschränkt. Damit reduzieren sich Rechenaufwand und entsprechend die Rechenzeit. Des Weiteren werden Düsen-
 eingang, -ausgang und -innenwand als Zuström-, Abström- und Festkörperwand festgelegt. An diesen Randflächen werden vor Simulationsberechnung die notwendigen physikalischen Randbedingungen festgelegt. Für die Diskretisierung des Strömungsfeldes wird innerhalb des Rechengebietes ein unstrukturiertes Gitter erzeugt. Im wandnahen Bereich, zum Auflösen der Strömungsgrenzschicht, ist das Gitter aus einer Prismenschicht aufgebaut. Im zentralen Hauptströmungsgebiet erfolgt die Vernetzung durch Tetraederstruktur. Beispielhaft für die VMT_1.0 Düse ist das betrachtete Rechengebiet mit der implementierten Gitterstruktur in Abbildung 7.74 dargestellt. Mit Hilfe der erzeugten Gitterstrukturen erfolgen die numerischen Lösungen der Strömungsvorgänge auf Grundlage des Finiten-Volumen-Verfahrens. Dazu wird der in der Fluent-Software integrierte, druckbasierte Strömungslöser (pbns – pressure based Navier-Stokes) in Verbindung mit dem sst-Turbulenzmodell (sst – shear-stress-transport) gewählt. Grundlagen dieser numerischen Methoden sind in [Flue2007] beschrieben.

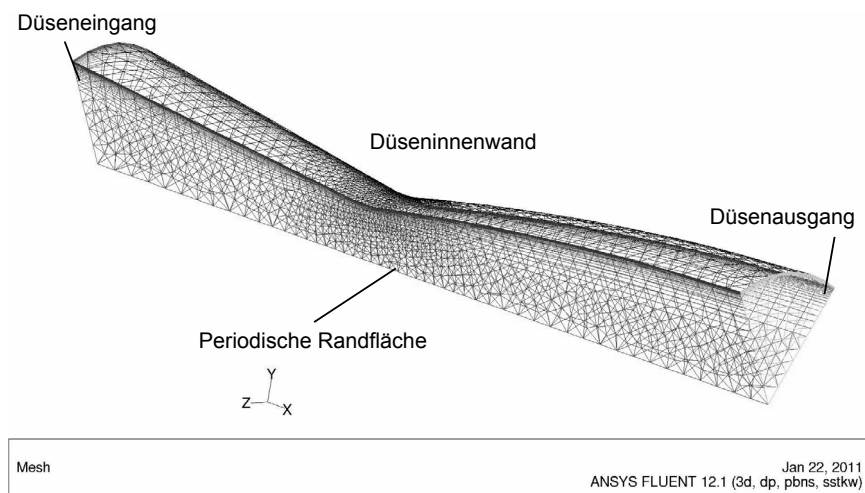


Abbildung 7.74: Rechnetetz – 1/6 Volumenelement der VMT_1.0 Düse

Für die Definition der physikalischen Randbedingungen werden die Fluideigenschaften des Plasmas herangezogen. Sie werden, wie in Kapitel 6.6 beschrieben, für jede untersuchte Düsengeometrie im Zusammenhang mit den spezifischen Plasmaparametern berechnet. Dementsprechend stellen die berechneten Fluideigenschaften charakteristische und gemittelte Größen dar, die in dem vorliegenden Modell auf den Düseneingang übertragen werden. Weiterhin wird der Druck des Fluids am Düseneingang, welcher für einen definierten Massestrom (konstant bereitgestellt durch Massenflussregler) abhängig von der Düsengeometrie und den Fluideigenschaften ist, durch Druckmessungen am Plasmagenerator bestimmt und bei der Simulationsberechnung variiert. Der Strömungsvorgang in der Düse ist als stationär und reibungsbehaftet betrachtet. Die Temperatur der Düsenoberfläche wird mit 600 K angenommen und der Druck am Düsenausgang entspricht bei allen Untersuchungen dem Atmosphärendruck. Zusammenfassend sind die physikalischen Randbedingungen für die Strömungsberechnungen der einzelnen Düsen in Tabelle 7.6 beschrieben.

Tabelle 7.6: Physikalische Randbedingungen der Strömungssimulation

		Düse		Standard		VMT_1.0	VMT_4.0
		Parameter		Standard	Optimiert	Optimiert	Optimiert
Physikalische Randbedingungen	Düsen- eingang	Massendurchsatz \dot{m}_G	[kg·s ⁻¹]	7.51E-04	9.01E-04		
		Temperatur \bar{T}_{Plasma}	[K]	10400	11400	11200	10900
		Wärmeleitfähigkeit $\bar{\lambda}_{Plasma}$	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	1.74	2.32	2.10	2.02
		Dichte $\bar{\rho}_{Plasma}$	[kg·m ⁻³]	3.07E-02	2.69E-02	2.76E-02	2.88E-02
		spezifische Wärmekapazität $\bar{c}_{pPlasma}$	[J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	2.55E+03	4.47E+03	3.92E+03	3.41E+03
		Viskosität $\bar{\eta}_{Plasma}$	[kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹]	2.74E-04	2.66E-04	2.70E-04	2.73E-04
		Druck p_t	[kPa]	1.21E+05 – 1.40E+05			
	Düse innen	Oberflächen- temperatur T_0	[K]	600			
	Düsen- ausgang	Druck p	[kPa]	101			

7.5.1 Standard Düse und Ausgangsparameter

Für die Standard-Düse in Verbindung mit dem Standard-Parameter findet über die gesamte Düsenlänge mit dem konvergenten Einlaufgebiet und dem anschließenden zylindrischen Teil eine kontinuierliche Beschleunigung des Fluids statt. Der statische Druck des Fluids sinkt über dem Strömungsverlauf zum Düsenausgang hin ab und die Strömung wird beschleunigt (Abbildung 7.78). Entlang der Düsenwand führen Reibungsverluste zur Ausbildung einer Grenzschicht im strömenden Fluid. Deren Dicke nimmt während des Strömungsverlaufes zu und es stellen sich steile, radiale Geschwindigkeitsgradienten am Düsenausgang ein. Die sich ausbildende Kernströmung um die Düsenmittelachse erreicht die maximale Strömungsgeschwindigkeit von ca. 540 m·s⁻¹ am Düsenausgang (Abbildung 7.76). Der Durchmesser der Kernströmung beträgt dabei ca. 4 mm. Bezugnehmend auf die durchgeführten Enthalpiesondenmessungen ergibt die exponentielle Interpolation der gemessenen Strömungsgeschwindigkeiten im Zentrum des Plasmafreistrahls eine maximale Strömungsgeschwindigkeit von ca. 550 m·s⁻¹. Die Abweichung der Simulationsergebnisse von den gemessenen Strömungsgeschwindigkeiten kann somit als geringfügig betrachtet werden. Während des gesamten Strömungsverlaufs befindet sich das Fluid im Strömungszustand der Unterschallströmung. Der axiale sowie radiale Verlauf der Mach-Zahl ist mit dem Geschwindigkeitsprofil vergleichbar. Am Düsenausgang wird in der Kernströmung die maximale Mach-Zahl von ca. 0.31 erreicht.

Das radiale Geschwindigkeitsprofil am Düsenausgang weist von der Strömungsmittelachse bis zu einem Radius von 2 mm (Kernströmung) nahezu konstante Strömungsgeschwindigkeiten auf (Abbildung 7.77). Dieses abgeflachte Strömungsprofil wird auf die nicht vollständig ausgebil-

dete Grenzschichtdicke zurückzuführen. Es wird angenommen, dass sich mit einer längeren Düse (zylindrischer Teil) ein vollständiges parabolisches Geschwindigkeitsprofil ausbildet. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass keine Strömungsablösungen stattfinden.

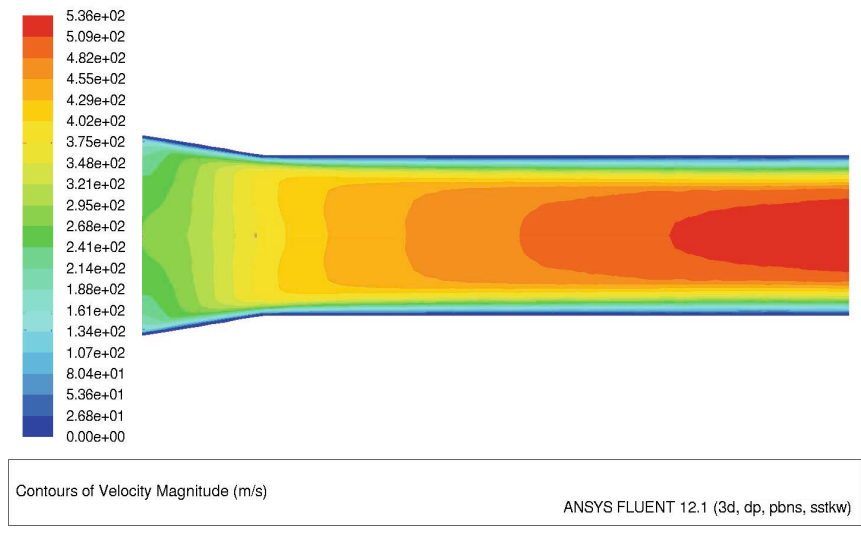


Abbildung 7.75: Geschwindigkeitsverlauf der Plasmaströmung in der Standard-Düse, Standard-Plasmaparameter

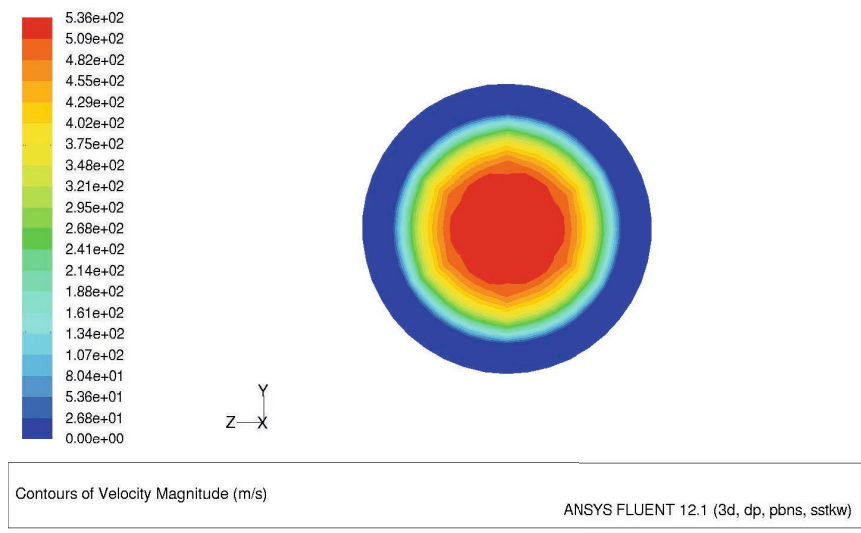


Abbildung 7.76: Geschwindigkeitsverlauf der Plasmaströmung am Düsenausgang der Standard-Düse, Frontalansicht, Standard-Plasmaparameter

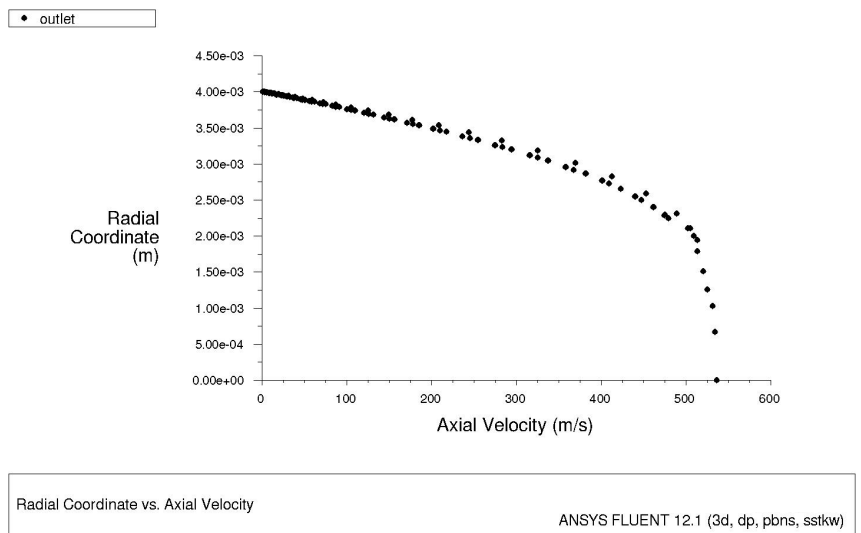


Abbildung 7.77: radiales Geschwindigkeitsprofil der Plasmaströmung am Düsenausgang der Standard-Düse, Standard-Plasmaparameter ($Y = 0$ entspricht Düsenmittelachse)

7.5.2 Standard-Düse und optimierter Parameter

Der Strömungsverlauf innerhalb der Standard-Düse mit den entwickelten Plasmaparametern ist mit dem Strömungsverlauf der Standard-Parameter vergleichbar. Aufgrund des höheren Arbeitsgasdurchsatzes bei gleichzeitig geringerer Plasmadichte werden höhere Strömungsgeschwindigkeiten erreicht. Die Maximalgeschwindigkeit innerhalb der Kernströmung (Durchmesser ca. 4 mm) wird am Düsenausgang mit ca. $690 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ erreicht. Vergleichend beträgt die exponentiell interpolierte Strömungsgeschwindigkeit der Enthalpiesondenmessungen in der Strahlachse am Düsenausgang $650 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Sie liegen damit im gleichen Geschwindigkeitsbereich. Mit einer maximalen Mach-Zahl von 0.39 am Düsenausgang befindet sich die Strömung im Unterschallbereich. Auch bei den höheren Gasdurchsätzen kommt es nicht zu Strömungsablösungen. Die Strömung folgt während des Strömungsvorgangs der Düsenkontur. Sie liegt damit immer an der Düsenoberfläche an (Abbildung 7.78, 7.79 und 7.80). Bezogen auf die Lichtbogenbewegung wird dadurch der Ort der Anodenfußpunkt kontaktieren auf Düsenoberfläche nicht durch Strömungsablösung begrenzt. Die kontinuierliche Beschleunigung des Fluids bewirkt dass der Anodenfußpunkt in Richtung des Düsenausganges bewegt wird. Beschränkt wird diese axiale Bewegung durch die Durchschlags- bzw. Zündspannung des Lichtbogens.

