

# Schlussbericht

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 21392 N (Laufzeit 01.10.2020 – 31.12.2022)

## Thema

Entwicklung von Wärmedämmschichten auf Titan und Titanaluminiden durch Plasmaelektrolytische Oxidation

## Berichtszeitraum

01.10.2020 bis 31.12.2022

## Forschungsvereinigung

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main

## Forschungseinrichtung

DECHEMA-Forschungsinstitut, Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main

## Inhalt

Thema .....	1
Berichtszeitraum.....	1
Forschungsvereinigung .....	1
Forschungseinrichtung .....	1
Zusammenfassung .....	3
Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags .....	3
1. Motivation und Ziel des Projektes.....	4
2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse.....	6
2.1. Elektrolytentwicklung.....	6
2.2. Aufbau eines neuen Arbeitsplatzes zum Plasmaanodisieren.....	14
2.3. Untersuchungen zum Einfluss der Stromdichte und der Frequenz auf die PEO-Beschichtung.....	15
2.4. Werkstofftechnische Untersuchungen.....	20
2.5. Untersuchungen der mechanischen Schichteigenschaften.....	28
2.6. Untersuchungen zum Hochtemperaturoxidationsverhalten.....	31
Schlussfolgerungen und Ausblick.....	37
Bezug zum Verwendungsnachweis.....	39
Nutzen für KMU sowie innovativer Beitrag für industrielle Anwendungen .....	39
Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft .....	40
Einschätzung zur Realisierbarkeit des aktualisierten Transferkonzepts .....	41
Förderhinweis .....	42
Literatur .....	46

## **Zusammenfassung**

Im Rahmen des IGF-Vorhabens 21392 N wurden Wärmedämmschichten für in Gasturbinen eingesetzte Titanwerkstoffe entwickelt, die zu einer Verringerung der Oxidation der Werkstoffe sowie Wärmedämmung dieser eingesetzt werden können. Zur Erreichung des Projektziels wurde das oberflächentechnische Verfahren der plasma-elektrolytischen Oxidation (PEO) angewandt, bei dem durch das Anlegen einer Hochspannung zwischen dem Werkstück (Anode) und einer Kathode in einem wässrigen Elektrolyten eine oxidkeramische Konversionsschicht erzeugt wird. Durch Entwicklung  $ZrO_2$ -,  $SiO_2$ -haltiger Elektrolyte konnten Zirkonoxid- bzw. Mullit-/Tialit-haltige PEO-Schichten auf den Werkstoffen Ti 6Al 4V und Ti-48Al-2Cr-2Nb "GE-Legierung" generiert werden. Der Einfluss der Verfahrensparameter auf die Schichteigenschaften, insb. niedrige und hohe Frequenzen und Stromdichten sowie Tastverhältnisse wurde umfangreich untersucht und optimiert.

Durch die vielseitigen Eigenschaften der entwickelten PEO-Beschichtung können Zeit und Kosten bei der Beschichtung von Turbinenkomponenten eingespart sowie ein neuer Absatzmarkt für kleine und mittelständische Unternehmen aus dem Bereich der Oberflächentechnik erschlossen werden.

## **Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags**

### Ziele:

Ziel dieses IGF-AiF-Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines wirtschaftlich attraktiven Wärmedämmschichtsystems für in Gasturbinen eingesetzte Titanwerkstoffe mittels plasma-elektrolytischer Oxidation.

Dabei sollte die inhärente Struktur der ausgebildeten feinkörnigen kristallinen und porösen PEO-Keramik ausgenutzt werden, eine effektive Wärmedämmung mit geringen Wärmeleitwerten  $<1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  bei gleichzeitig guter Haftung zum Substrat und verbesserter Oxidationsbeständigkeit zu generieren.

### Ergebnisse:

Der PEO-Prozess wurde auf die Titanwerkstoffe Ti-6Al-4V und Ti-48Al-2Cr-2Nb "GE-Legierung" angewandt und der Einfluss von Elektrolytzusammensetzung und -konzentration untersucht. Die erzeugten Schichten wurden hinsichtlich ihrer Dicke (Wirbelstromprüfung), chemischer Zusammensetzung und Schichtstruktur (REM/EDX), Phasenzusammensetzung (XRD), mechanischer Eigenschaften (Nanoindentation) und Hochtemperatur-Auslagerung unter Laboratmosphäre getestet.

Der PEO-Prozess wurde an einer unipolar pulsbaeren DC-Stromquelle mit Stromdichten im Bereich von  $i \sim 100 \text{ mAcm}^{-2}$  bis  $i \sim 360 \text{ mAcm}^{-2}$  durchgeföhrt. Die elektrischen Parameter wurden so angepasst, dass gleichmäßige Schichtdicken von  $d \sim 120 \text{ }\mu\text{m}$  auf dem Ti6Al4V-Substrat und 200-400  $\mu\text{m}$  auf dem TiAl-Substrat erreicht wurden.

Derart konnten Tialit- ( $\text{Ti}_2\text{AlO}_5$ ) als auch Mullit-/Sillimanit-basierte bzw. Zirkonoxid-reiche Schichten mit Porositäten von 5-15 % erhalten werden. Um die jeweiligen maximalen Betriebstemperaturen der Werkstoffe um ca. 100 K gegenüber des aktuell verwendeten Maximums zu erhöhen, wurden Hochtemperatur-Auslagerungsversuche bei 500 °C (Ti64) und 850 °C (TiAl) durchgeföhrt. Die Massenzunahmeraten der beschichteten Proben im Vergleich zu unbeschichteten Substraten zeigen, dass die PEO-Schichten ihrem jeweiligen Substrat einen guten Oxidationsschutz bieten. Nanoindentation-Tests an den Querschliffen der Beschichtungen zeigen eine potenzielle Verbesserung der Verschleißfestigkeit aufgrund des höheren H/E-Verhältnisses im Vergleich zu den Substraten. Die erzielte Härte der Schichten beträgt bis zu  $\sim 14 \text{ GPa}$ .

## **1. Motivation und Ziel des Projektes**

Auch in Zukunft werden Gasturbinen v.a. in den industriellen Sektoren Transport und Energie eine wichtige Rolle spielen. Die Entwicklung von Werkstoffen für den Einsatz bei hohen Temperaturen orientiert sich dabei zunehmend an verbesserter Effizienz und ökologischer Verträglichkeit wie sie z.B. durch höhere Betriebstemperaturen oder ein geringeres Gewicht der verwendeten Bauteile erreicht werden. Der Wirkungsgrad von Gasturbinen steht nach dem Carnot-Prozess in direktem Zusammenhang mit der in die

Turbine eintretenden Gastemperatur<sup>1</sup>. Zur weiteren Steigerung der Energieeffizienz von Gasturbinen, ist daher insbesondere eine Erhöhung der Verbrennungstemperaturen und die damit einhergehende Verbesserung der eingesetzten Wärmedämmschichtsysteme (*thermal barrier coating*, TBC) zum Schutz der Substratwerkstoffe nötig. Nach der Corona-Pandemie wird der Flugverkehr wieder zunehmen, gleichzeitig muss aber der Ausstoß von CO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> in großer Höhe reduziert werden, um dem Klimawandel entgegenzuwirken<sup>2</sup>. Vor diesem Hintergrund sind Innovationen und Entwicklungen bei der Gasturbinentechnologie (z.B. neue Antriebskonzepte) als auch bei den eingesetzten Hochtemperaturwerkstoffen und Beschichtungstechnologien zwingend notwendig.

Der Einsatz von leichteren Titan-basierten Legierungen in den Flugzeugtriebwerken wirkt sich ebenfalls positiv auf die Treibstoffbilanz aus. Die schlechte Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen beschränkt jedoch den Einsatz von Titanlegierungen auf die vorderen Stufen des Kompressors<sup>3</sup>. Seit einigen Jahren werden dagegen vermehrt die oxidationsbeständigeren Titanaluminide auch im hinteren Bereich der Niederdruckturbine bei Temperaturen bis ca. 750 °C eingesetzt<sup>4</sup>.

Viele (konstruktive) Faktoren beeinflussen die Effizienz von Gasturbinentriebwerken, aber ein wesentlicher Schritt zur Steigerung der Verbrennungstemperaturen und damit der Motoreffizienz war die erstmalige Einführung von TBCs in den 1980er Jahren<sup>5</sup>. Typischerweise hergestellt aus mit ~7 Gew.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierter ZrO<sub>2</sub> (7YSZ)-Keramik sorgen TBCs für eine thermische Isolierung kritischer Turbinenteile wie beispielsweise der Brennkammer, stationäre Leitschaufeln (Vanes), rotierende Schaufeln (Blades), äußerer Luftdichtungen an den Schaufeln und Abdeckungen im Hochdruckabschnitt der Turbine (Shrouds) direkt hinter der Brennkammer sowie dem Nachbrenner im Heckbereich. Da die Gastemperaturen höher sein können als der Schmelzpunkt des darunterliegenden metallischen Materials, sind TBCs essentielle Komponenten in jeder Gasturbine. Neben der Wärmedämmung zum Schutz der Substratlegierungen müssen TBCs auch den enormen thermisch induzierten Spannungen standhalten, wie sie beim Erwärmen und Abkühlen auftreten und zudem das Substrat effektiv vor Heißgaskorrosion über einen langen Betriebszeitraum schützen. Typischerweise betragen diese Zeiten

mehrere 1000 h bei Flugzeugmotoren, wobei v.a. während der Start- und Landephase maximale Temperaturen von über 1300 °C erreicht werden.

Diese Anforderungen und der Wunsch, bei noch höheren Temperaturen zu arbeiten, treiben neue TBC-Innovationen basierend auf der weiteren Entwicklung der zugrundeliegenden Materialien voran. Die mit den herkömmlichen Techniken wie bspw. Elektronenstrahlverdampfung (EB-PVD)<sup>6</sup> oder thermisches Spritzen (v.a. atmosphärisches Plasmaspritzen, APS)<sup>7</sup> aufgetragenen TBCs sind jedoch sehr teuer.

Die plasma-elektrolytische Oxidation (PEO) bietet ein Verfahren, bei dem in einem wässrigen Elektrolyten eine metallische Substratoberfläche in eine keramische Oxidschicht umgewandelt wird. Die so erzeugten Schichten zeigen vielfach exzellente Eigenschaften z.B. in Bezug auf Korrosionsbeständigkeit<sup>8,9</sup>, Verschleiß und Adhäsion<sup>10</sup> im Vergleich zu herkömmlich anodisierten Bauteilen. Ein weiterer Vorteil ist, dass auch komplexe Bauteile konturentreu beschichtet werden können<sup>11</sup>. Die prozessbedingte Porosität der Schichten soll in diesem Vorhaben gezielt dazu ausgenutzt werden, ein effektives Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht auf Titan und Titanaluminiden zu entwickeln, die konventionellen YSZ-Systemen ebenbürtig und zudem wirtschaftlicher ist. Dadurch kann die Betriebstemperatur der Werkstoffe erheblich gesteigert werden, was sich wiederum positiv auf den Wirkungsgrad der Flugmotoren bzw. die Gewichtsersparnis auswirkt. Auch die Lebensdauer der beschichteten Komponenten und Bauteile wird verlängert, was wiederum Zeit- und Kosteneinsparung bedeutet.

## **2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse**

### **2.1. Elektrolytentwicklung**

Ziel der Arbeiten in diesem Arbeitspaket war die Entwicklung ZrO<sub>2</sub>- sowie SiO<sub>2</sub>-basierter alkalischer Elektrolyte für die weitere Verwendung zur Erzeugung der PEO-WDS. Die in der Literatur bislang publizierten Elektrolyte enthalten vielfach Kaliumhexafluorozirkonat (K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>) als Additiv<sup>Fehler! Textmarke nicht definiert.,<sup>12,13</sup></sup>. Allerdings werden dadurch bei erhöhten Temperaturen, wie sie während des PEO-Prozesses bzw. im späteren Betrieb auftreten,

erhebliche Mengen an Fluorid freigesetzt, welches den Werkstoff/Substrat angreift. Andere Studien berichten, dass unter Verwendung fluoridfreier Elektrolyte auch gut haftende ZrO<sub>2</sub>-haltige Schichten mit monoklinen, tetragonalen sowie kubischen ZrO<sub>2</sub>-Anteilen erzeugt werden können<sup>Fehler! Textmarke nicht definiert.,14</sup>.

Darauf aufbauend wurden bereits publizierte Arbeiten mit fluoridfreien Elektrolyten [Fehler! Textmarke nicht definiert.,Fehler! Textmarke nicht definiert.] als Basis verwendet und für die PEO von Titanwerkstoffen weiterentwickelt. Es wurden dabei u.a. auch Elektrolyte entwickelt, bei denen ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikel zugesetzt wurden.

Für die zielgerichtete Schichtentwicklung wurde ein Elektrolyt-Screening durchgeführt, bei dem die Elektrolytzusammensetzung und-konzentration variiert und anschließend unter Zuhilfenahme eines DoE-Programms ausgewertet wurden. Dafür wurde ein Definitive Screen Design (DSD) erstellt, bei dem 4-6 Faktoren (d.h. hier chemische Komponenten) in ihrer Zusammensetzung und Konzentration untersucht wurden.

Aufgrund der schnellen Möglichkeit der Datenerhebung wurden als Zielparameter zunächst Schichtdicke, Adhäsion sowie Homogenität der erzeugten Schichten gewählt. Dazu wurde die Schichtdicke mittels Wirbelstromsonde (Ausgabe: [µm]), die Haftzugfestigkeit durch einen standardisierten Panzertapetest [Schulnote 1-6] und die Schichtqualität durch den optischen Eindruck [Schulnote 1-6] bewertet. Alle Schichten wurden zunächst unter konstanten Prozessbedingungen (*Tabelle 1*) erzeugt. Die Versuche wurden mit einer pulsfähigen DC-Stromquelle AMETEK Sorensen SGI 800/6 durchgeführt.

*Tabelle 1: Gewählte Versuchsparameter für das initiale Elektrolytscreening.*

Parameter	Wert
Stromdichte	150 mAcm <sup>-2</sup>
Wiederholrate	100 Hz
Tastverhältnis	50 %
Dauer	20 min

Badtemperatur                      20 °C

---

Das so durchgeführte Elektrolytscreening gestaltete sich für die beiden Substratwerkstoffe Ti6Al4V und TiAl wie folgt (*Tabelle 2* und *Tabelle 3*):

*Tabelle 2: Durchgeführtes Elektrolytscreening zur Erzeugung Mullit-haltiger Schichten auf Ti-6Al-4V.*

Faktor	min. Konz.	max. Konz.
KOH	0 g/l	2 g/l
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5 g/l	10 g/l
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0 g/l	5 g/l
NaAlO <sub>2</sub>	5 g/l	15 g/l

*Tabelle 3: Durchgeführtes Elektrolytscreening zur Erzeugung Mullit-/ ZrO<sub>2</sub>-haltiger Schichten auf TiAl.*

Faktor	min. Konz.	max. Konz.
KOH	2 g/l	6 g/l
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	10 g/l	18 g/l
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0 g/l	20 g/l
n-YSZ	3 g/l	6 g/l
K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	0 g/l	4 g/l
K <sub>2</sub> [Zr(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ] $\cdot$ xH <sub>2</sub> O	0 M	2,5 M

### **2.1.1 PEO-Schichten auf Ti6Al4V**

In Tab sind die durchgeführten Versuche zur Erzeugung Mullit-haltiger PEO-Schichten zusammenfassend dargestellt. getestet. Mit Elektrolyt E1 bestehend aus 5 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

und 10 g/L NaAlO<sub>2</sub> (pH=12,5,  $\sigma$ =27 mS/cm) konnte keine homogene Beschichtung erzeugt werden. Eine Erhöhung der NaAlO<sub>2</sub>-Konzentration auf 15 g/L (E2) erhöht die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten auf  $\sigma$ =32 mS/cm (pH = 12,6). Die Zugabe von Aluminat führt daher zu einem Spannungsrückgang während des PEO-Prozesses. Entgegen ähnlichen bereits publizierten Arbeiten [15] konnte auch mit Elektrolyt E2 keine erfolgreiche Beschichtung realisiert werden.

