

Thermische Spritztechnologie für mikrostrukturierte Beschichtungen

Suspensionsspritzen – eine Technologie mit Zukunft

Mikrostrukturierte Beschichtungen ermöglichen neue und leistungsfähige Anwendungen. Sulzer Metco entwickelt Suspensionsspritzverfahren, mit denen mikrostrukturierte Beschichtungen mit kostengünstigen thermischen Spritztechnologien erzeugt werden können. Die ersten Ergebnisse zeigen das große Potenzial dieser neuen Technologie für anspruchsvolle Anwendungen wie Wärmedämmschichten oder Festoxidbrennstoffzellen.

Beschichtungen mit speziell gestalteten mikro- und nanoskaligen Strukturen werden aufgrund ihrer verbesserten physikalischen und mechanischen Eigenschaften immer populärer. Die Palette der Anwendungen, die von solchen Beschichtungen profitieren können, ist groß. Dabei kommen verschiedene Auftragsverfahren zum Einsatz. Derzeitige Beschichtungsverfahren, mit denen gestaltete Mikrostrukturen erzeugt werden können, wie die physikalische Gasphasenabscheidung (*Physical Vapor Deposition*, PVD), haben zwei Nachteile: Sie sind recht teuer und bieten nur eine geringe Auftragsrate. Das atmosphärische

Plasmaspritzen (*Atmospheric Plasma Spraying*, APS) und das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (*High-Velocity Oxy-Fuel Spraying*, HVOF) sind weit verbreitet aufgrund ihrer Vielseitigkeit, der hohen Auftragsraten und der relativ geringen Kosten. Mit diesen Technologien können aber noch keine mikrostrukturierten Beschichtungen erzeugt werden (Überblick in [1]).

Suspensionsspritzen ist eine neue Beschichtungstechnologie, die sich zur Herstellung fein strukturierter Beschichtungen im Mikro- und theoretisch auch im Nanobereich eignet und gleichzeitig die Vorteile von APS- und HVOF-Verfah-

ren nutzt. Als Suspensionswerkstoff kommt praktisch die gesamte Palette an Werkstoffzusammensetzungen in Frage, die bereits von Sulzer hergestellt werden – von Keramikwerkstoffen und Metalloxiden bis hin zu Mischungen von Metalllegierungen und Karbiden.

Nachteile der auf Gas basierenden Pulverförderer überwinden

Mit herkömmlichen APS- und HVOF-Verfahren können keine fein strukturierten Beschichtungen erzeugt werden, da der pulverförmige Werkstoff eine Partikelgröße von mehr als 10 µm aufweisen muss. Solche Partikel lagern sich, nach-

Das für flüssige Suspensionen angepasste thermische Spritzsystem ist vielseitig und ökonomisch. Mehr Informationen über Plasmaspritzbrenner: www.sulzer.com/Plasmaspritzbrenner



dem sie vom Plasma bzw. der Flamme aufgeschmolzen wurden, «fladenförmig» ab, wobei die Größe der flachen Partikel außerhalb des Mikrometerbereichs liegt. Das liegt an den auf Gas basierenden Fördersystemen, die das Pulver dem Plasma bzw. der Flamme zuführen.

Eine Möglichkeit, diesen Nachteil zu überwinden, ist die Verwendung von agglomerierten Partikeln. Diese sind groß genug, um gefördert zu werden, zerfallen aber beim Injizieren in den Plasmastrahl in feine Rohpartikel. Sulzer bietet dies bereits in einer neu entwickelten Niederdruck-Plasmaspritztechnologie (LPPS) an. Durch Kombination des Plasma-Spray-PVD-Verfahrens (PS-PVD) mit einem Arbeitsdruck von 1 mbar und einem Hochleistungs-Plasmapbrenner wird das feine, agglomerierte Pulver ver-

dampft und der Dampf entlang des Plasmastrahls zum Substrat transportiert. So lassen sich neue und einzigartige Mikrostrukturen ähnlich den durch Elektronenstrahl-PVD (EB-PVD) erzeugten kolumnaren Strukturen realisieren (Bild 2). Außerdem können durch den erzwungenen Gasstrom des Plasmastrahls auch außerhalb der Sichtlinie befindliche Bereiche von komplex geformten Teilen (z. B. Turbinenleitschaufeln mit mehreren Schaufelprofilen) mit kolumnaren Wärmedämmschichten versehen werden.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Feinpartikelsuspensionen in Verbindung mit einem Fördersystem, das für ein flüssiges Trägermedium anstelle eines Trägergases ausgelegt ist.