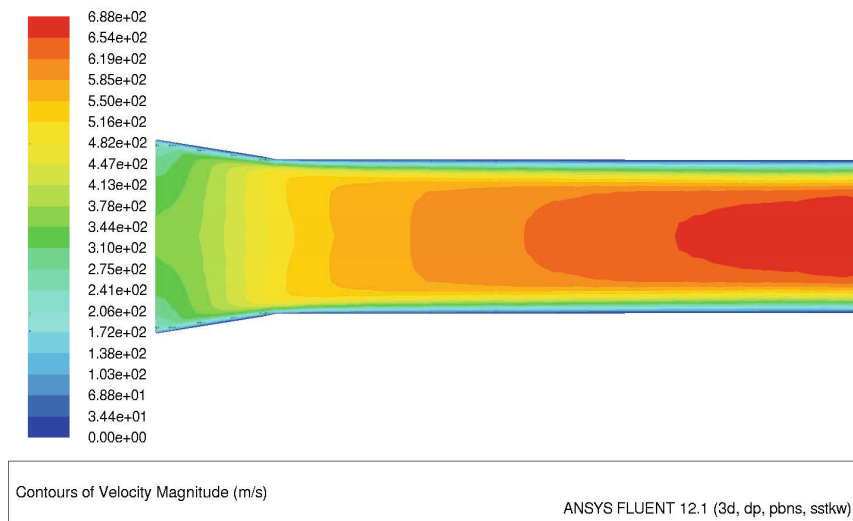


Abbildung 7.78:
Geschwindigkeitsverlauf der Plasmaströmung in der Standard-Düse, optimierter Plasma-parameter

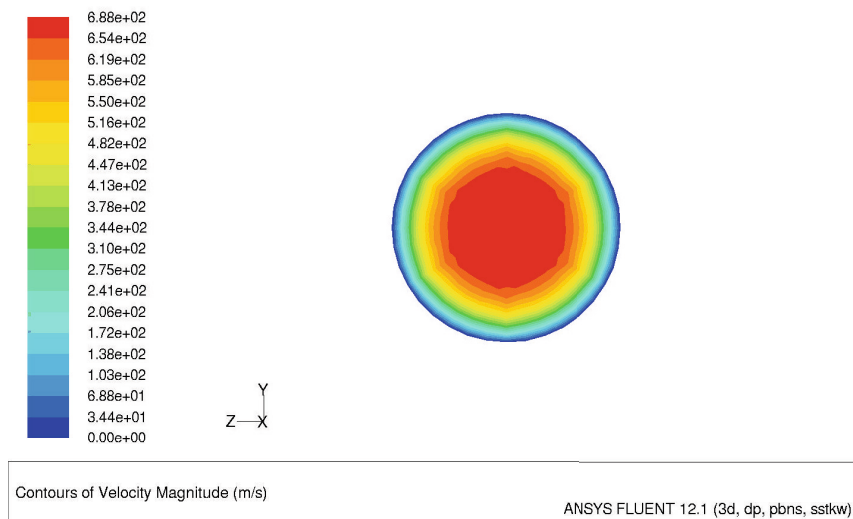


Abbildung 7.79:
Geschwindigkeitsverlauf der Plasmaströmung am Düsenausgang der Standard-Düse, Frontalansicht, optimierter Plasma-parameter

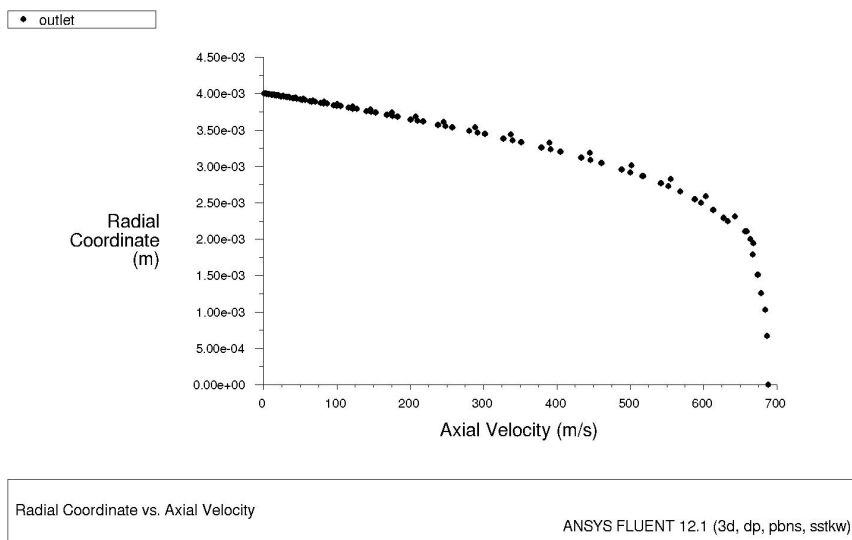


Abbildung 7.80:
radiales Geschwindigkeitsprofil der Plasmaströmung am Düsenausgang der Standard-Düse, optimierter Plasmaparameter ($Y = 0$ entspricht Düsenmittellachse)

7.5.3 VMT_1.0 Düse und optimierter Parameter

Abbildung 7.81, 7.82 und 7.83 stellen die Strömungscharakteristiken innerhalb der VMT_1.0 Düse in Verbindung mit den entwickelten Parametern dar. Im konvergenten Einströmgebiet verursacht die Querschnittsverengung eine Beschleunigung des Fluids mit Abnahme des Druckes. Wandreibungsverluste führen auch hier zum Ausbilden einer Grenzschichtströmung. Im engsten Düsenquerschnitt wird mit ca. $920 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ die maximale Strömungsgeschwindigkeit erreicht. Die hier ebenso maximale Mach-Zahl von 0.53 beschreibt den Strömungszustand der Unterschallströmung. Im divergenten Teil bewirkt die Querschnittserweiterung einen Druckanstieg in der Strömung, die Strömungsgeschwindigkeit nimmt entsprechend ab (Diffusorwirkung). Der positive statische Druckgradient in Strömungsrichtung und der für einen Diffusor relativ große Öffnungswinkel (ca. 12°) verursachen in Verbindung mit den Wandreibungsverlusten eine Zunahme der Grenzschichtströmung. Nach ca. $2/3$ Länge des divergenten Düsenteils ist die kinetische Energie der Grenzschichtströmung nicht ausreichend um der Düsenkontur zu folgen. Es kommt zur Strömungsablösung und Ausbildung einer Rückströmung entgegen der Kernströmungsrichtung. Aus der Umgebung wird dabei kalte Luft angesaugt. Die Strömungsablösung hat zur Folge, dass der Plasmafreistrahler nicht über den gesamten Düsenaustrittsquerschnitt expandiert. (Vergleich Abbildung 7.4, 7.44). Am Düsenausgang hat die Strömung mit positiver Geschwindigkeit einen Durchmesser von ca. 8 mm. Vergleichend weisen die visuellen Messungen des Plasmafreistrahlers einen Durchmesser von 7.6 mm auf. Die Geschwindigkeit der Rückströmung am Düsenausgang erreicht $60 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Die CFD Daten visualisieren eine Kernströmung mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit von ca. $800 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und einen Durchmesser von ca. 4 mm am Düsenausgang. Vergleichend zu der Fluidströmung der Standard-Düse mit den entwickelten Parametern werden trotz des größeren Austrittsdurchmessers von 11 mm bei der VMT_1.0 Düse höhere Strömungsgeschwindigkeiten im Zentrum erreicht. Diese Eigenschaft ist auf den kleineren engsten Durchmesser und den reduzierten Diffusorwirkungsgrad begründet. Validiert wird diese Berechnung durch die Enthalpiesondenmessungen. Unter gleichen Parametern (entwickelte Parameter) werden für die VMT_1.0 Düse höhere Strömungsgeschwindigkeiten in Plasmastrahlachse gemessen als für die Standard-Düse.

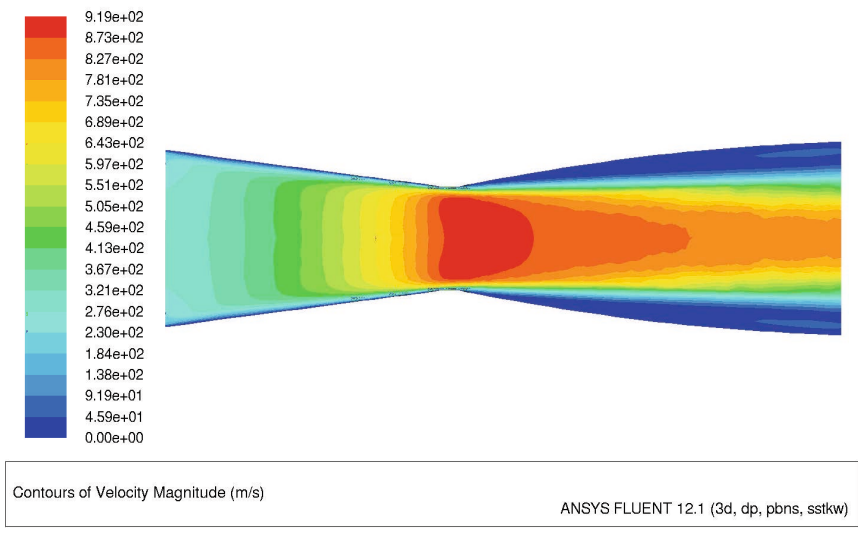


Abbildung 7.81:
Geschwindigkeitsver-
lauf der Plasmaströ-
mung in der VMT_1.0
Düse, optimierter
Plasmaparameter

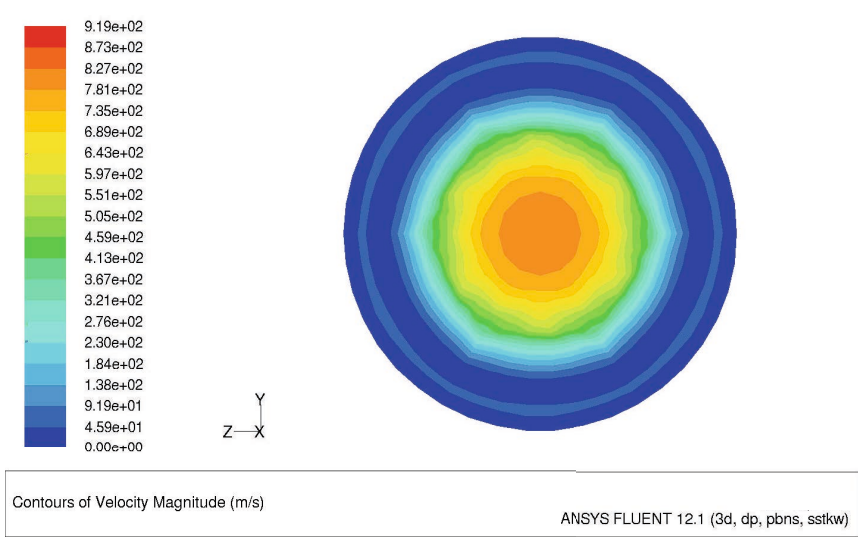


Abbildung 7.82:
Geschwindigkeitsver-
lauf der Plasmaströ-
mung am Düsenaus-
gang der VMT_1.0
Düse, Frontalansicht,
optimierter Plasma-
parameter

