



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	1
<b>2. Thermische Spritzverfahren unter atmosphärischen Bedingungen</b>	4
2.1. Vor- und Nachteilen des Arbeitens unter atmosphärischen Bedingungen	4
2.2. Atmosphärisches Gleichstrom-Plasmaspritzen	5
2.3. Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen	9
<b>3. Das induktiv gekoppelte Hochfrequenz-Plasma (ICP)</b>	12
3.1. Geschichtliches und Allgemeines	12
3.2. Aufbau, Prinzip der Plasmagenerierung, Ausführungsformen und Anwendungen von IC-Plasmaerzeugern	13
<b>4. Thermisches Spritzen oxidkeramischer Werkstoffe</b>	20
4.1. Verhalten und Eigenschaften der Partikel im Plasma - Injektion Aufheizung und Beschleunigung	21
4.2. Aufprall, Verformung und Abkühlung auf dem Substrat	27
4.3. Thermisch gespritzte Oxidkeramiksichten	34
4.3.1. Oxidkeramische Spritzpulver und ihre Eigenschaften	34
4.3.2. Eigenschaften thermisch gespritzter Oxidkeramik-Schichten	36
4.3.3. Phasenumwandlungen beim thermischen Spritzen am Beispiel von $Al_2O_3$	39
<b>5. Versuchsanlage zur IC-Plasmagenerierung und Eigenschaften des Plasmas</b>	46
5.1. Der HF-Generator	46
5.2. Der Plasmaerzeuger	47
5.3. Plasmaeigenschaften	50
5.3.1. Betrachtungen zur Generator- und Plasmaleistung	50
5.3.2. Enthalpiesondenmessungen zur Ermittlung von Plasmakennwerten	54

<b>6. Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen</b>	59
6.1. Ermittlung von Partikelkennwerten durch Hochgeschwindigkeits-Pyrometrie	59
6.1.1. Geräteparameter, Meßanordnung und typische Temperatur-Zeitverläufe	59
6.1.2. Partikelkennwerte am Beispiel von Aluminiumoxid	61
6.1.2.1. Partikelgeschwindigkeiten	61
6.1.2.2. Verformungs- und Abkühlzeiten	63
6.2. Pulverbehandlung im IC-Plasma (Sphäroidisierung)	65
6.3. Verformung auf glatten Stahlsubstraten	74
6.3.1. Temperaturabhängigkeit der Partikelverformung	75
6.3.2. Kontaktzonenbildung und Kontakttemperatur	80
6.4. Schichtaufbau und-eigenschaften	84
6.4.1. Auftragswirkungsgrad,	84
6.4.2. Schichtaufbau	84
6.4.3. Schichtporosität	87
6.4.4. Eigenschaften der Schichtoberfläche	88
6.4.5. Schichthaftung	89
6.4.6. Mikrohärte der Schichten	90
6.4.7. Kristalline Struktur der Schichten	91
6.5. Qualitative Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	94
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	95
<b>8. Literaturverzeichnis</b>	97
<b>9. Formelzeichen und Symbole</b>	107
<b>10. Abbildungsverzeichnis</b>	109
<b>11. Tabellenverzeichnis</b>	111

## 1. Einleitung

Als Plasmen werden Gase bezeichnet, die neben Molekülen und Atomen, Ionen und Elektronen enthalten, also elektrisch leitfähig sind. Es handelt sich quasi um den vierten Aggregatzustand der Materie. Man unterscheidet dabei zwischen nichtthermischen und thermischen Plasmen. Neben vielfältigen Erscheinungsformen und Anwendungen von Plasmen in der Technik, angefangen von Beleuchtungen über Schaltlichtbögen, Verfahren zum Schmelzen, Schweißen und Schneiden bis hin zu Triebwerken für Raumfahrzeuge und Fusionsreaktoren, haben Plasmen auch in der Oberflächentechnik eine weite Verbreitung gefunden.

Der Plasmazustand kann zum einen dadurch erzeugt werden, daß eine Ionisation durch eine gezielte Einspeisung von Energie, ohne wesentliche Erhöhung der Gastemperatur erfolgt. Die Energie und daraus abgeleitet die Temperatur der Elektronen ist wesentlich größer als die des Gases. Man spricht von Nichtgleichgewichts-Plasmen /RUT83/. Sie finden in der Oberflächentechnik Anwendung bei den Niederdruckverfahren, wie in Mikrowellen-Plasmen zum Erzeugen sehr dünner Schichten, bei Sputter und Plasma-Ätzverfahren.

Im Gegensatz dazu ist im thermischen Plasma die Temperatur der Neutralteilchen annähernd gleich der der geladenen Teilchen und damit gleich der Gastemperatur. Sie befinden sich damit in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts. Das thermische Plasma wird durch Stoßionisation aller Teilchen untereinander und durch Fotoionisation der elektromagnetischen Strahlung generiert /RUT83/. Plasmen werden in der Technik vielfältig angewendet. Eine Übersicht hierzu gibt Abbildung 1. Ein Schwerpunkt dabei ist das dem Bereich Plasmaoberflächentechnik zugehörige Plasmaspritzen mit thermischen Plasmen.

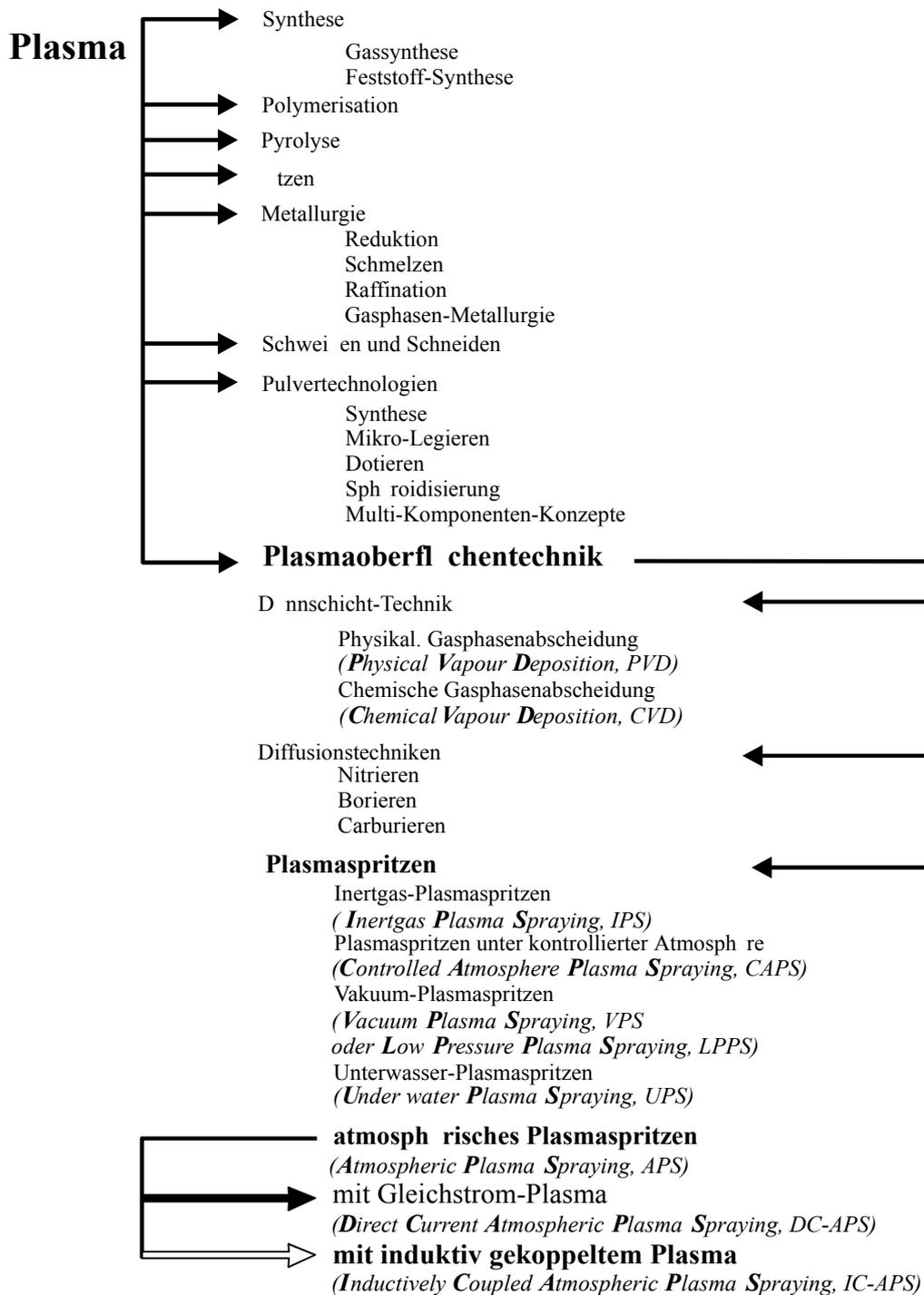
Es wird industriell hauptsächlich der elektrische Lichtbogen genutzt, um einen Werkstoff aufzuschmelzen. Zum einen kann das dadurch geschehen, daß der Lichtbogen zwischen zwei drahtförmigen Elektroden existiert, die abgeschmolzen, durch einen überlagerten Gasstrom verdüst und auf das zu beschichtende Werkstück geschleudert werden. Dieses als Lichtbogenspritzen bezeichnete Verfahren, ist damit auf metallische Werkstoffe beschränkt.

Der Lichtbogen kann ebenso innerhalb eines Gerätes zwischen einer Katode und einer düsenförmigen Anode betrieben werden. Ein überlagerter Arbeitsgasstrom wird auf Plasmatemperaturen aufgeheizt und verläßt die Düse als stromfreier Plasmafreistrahle. In diesen können Pulver injiziert werden, auch von elektrisch nichtleitenden Werkstoffen, die wiederum aufgeschmolzen, beschleunigt und auf die zu beschichtende Oberfläche geschleudert werden. Der Lichtbogen wird dabei überwiegend als Gleichstrom-Lichtbogen betrieben.

Neben diesen Verfahren werden weitere Technologien der thermischen Beschichtung zugeordnet, die die Energie einer Verbrennung ausnutzen. Zu Ihnen zählen die Flamm-spritzverfahren.

Die genannten und unter atmosphärischen Bedingungen betriebenen Verfahrensvarianten des thermischen Beschichtens verfolgen in ihrer Entwicklung das Ziel, einen konzentrierten Gasstrahl mit möglichst hoher Energiedichte und hoher Geschwindigkeit zu erzeugen, in den Pulver eingebracht, beschleunigt und aufgeschmolzen werden. Diese schmelzflüssigen Partikel erreichen mit hoher kinetischer Energie die zu beschichtende Oberfläche, werden dort deformiert und kühlen ab.

Durch ihre Überlagerung entsteht eine Schicht. Für eine möglichst hohe kinetische Energie der Partikel beim Aufprall ist dabei eine möglichst hohe Partikelgeschwindigkeit Voraussetzung. Durch die gleichzeitig immer kleiner werdende Verweilzeit der Partikel im Strahl werden Pulver mit immer kleineren Korngrößen verwendet.



**Abb. 1: Übersicht zur Anwendung des Plasmas in der Technik und den verwendeten Abkürzungen**

Relativ neu im Kreise dieser thermischen Beschichtungsverfahren ist das induktiv gekoppelte Hochfrequenzplasma, bei dem das Plasma durch elektromagnetische Induktion erzeugt wird. Es wird ein großvolumiges, langsam strömendes Plasma generiert. Bisher ist das induktiv gekoppelte Hochfrequenzplasma lediglich in einigen Labors untersucht und durch verschiedene mathematische Modelle beschrieben worden. Daraus resultierten einige Spezialanwendungen, die aber noch nicht Einzug in die Industrie gefunden haben.

Während allgemein in der thermischen Beschichtungstechnik der Trend zu immer höheren Partikelgeschwindigkeiten geht, soll mit dieser Arbeit gezeigt werden, daß das atmosphärisch betriebene, induktiv gekoppelte Hochfrequenz-Plasma (IC-APS) mit seiner geringen Strömungsgeschwindigkeit als Spritzwerkzeug genutzt werden kann. Am Beispiel vielfältig als Schichtwerkstoff anzutreffender Oxidkeramiken werden die Schichten dadurch erzeugt, daß relativ große Partikel in das langsam strömende Plasma eingebracht werden, die mit relativ geringen Geschwindigkeiten auf das Substrat auftreffen. Es sind folglich andere Mechanismen im Prozess der Beschichtung zu erwarten, die auch zu anderen Eigenschaften der erzeugten Schichten führen können.

Nach einer Übersicht über zwei der wichtigsten Verfahren des thermischen Beschichtens, dem atmosphärischen Gleichstrom-Plasmaspritzen (DC-APS) und dem Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (**H**igh **V**elocity **O**xygen **F**uel Spraying, HVOF) , wird im Rahmen dieser Arbeit das induktiv gekoppelte Hochfrequenzplasma hinsichtlich Erzeugungsprinzip, Aufbau und Besonderheiten beschrieben. Aufbauend darauf sollen die Besonderheiten dieser Verfahren hinsichtlich der Vorgänge bei der Aufheizung im Plasma, dem Aufprall, der Verformung und Abkühlung auf dem Substrat, speziell unter dem Gesichtspunkt ihrer Auswirkungen auf oxidkeramische Werkstoffe und ihre Eigenschaften anhand theoretischer Überlegungen und praktischer Untersuchungen gegenübergestellt werden.

## **2. Thermische Spritzverfahren unter atmosphärischen Bedingungen**

### **2.1. Vor- und Nachteile des Arbeitens unter atmosphärischen Bedingungen**

Von atmosphärischen Bedingungen beim thermischen Beschichten spricht man, wenn keine besonderen Maßnahmen zur Abschirmung der Umgebungsatmosphäre bzw. zur Erzeugung einer speziellen Atmosphäre oder eines Unterdrucks getroffen werden. Atmosphärisch betriebene Verfahren stehen in der historischen Entwicklung am Anfang und sind bis heute weit verbreitet, wenn Beschichtungswerkstoffe verarbeitet oder Substrate beschichtet werden, die bei den vorherrschenden hohen Temperaturen nicht oder nur in einem zulässigen Rahmen mit der Umgebungsatmosphäre, d. h. mit dem Sauerstoff der Luft chemisch reagieren.

Da alle Maßnahmen zum Abschirmen der Umgebungsluft natürlich mit entsprechendem apparativen Aufwand und damit mit erhöhten Investitions- und Betriebskosten einhergehen, ergeben sich ökonomische Vorteile für die atmosphärischen Spritzverfahren. Für andere Verfahren mindestens erforderlich ist ein geschlossener, meist wassergekühlter Reaktor, weiter hinzu kommen umfangreiche Pumpen- und Schleusensysteme. Dies gilt sowohl für das Arbeiten unter definierter Schutzgasatmosphäre als auch für das Vakuum-Plasmaspritzen.

THORPE /THO98/ z. B. bewertet die relativen Prozeßkosten des Vakuum-Plasmaspritzens mit 10 gegenüber einem Wert von 5 für DC-APS. Nach dieser Studie ist das VPS zusammen mit dem Detonations-Flammspritzen die teuerste Variante des thermischen Beschichtens.

Geringfügige chemische Reaktionen der Luft, speziell mit dem Substratmaterial sind unter atmosphärischen Bedingungen nicht auszuschließen, können aber für viele Anwendungsfälle in Kauf genommen werden, wenn die geforderte Schichtqualität und -haftung mit einem atmosphärischen Verfahren realisierbar sind.

Das thermische Spritzen bei kontrollierter Atmosphäre oder im Unterdruck hat verschiedene verfahrenstechnische Vorteile. Die ersten nennenswerten Entwicklungen des auf Arbeiten aus der Triebwerksentwicklung für die Raumfahrt basierenden „Vakuumplasmaspritzens“ (VPS) erfolgten zu Beginn der siebziger Jahre durch MÜHLBERGER /MÜH73/ und andere Gruppen.

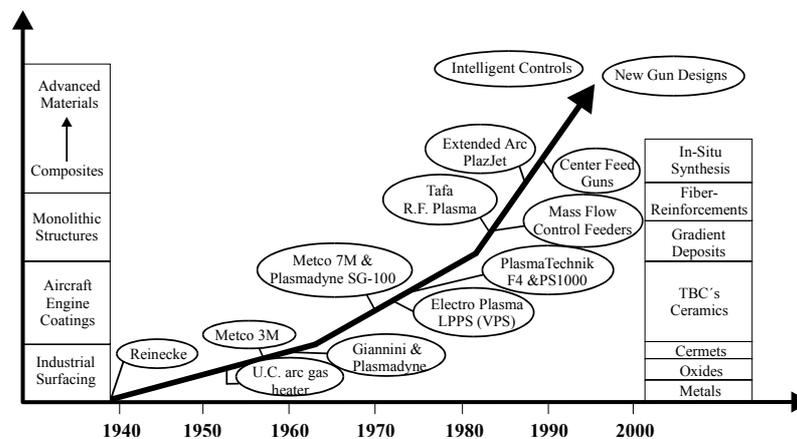
Neben dem Ausschluß von Sauerstoff bei entsprechend sensitiven Spritzwerkstoffen bietet das VPS-Verfahren die Möglichkeit, die Plasma- und Partikelgeschwindigkeit zu erhöhen. So sind bei diesen Verfahren auch Überschall-Plasmastrahlen generierbar, die unter atmosphärischen Bedingungen des DC-APS beispielsweise nur schwierig zu erzeugen sind. In einer Arbeit von SMITH /SMI88/ wird beispielsweise eine Erhöhung der Plasmageschwindigkeit von 1.700 m/s bei 80 kPa auf 3.300 m/s bei 6,7 kPa angegeben. Ziel dieses zusätzlichen Aufwandes ist die Erhöhung der Haftfestigkeit und Minimierung der Porosität durch die höhere kinetische Energie der auftreffenden Partikel.

MÜHLBERGER /MÜH82/ entwarf auch das Konzept, im Vakuum einen übertragenen Lichtbogen vor der eigentlichen Beschichtung zur Aufheizung der Substratoberfläche und vor allem zu deren Reinigung, ähnlich einem Sputterprozess zu nutzen.

## 2.2. Atmosphärisches Gleichstrom-Plasmaspritzen (DC-APS)

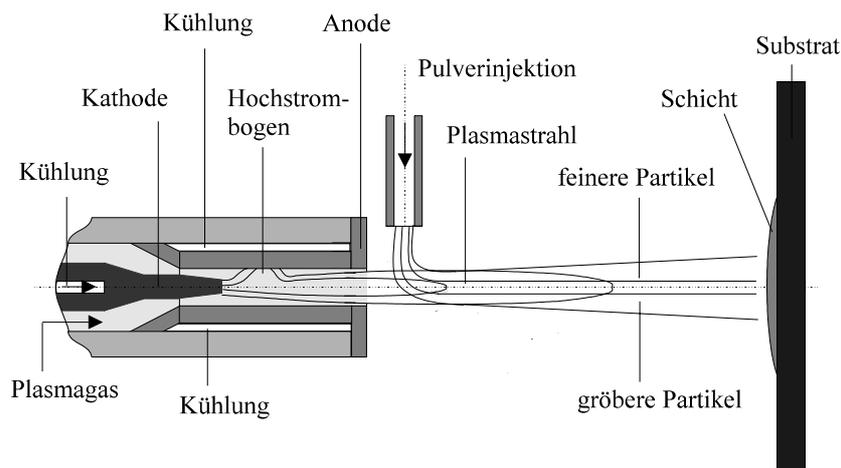
Das Gleichstrom-Plasma ist die „klassische“ Form der Generierung und Nutzung eines thermischen Plasmas in der Technik. Hier wird ein Lichtbogen zwischen einer stabförmigen Kathode und einer düsenförmigen Anode betrieben. Er heizt ein ihm (axial, meist aber mit einer den Lichtbogen stabilisierenden radialen Geschwindigkeitskomponente) überlagertes Gas auf sehr hohe Temperaturen auf, das expandiert, teilweise ionisiert wird und die Düse als stromfreier Plasmastrahl mit hoher Geschwindigkeit verläßt. In diesen Strahl wird das zu spritzende Pulver injiziert.

Die erste DCP-Spritzschicht wurde bereits 1939 von REINECKE erzeugt /SMI91/, seitdem ist diese Verfahrensvariante der thermischen Oberflächenbeschichtung kontinuierlich und ständig durch Verbesserungen und Neuentwicklungen von Plasmaerzeugern aber auch der nötigen peripheren Komponenten, sowie einer Vielzahl von Anwendungen erweitert worden, wie sie in Abb. 2.1 schematisch dargestellt sind.



**Abb. 2.1: Geschichte der DC-Plasmaspritztechnik /SMI91/**

Der typische Aufbau eines DC-Plasmaerzeugers ist aus Abbildung 2.2 ersichtlich.



**Abb. 2.2: Plasmaspritzen mit einem DC-Plasmaerzeuger, /nach HEN93/**

Die Gasentladung muß entweder durch einen Pilotbogen oder eine Hochfrequenzentladung gezündet werden, die in Form einer kleinen Plasmawolke genug Ladungsträger bereitstellen, um das Zünden des eigentlichen Hochstrombogens zu ermöglichen.

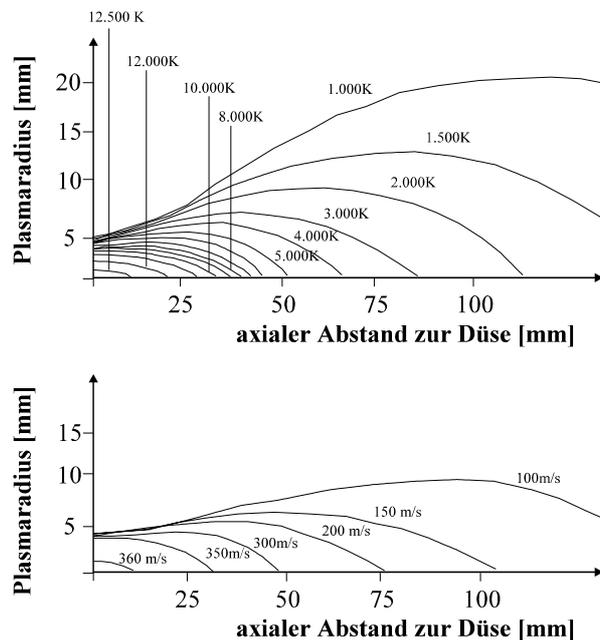
Der anodische Fußpunkt des Hochstrombogens ist in der wassergekühlten Düse nicht starr fixiert, sondern bewegt sich durch die überlagerte Gasströmung und Eigenmagnetkräfte mit hoher Frequenz innerhalb der Düse, und zwar in Form einer Überlagerung von Translation und Rotation. Mit der Länge des Bogens ändert sich auch die Bogenspannung. Dieses Phänomen wurde bereits 1954 von WEISS /WEI54/ beschrieben. Ausführliche Untersuchungen hierzu stellen beispielsweise DELVENTHAL in seiner Dissertation und anderen Veröffentlichungen /DEL66 und DEL67/ oder auch KRANZ /KRA80/ an. Neuere Veröffentlichungen stammen z. B. von COUDERT et al. /COU94/ oder BREITER /BRE97/.

Die Bewegung des Anodenansatzes führt dazu, daß der austretende Plasmastrahl Schwankungen in seiner Leistung unterliegt. Damit ändern sich die Länge, sowie die Geschwindigkeits- und Temperaturverteilung des Plasmastrahles.

Änderungen der Temperatur sind immer mit Änderungen der Stoffwerte des Plasmas verknüpft, so daß das Aufschmelzen des eingebrachten Pulvers und damit die Schichtqualität beeinflusst wird /PLA97, PAR99/.

Neueste Entwicklungen, wie der sogenannte Drei-Katodenbrenner (TRIPLEX-System der Fa. SULZER-METCO, z. B. /BAR99/) können den Plasmafreistrahler stabilisieren, sind aber gegenwärtig noch am Anfang ihrer Markteinführung. Zudem erfordern sie Mehraufwendungen durch die Notwendigkeit einer separaten Stromquelle für jede Katode.

Der stromfreie Plasmastrahl ist durch starke Temperatur- und Strömungsgradienten in axialer und radialer Richtung gekennzeichnet, wie sie von verschiedenen Autoren gemessen und berechnet worden sind /CHY89, PFE91, CHE94, DOU99/ genannt (Abb. 2.3).



**Abb. 2.3: Temperatur- und Strömungsfeld in einem DC-Plasmastrahl /VAR82/ Argon-Wasserstoff-Plasma, P = 29 kW; oben: Isothermenfeld, unten: Strömungsfeld**

Die Eigenschaften des Plasmastrahles werden von einer Vielzahl von Parametern und Randbedingungen bestimmt. Daher sind Angaben in der Literatur nur für die jeweils beschriebene Konfiguration gültig und nicht unmittelbar übertragbar.

Allgemein zählen zu den wichtigsten, den Plasmastrahl beeinflussenden Faktoren:

- Bogenspannung und Bogenstrom (Lichtbogenleistung)
- Art, Zusammensetzung und Durchsatz des Arbeitsgases
- Elektrodenwerkstoff und -zustand
- Katoden- bzw. Düsengeometrie
- Art und Durchsatz des Spritzpulvers
- Art und Durchsatz des Trägergases

Wie hoch die mittlere Temperatur und Geschwindigkeit am Düsenausgang für die jeweiligen Parameter sind, läßt sich mit Hilfe von Gleichung 2.1 abschätzen. Hierzu wird aus der Leistung des Plasmastrahles und dem Massendurchsatz des Gases die spezifische Enthalpie unter der Annahme berechnet, daß die Energie nur zum Aufheizen der gesamten Gasmenge verwendet wird. Gleichung 2.1 ist somit für Unterschall-Plasmastrahlen anwendbar:

$$h_{pl} = \frac{P_{pl}}{\dot{m}} = \frac{U_{LB} \cdot I_{LB} \cdot \eta_{Torch}}{\rho \cdot \dot{V}} \quad (2.1)$$

Der thermische Wirkungsgrad des Plasmaerzeugers und damit die Plasmastrahlleistung läßt sich kalorimetrisch aus der an das Kühlwasser abgegebenen Wärmemenge ermitteln. Mit Daten zu den Stoffwerten von thermischen Plasmen /BOU94/ kann man daraus auf die sogenannte Enthalpietemperatur schließen. Mit dieser Temperatur und den zugehörigen Stoffwerten des Plasmas, sowie der Düsengeometrie ergibt sich die Geschwindigkeit am Düsenausgang.

In Tabelle 2.1 sind Beispiele hierfür für einen jeweiligen Gesamtgasdurchsatz von 3.000 l/h (50 slpm) und einen Düsendurchmesser von 7 mm angegeben. Bei den Plasmastrahlleistungen und Gaszusammensetzungen handelt es sich um Angaben, die als typisch für das Beschichten mit einem DC-Plasmaerzeuger angesehen werden können.

**Tabelle 2.1: Temperaturen und Geschwindigkeiten am Düsenausgang für verschiedene Plasmaparameter**

Plasmastrahlleistung: Gaszusammensetzung:	Enthalpietemperatur [K]		Geschwindigkeit [m/s]	
	30 kW	40 kW	30 kW	40 kW
50 slpm Ar	13.400	14.200	1.391	1.635
50 slpm H <sub>2</sub>	8.800	11.200	1.415	1.895
50 slpm N <sub>2</sub> *)	7.300	7.900	919	1.137
44 slpm Ar + 6 slpm H <sub>2</sub>	13.100	13.400	1.392	1.476
32,5 slpm Ar + 17,5 H <sub>2</sub>	12.200	13.100	1.509	1.777
32,5 slpm Ar + 17,5 N <sub>2</sub> *)	10.200	12.050	1.076	1.521

\*) Stoffwerte aus /CAP69/, alle anderen aus /BOU94/

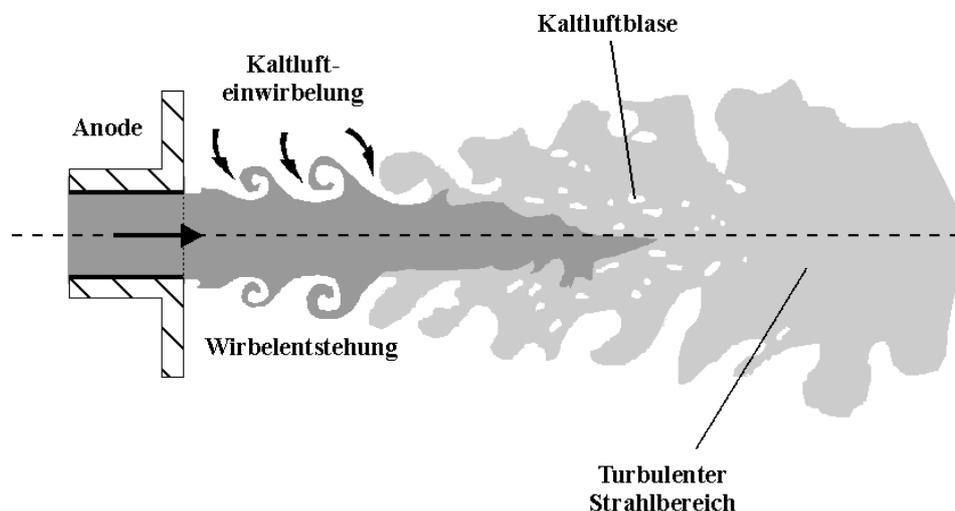
Für den thermischen Spritzvorgang sind weiterhin folgende Parameter zu beachten:

- Pulvermaterial, Kornform und Partikelgröße
- Substratmaterial und -vorbehandlung
- Substratabstand
- Substrattemperatur und Zustand der Oberfläche (Oxidschichten)

Das zu spritzende Pulver wird üblicherweise kurz hinter dem Düsenende, aber auch innerhalb der Düse, mittels eines Trägergases injiziert, wie es in Abb. 2.2. angedeutet ist. Die Pulverpartikel werden im Plasmastrahl beschleunigt und aufgeheizt, ihre Flugbahn ist durch eine axiale und eine radiale Komponente gekennzeichnet. Ziel ist es, das Pulver möglichst lange in der heißen Zone des Strahles zu halten, um ein möglichst vollständiges Aufschmelzen zu erreichen. Ideal hierzu ist eine Injektion axial in die Pulverachse, die aber bei den üblichen Elektrodenanordnungen der Plasmaerzeuger nicht zu realisieren ist.

Die komplexen Vorgänge bei der Aufheizung innerhalb des Plasmas, bei der Beschleunigung und dem Aufprall der Pulverpartikel werden in den folgenden Kapiteln noch ausführlicher beschrieben. Hingewiesen werden soll hier lediglich noch auf eine Besonderheit, die in Abb. 2.4. dargestellt ist, nämlich die Einwirbelung kalter Luft in den turbulenten Plasmastrahl. Wie gezeigt werden konnte, ist ein Transport von solchen Kaltgaszonen innerhalb des Plasmas über weite Strecken möglich. Quasi verhalten sich diese Luftteinschlüsse im Plasma wie Festkörper. Befinden sich Partikel in diesen Zonen, so werden sie nicht oder nur teilweise aufgeschmolzen und können die Schichtqualität negativ beeinflussen /PFE91/. Zudem können bei sauerstoffanfälligen Spritzwerkstoffen unerwünschte Oxidationsreaktionen stattfinden.

Eine Möglichkeit diese Effekte zu minimieren und den Plasmastrahl gleichzeitig zu stabilisieren, ist die Schaffung einer Gasströmung um den Plasmastrahl herum, beispielsweise durch entsprechende Düsen /BOR91/ oder Shroudgasvorsätze /HOU76/.



**Abb. 2.4: Einwirbelung von Kaltgas in einen turbulenten Plasmastrahl /nach PFE91/**

Zu den vielfältigen Ausführungsformen von DC-Plasmaspritzbrennern der verschiedenen Hersteller, zum notwendigen Zubehör und zu Applikationen wird auf die Literatur verwiesen. Übersichtsveröffentlichungen zum Stand der Technik finden sich beispielsweise in der bereits erwähnten Arbeit von R. W. SMITH /SMI91/, aber auch von R. HENNE /HEN93/, H.-M. HÖHLE /HÖH93/, sowie von E. PFENDER /PFE99/.

Einen Überblick über verschiedene, handelsübliche Ausführungsformen von DC-Plasmaerzeugern und den zum Spritzen erforderlichen Peripheriegeräten, wie Pulverförderer und den Komponenten der Steuerung/Regelung gibt PAWLOWSKI in /PAW95/. Weitaus umfangreicher und durch verschiedene Laborentwicklungen ergänzt finden sich technische Details verschiedener DC-Plasmaerzeuger in der Habilitationsschrift von G. NUTSCH /NUT95/.

### 2.3. Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF)

Beim Flammspritzen wird die Energie der Verbrennung eines (überwiegend) gasförmigen Brennstoffes mit Sauerstoff unter hohem Druck (3 bar bis 10 bar) in einer Brennkammer genutzt. Der hochenergetische Gasstrahl wird anschließend in einer Expansionsdüse entspannt. So lassen sich Gasgeschwindigkeiten bis 2.000 m/s realisieren /JUR94/.

Die HVOF-Spritztechnik (High Velocity Oxygen Fuel,) wurde interessant, weil es möglich ist, die zu spritzenden Partikel in einer je nach Gasart und Parametern oxidierenden, neutralen oder reduzierenden Flamme moderat aufzuheizen und so hoch zu beschleunigen, daß sie mit Überschallgeschwindigkeit auf dem Substrat auftreffen können.

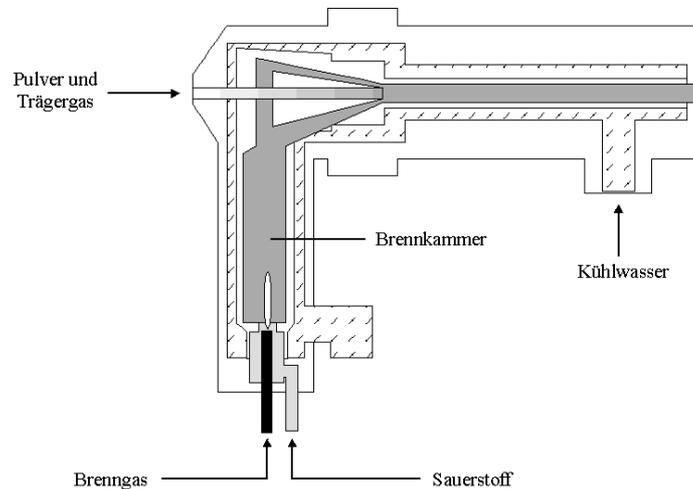
Obwohl erste Entwicklungen (zum sogenannten Detonations-Flammspritzen) bis in das Jahr 1950 zurückreichen, war das erste industrielle HVOF-System (das von BROWNING entwickelte JET KOTE-System) erst 1980 auf dem Markt. Das HVOF wurde entwickelt, weil davon ausgegangen wurde, daß wichtige Eigenschaften der Schicht, wie die Porosität, Härte und Haftung wesentlich von der kinetischen Energie der auftreffenden, schmelzflüssigen Partikel abhängen. In der Arbeit von SCHWARZ und seinen Mitautoren /SCH93/ werden Partikelgeschwindigkeiten der verschiedenen Verfahren in den folgenden Bereichen angegeben:

Flamm- und Lichtbogen-Spritzen	50 m/s bis 100 m/s
DC-APS	150 m/s bis 300 m/s
DC-VPS	400 m/s bis 500 m/s
Hochenergie-Plasmaspritzen	500 m/s bis 700 m/s
HVOF-Spritzen	400 m/s bis 700 m/s
Detonationsspritzen	700 m/s bis 800 m/s

Danach können mit dem HVOF mit die höchsten Partikelgeschwindigkeiten erreicht werden. Deshalb werden für die hier behandelten Untersuchungen HVOF-Schichten zum Vergleich herangezogen.

Der typische Aufbau einer HVOF-Spritzpistole ist in Abbildung 2.5. dargestellt. Als Spritzwerkstoffe kommen hauptsächlich Pulver, aber auch Drähte (für metallische Werkstoffe) oder Stäbe in Betracht. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, besteht hier - im Gegensatz zu DC-Plasmaerzeugern- die Möglichkeit einer axialen Injektion.

Grundlegende thermodynamische und strömungsmechanische Betrachtungen zum HVOF stellt H. J. RICHTER /RIC97/ an. Eine ausführliche Beschreibung der technischen Details einer HVOF-Anlage ist in /SCH93/ am Beispiel des TOPGUN-Systems enthalten. In /THO93/ finden sich berechnete Temperatur- und Strömungsfelder. Andere etablierte Verfahren sind neben dem erwähnten JET KOTE das DIAMOND JET oder als Beispiel für das Detonationsspritzen das D-GUN-Verfahren.



**Abb. 2.5.: JET KOTE-HVOF-Spritzpistole (schematisch), aus /KRE91/**

Wegen des hohen Drucks kommen aus sicherheitstechnischen Gründen nur wenige Brenngase oder deren Gemische in Betracht. Ausführlich wird auf diese Gase in der Arbeit von NIEDERBERGER und SCHIFFER /NIE90/ eingegangen. Wichtige Brenngase und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt.

**Tabelle 2.2: Brenngase und ihre Eigenschaften, /NIE90/**

Brenngas	Summenformel	Bildungswärme in kJ/kg	max. Flammentemperatur in °C	mögl. chemische Wirkung
Methan	CH <sub>4</sub>	- 4.681	2.800	immer oxidierend
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	- 2.382	2.920	
Propen	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+ 485	2.900	
Äthen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+ 1.870	/	
Acetylen	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+ 8714	3.200	neutral bis reduzierend

In dieser Tabelle nicht enthalten, aber beim HVOF-Spritzen ebenfalls verwendet ist Wasserstoff als Brenngas.

Laut H. KREYE /KRE97/ existierten 1997 auf dem Markt bereits zehn verschiedene HVOF-Systeme, die - zusammen mit den verschiedenen Brenngasen, Gasmischen und Spritzpulvern - eine Vielzahl von Anwendungen ergeben.

Wegen der moderaten Aufheizung hat sich das HVOF-Spritzen seinen Platz in der Beschichtungstechnologie vor allem bei der Verarbeitung von Metallen, Legierungen und Cermets erworben. Gerade bei der Erzeugung metall-matrixgebundener Hartstoffschichten, wo die Gefahr der thermischen Zersetzung der Hartstoffe geringer ist, als bei Plasmaverfahren, kommt überwiegend das HVOF-Spritzen zur Anwendung. Auch ist es mit dieser Technik möglich, thermische Beschichtungen mit Kunststoffen auszuführen.

Eine vergleichende Studie verschiedener HVOF-Verfahren hinsichtlich Partikel aufheizung, -beschleunigung und Schichteigenschaften ist in /KRE97/ zusammengefasst. Laut dieser Arbeit können Wolframcarbid-Kobalt-Partikel mit Plasmaspritzverfahren zwar um bis zu 1000 K stärker aufgeheizt werden, als mit Flammsspritzverfahren, jedoch liegen die Partikelgeschwindigkeiten von HVOF-Verfahren bis zu drei Mal höher.

Vergleichende Untersuchungen für verschiedene HVOF-Spritzpistolen wurden auch von THORPE und RICHTER /THO92/ durchgeführt.

Zunehmend werden in der Fachliteratur auch Untersuchungen zum HVOF-Spritzen von Keramiken (meist bei Unterdruck) publiziert /KRE90, NIE90, PAW95, LIM96/. Darin wird übereinstimmend gezeigt, daß HVOF-gespritzte Keramiksichten dichter sind, also eine geringere Porosität aufweisen, eine größere Härte, und teilweise bessere Haftung und bessere Verschleißschutzigenschaften haben als plasmagespritzte Schichten.

Es wird aber auch darauf hingewiesen, daß wegen der hohen Partikelgeschwindigkeit und damit der sehr hohen Abkühlrate auf dem Substrat die Gefahr von Phasentransformationen oder anderen thermisch induzierten Prozessen, sowie der Bildung amorpher Anteile zunimmt. KREYE /KRE91/ stellt aber heraus, daß gerade die Möglichkeit amorphe Schichten zu erzeugen, dem HVOF neue Anwendungsfelder erschließen kann.

Laut BARBEZANT /BAR93/ liegt der wirtschaftliche Vorteil beim Beschichten mit refraktären Metallen und Keramiken eindeutig beim Plasmaspritzen. Das Flammsspritzen hat sich dagegen im Reparaturbereich und bei sehr dicken Schichten als vorteilhafter erwiesen.

### **3. Das induktiv gekoppelte Hochfrequenzplasma (ICP)**

#### **3.1. Geschichtliches und Allgemeines**

Beim induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasma wird - ähnlich der induktiven Erwärmung metallischer Werkstücke- ein Gas dadurch in den Plasmazustand versetzt, daß man eine hochfrequente Wechselspannung induziert. Sie treibt Wirbelströme, die den Gasstrom auf Plasmatemperaturen erwärmen.

Aufgrund der Abwesenheit von Elektroden in der Entladungszone wird ein sehr reines Plasma generiert, weshalb diese Technologie bis heute überwiegend in der Analysetechnik (Atom-Emissionsspektroskopie) und für plasmachemische Zwecke verwendet wird.

Die erste Beschreibung datiert aus dem Jahre 1947, als BABAT /BAB47/ über eine solche Hochenergieentladung unter atmosphärischen Bedingungen berichtete. Eine erste Bauform wurde von REED /REE61/ vorgestellt. Der von einer HF-Quelle gespeiste Plasmaerzeuger besteht aus einem Rohr, das sich konzentrisch in einer Induktionsspule befindet.

1961 wurde von HEDGER und HALL /HED61/ über die Herstellung sphärischer Metallpartikel durch das Umschmelzen von Pulver (100 µm - 150 µm) im IC-Plasma berichtet. Sie benutzten die Anordnung von REED /REE61/ und variierten die Leistung durch die Veränderung der Windungszahl des Induktors (5 bis 30 Windungen) zwischen 2 kW und 5 kW.

Aus dem Jahre 1969 ist eine weitere Studie von BORGIANNI und seinen Mitarbeitern /BOR69/ bekannt, die bereits das Verhalten von Metalloxiden im ICP untersuchten. Sie geben Werte für den Wirkungsgrad der Energieeinkopplung in das Plasma (35% bei 3,7 - 5,5 kW Plasmaleistung) an.

1968 entwickelten FREEMAN und CHASE /FRE68/ das sogenannte Kanalmodell, daß das IC-Plasma mit Gleichungen in Analogie zur induktiven Erwärmung metallischer Werkstücke behandelt. Weitere, ausführlichere und genauere theoretische Studien wurden danach von MENSING und BOEDECKER /MEN69/ sowie von ECKERT /ECK70/ veröffentlicht. Diese Studien befassen sich hauptsächlich mit theoretischen Untersuchungen zum Mechanismus der Energieeinkopplung in Abhängigkeit von elektrotechnischen und konstruktiven Parametern des Plasmaerzeugers.

Ab Ende der siebziger Jahre finden sich vermehrt Studien zum ICP in der Fachliteratur, hauptsächlich theoretische und praktische Arbeiten und Untersuchungen von Prof. BOULOS (Universität Sherbrook, CA) und seinen Mitarbeitern.

Seit dieser Zeit beschäftigen sich auch eine Vielzahl von anderen Gruppen mit den verschiedensten Aspekten des ICP. Schwerpunkte liegen hier in den USA (die Gruppe um Prof. PFENDER, University of Minnesota) und Frankreich (Prof. FAUCHAIS, Universite de Limoges), aber auch in Japan und in Deutschland (TU Ilmenau, Deutsche Gesellschaft für Luft- und Raumfahrt, Stuttgart).

Trotzdem ist das ICP in der Werkstoff- und Beschichtungstechnik bis heute nicht über einen Laborstatus hinausgekommen. Einige Verfahren zur Herstellung spezieller Schichten oder auch zur Pulverbehandlung und -synthese sind im Labormaßstab entwickelt worden, haben sich aber bisher noch nicht in der Industrie etablieren können.

Im Fachgebiet Plasma- und Oberflächentechnik der TU Ilmenau beschäftigt man sich seit Ende der achtziger Jahre mit dieser Technologie. Es wurden mehrere Generationen von IC-Plasmaerzeugern selbst entwickelt, gebaut und getestet. Beispielhaft hierfür sei eine Veröffentlichung von E. KRANZ /KRA87/ genannt. Weitere Studien wurden z. B. von G. NUTSCH und W. ROTHER /NUT91/, von GOETZ /GOE91/, sowie von B. DZUR und G. NUTSCH /DZU95, NUT95-2, NUT96/ veröffentlicht.

### 3.2. Aufbau, Prinzip der Plasmagenerierung, Ausführungsformen und Anwendungen von IC-Plasmaerzeugern

Zum thermischen Spritzen mit dem induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasma werden im allgemeinen Plasmaerzeuger verwendet, die in ihrer Grundform aus drei konzentrischen Rohren bestehen, welche zentrisch in einer Induktionsspule angeordnet sind, wie es in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt ist. Das Plasma strömt nach unten aus, es ist allerdings auch möglich, den IC-Plasmaerzeuger in anderen Konfigurationen, beispielsweise waagrecht zu betreiben (z. B. in /BUC97/ zur Erzeugung nanofeiner Pulver).

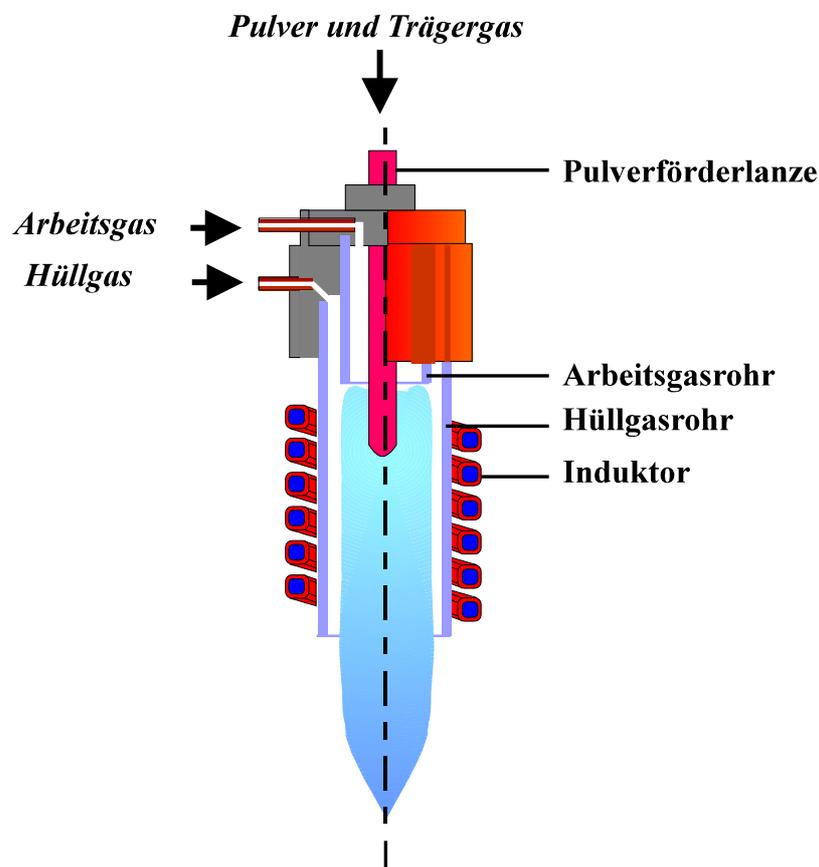
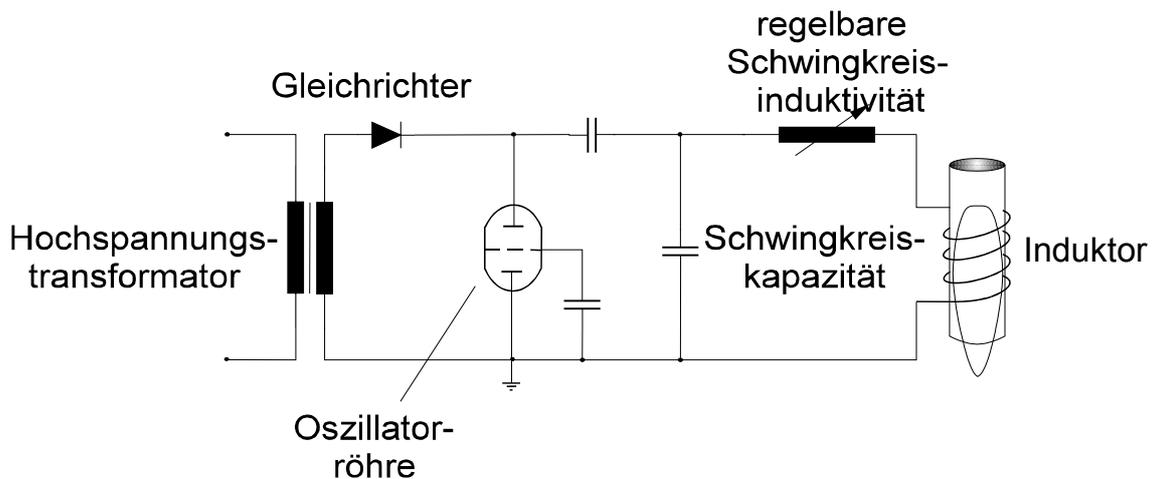


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines IC-Plasmaerzeugers

Das innere Rohr ist eine (meist wassergekühlte) Injektionslanze, durch die die im oder mit dem Plasma zu behandelnden Substanzen, wie das Spritzpulver mit einem Trägergas eingebracht werden können. Durch das mittlere Rohr strömt das Arbeitsgas. In den Spalt zwischen dem mittleren und dem äußeren Rohr wird ein Hüllgas eingeblasen. Es dient einerseits dazu, das äußere Rohr zu kühlen, andererseits wirkt es stabilisierend auf das generierte Plasma und begrenzt das Entladungsvolumen.