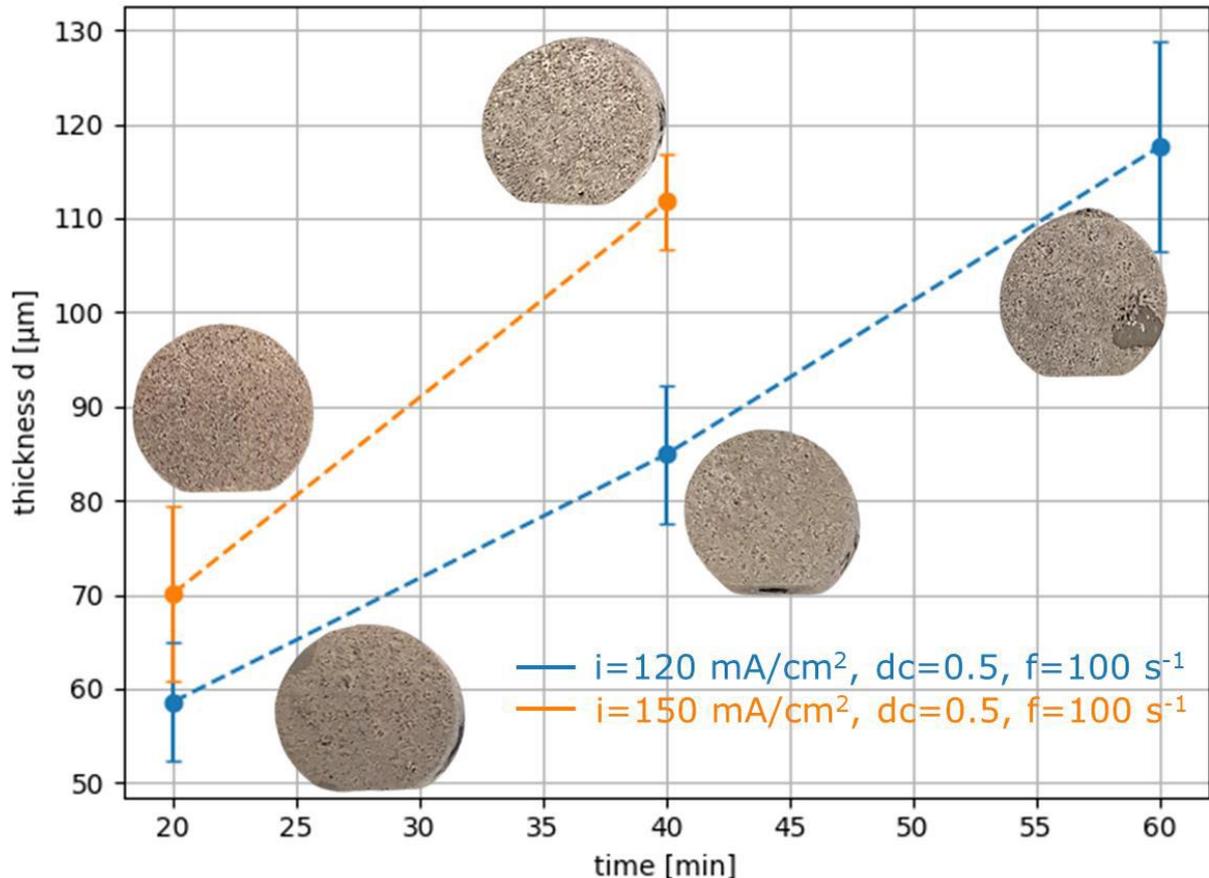
Als weitere Versuche wurden daher Elektrolyte unter Zugabe von KOH getestet, mit dem Ziel, die elektrische Leitfähigkeit und Prozessstabilität zu erhöhen. Jedoch ist die gebildete Beschichtung noch sehr inhomogen (E3). Durch die Zugabe von Pyrophosphat in Form von K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wird die Homogenität der Schichten wesentlich verbessert (T1-3). Die verstärkte Rücklösung während des PEO-Prozesses führt zu einem Gleichgewicht zwischen Schichtbildung und -auflösung, was in einer homogen gebildeten PEO-Schicht resultiert.

*Tabelle 4: Übersicht der durchgeführten Versuche zum Elektrolytscreening auf T6Al4V.*

Versuch #	KOH [g/L]	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> [g/L]	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [g/L]	NaAlO <sub>2</sub> [g/L]	Homogenität [Note]	Schichtdicke [ $\mu$ m]
E1	0	5	0	5	6	N/A
E2	0	5	0	15	5	N/A
E3	1	5	0	10	5	N/A
T1	1	5	10	10	1	55±6
T2	1	10	5	10	1	65±17
T3	2	5	5	10	1	79±10

Mit den Elektrolyten T1-T3 wurde der Einfluss der weiteren Prozessparameter untersucht. Eine allgemeine Faustregel besagt, dass die Schichtdicke linear mit der Verarbeitungszeit zunimmt [16] und dass die Wachstumsrate mit zunehmender

Stromdichte erhöht wird. Beide Aussagen können betätigt werden und sind in *Abbildung 1* grafisch dargestellt.



*Abbildung 1: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Beschichtungsdauer und der Stromdichte. Alle Versuche wurden mit Elektrolyt T1 durchgeführt.*

Es ist ersichtlich, dass mit zunehmender Prozessdauer dickere Schichten gebildet werden. Dies kann jedoch nicht beliebig gesteigert werden, da stets eine gewisse Schichtdickengrenze existiert, bei der die gebildeten PEO-Schicht durch sehr starke Funkenentladungen aufgeschmolzen wird und/oder lokale Ablation bei der äußeren porösen Schicht zu Beschädigung führt. Daher muss ein Kompromiss aus erhöhter Schichtdicke und längeren Prozesszeit gefunden werden, um einen effizienten Beschichtungsprozess zu etablieren. In Abhängigkeit des verwendeten Elektrolyten können zu lange Prozessdauern daher vorteilhaft oder nachteilig sein.

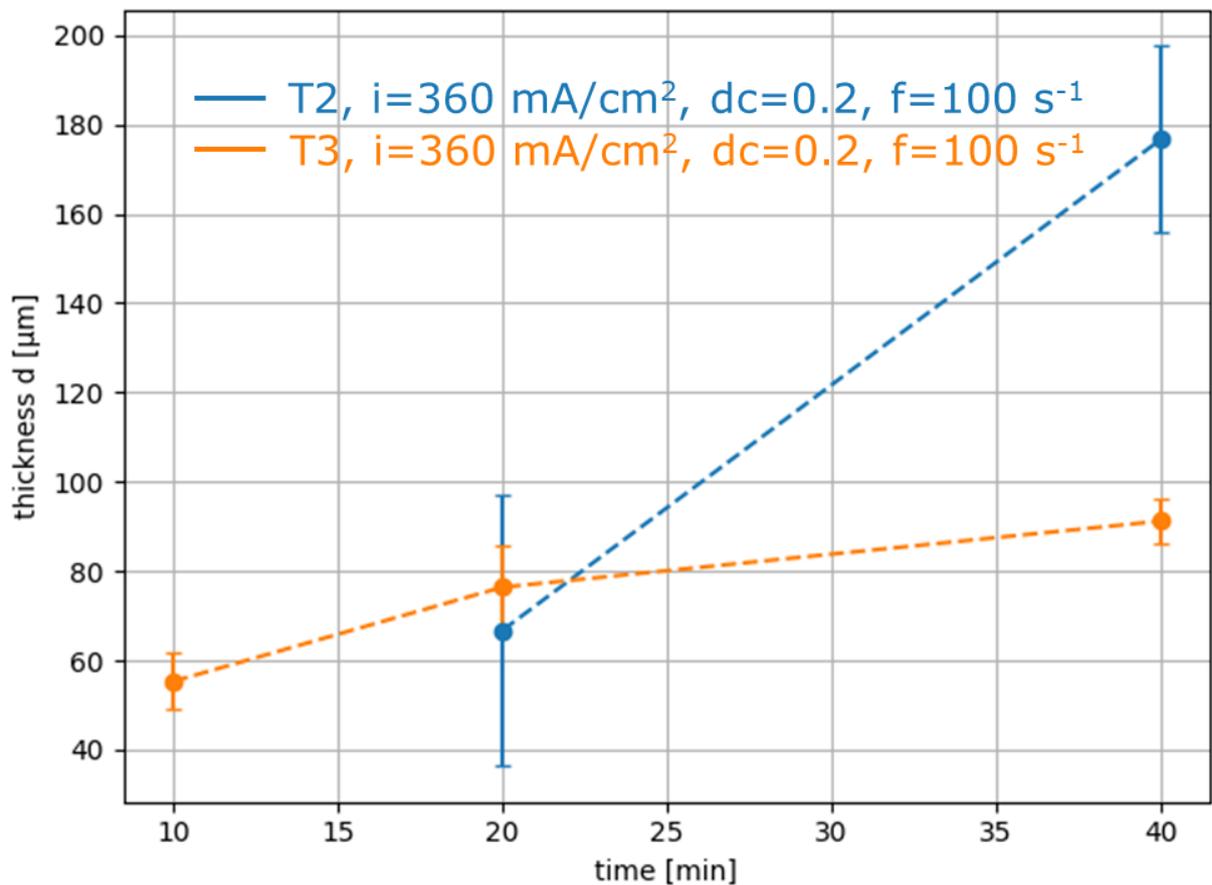


Abbildung 2: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Prozessdauer, Versuche durchgeführt mit Elektrolyt T2 und T3.

Durch Verdoppelung der Prozesszeit von 20 Minuten auf 40 Minuten kann die Dicke der PEO-Schicht bei Verwendung von T2 um das ~2,6-fache erhöht werden. Dies ist für Elektrolyt T3 nicht der Fall. Nach 10 Minuten werden hier Schichtdicken von  $55 \pm 6 \mu\text{m}$  erhalten. Eine Verdoppelung der Zeit auf 20 Minuten erhöht die Dicke um den Faktor ~1,4x auf ca.  $76 \pm 9 \mu\text{m}$ , eine weitere Verdoppelung auf 40 Minuten führt jedoch nur zu einer etwa 20 % dickeren Beschichtung ( $91 \pm 5 \mu\text{m}$ ). Aus diesem Grund wurde von weiteren Versuchen mit Elektrolyt T3 abgesehen.

Mit den Elektrolyten T1 und T2 konnte hingegen auch bei starker Variation der elektrischen Parameter dicke, gleichmäßige PEO-Schichten erzeugt werden, was auch die Robustheit des Verfahrens aufzeigt. An diesen Schichten wurden daher im Weiteren werkstofftechnische Untersuchungen durchgeführt (Kapitel 2.4).

### **2.1.2 PEO-Schichten auf TiAl**

Ausgehend von publizierten Arbeiten [17,18] wurde mit einer 0,5 M  $K_2[Zr(CO_3)_2(OH)_2]$ -Lösung und 40 g/L  $Na_4P_2O_7$  mit und ohne Zusatz von 6 g/L  $K_2ZrF_6$  zunächst die Schichtreproduktion auf einem TiAl-Substrat durchgeführt. Damit konnte eine  $ZrO_2$ -haltige PEO-Schicht mit einer Dicke von etwa 50  $\mu m$  erzeugt werden. Versuche zur Erhöhung der Schichtdicke durch alleinige Variation der elektrischen Parameter waren ohne Erfolg. Aufbauend auf Literaturstudien [19,20] wurden im Folgenden Versuche durchgeführt, bei denen ein keramisches  $Y_2O_3$ -stabilisiertes  $ZrO_2$ -Pulver dem Elektrolyten hinzugefügt wurde.  $ZrO_2$  besitzt ein negatives Zetapotential in alkalischer Lösung [20], so dass es möglich ist, 8YSZ in die Beschichtung einzubringen. Es wurde eine Konzentration  $>3$  g/L von 8YSZ-Mikropulver dispergiert, da in [19] berichtet wird, dass dies die erforderliche Mindestkonzentration für einen erfolgreichen Einbau ist. Der Nachweis der Stabilität der Dispersion erfolgte über Zetapotential- und Partikelgrößenmessungen.

Analog den in 2.1.1 beschriebenen Versuchen wurde auch hier ein Screening unter Variation der Elektrolytkomponenten und -konzentrationen durchgeführt (Tabelle 3)

Als optimaler Elektrolyt in Hinblick auf Schichtdicke, Schichtqualität und Haftung erweist sich die Elektrolytzusammensetzung S14. Für alle Versuchsläufe wurden hier konstante Parameter mit  $i=230$   $mAcm^{-2}$ , Wiederholrate  $f=100$   $s^{-1}$ ,  $t=20$  min eingestellt. Um eine möglichst kostengünstige Beschichtung zu erreichen, wurden zum einen ein nanokristallines 8YSZ-Pulver ( $d_{\phi}<100$  nm), als auch ein (ca. 10-fach) kostengünstigeres (sub)mikrokristallines 8YSZ-Pulver ( $d_{\phi}\sim 700$  nm) verwendet (R19). Dadurch ist eine optische Veränderung der Oberflächenfarbe der Beschichtung zu erkennen. Dies deutet möglicherweise auf eine unterschiedliche Phasenbildung in den PEO-Schichten hin (Abschnitt 2.4.2 Phasenzusammensetzung). Schließlich ist durch Weglassen von Kaliumzirkoncarbonat (0,02 M), ebenfalls eine optisch andere Beschichtung entstanden (R22). Diese hat eine sehr homogene Oberfläche, ist jedoch auch wesentlich dünner als andere Beschichtungen. Hier ist ebenfalls davon auszugehen, dass noch eine andere Phase vorhanden ist. Kaliumpyrophosphat ( $K_4P_2O_7$ ) hat einen bekannten Einfluss auf die

Homogenität der Oberfläche [21], es kann jedoch auch ein Einfluss auf die Schichtdicke ermittelt werden, nachdem die Schichtdicke mit zunehmender Pyrophosphatkonzentration (Versuche wurden im Bereich von 2,5 g/l bis 20 g/l durchgeführt) um ca. die Hälfte von 320  $\mu\text{m}$  auf 170  $\mu\text{m}$  abnimmt.