APS- und HVOF-Brenner sind vielseitige und einfache Systeme. Sie lassen sich problemlos für die Verwendung von flüssigen Suspensionen anpassen, indem das vorhandene auf Gas basierende Pulverfördersystem durch ein entsprechendes auf Flüssigkeit basierendes System ersetzt wird. Der Prototyp des auf Flüssigkeit basierenden Fördersystems 5MPE-SF von Sulzer Metco wurde bereits in der *Sulzer Technical Review 2/2011* beschrieben.

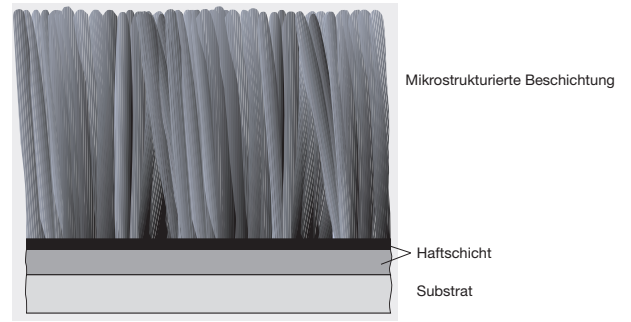
Suspensionen und Fördersysteme müssen aufeinander abgestimmt sein, um Beschichtungen mit reproduzierbaren Eigenschaften erzeugen zu können. Sulzer Metco entwickelt Suspensionen, die für den Prototyp des auf Flüssigkeit

Sulzer optimiert Suspensionen für Fördersysteme, die auf Flüssigkeit basieren.

basierenden Fördersystems optimiert sind, und deren Schichten die mikro- und nanoskaligen Strukturen mit den gewünschten Eigenschaften aufweisen.

Herausforderungen von flüssigen Suspensionen

Suspensionen bestehen aus Feststoffen, die in einem flüssigen Medium dispergiert (d.h. fein verteilt) sind. Bei Beschichtungsanwendungen sind das die Partikel des aufzubringenden Beschichtungswerkstoffes. Die Aufgabe des flüssigen Mediums ist, die Partikel von einem Materialbehälter zum Brenner zu transportieren. Suspensionen für Beschichtungen müssen ein hohes Maß an Konsistenz aufweisen, um stabile und reproduzierbare



2 Beschichtungen mit gestalteten Mikrostrukturen haben spezielle mikroskopische Morphologien (z.B. die Größe und Form der aufgetragenen Partikel und Poren), mit denen die gewünschten Beschichtungseigenschaften erreicht werden. Kolumnare Strukturen mit senkrechten Säulen können z. B. Unterschiede in der Wärmeausdehnung zwischen der Beschichtung und dem Substrat ausgleichen (z. B. bei Wärmedämmschichten).

Auftragsraten, Wirkungsgrade und physikalische Eigenschaften zu gewährleisten. Eine durchgängige Konsistenz lässt sich nur schwer erreichen, da Suspensionen naturgemäß instabil sind. Wenn nicht bestimmte Maßnahmen getroffen werden, haben Partikel ein natürliches Bestreben, sich abzusetzen und zu größeren Clustern oder Agglomeraten zusammenzuballen (siehe Infobox). Dieses Verhalten ist nachteilig für den Betrieb des auf Flüssigkeit basierenden Fördersystems und erschwert einen stabilen und reproduzierbaren Materialfluss. Für einen optimalen Materialfluss müssen die Partikel in der Suspension gut verteilt und während des Beschichtungsvorgangs homogen sein. Das Rührwerk im Materialbehälter unterstützt zwar die Vermischung, aber die Suspension selbst muss so ausgelegt sein, dass Sedimentieren und Agglomerieren verhindert werden.