Das Plasma wird erzeugt, indem das strömende Gas durch Wirbelströme ohmsch aufgeheizt wird, die durch die elektromagnetische Induktion einer hochfrequenten Wechselspannung getrieben werden. Die Induktionsspule ist dabei Teil eines L-C-Schwingkreises. Schematisch ist dies in Abbildung 3.2 dargestellt.



**Abb. 3.2:** Schematische Darstellung der HF-Quelle und des L-C-Schwingkreises für die Erzeugung eines IC-Plasmas

Der Leistungsumsatz geschieht durch den sogenannten Skin-Effekt nur im Randbereich des Plasmas. Dabei werden 86 % der Leistung in einer Zone umgesetzt, deren Tiefe als Eindringtiefe  $\delta$  bezeichnet wird und die frequenz- und stoffwertabhängig ist.

In erster Näherung kann das Plasma mit dem Kanalmodell nach FREEMAN und CHASE /FRE68/ beschrieben werden. Es geht von einem zylindrischen Plasmakanal mit konstanter Temperatur aus (Abb. 3.3). Somit kann eine konstante elektrische Leitfähigkeit angenommen werden und das Plasma mit den Grundgleichungen der elektromagnetischen Induktion beschrieben werden. Die Eindringtiefe  $\delta$  ist nach:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi \cdot \xi_0 \cdot \kappa \cdot f}} \quad (3.1.)$$

berechenbar. Sie beträgt beispielsweise für ein IC-Argonplasma ( $f = 5$  MHz mittlere Plasmatemperatur = 10.000 K) 5,1 mm.

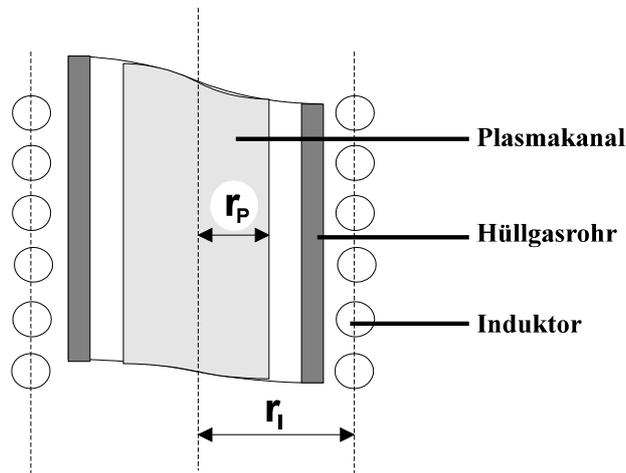


Abb. 3.3: Anwendung des Kanalmodells auf ein IC-Plasma

Da sich im Bereich des Plasmas keinerlei Elektroden befinden, kann dem IC-Plasmaerzeuger praktisch jedes beliebige Gas, unabhängig von oxidierenden oder reduzierenden Eigenschaften, zugeführt werden.

Die zum stabilen Betreiben einer solchen HF-Entladung minimale Plasmaleistung wurde bereits 1973 von POOL und seinen Mitarbeitern /POO73/ berechnet. Deren Ergebnisse sind für verschiedene Gase und Drücke in Abhängigkeit von der Frequenz in Abb. 3.4 dargestellt.

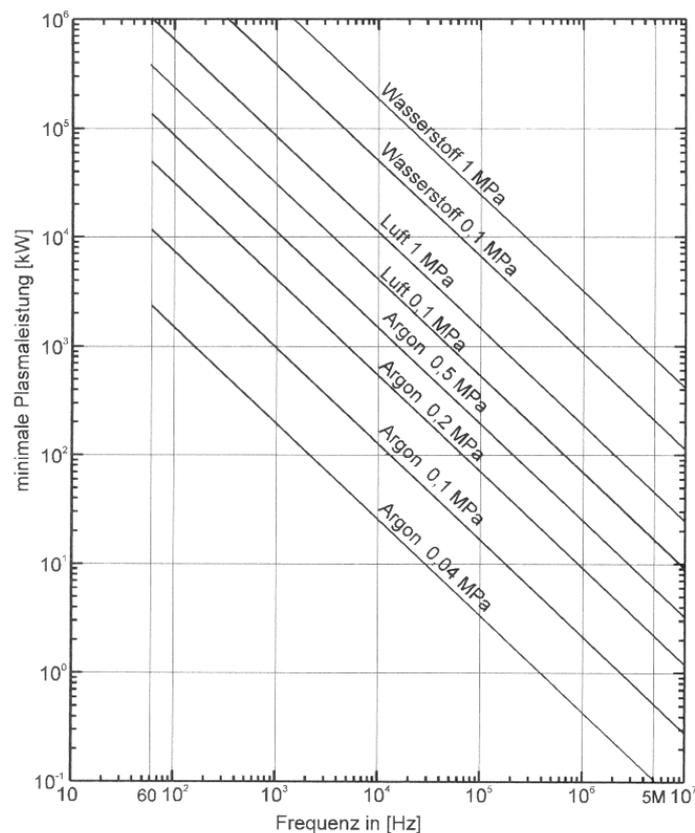


Abb. 3.4.: Minimale Plasmaleistung zum Aufrechterhalten einer HF-Entladung /POO73/

Bedingt durch das große Volumen der Entladungszone wird ein Plasma mit niedriger Strömungsgeschwindigkeit erzeugt. Durch das elektromagnetische Feld, das durch die Induktionsspule erzeugt wird, bilden sich im Isothermen- und Strömungsfeld typische Wirbel im Bereich des Induktors aus, wie sie in Abb. 3.5 an einem Beispiel dargestellt sind. Die konkreten Eigenschaften eines IC-Plasmas hängen auch hier von einer Vielzahl von Parametern ab, hauptsächlich von der Frequenz und Leistung der HF-Quelle, sowie von der Art und Zusammensetzung, sowie dem Durchsatz der Gase und der Art ihrer Zuführung.

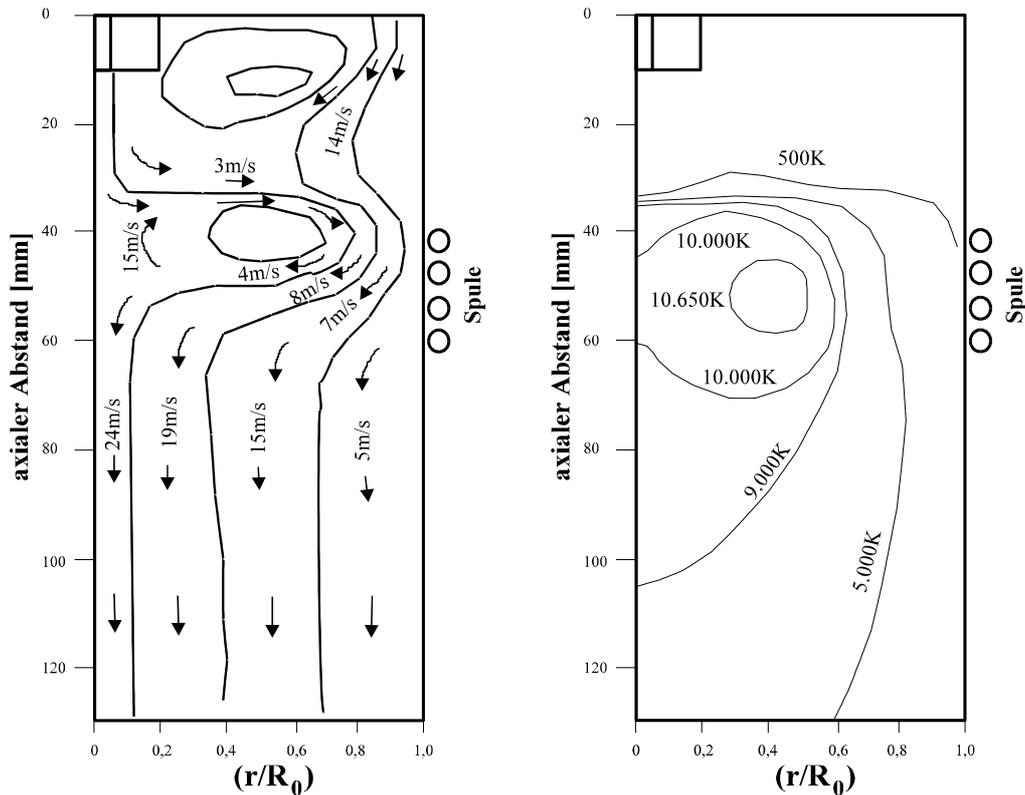


Abb. 3.5: Typisches Strömungs- und Isothermenfeld eines IC-Plasmas /BOU77/

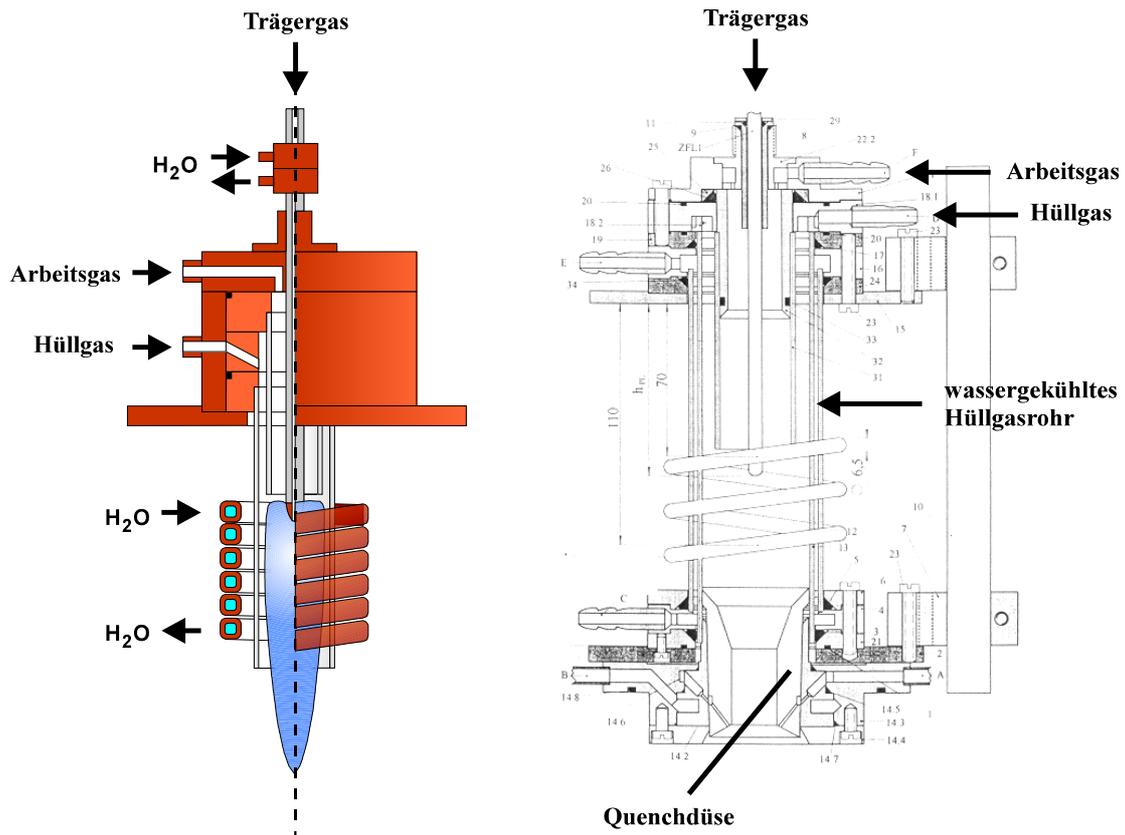
Typische Frequenzen von IC-Plasmaerzeugern liegen im Bereich von einigen MHz bei Leistungen bis 50 kW. Die Temperaturen in der Entladungszone sind in etwa mit denen zu vergleichen, die bei DC-Plasmaerzeugern am Düsenausgang erreicht werden.

Die geringe Strömungsgeschwindigkeit reduziert das Einwirbeln von Umgebungsluft und damit die im Kapitel 2.2. dargelegten negativen Folgen. Die Verwendung von Inertgasen als Hüllgas hemmt beim thermischen Beschichten die Oxidation der Substratoberfläche beim Vorwärmen der Substrates, da die laminare Strömung ein Inertgas-Cover um das eigentliche Plasma bildet.

Im Fachgebiet Plasma- und Oberflächentechnik der TU Ilmenau wurden verschiedene Bauformen entwickelt und getestet, von denen sich die zwei in Abbildung 3.6 schematisch dargestellten Konstruktionen bewährt haben.

In beiden Fällen bestehen das Arbeits- und Hüllgasrohr aus Quarz. So ist die Möglichkeit der direkten Beobachtung der Entladungszone gegeben. Das Arbeitsgas wird axial zugeführt, während das Hüllgas über einen Gasverteilerling tangential und mit einer zusätzlichen Neigung gegen die Vertikalachse eingeblasen wird.

Bei dem in Abbildung 3.6. rechts dargestellten Plasmaerzeuger wird das Hüllgasrohr zusätzlich mit Wasser gekühlt. Zudem wird eine Quenchdüse aus Keramik, speziell für die Herstellung und Bearbeitung von ultrafeinen Pulvern verwendet, die die Plasmageschwindigkeit erhöht und durch einen zusätzlichen Gasstrom eine schnelle Abkühlung des Gases ermöglicht.



**Abb. 3.6: IC-Plasmaerzeuger der TU Ilmenau**  
links: für Leistungen bis etwa 14 kW, rechts bis 30 kW

Als Material für den Induktor wurde für den links dargestellten Typ Kupfer-Hohlprofil mit rechteckigem Querschnitt zur Verbesserung der Leistungseinkopplung verwendet, rechts ist rundes Material verarbeitet worden. Die Injektionslanze besteht in beiden Fällen aus drei konzentrischen Rohren aus Edelstahl und ist ebenfalls wassergekühlt.

Die von der kanadischen Firma TEKNA vertriebenen Modelle (Typenbezeichnung z.B. PL-50, wobei die 50 den Innendurchmesser des Hüllgasrohres in mm angibt) sind mit einer anderen Gaszuführung ausgelegt. Die Spule ist vollständig in eine Kunststoffmasse eingegossen, das Hüllgasrohr besteht aus einer Keramik (Abb. 3.7.).

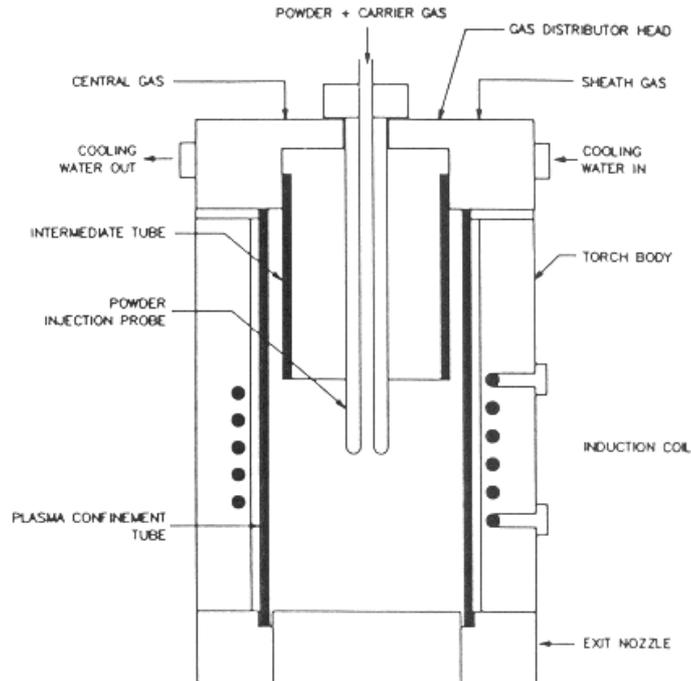


Abb. 3.7.: IC-Plasmaerzeuger der Firma TEKNA (schematisch, /BOU92/)

Diese Bauform wird von der Firma SIEMENS modifiziert, um die Form der Induktionsspule variieren zu können /LIN99/. Hier wird die Spule auf einen Kunststoff-Formkörper gewickelt, der durch Nuten die gewünschte Steigung und den Windungsabstand fixiert. Nach außen hin besteht ständig die Möglichkeit der Beobachtung der Spule, wobei dieser Raum zur Verhinderung von Überschlügen mit  $SF_6$  isoliert wird (Abb. 3.8.).

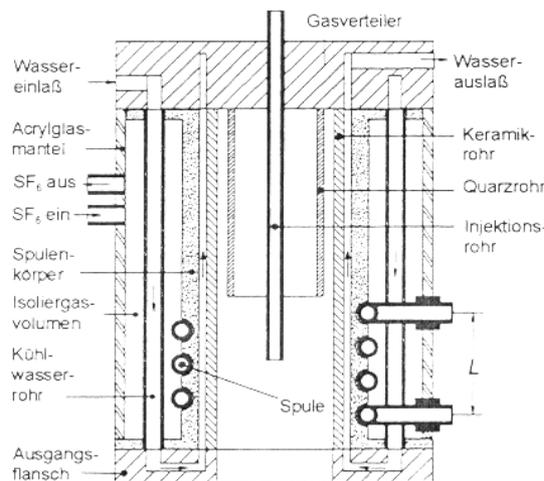


Abb. 3.8: Plasmaerzeuger der Firma SIEMENS /LIN99/

Applikationen des ICP in der Plasmaspritztechnik befinden sich mehr oder weniger noch im Laborstadium, wobei es sich zumeist um spezielle Anwendungen handelt, nicht um einen Ersatz oder eine Ergänzung von Schichten oder Schichtsystemen, die in der Lohnbeschichtung häufig anzutreffen sind. Zudem sind fast alle dieser bekannten Anwendungen Unterdruck- oder Vakuumverfahren.

Weit fortgeschritten ist die Herstellung und Behandlung von Pulvern mit dem ICP, hauptsächlich Verfahren zur Gewinnung nanofeiner Pulver, die zunehmendes Interesse als Werkstoffe für High-Tech-Produkte finden. Beispielhaft seien hier Arbeiten aus den Laboratorien der Universite de Sherbrook/CA genannt, wo Verfahren für die direkte Synthese von nanofinem Hydroxylapatit aus Suspensionen als Alternative für eine aufwendige Produktion in vielen Teilschritten entwickelt worden sind /BOUY97/. Diese Biokeramik gewinnt zunehmend Bedeutung als Schichtwerkstoff für medizinische Implantate.

Ebenso ist das Umschmelzen von einer blockigen in eine kugelige Form (Sphäroidisierung) und oder das Verdichten von Pulverpartikeln, auch unter atmosphärischen Bedingungen mit einem ICP möglich /DZU97, DZU98, TEK99/. Solche Partikel bieten neben besserer Handhabbarkeit (Rieselfähigkeit und Förderfähigkeit) und der Möglichkeit einer höheren Verdichtung des Pulvers, teilweise auch andere physikalische und/oder chemische Oberflächeneigenschaften

Auch ist die Abscheidung von nanostrukturierten Schichten aus der Dampfphase interessant, wie sie beispielsweise von MORVAN et. al. entwickelt wird /MOR97/. Hier wird ein ICP dazu benutzt, nanofeines Pulver zu verdampfen und als dicke Siliziumschichten abzuscheiden. Dieses Verfahren, sowie die Reaktion flüssiger, metallorganischer Precursoren mit Sauerstoff im IC-Plasma ist auch Gegenstand von Untersuchungen an der TU Ilmenau gewesen /HAR95, HER96, NUT97/.

Eine weitere bekannte Anwendung ist das Spritzen strukturierter Teile für Festelektrolyt-Brennstoffzellen aus stabilisiertem Zirkonoxid, wie es beispielsweise in Zusammenarbeit zwischen der Deutschen Gesellschaft für Luft- und Raumfahrt in Stuttgart und der Universite de Sherbrooke, aber auch von japanischen Ingenieuren als Unterdruckverfahren entwickelt wird /HEN99, YOS92/.

Das ICP wird in den letzten Jahren auch für die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (TP-CVD) von Diamant benutzt /LAR99, HEN99/. Die CVD von Diamant durch das Aufspalten von Kohlenwasserstoff-Verbindungen im Plasma, das Abscheiden von Graphit und Diamant auf geeigneten Substraten und das partielle Ätzen des Graphits durch atomaren Wasserstoff wird beispielsweise mit DC-Plasmaerzeugern bei Unterdruck bereits seit längerem praktiziert. Hier ist aber eine starke Abhängigkeit von der Substrattemperatur gegeben, so daß bei DC-Plasmaerzeugern mit ihren starken Temperaturgradienten nur sehr kleine Flächen beschichtet werden können. Das ICP kann mit seinem großen Volumen hier Vorteile bringen.

Die erstmalige Einführung des ICP zur industriellen Beschichtung von Oberflächen (als VPS-Verfahren) ist nach H. GRUNER /GRU00/ derzeit bei der österreichischen Firma PLANSEE in Vorbereitung. Nähere Angaben liegen dazu allerdings noch nicht vor.

#### 4. Thermisches Spritzen oxidkeramischer Werkstoffe

In den folgenden Abschnitten soll der Prozess des thermischen Spritzens keramischer Werkstoffe unter atmosphärischen Bedingungen untersucht und die wesentlichen Unterschiede zwischen dem induktiv gekoppelten Plasma und den bisher etablierten Verfahren herausgearbeitet werden. In Abb. 4.1 sind die wesentlichen Phasen, Parameter und Einflußgrößen des thermischen Spritzprozesses als Übersicht dargestellt. Dies ist trotz ihrer Vielfalt nur eine Auswahl. FAUCHAIS et al. /FAU96/ beispielsweise nennen eine Zahl von 60 Parametern, die beim DC-Plasmaspritzen die Bildung und Eigenschaften einer Keramiksicht beeinflussen können. Die unterlegten Parameter und Eigenschaften sind Gegenstand der Betrachtungen und Untersuchungen in den nachfolgenden Kapiteln.

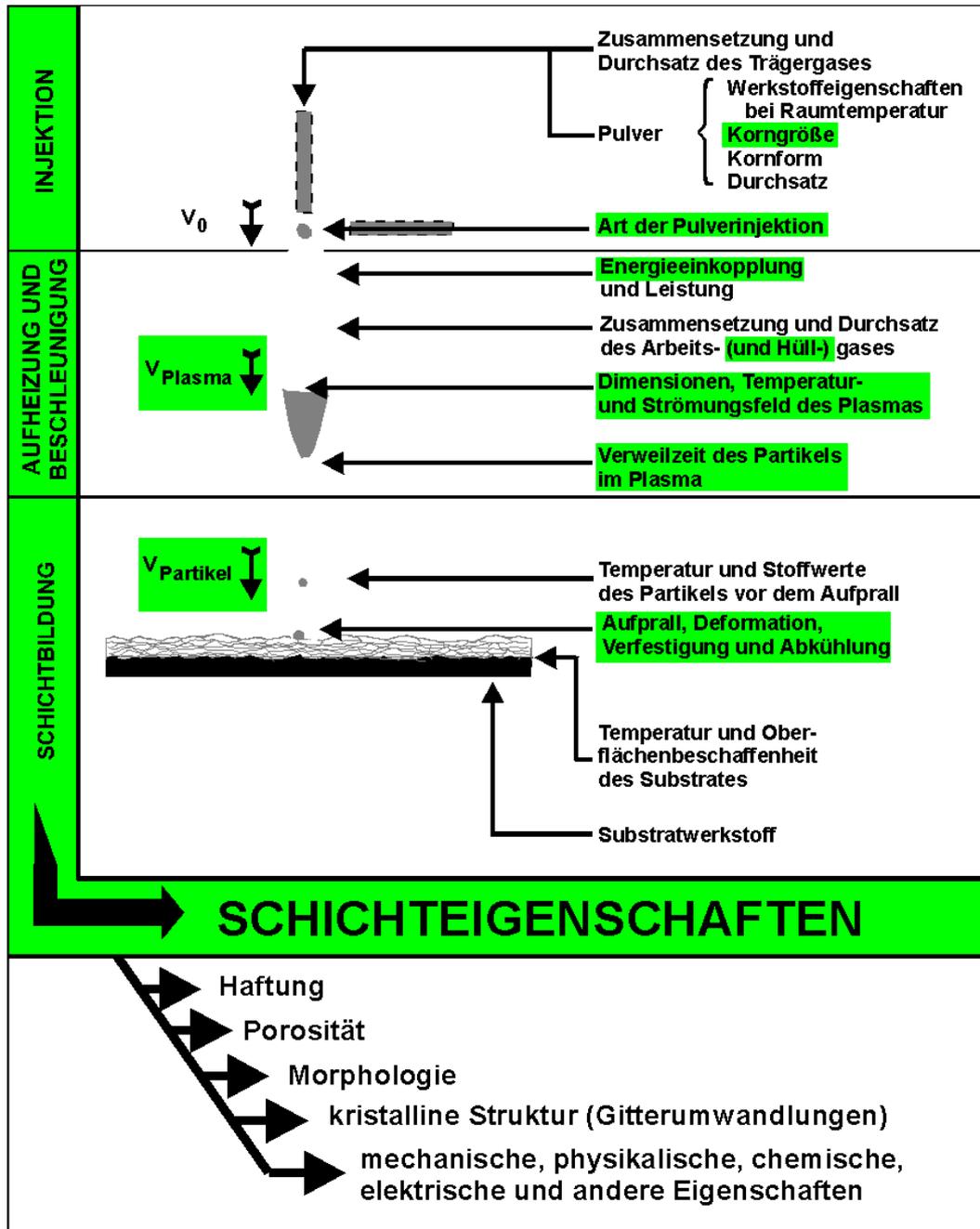


Abb. 4.1: Übersicht zum thermischen Spritzprozess

#### **4.1. Verhalten und Eigenschaften der Partikel im Plasma - Injektion, Aufheizung und Beschleunigung**

DCP- und HVOF-Spritzen unter Atmosphärenbedingungen nutzen hohe Gas- und damit Partikelgeschwindigkeiten, was gleichzeitig mit der Verwendung immer kleinerer Kornfraktionen der Pulver verbunden ist. Im ICP mit seiner niedrigen Plasma- und Partikelgeschwindigkeit dagegen bewegen sich die Partikel im großvolumigen Plasma wesentlich langsamer, die Aufenthaltszeit ist länger und es können entsprechend große Partikel aufgeschmolzen werden

Konstruktiv bedingt ist als erster wichtiger Unterschied zwischen dem ICP und den anderen beiden Verfahren die Injektion der Pulverpartikel in das Plasma zu nennen. Gemeinsam ist die Verwendung von Trägergas zum Einbringen des Pulvers. Es ist unter anderem dafür erforderlich, den Partikeln eine definierte Anfangsgeschwindigkeit zu geben, da das Plasma wegen seiner hohen Temperaturen auch entsprechend hochviskos ist, so daß die leichten Pulverpartikel ohne entsprechende kinetischer Energie auf dem Plasma abprallen (die dynamische Viskosität eines 10.000 K heißen Argonplasmas liegt im Bereich von Motorenöl /RUT83/).

Die Pulverinjektion erfolgt beim DCP radial vor oder vereinzelt auch innerhalb der Düse, also erhält das Pulver zusätzlich zur axialen Komponente des Plasmastrahles eine radiale Geschwindigkeitskomponente.

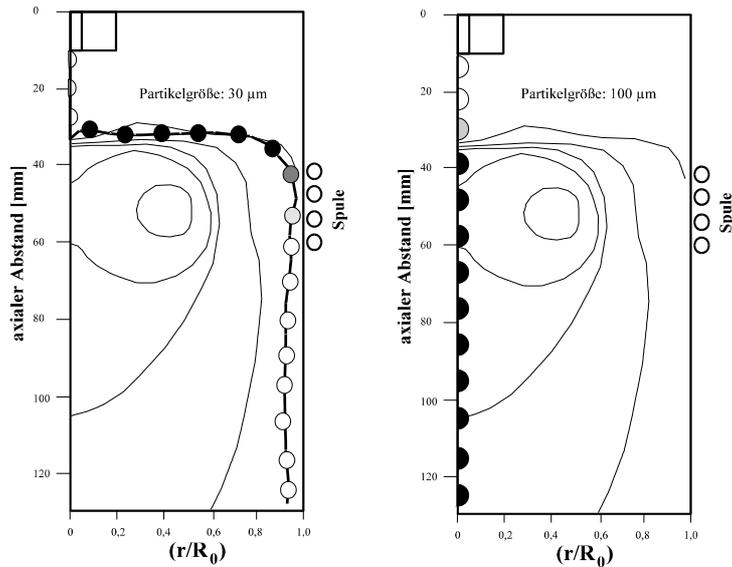
Abhängig von den Plasmaparametern, der Einschußgeschwindigkeit und der Partikelgröße eines gegebenen Werkstoffes (also wegen des Einflusses der Schwerkraft auch der Partikelmasse), aber auch vom Winkel, unter dem das Pulver eventuell abweichend von der Normalen der Plasmaachse eingebracht wird, weicht die Flugbahn der Partikel hier meist um einen mehr oder weniger großen Winkel von der Plasmaachse und damit von der heißesten Plasmazone ab. Zudem befinden sich im unteren Bereich des Plasmastrahles mehr größere, also auch schwerere Partikel, als im oberen, was bei Nichtbeachtung zu Inhomogenitäten in der Schichtdicke und im Schichtaufbau führen kann.

Anders sind die Verhältnisse bei HVOF-Spritzpistolen, die konstruktiv die Möglichkeit bieten, das Pulver axial zu injizieren. Auch hier kann aber die Strömung in der Flamme und die Schwerkraft die unterschiedlich großen und damit schweren Partikel von einer waagerechten Flugbahn durch die Flamme ablenken.

Obwohl beim ICP das Pulver axial und direkt in den Plasmakern injiziert wird, weicht die Flugbahn in Abhängigkeit verschiedener Parameter teilweise erheblich von der Plasmaachse ab, wie vor allem BOULOS und seine Mitarbeiter in umfangreichen Berechnungen, z. B. in /BOU77/ nachgewiesen haben.

Die Partikel werden im IC-Plasma, abhängig von Einschußgeschwindigkeit und -ort, sowie von ihrer Größe und Masse in ihrer Flugbahn vom Strömungsfeld des Plasmas beeinflusst, wie Abbildung 4.2 am Beispiel unterschiedlicher Partikelgrößen bei sonst gleichen geometrischen Verhältnissen und Plasmaparametern zeigt. Je höher die Masse und/oder die Einschußgeschwindigkeit (die vorgegebene axiale Komponente) und je größer die Masse ist, um so mehr nähert sich die Flugbahn einer linearen Bewegung entlang der Plasmaachse an.

In diesem Bild ist durch die unterschiedliche Farbgebung der Partikel auch ihre Temperatur angedeutet. Es ist zu sehen, dass 30- $\mu\text{m}$ -Partikel, die aus dem Plasma herausreflektiert werden und sich im Bereich des kalten Hüllgases bewegen, nicht aufgeschmolzen werden können.



**Abb. 4.2: Partikelflugbahnen von „leichten“ (30 µm, links) und „schweren“ (100 µm, rechts) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Partikeln durch ein IC-Plasma, /BOU77/**

Ein weiterer Parameter ist beim ICP die veränderbare Stellung der Spitze der Injektionslanze (außerhalb oder direkt innerhalb des Plasmakernes). Der Anteil an vom Plasmakern reflektierten Partikeln kann deutlich reduziert werden, wenn sich die Lanzenspitze innerhalb des Plasmas befindet.

Die Aufheizung der Partikel hängt von der Zeit ab, die das Partikel im Plasma verweilt. Sie wird daher neben der Flugbahn vor allem davon bestimmt, ob und wie das Partikel im Plasma beschleunigt wird, also welche Geschwindigkeit es erreicht.

Im DC-Plasma werden die Partikel nach der Injektion zunächst innerhalb sehr kurzer Zeiten beschleunigt, es wirkt auf die Partikel eine Kraft  $F$ , die sich nach VARDELLE et. al. /VAR98/ folgendermaßen berechnen lässt:

$$F = 3 \pi d_p v_p \mu_{pl} \quad (4.1.)$$

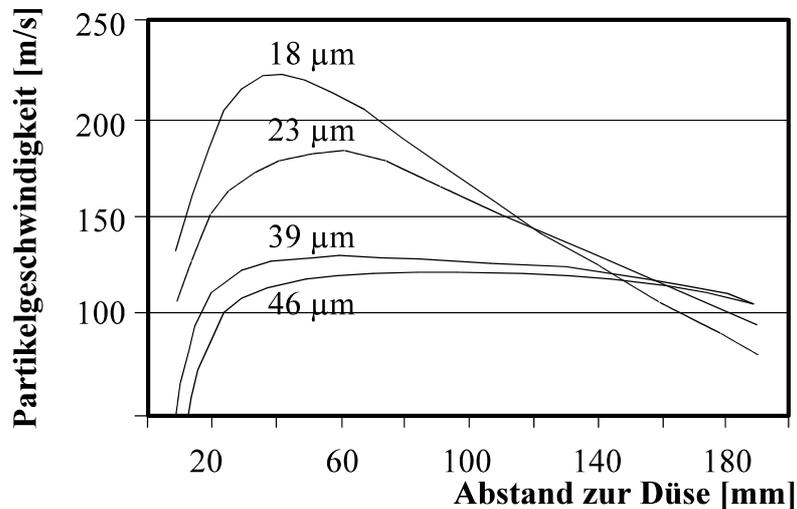
Nach Erreichen der Maximalgeschwindigkeit ergibt sich ein exponentiell fallender Ausdruck für den Verlauf der Geschwindigkeit im Plasma als Funktion der Zeit  $t$  /VAR98/:

$$v(t) = \exp\left(-\frac{18\mu_{pl}t}{\rho_p d_p^2}\right) v_0 \quad (4.2.)$$

Gleichung 4.2. beschreibt somit die Abbremsung der Partikel infolge von Reibung.

Bei diesem Modell wird angenommen, daß die Viskosität des Plasmas konstant ist. Dazu muß eine mittlere Plasmatemperatur bekannt sein oder angenommen werden.

Der Bruch im Exponenten wird von VARDELLE als charakteristische Referenzzeit für das Plasma-Partikel-System bezeichnet. Typische Abhängigkeiten der Partikelgeschwindigkeit vom Abstand zur Düse sind in Abb. 4.3 für ein DC-Plasma und verschiedene Partikelgrößen gezeigt.



**Abb. 4.3: Partikelgeschwindigkeit in einem DC-Plasmastrahl**  
(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ar-N<sub>2</sub>-Plasma, Leistung: 24 kW; /VAR80/)

Beim Spritzen von Keramikpartikeln bewegen sich dabei die Substratabstände im Bereich zwischen 80 mm und 150 mm. Damit liegen die Partikelgeschwindigkeiten in diesem Beispiel im Auftreffpunkt deutlich über 100 m/s.

Die Verweilzeit der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel im Plasma wurde in VARDELLES /VAR80/ Arbeit mit einem gesonderten zweidimensionalen Computermodell aus der Geschwindigkeitsverteilung im Plasmastrahl berechnet. Für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden bei Korngrößen zwischen 20 μm und 60 μm Verweilzeiten zwischen 0,4 ms und 0,6 ms ermittelt (Ar-H<sub>2</sub>-Plasma, P = 21,5 kW).

Ähnliche Werte ergeben sich, wenn man wie ROTHER /ROT73/ annimmt, daß die Aufenthaltsdauer der Partikel im DC-Plasma von der Einschußgeschwindigkeit  $v_0$  und dem Plasmastrahldurchmesser  $d_{\text{Plasma}}$  bestimmt wird.

Danach errechnet sich eine minimale Aufenthaltszeit  $t_A$  der Partikel nach der einfachen Beziehung:

$$t_A = \frac{d_{\text{Pl}}}{v_0} \quad (4.3.)$$

$d_{\text{Plasma}}$  - Plasmadurchmesser;  $v_0$  - Einschußgeschwindigkeit der Partikel

Der Plasmadurchmesser ist von den Plasmaparametern abhängig, kann aber in erster Näherung dem Düsendurchmesser gleichgesetzt werden. Als Einschußgeschwindigkeit wird die Geschwindigkeit des durch den Injektor strömenden (kalten) Trägergases angesetzt. Für eine 7-mm-Düse und eine Einschußgeschwindigkeit von 10 m/s beträgt diese Aufenthaltszeit 0,7 ms.

Nach ROTHER /ROT73/ berechnet sich eine Geschwindigkeit der Partikel von 170 m/s, wenn man für ein Argonplasma ( $P_{pl} = 8 \text{ kW}$ ) mit der aus Gleichung 2.1. (Kap. 2.2.) abgeleiteten Enthalpietemperatur und den zugehörigen Stoffwerten des Plasmas, also mit einer mittleren Temperatur arbeitet. Dieser Ansatz ist für geringe Plasmaleistungen geeignet, bei höheren Leistungen jedoch erhöht sich die Differenz zwischen dem Modell und der realen Partikelgeschwindigkeit.

Unter der Annahme, daß die Partikel in der langsamen ICP-Plasmaströmung dagegen kaum beschleunigt werden können, sich also gleichförmig und mit der Einschubgeschwindigkeit von 10 m/s weiterbewegen, ergibt sich hier eine Aufenthaltszeit von 12 ms (sichtbare Länge des Plasmakerns: 120 mm).

Mit den ermittelten Aufenthaltszeiten lassen sich Aussagen zur im Plasma schmelzbaren Partikelgröße treffen, beispielsweise indem man sie mit der Zeit vergleicht, die insgesamt zum Aufheizen auf Schmelztemperatur, Schmelzen und Aufheizen bis zum Verdampfungspunkt nötig ist. Entsprechende Formeln lassen sich aus Arbeiten von CHEN und PFENDER /CHE82/ ableiten.

Sie gelten für atmosphärische Bedingungen, bei konstantem Druck und bei vernachlässigter freier Konvektion und bei Vernachlässigung der Partikelstrahlung. Der Plasmaradius soll wesentlich größer sein als der Partikelradius. Die Relativgeschwindigkeit zwischen Plasma und Partikel ist nach diesem Modell gleich Null.

Der Wärmestrom auf das Partikel kann nach CHEN und PFENDER /CHE82/ durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$Q_0 = 4\pi r_p^2 \left( \frac{\lambda_{pl}}{c_{pl}} \frac{dh}{dr} \right) = 4\pi r_p (S_\infty - S_p) \quad (4.4.)$$

Das sogenannte Wärmestrompotential  $S$  ergibt sich aus folgendem Ausdruck:

$$S = \int_{T_{ref}}^T \lambda_{pl} dT \quad (4.5.)$$

$(S_\infty - S_p)$  ist die Differenz der Wärmestrompotentiale weit entfernt vom Partikel ( $S_\infty$ ) und im Bereich der Partikeloberfläche ( $S_p$ ). Wie andere Stoffwerte des Plasmas ist diese Differenz in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur berechenbar (angegeben für Ar und andere Gase bei 1 atm in /CHE82/).

Die spezifische Wärmestromdichte  $q_0$  ergibt sich damit zu:

$$q_0 = \frac{(S_\infty - S_p)}{r_p} \quad (4.6.)$$

Daraus lässt sich die notwendige Zeit zum Aufheizen der Partikel bis zum Schmelzpunkt ( $t_1$ ) berechnen:

$$\rho_P \left( \frac{4}{3} \pi r_P^3 \right) c_{P,S} \frac{dT_P}{dt} = Q_0 = 4\pi r_P (S_\infty - S_P) \quad (4.7.)$$

$$t_1 = \frac{\rho_P}{3} r_P^2 \int_{T_0}^{T_m} \frac{c_{P,S}}{(S_\infty - S_P)} dT_P \quad (4.8.)$$

$$t_1 = \frac{\rho_P}{3} r_P^2 \frac{c_{P,S}}{(S_\infty - S_P)} (T_m - T_0) \quad (4.9.)$$

Der Schmelzprozeß läuft in einer Zeit  $t_2$  ab, die sich aus folgendem Ausdruck ergibt:

$$\rho_P \left( \frac{4}{3} \pi r_P^3 \right) L_m = Q_0 t_2 = 4\pi r_P (S_\infty - S_P) t_2 \quad (4.10.)$$

$$t_2 = \frac{1}{3} \rho_P r_P^2 L_m \frac{1}{(S_\infty - S_P)} \quad (4.11.)$$

Während des Schmelzprozesse bleibt der Wärmestrom  $Q_0$  und damit die Oberflächentemperatur des Partikels konstant.

Danach erfolgt die Aufheizung bis zum Verdampfungspunkt analog zu Gleichung 4.7.:

$$\rho_P \left( \frac{4}{3} \pi r_P^3 \right) \rho_P c_{P,l} \frac{dT_P}{dt} = 4\pi r_P (S_\infty - S_P) \quad (4.12.)$$

Die dazu nötige Zeit  $t_3$  ergibt sich wiederum aus der Integration:

$$t_3 = \frac{\rho_P}{3} r_P^2 \int_{T_m}^{T_V} \frac{c_{P,l}}{(S_\infty - S_P)} dT_P = \frac{\rho_P}{3} r_P^2 \frac{c_{P,l}}{(S_\infty - S_P)} (T_V - T_m) \quad (4.13.)$$

Die sich aus der Summe dieser Zeiten ergebende Gesamtzeit sollte kleiner der Aufenthaltszeit der Partikel im Plasma sein, um einen Verlust des eingebrachten Pulvers durch die Verdampfung und damit eine sinkende Effektivität sowie eine Verschlechterung der Schichtqualität durch den Einbau von sehr feinem, kondensierten Material zu vermeiden.

Somit lässt sich auch eine geeignete Korngröße abschätzen, wie es im Folgenden am Beispiel von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Zirkonoxid geschieht:

Hierzu wird in beiden Fällen von einer Enthalpietemperatur des Plasmas von 8.000 K ausgegangen. Die weiterhin benötigten Stoffwerte sind in Tabelle 4.1 angegeben.

**Tabelle 4.1: Stoffwerte zur Abschätzung der Partikelgröße**

	Einheit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Quelle
Dichte ρ	kg/m <sup>3</sup>	3.900	5.490	/DIG97/
Starttemperatur T <sub>0</sub>	K	300	300	
Schmelztemp. T <sub>m</sub>	K	2.300	2.973	
Verdampfungspunkt T <sub>v</sub>	K	3.253	5.273	
latente Schmelzwärme L <sub>m</sub>	MJ/kg	1,07	0,71	
Wärmekapazität c <sub>p,s</sub>	J/kg K	810	456	Für die flüssige Phase sind die Wärmekapazitäten nicht bekannt.
Partikelradius r <sub>p</sub>	μm	10 - 70	10 - 70	
$(S_{\infty} - S_p)  _{T_p=8000K}$	W/m	1.000	1.000	/CHE82/

Da (wie in Tabelle 4.1. erwähnt) nur die spezifischen Wärmekapazität des festen Werkstoffes bekannt ist, ergibt sich die maximale Aufenthaltszeit der Partikel im Plasma nach folgendem Ausdruck:

$$t_{A,max} = t_1 + t_2 + t_3 = \frac{\rho_p}{3} \frac{r_p^2}{(S_{\infty} - S_0)} [c_p \cdot (T_m - T_v) + L_m] \quad (4.14.)$$

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in der Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die in Gleichung 4.14. nicht berücksichtigte Zeit bis zum vollständigen Verdampfen liegt im Mikrosekundenbereich und kann daher vernachlässigt werden. Daraus resultiert aber auch, dass die Aufenthaltszeit in jedem Falle kleiner als die hier berechneten Zeiten sein sollte, da sonst ein vollständiges Verdampfen des Partikels möglich ist.

**Tabelle 4.2.: Berechnete Zeiten vom Beginn der Aufheizung bis zum Verdampfen von Pulverpartikeln, nach /CHE82/**

Partikelradius [μm]	(t <sub>A,max</sub> ) [ms]	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
10	0,4	0,5
20	2,0	1,5
30	4,5	4,9
40	8,0	8,7
50	12,5	13,5
60	17,9	19,5
70	24,3	26,5

Für beide Oxidkeramiken liegt nach diesem Modell die einsetzbare Korngröße bei kleiner 40 μm für DCP (Aufenthaltszeit der Partikel im Plasma: 0,7 ms, vergl. Seite 25) bzw. bei kleiner 100 μm für ICP (Aufenthaltszeit: 12 ms). Es können also mit dem ICP Pulverpartikel behandelt oder gespritzt werden, die mehr als zwei Mal so groß sind, wie es für das DC-Spritzen möglich und üblich ist.

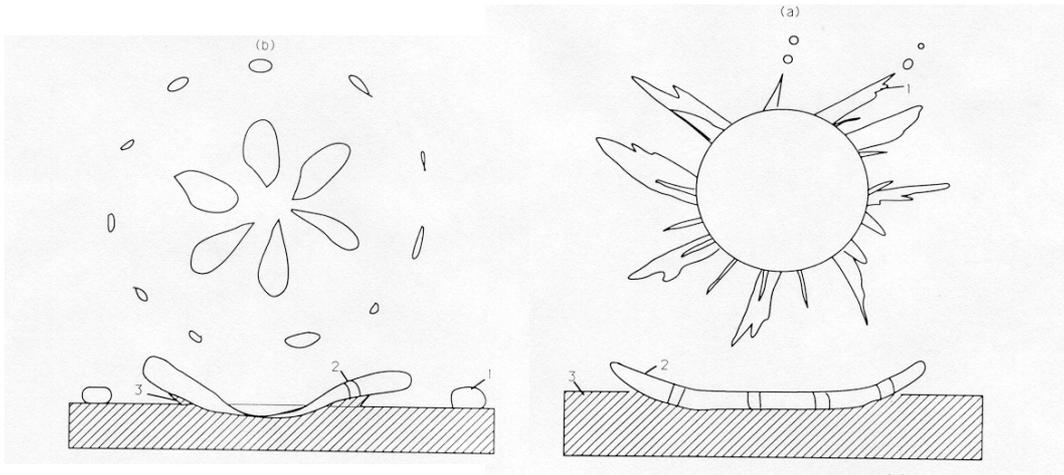
Abschließend sollen noch zwei Aspekte genannt werden, die - unabhängig vom Spritzverfahren - im Gegensatz zu metallischen Werkstoffen bei Oxidkeramiken zu beachten sind. Das betrifft zunächst die schlechte Wärmeleitfähigkeit dieser Werkstoffe, die dazu führt, daß sich bei der Aufheizung Temperaturgradienten zwischen Oberfläche und dem Inneren des Partikels bilden können. So kann im Extremfall auf der Oberfläche die Verdampfung bereits einsetzen, wenn im Inneren das Material noch im festen Zustand ist. Zum anderen ist wegen der hohen Schmelztemperaturen der Anteil der Strahlung bei der Abkühlung der Partikel nicht mehr zu vernachlässigen, wenn sie Bereiche durchfliegen, wo die Temperatur der Umgebung diese Verluste nicht mehr ausgleicht, also speziell nach Verlassen des Plasmakernes. Dies spielt insbesondere bei der Festlegung eines geeigneten Substratabstandes für das thermischen Beschichten eine Rolle /NUT95/.