*Tabelle 5: Zusammenfassende Darstellung der optimierten Schichtsysteme auf Ti-48Al-2Cr-2Nb.*

Run	Elektrolyt	Ergebnis	Probenabbildung (10 mm x 10 mm x 7 mm)
S14	2 g/l KOH 18 g/l Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 20 g/ K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 6g/l 8YSZ (nano) 0,02 M K <sub>2</sub> [Zr(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	Haftung: 1 Schichtqualität: 2 Schichtdicke: 160±32 $\mu\text{m}$	
R19	2 g/l KOH 18 g/l Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 20 g/ K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 6g/l 8YSZ (sub- $\mu\text{m}$ ) 0,02 M K <sub>2</sub> [Zr(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	Haftung: 1 Schichtqualität: 2 Schichtdicke: 160±26 $\mu\text{m}$	
R22	2 g/l KOH 18 g/l Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 20 g/ K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 6g/l 8YSZ (sub- $\mu\text{m}$ )	Haftung: 1 Schichtqualität: 1 Schichtdicke: 130±14 $\mu\text{m}$	

Z12	2 g/l KOH	Haftung: 1
	16 g/l Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Schichtqualität: 3
	6g/l 8YSZ (sub- $\mu$ m)	Schichtdicke: 268 $\pm$ 101 $\mu$ m



---

## 2.2. Aufbau eines neuen Arbeitsplatzes zum Plasmaanodisieren

Der am DFI existierende Aufbau zum Plasmaanodisieren besteht aus einer unipolar pulsbaeren DC-Einheit vom Typ AMETEK Sorensen SGI DC Series 800/6. Damit koennen maximale Spannungen von 800 V und Stroeme bis zu 6 A DC geleistet werden. Die maximale Pulsrate ist auf 500 s<sup>-1</sup> begrenzt. Daran angeschlossen ist das Werkstueck (Anode) und die Kathode (platinierteres Ni-Streckmetall). Die Elektroden befinden sich in der mit dem Prozesselektrolyt gefuellte und beheiz-/kuhlbaren (LAUDA ECO RE 420 mit Ethylenglycol als Kuehlmittel) elektrochemischen Zelle.

Um den PEO-Prozess mit alternierenden Stroemen fahren zu koennen, als auch groeessere Proben zu bearbeiten, wurde zusaetzlich eine bipolare Pulsstromversorgung (AC/DC) vom Typ ITECH IT7815 angeschafft und in den bestehenden Versuchsstand integriert. Damit koennen Stroeme bis 90 A (DC) und Frequenzen bis 2 kHz realisiert werden. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3 zu sehen.



Abbildung 3: Aufbau des Versuchsstands zum Plasmaanodisieren mit der neu angeschafften AC/DC Pulstromversorgungseinheit.

### 2.3. Untersuchungen zum Einfluss der Stromdichte und der Frequenz auf die PEO-Beschichtung

Für die Optimierung der elektrischen Parameter Stromdichte, Wiederholrate und Tastverhältnis wurde ein vollfaktorieller  $2^3$ -Versuchsplan inkl. Zentrumspunkt verwendet. Der Versuchsplan besteht entsprechend aus 9 Experimente. Für die Auswertung wird ein lineares Modell zugrunde gelegt. Als Zielparameter wurde aufgrund der raschen Ergebnisermittlung erneut die Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ], Schichtqualität [Schulnote; 1-6] und die Haftzugfestigkeit [Schulnote; 1-6] gewählt (Tabelle 6). Die Versuche wurden mit dem optimierten Elektrolyt Z12m durchgeführt (Zusammensetzung siehe Tabelle 5.)

Tabelle 6:  $2^3$ -Versuchsplan zur Optimierung der elektrischen Parameter.

Faktor	Einstellung	Zielparameter	Methode / Bewertung
--------	-------------	---------------	---------------------

Stromdichte [ $\text{mAcm}^{-2}$ ]	100-625	Schichtdicke	Wirbelstromprüfung
Wiederholrate [Hz]	5-500	Haftung	„Panzertape“-Test
Zeit [min]	10-60	Qualität	visuell

In den Abbildung 4-Abbildung 6 ist der Einfluss der Stromdichte und der Wederholrate auf die o.g. Zielparameter grafisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Schichtdicke mit abnehmender Wiederholrate und steigender Stromdichte zunimmt. Dies ist auf den erhöhten Energieeintrag pro Entladung mit Erniedrigung der Wiederholrate bzw. Erhöhung der Stromdichte zurückzuführen [22]. Bei Versuchen mit hohen Wiederholraten von  $500 \text{ s}^{-1}$  kam es hingegen zu keiner Beschichtung, weshalb sowohl die Schichtqualität als auch die Haftung als ungenügend bewertet worden ist. Für eine erfolgreiche Beschichtung bei hohen Wiederholraten müssten daher höhere Stromdichten genutzt werden [22], die außerhalb der hier verwendeten Stromquelle liegen.

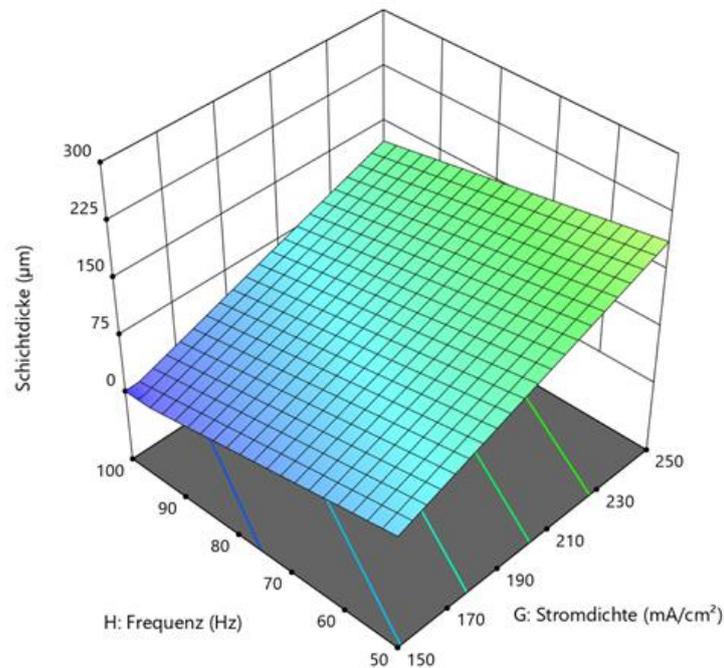


Abbildung 4: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Stromdichte und Wiederholrate.

Weiter zeigt sich, dass die Schichtqualität mit zunehmender Wiederholrate abnimmt. Die Stromdichte dagegen hat einen geringeren Einfluss, wobei tendenziell bei Verwendung kleinerer Stromdichten eine bessere Schichtqualität erreicht wird. Der Grund hierfür ist ebenfalls die mit steigender Stromdichte steigende Entladungsenergie pro Puls. Dies führt zu Hitzestaus und dadurch rasch anwachsenden Temperaturen in den lokalen Entladungszonen, wodurch der heiße Plasmaeffekt verstärkt wird. Als Folge entstehen größere Poren an der Oberfläche der Beschichtung, wodurch die Oberflächenrauheit zunimmt [16]. Es sei angemerkt, dass die Bewertung der Schichtqualität rein anhand von visuellen Eindrücken getätigt wurde und die Bewertung kategorisch in 6 Abstufungen („Schulnotensystem“) vorgenommen wurde, wodurch nur große Veränderung der Schichtqualität berücksichtigt werden.

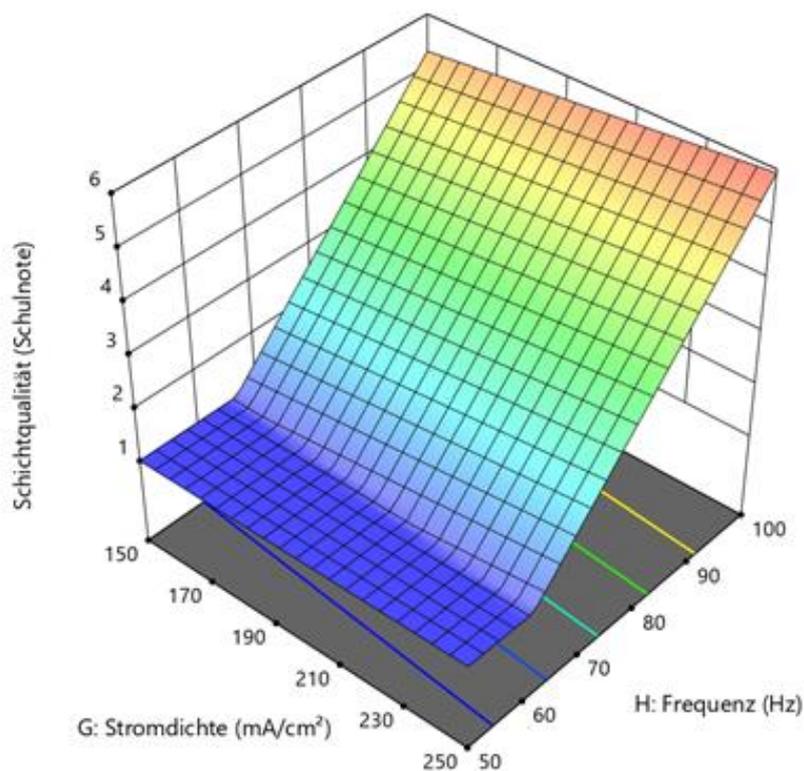


Abbildung 5: Abhängigkeit der Schichtqualität von der Stromdichte und Wiederholrate.

Die Haftung der Schichten verschlechtert sich mit steigender Wiederholrate, wohingegen die Stromdichte keinen großen Einfluss hat.

Als optimierte elektrische Parameter für PEO-Schichten auf TiAl sind im Hinblick auf Schichtdicke (Ziel: >300 µm), Schichtqualität (Ziel: Schulnote 1), Haftung (Ziel: Schulnote 1) und Kostenminimierung sind aus dem DoE die in Tabelle zusammengefassten Parameter (Tabelle 7) hervorgegangen.

Tabelle 7: Optimierte elektrische Parameter zur Erzeugung von YSZ-haltigen PEO-Schichten auf TiAl.

Elektrolyt Z12m	Elektr. Parameter	Zielwerte	Abbildung
2 g/l KOH	$i = 160 \text{ mAcm}^{-2}$	Schichtdicke:	
16 g/l Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	$f = 50 \text{ s}^{-1}$	396±95 µm	
6 g/l µ-8YSZ	dc=50%	Qualität: 2	
	t=30 min	Haftung: 1	

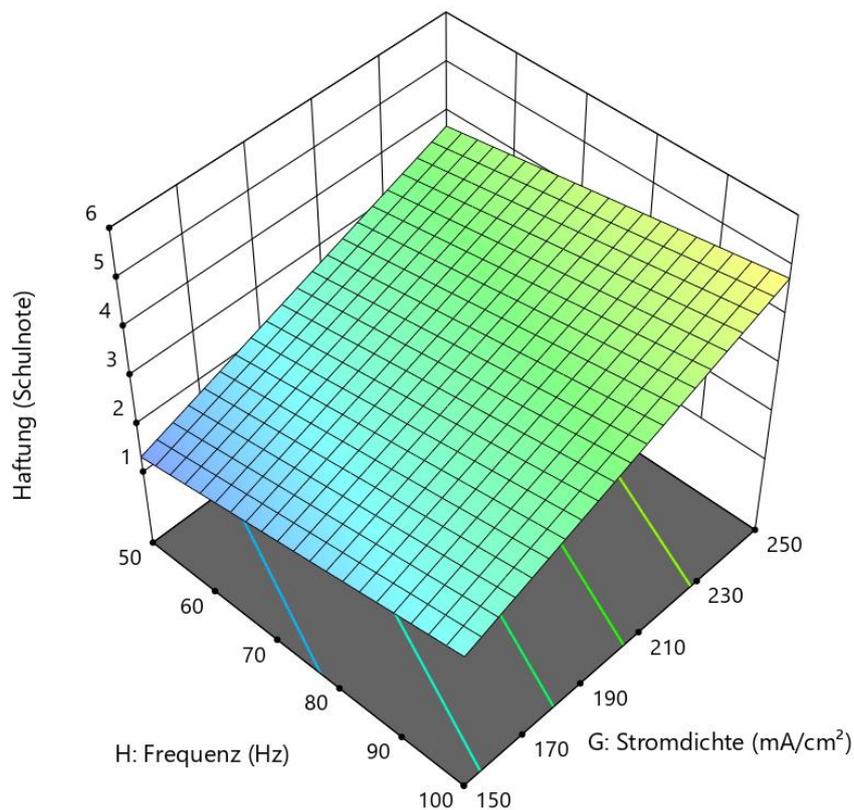


Abbildung 6: Abhängigkeit der Haftung von der Stromdichte und Wiederholrate.

Ein Vergleich der Spannungs-Zeit-Diagramme bei optimierter Einstellung mit einer von  $100 \text{ mAcm}^{-2}$  erzeugten PEO-Schicht zeigt, dass der Verlauf generell kontrollierter ist, während bei zu niedrig gewählten Stromdichten es immer wieder zu Spannungseinbrüchen kommt, was auf ein Aussetzen der Funkenentladung zurückzuführen ist.

Auch der optische Eindruck der Beschichtung erscheint insgesamt homogener und die Schichten sind deutlich dicker ( $\sim 400 \mu\text{m}$ ). Es ist zu beachten, dass bei den gewählten Einstellungen für Z12 eine Standardabweichung der Schichtdicke von ca.  $\pm 100 \mu\text{m}$  resultiert. Dies spiegelt sich auch in den ermittelten Rauheitskennwerten für die verschiedenen Schichtsysteme wider (Tabelle 8).

Tabelle 8: Rauheitswerte der versch. PEO-Schichtsysteme.

Schicht	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_{\text{max}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Porosität [%]
T27	$14 \pm 1$	$72 \pm 4$	$98 \pm 13$	3,6
S14	$12 \pm 2$	$58 \pm 5$	$96 \pm 18$	7,5
R19	$12 \pm 5$	$61 \pm 27$	$108 \pm 4$	
R22	$7 \pm 1$	$38 \pm 3$	$46 \pm 8$	
Z12m	$12 \pm 2$	$55 \pm 5$	$114 \pm 18$	12,6
unbeschichtet	$0,8 \pm 0,04$	$6 \pm 1$	$7 \pm 1$	-

Die im T1-Elektrolyt erzeugte Schichtdicke ist im Vergleich zu T2 mit  $100 \mu\text{m}$  nach längerer Prozesszeit von 1 Stunde bei einer Stromdichte von  $175 \text{ mAcm}^{-2}$  ( $dc=0,5$ ;  $f=100 \text{ Hz}$ ) allerdings deutlich geringer. Die gleiche Dicke wird bei Elektrolyt T2 in nur 20 Minuten bei hier höheren Stromdichten ( $360 \text{ mAcm}^{-2}$ ) und kleineren Tastverhältnissen ( $dc=0,2$ ) erreicht.

Durch die Kombination der in T2 verwendeten elektrischen Parameter (Abbildung 9) und der Elektrolytzusammensetzung von T1 (Tabelle 4) wird ein guter Kompromiss gefunden. Die gebildete Oxidschicht besteht aus 78,3 % Tialit und 21,7 % Sillimanit. Im Diffraktogramm sind keine Hinweise auf Rutil zu finden (siehe Abschnitt 2.4). Aus diesem Grund ist Elektrolyt T1 der Elektrolyt der Wahl zur Herstellung einer PEO-Beschichtung auf Ti-6Al-4V auf Tialitbasis.

Die zur Erzeugung der PEO-Schicht verwendeten Parameter (Tabelle 9) lauten:

*Tabelle 9: Optimierte elektrische Parameter zur Erzeugung von Tialit-haltigen PEO-Schichten auf Ti-6Al-4V.*

<b>Elektrolyt T1</b>	<b>Elektr. Parameter</b>	<b>Zielwerte</b>	<b>Abbildung</b>
1 g/l KOH	$i = 360 \text{ mAcm}^{-2}$	Schichtdicke:	
5 g/l $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$f = 100 \text{ s}^{-1}$	$113 \pm 24 \text{ }\mu\text{m}$	
10 g/l $\text{NaAlO}_2$	$dc = 20\%$	Qualität: 1	
5 g/l $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$t = 20 \text{ min}$	Haftung: 1	

Die resultierende Oberflächenladungsdichte beträgt  $86,4 \text{ Ccm}^{-2}$ .