1 PVD und thermische Spritzverfahren im Vergleich.

PVD (Physical Vapor Deposition, physikalische Gasphasenabscheidung)		Thermisches Spritzen	
Bei PVD-Verfahren wird Dampf auf dem Substrat kondensiert. Die Beschichtung großer Flächen und mehrerer Teile ist ebenso möglich wie die Erzeugung von Mikrostrukturen. Die Nachteile sind höhere Investitionskosten und niedrigere Auftragsraten.		Der geschmolzene Werkstoff wird mithilfe eines Spritzbrenners auf das Substrat aufgebracht. Thermische Spritzverfahren sind vielseitig und schnell, doch die herkömmlichen auf Gas basierenden Pulverförderer erzeugen Strukturen jenseits des Mikrometerbereichs. Der Spritzstrahl ist generell klein und muss zum Beschichten von Teilen bewegt werden.	
EB-PVD (Elektronenstrahl-PVD)	PS-PVD (Plasma-Spray-PVD)	PS (Plasmaspritzen)	HVOF (Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen)
Das barrenförmige Beschichtungsmaterial wird mithilfe eines gebündelten Elektronenstrahls verdampft.	Der Werkstoff wird mithilfe eines Hochenergie-Plasmapbrenners verdampft.	Der Werkstoff wird in verschiedenen Umgebungen in einem Hochtemperatur-Plasmastrahl geschmolzen: APS: Atmosphärisches Plasmaspritzen (Umgebungsluft) HPPS: Hochdruck-Plasmaspritzen LPPS: Niederdruck-Plasmaspritzen	Eine Brennerflamme erwärmt die Partikel und beschleunigt sie auf nahezu Schallgeschwindigkeit, jedoch bei geringeren Temperaturen.
Die Auftragsrate und die Materialnutzungseffizienz sind höher als bei herkömmlichen PVD-Verfahren.	Dieses Verfahren füllt die Lücke zwischen herkömmlichen PVD-Technologien und thermischen Spritzverfahren.	Plasmaspritzen ist das flexibelste aller thermischen Spritzverfahren und bietet genügend Energie zum Schmelzen von Werkstoffen wie Keramik und Metall.	HVOF eignet sich zur Aufbringung sehr dichter Beschichtungen.

Sedimentation von Suspensionen

Die typische Größe der Partikel in flüssigen Suspensionen reicht von einigen Mikrometern bis zu 0,01 µm bzw. 10 nm. Die dispergierten Partikel setzen sich mit der Zeit ab, was als Sedimentation bezeichnet wird. Kleinere Partikel setzen sich nicht so schnell ab wie größere, aber sie lagern sich durch elektrostatische Anziehung leichter zu sogenannten Agglomeraten zusammen. Diese setzen sich dann auf die gleiche Weise ab wie einzelne große Partikel. Sedimentierte Partikel sind problematisch für den Spritzprozess, da sie die engen Öffnungen des Fördersystems verstopfen können.

Trennung der Partikel

In einer idealen Suspension liegen die Partikel vollständig getrennt (dispergiert) in der Flüssigkeit vor. Sind die Partikel klein und voneinander getrennt, ist der Sedimentationsvorgang deutlich langsamer. Dem Problem der Agglomeration kann durch eine Kombination aus chemischen und mechanischen Verfahren entgegengewirkt werden:

Die Agglomerate in der Flüssigkeit werden durch verschiedene hochenergetische Mischverfahren getrennt.

Die Partikel werden mit chemischen Verbindungen – sogenannten Dispersionsmitteln – behandelt, um ein Zusammenkleben zu verhindern.

So kann z.B. ein Dispersionsmittel eingesetzt werden, das die Oberfläche der Partikel positiv oder negativ auflädt, um eine elektrostatische Abstoßung zu erreichen. Bei gut dispergierten Suspensionen sorgt eine geringere Viskosität zudem für einen leichteren Fluss in einem druckbeaufschlagten Fördersystem.

Wahl des Feststoffgehalts und der Flüssigkeit

Der Feststoffgehalt (die sogenannte Beladung) von Suspensionen liegt typischerweise zwischen 1 und 30%, kann aber auch höher sein. Eine hohe Feststoffbeladung ist wirtschaftlich, da sie sowohl das erforderliche Suspensionsvolumen als auch die Auftragszeit für die Beschichtung minimiert. Die praktische maximale Feststoffbeladung wird ebenfalls durch die Konstruktion des Suspensionsfördersystems und die Fähigkeit des Brenners zur Verarbeitung des Werkstoffes bestimmt.

Obwohl prinzipiell viele Arten von Flüssigkeiten für das Suspensions-spritzen verwendet werden könnten, sind Alkohole, Wasser, Ethylenglykol und verschiedene Mischungen dieser Stoffe am weitesten verbreitet. Alkohole werden bevorzugt eingesetzt, da sie das Plasma weniger stark abkühlen als Wasser. Aller-

Spritztests mit den optimierten Suspensionen demonstrieren die Leistungsfähigkeit der Beschichtungen.