#### **4.2. Aufprall, Verformung und Abkühlung auf dem Substrat**

Erste, ausführliche Studien zu Aufprall und Verformung der schmelzflüssigen Partikel auf die Substratoberfläche veröffentlichten MOORE /MOO61/ und seinen Mitarbeiter zum Flamspritzen von  $Al_2O_3$  bzw. GRISAFFE et al. /GRI63/ (DC-Spritzen von Zirkonoxid). Bereits hier wurde der Einfluß der Partikelparameter im Auftreffmoment, also Korngröße, Geschwindigkeit, Temperatur und damit Viskosität, aber auch die Eigenschaften der Substratoberfläche, wie Material, Rauheit und eventuelle Oxidschichten untersucht.

Es ist deutlich geworden, daß die Form der sich bildenden Splats und die charakteristischen Kennwerte der Verfestigung und Abkühlung nicht nur die Morphologie der Schicht und ihre kristalline Struktur, sondern auch wesentlich ihre Haftung bestimmt. Als Haupteinflußgröße für die Art der Verformung wird dabei zumeist die Partikelgeschwindigkeit, also die kinetische Energie gesehen.

Prinzipiell werden zwei Erscheinungsbilder verformter Partikel (Splats) unterschieden, die in Abb. 4.4. dargestellte Flower-Struktur, gekennzeichnet durch ein teilweises bis vollständiges Zersprätzen und die Pancake-Struktur, die durch das Breitfließen der schmelzflüssigen Partikel entsteht. Nach LIMA /LIM96/ spielen bei der Entstehung der jeweiligen Struktur auch die Temperaturdifferenzen zwischen der Oberfläche und dem Inneren der Partikel, also unterschiedliche Viskositäten eine Rolle.



**Abb. 4.4: Typische Erscheinungsbilder verformter Partikel /PAW95/**  
links: Flower-Struktur, rechts: Pancake-Struktur

FAN et al. /FAN98/ ergänzen ein als Mushroom-Struktur bezeichnetes Erscheinungsbild, bei dem es sich aber eher um eine spezielle Pancake-Struktur handelt (Abb. 4.5.).



**Abb. 4.5: Mushroom-Splat nach FAN et al. /FAN98/**

In der Literatur werden die Flower-Splats zumeist als typisch für DCP oder HVOF bezeichnet und ihre Entstehung hauptsächlich auf die hohe kinetische Energie im Auftreffmoment zurückgeführt.

WACHTERS und WESTERLING /WAC66/ geben in ihrer Studie zum Verformungsverhalten von Wassertropfen als Kriterium für die Art der sich bildenden Splats die WEBER-Zahl an. Sie ist definiert als:

$$We = \frac{\rho_P d_{sph.} v_P^2}{\sigma_P} \quad (4.15.)$$

Die Oberflächenspannung  $\sigma$  ist von der Substrattemperatur abhängig.

Nach WACHTERS und WESTERLING /WAC66/ bilden sich :

- kreisförmige Scheiben mit homogener Dicke (Pancake-Struktur) für  $We < 30$
- kreisförmige Scheiben mit Ausfransungen (Flower-Struktur) für  $30 < We < 80$  und
- unregelmäßig geformten (zerspratzten) Splats für  $We > 80$ .

BIANCHI und seine Mitarbeiter /BIA97/ haben in einer Studie Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid mit DC-APS und ICP gespritzt und gezeigt, daß das Zersprätzen nicht in erster Linie typisch für DCP oder HVOF mit den hier hohen Partikelgeschwindigkeiten ist, sondern auch beim ICP auftritt.

Ebenso lassen sich die dem ICP mit seiner um mehr als eine Größenordnung geringeren Partikelgeschwindigkeiten zugeordneten kreisförmigen Pancakes auch bei anderen Verfahren finden. Ein wichtiger, steuernder Parameter ist die Substrattemperatur.

Bei allen Spritzverfahren nimmt nach diesen Untersuchungen bei niedrigen Werten der Substrattemperatur die Tendenz zum Zersprätzen zu, hohe Temperaturen führen zu Pancakes. Diese unterscheiden sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Korngröße nur durch ihre Dicke, also den Grad der Verformung, der damit hauptsächlich eine Funktion der Auftreffgeschwindigkeit ist.

Diese Aussagen gelten für glatte und nicht oxidierte Oberflächen, also ideale Benetzbarkeit. BIANCHI /BIA97/ weist darauf hin, daß die Form der Splats bei heißen und oxidierten Substratoberflächen (400 °C) der von kalten (75 °C), nicht oxidierten gleicht.

Unabhängig vom Verfahren kann die Existenz einer substratmaterialabhängigen Sprungtemperatur angenommen werden, die in BIANCHI's Arbeit für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Pulver auf Stahlsubstraten, sowohl für DCP als auch für ICP mit 300 °C angegeben wird. LEGER /LEG95/ ermittelt beim DC-Plasmaspritzen von Zirkonoxid 350 °C als Schwelltemperatur für das Umschlagen vom Flower- zum Pancake-Typ der Verformung. ZAKHARIAN /ZAK99/ untersucht DC-APS-gespritzte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Partikel. Es dominiert ab einer Substrattemperatur von mehr als 100 °C der Flower-Typ, darunter zersprätzen die Partikel vollständig zu unregelmäßig geformten Gebilden.

Als Ursache für dieses Phänomen sehen VARDELLE et al. /VAR95/, daß ab einer bestimmten Substrattemperatur die Kontakttemperatur zwischen dem flüssigen Partikel und dem festen Substrat oberhalb des Erstarrungspunktes der flüssigen Phase liegt und das Partikel somit während der gesamten Verformung flüssig bleibt. Diese Annahme, also eine abgeschlossene Verformung vor dem Einsetzen der Verfestigung, hat auch die in diesem Kapitel nachfolgend beschriebenen Modelle des Verformungsprozesses beeinflußt.

Deutliche Aussagen darüber, welche Art der Verformung anzustreben ist, finden sich in der Literatur nicht, da die in der Praxis etablierten Verfahren mit ihren hohen Partikelgeschwindigkeiten von einem Zersprätzen als Voraussetzung für eine gute Haftung ausgehen.

Unabhängig vom Verformungstyp ist aber für dichte und gut haftende Schichten ein hoher Grad der Verformung anzustreben, da hierfür ein vollständiges Durchschmelzen der Partikel im Plasma notwendig ist.

Ein geometrischer Verformungsgrad  $\xi^*$  kann für nicht zersprätzte Partikel, also für die Pancake-Struktur aus meßtechnisch zugänglichen geometrischen Größen vor und nach der Verformung definiert werden als:

$$\xi_1^* = \frac{D_{\text{Pancake}}}{d_p} \quad (4.16.)$$

$D_{\text{Pancake}}$  - Pancake-Durchmesser nach der Verformung auf dem Substrat

Die nötigen Meßdaten können durch die Auswertung von Verformungsexperimenten mit einzelnen Partikeln auf glatten Substraten gewonnen werden.

Ebenso ist die folgende Definition möglich:

$$\xi_2^* = \frac{d_p}{H_{Lam}} \quad (4.17.)$$

$H_{Lam}$  - Lamellendicke in der Schicht

Dieser Verformungsgrad kann auch in der Schicht, z. B. durch Auswertung von metallografischen Querschliffen ermittelt werden.

Der Verformungsgrad  $\xi$  kann aus den dimensionslosen Kenngrößen des Partikels nämlich der in Gleichung 4.15. definierten WEBER-Zahl  $We$  und der REYNOLDS-Zahl  $Re$ :

$$Re = \frac{\rho_p d_{sph} v_p}{\mu_p} \quad (4.18.)$$

also als Funktion der Stoffwerte und der Partikelgeschwindigkeit unter der Bedingung idealer Benetzbarkeit der Substratoberfläche definiert werden (Tabelle 4.3).

**Tabelle 4.3.: Definition des Verformungsgrades  $\xi$  nach verschiedenen Autoren**

Definition	Autor(en)	Quelle
$\xi = Re^{0,2}$	Trabaga/Szekerly	TRA91
$3\xi^2 / We + 1 / Re \left( \frac{\xi}{1,29} \right)^5 = 1$ für $Re$ und $We > 100$	Madejski	MAD76
$\xi = 1,2941 Re^{0,2}$ für $Re > 100$		MAD76
$\xi = \sqrt{\frac{We}{3}}$	Madejski	MAD76
$\xi = 0,631 We^{0,39}$	Wachters/Westerling	WAC66
$\xi = 0,83 Re^{0,21}$	Yoshida et al.	YOS92

Diese Modelle berücksichtigen nicht explizit die Temperatur und Beschaffenheit (Benetzbarkeit) der Substratoberfläche.

Für den Verformungstyp ist weiterhin die Kontakttemperatur  $T_K$  entscheidend, die von der Temperatur des Partikels im Auftreffmoment und der Substrattemperatur abhängt. Sie wurde von HOUBEN /HOU88/ aus der Lösung des Wärmeübergangsproblemles nach CARLSLOW und JAEGER /CAR59/ an der Stell  $x = 0$  hergeleitet:

$$T_K = \left[ \frac{K}{K + erf(p)} \right] (T_m - T_s) + T_s \quad (4.19.)$$

$$K = \sqrt{\frac{\rho_p c_p \lambda_p}{\rho_s c_s \lambda_s}} \quad (4.20.)$$

Der Ausdruck  $\sqrt{\rho \cdot c \cdot \lambda}$  wird als Wärmeeindringzahl bezeichnet,  $erf(p)$  ist das Fehlerintegral des Neumann-Schwarz-Faktors  $p$ .

Ist die Kontakttemperatur höher als die Schmelztemperatur des Substrates, so kann sich das Partikel in die Oberfläche einschmelzen, wie es auch im unteren Teil von Abb. 4.4 dargestellt ist.

Auch für die Verformungszeit existieren verschiedene Modelle, von denen hier nur das bereits erwähnte von TRABAGA und SZEKERLY /TRA91/ und LIU et al. /LIU95/ angegeben werden sollen, die sich wiederum nur geringfügig voneinander unterscheiden:

$$t_{\text{Verf.,1}} = \frac{2 d_{\text{Sph.}} \text{Re}^{0,2}}{3 v_p} \quad \text{/TRA91/} \quad (4.21.)$$

$t_{\text{Verf.,1}}$  - Zeit, in der lt. dieser Definition 90 % der Verformung abgeschlossen sind

$$t_{\text{Verf.,2}} = 0,62 \frac{d_{\text{Sph.}}}{v_p} \text{Re}^{0,2} \quad \text{/LIU95/} \quad (4.22)$$

Auch diese Modelle berücksichtigen nicht die Benetzbarkeit und Temperatur der Oberfläche, gehen also von idealisierten Bedingungen aus.

In einer aktuellen Arbeit von SOBOLEV et al. /SOB99/ wird die Benetzbarkeit dadurch berücksichtigt, daß die Verfestigungsgeschwindigkeit und damit die zur Verformung vorhandene Zeit abhängt vom Wärmeübergangskoeffizienten, der wiederum eine Funktion des Kontaktwinkels ist.

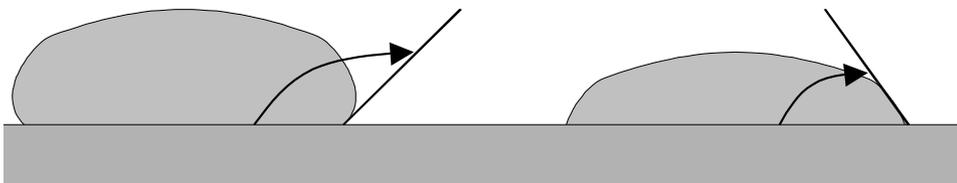
$$v_{\text{Sol}} = \frac{\alpha^* T_p}{L_p} \quad (4.23.)$$

$\alpha^*$  - Wärmeübergangskoeffizient unter Berücksichtigung der Benetzbarkeit

$$\alpha_c^* = 0,5 \alpha_c (1 + \cos \tau) \quad (4.24.)$$

$\tau$  - Kontaktwinkel

Der Kontaktwinkel wird definiert, wie es in Abb. 4.6. dargestellt ist. Für kleine Kontaktwinkel wächst damit die Verfestigungsgeschwindigkeit, das bedeutet, die Verformungszeit und der Verformungsgrad sinken.



**Abb. 4.6.: Definition des Kontaktwinkels von SOBOLEV /SOB99/**

Die Verfestigungszeit  $t_{\text{Sol}}$  läßt sich nach dem bereits zitierten Modell von HOUBEN /HOU88/ berechnen:

$$t_{\text{Sol}} = \frac{H_{\text{Lam.}}^2}{4 a_p p^2} \quad (4.25.)$$

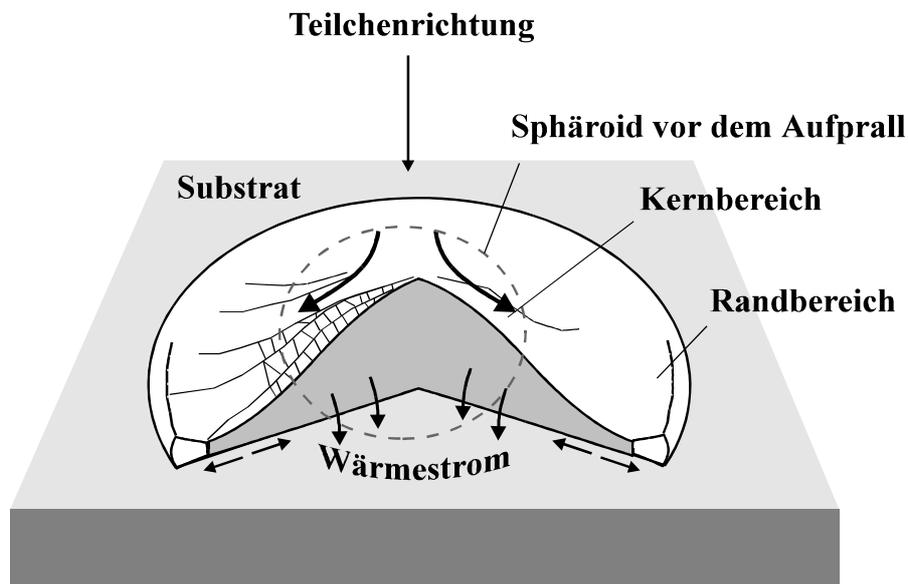
$H_{\text{Lam.}}$  - Lamellendicke (sh. Gl. 4.15.);  $a_p = \frac{\lambda_p}{c_p \rho_p}$  mit den Stoffwerten der Lamelle,

Sowohl die Verformungs- als auch die Verfestigungszeiten liegen im Mikrosekundenbereich.

Die Abkühlung der Partikel erfolgt durch die Ableitung der Wärme in das Substrat, andere Einflüsse, wie Strahlung oder konvektive Einflüsse werden vernachlässigt (Abb. 4.7.).

So kann davon ausgegangen werden, daß auch bei hoher Zahl der auftreffenden Partikel ein auftreffendes meist auf ein festes oder wenig plastisches, kaum aber auf ein noch schmelzflüssiges Partikel trifft. Dadurch entsteht durch die Überlagerung der einzelnen Splats unabhängig von den unterschiedlichen Spritzverfahren eine Schicht mit lamellarer Struktur.

Unterschiedlich ist lediglich die Dicke der jeweiligen Lamellen, die -wie bereits erwähnt wurde- wesentlich von der Auftreffgeschwindigkeit der Partikel abhängt. Die Haftung der Lamellen auf dem durch Strahlverfahren aufgerauten Substrat und untereinander beruht dabei für keramische Spritzpulver im wesentlichen auf einer mechanischen Verklammerung.



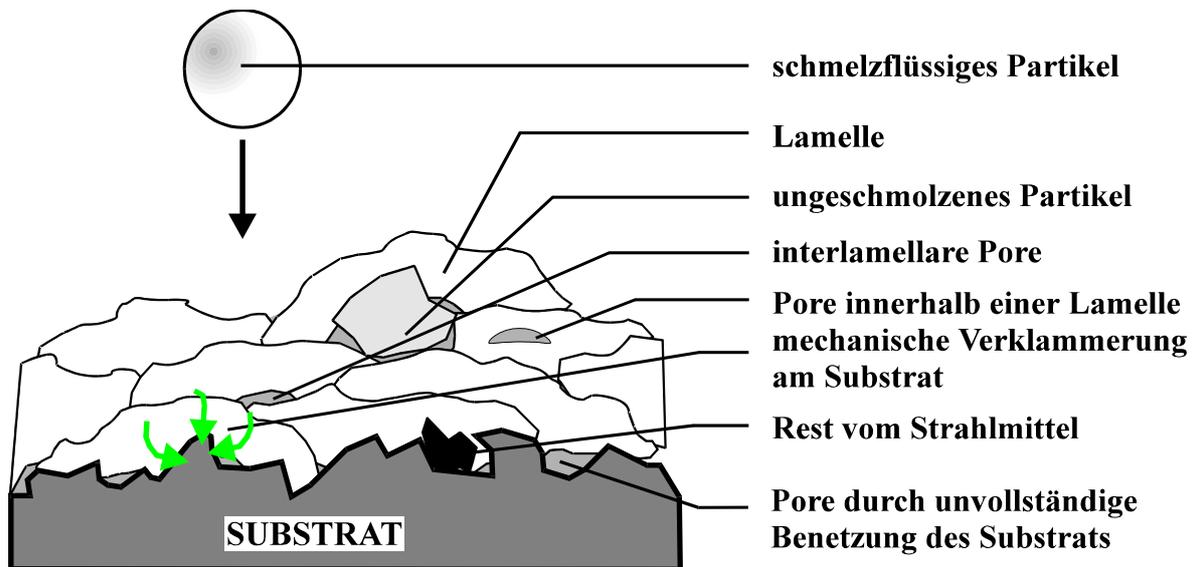
**Abb. 4.7.: Schematische Darstellung von Aufprall, Verformung und Abkühlung eines einzelnen Partikels auf einem Substrat, nach /SAF79/**

Es ist schon erwähnt worden, daß ein vollständiger Kontakt zwischen Substrat und Partikel ein Idealzustand ist. Real ist nur ein Bruchteil des Partikels in direktem Kontakt mit dem Substrat, es bilden sich sogenannte „aktive“ Kontaktzonen. Eine höhere Substrattemperatur führt nach WIELAGE und DROZAK /WIE90/ dabei zu einer geringeren Oberflächenspannung und damit zu besserer Benetzbarkeit, also zu einem höheren Anteil in Kontakt stehender Zonen.

Die Kontakttemperatur wird dabei vom Verhältnis der Wärmeeindringzahlen von Substrat und Partikel bestimmt. Da die Wärmeleitfähigkeit und die Dichte von Oxiden viel kleiner sind als die von Metallen entsteht beim Kontakt zwischen oxidkeramischem Spritzpartikel und der oxidierten Substratoberfläche ein Wärmestau, der zu höheren Kontakttemperaturen führt. Demzufolge sind Oxidschichten auf der Substratoberfläche nicht zwangsläufig ein Hemmnis für eine gute Haftung sondern eher eine Voraussetzung hierfür.

STEFFENS und seine Mitarbeiter [STE93] haben durch Atom-Emissionsspektroskop-Analysen an der Grenzfläche zwischen oxidierten Nickelsubstraten und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln bestätigt, daß sich hier durch Diffusionsvorgänge Mischoxide bilden, die Haftung also durch eine Oxid-Oxid-Bindung verbessert wird. Sie geben an, daß eine 1  $\mu\text{m}$  dicke Oxidschicht auf dem Substrat eine Voraussetzung für eine gute Haftung in den Kontaktzonen ist.

Als Resultat der in diesem Abschnitt beschriebenen Vorgänge und ihrer Einflußgrößen entsteht das typische Erscheinungsbild einer plasmagespritzten Schicht, wie es Abb. 4.8. schematisch zusammenfaßt. Die Bildung von Poren kann durch geeignete Parameter minimiert, aber nie ganz ausgeschlossen werden. Sie entstehen durch den Einschluß von Gas innerhalb oder zwischen den zähflüssigen Partikeln.



**Abb. 4.8: Schematische Darstellung der Schichtbildung und des typischen Schichtaufbaus von Plasmaspritzschichten**

### 4.3. Eigenschaften von thermisch gespritzten Oxidkeramikspritzschichten

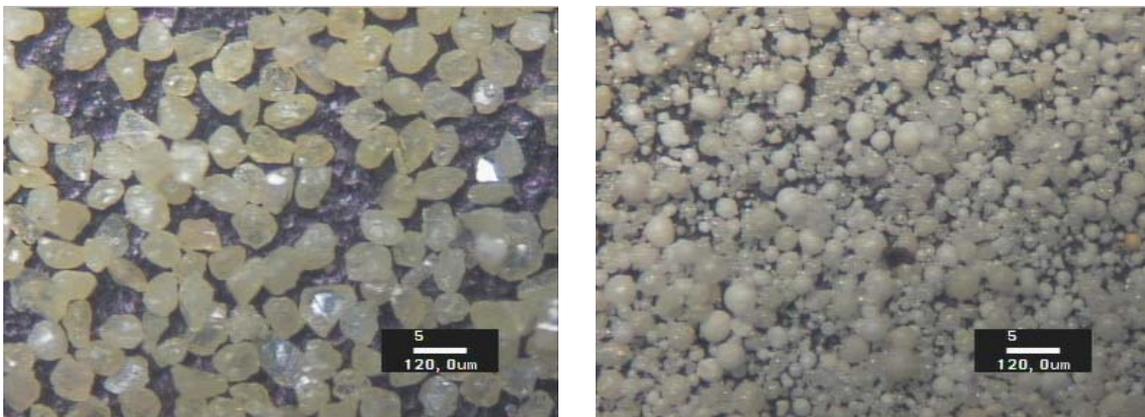
#### 4.3.1. Eigenschaften oxidkeramischer Spritzpulver

Wichtige Eigenschaften die zur Charakterisierung von Spritzpulvern nötig sind, nennt die DIN 32 529 /DIN91/. Dabei handelt es sich um:

- **chemische Zusammensetzung**
- **Korngrößenverteilung**
- **Herstellungsverfahren und Kornform**
- Schüttdichte
- Fließverhalten
- Mikrostruktur
- Phasenzusammensetzung und eventuell
- Arbeitstemperatur  
(bei selbstfließenden Legierungen und Pulvern mit organischen Bestandteilen)

Laut dieser DIN-Vorschrift sind für Plasma- und Flamspritzverfahren von Oxiden die ersten drei genannten Eigenschaften von Bedeutung. Oxidkeramische Spritzpulver werden als gebrochenes Pulver mit blockiger, kantiger Kornform oder verdüst mit kugeligter Kornform angeboten. Das typische Aussehen solcher Pulverpartikel zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme in Abbildung 4.9 am Beispiel von Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid.

Ausführliche Angaben zur Pulversynthese sind beispielsweise in den Arbeiten von MICHALOWSKI /MIC94/ und KUSHNER et. al. /KUS88/ enthalten, eine Untersuchung zur Wechselwirkung von Pulversynthese, Verarbeitbarkeit und Mikrostruktur ist von BROOK /BRO85/ veröffentlicht worden.



**Abb. 4.9: Typische Morphologie von oxidkeramischen Spritzpulvern  
Zirkonoxid: links: gebrochen, rechts: verdüst**

Den Schwerpunkt dieser Untersuchungen bilden Aluminium- und Zirkonoxid. Sie sind als Spritzwerkstoffe in der thermischen Beschichtung weit verbreitet und können sowohl mit Flamm- als auch mit Plasmaspritzverfahren verarbeitet werden. Damit ist eine Gegenüberstellung der mit unterschiedlichen Spritzverfahren erzielten Schichteigenschaften möglich.

**Aluminiumoxid** kommt in der Natur als Korund oder Schmirgel vor, hauptsächlich gewonnen wird es aber aus Bauxit, das neben 40 % bis 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unterschiedliche Anteile an anderen Oxiden (hauptsächlich  $\text{SiO}_2$ , daneben  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  u.a.) enthält.

Je nach  $\text{SiO}_2$ -Gehalt wird der Grundstoff bis zur gewünschten Reinheit entweder trocken ( bei hohem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt), das heißt durch Brennen mit Soda und Kalk in einem Ofen, oder naß (niedriger  $\text{SiO}_2$ -Gehalt), mit NaOH in einem Autoklaven aufgeschlossen (Bayer-Verfahren). /BRE90/. Für Spritzpulver gibt die DIN 32 529 eine Reinheit von mindestens 99,5 % an.

Wegen seiner hohen Härte, den hervorragenden elektrischen Isolationseigenschaften und seiner chemischen Beständigkeit, aber auch nicht zuletzt wegen seines geringen Preises ist  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein weit verbreiteter und vielseitig eingesetzter Spritzwerkstoff, was sich auch darin zeigt, daß  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Fachliteratur bei praktischen Untersuchungen als auch in den verschiedensten Modellen und numerischen Simulationen überdurchschnittlich vertreten ist. So läßt sich an Hand dieses Werkstoffes auch am ehesten ein Vergleich zwischen verschiedenen thermischen Spritzverfahren durchführen.

**Zirkonoxid** kommt in reiner Form in der Natur als Zirkonerde (Baddeleyit, Brasilit) vor und hat seinen Platz in der thermischen Beschichtungstechnik hauptsächlich seiner geringen Wärmeleitfähigkeit und der daraus resultierenden Hauptanwendung als thermische Barriere zu verdanken. Obwohl auch in reiner Form als Spritzpulver angeboten, wird es fast ausschließlich mit unterschiedlich großer Anteilen an stabilisierenden Zusätzen, wie Yttrium- oder Calciumoxid gespritzt.

Die wesentlichsten Stoffwerte dieser Werkstoffe sind bereits in Tabelle 4.1. zusammengefaßt. Tabelle 4.4. ergänzt einige mechanische Eigenschaften. Diese beziehen sich auf kompakte (gesinterte) Körper, gelten also nicht automatisch für thermisch gespritzte Schichten. Zudem sind hier Werte für „teilstabilisiertes“ Zirkonoxid enthalten. Diese Eigenschaften können sich natürlich nach der Art und dem Anteil an stabilisierenden Zusätzen ändern. So wird beispielsweise in /SCH98/ für Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (gesintertes Material) eine deutliche Verschlechterung der Biegebruchfestigkeit und Bruchzähigkeit mit wachsendem Anteil an stabilisierendem Yttriumoxid angegeben.

**Tabelle 4.4.: Mechanische Eigenschaften oxidkeramischer Sinterkörper, /VKI99/**

Bezeichnung	Einheit	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$
Biegefestigkeit	$\text{N/mm}^2$	300	500 - 1.000
therm. Ausdehnungskoeffizient (30 °C - 600 °C)	$10^{-6} \text{ K}^{-1}$	5 - 8	8 - 12
E-Modul	GPa	300 - 380	140 - 210
Härte (HV)	$10^3 \text{ N/mm}^2$	17 - 23	12 - 20
maximale Einsatztemperatur	°C	1.400 - 1.700	900 - 1.500

Von zunehmender Bedeutung sind Anwendungen von Oxidkeramiken für elektrische Isolationszwecke. In Tabelle 4.5. sind daher einige elektrische Eigenschaften angegeben. Auch hier gilt, daß sich die Zahlen auf kompaktes Material beziehen.

**Tabelle 4.5.: Elektrische Eigenschaften von Oxidkeramiken, /DUB90/**

	Einheit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	YSZ (93/7)
rel. Dielektrizitätskonstante	/	6 - 9	28 - 78	23
Verlustwinkel tanδ	/	50 – 70 · 10 <sup>-4</sup>	k.A.	68 · 10 <sup>-4</sup>
spezifischer Widerstand (300°C)	MΩ/cm	1 x 10 <sup>13</sup>	k.A.	k.A.
Durchschlagfestigkeit	kV/mm	13 - 20	über 3 kV leitend!	4,25

#### 4.3.2. Eigenschaften thermisch gespritzter Oxidkeramik-Spritzschichten

Ebenso vielfältig wie die thermischen Spritzverfahren und die unterschiedlichsten Parameter, die zur Herstellung von Oxidkeramik-Schichten in der thermischen Beschichtungstechnik eingesetzt werden, sind auch die in der Literatur publizierten Angaben über wichtige Eigenschaften dieser Schichten. Dies ist dadurch bedingt, daß mit der Optimierung eines Spritzverfahrens für einen Werkstoff meist ein spezielles Anwendungsfeld verknüpft ist, also die Priorität auf eine oder einige wenige Eigenschaften aus dem Gesamtspektrum gelegt wird.

Da sich auch die Untersuchungsmethoden und Meßverfahren teilweise stark voneinander unterscheiden, ist es schwer, allgemeine Aussagen oder Tendenzen herauszuarbeiten. Spezielle, herausragende Schichteigenschaften können daher nicht einem speziellen Spritzverfahren zugeordnet werden, ebenso, wie sich aus der Wahl eines Spritzverfahrens nicht unbedingt spezielle Eigenschaften ableiten lassen.

In der folgenden tabellarischen Übersicht zu publizierten Eigenschaften thermisch gespritzter Aluminium- (Tabelle 4.6.) und (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierter) Zirkonoxidschichten (Tabelle 4.7.) sind nur Eigenschaften angegeben, deren Meßmethoden untereinander vergleichbar sind, deshalb wurden die Kenngrößen für Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit ausgeklammert, da gerade hier eine große Anzahl von Geräten und Methoden verfügbar ist und sich daher die Ergebnisse von verschiedenen Autoren nur schwer vergleichen und bewerten lassen.

Tabelle 4.6.: Eigenschaften Aluminiumoxid-Spritzschichten (exemplarisch)

Schicht	Verfahren	Porosität (%)	Härte (HV)	Haftung (MPa)	Quelle, Anmerkungen
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DC-APS	/	780 ± 98	/	NIE93
		3 - 42	450 - 1.250		ARA88
		/	1.039 ± 88		BET92
			1.000	19,8 ± 3,4 bis 54	GYE91
		4	1.650		PIN91
		4,8	1.090		STE93
		7,62	1.301 ± 15	> 40	MEL93
			719		TAK91
	DC-VPS		1.312		
	HPPS	8 - 12	800 - 1.000	14 - 27	GRA90
	HPPS	1	976-1.027		JUN96
	HVOF	2,1	926		HIR93
	HVOF		945		KRE91
	HVOF (Stab)	2 - 8	1.000	25	HAR99
	D-Gun		1.023 ± 52		NIE93
	D-Gun	1,5	1.200	30,0	BOR90
	D-Gun	2	1.150		TUC82

Für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegen Angaben über die elektrischen Eigenschaften von plasmagespritzten Schichten vor. So haben FILMER et al. /FIL90/ beispielsweise dielektrische Eigenschaften an Schichten gemessen, die mit Ar/H<sub>2</sub> - bzw Ar/N<sub>2</sub> -Plasma gespritzt wurden. Bei Porositäten zwischen 6 % und 9 % lagen hier die Resultate im Bereich von 17 kV/mm bis 36 kV/mm (Gleichspannung), ohne aus den Resultaten Vorteile für ein spezielles Plasmagasgemisch erkennen zu können. PAWLOWSKI /PAW95/ listet Angaben verschiedener Autoren auf, wobei das Spektrum von 20 kV/mm bis 200 kV/mm (Gleichspannung) reicht.

In /PAW95/ ist auch erwähnt, daß speziell DC-plasmagespritzte Schichten stark hygroskopisch sind, so daß eindringende Feuchtigkeit die Isolationseigenschaften drastisch verschlechtern kann. Gewöhnlich werden solche Schichten zusätzlich mit Harzen oder Polymeren versiegelt.

Bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beeinflusst ein hoher Porenanteil zudem die elektrische Isolationseigenschaften negativ, da die eingeschlossenen Luftstrecken eine deutlich geringere Durchschlagfestigkeit haben als die Keramik selbst.

Tabelle 4.7.: Eigenschaften Zirkonoxid-Spritzschichten (exemplarisch)

Schicht	Verfahren	Porosität (%)	Härte (HV)	Haftung (MPa)	Quelle
YSZ <sup>*)</sup>	DC-APS	10 -20			COU898
		/	738 ± 66	50 ± 2	BIA95
		14,2	1.210	/	AGE98
		15,40	930	/	Unterschall-Torch Überschall-Torch
			1.059 ± 29	38 ± 5	HAD96
		4,9 - 7,1	680 - 800	56 ± 7	SAM96
		4 - 10	400 - 600		KVE88
		9,5	600		PAW85
		11,6	700	44	TEI95
	VPS	2,5 - 6		40 - 50 <sup>**)</sup>	BAC99
	HVOF (Stab)	1 - 2	700	20	HAR99
	DC	18,3	550	19	bei Überdruck (Argon, p = 2 atm)
	PVD		1.000	66	

\*) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil: 7 bis 8 Gew.%,

\*\*\*) mit Haftvermittlerschicht (NiCrAlY)

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten (unabhängig vom Verfahren) mit geringerer Porosität und höherer Vickers-Härte gespritzt werden können, wobei mit HVOF bessere Resultate erzielt werden. Die Porosität von Zirkonoxid-Schichten ist höher, als die vergleichbarer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Schichten. Dies läßt sich damit erklären, daß bei vergleichbaren Verfahrensparametern Zirkonoxid wegen seiner schlechteren thermischen Leitfähigkeit schlechter aufgeschmolzen wird, was dazu führt, daß der Anteil an partiell oder nicht geschmolzenen Partikeln in der Schicht höher ist. Gerade um solche Partikel sind vermehrt Poren zu finden.

Wie diese Übersicht verdeutlicht, wird fast immer auf die Minimierung der Porosität hingearbeitet, was gleichzeitig mit einer Erhöhung der Härte verknüpft ist. Das resultiert aus den Anwendungen beider Keramiken in Bereichen, wo neben den spezifischen Werkstoffeigenschaften ein guter Verschleißschutz gefordert ist.

Die im Mittel höheren Werte der Haftzugfestigkeit für das teilstabilisierte Zirkonoxid sind - obwohl in der Literatur teilweise nicht explizit vermerkt - darauf zurückzuführen, daß hier meist mit Zwischenschichten zur besseren Haftung gearbeitet wird, da für diese thermisch meist stark belasteten Schichten auch auf eine gute Thermoschockbeständigkeit geachtet werden muß. Aus gleichem Grunde werden auch Zirkonoxid-Schichten erzeugt, die zum Ausgleich von Spannungen infolge thermischer Dehnung mikrorissig sind /TAK99, SON99/.

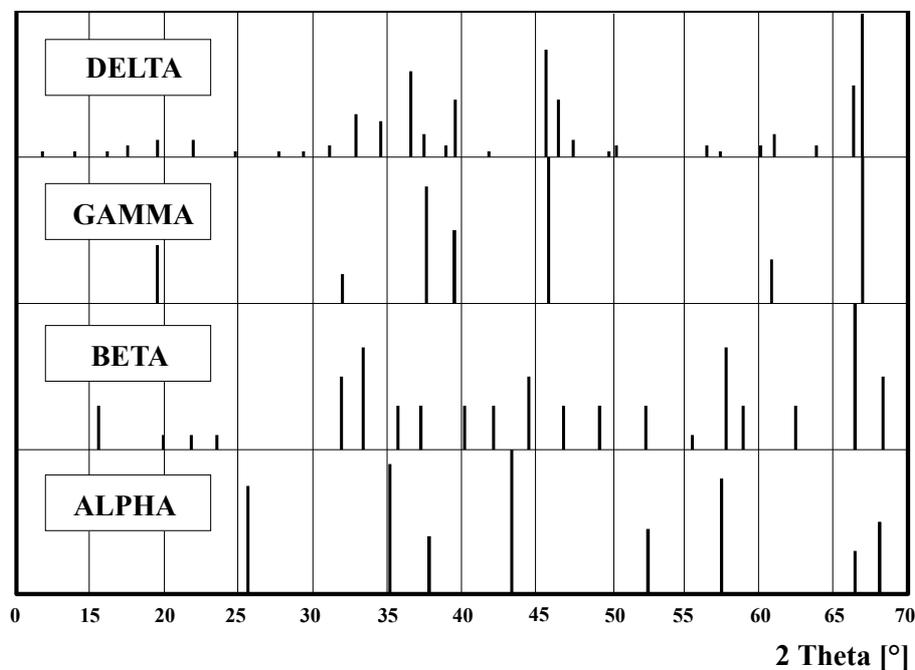
### 4.3.3. Phasenumwandlungen beim thermischen Spritzen von $\text{Al}_2\text{O}_3$

Die kristalline Struktur eines Stoffes kann mittels Röntgendiffraktometrie (X-Ray-Diffraction, XRD) untersucht werden. Die Reflexionen von den am häufigsten auftretenden Gitterebenen führen zu typischen Peaks, deren Lage in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel  $2\Theta$  im ASTM-Standard of Materials in sogenannten JCPDS-Files zusammengefaßt ist. So ist die Identifikation von Stoffen und ihren einzelnen Modifikationen möglich, aber keine direkte Aussage über die quantitative Verteilung nebeneinander existierender Phasen, wie sie in Spritzschichten normalerweise vorliegen.

Aluminiumoxid kommt in der Natur nur in einer thermodynamisch stabilen Modifikation, der sogenannten Alpha-Modifikation (Korund) vor. Neben dieser existieren laut ASTM-Standard mindestens 9 weitere, metastabile Zustände, die sich durch unterschiedliche Wärmebehandlungen synthetisieren lassen. Von diesen in der Tabelle 4.8 als Übersicht dargestellten Kristallmodifikationen sind neben der natürlichen nur die Beta-, Gamma und Delta-Phase ausführlich untersucht und beschrieben.

Die anderen Modifikationen sind im ASTM-Standard dagegen oft nur anhand einer Literaturstelle belegt, nähere Angaben zur Kristallstruktur und den Eigenschaften fehlen zumeist. Die Lage ihrer Hauptpeaks stimmt teilweise mit den in Abb. 4.10 dargestellten Peaks der wichtigsten 4 Kristallformen überein, so daß es sich möglicherweise auch nur um ungewöhnliche Erscheinungsformen dieser Phasen handeln kann.

Wie aus Abb. 4.10 ersichtlich wird, ist durch die Vielzahl der möglichen Peaks, ihre teilweise dicht zusammenliegende Position und Überschneidungen die Trennung bzw. eindeutige Identifikation der metastabilen Phasen nicht einfach, da in thermisch gespritzten Schichten eingebaute Eigenspannungen zu leichten Verschiebungen der Peaklage und zur Verbreiterung der einzelnen Peaks führen.

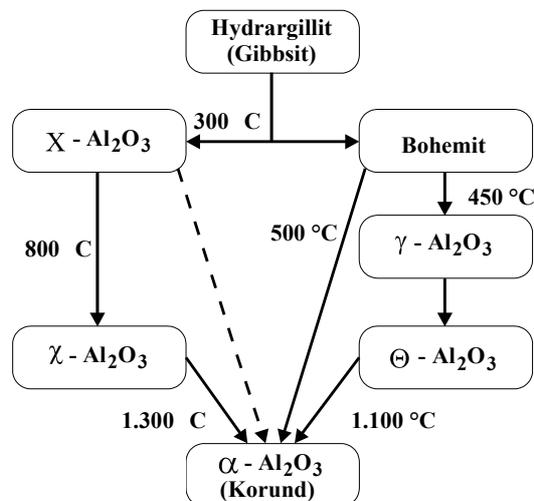


**Bild 4.10.: Lage der Röntgen-Diffraktometrie-Peaks für die wichtigsten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen laut ASTM-Standard**

Tabelle 4.8: Unterschiedliche Modifikationen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach ASTM-Standard

Bezeichnung	Symbol	Kristallsystem	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Anmerkungen	JCPDS-Files
Alpha	$\alpha$	trigonal	3,987	Schmirgel oder Korund	10-173
Beta	$\beta$	hexagonal	3,30	kein reines $\text{Al}_2\text{O}_3$	10-414
Gamma	$\gamma$	kubisch	3,47	Synthetisiert durch langsamen Übergang von Alpha bei 1.000 °C	29-1486 29-63 10-425
Delta	$\delta$	tetragonal	3,653	Synthetisiert durch Erhitzung von Bohemit zu Gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ und weiter bei 450 °C zu Delta- $\text{Al}_2\text{O}_3$ oder durch Wärmebehandlung von Alpha bei 1.000 °C in Wasserdampf	16-394 4-0877
Eta	$\eta$	tetragonal	/	wahrscheinlich spinell-ähnlich, hergestellt durch Wärmebehandlung von Beta- $\text{Al}_2\text{O}_3$ bei 400 °C an Luft	4-0875
Epsilon	$\epsilon$	hexagonal	/	oberhalb von 1.930 °C stabil	21-10
Kappa	$\kappa$	/	/	hergestellt durch Wärmebehandlung von Alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3$ bei 1.000 °C an Luft	4-0878
Chi	$\chi$	hexagonal	/	hergestellt bei Aufheizung von Gibbsit auf 470 °C	13-373
Theta	$\Theta$	monoklin	/	hergestellt aus synthetischem Eta- $\text{Al}_2\text{O}_3$	23-1009
Iota	$\iota$	/	/	mullitähnliche Schicht mit 1 % $\text{SiO}_2$ , hergestellt durch Quenchen einer Cryolith-Schmelze	

In Abb. 4.11. sind die Temperaturbereiche der Phasentransformationen des Aluminiumoxides am Beispiel der Entwässerung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Hydrargillit) dargestellt. Wegen der Existenz dieser definierten Umwandlungstemperaturen ist zu erwarten, daß auch bei der Abkühlung der schmelzflüssigen Partikel unter den jeweils vorherrschenden Bedingungen des Plasmaspritzens Phasentransformationen auftreten.

Abb. 4.11.: Entwässerung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /HIN71/

Phasenumwandlungen sind mit Änderungen von Stoffeigenschaften verknüpft, wie sie schon in Tabelle 4.8. am Beispiel der Dichte deutlich erkennbar sind. Da die Dichteänderung mit einer Änderung des Volumens einhergeht, führt sie in Plasma- und HVOF-gespritzten Schichten zu Eigenspannungen und/oder erhöhter Porosität. Eine ausführlichere Übersicht über die Stoffwerte der wichtigsten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen stammt von C. ROBERT et al. /ROB99/. Sie ist in Tabelle 4.9. auszugsweise wiedergegeben.

**Tabelle 4.9: Eigenschaften verschiedener  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen, nach /ROB99/**

		<b>Alpha</b>	<b>Delta</b>	<b>Gamma</b>	<b>Schmelze</b>
Dichte	kg/m <sup>3</sup>	4.000	3.800	3.600	2.900
spezifische Wärme	J/kg K	1.363	1.402	1.425	1.888
Schmelztemperatur	K	2.327	2.308	2.289	
Schmelzwärme	kJ/kg	1.090	915	770	
linearer Ausdehnungskoeffizient	mm/s K	2,47	2,11	1,80	

Ebenso wird die für tribologische Anwendungen wichtige Mikrohärtigkeit der Schichten (z. B. Mohs-Härte 9 für Alpha und 5,5 - 6,0 für Beta, nach /HIN1/) die Wärmeleitfähigkeit (bei 100 °C 30 W/m K für Alpha und 17 W/m K für Gamma, nach /LID94/), aber auch ihre Korrosionsschutzfähigkeit /CHR97/ durch Phasentransformationen negativ beeinflusst. Die kubische Gamma-Modifikation ist im Gegensatz zur hexagonal-rhomboedrischen Alpha-Phase in Säuren und Basen löslich /BRE90/.

Als Ausgangspulver für das thermische Spritzen von Aluminiumoxid wird - unabhängig vom Verfahren - fast ausschließlich gebrochener Korund angeboten, d. h. es dominiert die thermodynamisch stabile Alpha-Modifikation. Neben ihr existiert zumeist eine weitere Phase, die als Beta identifiziert wird, bei der es sich aber wahrscheinlich um eine Verbindung der Formel  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  /LIM96/ oder auch  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$  /HIN71/, also eine Verunreinigung handelt, deren Existenz auf das Gewinnungsverfahren von Aluminiumoxidpulver, als Rückstand des Auswaschens mit NaOH zurückgeführt werden kann. Beim Spritzen des Pulvers kann eine intensive Gelbfärbung des Plasmastrahles beobachtet werden, verursacht durch die Na-D-Linien.

Für die DCP- und HVOF-Verfahren werden in der Literatur immer Phasenumwandlungen bei der Analyse der Schichteigenschaften beschrieben, meist wird neben dem Alpha des Ausgangspulvers die Gamma-Modifikation als dominierend angegeben (z. B. /PHE83/, /BEC96/, /LUT96/ für verschiedene DC-Plasmaspritzverfahren oder /LIM96/ für das Flammgespritzen).

Zur Verdeutlichung von Größenordnungen der Phasentransformation beim thermischen Spritzen von Aluminiumoxid können die Untersuchungen von NIEMI /NIE95/ bzw. TAKAHASHI /TAK95/ und ihren Mitautoren dienen: NIEMI untersuchte drei verschiedene Spritzverfahren (respektive drei verschiedene Partikelgeschwindigkeiten) und ermittelte das Verhältnis von Alpha zu Gamma mit 1:4 für atmosphärisches DC-Plasmaspritzen, 2:3 für High-Power-Plasmaspritzen und 0:5 beim Detonations-Flammgespritzen. TAKAHASHI untersuchte die Gamma-Anteile in atmosphärisch DC-plasmaspritzten Schichten in Abhängigkeit vom Substratabstand und gibt Werte zwischen 90 % (Abstand: 90 mm) und 98 % (Abstand: 180 mm) Gamma-Phase an.

Über die Herstellung einer Alpha-Schicht wurde für ein nicht-thermisches Plasma-CVD-Verfahren in /CHO83/ berichtet, bei dem diese dünnen Schichten bei Abscheidetemperaturen um 1.200 °C erhalten wurden. Lagen die Temperaturen dagegen um 900 °C wurden auch hier Gamma-Anteile gefunden.