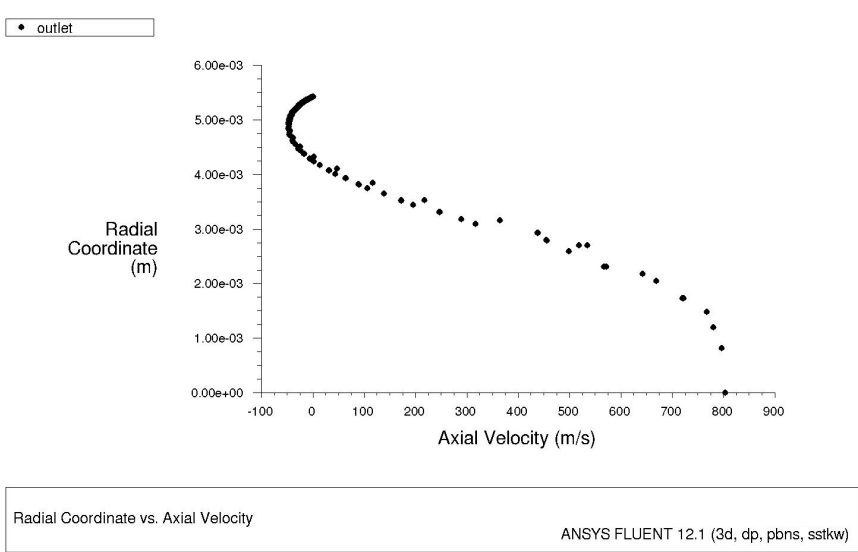


Abbildung 7.83:
radiales Geschwin-
digkeitsprofil der
Plasmaströmung am
Düsenausgang der
VMT_1.0 Düse, opti-
mierter Plasmapara-
meter (Y = 0 ent-
spricht Düsen-
mittelachse)

Das Strömungsprofil der VMT_1.0 Düse mit Strömungsbeschleunigung im divergenten Düsenteil, höchster Strömungsgeschwindigkeit im engsten Querschnitt und Strömungsverzögerung mit Strömungsablösung ist auf die VMT_2.0 und VMT_3.0 Düse übertragbar. Unter Berücksichtigung der vorangegangenen Untersuchungen können für die untersuchten Düsengeometrien in Verbindung mit der Lichtbogenbewegung/-positionierung folgende Zusammenhänge abgeleitet werden:

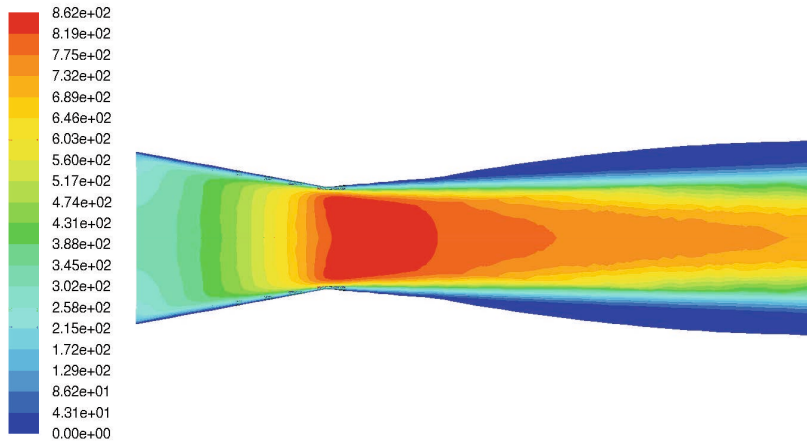
- Aufgrund der höchsten Strömungsgeschwindigkeiten im engsten Querschnitt wird der Anodenfußpunkt des Lichtbogens durch die Reibungskräfte der Strömung in den divergenten Düsenteil bewegt.
- Die nach dem engsten Querschnitt stattfindende Fluidverzögerung, die zunehmende Strömungsgrenzschichtdicke sowie die Strömungsablösung begrenzen die axiale Anodenfußpunkt-bewegung in Richtung des Düsenausganges.
- Eine Querschnittsverschiebung in Kathodenrichtung führt infolgedessen zu kürzeren Lichtbogenlängen und entsprechend kleineren Lichtbogen-spannungen (Vergleich Kapitel 7.3.3).
- Eine Arbeitsgaserhöhung hat einen Druckanstieg im Fluid am Düseneingang zur Folge. Aufgrund des größeren Druckgefälles von Düseneingang zu Düsenausgang wird das Fluid stärker beschleunigt. Die höhere kinetische Energie verschiebt somit die Ausbildung der zunehmenden Strömungsgrenzschicht im divergenten Düsenteil sowie die Bereiche höchster Strömungsgeschwindigkeit in Richtung des Düsenausganges. Der Anodenfußpunkt wird daraufhin in Strömungsrichtung verschoben (Vergleich Kapitel 7.3.2).
- Die Vortex-Strömung des Fluids wird im divergenten Düsenteil durch die Grenzschicht und die Strömungsablösung gestört bzw. vermindert. Eine rotatorische Lichtbogenbewegung wird nicht unterstützt.

7.5.4 VMT_4.0 Düse und optimierter Parameter

Schlussfolgernd ist die reduzierte Lichtbogenbewegung an die konvergente-divergente Düsenkontur gebunden. Um die Lichtbogenbewegung zu verbessern und höhere Maschinenlaufzeiten zu erreichen, erscheint eine Düsengeometrie-anpassung als notwendig. Ziel hierbei ist es nicht einen perfekten Diffusor zu realisieren der unter gegebenen Randbedingungen einen kleineren Öffnungswinkel sowie einen flacheren divergenten Konturverlauf erfordert um Strömungsablösungen zu vermeiden (Verringerung der thermischen Effizienz), vielmehr wird die Düsenkontur insofern weiterentwickelt um:

- a) eine Lichtbogenbewegung zu begünstigen und
- b) das Strömungsprofil der VMT_1.0 Düse am Düsenausgang unter Verwendung der entwickelten Parameter beizubehalten.

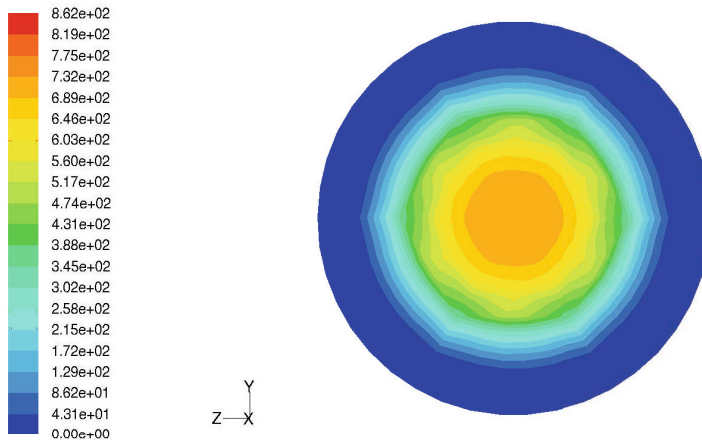
Damit soll eine gleichbleibende Prozesseffizienz hinsichtlich reduzierter Prozessinstabilität realisiert werden. Basierend auf diesen Erkenntnissen ist die neu entwickelte VMT_4.0 Düse aus einer zweistufigen divergenten Geometrie im Ausströmgebiet aufgebaut. Der Einfluss der entwickelten Düsengeometrie auf das Strömungsprofil in Verbindung mit den entwickelten Parametern ist in den Abbildungen 7.84, 7.85 und 7.86 dargestellt.



Contours of Velocity Magnitude (m/s)

ANSYS FLUENT 12.1 (3d, dp, pbns, sstkqw)

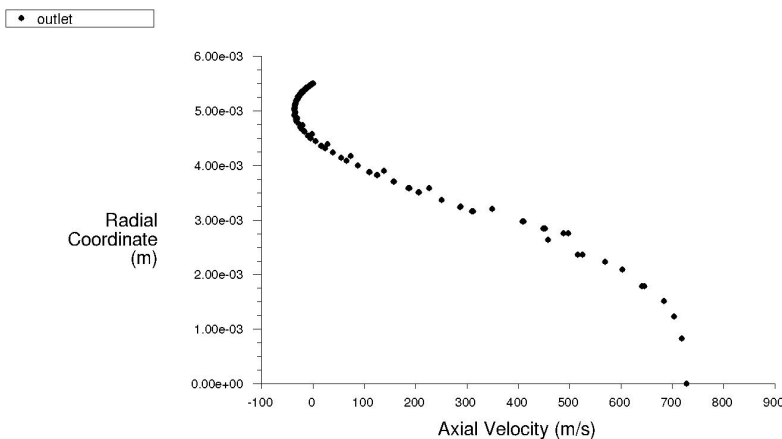
Abbildung 7.84:
Geschwindigkeitsverlauf der Plasmaströmung in der VMT_4.0 Düse, optimierter Plasmaparameter



Contours of Velocity Magnitude (m/s)

ANSYS FLUENT 12.1 (3d, dp, pbns, sstkqw)

Abbildung 7.85:
Geschwindigkeitsverlauf der Plasmaströmung am Düsenausgang der VMT_4.0 Düse, Frontalansicht, optimierter Plasmaparameter



Radial Coordinate vs. Axial Velocity

ANSYS FLUENT 12.1 (3d, dp, pbns, sstkqw)

Abbildung 7.86:
radiales Geschwindigkeitsprofil der Plasmaströmung am Düsenausgang der VMT_4.0 Düse, optimierter Plasmaparameter (Y = 0 entspricht Düsenmittellachse)

Im divergenten Einströmgebiet findet die Fluidbeschleunigung statt. Im engsten Querschnitt und dem folgenden ersten divergenten Teil (Öffnungswinkel 4.8°) wird die höchste Strömungsgeschwindigkeit im Strömungszentrum mit ca. $870 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ erreicht. Dieser Bereich ist auf Grundlagen der Strömungsmechanik so konzipiert, dass keine Strömungsablösungen bei gleichzeitig beginnender Strömungsverzögerung stattfinden (Diffusor). Die Positionierung des ersten divergenten Teils in der Düse ergibt sich aus den Ergebnissen der Spannungs- sowie Fluktuationsmessungen. Danach erfordert der sich mit Stromerhöhung sich verkürzende Lichtbogen axiale Bewegungsfreiheit in Richtung der Kathode.

Im zweiten divergenten Teil findet die Strömungsanpassung gemäß der VMT_1.0 Düse statt. Der Strömungsverlauf der VMT_4.0 ist hier mit dem Strömungsverlauf in der VMT_1.0 vergleichbar. Am Düsenausgang bildet sich ebenso eine Kernströmung aus, die von einer Rückströmung umgeben ist. Die maximale Strömungsgeschwindigkeit mit $730 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ist im Vergleich zu VMT_1.0 Düse reduziert. Dies deutet auf eine verbesserte Diffusorwirkung hin. Gestützt werden diese Ergebnisse durch die Enthalpiesondenmessungen.

Der Einfluss der neuen Düsengeometrie VMT_4.0 auf die Lichtbogeneigenschaften und somit auf die Strom-Spannungskennlinien sowie auf die Spannungsfluktuationen ist vergleichend zu der VMT_1.0 Düse in Abbildung 7.87 dargestellt. Mit Stromerhöhung findet bei gleichzeitig reduzierter Spannung ein stärkerer Spannungsabfall statt. Dies ist begründet auf die verbesserte Bewegungsfreiheit des Lichtbogens. Mit Annahme gleicher Lichtbogeneigenschaften (elektr. Leitfähigkeit, Durchmesser) bei gleichen Stromstärken wird der Lichtbogen in der VMT_4.0 Düse mit Stromerhöhung stärker verkürzt. Die mittlere Lichtbogenlänge ist dabei reduziert.