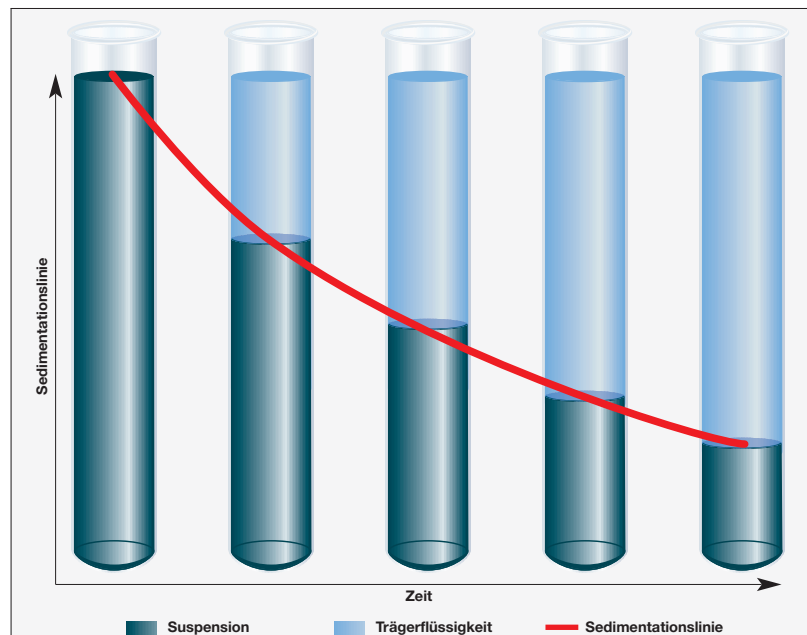
dings ist die Entflammbarkeit von Alkohol mit gewissen Sicherheitsrisiken verbunden. Die Kühlwirkung von Suspensionen stellt eine primäre Herausforderung beim Suspensions-Plasmaspritzen dar. So muss das Substrat näher am Brenner platziert werden, damit die geschmolzenen Partikel dort auf das Substrat aufprallen, wo das Plasma am heißesten ist. Dieser reduzierte Arbeitsabstand erschwert das Beschichten von komplex geformten Teilen wie Turbinenschaufeln.

Optimierung von Suspensionen

Zur Entwicklung geeigneter Suspensionen misst Sulzer Metco die Sedimentationsrate (Bild 3) und die Viskosität als Hauptindikatoren für die Dispersion und Stabilität. Gut dispergierte Suspensionen weisen langsamere Sedimentationsraten auf als Systeme aus den gleichen Werkstoffen, aber mit agglomerierten oder schlecht dispergierten Partikeln. Suspensionen mit agglomerierten Partikeln haben eine höhere Viskosität aufgrund von molekularen Bindungsmechanismen (interpartikuläre Brücken), die einer turbulenten Strömung standhalten. Mit abnehmender Agglomeration sind die Partikel ungebunden, und die Suspension fließt leichter.

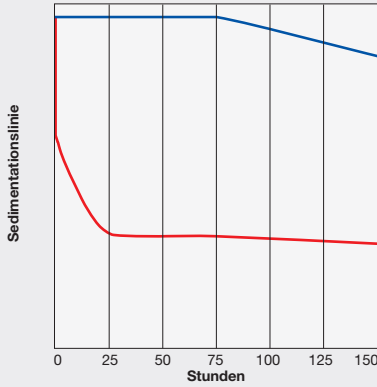
Dispersionsmittel können drastische Auswirkungen auf die Stabilität einer Suspension haben. Sulzer Metco hat dies in einer Reihe von Experimenten untersucht (siehe Infobox), die zur Optimierung der Suspensionen führten. Die Leistungsfähigkeit der daraus resultierenden Beschichtungen wurde in nachfolgenden Spritztests nachgewiesen.

3 Zur Bestimmung der Sedimentationsrate wird die Suspension in einem Glasbehälter stehen gelassen und die klare flüssige Phase beobachtet. Es bildet sich eine scharfe Grenze zwischen der zunehmenden klaren Flüssigkeit oben und der sich absetzenden Suspension mit den Partikeln unten.