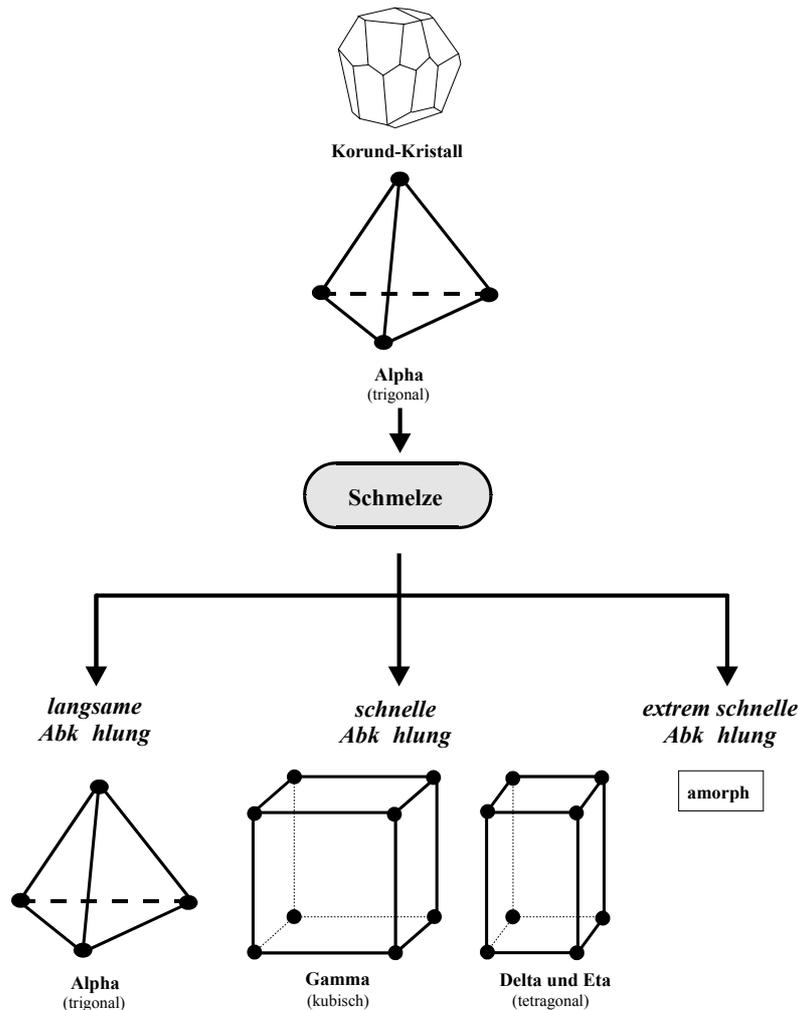
Metastabile Phasen bilden sich beim Plasmaspritzen während der raschen Abkühlung der schmelzflüssigen Partikel auf der Substratoberfläche. Im wesentlichen bestimmend für die Kristallstruktur ist dabei die Abkühlgeschwindigkeit, wobei ähnlich der Erstarrung einer Metallschmelze das Spektrum von amorphen Anteilen bei extrem hohen Abkühlgeschwindigkeiten bis zur umwandlungsfreien Erstarrung bei sehr geringen Werten reichen kann (Abb. 4.12). Durch gezielte thermische Nachbehandlung ist eine Rücktransformation in die Alpha-Modifikation möglich.

Nach LIMA und BERGMANN /LIM96/ erklärt sich die Phasenumwandlung aus der Nukleationskinetik. Danach bildet sich im Verlaufe der Abkühlung die metastabile Phase zuerst, weil sie die geringere Nukleationsenergie-Barriere zu überwinden haben, was vorzugsweise dann passiert, wenn die Schmelze stark, also auch schnell unterkühlt wird. Unter diesen Bedingungen bildet sich vorzugsweise Gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ähnlich wird die Phasenumwandlung auch von McPHERSON /PHE83/ als Folge der geringeren Grenzflächenenergie der Gamma-Phase an der Grenze zwischen flüssiger und fester Phase bei hohen Abkühlraten begründet.

MOORE et al. /MOO61/ haben Aluminiumoxidpartikel in verschiedenen Pulverfraktionen mit HVOF in eine lange Kupferröhre bzw. in Wasser und Eis gespritzt und fanden dabei unter anderem, daß größere Partikel kristallin unverändert vorlagen dagegen kleinere, aber auch deformierte größere sich in Gamma umwandeln und erklären das damit, daß Alpha dann entsteht, wenn die Quenchrates der Partikel einen kritischen Wert unterschreitet, die Abkühlung also langsamer erfolgt. Als die sich bildende Phase analysierten sie Eta, wiesen aber bereits darauf hin, daß es sich wohl auch um Gamma handeln kann. Auf Platinsubstraten finden sie in Abhängigkeit von der Substrattemperatur unterschiedliche Anteile der metastabilen Phase, wobei sie auf der Basis der Auswertung von mikroskopischen Aufnahmen mit polarisiertem Licht einen linearen Zusammenhang mit den geringsten Anteilen an Eta (oder Gamma) bei hohen Substrattemperaturen (nur noch 15 % bei 800 °C) feststellten.

Die Autoren /MOO61/ stellen zudem den Einfluß der Verformung auf die Kristallisation heraus. Da eine stärker ausgeprägte Verformung, also die größere Fläche eines Splats zu einer schnelleren Abkühlung durch Wärmeleitung auf das Substrat bzw. durch Strahlung führt, setzten Phasenumwandlungen vorzugsweise in den Partikeln ein, die im Auftreffmoment eine höhere Temperatur und damit eine geringere Viskosität gehabt haben, sich so stärker verformten und schneller abkühlten.



**Abb. 4.12.: Bedeutung der Abkühlgeschwindigkeit für die Bildung der unterschiedlichen Kristallmodifikationen bei Aluminiumoxid**

ERWIN /ERW52/ führt die Phasentransformationen darauf zurück, daß bei der Erstarrung die Ionen zu ihren entgültigen Positionen durch Diffusionsvorgänge gelangen, wobei die Sauerstoffionen ihre Positionen schneller erreichen, dagegen die Aluminiumionen langsam durch das Sauerstoff-Netzwerk diffundieren. Bei schnellen Abkühlvorgängen erreichen diese Ionen ihre thermodynamisch stabile Position also nicht oder nur anteilig, es treten Umwandlungen auf.

Ist die Abkühlgeschwindigkeit der kleinen und schnellen Partikel beim thermischen Spritzen und damit die Gefahr von Phasenumwandlungen beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verfahrensbedingt hoch, so besteht die Möglichkeit einer Alpha- Stabilisierung mit anderen Metalloxiden, wie sie in /CHR97/ am Beispiel des Zusatzes von Chromoxid beschrieben wird.

Hier sollen die hexagonal-rhombischen Kristalle des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , in denen die Pyramidenstruktur des trigonalen Alpha-Gitters gut zu erkennen ist, als Kristallisationskeime der heterogenen Keimbildung agieren (zusätzlich zu einer angestrebten Erhöhung der Härte). Erst bei 20 % Chromoxid allerdings konnten hier Alpha-Schichten gespritzt werden.

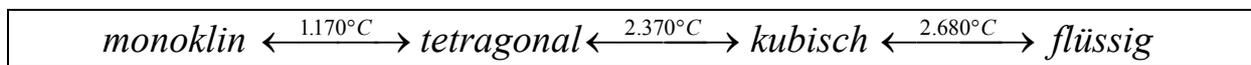
Eine weitere, speziell beim HVOF verbreitete Maßnahme zur Erhöhung des Alpha-Anteiles in den Schichten, ist die Wahl eines Korngrößenbereiches, bei dem ein gewisser Anteil der Partikel zu groß ist, um während des Aufenthaltes im Plasmastrahl aufgeschmolzen zu werden und damit als Alpha-Phase in die Schicht eingebaut wird.

Aufbauend auf diesen Aussagen ist also für das ICP-Spritzen von Aluminiumoxid zu erwarten, daß hier Phasenumwandlungen nur wenig oder nicht auftreten, da allein schon durch die Verwendung von Pulverpartikeln, deren mittlere Größe mehr als das Doppelte der üblichen Werte von DCP oder HVOF beträgt und die mit geringer Geschwindigkeit auf dem Substrat auftreffen, eine verlangsamte Abkühlung zu erwarten ist. Eine erste Bestätigung dieser Annahme lieferten BORGIANNI et al. bereits 1969 /BOR69/. Erst mit dem zunehmenden Interesse am ICP-Spritzen, also etwa 20 Jahre später finden sich neue Hinweise, so beispielsweise in einer Arbeit von TAKEUSHI und seinen Mitautoren /TAK87/.

Die Möglichkeit der Erzeugung von vorwiegend aus der Alpha-Phase bestehenden Schichten mit dem ICP schließt allerdings nicht aus, daß sich beim Einsatz solcher Schichten in der Praxis, das heißt beim Einsatz im Bereich der Umwandlungstemperaturen, metastabile Kristallphasen bilden können. Da aber plasmagespritztes Aluminiumoxid meist nicht bei solch hohen Temperaturen eingesetzt wird, betrifft dies vorwiegend den zweiten Schwerpunktwerkstoff dieser Untersuchungen, das Zirkonoxid.

Grundsätzlich gelten die am Beispiel von Aluminiumoxid dargelegten Mechanismen der Phasenumwandlung auch für Zirkonoxid.

Nach BERNHARD et al. /BER88/ sind bei reinem Zirkonoxid folgende Phasentransformationen möglich:



Die zur Identifikation mit XRD gehörigen JCPDS-Files des ASTM-Standards of Materials sind:

- 24-1165 für die monokline
- 80-2156 für die tetragonale und
- 30-1468 für die kubische Modifikation des Zirkonoxides

Bei der Abkühlung ist mit der Umwandlung von der tetragonalen in die monokline Kristallform eine Volumenzunahme von 3 % bis 4 % verbunden, die zu Spannungen und Rissen führen kann /BER88/.

Allerdings neigt dieser Werkstoff schon ab Temperaturen von 1.800 °C zur Sublimation, so daß das thermische Spritzen von reinem ZrO<sub>2</sub> nicht Stand der Technik ist. Aus diesem Grund und zur Phasenstabilisierung wird Zirkonoxid nur mit Zusatz von meist Yttrium-, aber auch Calcium- oder Magnesiumoxid, in unterschiedlichen Gewichtsanteilen gespritzt.

CRABOS et al. /CRA96/ berichtet, daß die thermische Leitfähigkeit von ICP-gespritzten Schichten mit einem Anteil der tetragonalen Phase von 96 % um 45 % unter dem Wert einer DCP-gespritzten Schicht mit 87 % dieser Phase gelegen hat.

Abb. 4.13 zeigt das Phasendiagramm des binären Systems Zirkonoxid - Yttriumoxid mit den unterschiedlichen Existenzbereichen der Modifikationen. AGETHEN und seinen Co-Autoren /AGH85/ geben Phasendiagramme auch für andere stabilisierende, metalloxidische Zusätze an.

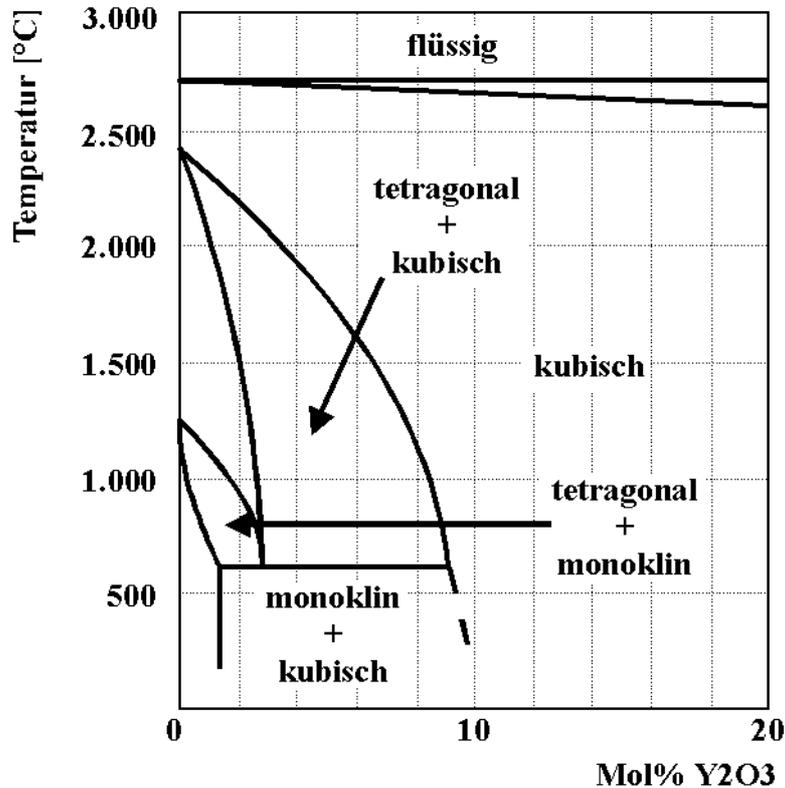


Abb. 4.13: Phasendiagramm des binären Systems  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , nach /AGH85/

Von SCHÄFER und SCHUBERT /SCHÄ98/ wird nach dem Anteil an Yttriumoxid unterschieden in:

- tetragonale Zirkon-Polykristalle (**T**etragonal **Z**irconia **P**olycrystals, 2 bis 3 mol-%  $Y_2O_3$ )
- teilstabilisiertes Zirkonoxid (**P**artially **S**tabilizes **Z**irconia, 5 bis 7 mol-%  $Y_2O_3$ )
- kubisch stabilisiertes Zirkonoxid (**C**ubic **S**tabilized **Z**irconia, > 8 mol-%  $Y_2O_3$ )

Während für die PSZ-Keramik die tetragonale Phase noch mit 40 Vol.-% vertreten ist, liegt beim CSZ der Stabilisatorgehalt und die Sintertemperatur hoch genug um das kubische Phasenfeld zu erreichen, so daß ein einphasiges Gefüge mit Kristallen entsteht, die zwischen 10  $\mu m$  und 150  $\mu m$  groß sein können.

Im Rahmen dieser Arbeit wird Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid mit einem  $Y_2O_3$ -Anteil von 8 Mol-Prozent, also laut der oben genannten Gliederung, kubisch stabilisiertes Pulver verwendet.

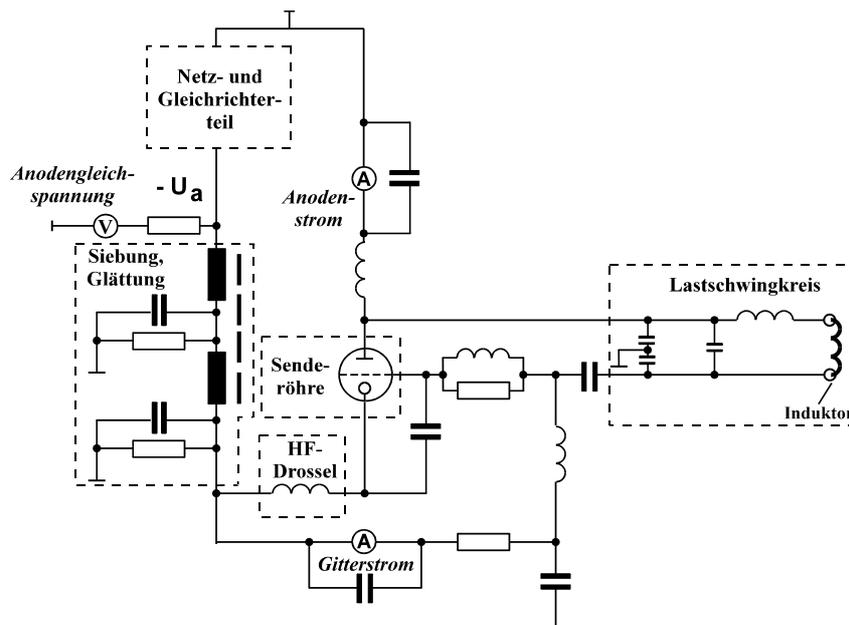
## 5. Versuchsanlage zur IC-Plasmagenerierung und Eigenschaften des Plasmas

### 5.1. Der HF-Generator

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde ein HF-Generator der Fa. Hüttinger, Freiburg (Typ IG 25/400, konzipiert für die induktive Erwärmung metallischer Werkstücke) benutzt. Seine wichtigsten Bestandteile sind der Röhrengenerator (Triode) und der Lastschwingkreis. Die Speisung der Röhre erfolgt durch ein Netz- und Gleichrichterteil, bestehend aus einem Transformator für die Anodenspannung und einer Dreiphasen-Vollweg-Gleichrichtung. Die abgegebene Gleichspannung wird über ein L-C-Glied geglättet und über eine HF-Drossel zur Katode der Senderöhre geführt. Der negative Pol der Gleichspannungsquelle liegt auf Hochspannung (Abb. 5.1).

Der Lastschwingkreis (L-C-Parallelkreis) bestimmt durch Rückkopplung im wesentlichen die Frequenz des HF-Generators. Seine Induktivität setzt sich aus der Induktionsspule zusammen, in der das Plasma generiert wird, dem Plasma („Werkstück“) selbst und einer veränderbaren Zusatzinduktivität. Durch die Veränderung dieser Induktivität wird der Lastschwingkreis mit dem Ziel der Optimierung der Leistungseinkopplung an den Generator angepaßt. Der HF-Generator ist so ausgelegt, daß auch bei Änderung der Induktivität, oder auch durch das Zu- bzw. Abschalten von Kapazitäten im Lastschwingkreis in gewissen Grenzen ein stabiler Betrieb bei Frequenzen um 4 MHz möglich ist.

Die Senderöhre sowie die Kondensatoren und Induktivitäten des Lastschwingkreises sind über drei getrennte, überwachte Kreise (für die Röhre, die Kondensatoren und die Spulen) wassergekühlt. Zur Einhaltung der EMV-Bestimmung ist der Generator durch das Gehäuse und zusätzlich mittels darunterliegenden Aluminiumplatten abgeschirmt. Nur die aus dem Gehäuse herausragende Induktionsspule muß durch gesonderte Maßnahmen geschirmt werden.



**Abb. 5.1: Vereinfachtes Schaltbild von HF-Generator und Lastschwingkreises**

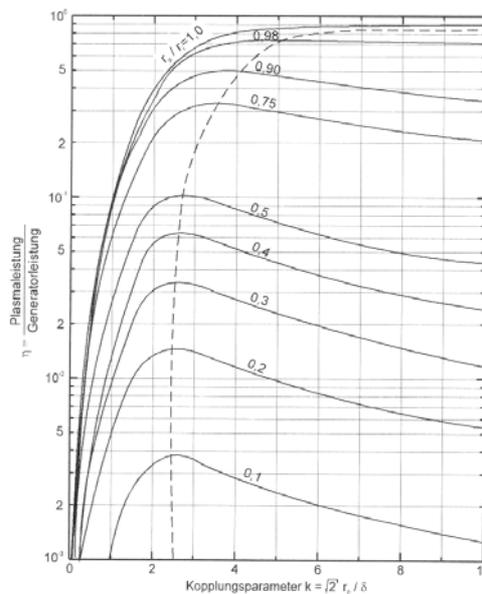
## 5.2 Der Plasmaerzeuger

Unter dem Begriff „Plasmaerzeuger“ sind hier die wassergekühlte Induktionsspule und die sich in ihr befindenden konzentrischen Rohre mit ihren jeweiligen Gaszuführungen zusammengefaßt. Seine konkrete Ausführung und seine Dimensionen werden von der Leistung des HF-Generators und dem Anwendungsfall bestimmt.

Aus der bekannten Leistung des HF-Generators läßt sich der Radius des zu generierenden Plasmas abschätzen. Hierzu dienen entweder empirisch gewonnene Erfahrungen oder Modelle. So liegen umfangreiche Studien zur Leistungseinkopplung in das Plasma von MENSING und BOEDECKER /MEN69/ vor. Sie definierten den sogenannten Kopplungsfaktor  $k$ :

$$k = \sqrt{2} \frac{r_p}{\delta} \quad (5.1)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Kopplungsfaktor  $k$  und dem Wirkungsgrad  $\eta$  der Energieeinkopplung ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Parameter ist das Verhältnis von Plasma- und Induktorradius  $\left( \frac{r_p}{r_i} \right)$ .



**Abb. 5.2: Abhängigkeit des Wirkungsgrades der Energieeinkopplung vom Kopplungsfaktor, nach /MEN69/**

Für eine Frequenz von 4 MHz beträgt die äquivalente Eindringtiefe in Argon bei einer Plasmatemperatur von 10.000 K 4,5 mm.

Die Maxima der Kurven in Abb. 5.2. liegen für den angestrebten hohen Wirkungsgrad der Energieeinkopplung bei einem Kopplungsfaktor von 3 , woraus sich ein Plasmaradius von  $\frac{3}{\sqrt{2}} \cdot r_p \approx 2,1 \cdot \delta \approx 9,5 \text{ mm}$  ergibt.

Technisch machbar und daher anzustreben ist ein Verhältnis  $\frac{r_p}{r_i} = 0,7$  /NUT95/ und damit ein Induktorradius von 13,6 mm für dieses Beispiel.

Aus der Gleichung zur Berechnung der Induktivität L einlagiger Zylinderspulen:

$$L = w^2 \frac{2 r_i}{l_i} K \quad (5.2)$$

w - Windungszahl,  $l_i$  - Spulenlänge, K - Hilfsfunktion, in Abhängigkeit von  $\frac{2 r_i}{l_i}$  z. B. in

/FRI76/

läßt sich dann für übliche Windungszahlen von 3 bis 5 und eine sich konstruktiv ergebende Spulenlänge die Induktivität des Induktors und der Zusatzinduktivität ermitteln. Zur Berechnung der Schwingkreis Kapazität C kann für eine vorgegebene Frequenz die THOMSON'schen Schwingungsformel für Resonanz:

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{L \cdot C}} \quad (5.3)$$

benutzt werden.

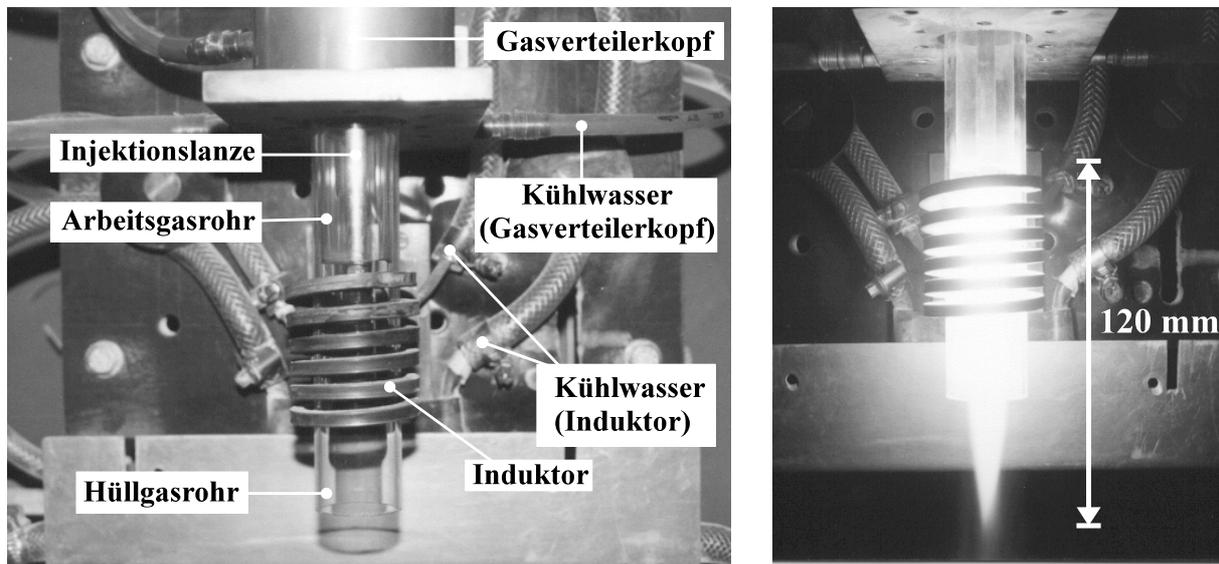
Für den verwendeten Plasmaerzeuger wurde eine etwa 50 mm lange Induktionsspule mit 6 Windungen und einem Innendurchmesser von 36 mm hergestellt. Sie besteht aus Kupferhohlmaterial mit quadratischem Querschnitt (6 mm x 6 mm).

Das Arbeitsgas wird axial und das Hüllgas tangential zugeführt, wobei die Zufuhr des Hüllgases zusätzlich mit einer Neigung von  $63^\circ$  gegen die Vertikale erfolgt. Das Gas umwirbelt das Plasma. Mit dieser Art der Gaskonfiguration hat GOETZ /GOE91/ die höchsten Plasmaleistungen bei konstanter Generatorleistung ermittelt, wobei die Art der Gaszuführung die Plasmaleistung, sowie Stabilität und Aussehen des Plasmas wesentlich stärker beeinflusst als der Gasdurchfluß.

Deshalb erfolgt auch bei dem verwendeten Plasmaerzeuger die Festlegung der Gasdurchsätze nicht in erster Linie nach der Plasmaleistung, sondern nach der visuellen Beurteilung des Plasmas und der Standzeit des thermisch am stärksten belasteten Hüllgasrohres.

Arbeits- und Hüllgasrohr des in Abb. 5.3. (ohne die sonst zusätzlich angebrachte EMV- und UV-Abschirmung) dargestellten Plasmaerzeugers, bestehen aus Quarz, die Zufuhr von Pulver und Trägergas erfolgt über eine wassergekühlte Injektionslanze aus Edelstahl, deren Spitze sich an der Oberkante der zweiten Windung des sechswindigen Induktors, also direkt im Plasmakern befindet. Die Durchmesser von Rohren und Lanze, sowie die -wenn nicht anders angegeben- festgelegten Gasdurchsätze sind der Tabelle 5.1 zu entnehmen.

Zur Verbesserung der Kühlung des Hüllgasrohres und damit zur Verlängerung seiner Standzeiten kann dem Hüllgas ein geringer Anteil Stickstoff zugesetzt werden, was zu einer deutlichen Reduktion des sichtbaren Plasmadurchmessers führt. Bei Betrieb mit Argon lag dieser bei etwa 20 mm, bei zusätzlich geringen Mengen Stickstoff im Hüllgas bei 15 mm.



**Abb. 5.3: Der verwendete IC-Plasmaerzeuger: Hauptbestandteile und erzeugtes Argonplasma**

Die Einstellung der Gasdurchsätze für Arbeits- und Hüllgas erfolgt nach Kalibrierung über den Druckabfall an definierten Strömungswiderständen.

**Tabelle.5.1: Dimensionen und Gasdurchsätze des verwendeten Plasmaerzeugers**

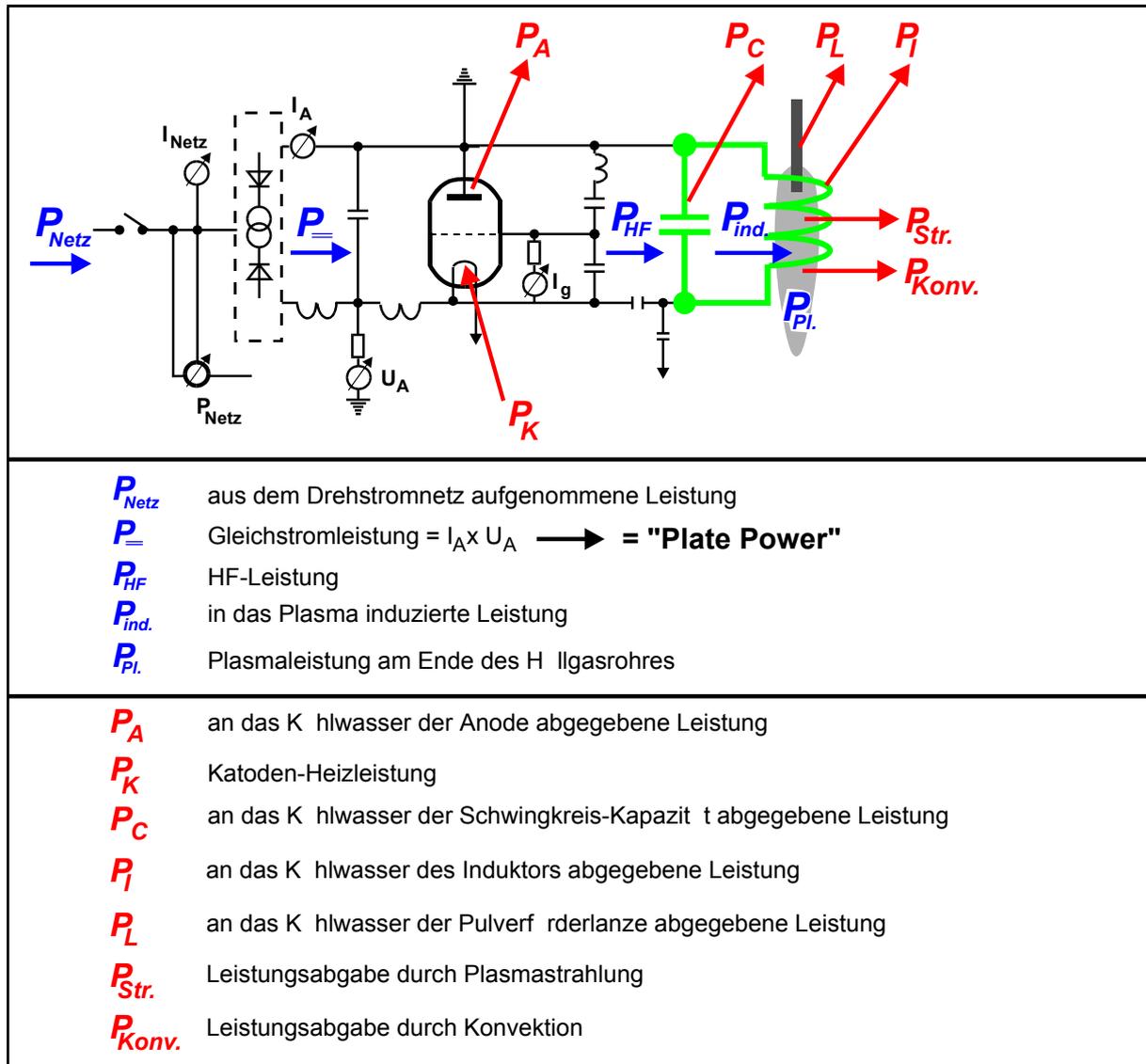
	Innen- durchmesser [mm]	Gasdurchsatz [slpm]	Anmerkungen
Induktor	36		6 Windungen, 50 mm lang
Arbeitsgas	22	6,7	Argon
Hüllgas	27	33,3 - 41,7	Argon und Argon/N <sub>2</sub> (bis max. 5 Vol-%)
Trägergas	2,0	2,0	Argon, = Minimum des verwendeten METCO-Pulverförderes

Das Plasma zündet unter atmosphärischen Bedingungen nicht selbständig, sondern muß mittels einer Zündhilfe gezündet werden, die -kurzzeitig in die Entladungszone eingeführt- die notwendigen Ladungsträger durch Thermoemission bereitstellt.

### 5.3. Plasmaeigenschaften

#### 5.3.1. Betrachtungen zur Generator- und Plasmaleistung

Zur Ermittlung einer Leistungsbilanz der IC-Plasmaerzeugung sind eine Vielzahl einzelner Anteile zu berücksichtigen, die schematisch in Abb. 5.4 dargestellt sind.



**Abb. 5.4: Leistungsanteile bei der IC-Plasmaerzeugung**

Die Leistung kann am HF-Generator über die Anodengleichspannung  $U_{\text{A}}$  der Röhre im HF-Generator eingestellt werden, wobei sich ihr als „Plate Power“ bezeichneter Wert aus dem Produkt von Anodenspannung und -strom ergibt.

Die Ermittlung der HF-Leistung am Lastschwingkreis bei hohen Frequenzen und Leistungen ist technisch aufwendig und kompliziert, wie beispielsweise von KLOKE /KLO96/ an einem Beispiel dargestellt worden ist. Nach seiner Abschätzung müßte eine Messung für eine Schwingung von 3 MHz mit einer Genauigkeit von 10 % derart erfolgen, daß die Verläufe von Strom und Spannung am Induktor phasengetreu mit einer maximalen Verzögerung von weniger als 150 Pikosekunden erfolgt. Entsprechende Meßgeräte und -verfahren existieren zwar, sind aber apparativ aufwendig und entsprechend teuer.

Meßtechnisch leichter erfaßbar sind kalorimetrische Messungen der Kühlwassererwärmung in den Spulen und Kondensatoren. Andere Anteile, wie die an das Kühlwasser der Anode abgegebene Leistung, Strahlung und Konvektion, die die Erwärmung der Rohre und anderen mechanischen Komponenten des Plasmaerzeugers, sowie der Umgebungsluft bewirken, können dagegen nur näherungsweise bestimmt werden.

Unter atmosphärischen Bedingungen sind der Leistung des verwendeten Plasmaerzeugers zunächst konstruktive Obergrenzen gesetzt. Da zur besseren Beobachtbarkeit der Vorgänge im Plasmakern die Spule nicht wie bei den industriell gefertigten TEKNA-Geräten eingegossen ist, darf die dort anliegende HF-Spannung den Wert der Durchschlagspannung von Luft beim gegebenen Abstand der einzelnen Windungen nicht erreichen, da sonst Überschläge zur Zerstörung der Spule führen. Bei einem Abstand von etwa 3 mm zwischen den einzelnen Windungen und durch höhere Feldstärken an den Kanten der einzelnen Windungen werden erste Entladungen zwischen den Windungen ab einer Anodenspannung von etwa 6 kV beobachtet.

Dieser Wert und die rasch sinkende Lebensdauer des Hüllgasrohres bei höheren Leistungen begrenzen die Plate Power auf maximal 15 kW. Ein Betrieb des Plasmas über längere Zeiträume ist ohne nennenswerten Rohrverschleiß im Bereich zwischen 10 kW und 13 kW möglich. Diese Begrenzung ist auch die Ursache dafür, daß im Rahmen dieser Untersuchungen als Arbeitsgas nur Argon in Betracht gekommen ist. Die durch die höhere Enthalpie von Molekülgasen notwendigen höheren Leistungen können nicht bereitgestellt werden.

Kleinere Leistungen führen, besonders bei der Injektion von Pulver in das Plasma unterhalb von 6 kW zu wachsenden Instabilitäten, bei einer Plate Power von etwa 3 kW verlischt das Argonplasma.

Nach Untersuchungen von POOL et. al. (/POL73/, vergl. Bild 3.4.) wäre zur Aufrechterhaltung eines Argonplasmas bei Atmosphärendruck eine minimale Plasmaleistung von etwa 800 W bei 4 MHz notwendig.

RIPSON /RIP83/ schlägt in seiner Dissertation die Ermittlung der Plasmaleistung aus einer Bilanz vor, bei der das ICP als Black Box betrachtet wird. Danach setzt sich die Generatorleistung  $P_{\text{Gen}}$  zusammen aus:

$$P_{\text{Gen}} = P_{\text{pl}} + P_{\text{i}} + P_{\text{reflekt.}} \quad (5.5.)$$

Die teilweise von der Induktionsspule auf den Generator zurück reflektierte Leistung  $P_{\text{reflekt}}$  kann bei guter Anpassung und konstruktiver Gestaltung des Plasmaerzeugers vernachlässigt werden. Die Leistungsabgabe an wassergekühlte Kapazitäten ist hier ebenso nicht berücksichtigt.

Aus den meßtechnisch zugänglichen Werten von angelegter Hochspannung und eingespeistem Strom (für den der nur geringfügig kleinere Anodenstrom eingesetzt wird) kann nach diesem Modell die Generatorleistung ermittelt werden:

$$P_{\text{Gen}} = \eta \cdot U \cdot I_a \quad (5.6.)$$

wobei mit  $\eta$  hier der Wirkungsgrad der Energieübertragung bezeichnet wird, der nach RIPSON theoretisch einen Wert von  $\pi/4$  hat, dessen tatsächlicher Wert aber nicht bekannt und mit 0,785 nicht realisierbar ist. RIPSON gibt für seine Untersuchungen einen Wertebereich zwischen 0,45 und 0,75 an.

Unter der Annahme, daß die eingestellte Spannung  $U_p$  und der Wirkungsgrad  $\varepsilon$  bei gezündetem (ON-) und nichtgezündetem (OFF-) Plasma immer den gleichen Wert hat, das Produkt aus  $\varepsilon$  und  $U_p$  also konstant ist, berechnen sich die Generatorleistungen für gezündetes und nicht gezündetes Plasma zu:

$$P_{\text{Gen,off}} = P_{\text{i,off}} = \varepsilon \cdot U \cdot I_{\text{a,off}} \quad (5.7.)$$

$$P_{\text{i,on}} = \varepsilon \cdot U \cdot I_{\text{a,on}} = P_{\text{Pl}} + P_{\text{i,off}} \quad (5.8.)$$

Da der Anteil  $P_i$  im ON- und OFF-Zustand relativ leicht kalorimetrisch aus der Bestimmung der an das Kühlwasser abgegebenen Leistung ermittelt werden kann, ergibt sich die Bestimmungsgleichung für die in das Plasma übertragene Leistung zu:

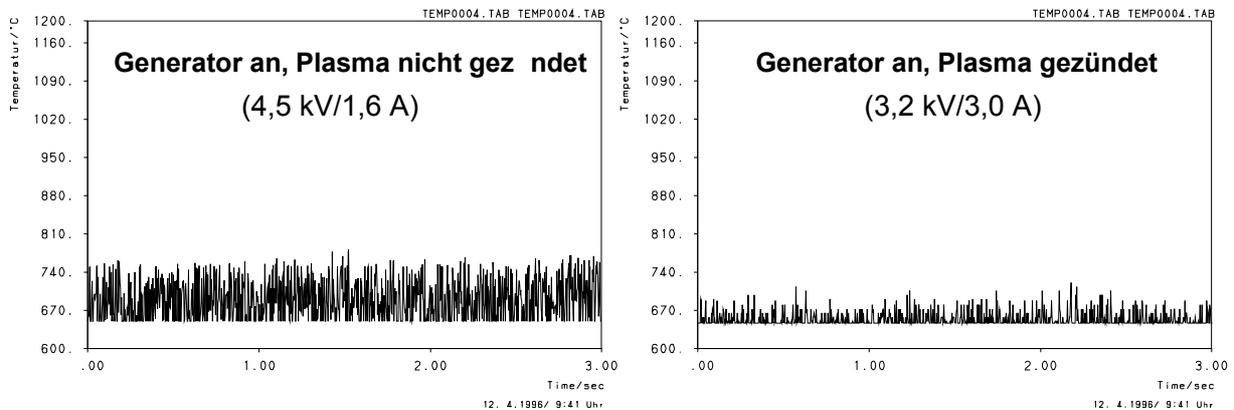
$$P_{\text{Pl}} = \frac{I_{\text{a,on}}}{I_{\text{a,off}}} P_{\text{i,off}} - P_{\text{i,on}} \quad (5.9.)$$

Hierin sind Leistungsanteile, die beispielsweise aus der Strahlung des Plasmas resultieren, nicht berücksichtigt. Beim Betrieb des hier angewendeten Plasmaerzeugers wurde beobachtet, daß die Spannung beim nichtgezündeten Plasma mit 4,5 kV (zum Zünden notwendige Spannung) wesentlich höher lag als der Wert, der sich nach dem Zünden mit 3,2 kV eingestellt hat, die von RIPSON vorausgesetzte konstante Spannung also nicht angesetzt werden kann. RIPSON (/RIP83/, 27 MHz bzw. 50 MHz, bis maximal 2,0 kW) und GOETZ (/GOE91/, 4 MHz, bei konstant vorgegebenem  $U_a$  bis maximal 4,0 kW) untersuchten allerdings Plasmaerzeuger mit wesentlich kleiner Plate Power.

BOULOS /BOU78/ gibt an, daß etwa 70 % der Plate Power im Plasma umgesetzt werden, wobei sich die Verluste aus 20 % Oszillator-Verlustleistung und 10 % Spulen und Leitungsverlusten zusammensetzen. GOETZ /GOE91/ hat bei seinen Untersuchungen an einem Plasmaerzeuger gleicher Bauart aber geringerer Plate Power auf der Basis des RIPSON-Modelles Wirkungsgrade um 50 % ermittelt. Damit ist für die überwiegend für diese Untersuchungen eingestellte Plate Power von 12 kW eine Plasmaleistung zwischen 6,0 kW und 8,4 kW als realistische Größe anzusehen.

Bei Messungen mit einem Hochgeschwindigkeits-Bandpyrometer (vergl. Abschnitt 6.1.) wurde ein Rückgang der von der Meßelektronik erfaßten Störsignale des HF-Generators von 65 % beobachtet, wenn das Plasma nach dem Einstellen der Zündparameter gezündet wurde (Abb. 5.5.). Diesen prozentualen Abfall, interpretiert als Wirkungsgrad der Energieeinkopplung in das Plasma führt (übertragen auf die Parameter beim Spritzen) bei 12 kW Plate Power zu einer Plasmaleistung von 7,8 kW und liegt somit im oben genannten Leistungsbereich.

Daß diese Störsignale zur Ermittlung des Wirkungsgrades der Energieeinkopplung in das Plasma herangezogen werden können, ist aber nicht abgesichert. Es kann sich auch um einen zufälligen Effekt handeln, obwohl diese Methode auch bei dem Plasmaerzeuger von GOETZ /GOE91/ zur Reduzierung des Störeinflusses führt, die in ihrer Höhe den experimentell von ihm bestimmten Wirkungsgraden entsprechen.



**Abb. 5.5: Unterschiedliche Beeinflussung der Meßelektronik eines Pyrometers durch die HF-Strahlung**

links: Eingestellte Zündparameter vor dem Zünden; rechts: sich ohne Nachregulierung einstellende Parameter nach dem Zünden

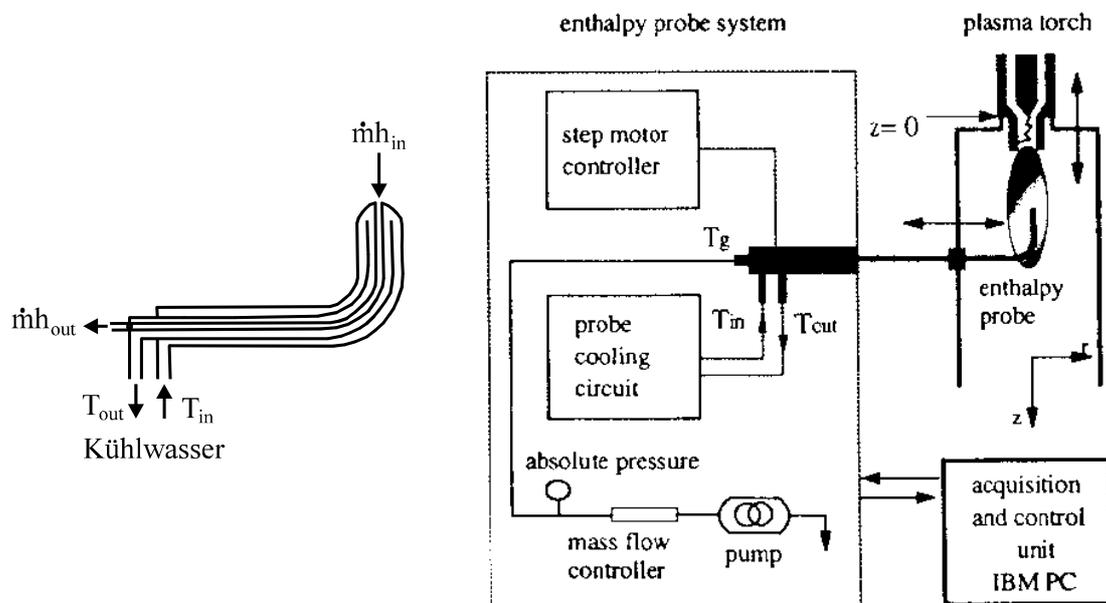
### 5.3.2. Enthalpiesondenmessungen zur Ermittlung von Plasmakennwerten

Enthalpiesonden werden bereits seit den sechziger Jahren zur Plasmadiagnostik benutzt /GRE65/. Sie dienen dazu, aus dem Plasma Gasproben zu entnehmen und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihres Wärmeinhaltes zu analysieren um mit diesen Meßwerten auf Eigenschaften des Plasmas, wie Temperatur, Zusammensetzung, Geschwindigkeit u. a. zu schließen. Für den hier verwendeten Plasmaerzeuger werden dazu Messungen mit einer Enthalpiesonden-Meßsystem der Firma TEKNA durchgeführt. Es besteht aus der Sonde, der Kontrolleinheit, einem Massenspektrometer und einem PC zur Verarbeitung der Meßwerte.

Die Sonde besteht aus einem System von konzentrisch ineinanderliegenden, wassergekühlten Edelstahlrohren, wobei die Sonde orts aufgelöst Gas aus dem Plasma entnehmen kann. Um das Plasma so wenig wie möglich zu stören, müssen die Sondendimensionen so minimal wie möglich sein.

Durch die chemische Analyse und die kalorimetrische Messung des Wärmeinhaltes einer definiert entnommenen Gasmenge kann die Enthalpie des Plasmas ermittelt werden (SAMPLE-Modus). Daraus läßt sich durch den Vergleich mit Datenbanken die Temperatur, Wärmestromdichte und die Zusammensetzung des Plasmas berechnen. Aus der Bestimmung des Staudruckes der Strömung bei einseitig geschlossenem Rohr (TARE-Modus) ist die Ermittlung der Strömungsgeschwindigkeit möglich.

Zu Theorie und Durchführung solcher Messungen sind ausführlichere Angaben beispielsweise von RAHMANE et al. in /RAH95/ zu finden. Theorie und Ergebnisse für einen Überschall-ICP-Strahl wurden von HOLLENSTEIN /HOL99/ veröffentlicht. Der schematische Aufbau der Sonde bzw. des gesamten Meßsystems zeigt Bild 5.6.

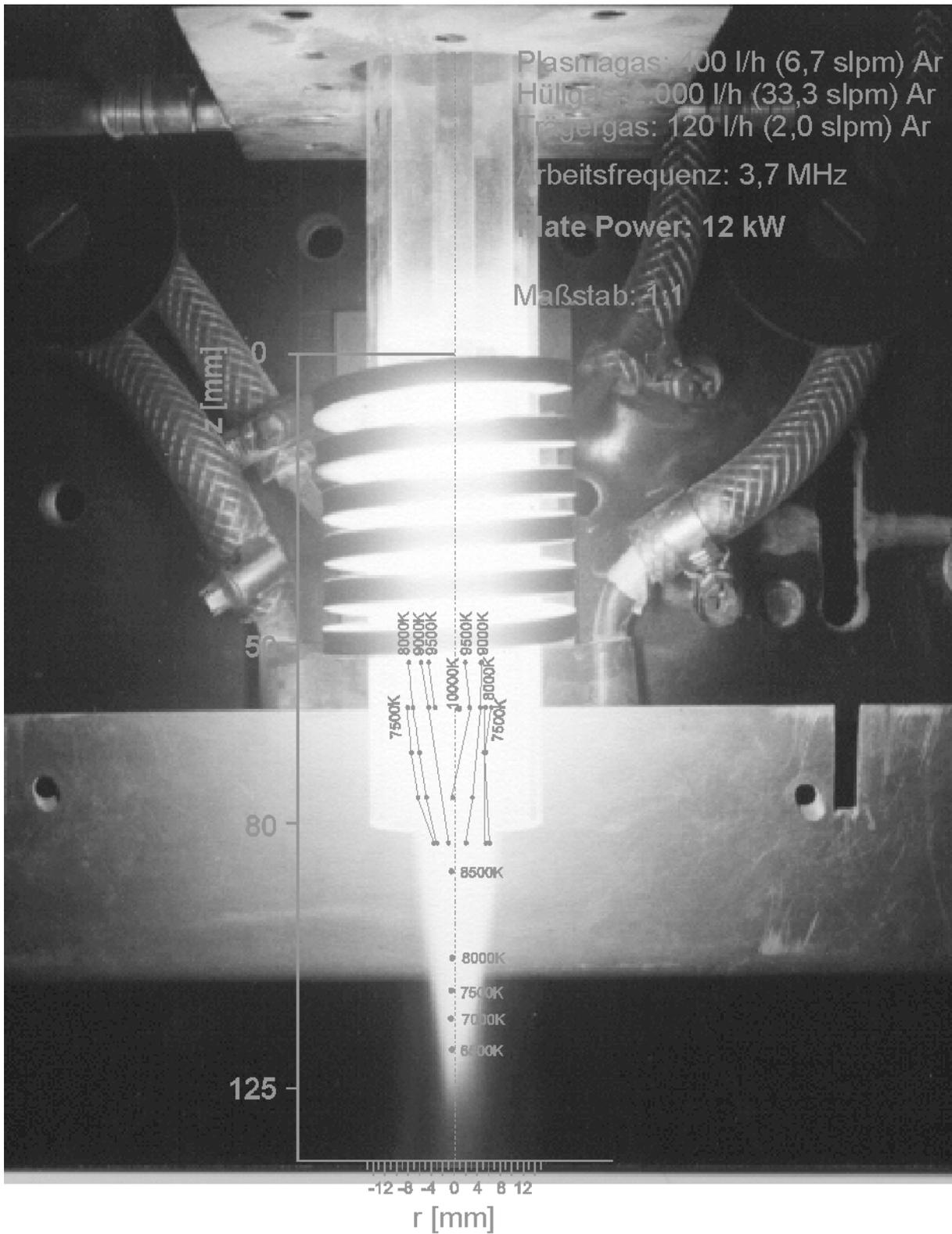


**Bild 5.6.: Schema einer Enthalpiesonde (links) und des Meßsystems (rechts), aus /RAH95/**

In Abb. 5.7. sind ermittelte Temperaturen des erfaßten Plasmabereiches dargestellt. Die Darstellung des Plasmas entspricht dabei der Originalgröße. Bei diesem ICP können aus konstruktiven Gründen nicht alle Bereiche des Plasmas erfaßt werden. Die Krümmung der Sonde erlaubt lediglich ein Eindringen der Sondenspitze bis 40 mm in das Hüllgasrohr, so daß die Induktionszone nur im unteren Bereich erfaßt werden kann.