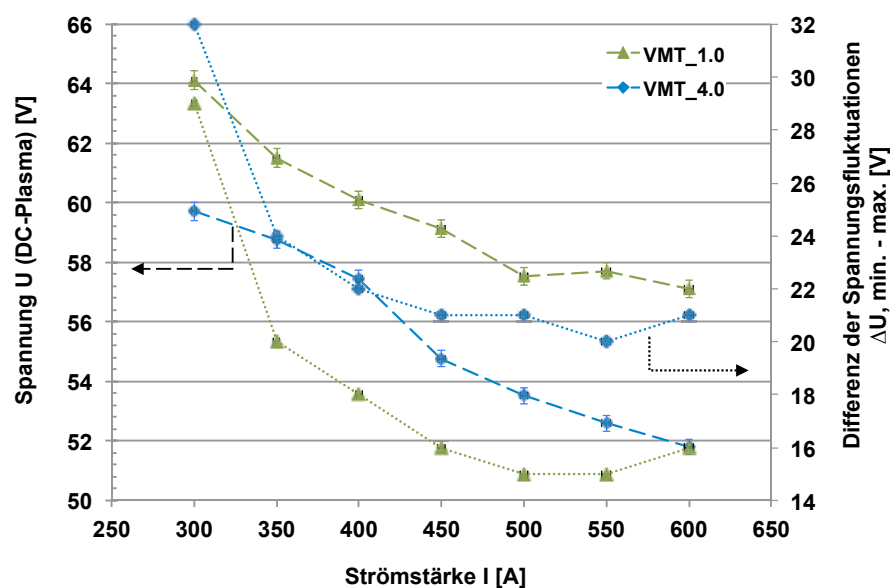


Abbildung 7.87: Strom-Spannungskennlinie und Differenz der Spannungsfluktuation (min.-max.) für die VMT_1.0 Düse und VMT_4.0 Düse, Arbeitsgasdurchsatz Ar $30 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$, H_2 $7.5 \text{ nl}\cdot\text{min}^{-1}$ [Mihm2015]

Die Messungen der Spannungsfluktuationen zeigen wie auch bei der VMT_1.0 Düse eine sinkende Spannungsamplitude bei steigendem Strom. Die Differenz der Spannungsfluktuationen ($U_{\text{max}} - U_{\text{min}}$) ist aber bei VMT_4.0 Düse um ca. 9 V für den entwickelten Parameter erhöht. Dies veranschaulicht eine gesteigerte Lichtbogenbewegung. Die Spannungsfluktuationen sowie das Frequenzspektrum der VMT_4.0 Düse unter Verwendung der optimierten Parameter ist in Abbildung 7.88 zu sehen.

VMT_4.0_TBC

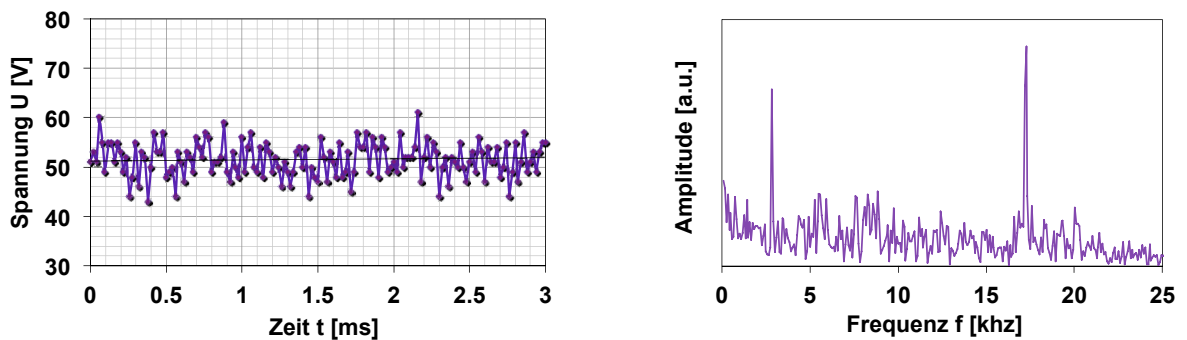


Abbildung 7.88: Spannungsfuktuationen und dazugehörige Frequenzspektrum der VMT_4.0 Düse, optimierter Plasmaparameter, Arbeitsgasdurchsatz Ar 30 $\text{nl}\cdot\text{min}^{-1}$, H_2 7.5 $\text{nl}\cdot\text{min}^{-1}$, elektr. Leistung 37 kW

Kennzeichnend für die Spannungsfuktuationen der neu entwickelten Düsengeometrie ist ein gleichmäßigerer periodischer Verlauf. Das Amplitudenspektrum weist zwei Maxima bei ca. 2.8 kHz und ca. 17 kHz auf. Die kleinere Frequenz wird hier der axialen Anodenfußpunktbeugung zugeordnet. Die größere Frequenz entsteht durch Formänderung bzw. Gleichrichten des Lichtbogens, so die Annahme. Vergleichend zu den Messungen mit VMT_1.0 ist damit die Lichtbogenbewegung erhöht. Das Amplitudenspektrum verdeutlicht aber das die gesteigerte Lichtbogenbewegung durch das Gleichrichten bzw. Formvariation des Lichtbogens dominiert wird. Die axiale Bewegung ist schlussfolgernd auf einen kleinen Bereich beschränkt (für diesen Parameter!) [Mihm2015]. Die Beurteilung der Betriebs-Modi des Lichtbogens weist einen überwiegenden Anteil der Lichtbogenbewegung im „takeover“ Modus über den gesamten Strombereich nach. Die Spannungsfuktuationen sind gekennzeichnet von gleichen Zeitdauern für Spannungsanstieg und Spannungsabfall (Abbildung 7.89).

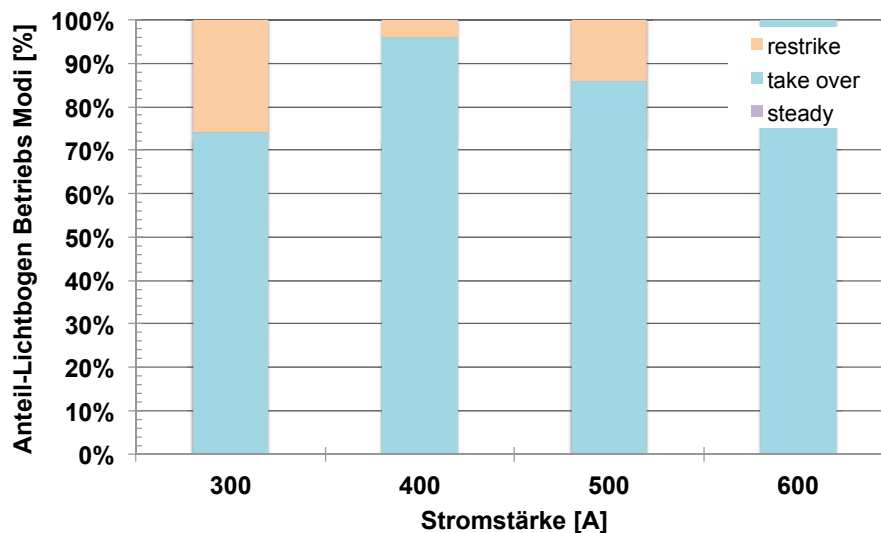


Abbildung 7.89: Betriebsmodi des Lichtbogens in Abhängigkeit der Stromstärke für die VMT_4.0 Düse, Arbeitsgasdurchsatz Ar 30 $\text{nl}\cdot\text{min}^{-1}$, H_2 7.5 $\text{nl}\cdot\text{min}^{-1}$

Für die Prozesseigenschaften hinsichtlich des Auftragwirkungsgrades und Schichteigenschaften sind für die beiden Düsen VMT_1.0 und VMT_4.0 unter Verwendung der entwickelten Parameter vergleichbar. Trotz höherer Spannungsfuktuationen können gleiche Auftragwirkungsgrade erreicht werden (Abbildung 7.90, Abbildung 7.91).

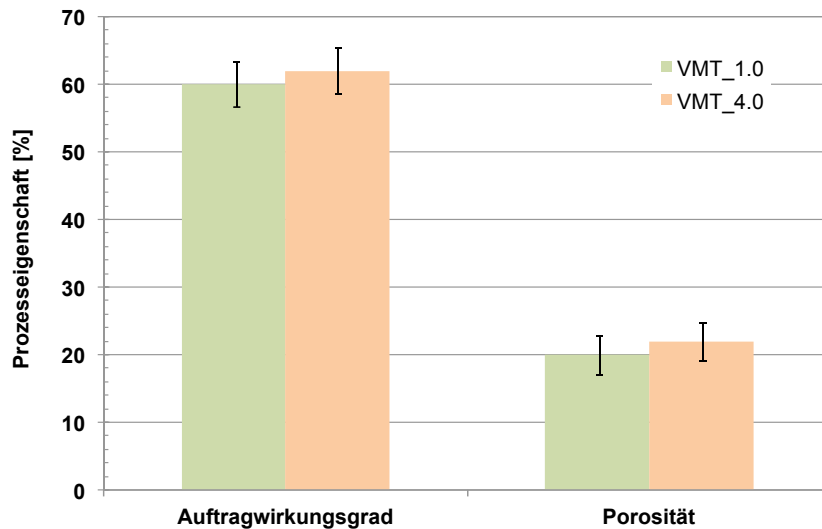


Abbildung 7.90: Vergleich der DE und Porosität für VMT_1.0 Düse und VMT_4.0 Düse, optimierter Beschichtungsparameter #1

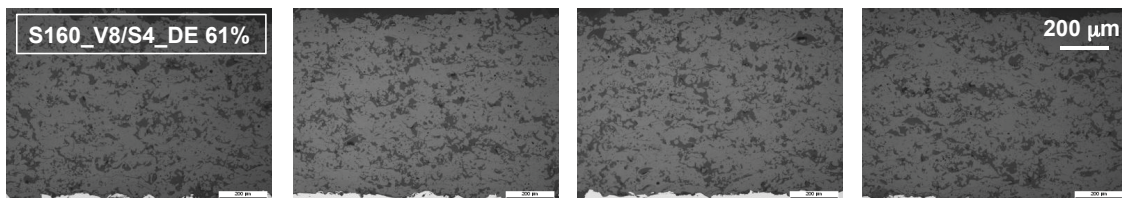


Abbildung 7.91: Querschliffe der Schicht an verschiedenen Positionen der Beschichtungsplatte, optimierter Beschichtungsparameter #1

Inwieweit dadurch die Prozessinstabilität im Bezug auf schwankende Düsenstandzeiten verbessert wird muss durch zukünftige statistische Auswertungen widerlegt werden. Bei den durchgeführten Versuchen konnte beobachtet werden, dass die sichtbaren Oberflächenverfärbungen und damit die in Verbindung gesetzte Anodenerosion wenn überhaupt zu einem späteren Zeitpunkt als bei der VMT_1.0, 2.0 und 3.0 Düse eintritt. Es ist allerdings anzumerken das auch bei der VMT_4.0 Düse eine z.T. bevorzugte Anodenfußpunktpositionierung stattfinden kann. Diese Eigenschaft wird auch für andere Düsengeometrie als negativer Einflussfaktor für die Reproduzierbarkeit des Ein-Anoden-Kathoden-Systems gesehen. Die Isothermen des expandierenden Plasmafreistrahls bilden sich nicht symmetrisch um die Düsenmittelachse und abhängig von den Injektionsbedingungen können Schwankungen in den Prozess-/Schichteigenschaften entstehen. Erste Untersuchungen durch Dezentrieren der Kathodenspitze aus der Mittelachse um 150–250 µm haben gezeigt, dass dadurch eine definierte Anodenfußpunktpositionierung auf der Anodenoberflächen unter beibehalten der axialen Bewegung erreicht werden kann. Damit ist es möglich, die sich ausbildende Asymmetrie zu kontrollieren und entsprechend zu nutzen. Durch Dezentrieren der Kathodenspitze entgegen der Pulverinjektorposition bilden sich die Isothermen hoher Temperatur im Bereich gegenüberliegend der Pulverinjektoren aus (Vergleich Abbildung 7.48). Dadurch werden die Partikel konzentrierter in den Kernbereich des Plasmafreistrahls injiziert und das Aufschmelzen wird begünstigt. Folglich ist es möglich die elektrische Leistung zu reduzieren ohne Effizienz- bzw. Schichteigenschaften negativ zu beeinflussen. Diese Eigenschaft kann sich auch positiv auf die Düsenstandzeit auswirken. Das Ergebnis der kontrollierten Anodenfußpunkt-Positionierung liefert weiteres entscheidendes Potential für die Weiterentwicklung des klassischen Ein-Kathoden-Anoden-Systems.

8 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit basieren auf zwei Forschungsschwerpunkten. Der erste Teil beschreibt die entwickelte Methodik zur Prozesseffizienzsteigerung des atmosphärischen Plasmaspritzens von porösen Wärmedämmschichten auf Turbinenkomponenten unter Beibehaltung spezifischer Schichteigenschaften. Unter Verwendung des industriell weitverbreiteten Ein-Anoden-Kathoden-Systems wird basierend auf einer konvergent-divergenten Düsengeometrie (VMT_1.0) ein hocheffizienter Beschichtungsprozess entwickelt. Anschließende Prozesscharakterisierungen mit Hilfe verschiedener diagnostischer Messverfahren (Enthalpiesonde, SprayWatch, ICP-Sensor) dienen dem Validieren der erzielten Ergebnisse. Der Vergleich der entwickelten Prozesseigenschaften mit der Ausgangssituation verbessert das Prozessverständnis. Es werden Prozessdefizite hinsichtlich einer eingeschränkten Lichtbogenbewegung, verbunden mit der konvergent-divergenten Düsengeometrie, nachgewiesen. Diese Ergebnisse bilden die Grundlage für die Entwicklung einer neuartigen Düsengeometrie im zweiten Teil der Arbeit. Untersuchungen der Einflüsse verschiedener konvergent-divergenter Düsengeometrien (VMT_2.0; VMT_3.0) auf den Plasmaspritzprozess in Verbindung mit den entwickelten Parametern sowie numerische Strömungssimulationen stellen notwendige Voraussetzungen dar, um eine neue konvergent-zweistufige, divergente Düsengeometrie (VMT_4.0, 3-Zonen-Düse) zu entwickeln. Durch ihre geometrische Gestaltung wird Einfluss auf die Lichtbogenbewegung und die Plasmaströmung genommen. Sie bildet die Grundlage für weitere Prozessverbesserungen.