## 2.4. Werkstofftechnische Untersuchungen

### 2.4.1 PEO-Schichtstruktur

Die vielversprechendsten Schichtsysteme für die jeweiligen Substrate (d.h. T27 auf Ti-6Al-4V und S14 bzw. Z12 auf TiAl) wurden weitergehenden Analysen unterzogen. Nach metallografischer Präparation von Querschliffen der PEO-Proben wurden REM/EDX-Messungen zur Bestimmung der Schichtdicke (komplementär zur Schichtdickenmessung mittels Wirbelstromsonde), Ermittlung der Porosität und Schichtstruktur sowie Elementverteilung durchgeführt. Des Weiteren wurden die Proben hinsichtlich ihrer Oberflächenbeschaffenheit (Profilometer), Phasenzusammensetzung (XRD) sowie die

mechanischen Eigenschaften am Nanoindenter charakterisiert und das Oxidationsverhalten durch Auslagerungsversuche bestimmt.

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse für Schichtstruktur (Dicke, mittlere Rauheit und Porosität), Phasenzusammensetzung (XRD) und die mechanischen Eigenschaften für die drei betrachteten Schichtsysteme T27, S14, Z12 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 10: Strukturelle und mechanische Eigenschaften der Schichtsysteme T27, S14, Z12.

Schicht	Schicht- struktur	Phasen- analyse	Mechanische Eigenschaften
T27 	d=113±24 µm Ra=14 µm P=4 %	78 % Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> 22 % Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	H <sub>IT</sub> =14±2 GPa E <sub>IT</sub> =176±10 GPa H/E=0,09 P.I.=0.45
S14 	d=187±12 µm Ra=12 µm P=8 %	42 % Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> 28 % TiO <sub>2</sub> 30 % SiO <sub>2</sub>	H <sub>IT</sub> =8±2 GPa E <sub>IT</sub> =90±10 GPa H/E=0,1 P.I.=0.5
Z12 	d=382±31 µm Ra=12 µm P=13 %	94 % YSZ 6 % m-ZrO <sub>2</sub>	H <sub>IT</sub> =8,5±2 GPa E <sub>IT</sub> =95±10 GPa H/E=0.1 P.I.=0.48

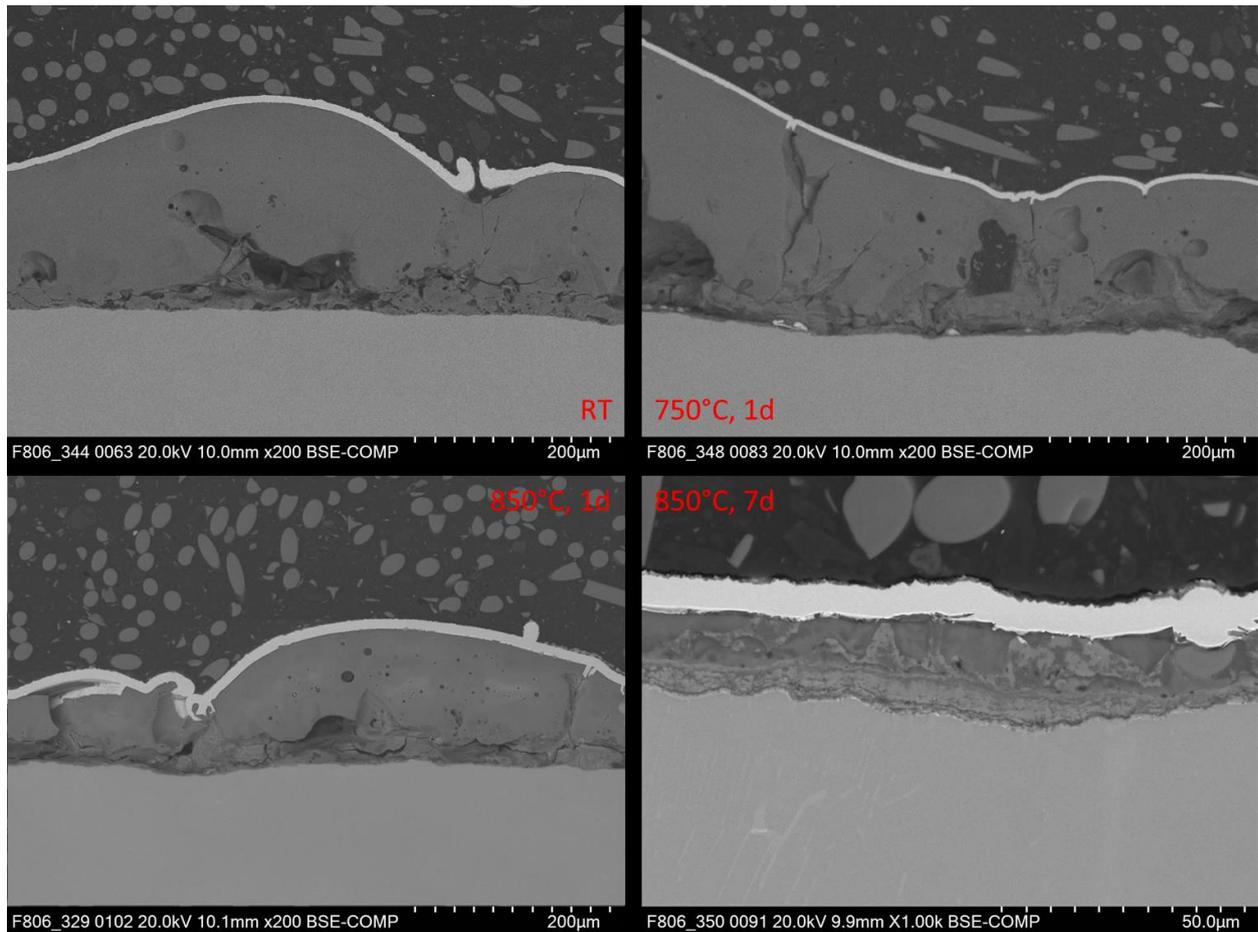
Generell besitzen die im PEO-Verfahren hergestellten Beschichtungen eine gewisse inhärente Porosität, die i.d.R. zw. 2-20 % liegt [**Fehler! Textmarke nicht definiert.**]. Das Ergebnis der Porositätsbestimmung über die Bildanalyse von REM-Aufnahmen steht in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Die Beschichtung T27 wurde im Vergleich zu den Beschichtungen S14 und Z12 mit einem erniedrigten Tastverhältnis von 20 % erzeugt, wodurch die Porosität weiter reduziert wird (Tabelle 10).

Die Porosität von kommerziellen TBC-Systemen liegt typischerweise zwischen 5-15 %, um gute Wärmedämmung zu erzielen bzw. den CTE-Mismatch zw. Substrat und Beschichtung auch bei hohen thermisch induzierten Eigenspannungen abzufedern [23]. Die optimale Porosität für TBC bei Bauteilen mit hoher thermischer Belastung in industriellen Gasturbinenanwendungen liegt im Bereich von 15-25 % [24].

Die Analyse der Elementzusammensetzung mittels EDX wird an der Querschnittsfläche durchgeführt. Im BSE-Modus kann der Elementkontrast und damit etwaige Inhomogenitäten der Zusammensetzung der PEO-Schichten leicht sichtbar gemacht werden. In Abbildung sind die Querschliffe von T27-Beschichtung vor sowie nach Auslagerungsversuchen bei 773 K bzw. 1023 K dargestellt (siehe auch Abschnitt 2.6).

Die Proben, die bei 1023 K ausgelagert wurden, weichen von den übrigen Querschliffen ab. Hier ist ein Anstieg von Ti und eine Abnahme von Si zu vermerken, der Gehalt an O und Al bleibt gleich. Dies könnte auf eine Zunahme des  $\text{TiO}_2$  (Rutilbildung) und eine Abnahme des  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ -Gehalts zurückgeführt werden. Dies wird durch die XRD-Analyse bestätigt.

In Abbildung 7 ist die S14-Beschichtung vor/nach Auslagerung im Querschliff dargestellt. Es ist zu erkennen, dass nach 7 Tagen / 1123 K fast die gesamte Schicht abgetragen ist. Da die optische Bewertung der Probe (Abbildung 18) bereits ein katastrophales Versagen aufzeigt, wurde im Folgenden das Beschichtungssystem S14 nicht mehr weiter betrachtet.



*Abbildung 7: Querschliffe an S14-Proben vor und nach Hochtemperaturlagerung*

Die folgenden BSE-Aufnahmen zeigen Querschliffe an Z12-Proben vor und nach dem Auslagerungstest bei 850 °C. Der dunklere Kontrast oberhalb der hellen Beschichtung im letzten BSE-Bild ist die Aluminiumfolie, mit der die Probe vor dem Einbetten umwickelt wurde (anstelle der Vernickelung auf den übrigen Aufnahmen). Anhand der Kontrastunterschiede auf den BSE-Bildern ist eine Entmischung der Elemente zu erkennen. Der äußere Teil der Beschichtungsschicht erscheint heller als der innere Teil.

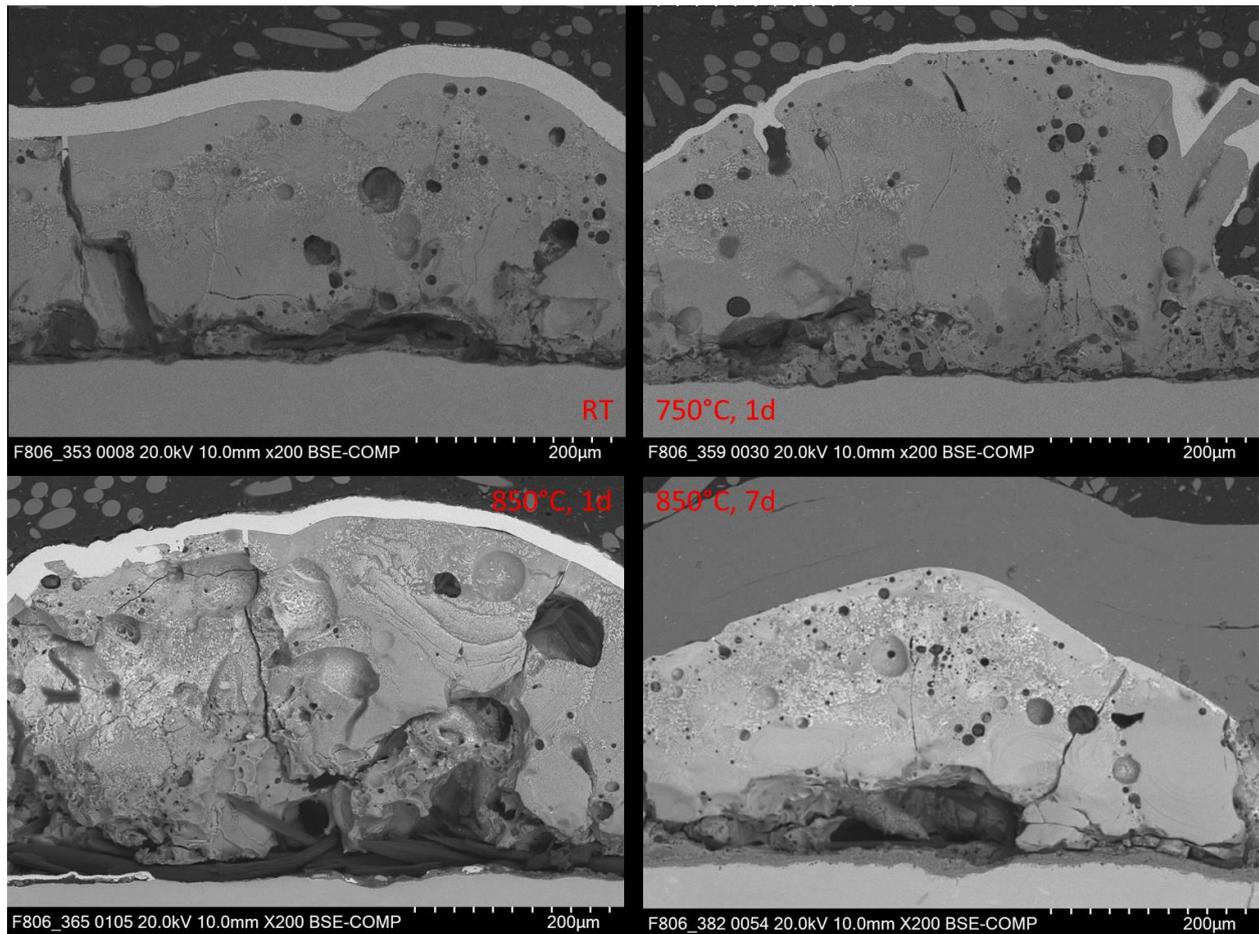


Abbildung 8: Querschliffe an Z12-Proben vor und nach Hochtemperaturauslagerung.

Bei Betrachtung der Elementverteilung über die Schichtdicke fällt auf, dass das Zr/Y-Verhältnis weitgehend mit dem von 8YSZ übereinstimmt. Dies deutet auf das Vorhandensein von 8YSZ in der Probe hin, was durch die XRD-Analyse ebenfalls bestätigt wird (Abbildung 12). Jedoch sind in der porösen PEO-Außenschicht höhere Si-Gehalte zu verzeichnen sowie ein generell höherer Gehalt an Sauerstoff. Die Elementverteilung zeigt, dass der Anstieg des O-Gehalts auf Kosten von Si geht. Der Ti-Gehalt ist in der Z12-Beschichtung im Vergleich zu T27 und S14 am niedrigsten.

#### **2.4.2 Phasenzusammensetzung**

Die Phasenzusammensetzung der Beschichtungen wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) in der  $\theta$ -2 $\theta$ -Geometrie mit einem Bruker D8 Advance Gerät bestimmt. In der

anschließenden Analyse des Diffraktogramms durch Abgleich mit einer hinterlegten Datenbank (PDF-2 2021) werden die Reflexpositionen verglichen, wobei eine Phase ab einer Übereinstimmung (Figure of Merit, FoM) >70 % als identifiziert betrachtet wird.

Für die auf Ti6Al4V erzeugten PEO-Schichten T1 und T2 als auch für die Schichtsysteme auf dem TiAl-Substrat (Tabelle 5) wurden die XRD-Analysen durchgeführt. Die Ergebnisse der Quantifizierung der Phasenzusammensetzung für die Elektrolyte T1 und T2 sind in Abbildung 9 dargestellt.