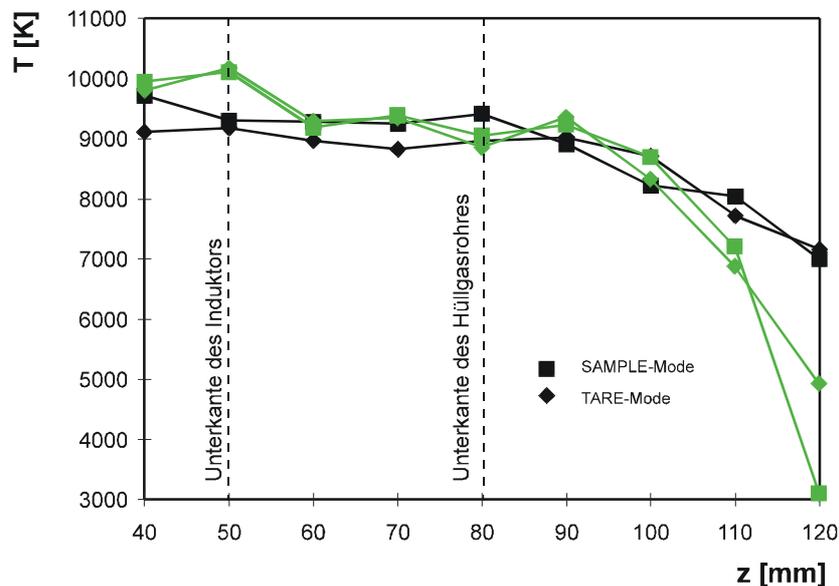
Die am IC-Plasmaerzeuger durchgeführten Messungen erfolgten zweidimensional. Durch die Strömung der Gase entstehen Schwankungen der Meßwerte, die das Erfassen von Unsymmetrien innerhalb des Plasmas nicht ermöglichen. Diese Schwankungen liegen innerhalb des Hüllgasrohres im Bereich von  $\pm 500$  K, was bei den gemessenen Temperaturen im Hüllgasrohr einem Fehler von etwa 6 % entspricht. Sie verstärken sich mit wachsender axialer Entfernung vom Induktor, besonders außerhalb des Hüllgasrohres, so daß nur Temperaturen (und damit auch andere Plasmakennwerte) oberhalb 5.000 K erfaßt werden können.

Die Meßwerte zeigen zum einen maximale Temperaturen im Bereich von 10.000 K, zum anderen die geringen radialen Temperaturgradienten, die (im Gegensatz zum DCP) typisch für das ICP sind.



**Abb. 5.7.: Mit der Enthalpiesonde gemessene Plasmatemperaturen (etwa reale Größe des Plasmas)**

Gemessen entlang der Plasmaachse ( $z$ -Koordinate) ergibt sich der in Abb. 5.8. dargestellte Temperaturverlauf. Die Plasmaparameter entsprechen denen der Abb. 5.7. (= Standard-Spritzparameter der Beschichtungsversuche).

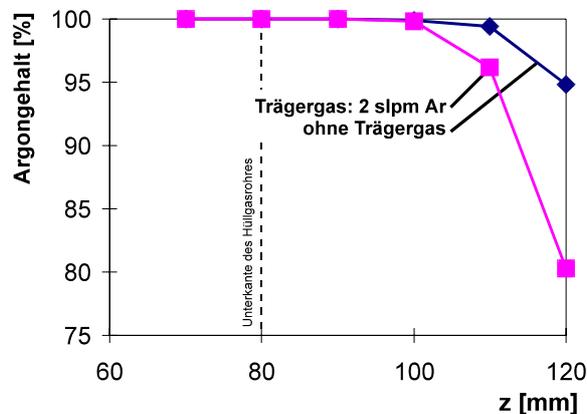


**Abb. 5.8.: Axialer Temperaturverlauf ( $r = 0$ ) mit (grüne Linie) und ohne Trägergas (schwarze Linie)**

Ein merklicher Temperaturabfall erfolgt erst außerhalb des Hüllgasrohres unter dem zunehmenden Einfluß der Umgebungsatmosphäre. Im stärkeren Abfall der Meßkurve mit Trägergas wird die Kühlung und stärkere Verwirbelung des Plasmas durch das kalte Trägergas ersichtlich.

Die lokalen Temperaturen im gesamten Plasma liegen weit oberhalb des Schmelzpunktes der Keramikpulver, so daß von einer Aufheizzone von mindestens 125 mm Länge ausgegangen werden kann.

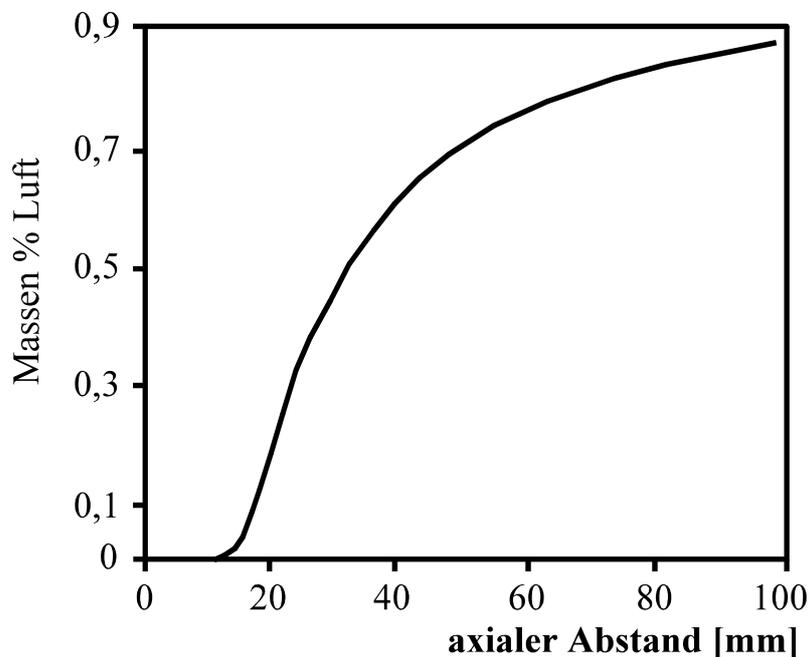
Der Einfluß der Umgebungsluft wird deutlich, wenn man die Zusammensetzung des Plasmas entlang seiner Achse betrachtet. In Abb. 5.9. ist der vom Massenspektrometer des Enthalpiesondensystems gemessene Volumenanteil Argon dargestellt.



**Abb. 5.9.: Argonkonzentration in der Plasmaachse als Funktion des axialen Abstandes**

Ein merkliches Einwirbeln der Umgebungsluft ist danach erst 30 mm unterhalb des Rohrendes zu verzeichnen. Dies bestätigt die Vermutung, daß das langsam stömende Plasma mit der Umgebungsluft nur gering verwirbelt wird. Zudem hemmt auch die abschirmende Wirkung des Hüllgasmantels die Verwirbelung. Jedoch wird dieser Effekt vom Trägergas negativ beeinflusst.

NYLEN et al. /NYL99/ publizierten neueste Resultate zur Einwirbelung der Umgebungsluft in einen DC-Plasmastrahl, die den diesbezüglichen Vorteil des ICP verdeutlichen. In Abb. 5.10. ist der von ihnen berechnete Massenanteil an Luft im Plasma in Abhängigkeit des axialen Abstandes zur Düse für ein atmosphärisch betriebenes Ar-H<sub>2</sub>-Plasma ( $P = 43,5$  kW) dargestellt. Da es sich hier um Massen-Prozente handelt, sind die Abbildungen 5.8 und 5.9 nicht direkt vergleichbar, hierzu wäre eine Umrechnung mit der temperaturabhängigen Dichte erforderlich. Jedoch ist zu sehen, daß für das ICP bei  $z = 100$  mm (= 20 mm unterhalb des Hüllgasrohr-Endes und damit einer Position von  $z = 20$  mm von der Düsenkante bei DC-APS vergleichbar) die gemessene Argonkonzentration bei nahe 100 % liegt, während in Abb. 5.10 bereits fast 20 Massen-% Luft eingewirbelt sind.



**Abb. 5.8.: Beispiel für die Einwirbelung von Luft in einen DC-Plasmastrahl, nach /NYL99/**

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten aus gerätetechnischen Gründen keine Geschwindigkeitsmessungen mit der Enthalpiesonde durchgeführt werden. Das im Kapitel 2.2. beschriebene Modell zur Ermittlung der Plasmageschwindigkeit des DC-Plasmastrahles aus der Enthalpie (Gleichung 2.1.) liefert eine Näherung für die Geschwindigkeit am Ende des Hüllgasrohres:

Unter der Annahme, daß das Plasma von der gesamten Gasmenge (42 slpm Ar, vgl. Abb. 5.5.) durch einen Kanal strömt dessen Durchmesser dem sichtbaren Plasmakern am Ende des Hüllgasrohres (22 mm) entspricht, beträgt die Geschwindigkeit an dieser Stelle 71,5 m/s (Plasmaleistung von 8 kW, Enthalpietempertatur: 10.300 K). Ein DC-Plasma mit einer Plasmaleistung von 8 kW hätte nach diesem Modell und mit ebenfalls 42 slpm Ar Gasdurchsatz (also auch mit gleicher Enthalpietempertatur) am Düsenausgang (Durchmesser: 7 mm) eine Geschwindigkeit von 704 m/s!

## **6. Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen**

### **6.1 Ermittlung von Partikelkennwerten durch Hochgeschwindigkeits-Pyrometrie**

#### **6.1.1. Geräteparameter, Meßanordnungen und typische Temperatur-Zeit-Verläufe**

Mittels Hochgeschwindigkeits-Pyrometrie können Partikelkennwerte berührungslos und ohne Beeinflussung des Plasmas bzw. der Substratoberfläche gemessen werden. Aus der Literatur, vor allem von der Gruppe um MOREAU /MOR95/ ist bekannt, daß sich aus den Temperatur-Zeit-Verläufen, die mit schnellen Quotientenpyrometern beim Aufprall von Partikeln auf die Substratoberfläche und danach erfaßt wurden, neben der Partikeltemperatur auch andere Kennwerte bestimmen lassen. Dies sind insbesondere die Verformungs- und Abkühlzeit, sowie der Grad der Verformung, also das Verhältnis der Durchmesser von Tropfen vor dem Aufprall und dem deformierten, festen Partikel auf der Substratoberfläche. Hierzu ist neben der hohen Zeitauflösung solcher Pyrometer eine Optik mit sehr kleinem Meßfleck erforderlich.

Abweichend vom Konzept MOREAUS ist für die Messungen anstelle eines Quotientenpyrometers ein Bandpyrometer vom Typ BP100 der Firma CompoTherm, Syke benutzt worden (Das ursprünglich vorgesehene Quotientenpyrometer stand nach dem Konkurs des Herstellers nicht zur Verfügung).

Ein Quotientenpyrometer erfaßt die vom Meßobjekt ausgehende Temperaturstrahlung zeitgleich in zwei Wellenlängen oder Wellenbändern. Durch die anschließende Quotientenbildung entfällt der Einfluß der Fläche und des temperaturabhängigen Emissionsgrades. Diese Vorteile sind beim Bandpyrometer nicht gegeben, wo der Emissionsgrad des Meßobjekts bekannt und am Gerät eingestellt, sowie das Meßobjekt gleichgroß oder größer als der Meßfleck sein muß, um zu richtigen Temperaturmeßwerten zu gelangen.

Laut Herstellerangaben arbeitet das BP100 mit folgenden Parametern:

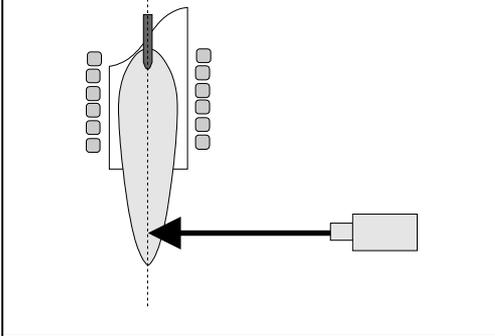
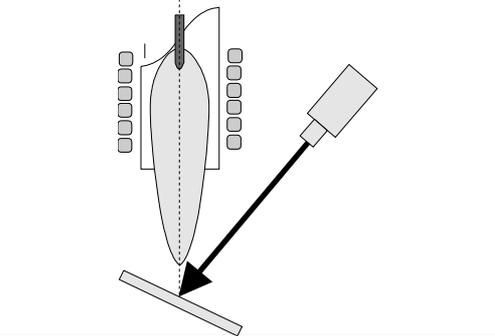
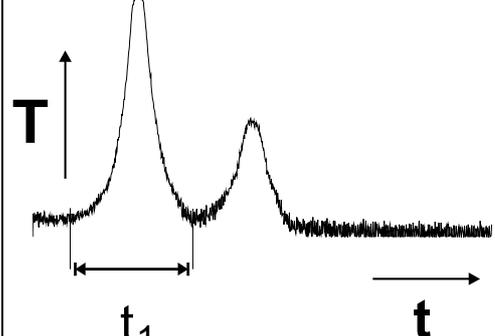
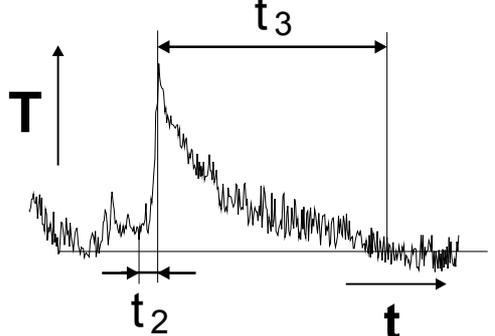
Spektralbereich:	830 nm bis 2,50 µm
Meßfleck:	1,4 mm Halbwertsbreite
Meßentfernung:	285 mm von Objektivvorderkante
Meßbereich:	650 °C bis 1.500 °C
maximale Zeitauflösung:	1.000 Wertepaare in 300 ns

Aus diesen Daten wird ersichtlich, daß selbst bei bekanntem und über den Temperaturbereich konstantem Emissionsgrad die Bestimmung der Oberflächentemperatur der kleinen Partikel nicht möglich ist. Das Flächenverhältnis Meßfleck:Partikel beträgt im Mittel 242!

Trotzdem lassen sich wichtige Partikelkennwerte ermitteln.

Die Messungen erfolgten mit zwei unterschiedlichen Anordnungen, und zwar der sogenannten IN-FLIGHT-Anordnung zur orts aufgelösten Messung im Plasma und einer IMPACT-Anordnung zur Messung des Temperatur-Zeit-Verlaufes von Aufprall und Abkühlung der Partikel auf dem Substrat in Analogie zu MOREAU /MOR95/. Beide Anordnungen, sowie die damit aufgezeichneten typischen Kurven und die Definitionen der gewinnbaren Partikelkennwerte sind in Tabelle 6.1. zusammengefaßt.

Tabelle 6. 1.: Gegenüberstellung der beiden Meßanordnungen für das BP100

	IN-FLIGHT-Anordnung	IMPACT-Anordnung
<b>Schema</b>		
<b>T-t-Kurve</b>		
<b>Kennwerte</b>	Partikelgeschwindigkeit: $v_p = \frac{\text{Meßfleckdurchmesser}}{t_1}$	Verformungszeit: $t_2$ Abkühlzeit: $t_3$
<b>Begründung</b>	Das optisch dünne Plasma wird vom Pyrometer nicht erfaßt. Passiert ein Partikel den Meßfleck, so wird ein Temperaturanstieg registriert, dessen Höhe bei diesem Pyrometer nicht der realen Partikeltemperatur entspricht. Die Dauer dieses Vorganges entspricht der Durchflußzeit und kann zur statistischen Ermittlung der Partikelgeschwindigkeit herangezogen werden.	Vor dem Aufprall des Partikels wird die Temperatur der Oberfläche registriert, dann tritt das schmelzflüssige Tröpfchen in den Meßfleck, trifft auf und wird verformt. Die Vergrößerung seiner Fläche bewirkt den dargestellten schnellen und steilen Temperaturanstieg. Danach kühlt das verformte Partikel auf die Temperatur des Substrates ab.

Alle Werte müssen mit einer ausreichend großen Anzahl einzelner Meßwerte statistisch ermittelt werden. Das betrifft insbesondere auf die hier vorgestellte Methode zur Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit, da keine Aussagen darüber möglich sind, wie die Partikel den Meßfleck durchqueren, das heißt, wie lang der in der Zeit  $t_1$  zurückgelegte Weg tatsächlich ist.

MOREAU /MOR95/ definierte das Verhältnis von Peak- und Basistemperatur der IMPACT-Anordnung als Verformungsgrad, da er den Anstieg der Temperatur während der Zeit  $t_2$  auf eine Vergrößerung der Partikelfläche während der Verformung zurückführt.

Diese Definition setzt voraus, daß die für Verformungsmodelle (vergl. Kap. 4.2.) oft angesetzte Randbedingung eines vollständigen Abschlusses der Verformung vor dem Einsetzen der Abkühlung real zutrifft. Da bei den Messungen mit dem Bandpyrometer erneut die Peaktemperatur nicht mit der Partikeltemperatur im Auftreffmoment identisch ist, ergeben sich im vorliegenden Fall falsche Verformungsgrade.

*Zum Einfluß der HF-Strahlung auf die Messungen:* Maßnahmen zur Abschirmung der Meßelektronik und der Kabel sind bei Messungen an oder in der Nähe eines HF-Generators natürlich immer vorzusehen, jedoch ist es in diesem Fall nicht möglich, einen 100%igen Schutz vor diesen Einflüssen zu erreichen, da die Optik des Pyrometers selbst nicht geschirmt werden kann. Die Wirkung der HF-Strahlung ist aber bei gezündetem Plasma in einer Größenordnung, die einen signifikanten Einfluß auf die Meßwerte ausschließt. Das durch den HF-Generator verursachte Rauschen ist bereits in Abb. 5.5. dargestellt worden. Es führt (wie auch aus den typischen Kurvenverläufen in Tabelle 6.1. zu sehen ist) in seiner Größenordnung nicht zu einem verfälschenden Einfluß auf die Meßwerte.

## 6.1.2 Partikelkennwerte am Beispiel von Aluminiumoxid

### 6.1.2.1. Partikelgeschwindigkeiten

Für Aluminiumoxid (Korngröße: 70  $\mu\text{m}$  - 90  $\mu\text{m}$ ) sind bei Spritzversuchen mit einer Plate Power von 10 kW und einer Pulverförrerate von 0,5 g/min (zur Minimierung möglicher Kurvenüberlagerungen) Geschwindigkeitsmessungen in Abhängigkeit vom Abstand zum Injektionspunkt und vom Trägergasdurchsatz (Einschußgeschwindigkeit) durchgeführt worden. Die Abtastrate beträgt 333,33 kHz, bei einer Gesamtmeßzeit von 3 ms je Messung.

In Abhängigkeit von der axialen Entfernung vom Injektionspunkt wurden die in Abb. 6.1. dargestellten Geschwindigkeiten (Trägergas: 2 slpm Ar) gemessen.

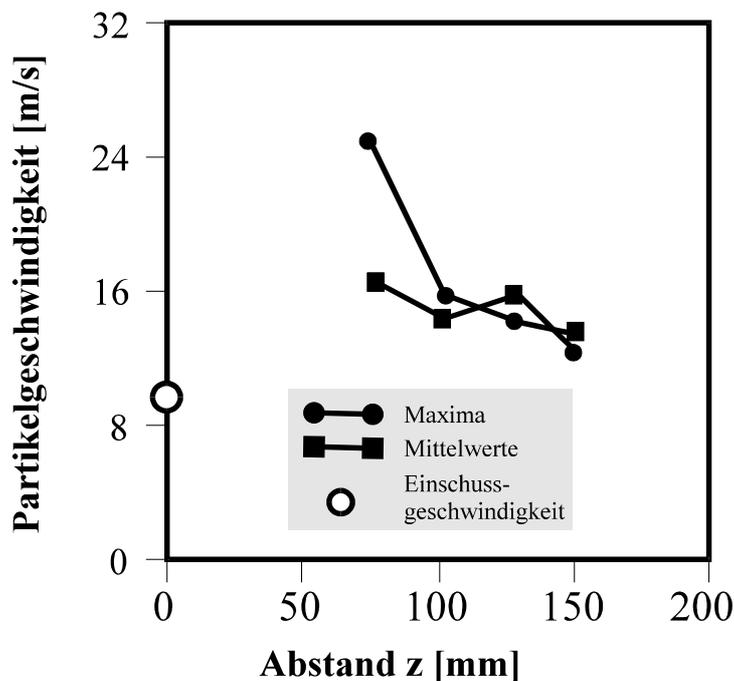
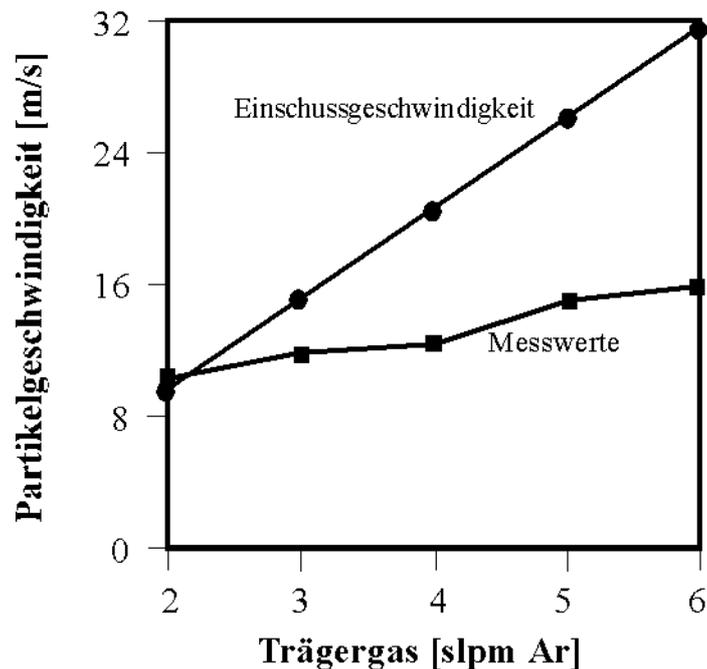


Abb. 6.1.: Partikelgeschwindigkeiten als Funktion des axialen Abstandes zum Injektionspunkt

Die Maximal- und Mittelwerte der gemessenen Verteilungen zeigen einen mit der Entfernung fallenden Verlauf. Die Geschwindigkeit des durch den Querschnitt des Injektionsrohres strömenden kalten Trägergases beträgt etwa 10 m/s. Es wird davon ausgegangen, daß diese Gasgeschwindigkeit der Partikelgeschwindigkeit entspricht. Die dargestellten Werte bestätigen die Annahme, daß die Partikel im Gegensatz zu DCP oder HVOF im Plasma nur unwesentlich beschleunigt werden.

Die bei einer axialen Entfernung von 135 mm gemessenen Geschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Trägergasdurchsatz (Abb 6.2.) zeigen erwartungsgemäß einen proportionalen Anstieg. Dargestellt ist auch hier neben den Meßwerten die berechnete Gasgeschwindigkeit des Trägergases durch das Injektionsrohr (= Einschußgeschwindigkeit der Partikel). Die Differenz zwischen den beiden Kurven deutet auf ein Abbremsen der Partikel infolge der Reibungskräfte im Plasma hin.



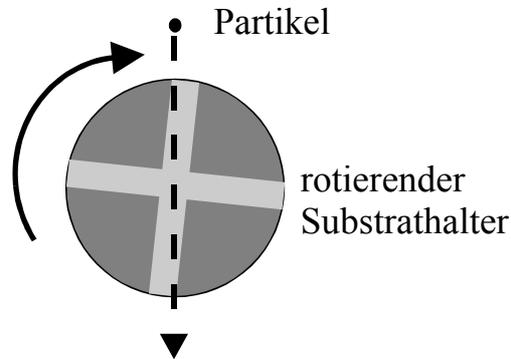
**Abb. 6.2.: Mittlere Partikelgeschwindigkeit als Funktion des Trägergasdurchsatzes**

Die Meßwerte des BP100 lagen bei allen Meßreihen mit 2 slpm Trägergas in einem Bereich zwischen minimal 2 m/s und maximal 26 m/s und waren normalverteilt. Bei früheren Untersuchungen an einem ICP geringerer Leistung (3 kW) mit 0,67 slpm Trägergas wurde aus den Pyrometerdaten eine mittlere Partikelgeschwindigkeit von 3,5 m/s ermittelt, was die Annahme bestätigt, daß die Geschwindigkeit der Partikel maßgeblich von der Einschußgeschwindigkeit, nicht von der Plasmaströmung bestimmt wird.

Bei geradlinigem Flug der Partikel durch das Plasma mit einer mittleren Geschwindigkeit von 10 m/s beträgt somit die Aufenthaltszeit der Partikel im sichtbaren Plasmakern (dies entspricht der Aufheizzone, vergl. Abb. 5.5.) etwa 12 ms.

Zur Kontrolle der Meßwerte wurden Geschwindigkeitsmessungen mit zwei weiteren von dieser Methode unabhängigen Verfahren durchgeführt: Vergleichsmessungen mit einem Laser-Doppler-Anemometer der Firma ILA Intelligent Laser Applications, Jülich, ergaben in einem axialen Abstand von 170 mm Partikelgeschwindigkeiten um 7 m/s. Allerdings wurden in diesem Test wegen der hier massiven Störung der Meßsignale durch die HF-Strahlung nur wenige, eindeutig auswertbare Signale erfaßt.

Bei Beschichtungsversuchen konnte beobachtet werden, daß glühende Partikel in der Lage waren, durchgehende Kanäle in einem rotierenden Substrathalter zu passieren. Die Rotationsgeschwindigkeit kann jetzt so weit erhöht werden, bis keine glühenden Partikel auf der dem Plasma abgewandten Seite des Substrathalters mehr zu sehen sind. Das Schema dieses einfachen Experiments ist in Abb. 6.3. dargestellt.

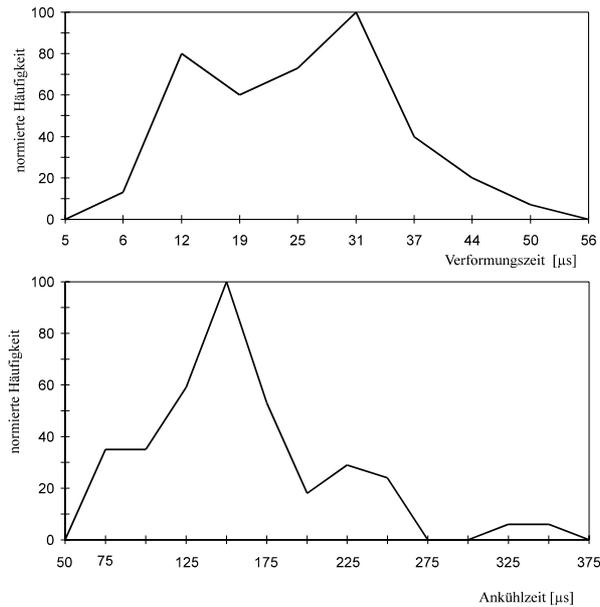


**Abb. 6.3.: Anordnung zur Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit**

Aus der bekannten Rotations- und damit Umfangsgeschwindigkeit läßt sich die Zeit berechnen, die der Durchmesser des Kanals benötigt, um die Plasmaachse zu passieren. Diese entspricht dann der Durchflugzeit der Partikel durch den Kanal, wenn sie ihn noch glühend, also ohne Kollision mit der kalten Wand durchqueren. Ist dies nicht mehr möglich, läßt sich so eine Geschwindigkeit von 22 m/s für die schnellsten Partikel ableiten.

#### 6.1.2.2. Verformungs- und Abkühlzeiten

In Abb. 6.4. sind die statistischen Verteilungen aller gemessenen Verformungs- bzw. Abkühlzeiten dargestellt. Das Maximum der Verteilung ist dabei jeweils auf 100 normiert worden. Diese Abkühlzeit ist nicht mit der von HOUBEN /HOU88/ definierten Verfestigungszeit (Gleichung 4.23) identisch, sondern gemessen wurde die Zeit bis zum Erreichen der Substrattemperatur.



**Abb. 6.4.: Statistische Verteilung der BP-100-Meßwerte von Verformungs- bzw. Abkühlzeiten**

Tabelle 6.2. zeigt die Gegenüberstellung von Parametern und Partikelkennwerten für die Verformungs- bzw. Abkühlzeiten von Aluminiumoxid-Partikeln, ermittelt an zwei IC-Plasmaerzeugern gleicher Bauart aber unterschiedlicher Leistung.

**Tabelle 6.2.: Gegenüberstellung von pyrometrisch ermittelten Partikelkennwerten**

Plate Power:	3 kW	10 kW	Anmerkungen
Korngröße	70 µm - 90 µm	70 µm - 90 µm	
Substratabstand	100 mm	175 mm	
Trägergasdurchsatz	0,67 slpm	2,0 slpm	
mittlere Partikelgeschwindigkeit	3,5 m/s	10,7 m/s	Meßwerte
REYNOLDS-Zahl	27,3	83,5	Gleichung 4.16
mittlere Verformungszeit	35 µs	25 µs	Meßwerte
berechnet nach TRA91	29,5 µs	12,1 µs	Gleichung 4.19
berechnet nach LIU 95	27,4 µs	11,2 µs	Gleichung 4.20
mittlere Abkühlzeit	2,7 ms	158 µs	Meßwerte

Die gemessenen Partikelgeschwindigkeiten unterscheiden sich um den Faktor, der auch den Trägergasdurchsatz (bei ansonsten gleicher Injektionslanze) trennt. Die belegt erneut, daß die Partikel im atmosphärischen ICP kaum oder nicht beschleunigt werden, ihre Geschwindigkeit wird wesentlich vom einströmenden Trägergas bestimmt.

Der Faktor 2 zwischen den berechneten und gemessenen Werten der Verformungszeit resultiert aus dem Einfluß der realen Oberfläche. Im Gegensatz zu den Modellen (ideale Benetzbarkeit) wird real die Verformung durch die Topografie, eventuelle Oxidschichten und andere Faktoren gehemmt. Damit lassen sich auch die Unterschiede zwischen dem 3-kW- und dem 10-kW-ICP erklären. Die große Differenz bei den Abkühlzeiten beider IC-Plasmaerzeuger resultieren aus den unterschiedlichen Substratabständen und damit aus dem unterschiedlichen Einfluß des Plasmas auf das Substrat.

## 6.2. Pulverbehandlung im IC-Plasma (Sphäroidisierung)

Werden Pulverpartikel im Plasma aufgeschmolzen und anschließend möglichst deformationsfrei abgekühlt, dann erstarren sie als Kugeln (Sphäroide), da der Zustand der minimalen Oberflächenspannung des flüssigen Tröpfchens beibehalten wird.

Dieser, als Sphäroidisierung bezeichnete Prozess wird nach verschiedenen Verfahren (z. B. Verdüsen aus der Schmelze) industriell angewendet, da sphärische Partikel gegenüber dem blockigen Ausgangsmaterial verschiedene Vorteile aufweisen. So ist durch eine Kugelpackung eine höhere Schüttdichte erzielbar, solche sphärischen Partikel finden aber auch Anwendung bei der Herstellung von Fritten, Filtern oder porösen Keramiken. Nicht zuletzt erhöht sich die Riesel- und damit auch die Förderfähigkeit des sphäroidisierten Pulvers, beispielsweise für eine folgende Weiterverarbeitung als Spritzpulver in der thermischen Beschichtungstechnik /RUT83/.

Die Plasmasphäroidisierung mit einem ICP bietet nicht nur die Möglichkeit, Pulver direkt zu sphäroidisieren, sondern auch ein aus Konglomeraten bestehendes Ausgangspulver zu kompakten Sphäroiden umzuschmelzen /ZAK99c/ bzw. durch Verdampfen und anschließendes Quenchen /HAR95/ oder durch die chemische Reaktion flüssiger Precursoren mit dem Arbeitsgas nanoskalige, sphärische Partikel im Plasma zu erzeugen /HER96/.

Das Pulver wird zur Sphäroidisierung mit geeigneten Parametern in das Plasma eingebracht, dort aufgeheizt und geschmolzen und muß nach einer eventuellen Quenchung möglichst deformationsfrei abgekühlt und aufgefangen werden. Prinzipiell ist dies auch mit DCP möglich /NOT92/. RUTSCHER /RUT83/ weist bereits darauf hin, daß hier ein induktiv gekoppeltes Plasma wegen dem Fehlen von Elektroden und damit wegen der Reinheit, sowie wegen der axialen Pulverinjektion (Verarbeitung größerer Partikel) Vorteile hat. Ein weiterer wichtiger Vorteil hierbei ist unter atmosphärischen Bedingungen die Reduktion möglicher Reaktionen sauerstoffsensitiver Metalle mit der Umgebungsluft durch das IC-Plasmaspritzen /JAC88/.

Modelle zur Beschreibung der Vorgänge bei der Plasmabehandlung von Pulvern im ICP wurden von BOULOS (Berechnungen von Partikelflugbahnen, Aufheizung und Schmelzen für verschiedene Korngrößen in /BOU77 und BOU78/) und G. NUTSCH/W. ROTHER (Modell zur Partikelauflösung und experimentelle Ergebnisse für Quarzpulver, /NUT93/) publiziert.

Zur Beurteilung der Ergebnisse der Sphäroidisierung wird ein (Wirkungs-)Grad der Sphäroidisierung  $\eta_{\text{SPH}}$  im einfachsten Falle durch Auszählen der runden Partikel in einer Probe bestimmt und definiert als:

$$\eta_{\text{Sph.}} = \frac{\text{Anzahl sphärischer Partikel}}{\text{Gesamtzahl der Partikel}} \cdot 100 \% \quad (6.1.)$$

Erste Experimente zur Pulverbehandlung mit dem ICP wurden bereits 1961 von HEDGER und HALL /HED61/ durchgeführt, die hochschmelzende Metalle (Mo, W, Cr) mit Korngrößen bis 150  $\mu\text{m}$  in einem kleinen IC-Plasma (Plate Power 2 kW bis 5 kW) behandelten. Eine Übersicht zu einigen weiteren Sphäroidisierungsversuchen mit dem ICP aus der Literatur gibt Tabelle 6.3.

**Tabelle 6.3.: Literaturangaben zur Sphäroidisierung**

Autor(en) und Jahr	Werkstoffe	Versuchsparameter	Sphäroidisierungsgrad	Quelle
Hedger, Hall 1961	Mo, W, Cr,	Plate Power: 2 kW - 5 kW Atmosphärendruck Pulverförderate: 1-5 g/min Korngröße: 100-150 $\mu\text{m}$	50-70 %	HED61
Charles et al. 1970	Mineralien	ICP: nach REED, $p < 1$ atm Plate Power: 8 - 15 kW Partikelgröße: bis 50 $\mu\text{m}$ Pulverförderate : bis 70 g/min	maximal für Partikel $< 10$ $\mu\text{m}$ und weniger als 20 g/min	CHA70
Jiang et al., 1992	W, Mo, $\text{Al}_2\text{O}_3$	TEKNA-Torch, $p < 500$ torr Plate Power: bis 40 kW Korngröße: 53 - 63 $\mu\text{m}$ 15 g/min ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), bis 34 g/min (W und Mo)	nahezu 100 %	JIA92
Sakuta et al., 1992	Ni-Legierung	Plate Power: 14 kW Frequenz: 13,6 MHz $p < 650$ Torr Korngröße bis 230 $\mu\text{m}$	50 %	SAK92
Coulombe et al., 1994	W, Mo	TEKNA-Torch, 350 torr Plate Power: 40 kW 20 g/min	95 %	COU94
S. Holzknacht, 1994	Keramiken	ICP, Modell TU Ilmenau Atmosphärendruck Plate Power: 4 kW Pulverförderate: 2 g/min	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (50-90 $\mu\text{m}$ ): $> 90$ % $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (20-80 $\mu\text{m}$ ): mittel SiC (20-80 $\mu\text{m}$ ): gering $\text{TiO}_2$ (50-90 $\mu\text{m}$ ): hoch $\text{ZrO}_2$ (+Ce, 20-80 $\mu\text{m}$ ): mittel $\text{ZrO}_2$ (+ $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 10-50 $\mu\text{m}$ ): mittel	HOL94
M. Müller et al., 1995	Cr	TEKNA-Torch, $p < 520$ torr Plate Power: 40 kW Pulver: 45 - 90 $\mu\text{m}$	ca. 100 % bis 80 g/min $\ll 100$ % bei 120 g/min	MÜL95
N. M. Dignard; M. i. Boulos, 1997	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ $\text{Cr}_2\text{O}_3$	TEKNA-Torch, $p = 101$ kPa Plate Power: 50 kW Pulver : $< 50$ $\mu\text{m}$	100 % ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 26,5 g/min) $< 100$ % ( $\text{ZrO}_2$ , 28,6 g/min) $\ll 100$ % ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 22,7 g/min)	DIG97

Diese Auswahl zeigt, daß ein nahezu vollständiges Sphäroidisieren bei geeigneten Parametern möglich ist. NOTOMI et al. /NOT92/ erreichen bei der Pulverbehandlung von Nickel-Legierungen mit DC-VPS (Ar- $\text{H}_2$ -Plasma, keine Leistungsangaben) ebenfalls einen Sphäroidisierungsgrad bis zu 97 %, allerdings mit Pulver von 10  $\mu\text{m}$  bis 44  $\mu\text{m}$  Korngröße. Demgegenüber ist im (mit NOTOMI gut vergleichbaren) Beispiel von SAKUTA /SAK92/ das Pulver zu groß, um ausreichend vollständig geschmolzen zu werden. Verwiesen sei hier auf das Modell zur Abschätzung der schmelzbaren Partikelgröße im Kapitel 4.1.

In der Tabelle 6.3. wird auch erneut deutlich, daß das ICP meist zum Spritzen bei Unterdruck benutzt wird, Angaben zum Spritzen bei Atmosphärendruck finden sich in der Literatur dagegen selten.

Nicht nur für eine möglichst hohe Effektivität der Pulverbehandlung, sondern auch für beste Ergebnisse beim Spritzen von Schichten ist die Optimierung des Sphäroidisierungsgrades wichtig, da er mit dem Aufschmelzgrad des Pulvers gleichgesetzt werden kann. Idealerweise sollte alles zugeführte Pulver vollständig durchgeschmolzen sein, um die Voraussetzungen für optimale Schichten schaffen zu können.

Daher ist wegen der relativ schnellen und einfachen Auswertung von Sphäroidisierungsversuchen, die Bestimmung von  $\eta_{\text{Sph}}$  ein einfaches Mittel zur Optimierung der Pulverfraktionierung (Korngrößenbereich), der Pulverförderrate und des Trägergasdurchsatzes bei gegebenen Plasmaparametern.

Für die Experimente wurden folgende Pulver (Hersteller: Firma GTVmbH, Luckenbach) mit einer Plate Power von 12 kW plasmabehandelt (zu weiteren Parametern sh. Tabelle 5.1)

- 99,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid mit 8 Gew.-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ)
- 99,8 % Zirkonoxid

Das Pulver wurde 30 cm unterhalb des Plasmaerzeugers in destilliertem Wasser aufgefangen, anschließend abgefiltert und getrocknet.

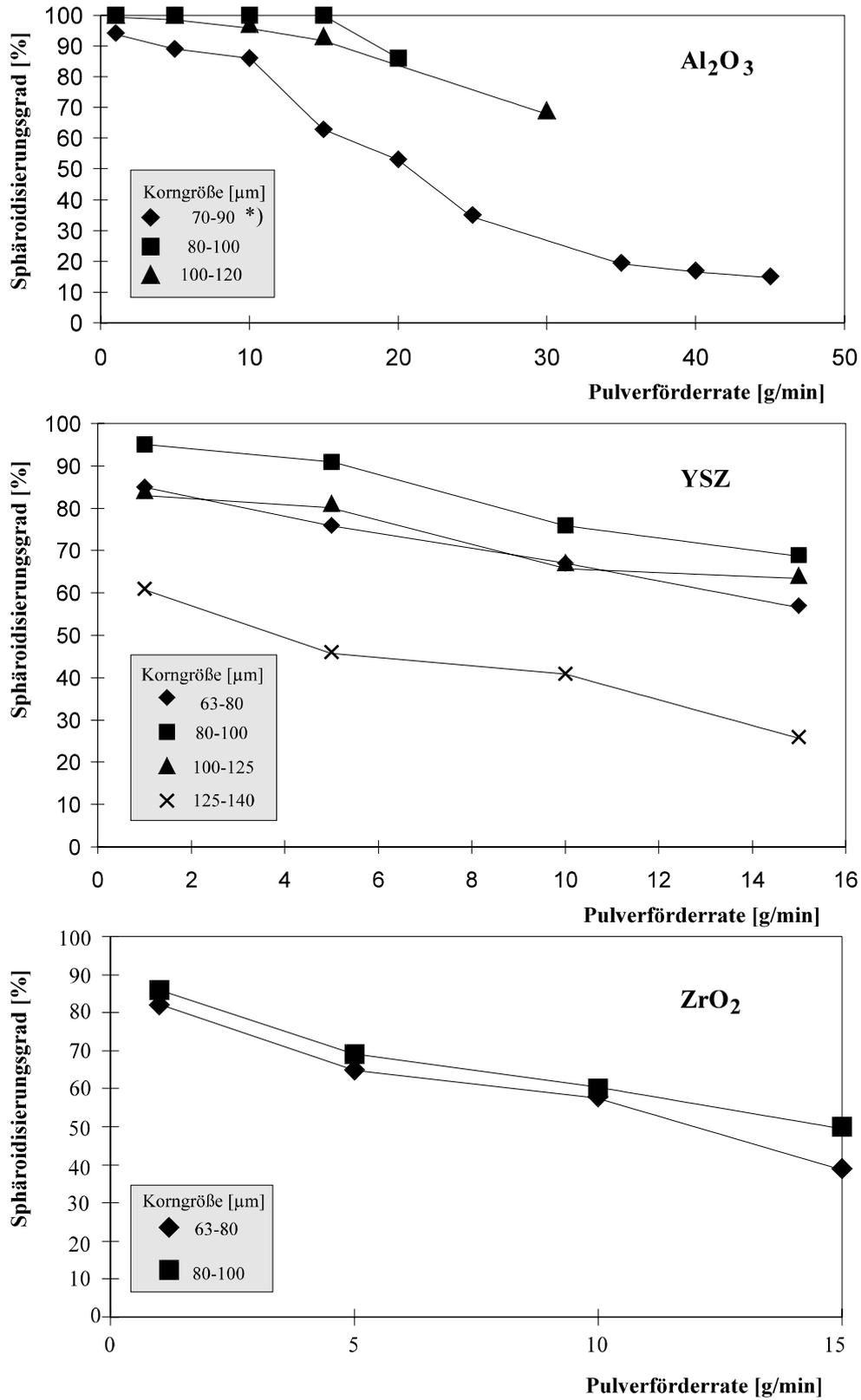
Bei konstanten Plasmaparametern sinkt mit zunehmendem Pulverdurchsatz die Sphäroidisierungsrate (Abb. 6.5). Ursache hierfür ist die Kühlwirkung der Partikel auf das Plasma. Berechnungen hierzu wurden ausführlich von PROULX /PRO87/ veröffentlicht. Die Kühlwirkung ist dabei im wesentlichen auf die Region beschränkt, die von den Partikeln passiert wird. Das Strömungsfeld wird dagegen kaum verändert. Nach PROULX ist diese Kühlwirkung bei Keramiken stärker ausgeprägt, als etwa bei Metallen. Der Autor erklärt dies mit den höheren Werten der Schmelz- und teilweise auch der Verdampfungsenergie für Keramiken.

Ein Sphäroidisierungsgrad von nahezu 100 %, wie er bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (80  $\mu\text{m}$  - 100  $\mu\text{m}$ ) gemessen worden ist, stellt das erstrebte Optimum dar, verdeutlicht aber auch, daß kleineres Pulver unter diesen Bedingungen zunehmend verdampft wird, wie entsprechende Experimente bestätigt haben. Bei einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Fraktion von 63  $\mu\text{m}$  bis 80  $\mu\text{m}$  ist die Verdampfung durch eine starke Staubentwicklung unterhalb des Plasmaerzeugers deutlich erkennbar.

Außerdem beeinflusst die Korngröße die Flugbahn der Partikel im Plasma, wie verschiedene Berechnungen, z. B. von BOULOS /BOU78/ und YOSHIDA und AKASHI /YOS77/ gezeigt haben.

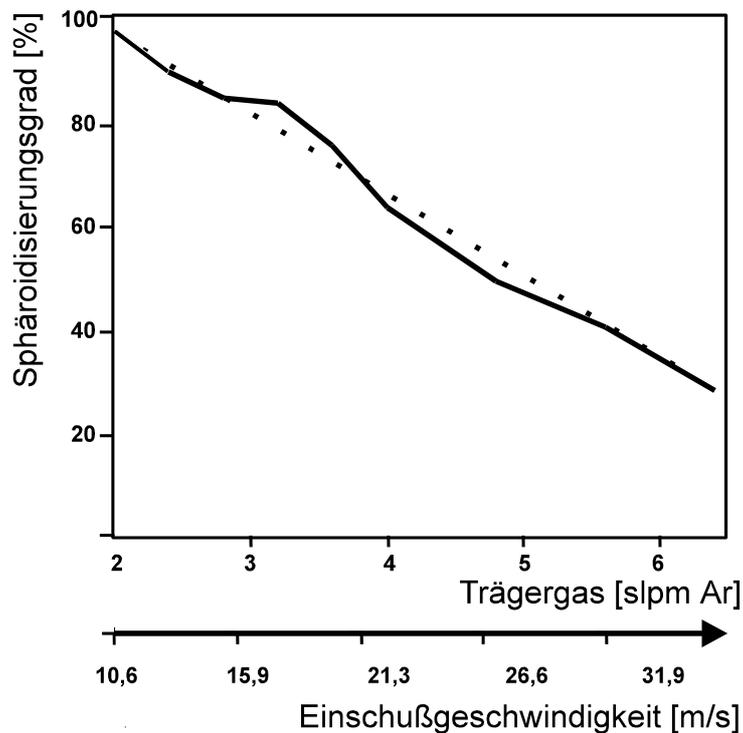
Danach passieren bei gegebenem Temperatur- und Strömungsfeld die Partikel erst ab einer bestimmten (materialabhängigen) Größe die heißeste Zone des Plasmas entlang der Plasmaachse. Kleinere Partikel können sogar aus dem Plasmakern heraus bis in die kalte Hüllgaszone abgedrängt werden. Damit läßt sich erklären, daß die gemessenen Werte der kleineren Fraktion bei YSZ und reinem Zirkonoxid unter denen des nächst größeren Pulvers liegen.