Auf den Grundlagen des atmosphärischen Plasmaspritzens wurde für den Beschichtungsprozess von Wärmedämmschichten eine Methodik entwickelt, die unter vergleichbaren spezifischen Schichteigenschaften zu einer Prozesseffizienzsteigerung führt. Durch eine ganzheitliche Parameteroptimierung mit einer schrittweisen Anpassung von Plasma-, Partikel- und Schichteigenschaften wurden die direkten und indirekten prozesseffizienzbeeinflussenden Faktoren optimiert und es war eine deutliche Effizienzsteigerung zu erzielen. Das hohe Einsparpotential ließ sich in erster Linie durch die Erhöhung des Auftragwirkungsgrads (ca. 60 %) bei gleichzeitig erhöhter Pulverfördertrate ($100 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$) realisieren. Der verbundene Pulververbrauch konnte infolgedessen um ca. 45 % gesenkt werden. Das entwickelte Bewegungskonzept, mit dem der Spritzstrahl über die Substratfläche geführt wird, verringert in Verbindung mit dem gesteigerten Auftragwirkungsgrad die Roboterbewegung sowie die Beschichtungszeit um ca. 50 %. Die aufgetragenen Schichtdicken pro Lage ($62 \mu\text{m}$) sowie die erreichten Porositätsklassen (Porosität 15–25 %) entsprechen dabei den technischen Anforderungen und sind mit der Ausgangssituation vergleichbar. Durch die optimierten Plasmaeigenschaften konnte weiterhin eine fixierte Pulverinjektorenposition und eine orientierungsunabhängige Spritzfleckgeometrie erreicht werden. Demzufolge reduzieren sich der Aufwand beim Einrichten der Anlage sowie das Programmieren von Bewegungsprogrammen.

Die entwickelte Methodik zur gezielten Parameteroptimierung ist auf andere Beschichtungsprozesse übertragbar und erlaubt zukünftig eine schnellere und sichere Entwicklung von Produktionsprozessen im Bereich des thermischen Spritzens. Weiterhin ist aufgezeigt, dass mit dem Ein-Anoden-Kathoden-System ein Schichtauftrag pro Zeit von ca. $59 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ erzielt werden kann, der normalerweise nur durch Mehranoden/Kathoden- und Hochenergie-Applikationen zu erreichen ist. Dadurch ergibt sich für die beschriebene Anwendung ein Kosten- und Erfahrungsvorteil.

Die Ergebnisse der Enthalpiesondenmessungen weisen nach, dass die Plasmameteroptimierungen auf Grundlage der entwickelten Methodik zu höheren Plasmatemperaturen sowie Wärmeleitfähigkeiten führt. Die daraus resultierenden höheren Wärmestromdichten bilden die Voraussetzungen für eine verbesserte Energieübertragung auf die injizierten Partikel. Die

verwendete konvergent-divergente Düsengeometrie (VMT_1.0) bewirkt im Vergleich zur ursprünglich zylindrischen Düse ein radiales Aufweiten der Plasmaströmung mit kleineren, radialen Temperaturgradienten. Durch die ausgedehnten Isothermen mit hoher Temperatur können größere Pulvermengen injiziert und aufgeschmolzen werden. Das Plasmaströmungsprofil mit einer ausgeprägten Kernströmung hoher Geschwindigkeit ist im Zusammenhang mit den optimierten Pulverinjektionsbedingungen die Ursache für die Ausbildung einer orientierungsunabhängigen Spritzfleckgeometrie. Entgegen der ursprünglichen Annahme ist die Diffusorwirkung der konvergent-divergenten Düsengeometrie (VMT_1.0) nicht ausreichend, um die Strömungsgeschwindigkeit unter die Geschwindigkeit der zylindrischen Düsen zu senken. Die entwickelten Plasmaeigenschaften weisen höhere Strömungsgeschwindigkeiten auf. Auch ein Vergleich durch Übertragen der entwickelten Plasmaparameter auf die zylindrische Düse zeigt, dass trotz Diffusorwirkung der konvergent-divergenten Düsengeometrie höhere Strömungsgeschwindigkeiten in der Plasmaachse erreicht werden. Die Diffusorwirkung der verwendeten VMT_1.0 Düse mit einem engsten Querschnitt von 6 mm, einem Öffnungswinkel von ca. 12° und einem Austrittsdurchmesser von 11 mm ist als unbedeutend zu betrachten. Bestätigt werden diese Aussagen durch die numerische Strömungssimulation.

Die mit Hilfe des Messsystems SprayWatch längs der Spritzstrahlachse gemessenen Partikeleigenschaften (Temperatur, Geschwindigkeit) verdeutlichen, dass mit der angepassten Korngrößenverteilung des Spritzzusatzes und den optimierten Injektionsbedingungen trotz höherer Plasmaströmungsgeschwindigkeit niedrigere Partikelgeschwindigkeiten für den entwickelten Prozess erreicht werden. Mit konstant gebliebenen Partikeltemperaturen begünstigen die reduzierten Partikelgeschwindigkeiten im Auftreffmoment auf die Substratoberfläche die Ausbildung der globularen Schichtporosität. Infolgedessen ist die mittlere Porosität durch den optimierten Prozess um ca. 3 % erhöht.

In den Untersuchungen der Schichteigenschaften mit dem ICP-Sensor wird nachgewiesen, dass die Schichtspannungen, die während des Beschichtungsprozesses entstehen sowie die verbleibenden Eigenspannungen nach Abkühlen nicht negativ von den hohen, effektiven Schichtauftragsraten beeinflusst sind. Für den optimierten Prozess sind Schichteigenspannungen um ca. 50 % reduziert. Das thermomechanische Schichtverhalten stellt somit kein Risiko für einen industriellen Einsatz des optimierten Prozesses dar.

Während der Verwendung der konvergent-divergenten Düsengeometrie wurden Prozessinstabilitäten bezüglich einbrechender Auftragwirkungsgrade nach unterschiedlichen Maschinenlaufzeiten auf eine begrenzte Lichtbogenbewegung in der Düse zurückgeführt. Nachweislich führt der Anodenfußpunkt keine rotatorische und axiale Bewegung in der konvergent-divergenten Düse aus. Die unterdrückte Anodenfußpunktbewegung verursacht infolgedessen eine Anodenerosion und schwankende Maschinenlaufzeiten. Um weitere Prozessoptimierungen zu erreichen, wurde auf den physikalischen Grundlagen der Lichtbogenbewegung in einer zylindrischen Düse untersucht, inwieweit eine Lichtbogenbewegung in einer konvergent-divergenten Düsengeometrie erzwungen werden kann. Die Erhöhung der Einströmgeschwindigkeit der Vortex-Arbeitsgasströmung in den Plasmagenerierungsraum, das Erhöhen des Arbeitsgasdurchsatzes und die Verschiebung des engsten Düsenquerschnitts in Kathodenrichtung in konvergent-divergenten Düsen (VMT_2.0, VMT_3.0) führen nachweislich nicht zu einer Lichtbogenrotation. Durch das parallele Betrachten der gesamten Prozesskette ließen sich gleichzeitig weitere wichtige Erkenntnisse über den Einfluss der konvergent-divergenten Düsengeometrie auf den Beschichtungsprozess erbringen.

Um den Einfluss der Düsengeometrie auf die Anodenfußpunktbewegung des Lichtbogens zu beschreiben, wurden vergleichende Strom-Spannungskennlinien- und Spannungsfuktuations-

messungen an der zylindrischen sowie der konvergent-divergenten (VMT_1.0) Düse unter Verwendung der entwickelten Parameter durchgeführt. Die Untersuchungen zeigen, dass sich die Lichtbogenbewegungen in den Düsen gegensätzlich verhalten. So wurde mit steigendem Strom eine Verkürzung der Lichtbogenlänge bei gleichzeitiger Zunahme der axialen Anodenfußpunktbewegungen für die zylindrische Düse nachgewiesen. Die Spannungsfluktuationen für den entwickelten Parameter sind durch Neuzündungen des Lichtbogens (restriking) in Kathodennähe beschrieben, was Fluktuationen von $\Delta U = \pm 50 \text{ V}$ verursacht. Dagegen lässt sich bei der VMT_1.0 Düse eine durch den engsten Düsenquerschnitt eingeschränkte Lichtbogenverkürzung mit Stromerhöhung nachweisen. Ebenso nehmen aufgrund der konvergent-divergenten Geometrie die axialen Anodenfußpunktbewegungen mit steigendem Strom ab, sodass sich Spannungsfluktuationen für den entwickelten Parameter von $\Delta U = \pm 7 \text{ V}$ einstellen. Die Lichtbogenbewegung wird so stark eingeschränkt, dass die Fluktuationen durch den steady mode beschrieben werden. Es finden keine axialen Anodenfußpunktbewegungen statt und eine Anodenerosion wird entsprechend begünstigt.

Über Strömungssimulationen der Plasmaströmung innerhalb der verschiedenen Düsengeometrie wurde der Nachweis erbracht, dass das charakteristische Strömungsprofil der konvergent-divergenten Düsengeometrie unter atmosphärischen Bedingungen verantwortlich ist für die eingeschränkte Lichtbogenbewegung. Durch die höchsten Strömungsgeschwindigkeiten im engsten Düsenquerschnitt positioniert sich der Anodenfußpunkt aufgrund der Reibungskräfte der Strömung in diesem Bereich auf die Anodenoberfläche. Im anschließenden divergenten Düsenenteil findet eine Strömungsverzögerung mit zunehmender Grenzschichtdicke und Strömungsablösungen statt. Dadurch ist die Anodenfußpunktbewegung in Richtung des Düsenausgangs begrenzt. Der Anodenfußpunkt ist somit fixiert. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde die VMT_4.0 Düse mit einer konvergent-zweistufig-divergenten Geometrie entwickelt. Ihre geometrische Gestaltung ist basierend auf der Strömungsmechanik so konzipiert, dass sich im ersten divergenten Teil keine Strömungsablösungen bei gleichzeitiger Strömungsverzögerung stattfinden und dadurch eine mögliche Lichtbogenbewegung begünstigt wird. Der zweite divergente Teil dient der Strömungsanpassung, um ein mit der VMT_1.0 Düse vergleichbares Strömungsprofil am Düsenausgang zu erreichen. Mit dieser Geometrieentwicklung konnten die Prozesseigenschaften aus der Methodik (Effizienz- und Schichteigenschaften) beibehalten sowie die Lichtbogenbewegung verbessert werden. Die Lichtbogenbewegung und die damit verbundenen Spannungsfluktuationen wurden mit der VMT_4.0 Düse für den optimierten Parameter erhöht ($\Delta U = \pm 11 \text{ V}$). Sie werden durch den sogenannten takeover mode beschrieben. Das Einsetzen der Anodenerosion konnte dadurch im Vergleich zur VMT_1.0, 2.0 und 3.0 Düse verzögert und eine verbesserte Prozessstabilität erreicht werden. Die VMT_4.0 Düse stellt somit eine Weiterentwicklung für das Ein-Anoden-Kathoden-System dar. Sie bildet das Bindeglied zwischen zylindrischer und konvergent-divergenter Düsengeometrie.