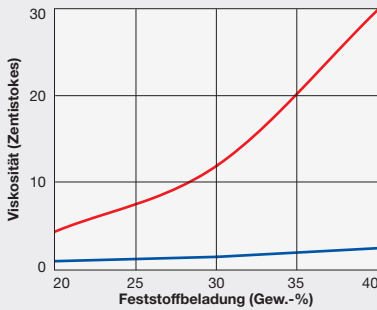


Experimentelle Ergebnisse

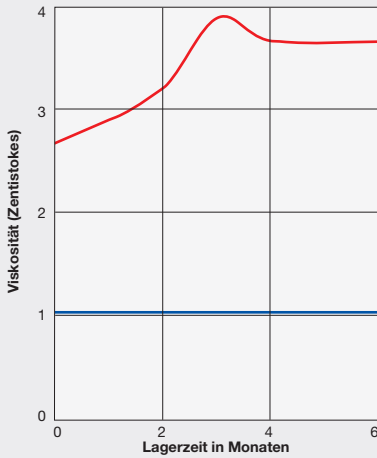
Sulzer Metco hat das Verhalten von Suspensionen und die Wirkung von Dispersionsmitteln untersucht. Die getestete Suspension enthielt 0,3 mm große, durch Yttriumoxid stabilisierte Zirkonoxid-Partikel (sog. Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid, YSZ) in Ethanol.



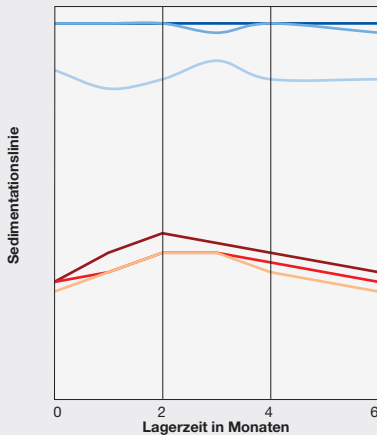
Die Sedimentationsrate ist bei Verwendung eines Dispersionsmittels deutlich langsamer. Mit Dispersionsmittel ist die Suspension nach 144 Stunden noch immer in der Frühphase der Sedimentation. Diese kurzfristige Stabilität eignet sich für die Zeitdauer eines Spritzvorgangs.



Ein hoher Feststoffanteil erhöht die Viskosität der Suspension. Mit einem Dispersionsmittel ist die Viskosität erheblich geringer, und die mögliche Feststoffbeladung wird erhöht.

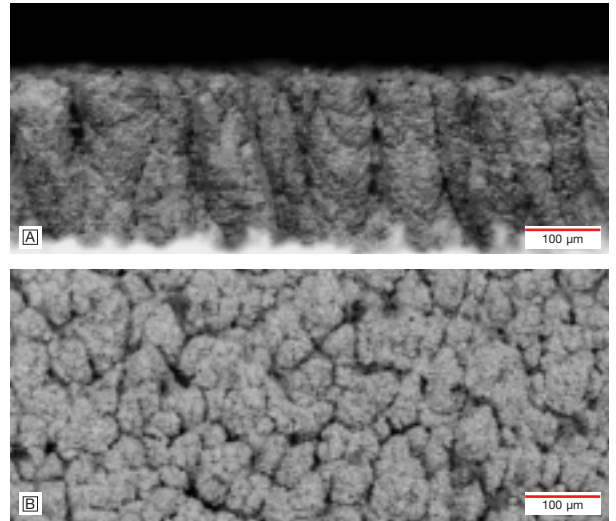


Kommerzielle Suspensionen müssen in der Lage sein, ihre Eigenschaften zu behalten bzw. durch einfaches Mischen nach der Lagerung wiederzuerlangen (ähnlich wie etwa Farbe in einem Kanister). Eine Suspension ohne Dispersionsmittel, die nach jeweils einem Monat neu gemischt wird, zeigt eine deutliche Erhöhung der Viskosität gegenüber ihrem ursprünglichen frischen Zustand. Mit einem Dispersionsmittel erreicht die Suspension wieder ihren ursprünglichen niedrigen Wert, wenn sie während des sechsmonatigen Testlagerzeitraums mehrmals neu gemischt wird.



Die Absetzraten (mit und ohne Dispersionsmittel) wurden durch das Mischen während der Lagerzeit nicht wesentlich beeinflusst.