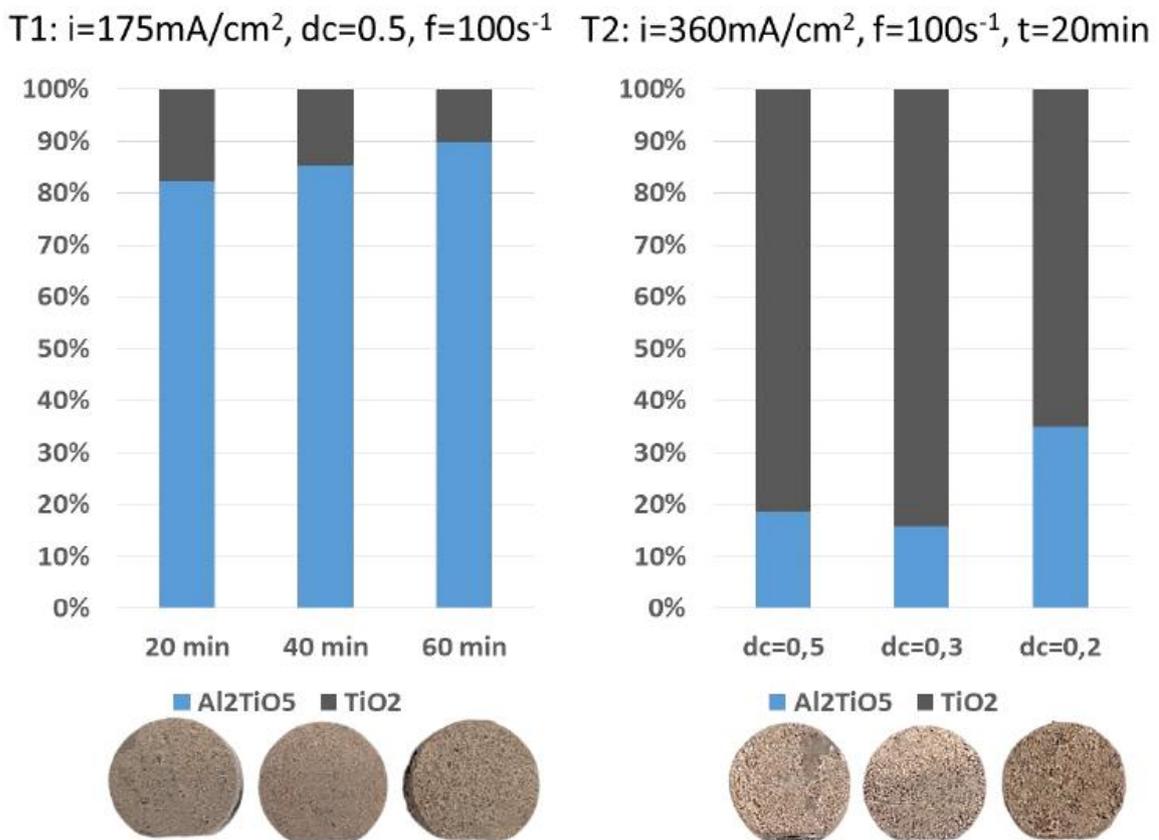


Abbildung 9: Phasenzusammensetzung der PEO-Schichten T1 und T2 erhalten aus XRD-Analysen.

Die mit Elektrolyt T1 gebildete PEO-Schicht besteht überwiegend aus Tialit ( $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ ) mit einem geringen Anteil an Anatas. Bei der Beschichtung T2 hingegen besteht diese hauptsächlich aus Rutil ( $\text{TiO}_2$ ) mit geringen Anteilen an Tialit-Phase. Das Auftreten von  $\text{TiO}_2$  in der PEO-Schicht ist aufgrund der hohen Sauerstoffdiffusion und infolgedessen einsetzender Oxidation des Substrats bei hohen Temperaturen unerwünscht. Auch bei

Variation der elektrischen Parameter bleibt die Phasenzusammensetzung der erzeugten PEO-Schicht weitgehend erhalten.

In Abbildung 10 sind die Phasenzusammensetzungen der Beschichtungen S14, R19, R22 und Z12m aufgetragen. Dabei besteht die S14-Beschichtung zu 78 % aus tetragonalem Zirkoniumoxid ( $t\text{-ZrO}_2$ ) und 22 % Srilankit ( $(\text{Ti,Zr})\text{O}_2$ ), welches ein in der Regel natürlich vorkommendes Zirkonium-Titanoxid mit orthorhombischer Kristallstruktur ist [25]. Die R22-Schicht besteht zu etwa 75 % aus Srilankit und 25 % orthorhombischen Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ). Das Schichtsystem Z12m-Schicht besteht zu 94 % aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem kubischen Zirkoniumoxid, während bei der R19-Schicht als Hauptphase die tetragonale Zirkoniumoxid Phase (71 %) identifiziert werden kann. Sowohl die R19-Schicht als auch Z12m enthalten als Zweitphase zu ca. 29 % bzw. 6 % monoklines Zirkoniumoxid.

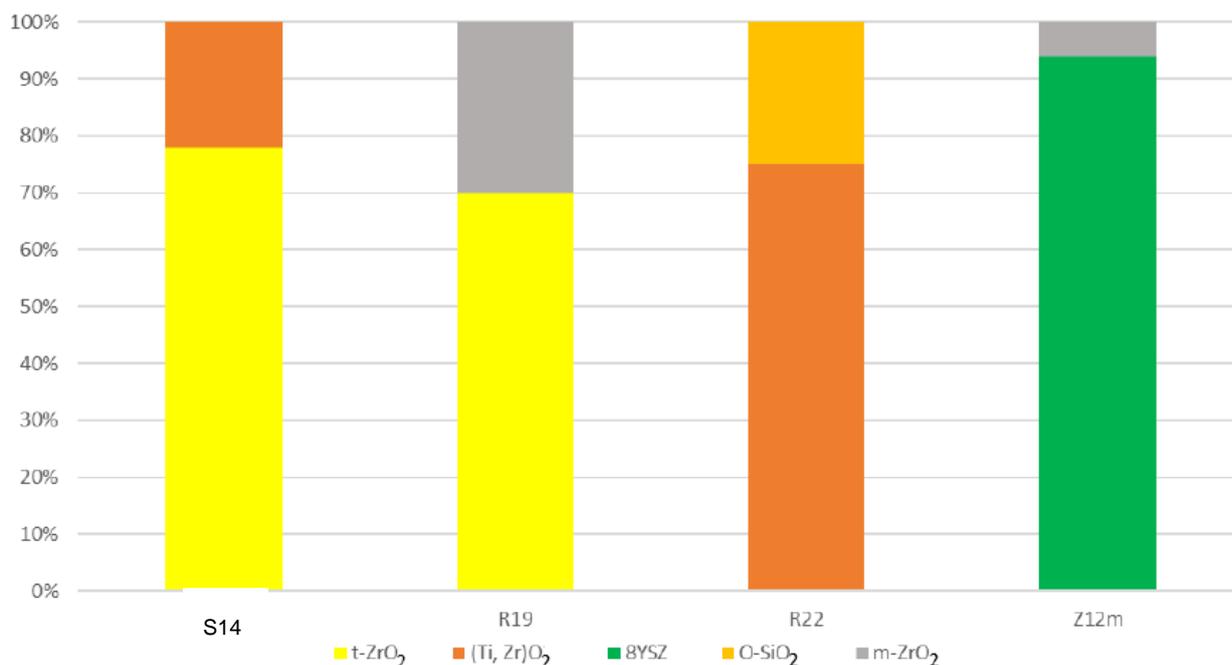


Abbildung 10: Phasenzusammensetzung der PEO-Schichten S14, R19, R22 und Z12m.

Da beide Elektrolyte R19 und Z12m mit dem sub- $\mu\text{m}$   $\text{ZrO}_2$ -Pulver hergestellt worden sind, liegt die Vermutung nahe, dass das YSZ-Pulver nicht hinreichend stabilisiert ist. Die Überprüfung des Pulvers mittels XRD bestätigt den Verdacht. Für den Einsatz bei erhöhter Temperatur kann die vorhandene monokline Phase zu Problemen führen, da

ohne Phasenstabilisierung das Abkühlen von hohen Temperaturen mit einer Umwandlung von tetragonaler zu monokliner Phase einhergeht, bei der es zu einer Volumenschwindung von 3-5 % kommt [26].

Vor und nach Auslagerung bei 773 K weisen die T27-Proben sehr ähnliche Diffraktogramme auf (Abbildung 11). Bei der RT-Probe gibt es geringe Anteile an Anatas (vgl. Abbildung 9). Die 500 °C-Probe enthält  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  und  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  in ähnlicher Menge wie die RT-Probe, und es wurde ebenfalls Anatas gefunden. In der Probe, die der höchsten Temperatur ausgesetzt wurde, ist kein Anatas zu finden, stattdessen ist nun Rutil vorherrschend. Die Bildung von Rutil erfolgt auf Kosten der  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ -Phase bei den bei 750 °C ausgelagerten Proben. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Zunahme bzw. Abnahme des Ti- und Si-Gehalts aus den EDX-Analysen.

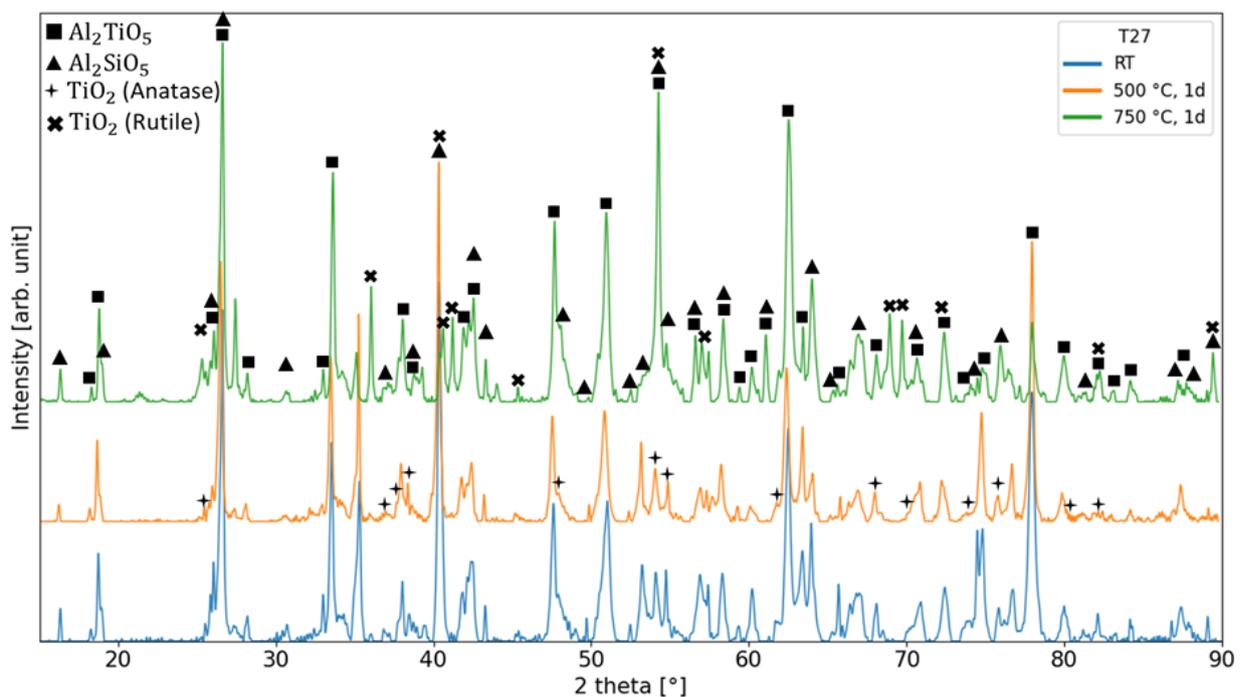


Abbildung 11: Diffraktogramme der T27-Beschichtung vor und nach Auslagerungsversuchen bei 773 K und 1023 K.

In Abhängigkeit der Auslagerungsdauer ist bei den T27-Proben keine nennenswerte Änderung der Phasenzusammensetzung zu beobachten.

In Abbildung 12 sind die Diffraktogramme der Z12-Proben vor und nach der Auslagerung bei 850 °C gezeigt. Die roten Markierungen in der Abbildung stellen fehlende Reflexe von  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  dar. Die FoM für  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  ist relativ niedrig (62-68 %). Die FoM von 8YSZ ist hoch und liegt im Bereich von 78-86 %.

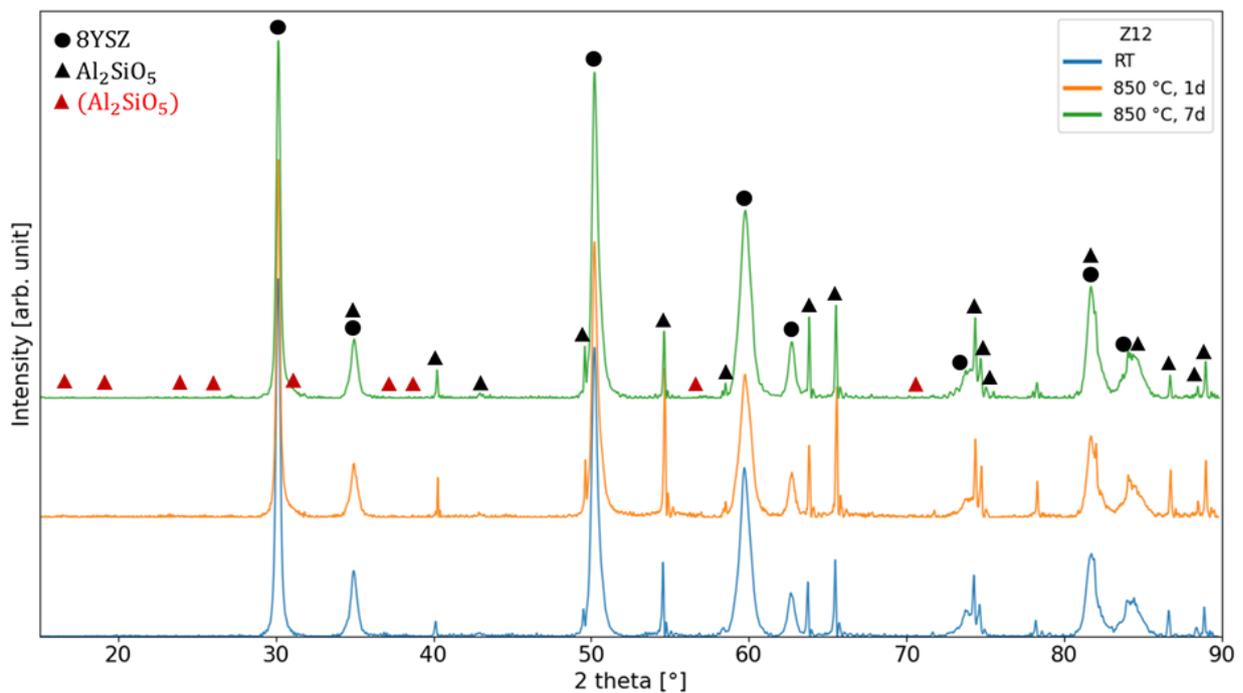


Abbildung 12: Diffraktogramme der Z12-Beschichtung vor und nach der Auslagerung bei 850 °C

Die Diffraktogramme der Z12-Proben sind in Bezug auf Lage und Intensität der Reflexe sehr ähnlich. Die fehlenden  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ -Reflexe sind auch nach 7 Tagen der Auslagerung nicht zu finden.

## 2.5. Untersuchungen der mechanischen Schichteigenschaften

An den Querschliffen der Beschichtungen wurden vor und nach den Hochtemperaturlagerungsversuchen die mechanischen Eigenschaften mittels Nanoindenter (csm Instruments) ermittelt.

Bei der Messung wurde darauf geachtet, dass die Prüfstelle frei von Poren und Rissen ist. Die Prüfung wurde mit einer 4x4-Matrix (Schema siehe Abbildung 13) gearbeitet, um

die Möglichkeit verfälschter Aussagen aufgrund von lokalen Defekten (z.B. Poren, Mikrorisse) auszuschließen. Messpunkte, die sich zufällig auf einem Riss oder einer Pore befanden, wurden nachfolgend bei der Bewertung der Daten vernachlässigt. Die Messung am Querschnitt stellt sicher, dass kein Einfluss des Substratmaterials vorliegt. Zur Analyse der Nanoindentationsdaten wurde die Methode nach Oliver und Pharr angewandt [27].