In den generell niedrigeren Werten für YSZ und reines Zirkonoxid spiegelt sich bei gleichen Pulverförderraten der Einfluß thermischen Leitfähigkeit auf das Aufschmelzen der Partikel wider. Da Zirkonoxid einen höheren Schmelzpunkt und eine vergleichbare Schmelzwärme, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hat, sind die schlechteren Sphäroidisierungsergebnisse bei gleichen Versuchparametern auf die Wärmeleitfähigkeit zurückzuführen, die für das stabilisierte und reine Zirkonoxid wesentlich niedriger liegt als für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Abb. 6.5.: Sphäroidisierungsraten für verschiedene Spritzpulver als Funktion der Pulverförderrate**  
Plate Power: 12 kW, \*) 9 kW

Als Beispiel für die Abhängigkeit des Sphäroidisierungsgrades vom Trägergasdurchsatz sind in Abb. 6.6. Werte für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver ( $70\ \mu\text{m}$  -  $90\ \mu\text{m}$ ) dargestellt. Deutlich ist der Einfluß der durch die Einschußgeschwindigkeit bestimmten Verweilzeit der Partikel im Plasma auf den Anteil an aufgeschmolzenen Partikeln zu sehen.



**Abb. 6.6: Einfluß des Trägergases auf den Sphäroidisierungsgrad**  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $70\ \mu\text{m}$  -  $90\ \mu\text{m}$ ), Plate Power: 9 kW, Pulverförderrate: 3,0 g/min

Die hier angegebenen Einschußgeschwindigkeiten beziehen sich wieder auf die Annahme, daß die Partikel mit der selben Geschwindigkeit in das Plasma eingeschossen werden, mit der das Trägergas durch die Injektionslanze einströmt. Der linear sinkende Sphäroidisierungsgrad kann eindeutig auf die Verweilzeit im Plasma zurückgeführt werden.

Auf der Basis dieser Resultate wurden für die nachfolgenden Spritzversuche die Parameter Pulverförderrate, Pulverträgergas und Konfraktion so festgelegt, daß ein Aufschmelzen der Pulver und damit ein Sphäroidisierungsgrad von mindestens 90 % zu erwarten ist.

Abb. 6.7. zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Ausgangspulver und des IC-plasmabehandelten Materials. Wie die überwiegend kugelige Form der plasmabehandelten Partikel zeigt, sind sie größtenteils im Fluge verfestigt und abgekühlt.

Die Querschliffe der Sphäroide zeigen eine Besonderheit des YSZ und des reinen Zirkonoxides, nämlich die teilweise Bildung von Hohlkugeln. Der Anteil an hohlen Partikeln liegt bei etwa 50 %. Über die Ursache der Bildung solcher Hohlräume in keramischen Werkstoffen sind in der Literatur keine oder zumindest keine befriedigenden Angaben zu finden. Bekannt ist aber, daß sich solche Gasblasen beim Aufprall von Flüssigkeitstropfen auf heiße Wände nach heterogener Keimbildung entwickeln. Der Druck des verdampfenden Materiales bewirkt ein Wachstum der Blase, die nach Überschreiten einer kritischen Größe kollabiert /KUB96/.

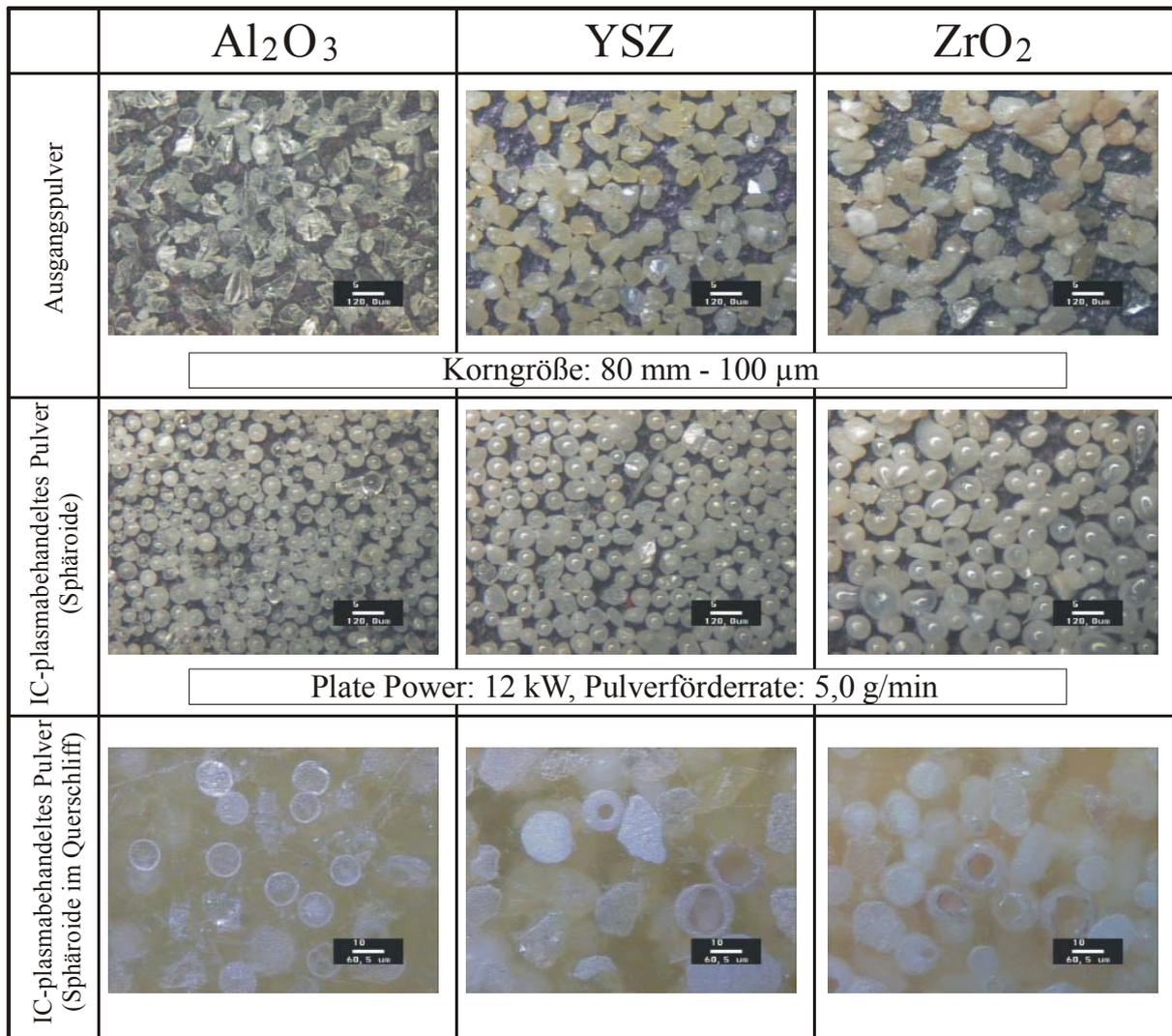
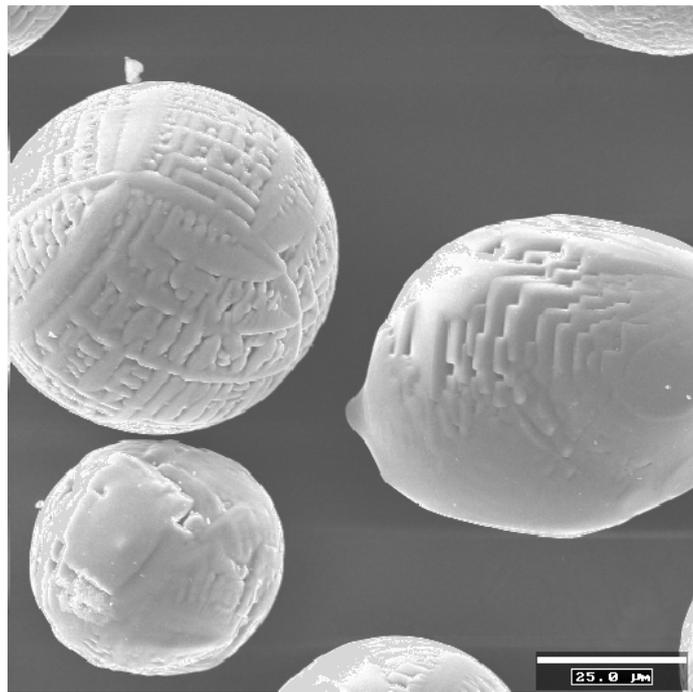


Abb. 6.7: Lichtmikroskopische Aufnahmen zur Sphäroidisierung mit dem ICP

Es ist also denkbar, daß sich auch bei diesen schmelzflüssigen Keramiktröpfchen im freien Flug am stabilisierenden Yttriumoxid oder auch an Verunreinigungen solche Keime für Gasblasen bilden, die die schmelzflüssigen Partikel aufblähen und in diesem Zustand „eingefroren“ werden. Mit Blick auf die teilweise komplexen Verfahren, die zur Herstellung von Hohlkugeln angewendet werden, ist es vorstellbar, diesen Effekt gezielt zu nutzen, beispielsweise zur Herstellung leichter Füllstoffe

Abb. 6.8 zeigt anhand einer Rasterelektronen-Mikroskopaufnahme die Oberflächenstruktur von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sphäroiden. Die dendritische Struktur führt zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, so daß unter Umständen auch andere physikalische und/oder chemische Oberflächeneigenschaften erwartet werden können.



**Abb. 6.8: Oberflächenstruktur eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sphäroids (REM-Aufnahme)**

Diese hier abgebildete Oberfläche ist auch ein Beleg dafür, daß ein günstiger Korngrößenbereich gewählt worden ist, das bedeutet, ein Bereich, bei dem die Oberfläche nicht oder kaum verdampft. ISHIGAKI et al. (Unterdruck-Sphäroidisierung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einem 50-kW-Torch, dabei Korngrößen von nur etwa 30 µm) berichtet beispielsweise von einer Oberflächenstruktur, die durch Konglomerate und die Anlagerung feiner Nadeln gekennzeichnet ist. Diese Nadeln stammen aus der Kondensation verdampften Materials /ISH91/.

Diese Dendritenstruktur der Oberfläche findet sich bei den Zirkonoxid-Pulvern nicht in dieser deutlichen Ausprägung. Dendriten entstehen in sich abkühlenden Schmelzen durch die Verstärkung eines sich zufällig durch Fluktuationen bildenden Vorsprunges an der Fest-Flüssig-Phasengrenze der Erstarrungsfront /SCH98/. Hier erfolgt durch die vergrößerte Oberfläche eine bessere Wärmeableitung, der Effekt verstärkt sich zusätzlich. Dieser Prozeß wird durch die Unterkühlung der Schmelze bestimmt, die wiederum unter anderem abhängig von den Stoffwerten ist.

Für die später zum Spritzen verwendete Fraktion im Bereich von 80  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  sind im Abb. 6.9 die Resultate der Korngrößenanalysen der Pulver vor und nach der Plasmabehandlung dargestellt. Die Messungen erfolgten mit einem Partikelanalysator der Firma LOT-Oriel und basieren auf Laserabtastung. Details hierzu sind in /HAL97/ beschrieben.

Sie verdeutlichen zunächst, daß die einheitlich verwendete Übernahme der Maschenweite der Normsiebe als Angabe der Kornfraktion nicht der wahren Kornfraktionierung entspricht. Wie die Analysen der Ausgangspulver belegen, liegt die wahre Korngröße höher, als angegeben. Das resultiert daraus, daß auch kantige Ausgangspartikel mit teilweiser stengeliger Morphologie (große Länge und kleine Breite/Tiefe) die Siebmaschen passieren können.

Wichtiger ist der Vergleich von Ausgangs- und sphäroidisiertem Pulver, wo in allen drei Fällen eine Verschiebung der Kurve für die Sphäroide zu kleineren Werten zu sehen ist. Diese Änderung kann nicht allein auf die geänderte Geometrie, also die vom Oberflächen-Volumen-Verhältnis günstigere sphärische Form, sondern auch auf die partielle Verdampfung der Oberfläche im Plasma zurückgeführt werden.

Röntgenfeinstrukturanalysen haben ergeben, daß während der Plasmabehandlung bei allen untersuchten Pulvern und Fraktionen Phasenumwandlungen nur in sehr geringem Maße aufgetreten sind. Wie im Kapitel 4.3.3. ausführlich dargelegt ist, hängt das Auftreten von Phasenumwandlungen wesentlich von der Abkühlgeschwindigkeit der Partikel ab. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Abkühlung im Fluge langsam genug erfolgte, um die Bildung metastabiler Kristallmodifikationen wesentlich zu hemmen.

In geringem Maße konnten Umwandlungen an Partikeln stattfinden, die wahrscheinlich die Wasseroberfläche noch im schmelzflüssigen Zustand erreichten und dort abgeschreckt worden sind.

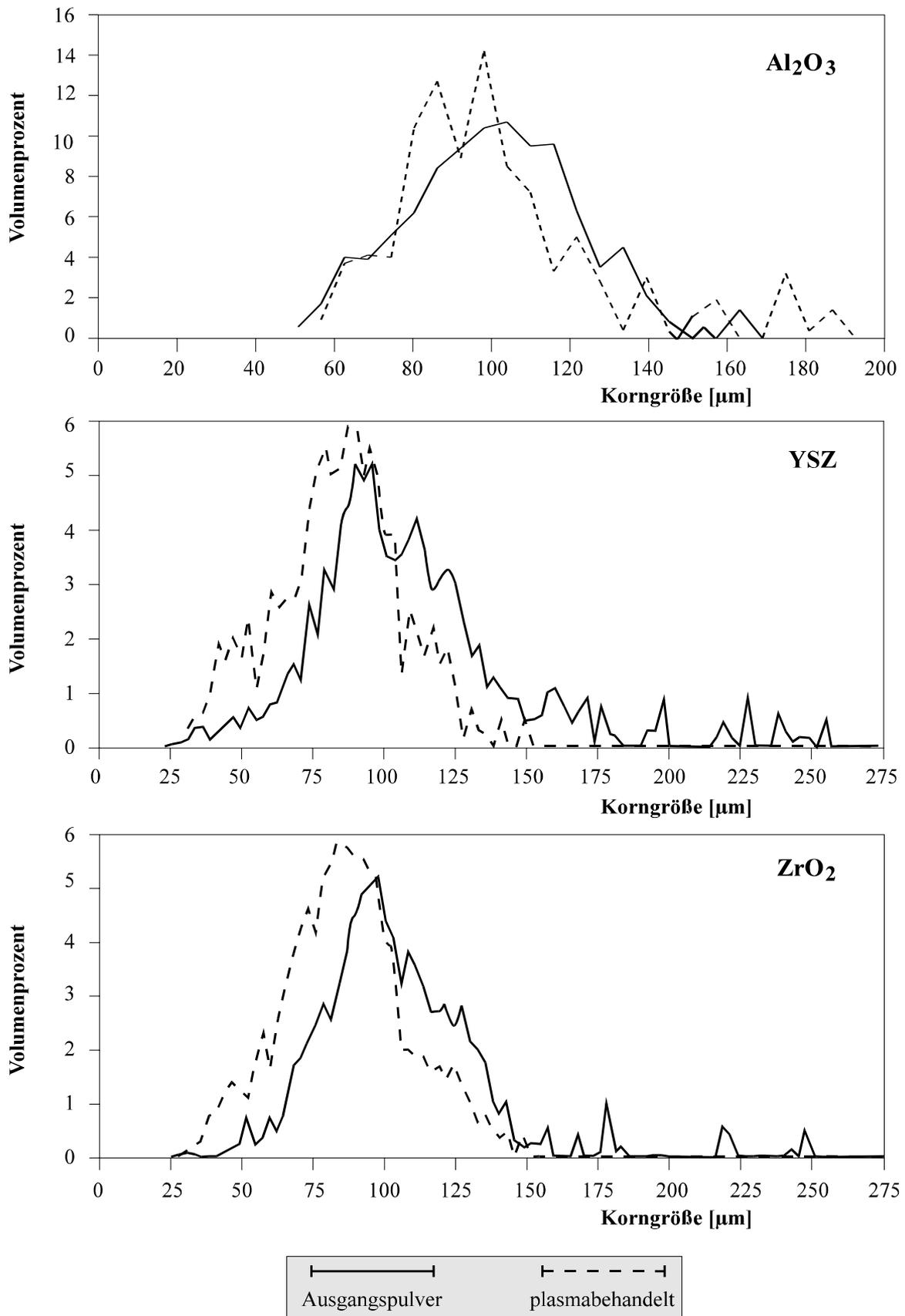


Abb. 6.9: Korngrößenanalysen für die Pulverfraktionen 80  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$

### 6.3. Verformung auf glatten Stahlsubstraten

Untersuchungen zur Verformung von Partikeln auf glatten Substraten werden als einfaches Mittel zur Charakterisierung des Zustandes der Partikel vor dem Aufprall (Temperatur und damit Viskosität), aber auch der Substratoberfläche (Einfluß der Substrattemperatur, Oxidschichten, Neigungen gegen die Plasmaachse etc.) angewendet, wie die nachfolgende Tabelle 6.4. an Beispielen zeigt. Ausgewertet werden kann hier zum einen die Form der deformierten Partikel (zerspratzte Splats, Flower- oder Pancakestrukturen, Kapitel 4.2.) zum anderen der Grad der Verformung.

**Tabelle 6.4.: Beispiele für Untersuchungen zur Partikeldeformation auf glatten Substraten**

<b>Autor(en), Jahr</b>	<b>Werkstoffe und Verfahren</b>	<b>Anmerkungen</b>	<b>Quelle</b>
Madejski, 1976	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , DC-APS	ausgeprägte Flower-Strukturen auf kalten Substraten, wichtiges Modell zur Verformung!	MAD76
Gruner, 1986	Ti, DC-VPS	vollständig Zerspratz bis ausgeprägte Flower-Strukturen	GRU86
Yoshida et al., 1992	YSZ, ICP	Verformung hängt weniger von der Aufprallgeschwindigkeit sondern von der Substrattemperatur ab	
Steffens et al., 1993	Mo, versch. Verfahren	Lichtbogen: alle Verformungstypen Draht-HVOF: Pancakes mit Korona Pulver-HVOF: Pancakes, vereinzelt Korona DC-APS: überwiegend Flower-Typ	STE93a
Chang Jiu Li, 1995	Kupfer, DC-AP	ausgeprägte Flower-Strukturen, mit wachsender Leistung zunehmende Tendenz zum Zersprätzen	CHA95
Fukumoto et al., 1995	Cu, DC-APS	Änderung der Splatmorphologie von zerspratzten (kalte Substrate) zu Pancake-Strukturen (heiße Substrate)	FUK95
Moreau et al., 1995	Mo, DC	Verformung auf glatten und rauhen Substraten: steigende Rauheit verkleinert Verformungsgrad und -zeit, vergrößert Abkühlzeit	MOR95
Lima, Bergmann, 1996	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Flammspritzen	Untersuchungen zur Phasenumwandlung von Schichten, dargestellte Splats sind vom Pancake-Typ	LIM96
Leger et al., 1996	YSZ, DC-APS	Umschlag von Flower- zu Pancake-Typ bei 523 K, wachsende Rauheit und Oxidation der Oberfläche senkt Verformungsgrad um bis zu 20 %	LEG96
Bianchi et al., 1997	YSZ, DC- und IC-APS	jeweils Vergleich der Deformation auf kalten und heißen Substraten, dabei vollständig zerspratz bei 75 °C und Pancakes bei 300 °C; nicht definierter Formfaktor (<1) ist höher für	BIA97
Fan, Gitzhofer, Boulos, 1998	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit ICP-VPS 63,5 µm ± 8,5 µm;	TEKNA PL50-Torch, 25 kW bei 350 torr; Pancake- und Mushroom-Typ d. verformung mit Verformungsgraden zwischen 2,3 und 3,5	FAN98
Fukanuma et al., 1999	Cu, Ni, DC-APS	Flower-Strukturen, Einfluß des Auftreffwinkels: verstärkte Ausfransungen bis zum Zersprätzen bei steigendem Auftreffwinkel	FUK99

Die Beurteilung der entstehenden Splat-Strukturen und die Ermittlung des Verformungsgrades ist im Rahmen dieser Untersuchungen dazu benutzt worden, den Substratabstand und die Substrattemperatur als wesentliche Verfahrensparameter zu optimieren. Die Untersuchungen wurden in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei konstantem axialen Abstand (175 mm) und bei verschiedenen axialen Abständen zum Injektionspunkt bei jeweils konstanter Substrattemperatur (200 °C) durchgeführt. Die Substrattemperatur wurde dabei durch das kontrollierte Aufheizen der Proben unter dem Plasma eingestellt.

### 6.3.1. Temperaturabhängigkeit der Partikelverformung

Mit der Erhöhung der Substrattemperatur ist für das ICP eine signifikante Änderung der Anzahl haftender Partikel und ihres Aussehens zu beobachten (Abb. 6.10.). Haften bei Substrattemperaturen im Bereich der Raumtemperatur überwiegend wenige, zerspratzte Partikel, so ändert sich die Morphologie über Flowerstrukturen bei Temperaturen zwischen 100 °C und 250 °C bis hin zu den nahezu perfekt kreisrunden Scheiben (Pancakes) bei Temperaturen von mehr als 350 °C. Dies trifft sowohl für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch für YSZ zu. Beide Keramiken unterscheiden sich aber hinsichtlich der Ausbildung eines Netzwerkes von Mikrorissen, das sich bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch bei DC-gespritzten Partikeln nachweisen läßt und stärker beim YSZ ausgeprägt ist (Abb. 6.11.).

Ursache für die Entstehung solcher Risse sind zum einen Temperaturgradienten bei der Abkühlung, sie können aber auch mit unterschiedlichen Fließ- oder Haftbedingungen während des Breitlaufens erklärt werden. Diese wiederum entstehen durch Mikrounebenheiten oder Inhomogenitäten im Substratmaterial, aber auch durch Gradienten in den Stoffwerten im Partikel selbst.

BIANCHI /BIA96/ hat zudem festgestellt, daß bei seinen Untersuchungen mit DC-APS-gespritztem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf thermisch behandelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Substraten die Ausbildung des Rißnetzwerkes von der kristallinen Struktur des Substrates abhängt. Demnach ist die Rißdichte auf  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  höher als auf  $\gamma$ -Substraten, was für die Ausbildung solcher Risse in der Schicht, also bei der Überlagerung der einzelnen Splats von Bedeutung ist.

Bei DCP-gespritzten Partikeln ist eine perfekte Scheibenform generell nicht beobachtet worden. Dafür ist die hohe kinetische Energie der Partikel verantwortlich. Für ein 30- $\mu\text{m}$ -Partikel mit 200 m/s, also typische DCP-Verhältnisse ist die kinetische Energie etwa 30 mal höher, als für ein ICP-Partikel (70  $\mu\text{m}$  mit 10 m/s). Pancakes können daher durchaus als typisch nur für das ICP angesehen werden. Das in der Literatur oft anzutreffende Erscheinungsbild vollständig zerspratzter DC-Partikel ist zum Vergleich in Abb. 6.12. dargestellt /ZAK99/.

In einer Arbeit von WIELAGE und DROZAK /WIE90/ ist eine ähnlich deutliche Temperaturabhängigkeit der Splatmorphologie bei DC-APS beobachtet worden. Auch hier ist bei Raumtemperatur angegeben, daß kaum Partikel haften und bei 100 °C lediglich Teile von Partikeln übrig sind. Noch bis 500 °C Substrattemperatur wird hier von Zerspratzten berichtet.

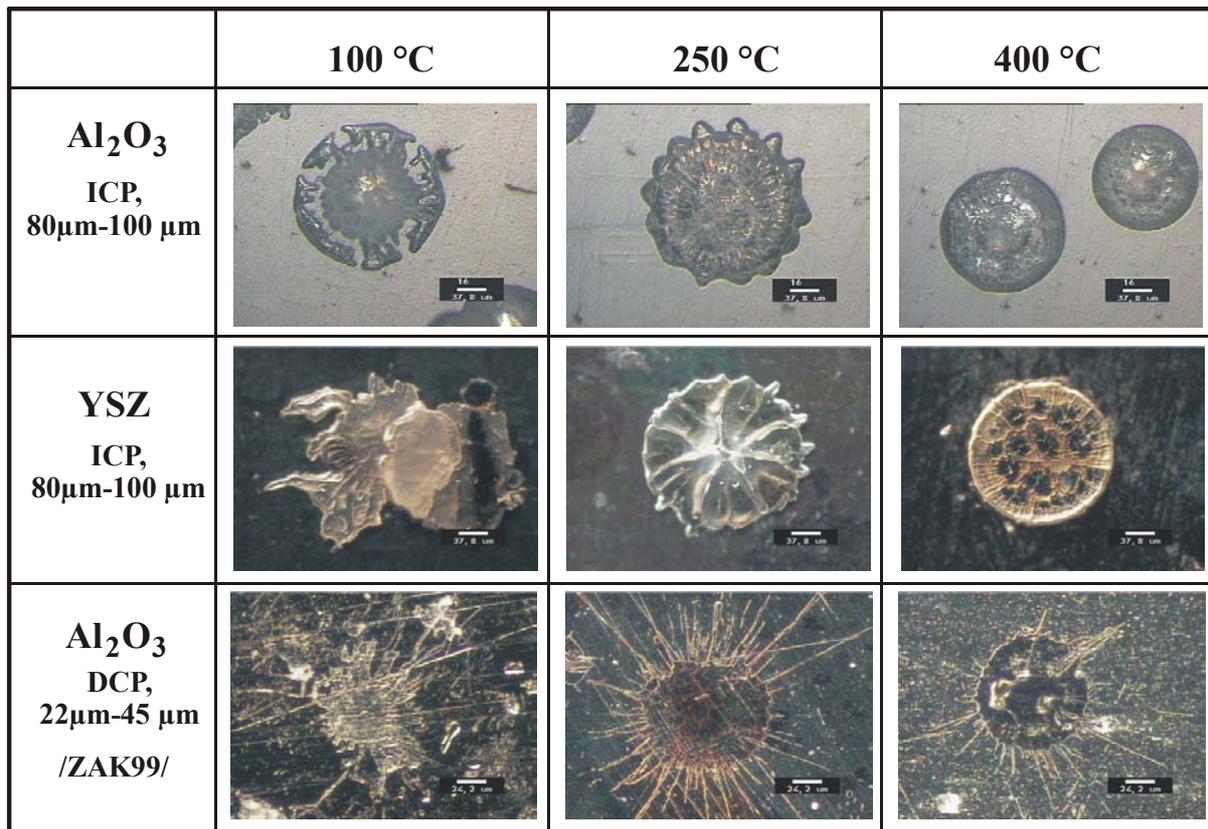
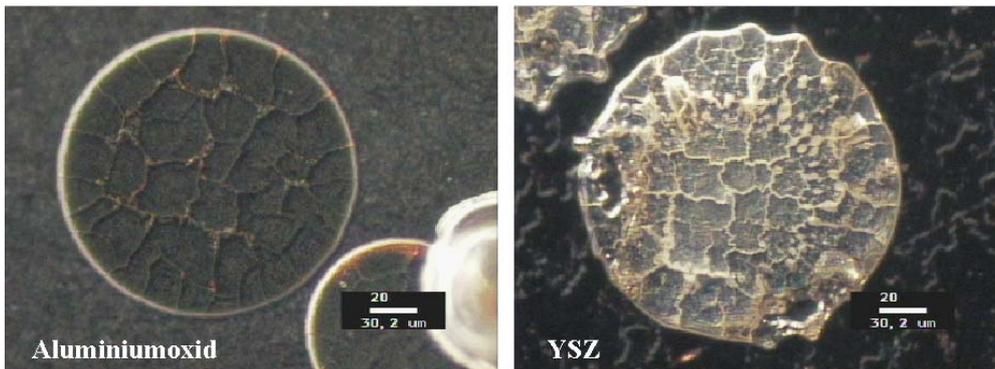
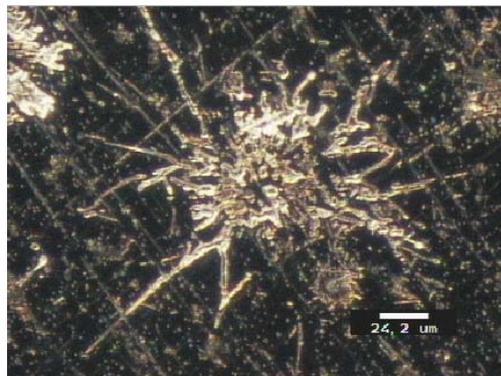


Abb. 6.10: Typische Morphologie von Spritzpartikeln auf glatten Stahlsubstraten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur



**Abb. 6.11.: Mikrorisse in ICP-gespritzten Pancakes**



**Abb.6.12.: Zerspratztes Partikel beim DC-Plasmaspritzen /ZAK99/  
(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Substrattemperatur: 28 °C)**

Ob zerspratzte Partikel für die Haftung auf dem Substrat und innerhalb der Schicht Vor- oder Nachteile bringen, kann hier noch nicht ausreichend geklärt werden. Nach McPHERSON ist die Anzahl der Kontaktpunkte mit dem Substrat bei nicht-zerspratzten Partikeln höher, so daß diesem Verformungstyp der Vorzug zu geben ist /PHE81/. Sicherlich ist aber die Aussage berechtigt, daß für die gegebenen Verhältnisse hohe Substrattemperaturen beim ICP sich positiv auf die Benetzbarkeit auswirken, dagegen beim DCP eine gleich hohe Substrattemperatur keine markante Verbesserung mehr bringt.

Die statistische Verteilung der gemessenen Durchmesser von Sphäroiden und Pancakes ist in Abhängigkeit von der Substrattemperatur in Abb. 6.13. für Aluminiumoxid dargestellt. Mit steigender Substrattemperatur verbessern sich die Bedingungen für das Zerfließen der Partikel. Dies bestätigt zugleich die Annahme, daß die langsame Strömung des Hüllgases wie ein Schutzgascover wirkt und die Oxidation der Substratoberfläche während des Aufheizens unter dem Plasma hemmt.

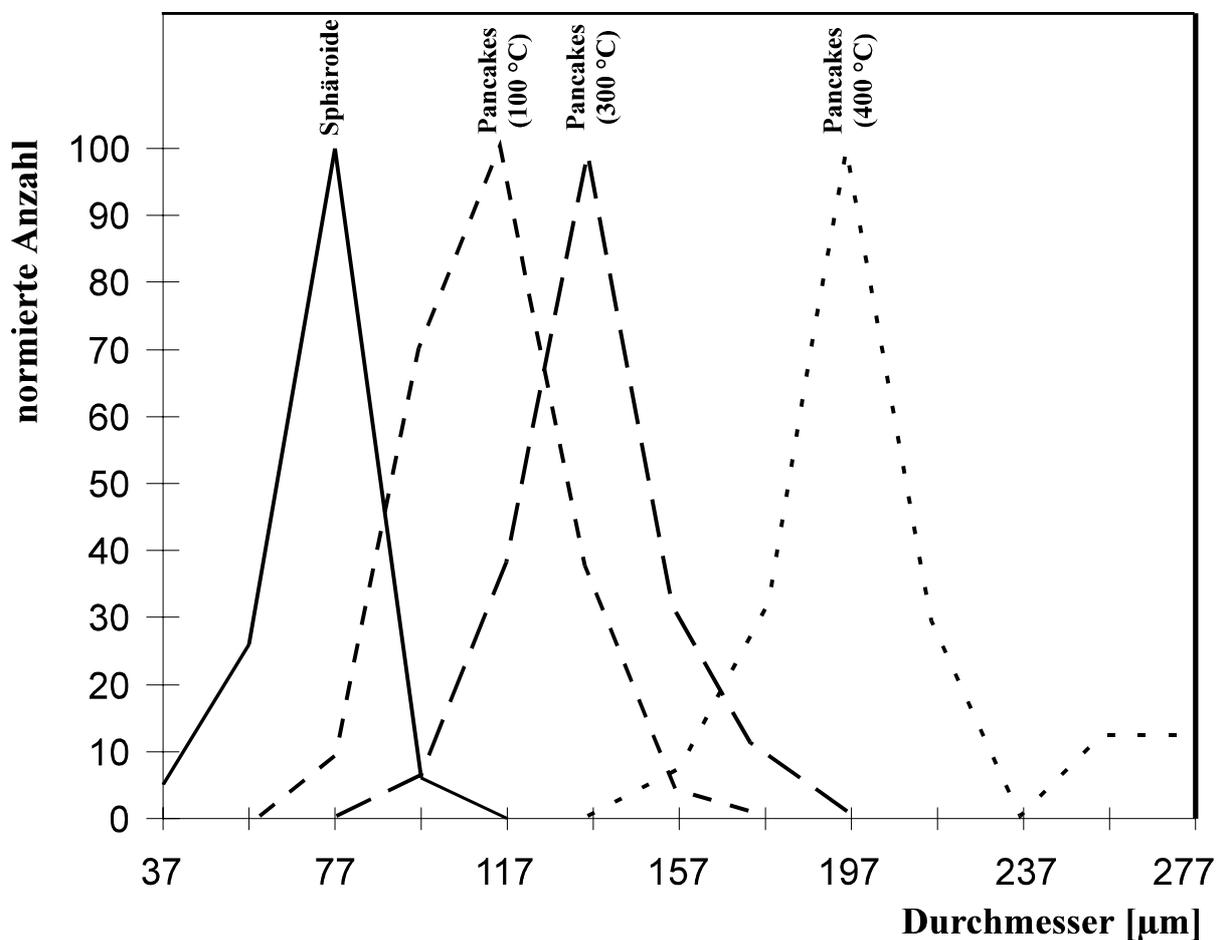
Wegen der undefinierten geometrischen Verhältnisse der zerspratzten Partikel, die bei Substrattemperaturen nahe der Raumtemperatur aufgefangen worden sind, fehlen in Abb. 6.13. entsprechende Bezugswerte.

Der aus den geometrischen Verhältnissen definierte Verformungsgrad für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nach Gleichung 4.16.) steigt im Mittel von 1,5 bei 100 °C auf 2,6 bei 400 °C.

Für eine Aufprallgeschwindigkeit von 10 m/s beträgt die REYNOLDS-Zahl für ein Partikel 87,8 bzw. die WEBER-Zahl 50,7 (Partikeldurchmesser: 90  $\mu\text{m}$ , mit den Stoffwerten für die Viskosität  $\eta=0,04 \text{ N s/m}^2$  bzw. für die Oberflächenspannung  $\sigma=0,69 \text{ N/m}$  aus /NUT95/).

Beim DC-APS ergeben sich Werte von  $Re = 585$  bzw.  $We = 6783$  (30- $\mu\text{m}$ -Partikel mit 200 m/s). Nach McPHERSON zersprachen Partikel bei  $We > 80$  /PHE81/. Die vorliegenden Resultate bestätigen dies.

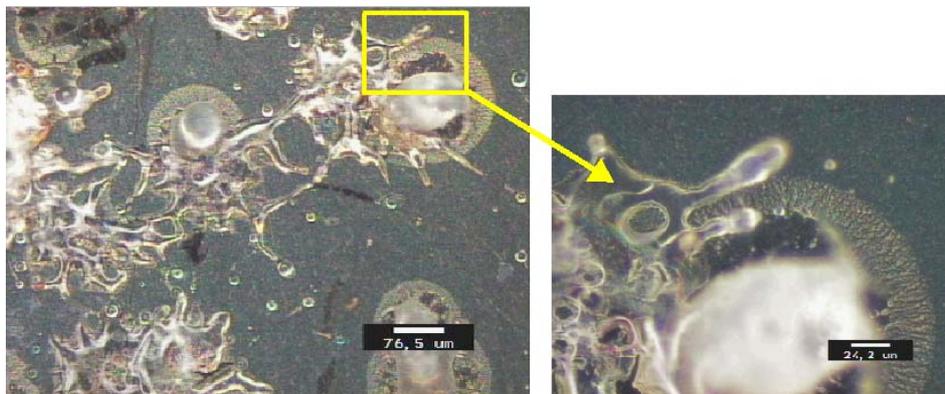
Aus den verschiedenen Modellen zur Partikelverformung (vergl. Tab. 4.3.) lassen sich für das ICP Vergleichswerte zwischen 2,1 /YOS92/ und 4,1 /MAD76/ (aus der REYNOLDS-Zahl) bzw. von 2,9 /WAC66/ bis 4,1 /MAD76/ (aus der WEBER-Zahl) berechnen. Die gemessenen Werte liegen niedriger als die Modellwerte, da die Modelle nicht den Zustand bzw. die Temperatur der Oberfläche berücksichtigen.



**Abb. 6.13.: Pancakedurchmesser in Abhängigkeit von der Substrattemperatur**  
(Aluminiumoxid, 80  $\mu\text{m}$  - 100  $\mu\text{m}$ )

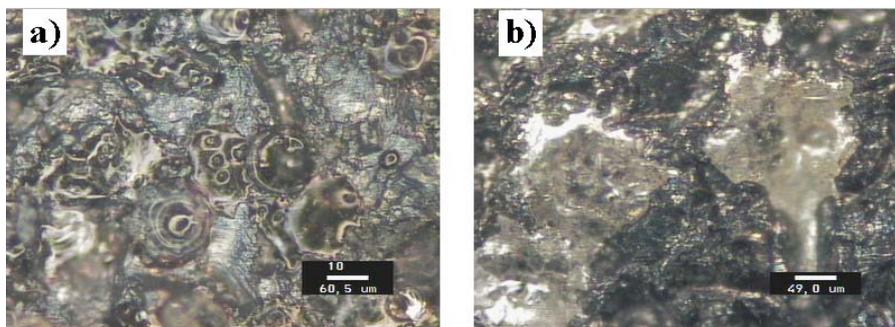
Für YSZ liegen die gemessenen Verformungsgrade zwischen 1,2 (100 °C) und 2,3 (400 °C). Da zum Spritzen die gleiche Pulverfraktionierung verwendet wurde, wie für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und nicht anzunehmen ist, daß sich die Substrate beim Aufheizen hier grundlegend anders verhalten, sind die etwas niedrigeren Werte auf eine geringere Viskosität der Partikel zurückzuführen, die durch die schlechtere Wärmeleitfähigkeit und damit geringere Partikeltemperaturen bei ansonsten gleichen Plasmabedingungen verursacht wird.

Bei heißen, und stark oxidierten Oberflächen kann das Zerfließen nicht mehr beobachtet werden, wie Abb. 6.14. verdeutlicht. Durch den dicken und rauhen Oxidbelag der Oberfläche ist eine Pancakebildung stark gehemmt, es kommt sowohl bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch beim YSZ zum Zersprätzen wie es sonst bei niedrigen Substrattemperaturen beobachtet werden kann. Nur bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist zudem die Bildung einer Korona von sehr feinen Tröpfchen rund um das Partikel beobachtet worden. Sie entsteht wahrscheinlich durch das Abschleudern von heißeren Randbereichen des Partikels infolge der Schwerkraft beim Aufprall, die so nicht beobachtet werden kann, wenn das Partikel zerfließen kann.



**Abb. 6.14.: Verformung auf heißen, stark oxidierten Stahloberflächen**  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Substrattemperatur: 500 °C

Bei aufgerauhten Substraten muß beachtet werden, daß die Morphologie der Splats auch bei hohen Substrattemperaturen zunehmend vom Profil der Unterlage beeinflusst wird, so daß hier auch beim ICP unregelmäßig geformte Splats mit zunehmenden Verästelungen (Flower-Strukturen) anstelle der Pancakes treten. Dabei wird zum Ausbreiten auf einem gestrahlten Substrat oder auf erstarrten Partikeln die Richtung der kleinsten Umformarbeit bevorzugt /STE93/. Solche Splats sind in Abb. 6.15. dargestellt.

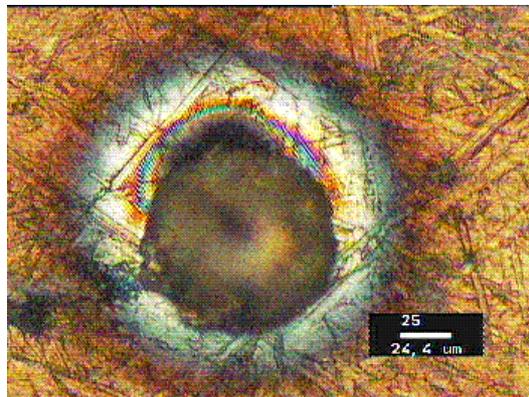


**Abb. 6.15.:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Splats auf einem aufgerauhten Stahlsubstrat**  
 (Substrattemperatur: 400 °C)

### 6.3.2. Kontaktzonenbildung und Kontakttemperatur

Im vorangegangenen Kapitel ist bereits kurz darauf eingegangen worden, daß ein vollständiger Kontakt zwischen Partikel und Substrat nur theoretisch möglich ist. In der Praxis bilden sich Kontaktzonen. Ihre Entstehung kann damit erklärt werden, daß es sich bei der Phasengrenze um ein System aus festen, flüssigen und gasförmigen Komponenten, konkret um das System Substratoberfläche - schmelzflüssiges Partikel - Dampf bzw. eingeschlossene Luft handelt. Dies trifft sowohl für den Kontakt zwischen Partikeln und dem Substrat als auch zwischen sich überlagernden Partikeln zu.

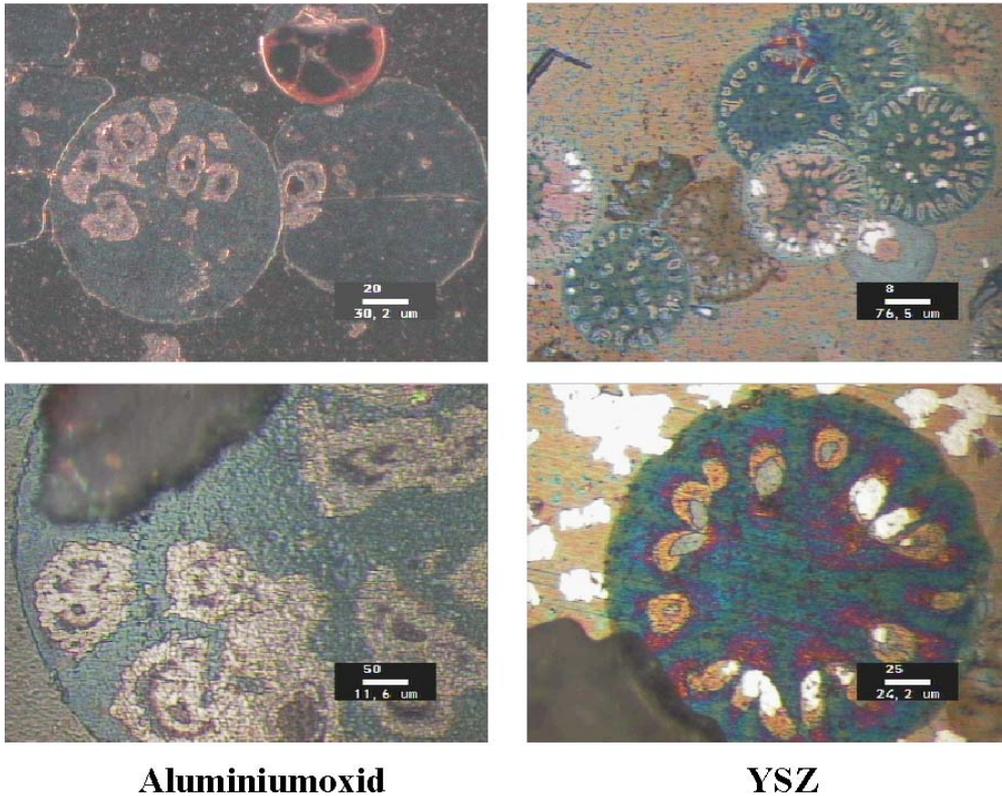
Die in direktem Kontakt stehenden Zonen sind deshalb von besonderer Bedeutung, weil zum einen die Wärmeableitung vom Partikel auf das Grundmaterial als wesentlicher Abkühlmechanismus hauptsächlich hier erfolgt (Abb. 6.16), zum anderen in diesen aktiven Zonen Diffusionsvorgänge vonstatten gehen können. Diese wiederum verbessern die Haftung. Anzustreben ist daher ein möglichst hoher Anteil an diesen Kontaktzonen.



**Abb. 6.16.: Durch Wärmeleitung vom Partikel auf das Substrat verursachte Anlauffarben**  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Strahlsubstrat

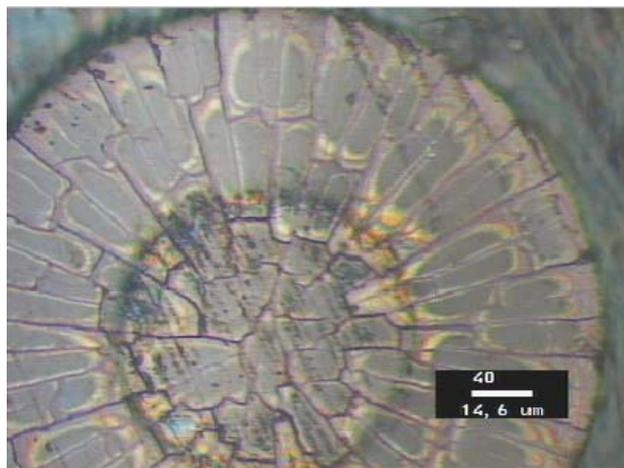
Die Ausbildung von Kontaktzonen wurde sowohl bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, als auch bei YSZ und ZrO<sub>2</sub>, speziell bei höheren Substrattemperaturen beobachtet. Werden die auf fein geschliffenen (Körnung des Schleifmittels: 3 µm) Oberflächen nur unzureichend haftenden Splats entfernt, sind Kontaktzonen an Verfärbungen des Substratmaterials durch die thermische Belastung (Anlauffarben) schon bei lichtmikroskopischen Untersuchungen leicht zu erkennen (Abb. 6.17.). Auffällig hierbei ist, daß in Abhängigkeit vom Werkstoff unterschiedliche Muster dieser Kontaktzonen entstehen, obwohl ihr prozentualer Anteil mit etwa 77 % für beide Keramiken in etwa gleich ist. Gemessen wurden Werte zwischen 60 % und 90 % stabilisiertes und reines Zirkonoxid unterscheiden sich dabei im Erscheinungsbild der Kontaktzonen nicht voneinander.

Über Ursachen für die regelmäßige Anordnung der nicht in Kontakt stehenden Zonen bei YSZ und ZrO<sub>2</sub> können gegenwärtig keine Aussagen getroffen werden. Es könnten sowohl Stoffwerte, als auch unterschiedliche Partikeltemperaturen bei gleichen Plasma- und Substratparametern eine Rolle spielen. Das Erscheinungsbild ähnelt aber Beobachtungen, wie sie bei der Erhitzung und dem Verdampfen von Flüssigkeitstropfen auf heißen Oberflächen gemacht werden. Bereits im Kapitel 6.2. wurde auf die Ursachen für die Entstehung von Gasblasen an Keimen hingewiesen. Die Anzahl und Anordnung der sich bildenden Gaseinschlüsse in Wassertropfen ist auf die Oberflächentemperatur zurückgeführt worden /KUB96/.