Die letzten zwei Diagramme lassen darauf schließen, dass sich die Wirksamkeit des Dispersionsmittels während der Lagerzeit nicht verschlechtert hat.

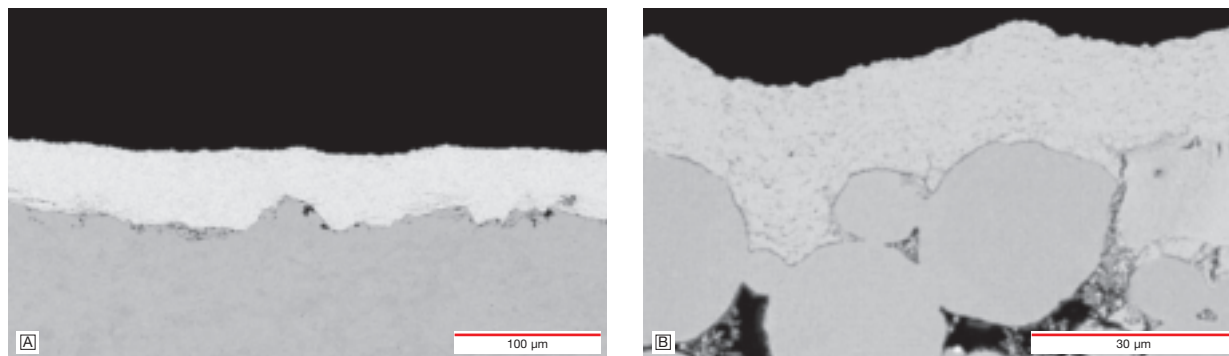


4 Sulzer Metco nutzt das Suspensions-Plasmaspritzverfahren zur Herstellung von kolumnaren Mikrostrukturen aus verschiedenen Werkstoffen. Hier eine Beschichtung aus mit 7 Gew.-% Y₂O₃-stabilisiertem ZrO₂ in der Seitenansicht A und Draufsicht B.

Hochleistungs-Wärmedämmschichten

Keramische Werkstoffe wie Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) werden als Wärmedämmschichten in Gasturbinen eingesetzt. Ihre geringe Wärmeleitfähigkeit kann die thermische Belastung der Komponenten um bis zu 300 °C senken. Wärmedämmschichten werden heute mittels APS- oder Elektronenstrahl-PVD-Verfahren (EB-PVD) aufgebracht. In besonders anspruchsvollen Bereichen wie dem Heißteil der Turbine bieten mittels EB-PVD aufgetragene, kolumnare mikrostrukturierte Beschichtungen verbesserte mechanische Eigenschaften, insbesondere eine bessere Dehnungstoleranz. Für kühlere, weniger anspruchsvolle Komponenten werden mithilfe von APS-Verfahren aufgetragene, dichtere Beschichtungen mit vertikalen Rissen verwendet, die ebenfalls eine hohe Dehnungstoleranz bieten.

Sulzer Metco hat erfolgreich Versuche zur Herstellung von Suspensions-Plasmaspritzbeschichtungen mit dem Prototyp eines auf Flüssigkeit basierenden Fördersystems durchgeführt, der an einen Plasmabrenner vom Typ Triplex-Pro™-210 angepasst wurde. Die Versuche haben gezeigt, dass sich kolumnare Mikrostrukturen aus einer Vielzahl von Werkstoffen herstellen lassen, darunter



5 Sulzer Metco erzeugte mit der Suspensions-HVOF-Technologie dünne und dichte SOFC-Beschichtungen. Die Beschichtung aus mit 14 Gew.-% Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 wurde auf ein Stahlsubstrat A und ein poröses Substrat B aufgebracht, um die gute Überdeckung zu demonstrieren.

Zirkonoxid, das mit folgenden Stoffen stabilisiert wurde:

- Yttriumoxid (Bild 4)
- Ceroxid
- Dysprosiumoxid

Die Leistungsfähigkeit von Suspensions-Plasmaspritzbeschichtungen und deren Strukturen, z.B. dichte Wärmedämmschichten mit vertikaler säulenförmiger Struktur, werden zurzeit intensiv untersucht. Dabei werden die Beschichtungen mit herkömmlichen APS- und ähnlichen mikrostrukturierten Beschichtungen verglichen, die mithilfe anderer Verfahren wie EB-PVD und PS-PVD erzeugt wurden.