9 Quellenverzeichnis

- [Agu2010] Agu, O., Diwan, R., Mensah, P., F., Silva, M., B., G., S., M., Porosity and thermal cycling behavior of plasma sprayed and EBPVD thermal barrier coatings, Proceedings of ASME Turbo Expo, GT2010-22433, UK, 2010
- [Alay1997] Alaya, M., Bewertung und Optimierung von Konzepten zur Verbesserung des Einsatzverhaltens von ZrO₂ Wärmedämmschichtsystemen, Dissertation, Karlsruhe, Deutschland, 1997
- [Alle2001] Allen, A., J., Ilavsky, J., Long, G., G., Wallace, J., S., Berndt, C., C., Herman, H., Microstructural characterization of yttria-stabilized zirconia plasma-sprayed deposits using small-angle neutron scattering, Acta Materialia, Elsevier, Vol. 49, S. 1661-1675, 2001
- [Alli2010] Allimant, A., Billieres, D., New conventional plasma gun with high performance: ProPlasma HP, International Thermal Spray Conference, ISBN 978-3-87155-590-9, Singapore, 2010
- [Alst2010] Kostenkalkulation auf Datenbasis interner Betriebskosten der Firma Alstom, Schweiz, 2010
- [Alst2011] Beschichtungsparameter, Alstom, Schweiz, 2011
- [Alst2012] Ergebnisse der Firma Alstom, zur Verfügung gestellt von Dr. H.P. Bossmann, Schweiz, 2012
- [Amou2003] Amouroux, J., Dresvin, S., Morvan, D., Ouvrelle L., Ivanov, D., Zverev, S., Feigenson, O., Balashov, A., Calculation of Silicon Particles Dynamics, Heat and Mass transfers in Thermal Plasma. Effect of Particles Vaporization, in Progress in Plasma Processing of Material, ISBN 1-56700-192-0, Begell House, S. 299-311, 2003
- [Ball2003] Ballard, J., D., Davenport, J., Lewis, C., Nelson, W., Doremus, R., H., Schadler, L., S., Phase Stability of Thermal Barrier Coatings Made From 8 wt.% Yttria Stabilized Zirconia: A Technecal Note, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 12 (1), S. 34-37, 2003
- [Bath1995] Bathie, W. W., Fundamentals of Gas Turbines, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, ISBN 0-471-31122-7, 1996
- [Beel1999] Beele, W., Marijnissen, A., Lieshout, A.v., The evolution of thermal barrier coatings – status and upcoming solutions for today's key issues, Surface and Coatings Technology (120-121), S. 61-67, 1999
- [Berg2000] Bergmann, W., Werkstofftechnik - Teil 1 Grundlagen, Carl Hanser Verlag, ISBN 3-446-21409-7, Deutschland, 2000
- [Bissl2003] Bisson, J.F., Gauthier, B., Moreau, C., Effect of Plasma Fluctuations on In-Flight Particle Parameters, Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, H. 12 (1), S. 38-43, 2003

- [BissII2003] Bisson, J.F., Moreau, C., Effect of Direct-Current Plasma Fluctuations on In-Flight Particle Parameters, *Journal of Thermal Spray Technology*, ASM International, H. 12 (2), S. 258-264, 2003
- [Blan2001] Blandin, G., Thermomechanisches Verhalten von plasmagespritzten Schichtsystemen zur Wärmedämmung, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Deutschland, 2001
- [Bobz2011] Bobzin, K., Warda, T., Brühl, M., Stellenwert des Plasmaspritzens unter den thermischen Spritzverfahren, *Jahrbuch Oberflächentechnik*, Leuze Verlag, Bad Saulgau, Deutschland, SBN 978-3-87480-268-0, S. 144-155, 2011
- [Bose2007] Bose, S., High Temperature Coatings, Butterworth-Heinemann, Elsevier Verlag, Oxford UK, ISBN 978-0-7506-8252-7, 2007
- [Bohl2008] Bohl, W., Elmendorf, W., Technische Strömungslehre, Vogel Buchverlag Würzburg, ISBN 978-3-8343-3129-8, 2008
- [Boyl2007] Boyle, R. J., Effects of Thermal Barrier Coatings on Approaches to Turbine Blade Cooling, NASA/TM-2007-214933, Glenn Research Center, Cleveland, Ohio, 2007
- [Bord2004] Bordenet, B., M., E., High Temperature Corrosion: Thermodynamic Modelling and Experimental Results, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Dissertation, 2004
- [Boul1993] Boulos, M., I., Fauchais, P., Vardelle, A., Pfender, E., Fundamentals of Plasma Particle Momentum and Heat Transfer, in *Plasma Spraying: Theory and Applications*, World Scientific Publishing Co. Pte., Ltd., ISBN 981-02-1363-8, Singapore, 1993
- [Boul1994] Boulos, M., I., Fauchais, P., Pfender, E., Thermal Plasmas Fundamentals and Applications Volume 1, Plenum Press New York and London, 1994
- [Bour1983] Bourdin, E., Fauchais, P., Boulos, M., I., Transient Heat Conduction under Plasma Conditions, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 26 (4), S. 567-582, 1983
- [Burg2002] Burgess, A., W. Hastelloy C-276 parameter study using axial II plasma system, International Thermal Spray Conference, Essen, Deutschland, ISBN 3-87155-783-8, S. 516-518, 2002
- [Burm2001] Burm, K., T., A., L., Modelling of Non-equilibrium Plasma Flows, Technische Universität Eindhoven, ISBN 90-386-1629-5, 2001
- [Burm2012] Burm, K., T., A., L., The Isentropic Exponent of Single-Ionized Mono-Atomic Plasmas, *Plasma Science and Technology*, Vol. 14, No. 8, 2012
- [Brag2007] Braginsky, L., Shklover, V., Witz, G., Bossmann, H., P., Thermal conductivity of porous structures, *Physical Review B* 75, 094301, 2007
- [Bräu2009] Bräunling, W., J., G., Flugzeugtriebwerke, Grundlagen, Aero-Thermodynamik, ideale und reale Kreisprozesse, Thermische Turbomaschinen, Komponenten, Emissionen und Systeme, Springer Verlag Berlin-Heidelberg, ISBN 10.1007/978-3-540-76370-3, 2009

- [Bren1949] Brenner, A., Senderoff, S., Calculation of Stress in Electrodeposits from the Curvature of a Plated Strip, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 42 (105), S. 105-123, 1949
- [Brun2001] Brunette, D., M., Tengvall, P., Textor, M., Thomsen, P., *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*, Springer Verlag Berlin-Heidelberg, ISBN 3-540-66936-1, 2001
- [Cao2004] Cao, X., Q., Vassen, R., Stoeber, D., Ceramic materials for thermal barrier coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24 (1), S. 1-10, 2004
- [Chen2010] Chen, H., Liu, Y., Gao, Y., Tao, S. and Luo, H., Design, Preparation, and Characterization of Graded YSZ/La₂Zr₂O₇ Thermal Barrier Coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 93: 1732–1740. doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03610.x, 2010
- [Chi2008] Chi, W., Sampath, S., Microstructure-Thermal Conductivity Relationships for Plasma-Sprayed Ytria-Stabilized Zirconia Coatings, *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91 (8), S. 2636-2645, 2008
- [Clar2003] Clarke, D., R., Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol.163-164, S. 67-74, 2003
- [Clar2012] Clarke, D., R. Oechsner, M., Padture, Guest Editors, Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines, *MRS Bulletin*, Materials Research Society, Vol. 37 (10) S. 891-898, 2012
- [Cosa2013] Cosack, T., Schutzschichten auf Turbinenschaufeln im Flugtriebwerk, http://www.mtu.de/de/technologies/engineering_news/development/Cosack_Schutzschichten_auf_Turbinenschaufeln.pdf, 2013
- [Davi2004] Davis, J., R., *Handbook of Thermal Spray Technology*, ASM International, ISBN: 0871707950, 2004
- [Dori2000] Dorier, J.-L., Hollenstein, Ch., Salito, A., Loch, M., Barbezat, G., Influence of External Parameters on Arc Fluctuations in a F4 DC Plasma Torch Used for Thermal Spraying, 1st International Thermal Spray Conference, ASM International, S. 37-43, 2000
- [Dori2001] Dorier, J.-L., Gindrat, M., Hollenstein, C., Salito, A., Loch, M., Barbezat, G., Time-Resolved Imaging of Anodic Arc Root Behavior During Fluctuations of a DC Plasma Spraying Torch, *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 29, No. 3, 2001
- [Duan2000] Duan, Z., Heberlein, J., Anode Boundary Layer Effects in Plasma Spray Torches, Proceedings of the 1st International Thermal Spray Conference, S. 1-7, 2000
- [Duan2002] Duan, Z., Heberlein, J., Arc Instabilities in a Plasma Spray Torch, *Journal of Thermal Spray Technology*, ASM International, H. 11 (1), S. 44-51, 2002

- [Duan2000_2] Duan, Z., Investigations of Plasmas Instabilities in a Spray Torch, Ph.D. Thesis, University of Minnesota, 2000
- [Duda2002] Duda, T., Beitrag zum Einsatz diagnostischer Verfahren bei thermischen Spritztechnologien, Dissertation, Verlag Mainz, Wissenschaftsverlag Aachen, ISBN 3-89653-936-1, Dortmund, 2002
- [Dzul2007] Dzulko, M., Entwicklung des Mehranoden DC-Plasmagenerators „Delta Gun“, Dissertation, Universität der Bundeswehr, Deutschland, 2007
- [Dzur2002] Dzur, B., Ein Beitrag zur Anwendung des thermisch-induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasmas (ICP) zum atmosphärischen Plasmaspritzen oxidkeramischer Werkstoffe, Technische Universität Ilmenau, Dissertation, 2002
- [Dzur2009] Dzur, B., Gleichstrom-Lichtbogen – WT5, Praktikum Werkstofftechnik, Institut für Werkstofftechnik, Fakultät EI, Technische Universität Ilmenau, 2009
- [Dzur2010] Dzur, B., Das Plasma als Schlüsseltechnik in der modernen Prozess- und Verfahrenstechnik, Habilitationsschrift, Technische Universität Ilmenau, 2010
- [Dzur2011] Dzur, B., Praktische Plasmaoberflächentechnik, Eugen G. Leuze Verlag Bad Saulgau, 2011
- [Dzur2011/1] Dzur, B., Mihm, S., Duda, T. Moderne Beschichtungskonzepte im Turbinenbau, Jahrbuch Oberflächentechnik, Band 67, Leuze Verlag Bad Salgau, ISBN 978-3-87480-268-0, 2011
- [Ecka2001] Eckardt, D., Rufli, P., Advanced Gas Turbine Technology – ABB/BBC Historical Firsts, Proceedings of ASME Turbo Expo, New Orleans, 2001
- [Fauc1993] Fauchais, P., Coudert, J., F., Vardelle, M., Denoirjean, A., Diagnostics of Thermal Spraying Plasma Jets, in Plasma Spraying: Theory and Applications, World Scientific Publishing Co. Pte., Ltd., ISBN 981-02-1363-8, Singapore, 1993
- [Fauc2014] Fauchais, P. L., Heberlein, J. V. R., Boulos, M. I., Thermal Spray Fundamentals, Springer-Verlag, ISBN 978-0-387-28319-7, 2014
- [Flue2007] FLUENT User's Guide, Release 12, Fluent Inc., Centerra Resource Park, 10 Cavendish Court, Lebanon, NH 03766, Oktober 2007
- [Gind2002] Gindrat, M., Dorier, J., L., Hollenstein, C., Loch, M., Refke, A., Salito, A., Barbezat, G., Effect of specific operating conditions on the properties of LPPS plasma jets expanding at low pressure, Proceedings International Thermal Spray Conference ITSC 2002, DVS-Verlag, ISBN 3-87155-783-8, S. 459-464, 2002
- [Gout2008] Goutier, S., Nogues-Delbos, E., Vardelle, M., Fauchais, P., Particle temperature fluctuations in plasma spraying, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 17 (5-6), S. 895-901, 2008
- [GTV2014] Produktbeschreibung – GTV Delta Plasmabrenner, GTV GmbH, http://www.gtv-mbh.com/_old/gtv-mbh-englisch/www.gtv-mbh.de/cms/upload/downloads/flyer/Delta_e.pdf, Deutschland, 2014

- [Gyen1991] Gyenis, L., Grimand, A., Betoule, O., Monerie-Moulin, F., Fauchais, P., Ducos, M., 2nd Plasma Technik Symposium, Plasma Technik Wohlen, Schweiz, 1991
- [Hawl2010] Hawley, D., Dambra, C. and Molz, R., TriplexPro-200 Gun Platform: impacting all operational aspects of thermal spraying, Proceedings of the ITSC, Singapore, 2010
- [Heim1996] Heimann, R., Plasma-Spray Coating: principles and applications, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio: VCH, 1996
- [Hein2004] Heinecke, B., Schädigung von Wärmedämmschichtsystemen mit unterschiedlichen Haftvermittlerschichten unter zyklischer Beanspruchung, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Deutschland, 2004
- [Henne1995] Henne, R. H., Borck, V., Mayr, W., Landes, K., Reusch, A., Influence of Internal Cold Gas Flow and Of Nozzle Contour on Spray Properties of an Atmospheric Plasma Torch, Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference, Texas, 1995
- [Herm1988] Hermann, H., Plasmagespritzte Beschichtungen, Spektrum der Wissenschaft, 11, 1988
- [Heue1987] Heuer, A., H., Chaim, R., Lanteri, V., The Displacive Cubic – Tetragonal Transformation in ZrO₂ Alloys, Acta Metallurgica, Vol. 35 (3), S. 661-666, 1987
- [Houb1988] Houben, J. M., Relation of the adesion of plasma sprayed coatings to the process parameters size, velocity and heat content of the spray particles, Dissertation, Technische Universität Eindhoven, 1988
- [Huan2008] Huang, X., High Temperature Radiation Heat Transfer Performance of Thermal Barrier Coatings with Multiple Layered Structures, Proceedings of ASME Turbo Expo, Deutschland, 2008
- [Karg2009] Karger, M., Vaßen, R., Stöver, D., Highly Segmented TBCs – Fabrication, Properties and Thermal Cycling Behaviour, 11. Jülicher Werkstoffsymposium: Processes and materials for tomorrow's thermal barrier coatings Jülich, 2009
- [Khan1988] Khan, M. A., Allemand, C., Eagar, T. W., Non-contact true temperature measurements for process diagnostics, Proceedings of Materials Research Society Symposium on Process Diagnostics, Combustion, Fusion, 1988
- [Kim2003] Kim, J., H., Kim, M., C., Park, C., G., Evaluation of functionally graded thermal barrier coatings fabricated by detonation gun spray technique, Surface and Coatings Technology, Elsevier, Vol. 168 (2-3), S. 275-280, 2003
- [Kulk2003] Kulkarni, A., Vaidya, A., Golland, A., Sampath, S., Herman, H., Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings, Materials and Engineering A359, Elsevier, S. 100-111, 2003
- [Kulk2004] Kulkarni, A., Herman, H., DeCarlo, F., Subramanaian, R., Microstructural characertization of electron beam-physical vapor deposition thermal