**Aluminiumoxid****YSZ**

**Abb. 6.17.: Kontaktzonenbildung auf glatten Stahlsubstraten**  
 Substrattemperatur: 400 °C; dunkle Bereiche = Kontaktzonen

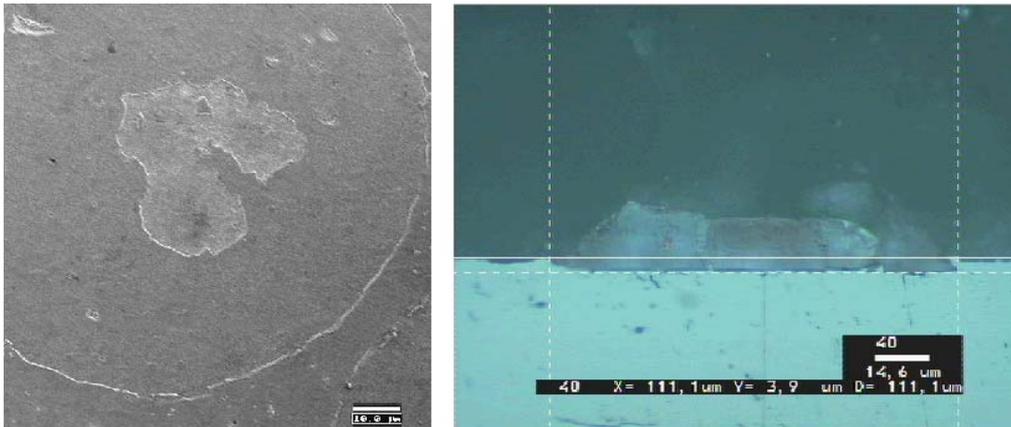
Es ist denkbar, daß die Anordnung von Nicht-Kontaktbereichen in der Randzone der YSZ-Partikel mit einer weiteren Besonderheit der verformten Partikel verknüpft ist, die überwiegend bei den Zirkonoxid-Spritzpulvern beobachtet worden ist. Demnach kann sich in der Mitte der Pancakes eine tiefer gelegene Senke bilden, die vollständig in Kontakt mit dem Substrat steht (Abb. 6.18.). Diese Senken sind bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch vorhanden, aber wesentlich seltener als bei YSZ und  $\text{ZrO}_2$ .



**Abb. 6.18.: Senke im Zentrum eines YSZ-Pancakes**

In Abb. 6.17. ist beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bereits ein weiteres Phänomen zu erkennen, das beim YSZ in diesem Maße nicht beobachtet worden ist, und zwar das Einschmelzen der Partikel in die Subtratroberfläche.

Diese eingeschmolzenen Bereiche sind Abb. 6.19. auf einer rasterelektronen-mikroskopischen Aufnahme und im Querschliff dargestellt. Es liegt nahe, daß in diesem Falle eine verbesserte Haftung der Partikel am Substratmaterial zu erwarten ist, wie man im Querschliff an der regelrechten Verzahnung von Partikel und Grundmaterial erkennen kann. Die Dicke der eingeschmolzenen Zone beträgt in diesem Falle etwa  $4\ \mu\text{m}$ .



**Abb. 6.19.: In ein Stahlsubstrat eingeschmolzene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -Pancakes**  
links: REM-Aufnahme; rechts: Querschliff

Die Kontakttemperatur muß beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deutlich höher als die Schmelztemperatur des verwendeten Stahlsubstrates gelegen haben, dagegen niedriger beim Zirkonoxid. Die Berechnung der Kontakttemperatur bestätigt diese Beobachtungen:

Die Definition der Kontakttemperatur erfolgte bereits in Gleichung 4.17. (Kap. 4.2.). Sie ist abhängig von der Schmelztemperatur des Partikels, der Substrattemperatur und der Wärmeeindringzahl  $K$  (Gleichung 4.18)

Der Wert von  $K + \text{erf}(p)$  in Gl. 4.19. ergibt sich aus der Lösung einer transzendenten Gleichung, die als Nomogramm in /KUD77/ gegeben ist. Alle notwendigen Stoffwerte der Keramiken sind bereits 4.1. aufgelistet, die weiterhin notwendigen Daten für das Substratmaterial enthält Tabelle 6.5.:

**Tabelle 6.5.: Stoffwerte des Substratmaterials**

	<b>Einheit</b>	<b>Wert</b>
Dichte	$\text{kg}/\text{m}^3$	7.860
Schmelztempertatur	K	1.773
Siedetemperatur	K	-
spezifische Wärme	$\text{J}/\text{kg K}$	500
Wärmeleitfähigkeit	$\text{W}/\text{m K}$	50
latente Schmelzwärme	$\text{MJ}/\text{kg}$	-

Die daraus berechenbaren Kontakttemperaturen sind für verschiedene Partikeltemperaturen in Tabelle 6.6. dargestellt.

**Tabelle 6.6.: Kontakttemperaturen zwischen Partikel und Substrat**

Partikeltemperatur	$K + \text{erf } \phi \left( \frac{Y_0}{\rho} \right)$	$T_C$ in K	
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Stahl (K = 0,7)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (K = 1,0)
Schmelztemperatur	1,22	1.621	2.027
Schmelztemperatur + 500 K	1,30	1.832	2.328
Siedetemperatur	1,35	1.996	2.563
		ZrO <sub>2</sub> auf Stahl (K = 0,14)	ZrO <sub>2</sub> auf ZrO <sub>2</sub> (K = 1,0)
Schmelztemperatur	0,90	1.031	3.228
Schmelztemperatur + 500 K	0,92	1.099	3.716
Siedetemperatur	0,96	1.337	5.421

Wie zu sehen ist, erreicht die Kontakttemperatur den Schmelzpunkt des Stahles beim Zirkonoxid nicht, dagegen können Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Partikel eingeschmolzen werden, wenn sie vor ihrem Aufprall etwa 500 K über ihren Schmelzpunkt überhitzt sind. Ebenso verdeutlicht das Beispiel, daß ein Verschmelzen der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Pancakes untereinander nicht zu erwarten ist, dagegen ist dies beim Zirkonoxid durchaus denkbar, bereits bei relativ niedrigen Partikeltemperaturen liegt die Kontakttemperatur oberhalb des Schmelzpunktes dieser Keramik.

Der in Abb. 6.19. dargestellte Pancake ist etwa 15 µm dick. Damit läßt sich für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine Verfestigungszeit nach Gleichung 4.25. von 28 µs (Partikeltemperatur = Schmelztemperatur) ermitteln.

Wichtig ist die Kontaktzonenbildung auch wegen der bereits erwähnten Diffusionsprozesse, die temperatur- und zeitabhängig sind.

Deshalb wurden im High Temperature Lab der University of Minnesota an solchen ICP-gespritzten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Schichten sowie an DCP-Vergleichsproben Untersuchungen der Zusammensetzung der Phasengrenze Substrat-Schicht mit einer Mikrosonde durchgeführt. Hier ließ sich eindeutig eine Diffusionszone nachweisen, deren Dicke etwa 1 µm beträgt. Sie ist für DCP-Schichten weniger stark ausgeprägt, was bestätigt, daß die Abkühlung der ICP-Splats wesentlich langsamer und somit die zeitabhängige Diffusion intensiver vonstatten geht /CHE00/.

## 6.4. Schichtaufbau und -eigenschaften

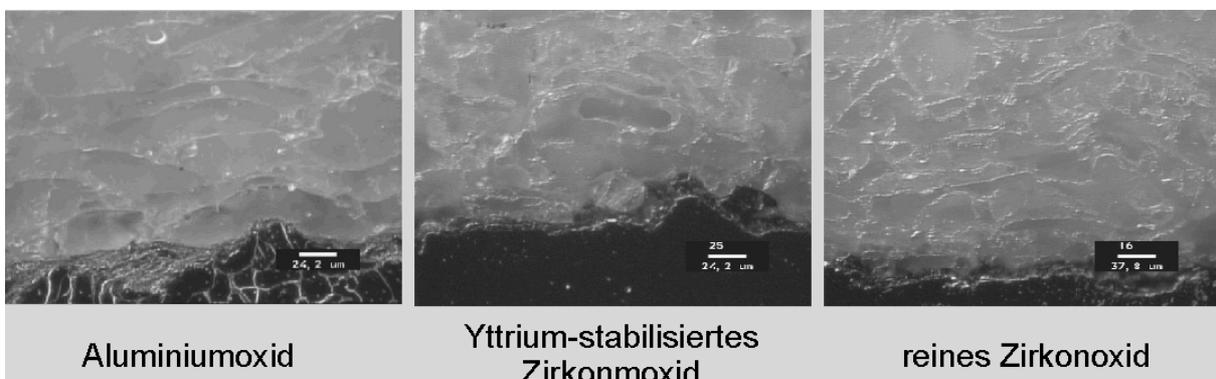
### 6.4.1. Auftragswirkungsgrad

Die Möglichkeit, das in das Plasma eingebrachte Pulver bei geeigneten Parametern zu nahezu 100 % aufzuschmelzen muß sich auch in einem höheren Auftragswirkungsgrad niederschlagen. So wurden für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Rohren (Stahl,  $\varnothing$  50 mm) Werte um 90 % ermittelt, für Flachssubstrate bei 95 %. Als Grund für diese hohe Pulvereffektivität ist zu nennen, daß durch die geringe Aufprallgeschwindigkeit kaum Partikel oder Teile von ihnen von der Oberfläche reflektiert werden. Dagegen sind bei DC-APS oder HVOF auch für neue Entwicklungen, wie den Drei-Katoden-(TRIPLEX-) -plasmaerzeuger nur geringere Auftragswirkungsgrade für diesen Spritzwerkstoff (80 % /LAN99/) bekannt.

Bei teilstabilisiertem und reinem Zirkonoxid werden maximal 60 % Auftragswirkungsgrad erreicht. Das weist darauf hin, daß die bei der Sphäroidisierung entstandenen Hohlkugeln (etwa 50 %) beim Aufprall zerplatzen und nicht bzw. unvollständig in die Schicht eingebaut werden.

### 6.4.2. Schichtaufbau

Wie in Kapitel 4.2. beschrieben, sind thermisch gespritzte Schichten immer durch einen lamellenartigen Aufbau und eine gewisse Porosität gekennzeichnet. Besonders die Dicke der Lamellen ist von den jeweiligen Spritzverfahren und ihren Eigenheiten abhängig. Demzufolge führen die geschilderten besonderen Bedingungen der Verformung beim ICP zu einer deutlich ausgeprägten Lamellierung, wie sie Abb. 6.20. an Beispielen dargestellt ist.



**Abb. 6.20.: Querschliffe von ICP-gespritzten Schichten**  
(Lichtmikroskop-Aufnahmen, Dunkelfeld)

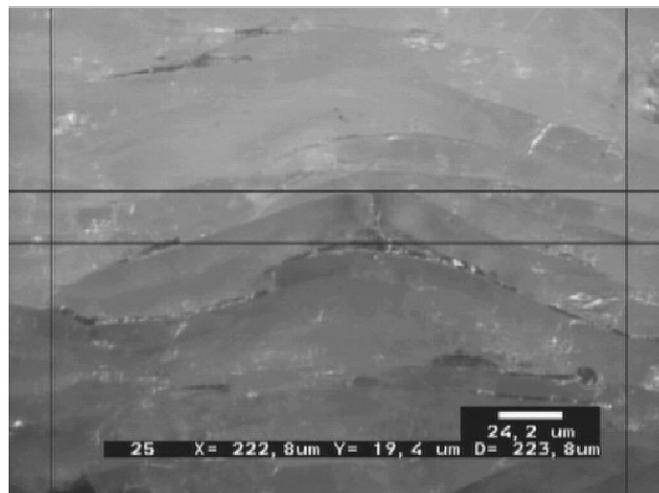
Zur Verdeutlichung des Unterschiedes in der Lamellierung sind in Abb. 6.21. die Querschliffe einer ICP- und einer DCP-Spritzschicht gegenübergestellt. Hier wird ersichtlich, daß beim ICP-Spritzen durch die beschriebenen Besonderheiten bei der Partikelverformung wesentlich dickere Lamellen auftreten als bei DCP oder HVOF.



**Abb. 6.21.: Vergleich von ICP- und DCP-Schichten**  
(Querschliff, polarisiertes Licht)

In Abb. 6.22. sind die typischen Dimensionen einer Lamelle zu sehen. Die durch Linearanalyse im Querschliff /BLU78/ bestimmte Lamellendicke für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegt zwischen  $15\ \mu\text{m}$  und  $20\ \mu\text{m}$ , für YSZ und reines  $\text{ZrO}_2$  etwa  $5\ \mu\text{m}$  höher (Diese auch Linienschnittverfahren bekannte Art der Korngrößenbestimmung liefert allgemein zu kleine Werte, da bei diesem Verfahren die Lamellen selten in ihrer größten Abmessung erfaßt werden).

Ursache für diesen, bereits bei der Untersuchung der Verformung von Einzelpartikeln beschriebenen geringeren Verformungsgrad beim YSZ/ $\text{ZrO}_2$  ist wiederum die geringere Temperatur und damit höhere Viskosität der Partikel, die durch die geringere Aufheizung bei ansonsten gleichen Plasma- und Spritzparametern (Einfluss der Wärmeleitfähigkeit) verursacht werden.



**Abb. 6.22.: Lamelle in einer ICP-Schicht ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

Mit der Länge dieser Lamelle (respektive der Durchmesser des Pancakes) ergibt sich nach Gleichung 4.15. ein Verformungsgrad  $\xi_2^* = 2,5$  (bezogen auf einen mittleren Sphäroiddurchmesser vor dem Aufprall von  $90\ \mu\text{m}$ ). Er liegt im Bereich der gemessenen Werte der Einzelpartikel und der aus Tabelle 4.3. berechenbaren Verformungsgrade. Das bedeutet auch, daß bei der für das ICP charakteristischen Art der Verformung sich die Verhältnisse beim Spritzen, also die Überlagerung der einzelnen Pancakes, nicht wesentlich von denen auf glatten Stahlsubstraten unterscheiden.

PAWLOWSKI /PAW95/ gibt folgende Gleichung zur Berechnung der Lamellendicke  $h$  an:

$$h = \frac{2 d_p}{3 \xi^2} \quad (6.3.)$$

$h$  - Lamellendicke;  $d_p$  - Partikeldurchmesser vor dem Aufprall;  $\xi$  - Verformungsgrad

Nach den in der Tabelle 4.3. zusammengefaßten Gleichungen ergibt sich beim Einsetzen des Verformungsgrades nach YOSHIDA /YOS92/ ( $\xi_2^* = 2,1$  und damit  $h = 13,6 \mu\text{m}$ ) in Gleichung 6.3. eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Die berechenbare Lamellendicke mit dem Verformungsgrad nach MADEJSKI /MAD76/ weicht mit  $h = 3,5 \mu\text{m}$  am weitesten von den Messwerten ab, wobei hier anzumerken ist, daß dessen Modell teilweise für Randbedingungen gilt, die bei diesem ICP nicht zutreffen ( $WE$  und  $Re > 100$ ).

Die nach Gleichung 4.25. berechenbaren Verfestigungszeiten einer Lamelle sind in Tabelle 6.7. zusammengestellt.

**Tabelle 6.7.: Verfestigungszeiten von Lamellen in der Schicht**

Partikeltemperatur vor dem Aufprall	Verfestigungszeit für $\text{Al}_2\text{O}_3$ $h = 15 \mu\text{m}$ , ICP	Verfestigungszeit für $\text{ZrO}_2$ $h = 15 \mu\text{m}$ , ICP
Schmelztemperatur	33,6 $\mu\text{s}$	406 $\mu\text{s}$
Siedetemperatur	19,5 $\mu\text{s}$	209 $\mu\text{s}$

Die Verfestigungszeiten von Lamelle auf Lamelle (in der Schicht) und von Pancake auf Stahl (Untersuchung der Partikelverformung) unterscheiden sich nach /DOP96/ zumindest für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht wesentlich voneinander, da auch die Wärmeleitfähigkeiten von Stahl und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im selben Bereich liegen.

In der Differenz zwischen den Verfestigungszeiten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Zirkonoxid spiegelt sich bei ICP der gleiche Faktor (etwa 12) wider, um den sich die nach der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung:

$$\frac{q}{A} = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x} = \lambda \frac{(T_p - T_0)}{h} \quad (6.4.)$$

$A$ : Oberfläche eines sphärisch angenommenen Partikels

die ermittelten Wärmestromdichten unterscheiden (etwa 14). Dies weist darauf hin, daß auch die Abkühlung der Lamellen hauptsächlich durch Wärmeleitung zum Substrat, also zur darunter liegenden Lamelle erfolgt.

Ungeschmolzene (also noch kantige) Partikel finden sich in Querschliffen ebenso selten, wie nicht deformierte (im Querschliff als Sphäroide zu erkennen). Somit kann das Gefüge der Schicht trotz der ausgeprägten Lamellierung als nahezu homogen bezeichnet werden, da es fast ausschließlich aus im Plasma aufgeschmolzenen und unter gleichen Bedingungen deformierten und abgekühlten Partikeln besteht.

Ob die Lamellierung, das heißt deutlich sichtbare Grenzen zwischen den Lamellen Nachteile für die Haftung der Lamellen untereinander bringen, kann allerdings an dieser Stelle noch nicht beurteilt werden.

### 6.4.3. Schichtporosität

In der Tabelle 6.8. sind Meßwerte für Porositäten (ermittelt durch Bildanalyse von Querschliffen) aufgelistet. Angegeben sind auch die Resultate von im High Temperature Lab der University of Minnesota (UofM) mit einem MILLER SG-100-DC-Torch gespritzten Vergleichsproben. Die Werte für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden jeweils mit dem Image-Analyse-System beider Laboratorien an identisch präparierten Querschliffen gemessen.

**Tabelle 6.8.: Ergebnisse der Porositätsuntersuchungen**

	<b>System der UofM</b>	<b>System der TU Ilmenau</b>
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , ICP	1,4 % bis 2,5 %	2,9 % bis 4,6 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , DCP	0,6 % bis 2,3 %	1,7 % bis 3,6 %
YSZ, ICP	/	3,3 % bis 6,8 %
YSZ, DCP	< 1 %	/
$\text{ZrO}_2$ , ICP	/	2,1 % bis 7,9 %

Offene Porosität ist bei keiner der Proben beobachtet worden. Die Poren in der Schicht sind dabei bei den DCP-Schichten klein, zahlreich und gleichverteilt, dagegen beim ICP vergleichsweise groß und vereinzelt und oft an unverformten oder ungeschmolzenen Partikeln anzutreffen.

Zu den Unterschieden zwischen den beiden Analysesystemen ist anzumerken, daß neben subjektiven Einflüssen bei diesem Meßverfahren, Fehler speziell bei den ICP-Schichten dadurch entstehen können, daß die Grenzen der Lamellen, bzw. auch Mikro-Unebenheiten in den großen Lamellen durch ihre dunklere Färbung bei dieser Meßmethode, besonders im Hellfeld eines Lichtmikroskopes fehlinterpretiert werden können. Auch ist bei der metallographischen Präparation von ICP-Schichten eine besonders sorgfältige Auswahl der Methoden angebracht, wie in /ZAK99b/ gezeigt wurde. Eine genaue Analyse der Porosität ist bei Rasterelektronen-Mikroskopaufnahmen möglich, jedoch wegen der kleineren Analysenflächen mit der notwendigen statistischen Absicherung aufwendig.

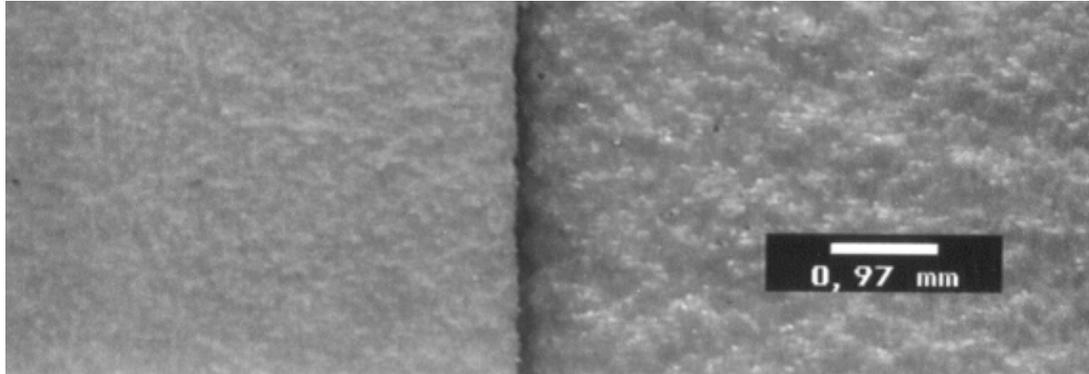
Die höhere Porosität der YSZ-Schichten läßt sich damit erklären, daß durch die speziellen Verformungsbedingungen, die beim Aufschmelzen der Partikel entstehenden Hohlräume mit in die Lamelle eingebaut werden können.

Die gemessenen Werte liegen im Bereich der im Kapitel 4.3.2. angegebenen Literaturangaben, für YSZ sogar darunter. Die kinetische Energie der auftreffenden Partikel ist somit nicht, wie allgemein angenommen wird, allein für die Porosität verantwortlich.

Vielmehr sind es gleichermaßen die Temperatur, und damit die Viskosität der Partikel im Auftreffmoment, sowie ein möglichst hoher Aufschmelzgrad aller auftreffenden Partikel, die zu dichten Schichten führen. Somit sind auch Bedingungen, die zur Ausbildung des Pancake-Typs der Partikelverformung führen, speziell das hier untersuchte, atmosphärisch betriebene ICP, eine Alternative zu Verfahren, die eine stetige Erhöhung der Plasma- und Partikelgeschwindigkeit bei gleichzeitig sinkender Partikelgröße anstreben.

#### 6.4.4. Eigenschaften der Schichtoberfläche

Bereits bei rein visueller Beurteilung wird deutlich, daß die Oberfläche von ICP-Spritzschichten rauher ist, als die von beispielsweise DCP- oder HVOF-gespritzten, so daß speziell für Anwendungen im Bereich des Verschleißschutzes eine Nachbearbeitung der Oberflächen erforderlich werden kann (Abb. 6.24.).



**Abb. 6.24.: Oberfläche einer ICP-bzw. DCP-gespritzten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht**  
links: DCP, rechts: ICP

In Tabelle 6.7. sind Meßwerte zur Charakterisierung der Oberfläche von ICP-gespritzten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten (Schichtdicke jeweils ca.  $350\ \mu\text{m}$ ) angegeben, die auf verschieden gestrahlte Stahlsubstrate aufgebracht worden sind. Die Messung erfolgte mittels Laserabtastung auf einer Meßlänge von  $12,5\ \text{mm}$ , die angegebenen Werte entsprechen der DIN 4768 (Ausgabe Mai 1990) und bezeichnen somit definitionsgemäß:

- $R_{\max}$  die maximal entlang der Meßstrecke vorkommende Einzelrauhentiefe
- $R_z$  die gemittelte Rauhtiefe von 5 aufeinanderfolgenden Einzelrauhertiefen,  $R_z$  ist somit ein Maß für die durchschnittliche Oberflächenzerklüftung
- $R_a$  arithmetischer Mittelwert der absoluten Abweichungen des Rauheitsprofils von der Mittellinie. Die Mittellinie wird dabei so festgelegt, daß die Summe der Peakflächen oberhalb gleich der Summe der Tälerflächen unterhalb ist.

**Tabelle 6.7.: Rauheitskennwerte von Substraten und ICP-Schichten**

Strahlmittel	$R_{\max}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]
	gestrahlt/beschichtet	gestrahlt/beschichtet	gestrahlt/beschichtet
Korund (2 mm)	50,9/34,2	45,9/33,2	5,8/12,4
Korund ( $500\ \mu\text{m}$ )	41,9/29,5	37,3/28,5	4,8/6,4
Edelstahl ( $100\ \mu\text{m}$ )	29,5/23,3	22,6/22,5	2,9/3,4

Es ist zu erkennen, daß sich auch auf der Oberfläche der ICP-Schichten die Korngröße und die wesentlich größere Dicke der Lamellen in relativ großen Rauheitskennwerten widerspiegelt. Das Profil wird bei dieser Schichtdicke aber auch noch von der Rauheit des Substrates beeinflusst. Die höheren Werte von  $R_a$  der Schichtoberflächen bedeuten, daß das Verhältnis von Peaks zu Tälern auf der Oberfläche weniger ausgewogen ist, als auf den gestrahlten Substraten. Ursache dafür ist ein profilbedingt unterschiedliches Verformungsverhalten der schmelzflüssigen Partikel.

### 6.4.5. Schichthaftung

Die Haftzugfestigkeit der Schichten wurde im Stirnzugversuch ermittelt, wobei die gegebenen Bedingungen der entsprechenden DIN EN 582 entlehnt waren, sie jedoch nicht vollständig berücksichtigen konnten, da die Durchmesser der Stempel (10 mm) anlagenbedingt kleiner sein mußten, als von der DIN gefordert. Die an den Kanten auftretenden Scherkräfte können möglicherweise das Ergebnis verfälschen.

Der beschichtete und der Gegenstempel wurden mit einem Spezialkleber (ULTRABOND) verklebt, für den in Vorversuchen mit unbeschichteten Stempeln eine mittlere Haftzugfestigkeit von 55,7 N/mm<sup>2</sup> ermittelt wurde.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an verschiedenen Schichten in Abhängigkeit vom Spritzabstand sind in Abb. 6.25. dargestellt. Die hier angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je 4 Zugversuchen.

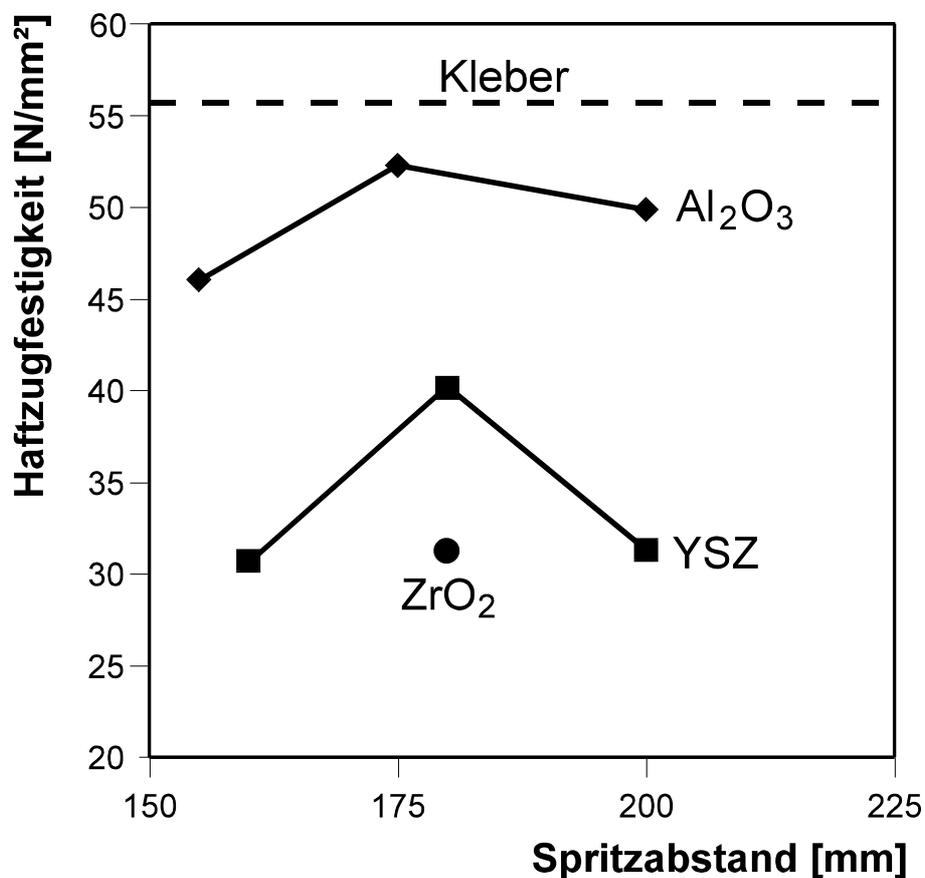


Abb. 6.24.: Haftzugfestigkeit ICP-gespritzter Keramiksichten

Fast alle Rißstellen lagen innerhalb der Schicht, die Haftzugfestigkeit des Klebers ist nur bei zwei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Schichten bei 175 mm Spritzabstand erreicht worden. Hier lagen die Spitzenwerte bei etwa 60 N/mm<sup>2</sup>.

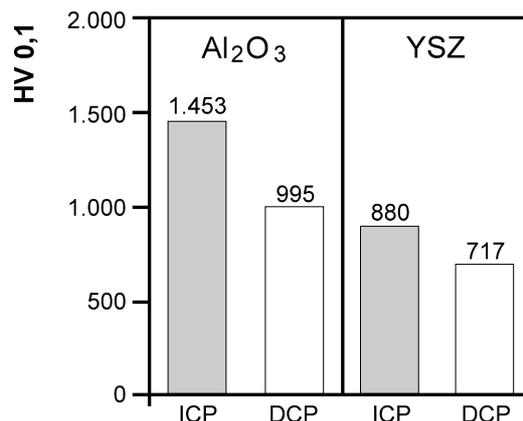
ZAKHARIAN hat für DCP-gespritzte Aluminiumoxidschichten (hergestellt mit dem gleichen Pulver wie es für das ICP-Spritzen verwendet wurde, allerdings mit einer Kornfraktion von 5  $\mu\text{m}$  bis 45  $\mu\text{m}$ ) mit der selben Meßanordnung Haftzugfestigkeiten bis 76,4 N/mm<sup>2</sup> gemessen. Diese Ergebnisse beruhen aber auf Einzelmessungen und sind nicht abgesichert. Die Substrate waren auf etwa 300 °C vorgeheizt, die Spritzabstände lagen zwischen 80 mm und 120 mm.

Bei diesen DCP-Proben lag die Reißstelle immer im Kleber, was darauf hindeuten könnte, daß sich die beim ICP niedrige Partikelgeschwindigkeit und deutliche Lamellierung möglicherweise negativ auf die Haftung der Schichten, verglichen mit DCP auswirkt /ZAK99/.

Den Angaben aus der Literatur gegenübergestellt (Tabelle 4.6.), liegen die Haftzugfestigkeiten im Bereich der Resultate anderer Verfahren, teilweise besser. Die Zirkonoxidschichten haben eine schlechtere Haftung. Dies kann auf die schlechteren Verformungsbedingungen der Einzelpartikel, verglichen mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückgeführt werden.

#### 6.4.6. Mikrohärte der Schichten

Die gemessenen Vickers-Härten (HV<sub>0,1</sub> nach DIN 50 103) von ICP-Schichten und der DCP-gespritzten Vergleichsschichten sind in Abb. 6.25. zusammengefaßt. Es handelt sich hier um Mittelwerte aus jeweils mindestens 10 Einzelmessungen.



**Abb. 6.25.: Vickershärten von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - und YSZ-Schichten**

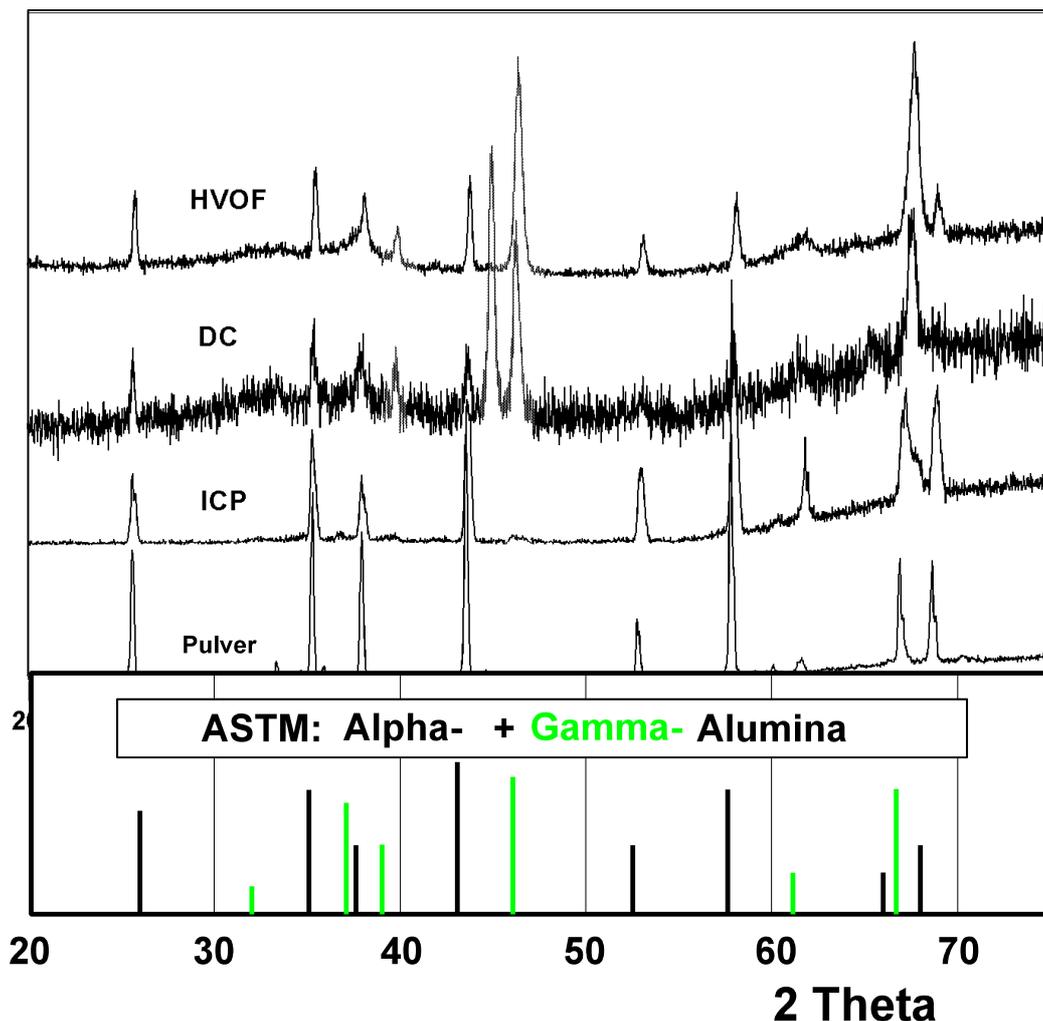
Bezogen auf Werte aus der Literatur (Tabellen 4.6. und 4.7.) liegen die DCP-Vergleichsschichten im Bereich der bekannten Daten. Die Härte der ICP-Schichten ist jedoch für beide Werkstoffe deutlich höher. Hier wirkt sich bei den DCP-Schichten der Einfluß der feinverteilten, kleinen Poren aus, die dazu führen, daß der Werkstoff dem eindringenden Körper besser ausweichen kann. Dies ist bei den großflächigen, dichten Bereichen der ICP-Schichten weit weniger möglich. Innerhalb von dicken Lamellen konnten Härten gemessen werden, die für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bis 2.000, für YSZ bis 1.200 gingen und damit dicht an die Härte kompakter Sinterkörper (2.200 bzw. 1.300 /SHM99/) heranreichen.

Natürlich ist mit der gesteigerten Härte auch eine Versprödung verbunden, deren Auswirkungen bereits bei der Darstellung des Schichtaufbaus beschrieben wurden (Abplatzen schuppenförmiger Bereiche innerhalb der Lamellen bei der Präparation). Bei entsprechenden Belastungen der Schicht (Temperaturwechsel und/oder Schwingungen) kann das von Nachteil sein.

### 6.4.7. Kristalline Struktur der Schichten

Mittels Röntgendiffraktometrie (**X-Ray-Diffraction**, XRD) wurden Ausgangs- und sphäroidisiertes Pulver sowie die gespritzten Schichten hinsichtlich ihrer kristallinen Struktur untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 6.26. für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. 6.27. für YSZ dargestellt.

Die DCP-Spritzschicht wurde im High Temperature Lab der University of Minnesota mit chemisch und kristallin identischem Pulver, aber entsprechend dem Verfahren anderer Kornfraktionierung hergestellt. Die HVOF-Schicht stammt aus dem Labor der Universität der Bundeswehr, Hamburg.



**Abb. 6.26.: XRD-Plots und ASTM-Standard für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -Proben**

Es ist für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht von Bedeutung, die einzelnen Peaks im Bild 6.26. bestimmten Kristallmodifikationen zuzuordnen. Deshalb wurden nur die Standards für Alpha und Gamma zur Orientierung dargestellt. Wichtig und eindeutig ist, daß im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren in den ICP-Schichten gegenüber dem Ausgangspulver mit XRD (das Auflösungsvermögen für einzelne Phasen liegt hier bei 5 %) keine Phasenumwandlungen nachweisbar sind, die Modifikation des Ausgangspulvers also eindeutig dominiert. Das trifft auch für das (hier nicht dargestellte) sphäroidisierte Pulver zu.

Zudem deutet der Verlauf der Plots im 2-Theta Bereich zwischen  $30^\circ$  und  $45^\circ$  auf das Vorhandensein von röntgenamomorphen Anteilen bei DCP und HVOF hin, die in der ICP-Schicht nicht vorhanden sind.

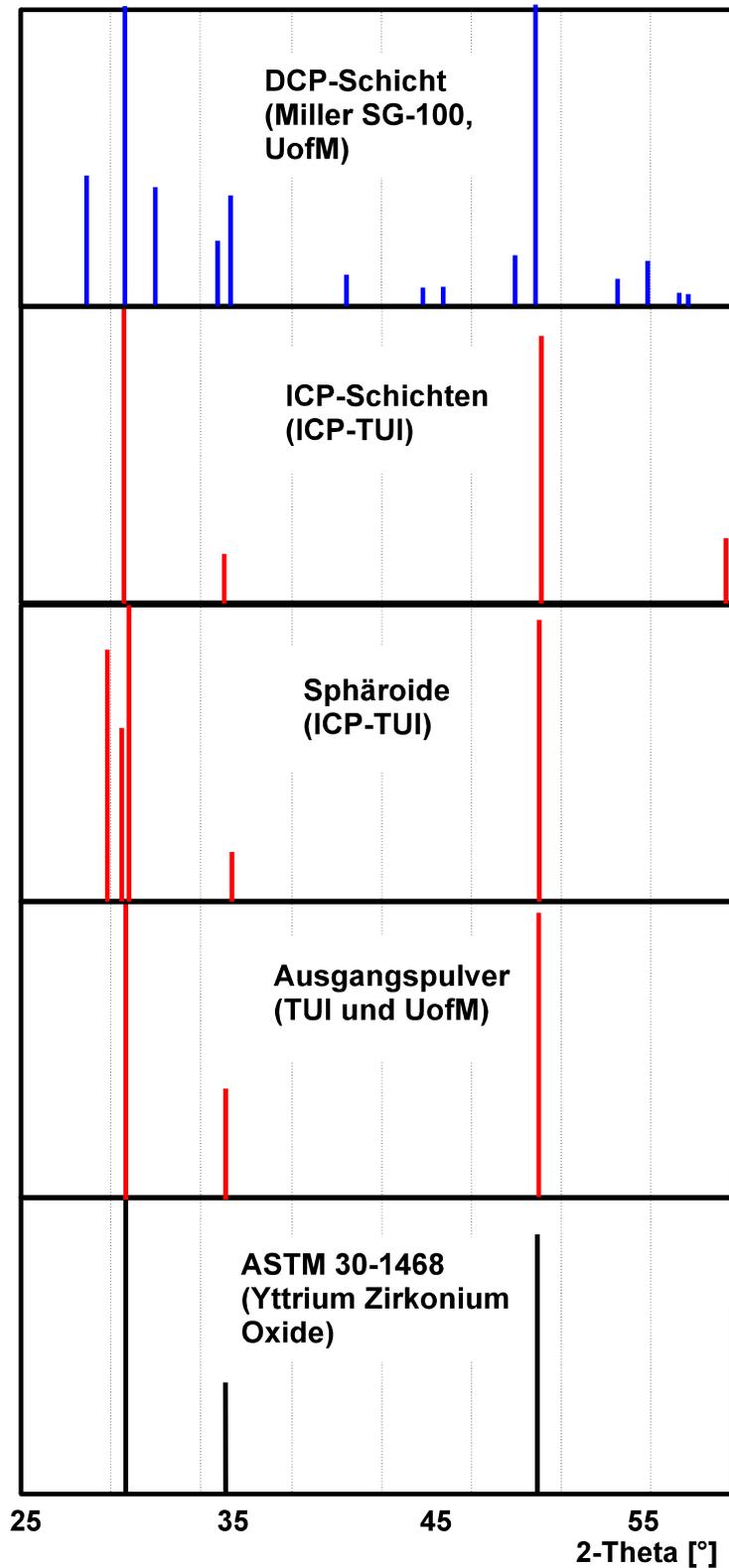


Abb. 6.27.: Lage der Hauptpeaks der YSZ-Proben und ASTM-Standard

Analog gelten die Aussagen über die Phasenstabilität in den ICP-Spritzschichten auch für YSZ sowie für reines Zirkonoxid.

Für reines Zirkonoxid fehlen Vergleichsdaten, sie werden daher nicht dargestellt. Es ist mit DCP oder HVOF wegen der Neigung zur thermischen Zersetzung des reinen Zirkonoxides nicht möglich, ohne stabilisierende Zusätze Schichten zu erzeugen, wohl aber mit dem ICP!

Wie aus den theoretischen Überlegungen im Kapitel 4.3.3. heraus vermutet und bei der Beschreibung der Partikel- und Pancake-/Lamelleneigenschaften im Kapitel 6 teilweise bestätigt wurde, ist die langsame Abkühlung der großen Partikel auf dem jeweiligen Substrat (Stahl oder darunterliegende Keramikpancakes) die Hauptursache für diese Phasenstabilität.

Nach den Umwandlungsschemen für die reinen Werkstoffe bzw. nach dem Phasendiagramm für YSZ, können während der Aufheizung und dem Schmelzen der Partikel im Plasma Transformationen der kristallinen Struktur bei Erreichen der jeweiligen Umwandlungstemperatur vonstatten gehen. Eine vollständige Rücktransformation kann daher nur innerhalb der langen Abkühlzeiten, die für die gegebenen Bedingungen des ICP typisch sind, erfolgen.

Die lamellare Struktur der Schichten, sowie ihre mechanischen Eigenschaften, wie Haftung und Härte belegen, daß das Dominieren der Ausgangstruktur nicht darauf zurückzuführen ist, daß ungeschmolzene und damit umwandlungsfreie Partikel in der Schicht überwiegen.

Nicht auszuschließen ist, daß Phasentransformationen mit ihren negativen Folgen durch eine spätere Beanspruchung der Schichten bei hohen Temperaturen in der Praxis auftreten können. Dies gilt insbesondere für einen möglichen Ersatz des YSZ durch reines Zirkonoxid als Wärmedämmschicht, der auch ökonomische Vorteile hätte.

## 6.5. Qualitative Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

In den vorangegangenen Abschnitten wurden anhand experimenteller Untersuchungen die Besonderheiten des atmosphärisch betriebenen IC-Plasmas beginnend bei der Injektion und Aufheizung der Partikel im Plasma bis zu den Eigenschaften der Spritzschichten dargestellt und mit Daten aus der Literatur bzw. mit DCP- und HVOF-Schichten verglichen. In der Tabelle 6.10. sind die Resultate in einer qualitativen Übersicht dargestellt.

**Tabelle 6.10.: Relation wichtiger Kennwerte und Eigenschaften des ICP-Spritzens zu herkömmlichen Verfahren**

Plasmakennwerte		ICP, verglichen mit DCP/HVOF		
Plasmavolumen		>>		
Plasmageschwindigkeit		<<		
Plasmatemperatur		=		
radiale Temperaturgradienten		<		
<b>Partikelkennwerte im Plasma</b>				
Partikelgröße		>		
Partikelgeschwindigkeit		<<		
Aufenthaltszeit im Plasma		>>		
<b>Partikelkennwerte auf dem Substrat</b>				
Partikelgeschwindigkeit im Auftreffmoment		<<		
Partikeltemperatur im Auftreffmoment		=		
kinetische Energie im Auftreffmoment		<<		
<b>Verformung</b>				
Verformungstyp		runde Scheiben (Pancakes) anstelle unregelmäßig geformter oder zerspratzter Formen (Flower-Strukturen)		
Verformungs- und Abkühlzeiten auf dem Stahlsubstrat		>>		
<b>Schichtaufbau und -eigenschaften</b>				
Lamellendicken in der Schicht		>>		
Verfestigungszeiten in der Schicht		>>		
Schichtporosität		=		
Haftung der Schichten auf dem Substrat		=		
Härte der Schichten		≥		
Rauhheit der Schichtoberfläche		>		
<b>kristalline Struktur der Schichten</b>		Dominanz der thermodynamisch stabilen Struktur des Ausgangspulvers anstelle von metastabilen Phasen		
<< mehr als eine Größenordnung kleiner	< kleiner	= vergleichbar	> größer	>> mehr als eine Größenordnung größer

Diese Relationen sollen die besondere Stellung des hier untersuchten ICP verdeutlichen, die dazu führt, daß Schichten mit vergleichbarer Qualität aber teilweise verbesserten Eigenschaften, die eindeutig auf die Besonderheiten des ICP zurückführbar sind, erzeugt werden können.

## **7. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen**

Das thermische, induktiv gekoppelte Hochfrequenzplasma (ICP) und seine Anwendung zum thermischen Spritzen oxidkeramischer Werkstoffe unter atmosphärischen Bedingungen ist ein neuartiges Verfahren zum thermischen Beschichten. Der Schwerpunkt dieser Untersuchung liegt auf den oxidkeramischen Werkstoffen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Zirkonoxid, die in der thermischen Beschichtungstechnik vielfältig eingesetzt werden. Die Besonderheiten des ICP werden mit den etablierten Beschichtungsverfahren Gleichstrom-Plasmaspritzen (DCP) und Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF) verglichen.

Nach der einleitenden Einordnung der thermischen Spritzverfahren in die Plasmatechnik, werden die Verfahren hinsichtlich ihrer Entwicklung, technischen Ausführung und Besonderheiten beschrieben.

DCP und HVOF verfolgen das Ziel einen hochenergetischen Strahl mit hoher Geschwindigkeit zu erzeugen, in den Pulver eingebracht, aufgeschmolzen und stark beschleunigt werden. Die geschmolzenen Partikel treffen mit hoher kinetischer Energie auf die Substratoberfläche. Dagegen werden Partikel in der langsamen Strömung eines atmosphärisch betriebenen ICP kaum oder nicht beschleunigt.

Daran schließt sich ein Vergleich von Aufheizung der Partikel im Plasma, Deformation auf dem Substrat und Schichtbildung anhand von Modellen und Angaben aus der Fachliteratur an. Wichtige Werkstoff- und Schichteigenschaften, besonders die bei der Abkühlung oxidkeramischer Partikel auf dem Substrat auftretenden kristallinen Phasenumwandlungen werden behandelt.

Die Aufenthaltszeiten der axial eingebrachten Partikel im Plasma sind entsprechend länger, so daß die Partikelgröße zwei bis dreimal über den für DCP/HVOF üblichen Werten liegen kann. Daraus resultieren wichtige Unterschiede beim Aufprall der Partikel auf dem Substrat, im Prozess der Abkühlung und Schichtbildung. Obwohl aus diesen Gründen das ICP zunehmendes Interesse findet, hat es sich industriell noch nicht durchsetzen können, seine Anwendung ist auf wenige Spezialverfahren beschränkt, die meist bei Unterdruck arbeiten.

Im experimentellen Teil wird auf die Eigenschaften des IC-Plasmas, ermittelt durch Enthalpiesondenmessungen eingegangen. Wichtige Partikelkennwerte, wie die Partikelgeschwindigkeit im Plasma sowie die Verformungs- und Abkühlzeit auf dem Substrat werden mittels Hochgeschwindigkeits-Pyrometrie gemessen.

Untersuchungen zur Verformung einzelner Partikel auf glatten Substraten, sowie zum Spritzen von Oxidkeramiksichten mit dem ICP werden mit dem DCP bzw. HVOF-Spritzen verglichen.

Die mit niedriger Geschwindigkeit auf dem Substrat auftreffenden, schmelzflüssigen Partikel zersprätzen beim ICP-Spritzen nicht, sondern zerfließen im Gegensatz zu DCP bzw. HVOF zu runden Scheiben, den sogenannten Pancakes. Deren Dicke, Verformungs- bzw. Abkühlzeit liegt mehr als eine Größenordnung höher, als dies bei den anderen Verfahren der Fall ist.

Daraus resultiert eine Schicht, die durch eine ausgeprägte Lamellierung gekennzeichnet ist. Einige ihrer wichtigsten Eigenschaften, wie Porosität, Haftzugfestigkeit und Härte sind mit den in der Praxis geforderten Werten von DCP- oder HVOF-Spritzschichten vergleichbar.