Effiziente Beschichtung für Festoxidbrennstoffzellen

Festoxidbrennstoffzellen (SOFCs, *Solid-oxide Fuel Cells*) werden zur Stromerzeugung eingesetzt und können in einer Vielzahl von Leistungsgrößen von wenigen Watt bis zu mehreren Kilowatt hergestellt werden. Eine SOFC besteht aus mehreren vielschichtigen Systemen, jeweils mit einer Anode (YSZ/NiO), einem Elektrolyten (YSZ) und einer Kathode (LSCF, Strontium- und Kobaltdotierte Lanthanferrite). Normalerweise werden solche mehrschichtigen Systeme auf poröse metallische Träger aufgebracht, welche die mechanische Stabilität der Zelle auf das System übertragen. Die

Betriebstemperatur dieser Geräte liegt bei 750 bis 900 °C. Der Elektrolyt, einer der Hauptbestandteile der Zelle, muss dünn sein (vorzugsweise < 20 nm), um einen effizienten Ionenfluss zu ermöglichen. Gleichzeitig muss er gasdicht sein, um eine Trennung der Gasräume von Anode und Kathode zu gewährleisten.

Ein Vorteil der Suspensions-HVOF-Technologie gegenüber den herkömmlichen HVOF-, APS- und Suspensions-Plasmaspritzverfahren ist die Möglichkeit, sehr dünne und gleichzeitig sehr dichte Beschichtungen herzustellen. Dies liegt hauptsächlich an der hohen Partikelgeschwindigkeit und dem höheren Wärmeeintrag in die Partikel durch die zusätzliche Verbrennungswärme, die von der organischen Trägerflüssigkeit dem Prozess zugeführt wird. Da der Pulverwerkstoff in den auf Suspensionen basierenden Verfahren sehr fein ist, fällt die minimale Beschichtungsstärke, die zur Herstellung von dichten Beschichtungen erforderlich ist, viel geringer aus als bei den Standardverfahren.

Vielversprechende Ergebnisse

Sulzer Metco hat die Anwendung der Suspensions-HVOF-Technologie für SOFC-Beschichtungen untersucht. Für die Versuche wurde die flüssige Suspen-

sion direkt in die Brennkammer eines modifizierten Spritzbrenners vom Typ Diamond Jet™ 2700 injiziert.

Die Beschichtungen auf einem flachen Stahlsubstrat und einem porösen Substrat (Bild 5) haben eine vergleichbare Morphologie und weisen keinerlei Risse oder Delaminierungen auf. Die Beschichtung auf dem porösen Substrat ist besonders vielversprechend, da die Poren unter der Beschichtung nicht verschlossen

Die Suspensions-HVOF-Technologie erzeugt sehr dünne und gleichzeitig dichte Beschichtungen.

wurden. So können die Brenngase mit der Elektrolytbeschichtung in Kontakt kommen.

Die ersten Versuche zeigen, welches Potenzial die Suspensions-HVOF-Technologie für SOFC-Anwendungen bietet. Zurzeit werden bei Sulzer verschiedene SOFC-Werkstoffe untersucht:

- Lanthan-Strontium-Manganit
- Mangan-Kobalt-Oxid
- Mit 14% Yttriumoxid stabilisiertes Zirkonoxid

Weitere Versuche werden zeigen, welche Möglichkeiten Suspensions-HVOF-Beschichtungen für andere SOFC-Anwendungen bieten, in denen dichte Beschichtungen erforderlich sind, wie Chromverdampfungsschutzschichten oder poröse Kathodenschichten.

Brian W. Callen
Sulzer Metco (Canada) Inc.
10108-114 St. Fort Saskatchewan
Alberta, T8L 4R1
Kanada
Telefon +1 780 992 5154
brian.callen@sulzer.com

Malko Gindrat
Sulzer Metco AG (Schweiz)
Rigackerstraße 16
5610 Wohlen
Schweiz
Telefon +41 56 618 83 14
malko.gindrat@sulzer.com

Jing Liu
Sulzer Metco (US), Inc.
1101 Prospect Ave.
Westbury NY 11590-0201
USA
Telefon +1 516 338 2135
jingliu.liu@sulzer.com

Johannes Rauch
Sulzer Metco WOKA GmbH
Im Vorwerk 25
36456 Barchfeld
Deutschland
Telefon +49 36961 861 67
johannes.rauch@sulzer.com