- barrier coatings through high-resolution computed microtomography, Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 35 (7), S. 1945-1952, 2004
- [Küch2009] Küchler, A., Hochspannungstechnik, Grundlagen-Technologie Anwendung, Springer-Verlag, ISBN 978-3-540-78412-8, Deutschland, 2009
- [Kucu2001] Kucuk, A., Lima, R. S., Berndt, C. C., Influence of Plasma Spray Parameters on Formation and Morphology of ZrO₂-8 wt% Y₂O₃ Deposits, Journal of the American Ceramic Society, 84 (4), S. 693-700, 2001
- [Laka2005] Lakaf, Y., Mihm, S., Gravelle, D., V., Boulos, M., I., Optical emission diagnostic of an impinging supersonic induction plasma, International Symposium on Plasma Chemistry, Toronto, Kanada, 2005
- [Laur2011] Laurien, E., Oertel, H., Numerische Strömungsmechanik, Vieweg Teubner Verlag, Wiesbaden, ISBN 978-3-8348-1503-3, 2011
- [Lech2009] Lecheler, S., Numerische Strömungsberechnung, Vieweg Teubner Verlag Wiesbaden, ISBN 978-3-8348-0439-6, 2009
- [Maec1951] Maecker, H., Der elektrische Lichtbogen, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Springer Verlag, Vol. 25, S. 293-358, 1951
- [Mash1961] Mash, D., R., Weare, N., E., Walker, D., L., Process Variables in Plasma-Jet Spraying, J. Metals, Vol. 13, S. 473-478, 1961
- [Mate1999] Matejicek, J., Sampath, S., Brand, P. C., Prask, H. J., Quenching, Thermal and Residual Stress in Plasma sprayed Deposits: NiCrAlY and YSZ Coatings, Acta mater., Elsevier Science Ltd., Vol. 47, No. 2, S. 607-617, 1999
- [Mate2003] Matejicek, J., Sampath, S., In Situ Measurement of Residual Stresses and Elastic Moduli in Thermal Sprayed Coatings, Part 1: Apparatus and Analysis, Acta Materialia, 51 (3), S. 863-872, 2003
- [Math2009] Mathesius, H., Krömmer, W., Praxis des thermischen Spritzen, DVS Media GmbH, Deutschland, ISBN 978-3-87155-552-7, 2009
- [Maue2011] Mauer, G., Vaßen, R., Stöver, D., Plasma and Particle Temperature Measurements in Thermal Spray Approaches and Applications, Journal of Thermal Spray Technology, Springer Verlag, Vol 20 (3), S. 391-406, 2011
- [Merc2007] Mercer, C., Williams, J., R., Clarke, D., R., Evans, A., G., On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia, Proceedings of the Royal Society A, Vol. 463 (2081), S. 1393-1408, 2007
- [Merk2009] Merker, G., P., Baumgarten, C., Fluid- und Wärmetransport Strömungslehre, Vieweg Teubner Verlag Wiesbaden, ISBN-13: 978-3-519-06385-8, 2009
- [Mett2014] Produktbeschreibung – Axial III Spray System, Northwest Mettech Corp., http://www.mettech.com/assets/pdf/brochure_axail_III.pdf, 2014
- [Mihm2003] Mihm, S., Untersuchungen zur Verwendung von Überschalldüsen beim HF-Plasmatron, Studienarbeit, Technische Universität Ilmenau, 2003

- [Mihm2004] Mihm, S., Investigations of the heat flux to a target of an inductive supersonic plasma jet, Projektarbeit, University de Sherbrooke, Kanada, 2004
- [Mihm2005] Mihm, S., Modifizierte Düsenkonfiguration für das DC Vakuumplasmaspritzen, Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau, 2005
- [Mihm2011] Mihm, S., Duda, T., Gruner, H., Thomas, G., Dzur, D., TBC coating cost reduction by optimization of the Atmospheric Plasma Spray process, International Thermal Spray Conference ITSC 2011, ISBN 978-3-87155-268-2, Hamburg, Deutschland, 2011
- [Mihm2012] Mihm, S., Duda, T., Gruner, H., Thomas, G., Dzur, D., Method and Process Development of Advanced Atmospheric Plasma Spraying for Thermal Barrier Coatings, Journal of Thermal Spray Technology, Springer Verlag, Vol. 21, S. 400-408, 2012
- [Mihm2012/1] Mihm, S., Thomas, G., Dzur, B., Gruner, H., Methode zur ganzheitlichen Prozessoptimierung des atmosphärischen Plasmaspritzens von Wärmedämmschichten, Workshop Oberflächentechnik, Technische Universität Ilmenau, Deutschland, 2012
- [Mihm2015] Three-zone anode geometry - The disengagement of classic nozzle design for atmospheric plasma spraying, International Thermal Spray Conference ITSC 2015, Long Beach, USA, 2015
- [Mill1981] Miller, R., A., Smialek, J., L., Garlick, R., G., Phase stability in plasma-sprayed, partially stabilized zirconia-yttria, In: Science and technology of zirconia. Columbus, OH, American Ceramic Society, Inc., Advances in Ceramics, Vol. 3, S. 241-253, 1981
- [Mill1997] Miller, R., A., Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines: History and Directions; Journal of Thermal Spray Technology, Springer Verlag, Vol. 6 (1), S. 35-42, 1997
- [Mill2009] Miller, R., A., History of Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Engines, Glenn Research Center, Cleveland, Ohio, NASA/TM-2009/215459, 2009
- [Moha2009] Mohanty, P., S., George, A., Pollard, L., Snyder, D., International Thermal Spray Conference, Las Vegas, USA, ISBN 978-1-61503-004-0, S. 756-761, 2009
- [Molz2008] Molz, R., Valarezo, A., Sampath, S., Comparison of Coating Stresses Produced by High Velocity Liquid/Gas Fuel and Triplex Pro 200 Plasma Processes Using In-situ Coating Stress Measurement, Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Maastricht, 2008
- [Neer2007] Neerven, P., V., Logan, G., Lau, M., Spezielle Beschichtungslösungen verlängern die Lebensdauer, Sulzer Technical Review – Sonderausgabe Oberflächentechnik 4, S. 16-19, 2007
- [Nich2002] Nicholls, J., R., Lawson, K., J., Johnstone, A., Rickerby, D., S., Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBC's, Surface and Coating Technology, Vol. 151-152, S. 383-391, 2002

- [Nies2011] Niessen, K.v., Gindrat, M., Plasma Spray-PVD: A New Thermal Spray Process to Deposit Out of Vapor Phase, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 20 (4), S. 736-743, 2011
- [Nogu2007] E. Nogue, P. Fauchais, M. Vardelle, P. Granger, Relation Between the Arc Root Fluctuations, the Cold Boundary Layer Thickness and the Particle Thermal Treatment, Proceedings of the International Thermal Spray Conference, S. 803-808, Beijing, 2007
- [Nuts1995] Nutsch, G., Die Anwendung des thermischen Plasmas in der Werkstofftechnik, Technische Universität Ilmenau, Habilitationsschrift, 1995
- [Nuts2005] Nutsch, G., Dzur, B. Grundlagen der Plasmaerzeugung Teil 2, Vorlesungsunterlagen, Technische Universität Ilmenau, 2005
- [Oert1999] Oertel, H., Böhle, M., Dohrmann, U., Strömungsmechanik, Vieweg Teubner Verlag Berlin, ISBN 978-3-8348-0483-9, 1999
- [Oerl2014] Thermal Spray Materials Guide, Oerlicon Metco, http://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco_TS_MaterialGuide_EN_042014_sticker.pdf&download=1, 2014
- [Oerl1_2014] Product Data Sheet – F4MB-XL Series, Oerlikon Metco, <http://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/coating-equipment/thermal-spray/spray-guns/plasma/f4mb-xl/>, 2014
- [Oerl2_2014] Product Data Sheet – TriplexPro, Oerlikon Metco, <http://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/coating-equipment/thermal-spray/spray-guns/plasma/triplexpro-210/>, Schweiz, 2014
- [Osei2003] Oseir Ltd., SprayWatch-2i, User`s Manual, Version 2.23, Finland, 2003
- [Pate2009] Patent US2009/0148278A1, Abradable Coating System, United States Patent Application Publication, 2009
- [Paw1995] Pawlowski, L., The science and engineering of thermal spray coatings, John Wiley & Sons Ltd, England, 1995
- [Prog2010] Progressive Technologie, The 100 HE Plasma Torch – A Technical Solution to Thermal Barrier Coatings, www.progressivesurface.com/downloads/casestudies/100HE_TBC.pdf, 2010
- [Prog2014] Internetseite- Firma Progressive Surface, <http://www.progressivesurface.com>, 2014
- [Rahm1995] Rahmane, M., Soucy, G., Boulos, M., I., Analysis of the enthalpy probe technique for thermal plasma diagnostics, Review of Scientific Instruments, Vol. 66 (6), 1995
- [Rama2010] Ramachandran, C., S., Balasubramanian, V., Ananthapadmanabhan, Multiobjective Optimization of Atmospheric Plasma Spray Process Parameters to Deposit Yttria-Stabilized Zirconia Coatings Using Response Surface Methodology, Journal of Thermal Spray Technology, Springer-Verlag, Vol. 20 (3), S. 590-607, 2010

- [Rang2004] Rangaraj, S., Kokini, K., A Study of Thermal Fracture in Functionally Graded Thermal Barrier Coatings Using a Cohesive Zone Model, *J. Eng. Mater. Technol.* 126 (1), S. 103-115, 2004
- [Rat2006] Rat, V., Coudert, J., F., A simplified analytical model for dc plasma spray torch: influence of gas properties and experimental conditions, *Journal of Physics: Applied Physics*, Vol. 39 (22), S. 4799-4806, 2006
- [Refk2003] Refke, A., Barbezat, G., Dorier, J., L., Gindrat, M., Hollenstein, C., Characterization of LPPS Processes Under Various Spray Conditions for Potential Applications, *Proceedings International Thermal Spray Conference ITSC 2003*, ISBN 0-87179-785-3, Orlando, S. 581-588, 2003
- [Rein2012] Reinger, M., Informationen zur Verfügung gestellt von Firma Industriekeramik Hochrhein GmbH, Wutöschingen-Horheim, Deutschland, 2012
- [Ried1967] Rieder, W., *Plasma und Lichtbogen*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, Braunschweig, 1967
- [Rost2000] Rostek, K. E., *Das Verhalten von Wärmedämmschichtsystemen bei thermischen Behandlungen und Kriechbeanspruchungen*, Schriftenreihe Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik, Shaker Verlag Aachen, 2000
- [Roum1987] Roumilhac, Ph., Coudert, J., F., Leger, J., M., Grimaud, A., Fauchais, P., Optical and Thermal Diagnostics to study Ar, Ar-H₂, N₂ Plasma Jets produced by a Spraying Plasma Gun, 8th International Symposium on Plasma Chemistry, S. 419-425, Tokyo, Japan, 1987
- [Ruts1983] Rutscher, A., Deutsch, H., *Wissensspeicher Plasmatechnik*, VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1983
- [Sain2014] Produktbeschreibung – ProPlasma HP, Saint-Gobain, <http://www.coatingsolutions.saint-gobain.com/uploadedFiles/SGcoatingsolutions/Documents/Plasma/PROPLASMA-TDS-PlasmaSpray-Gun-HP280610.pdf>, 2014
- [Salm2007] Salmang, H., Scholze, H., *Keramik*, 7. Auflage, Springer-Verlage, ISBN-10 3-540-63273-5, Deutschland, 2007
- [Samp1999] Sampath, S., Jiang, X., Y., Matejicek, J., Leger, A., C., Vardelle, A., Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coating Part 1: Case study for partially stabilized zirconia, *Materials Science and Engineering A272*, S. 181-188, 1999
- [Samp2001] Sampath, S., Jiang, X., Splat formation and microstructure development during plasma spraying: deposition temperature effects, *Materials Science and Engineering A304-306*, S. 144-150, 2001
- [Samp2009] Sampath, S., *Thermal sprayed ceramic coatings: fundamental issues and application considerations*, *International Journal of Materials and Product Technology*, Vol. 35 (3-4), S. 425-448, 2009