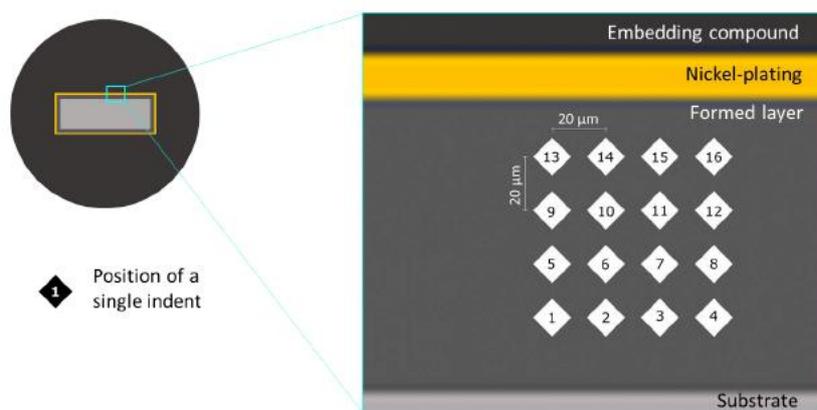


Abbildung 13: Schema der durchgeführten Nanoindentation mit 4x4 Matrix

Aus den Last-Eindringkurven können dann die mechanischen Eigenschaften der Schicht erhalten werden. In diesem Zusammenhang wurden die Eindruckhärte  $HIT$  [GPa], der Elastizitätsmodul  $EIT$  [GPa], die elastische Arbeit  $W_{el}$  und die plastische Arbeit  $W_{pl}$  sowie der daraus abgeleitete plasticity index PI ermittelt.

Zum Vergleich: Der Elastizitätsmodul des Substratmaterials TiAl bei RT liegt zwischen 160-176 GPa [28] und die Härte zwischen 3,5-4,7 GPa [29]. Für Ti-Al6-4V liegen der Elastizitätsmodul und die Härte bei 96-115 GPa [28] bzw. 4,0-4,5 GPa [30]. Ein hoher Elastizitätsmodul deutet dabei auf eine geringere Duktilität (sprödes Verhalten) hin.

Ein höherer Elastizitätsmodul und eine höhere Härte im Vergleich zum Ti64-Substrat wird von allen T27-Proben erreicht. Die Proben S14 und Z12 weisen einen niedrigeren

Elastizitätsmodul, aber eine höhere Härte im Vergleich zu ihrem jeweiligen Substratmaterial (TiAl) auf.

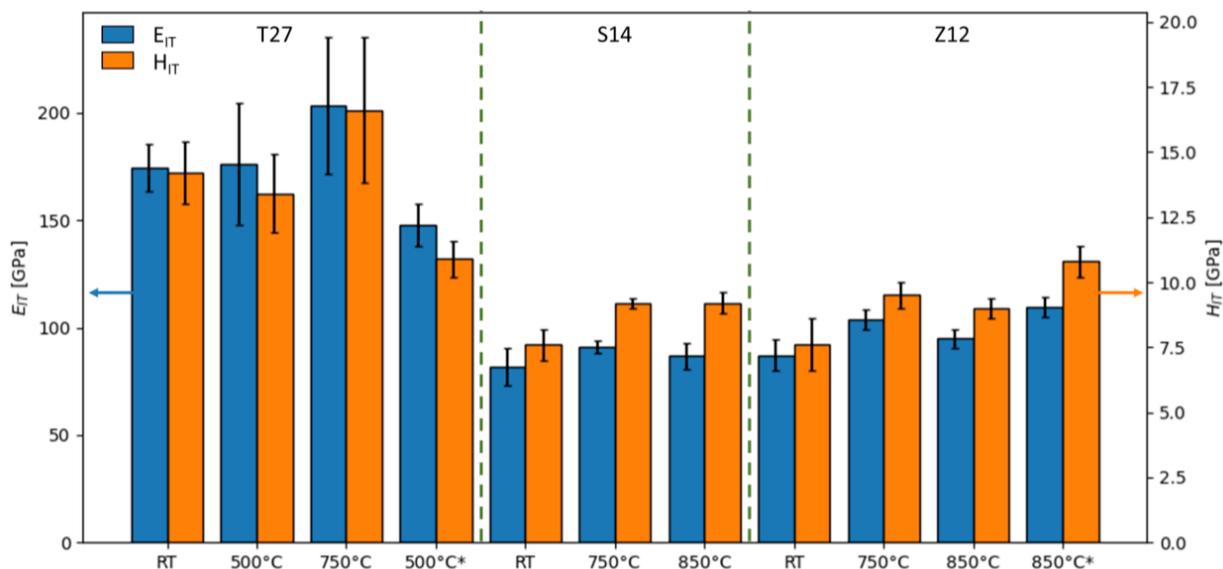


Abbildung 14: Mechanische Eigenschaften der PEO-TBC-Schichten.

Abgesehen von den T27-Proben, die 7 Tage lang bei 500 °C ausgelagert wurden, gibt es keinen eindeutigen Degradationseffekt der Schichten, der durch die Auslagerung bei hohen Temperaturen verursacht wird (Abbildung 14). T27 weist insgesamt einen höheren Elastizitätsmodul (bis 200 GPa) und eine höhere Härte (15 GPa) auf als die Proben S14 und Z12. Die Proben S14 und Z12 weisen im Vergleich zur Probe T27 eine geringere Standardabweichung auf. Eine geringe Standardabweichung ist ein Hinweis auf ein homogenes Verhalten. Die Verschlechterung des Elastizitätsmoduls und der Härte bei T27, könnte auch auf Bildung von Mikrorissen zurückgeführt werden.

Die klassischen Verschleißtheorien neigen dazu, die Härte als die Haupteigenschaft zu betonen, die die Verschleißfestigkeit einer Oberfläche definiert [71]. Während diese Aussage für die meisten Materialien zutrifft (da ein hartes Material in der Regel auch einen hohen Elastizitätsmodul hat), können einige Materialien eine ausgezeichnete Verschleißfestigkeit mit einem extrem niedrigen Elastizitätsmodul bieten [72]. Der Parameter  $H/E$  liefert dazu eine Abschätzung der Materialbeständigkeit gegen Verschleiß [73]. Pauschal gilt, je größer das  $H/E$ -Verhältnis, umso verschleißbeständiger das Material. Der Plastizitätsindex  $PI$  beschreibt die Grenze der elastischen Verformung bei

Eindringen eines harten Körpers und beschreibt damit die Fähigkeit Arbeit ohne plastische Verformung aufzunehmen.

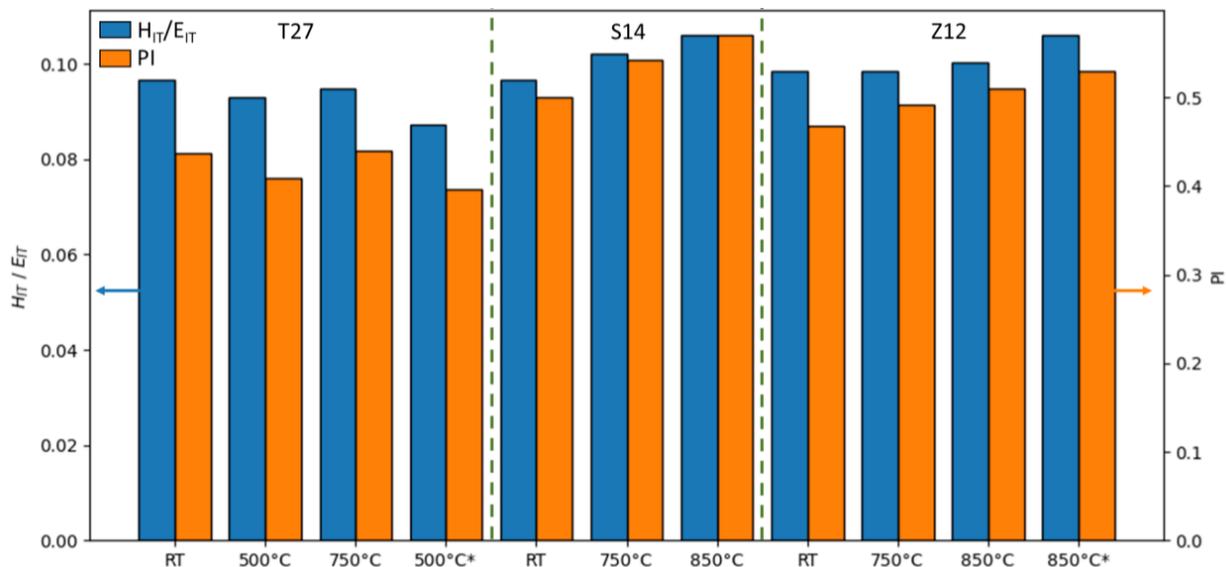


Abbildung 15: H/E-Verhältnis und Plasticity index der PEO-Beschichtungen auf TiAl und Ti64

Das H/E-Verhältnis der Substrate TiAl und Ti64 beträgt 0,020-0,029 bzw. 0,035-0,047. Alle PEO-Proben weisen ein H/E-Verhältnis im Bereich von 0,08-0,1 auf. Dies deutet darauf hin, dass die Beschichtung auch die Verschleißfestigkeit erhöhen kann. Bei einem hohen Elastizitätsmodul weist T27 im Vergleich zu S14 und Z12 einen insgesamt niedrigeren Plastizitätsindex auf (Abbildung 15).

## 2.6. Untersuchungen zum Hochtemperaturoxidationsverhalten

Die Auslagerungsversuche zur Ermittlung der Oxidation bei hohen Temperaturen wurden unter Laboratmosphäre in einem Muffelofen (Carbolite CWF 1300) durchgeführt. Die Oxidationskinetik wurde durch Auswiegen der Proben (Waage Mettler Toledo XP205 DeltaRange) bestimmt. Die Ti64- und TiAl-Proben werden unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt (siehe Übersicht der durchgeführten Versuche in Tabelle 3-3). Der Grund dafür ist die Anpassung an relevante Betriebstemperaturen, die typischerweise im Luftfahrtsektor von Interesse sind.

Die Probe wurden in (zuvor ebenfalls gewogene)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel platziert, um evtl. abplatzende Schichtrückstände aufzufangen.

Die Temperaturrampe am Ofen betrug 5 K/min; nach Erreichen der Solltemperatur wurde diese konstant gehalten und die Zeitschaltuhr gestartet. Nach Ablauf des Timers wurde der Ofen ausgeschaltet und ohne äußere Kühlung heruntergefahren. (Abbildung 16).

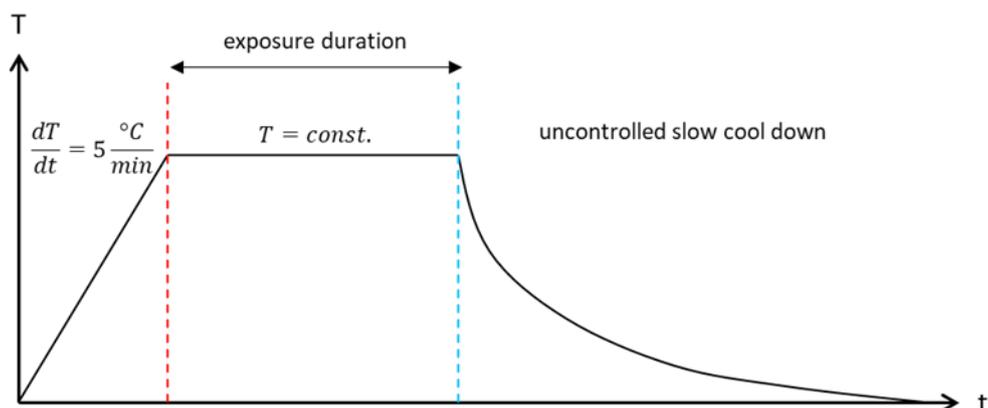


Abbildung 16: Ofenfahrt.

In Abbildung 17 und Abbildung 18 ist das optische Erscheinungsbild der Substratmaterialien und der PEO-TBC-Schichten T27, S14 und Z12 vor bzw. nach deren Auslagerung dargestellt. Die weiteren entwickelten PEO-Schichtsysteme R19 und R22 werden im Folgenden nicht weiter betrachtet, da es hier bereits nach Auslagerung bei 750 °C / 24 h zur Schichtablation kommt. Besonders bei R19 wahrscheinlich das vorhandene monokline Zirconiumoxid verantwortlich für das Schichtversagen.

Es ist zu erkennen, dass das Ti64-Substrat bereits bei 773 K einer deutlichen Oxidation unterliegt, die mit fortschreitender Dauer bzw. höherer Temperatur zunimmt. Die blaue Verfärbung deutet auf die Bildung von Anatas [31] hin, das sich bei 500-600 °C bildet [32]. Bei einer Temperatur >600 °C beginnt die irreversible Umwandlung von Anatas in Rutil [32]. Titandioxide in Form von Rutil und Anatas haben eine hohe Oxidationskinetik bei hohen Temperaturen. Daher ist ihr Vorhandensein in Materialien für Hochtemperaturanwendungen unerwünscht.

Die Beschichtung T27 zeigt auf den ersten Blick keine Veränderung und scheint eine gewisse Schutzwirkung für das darunter liegende Substrat zu haben. Selbst nach einer

Belastung bei 750 °C ist die Schicht noch vollständig und intakt. Es gibt keine Anzeichen für ein Abplatzen der PEO-Schicht. Abgesehen von einer leichten Veränderung zu einer helleren Farbe ist kein weiterer Unterschied festzustellen (Abbildung 17).

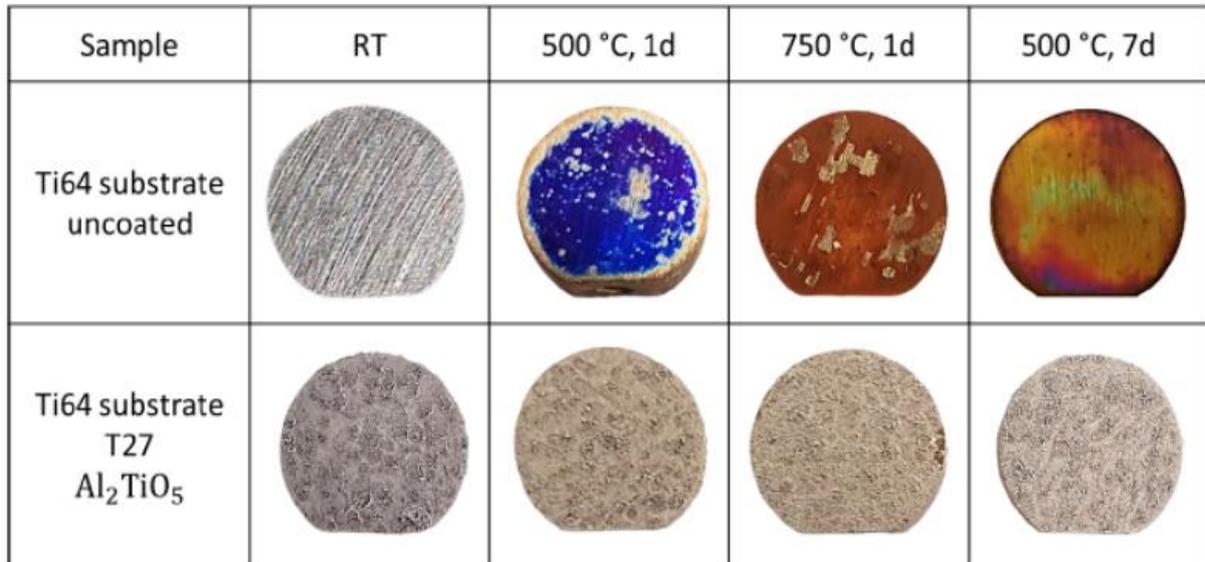


Abbildung 17: Ti-6Al-4V-Substrat und T27-Beschichtung vor und nach der Auslagerung.