Die kristalline Struktur der ICP-Schichten unterscheidet sich dagegen nicht wesentlich von der des Ausgangspulvers. In DC- oder HVOF-gespritzten Schichten dominieren metastabile Phasen, die als Resultat von Transformationen bei den hier typischen, sehr hohen Abkühlgeschwindigkeiten entstehen. Sie sind mit Änderungen der Stoffeigenschaften (Dichte, elektrisches bzw. thermisches Isolationsvermögen usw.) verbunden, die die Eigenschaften der Schicht zumeist negativ beeinflussen.

Das atmosphärisch betriebene ICP mit den hier angewandten Korngrößen und Partikelgeschwindigkeiten ist somit das bisher einzige thermische Spritzverfahren, mit dem es möglich ist, die kristalline Struktur der Ausgangspulver und damit auch einige, zumeist besseren Eigenschaften der thermodynamisch stabilen Modifikationen weitestgehend und ohne thermische Nachbehandlungen in die Schicht zu übertragen.

Es sind neben der weiteren Optimierung der Verfahrensparameter (insbesondere zum ICP-Plasmaspritzen mit höheren Leistungen und Pulverdurchsätzen) weitere Untersuchungen nötig, inwieweit sich auch andere wichtige Eigenschaften der Schichten, vergleichen lassen. Dazu zählen insbesondere:

- das Verschleißverhalten
- die elektrischen Eigenschaften von  $\text{Al}_2\text{O}_3$

und:

- das Verschleißverhalten
- das thermische Isolationsvermögen
- die Thermoschock- und Temperaturwechselbeständigkeit von YSZ bzw.  $\text{ZrO}_2$ .

Verbunden mit einer (bei den anderen Verfahren nicht erreichbaren) Pulvereffektivität  $> 90\%$ , kann dann gerade die verfahrensbedingte Phasenstabilisierung dem ICP Möglichkeiten als Ergänzung bzw. Alternative zu etablierten Verfahren, auch beim atmosphärischen Beschichten mit vielfältig eingesetzten Werkstoffen, wie den einfachen Oxidkeramiken eröffnen.

## 8. Literaturverzeichnis

- AGH85 R. AGETHEN et. al.:  
Plasmaspritzen von stabilisiertem Zirkonoxid - Spritztechnische Einflüsse auf die Schichtporosität  
DVS-Bericht 98, Düsseldorf 1985, pp. 106 ff.
- ACO00 P. ACOSTA et al.:  
Plasmagespritzte Oberflächenschichten aus Oxidkeramik mit Fremdstoffadditiven  
Sonderbände der Praktischen Metallografie 31,  
Werkstoffinformationsgesellschaft Frankfurt 2000
- ARA88 Y. ARATA:  
Characteristics of Gas Tunnel Plasma Sprayed Coatings  
High Temp. Technology Vol. 6, No. 1, 1988
- BAB47 G. I. BABAT:  
J. Inst. Elect. Eng. 1947 [III], 94, Seite 27ff.
- BAC99 F. W. BACH et al.:  
Proc. of the UTSC '99, Düsseldorf 1999, pp. 561 ff.
- BAR93 G. BARBEZANT und A. NICOLL  
Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen - die Ergänzung zum Plasmaspritzen  
„Schweißen und Schneiden“ 45(1993), Heft 2, Seite 81 ff.
- BAR99 G. BARBEZANT, J. ZIERHUT und K. D. LANDES:  
TRIPLEX - Ein Hochleistungsplasmabrenner  
Proc. of the UTSC '99, Düsseldorf 1999  
DVS-Verlag, Seite 271 ff.
- BEC96 J. BECZKOWIAK et.al.:  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Schichten - eine Alternative zu Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>?  
Proc. of the TS '96, DVS-Bericht 175, Seite 68 ff.
- BER88 D. BERNHARD et al.:  
Influence of Stabilized Zirconia Powders Morphology on Particles Melting and Thermophysical Properties of the Deposits  
1st Plasma Technik Symposium, Luzern/CH, 1988, Vol.2, pp. 143 ff.
- BET902 O. BETOULE:  
Proc. of the ITSC '92, Orlando/Fl., 1992, pp. 95 ff.
- BIA96 L. BIANCHI et al.:  
Generation of Alumina Plasma Sprayed Coatins on Alumina Substrates  
Thermal Spray: Practical Solutions for Engineeing Problems  
ASM International, Materials Park, Ohio, 1996, pp. 749 ff.
- BIA95 L. BIANCHI et. al.:  
Proc. of the NTSC '95, Orlando/Fl., 1995, pp. 261 ff.
- BIA97 L. BIANCI et al.:  
Splat Formation and Cooling of Plasma Sprayed Zirconia  
Thin Solid Films 305(1997), 35-47
- BLU78 H. BLUMENAUER (Hrsg.):  
Werkstoffprüfung  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1978, Seite 196/97
- BOR90 Y. BORISOV:  
Proc. of the TS '90, DVS-Bericht 130, 1990, pp. 26 ff.
- BOR91 Y. BORISOV et al:  
Plasma Spraying of Coatings using a Protective Nozzle  
2nd Plasma Technik Symposium, Luzern/Ch, 1991, Vol i, pp. 161 ff.
- BOR69 C. BORGIANNI et al.:  
The Behaivoiur of Metal Oxides Injected into a Argon Induction Plasma  
Combustions and Flames, Vol. 13, April 1969
- BOU77 M. I. BOULOS:  
Treatment of Fine Powders in a R.F. Discharge  
3rd Int. Symp. on Plasma Chem., Limoges, 1977, S-3.2.

- BOU78 M. I. BOULOS:  
Heating of Powders in the Fire Ball of an Induction Plasma  
IEEE Trans. PS 93 (1978) 106
- BOU92 M. I. BOULOS:  
RF Induction Spraying: State-of-the Art-Review  
Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 1(1), März 1992, pp.33 ff.
- BOU94 M. I. BOULOS, P. FAUCHAIS und E. PFENDER:  
Thermal Plasmas, Vol. 1  
Plenum Press, New York, 1994
- BOUY97 E. BOUYER, F. GITZHOFER und M. I. BOULOS:  
The Suspension Plasma Spraying of Bioceramics by Induction Plasma  
JOM, Februar 1997, Seite 58 ff.
- BRE90 H. BREUER  
dtv-ATLAS ZUR CHEMIE; BAND 1  
Deutscher Taschenbuchverlag, München, 1990
- BRE97 M. BREITER, G. NUTSCH:  
Study of Operating Conditions of Plasma Spray Torch Using Low electric  
Power levels  
IEEE Transact. on Plasma Science, Vol 3, No. 5, Oct. 1997, 872-876
- BRO85 R. BROOK  
Processing Technology for High Performance Ceramics  
Material Science and Engineering 71 (1985)pp. 305 ff.
- BUC97 P. BUCHERT et al.:  
Production of Nanosized SiC/Cu/O Composite Partivles in a thermal  
RF Plasma Reactor  
Proc. of the „Gas Discharge 1997“, Greifswald, Vol.1, pp. 300 ff.
- CAP69 M. CAPITELLI, E. FICOCELLI und E. MOLINARI:  
Equilibrium Compositions and Thermodynamic Properties of Mixed Plasmas  
Universita degli Studi, Bari, 1969
- CAR59 H. S. CARLSLAW und J. C. JAEGER:  
Conduction of Heat in Solids  
2nd Edition, Oxford University Press, 1959
- CHA70 J. A. Charles et al.:  
Processing of Minerals in an Induction-couples Plasma Torch  
Institution of Mining and Metallurgy, 1970, C54 ff.
- CHA95 CHANG LIU LI et al.:  
Experimental Investigation of the Morphology of Plasma-Sprayed Copper Splats  
Proc. of the ITSC'95, Kobe, Mai 1995, pp.333 ff.
- CHE82 H. CHEN und E. PFENDER:  
Heat trasfer to a single particle exposed to a thermal plasma  
Plasma Chem. and Plasma Proc., Vol. 2, No. 2, 1982, pp. 185 ff.  
Unsteady Heating and radiation effects of small particles in a thermal plasma  
Plasma Chem. and Plasma Proc., Vol. 2, No. 3 (1982), pp. 293 ff.
- CHE94 W. L. T. CHEN, J. HEBERLEIN und E. PFERNDER:  
Diagnostics of a Thermal Plasma Jet by Optical Emission Spectroscopy and  
Enthalpy Probe Measurements  
Plasma Chem. and Plasma Proc., Vol 14, No 3, 1994, pp. 317 ff.
- CHE00 H. C. CHEN, E. PFENDER, B. DZUR und G. NUTSCH:  
Microstructural Comparison of Alumina Coatings, Prepared by RF and DC  
Plasma Spraying  
J. of Thermal Spray Technology 9(2999), pp. 264 ff.
- CHO83 CHOPRA; MAJORS und PANDYA:  
Thin Solid Films 102 (1983), pp. 1 - 46
- CHR97 P. CHRASKA et al.:  
Alumina Based Plasma Sprayed Materials, Part I  
Journal of thermal Spray Technology 6(3) 1997, pp. 320 ff.
- CHY 89 Y. P. CHYOU und E.PFENDER:  
Modelling of Plasma Jets with superimposed Vortex Flow  
Plasma Chem. and Plasma Proc., Vol 9, No. 2( 1989), pp. 291 ff.

- COU88 M. COURT et al.:  
High Quality YSZ Plasma Spray Powders for Thermal Barrier Coatings  
1st Plasma Technik Symposium, Luzerne/CH, 1988, Vol. 2, pp. 213 ff.
- COU92 S. COULOMBE et al.:  
Particulate Diagnostics in Induction Plasma Spraying  
Proc. of the 7th NTSC, Boston, 1994
- COU94 J. F. COUDERT et al.:  
Anode-Arc Attachement Instabilities in a Spray Plasma Torch  
High Temp. Chem. Proc. 3(1994) 639-651
- DEL66 B. DELVENTHAL:  
Das Plasmaspritzen und die Herstellbarkeit wärmedämmender Schutzschichten auf Stahl  
Dissertation, TH Hannover 1966
- DEL67 B. DELVENTHAL und U. GRAMBERG:  
Vorgänge in der Düse eines Plasmabrenners mit nicht übertragenem Lichtbogen  
Schweißen und Schneiden 10 (1967), Seite 476 - 479
- DIG97 N. M. DIGNARD, M. I. BOULOS:  
Ceramic Powder Spheroidization under Induction Plasma Conditions  
Proc. of the ISPC'97, Peking 1997, pp. 1031 ff.
- DIN91 DIN 32 529: Pulver zum thermischen Spritzen  
Zusammensetzung, technische Lieferbedingungen  
April 1991
- DOP96 C. DOPPLEB:  
Struktur und Eigenschaften induktionsplasmagespritzter Schichten  
Studienjahresarbeit, TU Ilmenau, 1996
- DOU99 Z. DOUAN et. al:  
Effects of nozzle fluid dynamics on the dynamic characteristic of a plasma spray torch  
Proc. of the UTSC '99, Düsseldorf 1999  
DVS-Verlag, Seite 247 ff.
- DUB90 DUBBEL:  
Taschenbuch für den Maschinenbau  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1990
- DZU95 B. DZUR, G. NUTSCH:  
Induktionsplasmaspritzen - ein neues Verfahren des thermischen Beschichtens  
40. IWK der TU Ilmenau, Ilmenau,, 1995, Band 4, Seite 106 ff.
- DZU97 B. DZUR, G. NUTSCH:  
Alumina Coatings made by R.F. Induction Plasma Spraying  
Proc. of the 12th INT: Conference on Gas Discharges and their Applications,  
Greifswald 1997, Vol. 1, pp. 342 ff.
- DZU98 B. DZUR, G. NUTSCH:  
Innovative Werkstoffbearbeitung mit dem induktiv gekoppelten thermischen HF-Plasma  
43. IWK der TU Ilmenau, Ilmenau 1998, Band 2, Seite 642 - 647
- ECK70 H. U. ECKERT:  
Journal of Applied Physics 41, 1520 (1970)
- ERW52 G. ERWIN:  
Structural Interpretation of Diaspore-Corundum Transformations  
Acta Cryst. 5, 103 ( 1952)
- FAN98 X. FAN, F. GITZHOFER, M. I. BOULOS:  
Investigation of Alumina Splats, formed in the Induction Plasma Process  
J. of Thermal Spray Technology, Vol 7(2), June 1998 - 197
- FAU96 P. FAUCHAISE et al.:  
Parameters Controlling the Generation and Properties of Plasma Sprayed  
Zirconia Coatings  
Plasma Chem Plasma Proc. 16(1), 1996, 99 - 126
- FIL90 H. L. FIIMER et al.:  
Herstellung von Keramikschichten auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Basis durch Plasmaspritzen  
Thermische Spritzkonferenz, Essen, 1990, Seite 11 ff.
- FRE68 M. P. FREEMANN und CHASE:  
Journal of Applied Physics 39 180 (1968)
- FRI76 Friedrich Tabellenbuch Elektrotechnik  
17. Auflage, Fachbuchverlag Leipzig, 1976

- FUK95 I. FUKUMOTO et al.:  
Splat Behaviour of Plasma Sprayed Particles on Flat Surfaces  
Proc. of the ITSC'95, Kobe 1995, pp. 353 ff.
- FUK99 H. FUKANUMA et al.:  
Mathematical Modelling of Splat Formation at of-normal Angels Therna Spraying  
Proc. of the UTSC'99, VDS-.Verlag Düsseldorf, 1999, Seite 513 ff.
- GOE91 H. GOETZ:  
Kugelsondenmethode für ICP  
Diplomarbeit 143 - 91D - 15, TU Ilmenau, 1991
- GRE65 J. GREY:  
Thermodynamic Methods of High-Temperature Measurements  
ISA Transactions, 1965
- GRA90 D. GRASME:  
Einsatz euines 200-kW-wasserstabilisierten Plasmabrenners zur Herstellung  
keramischer Schichten  
Proc. of the TS'90, DVS-Bericht 130, 1990 pp. 14 ff.
- GRI63 S. J. GRISAFFE et al.:  
Preliminary Investigation of Particle - Substrate - Bonding of Plasma Sprayed Materials  
NASA Technical Note D-1705, Washington DC, September 1963
- GRU86 H. GRUNER, E. SCHWARZ:  
Vakuum-Plasmaspritzen im Turbinenbau  
DVS-Bericht 98 (1996), eite 116 ff.
- GRU00 H. GRUNER:  
Schichtherstellung mit der Induktionsplasmaspritztechnik  
VIII. Workshop Plasmatechnik, TU Ilmenau 2000, Seite 44 ff., ISBN3-932633-49-0
- GYE91 L. GYENIS:  
Influence of Temperature Control during Spraying on Hardness and Cohesion  
of Alumina Coatings  
2nd Plasma Technik Symposium, Luzerne/CH, 1991, Vol. 1, pp. 95 ff.
- HAD96 H. HADDADI et al.:  
Thermal Sprays: Pracial Solutions for Engineering Problems  
C. C. Berndt, 1996, pp. 615 ff.
- HAL97 B. HALBEDEL:  
Ermittlung von Partikelgrößenverteilungen mit dem Partikelanalysesystem CIS1  
Chemie Ingenieur Technik 10(1997)
- HAR95 M. HARTLEB:  
Synthese von nanofeinem Pulver mittels thermischem Plasma  
Diplomarbeit, TU Ilmenau, 1995
- HAR99 P. HARMATHY:  
Stabflammspritzzen von oxidkeramischen Werkstoffen  
Proc. of the UTSC'99, DVS-Verlag Düsseldorf, 1999, pp. 705 ff.
- HED61 H. J. HEDGER und A. R. HALL:  
Preliminary Observations on the Use of the Induction-coupled Plasma Torch  
for the Preparation of Spherical Powder  
Powder Metallutry, 1961, No. 8, pp. 65 ff.
- HEN93 R. HENNE:  
Stand und aktuelle Entwicklungen von Gleichstrom-Plasmabrennern für  
das thermische Spritzen  
Schweißen und Schneiden 45(1993) Seite 91 - 95
- HEN94 R. HENNE:  
Hochfrequenz- und DC-Plasmaspritzen: Vergleich und spezifische Anwendungen  
13. Dortmunder Hochschulkolloquium „Thermisches Spritzen“, Dez. 1994
- HEN99 R. HENNE et al.:  
New Applications and New Product Qualities by RF Plasma Spraying  
Proc. of the UTSC'99, Seite 598 ff.
- HER96 A. HERRMANN:  
Untersuchungen zur Erzeugung von Nanopartikeln aus organischen Lösungen  
im induktiv gekoppelten HF-Plasma (ICP)  
Diplomarbeit, TU Ilmenau, 1996

- HIN71 W. HINZ:  
Silikate, Band 1  
Verlag für Bauwesen, Berlin 1971
- HIR93 J. P. HIRVONEN:  
Elastic and Dry Sliding Characteristics of HVOF-sprayed  $Al_2O_3$  and  $Al_2O_3 - TiO_2$  Coatings  
Proc. of the NTSC '93, Anaheim, 1993, pp. 475 ff.
- HÖH93 H.-M. HÖHLE:  
Stand des thermischen Spritzens  
Schweißen und Schneiden 45 (1993), Heft 2, Seite 75 ff.
- HOL94 St. HOLZKNECHT:  
Pulverbehandlung im induktiv gekoppelten HF-Plasma  
Wiss. Hausarbeit zu Ersten Staatsprüfung für das Lehramt an berufsbildenden Schulen,  
TU Ilmenau, 1994
- HOL99 M. HOLLENSTEIN et. al.:  
Enthalpy Probe Diagnostic Study of the Supersonic Induction Plasma Jet  
Annals of the New York Academy of Sciences, Vol. 891 (1999), 236-245
- HOU76 J. M. HOUBEN und J. H. ZAAT:  
Shield Open Air Plasma Spraying of Reactive Materials  
8th Thermal Spraying Conference, Miami/USA, 1976, pp. 78 ff.
- HOU88 J. M. HOUBEN:  
Relation of the Adhesion of Plasma Sprayed Coatings to the Process Parameter  
Size, Velocity and Heat Content of the Spray Particles  
Dissertation TU Eindhoven, 1988
- ISH91 T. ISHIGAKI, J. JUREWICZ und M. I. BOULOS:  
In-flight Spheroidization of Alumina Powders in R. F. Induction Plasma  
Proc. of the ISPC, Bochum 1991, Paper 1.4 - 18
- JAC88 M. R. JACKSON et al.:  
Refractory Metal Structure Produced by Low Pressure Plasma Deposition  
G. E. Corp. R & D Report 88, CRD096, Juni 1988
- JIA92 X. L. JIANG et al.:  
Induction Plasma Spraying of Refractory Materials  
Proc. of the ITSC, Orlando, 1992
- JUN96 H. JUNGKLAUS:  
Proc. of the TS '96, DVS-Bericht 175, pp. 44 ff.
- JUR94 L. JURDECZKA  
Firmenschrift CATS INNOVATION, Air Liquide, 1. Februar 1994
- KLO96 M. H. KLOKE:  
Untersuchungen zum Verhalten von Aluminiumoxid-Pulverteilchen  
im induktiv gekoppelten Plasmaerzeuger  
Dissertation, RWTH Aachen, 1996
- KRA80 E. KRANZ:  
Lichtbogenbewegung und Elektrodenerosion in Plasmatrons  
25. Int. Wiss. Kolloquium der TH Ilmenau,  
Vortragsreihe „Elektrotechnologie“
- KRA87 E. KRANZ:  
Plasmatechnische Gesichtspunkte für die ICP-Weiterentwicklung  
Wissenschaftliche Zeitschrift der TH Ilmenau 33(1987), Heft 2
- KRE90 H. KREYE, U. GRANZ-SCHNIBBE  
High Velocity Flame Spraying of Chromium Oxide and Aluminium Oxide  
NTSC '90, Long Beach 1990
- KRE91 H. KREYE  
High Velocity Flame Spraying - Process and Coating Characteristics  
2nd Plasma-Technik-Symposium, Luzern, 1991, Vol. 1, pp.39 ff.
- KRE97 H. KREYE:  
Vergleich der HVOF-Systeme - Werkstoffverhalten und Schichteigenschaften  
4. Kolloquium HVOF, Erding, Nov. 1997  
Gemeinschaft Thermisches Spritzen 1997
- KUB96 A. M. KUBITZEK:  
Experimentelle Untersuchungen des Phasenübergangs bei Tropfenaufrall auf heiße Wände  
Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 1996

- KUD77 V. V. KUDINOV:  
Plasma Coatings (Russ.)  
Izdatelstvo Nauka, Moskau, 1977
- KUS88 B. A. KUSHNER et al.:  
Thermal Spray Powders: Manufacturing Methods and Quality Control  
Process  
1st Plasma Technik Symposium, Luzern/CH, 1988, Vol.2, pp. 191 ff.
- KVE88 I. KVERNES et al.:  
Plasma Spraying of Alloys and Ceramics  
Scand. J. of Metallurgy 17(1988) 8-16
- LAN99 K. LANDES:  
Entwicklung von DC-Plasmabrennern unter Verwendung adaptiver Methoden  
VII. Workshop Plasmatechnik, TU Ilmenau, Verlag ISLE, Juni 1999
- LAR99 J. M. LARSON, S. L. GIRSHICK:  
RF Thermal Plasma CVD of Diamond  
Proc. of the ISPC 14, Prag 1999
- LEG95 LEGER et al.:  
Plasma Sprayed Zirconia: Relationship between Particle Parameters,  
Splat Formation and Deposition Generation, Part I  
Proc. of the NTSC'95, Houston, pp. 623 ff.
- LID94 D. R. LIDE (Hrsg.):  
Handbook of Chemistry and Physics  
75th Ed., CRC Press, Inc., 1994
- LIM96 R. S. LIMA, C. P. BERGMANN  
Phase transformation of Flame Sprayed Alumina  
Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems  
C. C. Berndt (Ed.), Materials Park, Ohio, 1996
- LIN99 G. LINS et. al.:  
Induktiv gekoppelte Plasmaquelle mit gasisolierter Spule  
Tagungsband zum VII. Workshop Plasmatechnik,  
TU Ilmenau 1999, Seite 16 ff.
- LIU95 A. M. LIU et al.:  
J. of Thermal Spray Technology 2(1993), pp. 369 ff.
- LUT96 E. H. LUTZ:  
Plasmagespritzte Keramikformteile für die Hochtemperaturanwendung  
Proc. of the TS'96, Essen, DVS-Bericht 175, pp. 167 ff.
- MAD76 J. MADEJSKI:  
Solidification of Droplets on a Cold Surface  
Int. J. of Heat and Mass Treansfer, Vol 19(1976), 1009
- MEL93 M. MELALLI:  
Influence of the temperature monitoring on the adhesion-cohesion of plasma sprayed coatings  
Proc. of the TS'93, DVS-Bericht152, pp. 392 ff.
- MEN69 A. E. MENSING und L. R. BOEDECKER:  
Theoretical Investigations of R.F. Induction Heated Plasma  
NASA, CR-1312, 1969
- MIC94 L.MICHALOWSKI (Hrsg.)  
Neue keramische Werkstoffe  
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994
- MOO61 D. G. MOORE et al:  
Studies of the Particle Impact Process for Applying Ceramic and Cermet Coatings  
McGregor & Werner Inc., Dayton/Ohio, August 1961
- MOR95 C. MOREAU et al.:  
Influence of Substrate Preparation on the Flattening and Cooling of Plasma-Sprayed Particles  
J. of Thermal Spray Technology 4(1995), Nr. 1, Seite 25 - 33
- MOR97 D. MORVAN et. al.:  
Deposition of Thick Silicon Layers by RF Thermal Plasma  
Proc. of the ISPC-13, Peking 1997, pp. 1053 ff.
- MÜH73 E. MÜHLBERGER:  
A High Energy Plasma Coating Process  
Proc. of the 7th Int. Metal Spraying Conference, London, 1973

- MÜH82 E. MÜHLBERGER und R. D. KREMNITH:  
System and Method for Plasma Coating  
US-Patent No.: 43,28,257 (1982)
- MÜL95 M. MÜLLER et al.:  
Manufacture of thick Chromium Coatings by RF-Spraying for PVD-Sputter Targets  
Proc. of the 8th NTSC, Houston, 1995
- NIE90 K. NIEDERBERGER und B. SCHIFFER  
Eigenschaften verschiedener Gase und deren Einfluß beim thermischen Spritzen  
TS'90, DVS-Bericht 130, Seite 1 ff.
- NIE93 K. J. NIEMI et al.:  
Properties of Alumina Based Coating Deposition by Plasma and High Velocity  
Combustion Processes  
Proc. of the NTSC'93, pp. 469 ff.
- NIE95 K. J. NIEMI et al.:  
Wear Characteristics of Oxide Coatings  
NTSC'95, Houston, pp. 645 ff.
- NOT92 A. NOTOMI et al.:  
Correlation between Particle Velocity and Diameter in Plasma Spraying of Ni-Cr-Alloys  
Proc. of the Int. Thermal Spraying Conference, Orlando 1992
- NUT91 G. NUTSCH und W. ROTHER:  
Schmelzen von Pulver im Hochfrequenzplasma  
Beiträge zur TS'91, Essen 1991, Seite 239 ff.
- NUT93 G. NUTSCH und W. ROTHER:  
Schmelzen von Pulver im Hochfrequenzplasma  
Proc. of the TS'93, Seite 239 ff.
- NUT95 G. NUTSCH:  
Das thermische Plasma in der Werkstofftechnik  
Habilitationsschrift, TU Ilmenau, 1996
- NUT95-2 G. NUTSCH, B. DZUR:  
Das Induktionsplasmaspritzen als Verfahrensvariante des atmosphärischen Plasmaspritzens  
Proc. of the TS'96, Essen 1996, DVS-Bericht 175, Seite 48 ff.
- NUT96 G. NUTSCH, B. DZUR:  
Das Induktionsplasmaspritzen und seine Besonderheiten  
Elektrowärme International (ewi), 53(1996) B4, B201 ff.
- NUT97 G. NUTSCH et al:  
Nanoparticle Formation using an Inductively Coupled Radio Frequency Plasma  
Proc. of the 13th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Peking 1997,  
Vol IV, pp. 1642 ff.
- NYL99 P. NYLEN et al.:  
Modelling and Measurement of Particle in-Flight Characteristics of  
Atmospheric Plasma Sprayed Zirconia  
Annals of the New York Academy of Sciences, Vol. 891 (1999), 236-245
- PAR99 J. H. PARK et. al.:  
Particle Behaviour in a Fluctuating Plasma Jet  
Annals of the New York Academy of Sciences, Vol. 891 (1999), 417-424
- PAW85 L. PAWLOWSKI:  
Thesis for the Deg of Doctor, Univ. de Limoges, 1985
- PAW95 L. PAWLOWSKI:  
The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings  
J. Wiley & Sons, 1995
- PFE91 E. PFENDER et al:  
Studies of a Turbulent Ar-He-Plasma Jet  
Proc. of the NTSC'91, Pittsburg/USA, 1991, pp. 1 ff
- PLA97 M. P. PLANCE et al.:  
Study of Arc Fluctuations with Different Plasma Spray Torch Configurations  
Proc. of the ISPC 13, Peking 1997
- PFE99 E. PFENDER:  
Thermal Plasma Technology: Where do we stay and where are we going?  
Plasma Chem. and Plasma Proc. Vol. 19, No. 1, 199, pp. 1 ff.

- PHE83 R. McPHERSON:  
The Relationship between the Mechanism of Formation, Microstructure and  
Properties of Plasma Sprayed Coatings  
Thin Solid Films 83(1981), 297-310
- PIN91 J. PINA et al.:  
Residual Stress in Plasma Sprayed Coatings  
2nd Plasma Technik Symposium, Luzerne/CH, 1991, pp. 99 ff.
- POO73 J. W. POOL et al.:  
Simulator Test to Study Hot-Flow Problems Related to a Gas-Core Reactor  
NASA Repotr CR-2309, 1973
- PRO87 P. PROULX et al.:  
Heating of Powder in an r. f. Inductively Coupled Plasma under Dense Loading Conditions  
Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol 7, No. 1, 1987, pp.29 ff.
- RAH95 M. RAHMANE, G. SOUCY und M. I. BOULOS:  
Enthalpy Probe Calibration and Measurements under Plasma Conditions  
3rd Europ. Congress on Thermal Plasma Process, Aachen 1995  
VDI-Bericht 166, Seite 155 ff.
- REE61 T. B. REED: Journal of Applied Physics 31, 821 (1961)
- RIC97 H. J. RICHTER:  
Grundlegende thermodynamische und strömungsmechanische Betrachtungen zum HVOF  
4. Kolloquium HVOF, Erding, Nov. 1997  
Gemeinschaft Thermisches Spritzen 1997
- RIP83 P. RIPSON:  
Development of a Low Cost Inductively Coupled Argon Plasma  
Dissertationsschrift TH Gent, 1983
- ROB99 C. ROBERT et.al.:  
Nucleation and Phase Selection in Plasma Sprayed Alumina  
Proc. of the 15th International Thermal Spraying Conference, Nizza, 1999  
Vol. 1, pp. 407 ff.
- ROT73 W. ROTHER:  
Die physikalischen Grundlagen des Plasmaspritzens  
Inauguraldissertation, Universität Greifswald, 1973
- RUT83 A. RUTSCHER (Hrsg.):  
Wissenspeicher Plasmatechnik  
Fachbuchverlag Leipzig, 1983
- SAF79 S. SAFAI:  
A Microstructural Investigatzion of Plasma Sprayed Metal and Oxide Coatings  
Dissertation, Sony Brooks/USA, 1979
- SAK92 T. Sakuta et al.:  
Spheroidization of Nickel Alloy Powder by Using Induction Thermal Plasma  
Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem., Vol. 5, 1992, pp.269 ff.
- SAM96 R. SAMPATH et al.:  
Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems,  
C. C. Berndt, Materials Park, Ohio, 1996, pp. 629 ff.
- SCH93 E. SCHWARZ et al.:  
Modernes, zukunftsweisendes HVOF-Spritzen mit Acetylen und anderen Brenngasen  
TS'93, Düsseldorf 1993, DVS-Bericht 152, Seiten 47 ff.
- SCH00-1 G. SCHNEIDER (Hrsg.):  
Sonderbände der Praktischen Metallografie 31, Seite 47 ff.  
Werkstoffinformationsgesellschaft Frankfurt 2000
- SCH00-2 G. SCHNEIDER (Hrsg.):  
Sonderbände der Praktischen Metallografie 31, Seite 69 ff.  
Werkstoffinformationsgesellschaft Frankfurt 2000
- SCHÄ98 U. SCHÄFER und H. SCHUBERT:  
Zirkoniumoxidkeramiken  
STRUCTURE, Struers Zeitschrift für Materialografie, Ausgabe 33 (1998)
- SCHW98 M. SCHWARZ:  
Kornverfeinerung durch Fragmentierung von Dendriten  
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1998

- SHM99 SHM Hochleistungskeramik  
www.shm.de/DWerk2b.htm
- SMI88 M. F. SMITH:  
Laser Measurement of Particle Velocities in Vacuum Plasma Spraying Deposition  
1st Plasma Techniok Symposium, Lucerne/CH, 1988, Vol.1, pp. 77 ff.
- SMI91 R. W. SMITH:  
Plasma Spray Processing: The State of the Art and Future  
2nd Plasma Technik Symposium, Luzerne/CH, Juni 1991,  
Vol.1, pp. 17 ff.
- SOB99 V. V. SOBOLEV et al:  
Effect of Wetting and Surface Phenomena on Developoment of Coatings in Thermal Spraying  
Proc. of the UTSC'99, Düsseldorf 1999, pp. 655 ff.
- SON99 K. SONOYA:  
Thermoschockversagen bei ZrO<sub>2</sub>-NiCrAlY-Plasmaspritzschichten  
Proc. of the UTSC'99, DVS-Verlag Düsseldorf, 1999, Seite 571 ff.
- STE91 H. D. STEFFENS:  
Interface Phenomena and Bonding Mechanism of Thermally Sprayed Metal and  
Ceramic Coatings  
Surface and Coatings Technology 45(12991), 299-308
- STE93 H. D. STEFFENS et al.:  
AES-Untersuchungen der Grenzfläche metallischer und metall-keramischer  
Schichtverbundwerkstoffe  
Thermische Spritzkonferenz, Aachen 1993, DVS-Bericht 152, Seite 444 ff.
- STE93a H. D. STEFFENS:  
Morphologie von Spritzteilchen bei verschiedenen Spritzverfahren  
am Beispiel von Molybdän  
Therm. Spritzkonferenz, Aachen 1993, DVS-Bericht 152, Seite 366 ff.
- STEE93 T. J. STEEPER:  
Tagushi Analysis of Plasma Sprayed Alumina Coatings  
Proc. of the 5th NTSC, Anmaheim, 1993, pp. 31 ff.
- TAK87 S. TAKEUSHI et al.:  
RF-Plasma Spraying  
ISPC- 8, Tokyo 1987, Paper DIX-02
- TAK91 J. TAKEUCHI et al.:  
Physical Properties of some Oxide Coatings by Low Presure Plasma Spraying  
2nd Plasma Technik Symposium, Luzerne/CH, 1991, Vol. 2, pp. 141 ff.
- TAK95 M. TAKAHASHI:  
Microstructure Measurement of Plasma Sprayed Alumina  
ITSC'95, Kobe, pp.921 ff.
- TAK99 M. TAKAHASHI:  
Bruchmechanismen durch Wärmewechselbeanspruchung bei Wärmedämmschichten  
Proc. of the UTSC'99, DVS-Verlag Düsseldorf, 1999, Seite 565 ff.
- TEI95 V. TEIXEIRA et al.:  
Combination of dense PVD and thick Plasma Sprayed Ceramic Coatings as  
Thermal Barrier Coatings  
VDI-Berichte 1166, 1995, pp. 445 ff.
- TEK99 <http://www.tekna.qc.ca>
- THO92 M. L. THORPE und H. J. RICHTER:  
A Pragmatic Analysis and Comparison of HVOF Processes  
J. of Thermal Spray Technology, Vol. 1(2), 1992, pp. 161 ff.
- THO93 R. J. THORPE und M. L. THORPE  
High Pressure HVOF - An Update  
NTSC'93, Anaheim /CA, 1993, pp. 199 ff.
- THO98 M. L. THORPE:  
Thermal Spray  
Advanced Materials & Processes 5/1993, pp. 50 ff.
- TRA91 TRABAGA/SZEKERLY:  
Mathematical Modelling of the Isothermal Impingement of Liquid Droplets  
in Spraying Process  
Metallurgical Transactions B, Vol 22B, Dezember 1991 - 901

- TUC82 R. C. TUCKER:  
Deposition Technologies for Thin Films  
Noyes Publications, 1982
- VAR80 A. VARDELLE et al:  
Mesure des vitesses et des températures de particules de diamètre donné  
injectées dans un jet de plasma d'arc
- VAR82 A. VARDELLE, M. VARDELLE, P. FAUCHAIS:  
Influence of velocity and surface temperature of alumina particles on  
the properties of plasma sprayed coatings  
Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 2, No. 3, 1982, pp. 256 ff.
- VAR95 A. VARDELLE et al:  
Influence of Particle Parameters at Impact on Splat Formation and Solidification  
in Plasma Spray Process  
J. of Thermal Spray Technology 4(1995), Nr. 1, 50 - 58
- VAR98 A. VARDELLE et al.:  
Heat Generation and Particle Injection in a Thermal Plasma Torch  
Plasma Chem. and Plasma Proc. Vol. 18, No.4, 1998, pp. 551 ff.
- VKI99 Verband der Keramischen Industrie e.V.  
<http://www.keramverband.de>
- WAC66 L. H. J. WACHTERS und N. A. J. WESTERLING:  
Chem. Eng. Sci., 21(1966), 1643
- WEI54 R. WEISS:  
Untersuchung des Plasmastrahles, der aus einem Hochleistungsbogen austritt  
Z. Physik, Band 138 (1954), Seite 70 - 82
- WIE90 B. WIELAGE und J. DROZAK:  
Haftungsprobleme bei APS-gespritzten Verbundwerkstoffen  
Beiträge zur TS'90, DVS-Bericht 130, Seite 243 ff.
- YOS77 T. YOSHIDA und K. AKAHASHI:  
Particle heating in a Radio Frequency Plasma Torch  
Journal of Applied Physics, Vol. 48, No. 6, Juni 1977, pp. 2252 ff.
- YOS92 T. YOSHIDA et al.:  
Integrated Fabrication Process for Solid Oxygen Fuel Cells Using Novel Plasma Spraying  
Plasma Sources Sci. Technol. 1(1992), pp. 195 ff.
- ZAK99 S. ZAKHARIAN:  
Vergleichende Untersuchungen zum Plasmaspritzen  
Studienjahresarbeit, TU Ilmenau 1999
- ZAK99b S. ZAKHARIAN et al.:  
Präparation von induktionsplasmagespritzten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Schichten  
VII. Workshop Plasmatechnik, TU Ilmenau, Verlag ISLE, Juni 1999
- ZAK99c S. ZAKHARIAN:  
Aufbau und Erprobung einer Pilotanlage zur Pulverbehandlung mit einem  
thermischen, induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasma  
Diplomarbeit, TU Ilmenau, 1999

## 9. Formelzeichen und Symbole

Zeichen/Symbol	Bezeichnung	Einheit
c	spezifische Wärmekapazität	J/kg K
d	Durchmesser	m
f	Frequenz	s <sup>-1</sup> , Hz
h	spezifische Enthalpie	J/kg
m	Masse	kg
$\dot{m}$	Massendurchsatz	kg/s
q	Wärmestromdichte	W/m <sup>2</sup>
r	Radius	m
t	Zeit	s
v	Geschwindigkeit	m/s
I	Bogenstrom	A
L	latente Schmelzwärme	J/kg
P	Leistung	kW
Q	Wärmestrom	W
S	Wärmestrompotential	W/m
T	absolute Temperatur	K
U	Spannung	V
V	Volumen	m <sup>3</sup>
$\dot{V}$	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /s
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	W/ m <sup>2</sup> K
$\delta$	Eindringtiefe	mm
$\eta$	Wirkungsgrad	%
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	W/m K
$\mu$	dynamische Viskosität	Pa s
$\kappa$	elektrische Leitfähigkeit	S/m
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Oberflächenspannung	N/m
$\xi$	Verformungsgrad	dimensionslos

### Konstanten

Konstante	Bezeichnung	Wert
$\pi$	Pi	3,142...
$\xi_0$	magnetischer Permeabilität	$4 \pi \times 10^{-7}$ H/m

**Indizes**

<b>Index</b>	<b>Formelzeichen/Symbol bezogen auf:</b>
a	Anode
i	Induktor
m	Schmelztemperatur
A	Aufenthalt im Plasma
Gen	Generator
K	Kontakt (zwischen Partikel und Substrat)
Lam.	Lamelle
LB	Lichtbogen
P	Partikel
Pl	Plasmastrahl
Pancake	deformiertes Partikel (Pancake)
S	Substrat
Sol	Verfestigung (Solidification)
Sph.	Sphäroid (sphärisch angenommenes Partikel nach Passieren des Plasmas)
Torch	Plasmaerzeuger
V	Verdampfungstemperatur

## 10. Abbildungsverzeichnis

Kapitel	Bild-Nr.	Titel	Seite
1.	1.	Übersicht zur Anwendung des Plasmas in der Technik und den verwendeten Abkürzungen	2
2.2.	2.1.	Geschichte der DC-Plasmaspritztechnik	5
	2.2.	Plasmaspritzen mit einem DC-Plasmaerzeuger	5
	2.3.	Temperatur- und Strömungsfeld in einem DC-Plasmastrahl	6
	2.4.	Einwirbelung von Kaltgas in einen turbulenten Plasmastrahl	8
2.3.	2.5.	JET-KOTE-HVOF-Spritzpistole, schematisch	10
3.2.	3.1.	Schematischer Aufbau eines IC-Plasmaerzeugers	13
	3.2.	Schematischer Aufbau einer HF-Quelle und des L-C-Schwingkreises für die Erzeugung eines IC-Plasmas	14
	3.3.	Anwendung des Kanalmodells auf ein IC-Plasma	15
	3.4.	Minimale Plasmaleistung zur Aufrechterhaltung einer HF-Entladung	15
	3.5.	Typisches Strömungs- und Isothermenfeld eines IC-Plasmas	16
	3.6.	IC-Plasmaerzeuger der TU Ilmenau	17
	3.7.	IC-Plasmaerzeuger der Firma TEKNA (schematisch)	18
	3.8.	Plasmaerzeuger der Firma SIEMENS	18
4.	4.1.	Übersicht zum thermischen Spritzprozess	20
4.1.	4.2.	Partikelflugbahnen von „leichten“ und „schweren“ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikeln durch ein IC-Plasma	22
	4.3.	Partikelgeschwindigkeit in einem DC-Plasmastrahl	23
4.2.	4.4.	Typische Erscheinungsbilder verformter Partikel	27
	4.5.	Mushroom-Splat nach FAN et al.	27
	4.6.	Zur Definition des Kontaktwinkels	31
	4.7.	Schematische Darstellung von Aufprall, Verformung und Abkühlung eines einzelnen Partikels auf einem Substrat	32
	4.8.	Schematische Darstellung der Schichtbildung und des typischen Schichtaufbaus von Plasmaspritzschichten	33
	4.3.1.	4.9.	Typische Morphologie von oxidkeramischen Spritzpulvern
4.3.3.	4.10.	Lage der Röntgen-Diffraktometrie-Peaks für die wichtigsten $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen nach ASTM-Standard	39
	4.11.	Entwässerung von $\text{Al}_2\text{O}_3$	40
	4.12.	Bedeutung der Abkühlgeschwindigkeit für die Bildung der unterschiedlichen Kristallmodifikationen bei Aluminiumoxid	43
	4.13.	Phasendiagramm des binären Systems $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$	45
5.1.	5.1.	Vereinfachtes Schaltbild von HF-Generator und Lastschwingkreis	46
5.2.	5.2.	Abhängigkeit des Wirkungsgrades der Energieeinkopplung vom Kopplungsfaktor	47
	5.3.	Der verwendete IC-Plasmaerzeuger: Hauptbestandteile und erzeugtes Argonplasma	49
5.3.1.	5.4.	Leistungsanteile bei der IC-Plasmaerzeugung	50
	5.5.	Unterschiedliche Beeinflussung der Messelektronik eines Pyrometers durch die HF-Strahlung	53
5.3.2.	5.6.	Schema einer Enthalpiesonde und des Meßsystems	54
	5.7.	Mit der Enthalpiesonde gemessene Plasmatemperaturen	56
	5.8.	Axialer Temperaturverlauf ( $r = 0$ ) mit und ohne Trägergas	57
	5.9.	Argonkonzentration in der Plasmaachse als Funktion des axialen Abstandes	57
	5.10.	Beispiel für die Einwirbelung von Luft in eine DC-Plasmastrahl	58

<b>Kapitel</b>	<b>Bild-Nr.</b>	<b>Titel</b>	<b>Seite</b>
6.1.2.1.	6.1.	Partikelgeschwindigkeiten als Funktion des axialen Abstandes zum Injektionspunkt	61
	6.2.	Mittlere Partikelgeschwindigkeit als Funktion des Trägergasdurchsatzes	62
	6.3.	Anordnung zur Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit	63
6.1.2.2.	6.4.	Statistische Verteilung der BP-100-Meßwerte von Verformungs- bzw- Abkühlzeiten	64
6.2.	6.5.	Sphäroidisierungsraten für verschiedene Spritzpulver als Funktion der Pulverförderrate	68
	6.6.	Einfluss des Trägergases auf den Sphäroidisierungsgrad	69
	6.7.	Lichtmikroskopische Aufnahmen zur Sphäroidisierung mit dem ICP	70
	6.8.	Oberflächenstruktur eines $Al_2O_3$ -Sphäroids (REM-Aufnahme)	71
	6.9.	Korngrößenanalyse für die Pulverfraktionen 80 $\mu m$ bis 100 $\mu m$	73
6.3.1.	6.10.	Typische Morphologie von Spritzpartikeln auf glatten Stahlsubstraten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur	76
	6.11.	Mikrorisse in ICP-gespritzten Pancakes	77
	6.12.	Zerspratztes Partikel beim DC-Plasmaspritzen	77
	6.13.	Pancakedurchmesser in Abhängigkeit von der Substrattemperatur	78
	6.14.	Verformung auf heißen, stark oxidierten Stahloberflächen	79
	6.15.	$Al_2O_3$ - Spalts auf einem aufgerauten Substrat	79
6.3.2.	6.16.	Durch Wärmeleitung vom Partikel auf das Substrat verursachte Anlauffarben	80
	6.17.	Kontaktzonenbildung auf glatten Stahlsubstraten	81
	6.18.	Senke im Zentrum eines YSZ-Pancakes	81
	6.19.	In ein Stahlsubstrat eingeschmolzenes $Al_2O_3$ - Pancake	82
6.4.2.	6.20.	Querschliffe von ICP-gespritzten Schichten	84
	6.21.	Vergleich von ICP- und DCP-Schichten	85
	6.22.	Lamelle in einer ICP-Schicht ( $Al_2O_3$ )	85
6.4.4.	6.23.	Oberfläche einer DCP- bzw- ICP-gespritzten $Al_2O_3$ -Schicht	88
6.4.5.	6.24.	Haftzugfestigkeit ICP-gespritzter Keramiksichten	89
6.4.6.	6.25.	Vickers-Härte von $Al_2O_3$ - und YSZ-Schichten	90
6.4.7.	6.26.	XRD-Plots und ASTM-Standard für $Al_2O_3$ -Proben	91
	6.27.	Lage der Hauptpeaks der YSZ-Proben und ASTM-Standard	92

## 11. Tabellenverzeichnis

Kapitel	Tabellen-Nr.	Titel	Seite
2.2.	2.1.	Temperatur und Geschwindigkeiten am Düsenausgang für verschiedene Plasmaparameter	7
2.3.	2.2.	Brenngase und ihre Eigenschaften	10
4.1.	4.1.	Stoffwerte zur Abschätzung der Partikelgröße	25
	4.2.	Berechnete Zeiten vom Beginn der Aufheizung bis zum Verdampfen von Pulverpartikeln	26
4.2.	4.3.	Definition des Verformungsgrades $\xi$ nach verschiedenen Autoren	30
4.3.1.	4.4.	Mechanische Eigenschaften oxidkeramischer Sinterkörper	35
	4.5.	Elektrische Eigenschaften von Oxidkeramiken	36
4.3.2.	4.6.	Eigenschaften von Aluminiumoxid-Spritzschichten	37
	4.7.	Eigenschaften von Zirkonoxid-Spritzschichten	38
4.3.3.	4.8.	Unterschiedliche Modifikationen des $Al_2O_3$ nach ASTM-Standard	40
	4.9.	Eigenschaften verschiedener $Al_2O_3$ - Modifikationen	41
5.2.	5.1.	Dimensionen und Gasdurchsätze des verwendeten IC-Plasmaerzeugers	49
6.1.1.	6.1.	Gegenüberstellung der beiden Meßanordnungen für das BP100	60
6.1.2.2.	6.2.	Gegenüberstellung von pyrometrisch ermittelten Partikelkennwerten	64
6.2.	6.3.	Literaturangaben zur Sphäroidisierung	66
6.3.	6.4.	Beispiele für Untersuchungen zur Partikelverformung auf glatten Substraten	74
6.3.2.	6.5.	Stoffwerte des Substratmaterials	82
	6.6.	Kontakttemperaturen zwischen Partikel und Substrat	83
6.4.2.	6.7.	Verfestigungszeiten von Lamellen in der Schicht	86
6.4.3.	6.8.	Ergebnisse der Porositätsuntersuchungen	87
6.4.4.	6.9.	Rauheitskennwerte von Substrat und ICP-Schichten	88
6.5.	6.10.	Relation wichtiger Kennwerten und Eigenschaften des ICP-Spritzens zu herkömmlichen Verfahren	94