- [Sche2002] Scherer, V., Kombinierte Gas- und Dampfturbinenkraftwerke – Bausteine einer effizienten Stromversorgung, Deutsche Physikalische Gesellschaft – Arbeitskreis Energie, Bad Honnef, Tagungsband S. 93-108, 2002
- [Schn2006] Schneider, K., E., Belashchenko, V., Dratwinski, M., Siegmann, S., Zagorski, A., Thermal Spraying for Power Generation Components, WILEY-VCH Verlag, ISBN 978-3-527-31337-2, 2006
- [Schw2005] Schwenk, A., Entwicklung und Erprobung neuartiger Düsen für das atmosphärische Plasmaspritzen, TU Chemnitz, Dissertation, 2005
- [Schw2010] Schwenk, A., Die neue Generation der Mehr-Elektroden-Technik hat sich gegenüber der konventionellen Plasmaspritztechnik durchgesetzt und eröffnet neue Dimensionen für die Zukunft, Vortrag Firma GTV, Luckenbach, 2010
- [Schw2011] Schwenk, A., Die neue Generation der Mehr-Elektroden-Technik hat sich gegenüber der konventionellen Plasmaspritztechnik durchgesetzt und eröffnet neue Dimensionen für die Zukunft, Präsentation GTV GmbH, Luckenbach, Deutschland, 2011
- [Scot1975] Scott, H.G., Phase relation in the zirconia-yttria system, Journal of Materials Science, Vol. 10, S. 1527-1535, 1975
- [Sequ2013] Sequeira, C., A., C., Amaral, L., Strengthening Mechanisms of Materials for High Temperature Application, Corros. Prot. Mater., Vol. 32, No. 3, Lissabon, 2013
- [Shar2010] Sharath, B., Thermal Conductivity of APS 7-8 YSZ TBC systems, Technical Note Alstom, TN09/2109, 2010
- [Silv2009] Silva, M., B., Guo, S., M., Uppu, N., Diwan, R., Mensah, P., F., Porosity Effects on Thermo-physical Properties of Standard and Vertically Cracked Thermal Barrier Coating Samples, Proceedings of ASME Turbo Expo, GT2009-59826, USA, 2009
- [Simo1985] Simon, H., Thoma, M., Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe, Carl Hanser Verlag München Wien, 1985
- [Soec1999] Soechting, F., O., A Design Perspective on Thermal Barrier Coatings; Journal of Thermal Spray Technology, Springer Verlag, Vol. 8 (4), S. 505-511, 1999
- [Spor1988] Spores, R., Pfender, E., Flow structure of a turbulent thermal plasma jet, Surface and Coatings Technology, Vol. 37 (3), S. 251-270, 1989
- [Stec1985] Stecura, S., Optimization of the NiCrAl-Y/ZrO-Y2O3 thermal barrier system, Ann. Meeting of the American Ceramic Society, 87th, Cincinnati, OH; United States, 1985
- [Stef1990] Steffens, H. D., Fischer, U., Wewel, M., Untersuchungen zum Einfluss von Prozessparametern auf die Eigenschaften thermisch gespritzter Wärmedämmschichten, Forschungsberichte Verbrennungsmaschinen, Heft 465, Lehrstuhl für Werkstofftechnologie Universität Dortmund, 1990

- [Stef1996] Steffens, H. D., Wilden, J., *Moderne Beschichtungsverfahren*, DGM, Informationsgesellschaft-Verlag, ISBN 3-88355-223-2, Dortmund, 1996
- [Ste12002] Steinbrech, R., W., *Thermomechanical Behavior of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings*, 26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B, American Ceramic Society, ISSN 0196-6219, S. 397-408, Florida, 2002
- [Stev1986] Stevens, R., *An Introduction to Zirconia*, Magnesium Elektron Publication No. 113, Twickenham, United Kingdom, 1986
- [Stre2006] Streibl, T., Vaidya, A., Friis, M., Srinivasan, V., Sampath, S., *A Critical Assessment of Particle Temperature Distributions During Plasma Spraying: Experimental Results for YSZ*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol 26, S. 73-102, 2006
- [Ston1909] Stoney, G. G., *The Tension of Metallic Film Deposited by Electrolysis*, Proceeding of the Royal Society, London, Vol A82, S. 172-175, 1909
- [Stuk2009] Stuke, A., Carius, R., Marques, J., L., Maurer, G., Schulte, M., Sebold, D., Vaßen, R., Stöver, D., *Optimizing of the Reflectivity of Air Plasma Sprayed Ceramic Thermal Barrier Coatings*, in *Advanced Ceramic Coating and Interfaces II*, Wiley Verlag, ISBN 9780470196342, 2009
- [Thom2008] Thomas, G., *TBC-Schichten für Turbinenschaufeln*, Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau, 2008
- [Trel2006] Trelers, J. P., Heberlein, J. V. R., *Simulation Results of Arc Behavior in Different Plasma Spray Torches*, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 15(4), S. 563-569, 2006
- [USPa2000] Sampath, S., Matejicek, J., *Method and Apparatus for Determining Process-Induced Stresses and Modulus of Coatings by in-situ Measurement*, US Patent 6478875, 2000
- [Vala2010] Valarezo, A., Choi, W. B., Chi, W., Gouldstone, A., Sampath, S., *Process Control and Characterization of NiCr Coatings by HVOF-DJ2700 System: A Process Map Approach*, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 19(5), S. 852-865, 2010
- [Vard1983] Vardelle, M., Vardelle, A., Fauchais, P., Boulos, M., I., *AIChEJ*, 29, S. 236, 1983
- [Vaße2004] Vaßen, R., *Entwicklung neuer oxidsicher Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen*, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 33, Habilitationsschrift, 2004
- [Vaße2008] Vaßen, R., Cao, X. and Stöver, D. (2008) *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*, Volume 22, Issue 4 (eds M. Singh and T. Jessen), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. doi: 10.1002/9780470294703.ch52

- [Vyso2003] Vysohlid, M., Arc Voltage Fluctuations in a Plasma Torch, Thesis Master of Science, University of Minnesota, 2003
- [Wahe2002] Waheed, A., Azzam, A., H., El-Awadi, G., Abdel-Sammad, A., Rassoul, E.-S., A., Performance of graded, duplex and triplex thermal barrier coatings exposed to cyclic oxidation, International Thermal Spray Conference, S. 660-665, 2008
- [Wewe2002] Wewel, M., Langer, G., Wassermann, C., Die Welt des thermischen Spritzens-Anwendungsbeispiele aus der Praxis, Proceedings International Thermal Spray Conference ITSC 2002, DVS-Verlag Düsseldorf, Deutschland, S.161-164, 2002
- [Whit2011] White, F., M., Fluid Mechanics, Seventh Edition, McGraw-Hill Verlag, ISBN 978-0-07-352934-9, New York, 2011
- [Witz2007] Witz, G., Shklover, V., Steurer, W., Phase Evolution in Ytria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Studied by Rietveld Refinement of X-Ray Powder Diffraction Patterns, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 90 (9), S. 2935-2940, 2007
- [Witz2008] Witz, G., Bossmann H.-P., 2nd Generation TBC, Untersuchungsbericht, Alstom, Schweiz, 2008
- [Xue2004] Xue, S., Mihm, S., Boulos, M., I., Substrate temperature control during supersonic induction plasma spraying, International Thermal Spray Conference ITSC, Osaka, Japan, 2004
- [Zier1997] Zierp, J., Grundzüge der Strömungslehre, Springer Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 3-540-61615-2, 1997
- [Zier1998] Zierhut, J., Haselbeck P., Landes K.D., Barbezat G., Muller, M., Schutz M., Triplex-An Innovative Three-Cathode Plasma Torch, Proceeding of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, France, 1998
- [Zier2000] Zierhut, J., Entwicklung von Diagnostikverfahren zur Optimierung von Plasmaspritzsystem, Universität der Bundeswehr München, Dissertation, 2000
- [Zimm2007] Zimmermann, S., Particle Shape Imaging (PSI)-eine innovative Methode der Partikeldiagnostik bei thermischen Beschichtungsverfahren, Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 2007

10 Anhang

Anhang 1: Modellgleichungen – Interaktion Partikel im Plasma

1. Gleichungen zur Berechnung der Zeit bis zum vollständigen Aufschmelzen eines Partikels im Plasma (Stoffwerte Partikel bezogen auf festen Werkstoff)

	Wärmestrom auf Partikeloberfläche	$\dot{Q}_{zu} = 4\pi r_{Partikel}^2 \left(\frac{\lambda_{Plasma}}{\lambda_{Plasma}} \cdot \frac{dh}{dr} \right)$ $= 4\pi r_{Partikel} (S_{Plasma} - S_{Partikel})$
	Wärmestrompotential (gemittelt)	$S = \int_{T_{0Partikel}}^{T_{Plasma}} \lambda_{Plasma} dT = \lambda_{Plasma} \left(\frac{T_{Plasma}}{2} - \frac{T_{0Partikel}}{2} \right)$
1. Zeit bis zum Erreichen der Schmelztemperatur	Wärmestrom im Partikel	$\dot{Q}_{Partikel} = m_{Partikel} \cdot c_{PPartikel} \cdot \frac{dT}{dt}$ $= \frac{4}{3} \pi r_{Partikel}^3 \cdot \rho_{Partikel} \cdot c_{PPartikel} \cdot \frac{dT}{dt}$
	Notwendige Energie bis zum Erreichen der Schmelztemperatur des Partikels	$W_S = \frac{4}{3} \pi r_{Partikel}^3 \cdot \rho_{Partikel} \cdot c_{PPartikel} \cdot (T_{Spartikel} - T_{0Partikel})$ $W_S = \dot{Q}_{zu} \cdot t_1$
	Zeit bis zum Erreichen der Schmelztemperatur	$t_1 = \frac{W_S}{\dot{Q}_{zu}} = \frac{1}{3} \frac{\rho_{Partikel} \cdot r_{Partikel}^2 \cdot c_{PPartikel} \cdot (T_{Spartikel} - T_{0Partikel})}{(S_{Plasma} - S_{Partikel})}$
2. Zeit für den Schmelzprozess	Notwendige Schmelzenergie	$W_{Schmelz} = \frac{4}{3} \pi r_{Partikel}^3 \cdot \rho_{Partikel} \cdot L_{MPartikel}$ $W_{Schmelz} = \dot{Q}_{zu} \cdot t_2$
	Zeit des Schmelzprozesses	$t_2 = \frac{W_{Schmelz}}{\dot{Q}_{zu}} = \frac{1}{3} \frac{\rho_{Partikel} \cdot r_{Partikel}^2 \cdot L_{MPartikel}}{(S_{Plasma} - S_{Partikel})}$
3. Zeit bis Partikel vollständig geschmolzen		$t = t_1 + t_2$

2. Gleichungen zur Berechnung Partikelauenthaltszeit im Plasmafreistrah und Partikelgeschwindigkeit (sphärisches Partikel)

Kräftegleichgewicht Trägheitskraft = Widerstandskraft	$F_T = F_W$ $m_{Partikel} \cdot a_{Partikel} = \frac{1}{2} \cdot c_W \cdot A_{Partikel} \cdot \rho_{Partikel} \cdot v_{Plasma}^2$
Partikelbeschleunigung	$a_{Partikel} = \frac{1}{2} \frac{c_W \cdot A_{Partikel} \cdot \rho_{Partikel} \cdot v_{Plasma}^2}{m_{Partikel}}$
Partikelmasse	$m_{Partikel} = \frac{4}{3} \pi r_{Partikel}^3 \cdot \rho_{Partikel}$
Projektionsfläche des Partikels	$A_{Partikel} = \pi r_{Partikel}^2$
Widerstandsbeiwert	$c_W = \frac{24}{Re}$
Reynolds-Zahl	$Re = \frac{\rho_{Plasma} \cdot v_{relativ} \cdot 2r_{Partikel}}{\eta_{Plasma}}$
Relativgeschwindigkeit	$v_{relativ} = \sqrt{(v_{Plasma} - v_{Partikel})^2}$
Partikelauenthaltszeit	$t_A = \sqrt{\frac{2l_{Plasma}}{a_{Partikel}}}$
Partikelgeschwindigkeit	$v_{Partikel} = a_{Partikel} \cdot t_{Partikel} + v_{0Partikel}$