Ein ähnliches Bild zeichnet sich bei höheren Temperaturen für das TiAl-Substrat bzw. die Z12-Beschichtung ab. Das unbeschichtete TiAl-Substrat hielt dem Test bei 750 °C einen Tag lang stand, wobei sich die Farbe nur geringfügig veränderte und einige Teile der Oberfläche oxidierten. Bei der Standardbetriebstemperatur von TiAl in Niederdruckturbinenschaufeln (750 °C [33]), bei der TiAl unbeschichtet eingesetzt wird, setzt eine leichte Oxidation ein. Bei 850 °C verliert die Probe vollständig ihr metallisch glänzendes Aussehen und nimmt eine matte, kreideartige Erscheinung an.

Die S14-Beschichtung unterliegt einer offensichtlichen Degradation. Die weitere Analyse der S14-Proben ist nach 7 Tagen Auslagerung bei 1123 K nicht möglich, da die Beschichtung katastrophal versagt. Verantwortlich für das Schichtversagen könnte die die CTE-Fehlanpassung sein, die zu Delaminierung und Rissbildung führt. Der CTE von Mullit/Sillimanit-Oxid ist im Temperaturbereich von RT-1000 °C mit  $\sim 5,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  stabil [34], während TiAl im gleichen Temperaturbereich einen höheren Wert von WAK von  $8,5-11,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  [35] aufweist. Die CTE-Abweichung wird mit zunehmender Temperatur

immer deutlicher. Da die S14-Beschichtung nur gleichen Bedingungen standhalten kann wie das unbeschichtete TiAl-Substrat, zeigt sie kein Potenzial für Hochtemperatur-Beschichtungssysteme.

Die Z12-Beschichtung hingegen zeigt auch nach 7 Tagen bei 850 °C keine Anzeichen von Degradation. Es ist eine deutliche Farbveränderung von bläulich-weiß zu elfenbeinweiß festzustellen, was auf das Austreiben von Restwasser bei hohen Temperaturen zurückgeführt wird. Es kommt nicht zur Ablation der Beschichtung und es lassen sich keine sichtbaren Risse auf der Oberfläche feststellen (Abbildung 18).

Sample	RT	750 °C, 1d	850 °C, 1d	850 °C, 7d
TiAl substrate uncoated				
TiAl substrate S14 Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>				
TiAl substrate Z12 8YSZ				

Abbildung 18: TiAl-Substrat und T27-Beschichtung vor und nach der Auslagerung.

Das Oxidationsverhalten von PEO-beschichteten und unbeschichteten Ti64-Proben als Massenzunahme pro Flächeneinheit ist in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur in dargestellt. Die unbeschichtete Ti64-Probe dient als Kontrolle. Bei 750 °C beträgt die Massenzunahme der Kontrolle 2,7 mg/cm<sup>2</sup> und die der T27-Proben 0,53 mg/cm<sup>2</sup>. Dies entspricht einer effektiven Reduktion um das Fünffache. Die Verlangsamung der Oxidationskinetik bei dieser Kapazität zeigt das große Potenzial für eine Schutzschicht

für Hochtemperaturanwendungen. Bei 500 °C beträgt die Massenzunahme der unbeschichteten Probe 0,07 mg/cm<sup>2</sup> und der beschichteten Probe 0,02 mg/cm<sup>2</sup>. Eine Oxidationsrate von 0,02 mg/cm<sup>2</sup> ist sehr langsam und kann als vernachlässigbar angesehen werden.

Auch nach 7 Tagen bei 500 °C ist kein nennenswerter Anstieg der Oxidationsrate zu beobachten. Die unbeschichtete Ti-6Al-4V-Probe weist einen vernachlässigbaren Anstieg der Rate von 0,07 mg/cm<sup>2</sup> auf 0,08 mg/cm<sup>2</sup> auf. Die Massenzunahme der T27-Probe nach 7 Tagen kann nicht gemessen werden und wird daher mit 0 angegeben. Daraus kann geschlossen werden, dass die T27-Beschichtung ihren Zweck als Schutzschicht erfüllt hat.

Die Oxidationskinetik von TiAl wird in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur und -dauer in Abbildung 19 dargestellt. Daraus lässt sich schließen, dass das Beschichtungssystem Z12 den besten Schutz gegen Hochtemperaturoxidation bietet. Die Massenzunahme liegt konstant bei etwa 0,04-0,05 mg/cm<sup>2</sup>. Bei unbeschichtetem TiAl beträgt die Massenzunahme 0,15 mg/cm<sup>2</sup> bei 750 °C und 1,04 mg/cm<sup>2</sup> bei 850 °C. Das bedeutet, dass das Z12-Beschichtungssystem einen Schutz von ~3,5x bei 750 °C und über 20x bei 850 °C bietet. Das S14-Beschichtung bietet ebenfalls einen gewissen Schutz bei 750 °C, was die verringerte Massenzunahme suggeriert. Ein Schutz bei Temperaturen <750 °C ist jedoch gewissermaßen irrelevant, da das TiAl-Substratmaterial an sich diese Bedingung ohne Beschichtung übersteht. Eine längere Expositionszeit bei 850 °C führt dazu, dass sich das S14-Schichtsystem vollständig vom Substrat löst. Es kommt zu einem unkontrollierten Abtrag, und die Beschichtungsschicht bricht zusammen.

Die Massenzunahme der unbeschichteten TiAl-Probe beträgt bei 850 °C bereits 2,17 mg/cm<sup>2</sup> und das der Z12-Probe 1,21 mg/cm<sup>2</sup>.

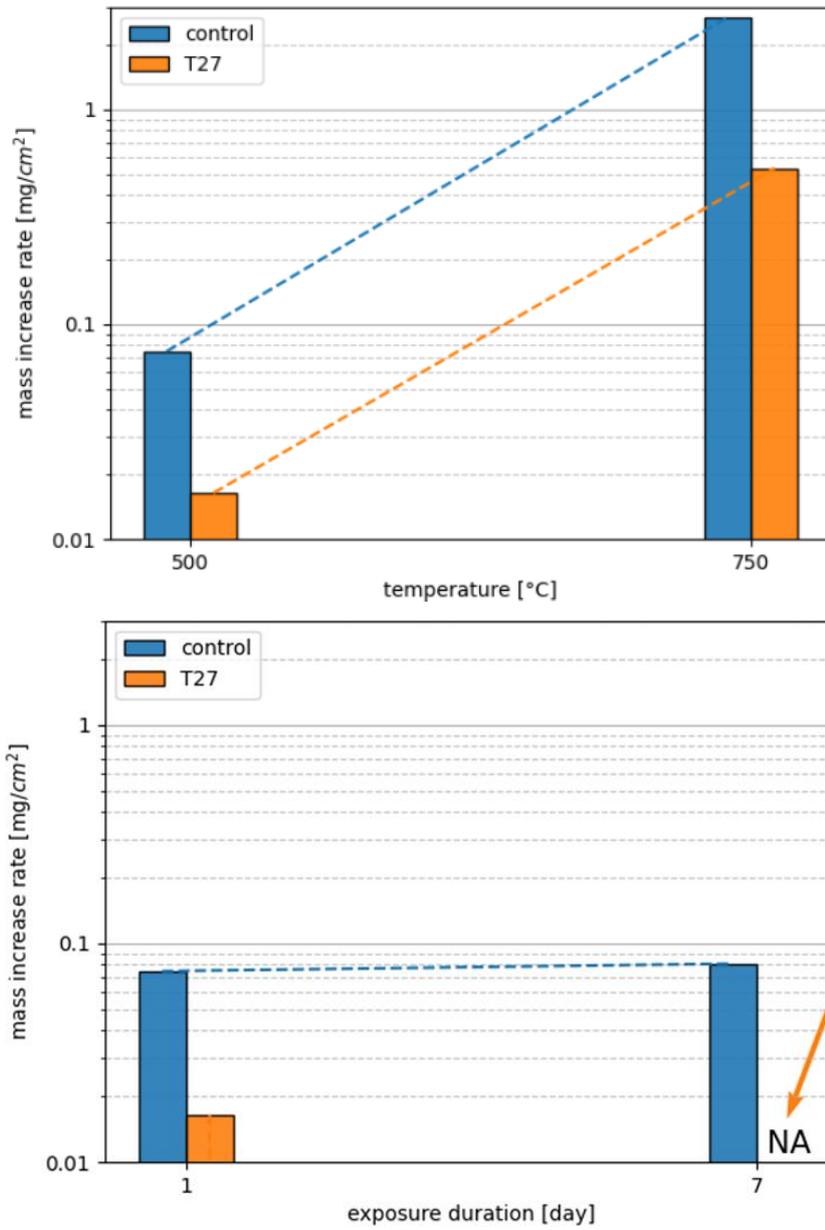


Abbildung 19: Massenzunahme der T27-Proben in Abhängigkeit von Auslagerungstemperatur und -dauer.

## Schlussfolgerungen und Ausblick

Aus den durchgeführten Versuchen und erzielten Ergebnissen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

- Die Plasma-elektrolytische Oxidation ist ein sehr attraktives, kostengünstiges und umweltfreundliches Verfahren der Oberflächentechnik für Leichtmetalllegierungen. Mit PEO können oxidkeramische Beschichtungen mit unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden. Die Funktionalitäten, die ein PEO-beschichtetes Material bietet, beschränken sich nicht auf das tribologische und das Korrosionsverhalten, sondern können auch dazu dienen das Hochtemperaturverhalten des Substrats zu verbessern.
- Die Ergebnisse des Vorhabens belegen, dass mit PEO auch die Herstellung von TBC auf den für die Luftfahrt wichtigen Legierungen Ti-6Al-4V und Ti-48Al-2Nb-2Cr möglich ist. Dabei können Schichten mit für TBC technisch relevanten Schichtdicken (300-500  $\mu\text{m}$ ) und Porositäten (~15 %) erzeugt werden. Die mechanischen Eigenschaften der Schichten erweisen sich als zufriedenstellend.
- Das PEO-Verfahren erweist sich als robust und reproduzierbar, erfordert aber ein hohes Maß an Beständigkeit i.S.v. sorgfältigem Arbeiten. Die elektrischen Parameter sind entscheidend für die Oberflächenqualität der PEO-Beschichtung. Je höher die Stromdichte, die Prozessdauer und das Tastverhältnis, desto dicker ist die gebildete Beschichtung. Je höher die Stromdichte und das Tastverhältnis sind, desto größer ist jedoch auch die Gefahr heftiger Entladungen (Arcing) und damit der Schichtablation. Durch die Kombination von hohen Stromdichten und niedriger Tastverhältnissen kann dieser Effekt verringert werden. Eine Verringerung des Tastverhältnisses führt auch zu Beschichtungen mit geringerer Porosität.
- Tests bei Temperaturen von bis zu 100 K oberhalb der üblichen Betriebstemperatur der Substrate zeigen, dass die PEO-Beschichtung das darunter liegende Substratmaterial schützt und damit dazu beitragen kann Ressourcen zu schonen. Die beschichteten Materialien weisen deutlich geringere

oxidationsbedingte Massezunahmen bei hohen Temperaturen auf als die unbeschichteten. Die XRD-Analyse der Oberfläche der Z12-Beschichtung vor und nach der Hochtemperaturauslagerung zeigt, dass die  $ZrO_2$ -Beschichtung stabil ist und keiner Phasenumwandlung unterliegt. Die Auslagerungsversuche von PEO-beschichtetem Ti64 bei 500 °C belegen einen guten Schutz gegen die Bildung von  $TiO_2$ -Phasen auf dem metallischen Substrat.

- Der Nachweis über die wärmedämmenden Eigenschaften der erzeugten PEO-Beschichtungen ist zu erbringen, ebenso wie zyklische Hochtemperaturbelastungstests

## **Bezug zum Verwendungsnachweis**

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)  
Während der Projektlaufzeit wurden zwei promovierte wissenschaftliche Mitarbeiter mit insgesamt 24 PM planmäßig beschäftigt.
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)  
Es wurde ein Hochleistungs-AC/DC-Netzteil des Modells Itech IT7815-350-90 mit einem Bruttowertwert von 28.725,65 EUR angeschafft.
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)  
Leistungen Dritter wurden nicht beansprucht.

Das wissenschaftliche Personal an der Forschungseinrichtung wurde planmäßig eingesetzt. Die durchgeführten Arbeiten waren angemessen und für die erfolgreiche Bearbeitung des Projektes erforderlich.

## **Nutzen für KMU sowie innovativer Beitrag für industrielle Anwendungen**

Die Plasma-elektrolytische Oxidation (PEO) ist ein oberflächentechnisches Verfahren zur anodischen Konversionsschichtbildung und ermöglicht die Herstellung chemisch beständiger, dicker, gleichmäßiger und stark haftender Beschichtungen auf metallischen Komponenten mit komplexen Formen, ohne dass das Substrat einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird oder die Anschaffung von hochkomplexen Anlagen zur Beschichtung erforderlich ist [36]. Daher kommen für das Verfahren viele mögliche Anwendungen wie beispielsweise hochverschleißfeste sowie hitzebeständige Schutzschichten auf Aluminiumbauteilen [37,38], korrosionsschützende Schichten für Magnesium [39] oder biokompatible Beschichtungen für Titanimplantate [40,41] in Betracht. Der industrielle Einsatz von PEO nimmt weiter zu und die Arbeiten auf diesem Thema haben in den letzten Jahren stark zugenommen. Darüber hinaus wird die

industrielle und kommerzielle Nutzung des Verfahrens weiter ausgebaut. Der derzeitige weltweite Marktführer bei der Beschichtung von Werkstoffen mittels PEO ist wahrscheinlich Keronite (UK). Zu weiteren Anbietern zählen Ceratronic (Frankreich), in Deutschland Aalberts Surface Treatment, ehemals AHC mit dem Kepla-Coat / Magoxid-Coat Verfahren oder ELB mit dem CERANOD®-Verfahren und Tagnite (USA).

Durch den direkten Wissenstransfer im projektbegleitenden Ausschuss können daher die beteiligten deutschen, größtenteils kleinen und mittelständischen (KMU) Beschichtungsunternehmen einen Technologievorsprung erlangen, der deren globale Wettbewerbsfähigkeit steigert und Investitionen in das neuartige Beschichtungsverfahren stimuliert. Durch Einführung der PEO-Beschichtung im Umfeld der Luftfahrtindustrie können für die beschichtenden KMU neue Märkte erschlossen und Arbeitsplätze geschaffen werden.

### Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

- Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit (01.10.2020 – 31.12.2022):

Maßnahmen	Ziel	Rahmen	Ort, Datum, Zeitraum
Sitzungen des projektbegleitenden Ausschuss	Fortschrittsbericht, Diskussion, Festlegungen, Abstimmungen, Maßnahmen	Präsentation	04.03.2021, online 09.09.2021, online 10.03.2022, online 12.10.2022, Frankfurt
Information und Beratung interessierter Unternehmen außerhalb des pbA durch die Forschungsstellen	Satzungsgemäße Aufgabe der Forschungsstellen	Telefongespräche, persönliche Gespräche	laufend
Veröffentlichung der Projektinformationen über die Internetseiten der Forschungsstellen und – vereinigungen	Vorstellung der Arbeitsschwerpunkte	Homepage des DFI ( <a href="https://dechema-dfi.de/Abteilungen/Materialien+und+Korrosion/Laufen+de+Projekte+Materialien+und+Korrosion/2022+PEO_TBC-p-149776.html">https://dechema-dfi.de/Abteilungen/Materialien+und+Korrosion/Laufen+de+Projekte+Materialien+und+Korrosion/2022+PEO_TBC-p-149776.html</a> )	laufend

Präsentation von Zwischenergebnissen auf <u>branchenübergreifenden</u> Seminaren und Tagungen	Interdisziplinäre Wissensvermittlung	Präsentation EUROCORR 2021 und 2022	20.-24.09.2021, Online 29.08.-01.09.2022, Berlin
Anfertigen von studentischen Abschlussarbeiten (je 1 Masterarbeit und Bachelorarbeit an der TU Darmstadt)	Detaillierte Übersicht der Forschungsergebnisse & Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses	Publikation	2021 und 2022

- Geplante Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit (ab 2023):

Maßnahmen	Ziel	Rahmen	Ort, Datum, Zeitraum
Schlussbericht	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse	Publikation	07/2023
Zusammenfassende Darstellung im Internet	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektseite im Rahmen der Internetpräsenz der Antragsteller	Laufend
Verteilung des Abschlussberichtes an PA	Bekanntmachung der Ergebnisse	Versand an pbA-Mitglieder durch die Forschungsstelle nach Erstellung	2023
Angebot zur Anforderung des Schlussberichtes	Bekanntmachung der Ergebnisse	Versand auf Anforderung bei den Forschungsstellen	2023

## **Einschätzung zur Realisierbarkeit des aktualisierten Transferkonzepts**

Das aktualisierte Transferkonzept verwendet eine Vielzahl von Kanälen, um die Ergebnisse des Projekts zu verbreiten und für verschiedene Zielgruppen zugänglich zu machen. Die Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses und die Veröffentlichung

auf der Homepage sind wichtige Schritte, um das Wissen und die Ergebnisse des Projekts insb. auch für KMU zugänglich zu machen. Gerade in KMU hängt die Machbarkeit i.S.d. Umsetzung der Ergebnisse auch stark von der Verfügbarkeit der notwendigen Ressourcen und Fähigkeiten (Manpower) ab. Ein wichtiger Faktor für die erfolgreiche Umsetzung des Transferkonzepts in KMU ist daher die enge Zusammenarbeit zwischen Forschungseinrichtungen und Unternehmen, wobei auch das Potenzial für weitere Forschung und Zusammenarbeit gefördert wird.

Die Teilnahme an Konferenzen und die Veröffentlichung von Vorträgen und Postern helfen, die Ergebnisse einem breiteren Publikum zugänglich zu machen und eine Diskussion mit Experten aus verschiedenen Fachbereichen zu fördern.

Die Übernahme von Ergebnissen in die akademische Lehre kann dazu beitragen, dass das Wissen und die Ergebnisse des Projekts auch außerhalb der wissenschaftlichen Gemeinschaft verbreitet werden und in der Praxis Anwendung finden.

Die Ergebnisse der Arbeit zeigen insgesamt, dass die PEO-beschichteten Proben einen effektiven Schutz für das Substratmaterial bieten und eine geringere Oxidationsrate aufweisen als unbehandelte Proben. Es gab keine offensichtlichen negativen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften der beschichteten Proben.

Die jeweils entwickelten Prozesse sind für KMU einfach umzusetzen bzw. in bestehende Produktionsanlagen zu integrieren sowie tolerant gegenüber Abweichungen im Prozess. Insgesamt scheint die PEO-Technik vielversprechend zu sein und könnte in Zukunft eine Alternative zu herkömmlichen Beschichtungsverfahren darstellen.

## **Förderhinweis**

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) unter der Nummer 21392 N gefördert.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Beschichtungsdauer und der Stromdichte. Alle Versuche wurden mit Elektrolyt T1 durchgeführt. ....	10
Abbildung 2: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Prozessdauer, Versuche durchgeführt mit Elektrolyt T2 und T3. ....	11
Abbildung 3: Aufbau des Versuchsstands zum Plasmaanodisieren mit der neu angeschafften AC/DC Pulststromversorgungseinheit. ....	15
Abbildung 4: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Stromdichte und Wiederholrate. ...	16
Abbildung 5: Abhängigkeit der Schichtqualität von der Stromdichte und Wiederholrate. ....	17
Abbildung 6: Abhängigkeit der Haftung von der Stromdichte und Wiederholrate. ....	18
Abbildung 7: Querschliffe an S14-Proben vor und nach Hochtemperaturlagerung..	23
Abbildung 8: Querschliffe an Z12-Proben vor und nach Hochtemperaturlagerung..	24
Abbildung 9: Phasenzusammensetzung der PEO-Schichten T1 und T2 erhalten aus XRD-Analysen. ....	25
Abbildung 10: Phasenzusammensetzung der PEO-Schichten S14, R19, R22 und Z12m. ....	26
Abbildung 11: Diffraktogramme der T27-Beschichtung vor und nach Auslagerungsversuchen bei 773 K und 1023 K. ....	27
Abbildung 12: Diffraktogramme der Z12-Beschichtung vor und nach der Auslagerung bei 850 °C .....	28
Abbildung 13: Schema der durchgeführten Nanoindentation mit 4x4 Matrix .....	29
Abbildung 14: Mechanische Eigenschaften der PEO-TBC-Schichten. ....	30
Abbildung 15: H/E-Verhältnis und Plasticity index der PEO-Beschichtungen auf TiAl und Ti64 .....	31

Abbildung 16: Ofenfahrt.....	32
Abbildung 17: Ti-6Al-4V-Substrat und T27-Beschichtung vor und nach der Auslagerung. .....	33
Abbildung 18: TiAl-Substrat und T27-Beschichtung vor und nach der Auslagerung. ....	34
Abbildung 19: Massenzunahme der T27-Proben in Abhängigkeit von Auslagerungstemperatur und -dauer.....	36

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gewählte Versuchsparameter für das initiale Elektrolytscreening. ....	7
Tabelle 2: Durchgeführtes Elektrolytscreening zur Erzeugung Mullit-haltiger Schichten auf Ti-6Al-4V.....	8
Tabelle 3: Durchgeführtes Elektrolytscreening zur Erzeugung Mullit-/ ZrO <sub>2</sub> -haltiger Schichten auf TiAl.....	8
Tabelle 4: Übersicht der durchgeführten Versuche zum Elektrolytscreening auf T6Al4V. ....	9
Tabelle 5: Zusammenfassende Darstellung der optimierten Schichtsysteme auf Ti-48Al-2Cr-2Nb.....	13
Tabelle 6: 2 <sup>3</sup> -Versuchsplan zur Optimierung der elektrischen Parameter. ....	15
Tabelle 7: Optimierte elektrische Parameter zur Erzeugung von YSZ-haltigen PEO-Schichten auf TiAl.....	18
Tabelle 8: Rauheitswerte der versch. PEO-Schichtsysteme.....	19
Tabelle 9: Optimierte elektrische Parameter zur Erzeugung von Tialit-haltigen PEO-Schichten auf Ti-6Al-4V.....	20
Tabelle 10: Strukturelle und mechanische Eigenschaften der Schichtsysteme T27, S14, Z12. ....	21

## Literatur

---

- 1 W.W. Bathie, Fundamentals of Gas Turbines, 2nd Edition, Wiley, New York, **1996**.
- 2 Flightpath 2050 Europe's Vision for Aviation - Report of the High Level Group on Aviation Research, European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, Directorate General for Mobility and Transport, **2011**.
- 3 J. Dai, J. Zhu, C. Chen, F. Weng, High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review, *J. Alloys Compd.* 685 (**2016**), 784-798.
- 4 S. Mayer, P. Erdely, F.D. Fischer, D. Holec, M. Kastenhuber, T. Klein, H. Clemens, Intermetallic  $\beta$ -Solidifying  $\gamma$ -TiAl Based Alloys – From Fundamental Research to Application, *Adv. Eng. Mater.* 19 (**2017**), 1600735.
- 5 M. Peters, U. Schulz, B. Saruhan, M. Fröhlich, R. Braun, A.F. Renteria, C. Leyens, Advanced coatings for rotating aero engine components, Proc. First CEAS European Air and Space Conference, **2009**.
- 6 E. Demaray, Thermal barrier coatings by electron beam physical vapor deposition, DOE contract DE-AC06-76 RL01830, **1982**.
- 7 P. Meyer, S. Muehlberger, Historical review and update to the state of the art of automation for plasma coating processes, *Thin Solid Films* 118 (**1984**), 445-456.
- 8 J. Curran, S. Hutchins, O. Dunkin, Corrosion and erosion-resistant mixed oxide coatings for the protection of chemical and plasma process chamber components, US Patent US20140318974A1.
- 9 M. Shokouhfar, C. Dehghanian, A. Baradaran, Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance, *Appl. Surf. Sci.* 257 (**2011**), 2617–2624.
- 10 S. Aliasghari, P. Skeldon, G.E. Thompson, Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings, *Appl. Surf. Sci.* 316 (**2014**) 463–476.
- 11 A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, *Surf. Coat. Technol.* 122 (**1999**), 73-93.
- 12 J. Liang, P. Bala Srinivasan, C. Blawert, W. Dietzel, Comparison of electrochemical corrosion behaviour of MgO and ZrO<sub>2</sub> coatings on AM50 magnesium alloy formed by plasma electrolytic oxidation, *Corros. Sci.* 51 (**2009**), 2483-2492.

- 
- 13 F. Liu, D. Shan, Y. Song, E.-H. Han, Effect of additives on the properties of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AM50 magnesium alloy in electrolytes containing K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011), 455-463.
- 14 E. Matykina, R. Arrabal, F. Monfort, P. Skeldon, G.E. Thompson, Incorporation of zirconia into coatings formed by DC plasma electrolytic oxidation of aluminium in nanoparticle suspensions, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008), 2830-2839.
- 15 A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 130, 2000, 195.
- 16 B.L. Jiang, Y.M. Wang, Surface Engineering of Light Alloys, (Ed.: H. Dong), In Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Surface Engineering of Light Alloys, Woodhead Publishing, 2010, 110-154, ISBN 978-184-569-537-8.
- 17 T Akatsu, T Kato, Y Shinoda, F Wakai, Zirconia based ceramic coating on a metal with plasma electrolytic oxidation, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 18 (2011), 202005. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/18/20/202005>.
- 18 T. Akatsu, T. Kato, Y. Shinoda, F. Wakai, Thermal barrier coating made of porous zirconium oxide on a nickel-based single crystal superalloy formed by plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 223 (2013), 47-51. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.026>.
- 19 H. Li, Y. Sun, J. Zhang, Effect of ZrO<sub>2</sub> particle on the performance of micro-arc oxidation coatings on Ti6Al4V, *Appl. Surf. Sci.* 342 (2015), 183-190, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.051>.
- 20 V. Moreno, J.L. Aguilar, D. Hotza, 8YSZ Tapes Produced by Aqueous Tape Casting. *MSF* 727–728 (2012), 752–757. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.727-728.752>
- 21 R. Morgenstern, M. Sieber, T. Grund, T. Lampke, B. Wielage, Plasma electrolytic oxidation of Titanium Aluminides, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 118 (2016), 012025. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/118/1/012025>
- 22 P. Bala Srinivasan, J. Liang, R.G. Balajee, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010), 3928-3935, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.052>.
- 23 G. Boissonnet, G. Bonnet, A. Pasquet, N. Bourhila, F. Pedraza, Evolution of thermal insulation of plasma-sprayed thermal barrier coating systems with exposure to high temperature, *J. Europ. Ceram. Soc.* 39 (2019), 2111-2121. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.026>.
- 24 J. Smith, J. Scheibel, D. Classen, S. Paschke, S. Elbel, K. Fick, D. Carlson, *J. Eng. Gas Turbines Power.* Mar 138(3), (2016), 031508. <https://doi.org/10.1115/1.4031448>.

- 
- 25 A. Willgallis, H. Hartl,  $(\text{Zr}_{0,33}\text{Ti}_{0,67})\text{O}_2$  – ein natürliches Zirkonium-Titanoxid mit  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  -Struktur, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* 164(1-2), (1983), 59–66. <https://doi.org/10.1524/zkri.1983.164.1-2.59>.
- 26 S. Bose, High Temperature Coatings, Butterworth-Heinemann, 2007, ISBN: 978-0-0804-695-53.
- 27 W. Oliver, G. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 7(6), (1992), 1564-1583. doi:10.1557/JMR.1992.1564
- 28 Y.W. Kim, Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide. *JOM* 41 (1989), 24–30. <https://doi.org/10.1007/BF03220267>
- 29 N. Cui, Q. Wu, Z. Yan, H. Zhou, X. Wang, The Microstructural Evolution, Tensile Properties, and Phase Hardness of a TiAl Alloy with a High Content of the  $\beta$  Phase. *Materials* 12 (2019), 2757. <https://doi.org/10.3390/ma12172757>.
- 30 F. Zhang, E. Burkel, Novel Titanium Manganese Alloys and Their Macroporous Foams for Biomedical Applications Prepared by Field Assisted Sintering, In Biomedical Engineering, Trends in Materials Science, Ed.: A. Laskovski, IntechOpen 2011, ISBN: 978-953-307-513-6
- 31 J.F. Bowles, in Encyclopedia of Geology, Eds: S. Elias, D. Alderton, Academic Press 2020, ISBN: 9780081029091.
- 32 D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater. Sci.* 46, (2011), 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- 33 M.J. Donachie, Titanium: A Technical Guide, ASM International, 2000, ISBN: 978-0-87170-686-7
- 34 W. Ma, H. Dong, 2 - Ceramic thermal barrier coating materials, in *Thermal Barrier Coatings*, (Eds: H. Xu, H. Guo), Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering 2011, 25–52, ISBN 978-184-569-658-0.
- 35 W.J Zhang, B.V Reddy, S.C Deevi, Physical properties of TiAl-base alloys, *Scr. Mater.* 45(6) (2001), 645-651, [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01075-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01075-2).
- 36 R.O. Hussein, D.O. Northwood, Production of Anti-Corrosion Coatings on Light Alloys (Al, Mg, Ti) by Plasma-Electrolytic Oxidation (PEO), in Developments in Corrosion Protection, 201-239.
- 37 H. Eiliat, Tribological Study on Plasma Electrolytic Oxidation Treatment in Al-Si Alloys for Engine Application, Dissertation, University of Windsor, 2015.
- 38 X. Nie, E.I. Meletis, J.C. Jiang, A. Leyland, A.L. Yerokhin, A. Matthews, Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings fabricated using plasma electrolysis, *Surf. Coat Technol.* 149 (2002), 245-251.

---

39 M. Schneider, K. Kremmer, D. Tabatabai, W. Fürbeth, Nano-sized zeolite particles as inhibitor carrier in plasma electrolytic oxide layers on AZ31, *Mater. Corros.* 69 (2018), 971-977.

40 S. Lederer, S. Sankaran, T. Smith, W. Fürbeth, Formation of bioactive hydroxyapatite-containing titania coatings on CP-Ti 4+ alloy generated by plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 363 (2019), 66-74.

41 M. Echeverry-Rendón, O. Galvis, D.Q. Giraldo, J. Pavón, J.L. López-Lacomba, E. Jiménez-Piqué, M. Anglada, S.M. Robledo, J.G. Castano, F. Echeverria, Osseointegration improvement by plasma electrolytic oxidation of modified titanium alloys surfaces, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* (2015), 26-72.