

Eigenspannungen in mikrowellengesinterten Ni/8Y-ZrO₂ und NiCr8020/8Y-ZrO₂ Gradientenwerkstoffen

vorgelegt von
Diplom-Mineraloge
Dirk Dantz
aus Celle

Von der Fakultät III
- Prozesswissenschaften -
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. M. H. Wagner
Berichter:	Prof. Dr. H. Schubert
	Prof. Dr. M. Willert-Porada
	Prof. Dr. W. Reimers

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 13. Juni 2000

Berlin 2000

D 83

Deckblattabbildung:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Gefüges im keramikreichen Gebiet eines NiCr8020/8Y-ZrO₂ Gradientenwerkstoffs mit netzwerkartiger Rissbildung in der Zirkonia-matrix infolge der Zugabe des ZrSiO₄.

Berichte des Hahn-Meitner-Instituts Berlin

HMI – B 568

ISSN 0936 - 0891

Abstract

Dirk Dantz

Eigenspannungen in mikrowellengesinterten Ni/8Y-ZrO₂ und NiCr8020/8Y-ZrO₂ Gradientenwerkstoffen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Zusammenhang zwischen den Makro- und Mikroeigenspannungen und den makro- und mikromechanischen Eigenschaften an drucklos mikrowellengesinterten NiCr8020/8Y-ZrO₂- bzw. Ni/8Y-ZrO₂-Schichtverbundsystemen mit gradierter Zwischenschicht mit Hilfe experimenteller Methoden systematisch untersucht.

Die Eigenspannungsanalysen erfolgten zerstörungsfrei mit Hilfe unterschiedlicher Beugungsmethoden. Neben den konventionellen Methoden, wie dem $\sin^2\psi$ -Verfahren oder auch der Neutronenbeugung, wurden zur Untersuchung der gradiert zusammengesetzten Sinterkörper spezielle Analyseverfahren eingesetzt. Die im probenoberflächennahen Bereich vorliegenden Eigenspannungsgradienten wurden mit Hilfe des Streuvektorverfahrens analysiert. Für die Untersuchung der Eigenspannungsverteilung im Inneren der Sinterkörper kam ein energie-dispersives Verfahren mit sehr hoher Ortsauflösung unter der Nutzung hochenergetischer Synchrotronstrahlung zum Einsatz, so dass selbst die Eigenspannungsverteilung in einer homogen zusammengesetzten Einzelschicht eines gradierten Verbundsystems ermittelt werden konnte. Begleitend wurden Linienprofilanalysen durchgeführt und für die Untersuchungen des Gefüges licht- und elektronenmikroskopische Verfahren eingesetzt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen dokumentieren, dass die Eigenspannungsverteilung in Gradientenwerkstoffen durch eine komplexe Überlagerung mikroskopischer und makroskopischer Gradienten charakterisiert ist und von einer Vielzahl unterschiedlicher Faktoren abhängt. Während die Mikroeigenspannungen vornehmlich von der Porosität und Rissdichte, der zusätzlichen Phase ZrSiO₄, der thermischen Ausdehnung der einzelnen Phasen und der Mikrostruktur abhängen, so werden die Makroeigenspannungen maßgeblich von den makroskopischen thermischen Ausdehnungen, der Zusammensetzungsverteilung und der Temperaturverteilung im Sinterkörper während der Herstellung beeinflusst.

Es wurde weiterhin nachgewiesen, dass sich die einzelnen Parameter teilweise gegenseitig beeinflussen. Eine Variation dieser Faktoren hat sowohl positive als auch negative Auswirkungen auf die Eigenspannungsverteilung, so dass eine Optimierung der thermomechanischen Eigenschaften der Schichtverbundsysteme mit gradierter Zwischenschicht durch eine Anpassung des Eigenspannungsprofils immer unter der Berücksichtigung der jeweiligen Auswirkungen des Herstellungsprozesses im Zusammenhang mit den geforderten Einsatzbedingungen erfolgen muss.

Vorwort des Herausgebers

Das komplexe Anforderungsprofil für Hochleistungswerkstoffe erfordert eine Optimierung der bestehenden oder die Entwicklung neuer Werkstoffkonzepte wie beispielsweise der Gradientenwerkstoffe. Durch die Verwendung von gradierten Schichtsystemen ist es möglich, zum einen die Eigenschaften der Verbundpartner zu kombinieren, zum anderen können die lokalen Eigenschaften eines Bauteils gezielt verändert werden. Neben den mechanisch-technologischen Kennwerten ist dabei insbesondere die Eigenspannungsverteilung in den Gradientenwerkstoffen von großem Interesse. In gradierten Werkstoffen kann die Eigenspannungsverteilung und damit das Versagensverhalten maßgeblich über das Zusammensetzungsprofil und die Variation der Herstellungsparameter beeinflusst werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Eigenspannungsanalysen vorgestellt, die zerstörungsfrei mit Hilfe der Beugungsmethoden durchgeführt wurden. Im oberflächennahen Bereich wird hierfür konventionelle Röntgenstrahlung verwendet. Im Volumen stehen für die Untersuchungen Neutronenstrahlung und Synchrotronstrahlung zur Verfügung, die Untersuchungen mit sehr hoher lokaler Auflösung ermöglicht. Durch eine Kombination der unterschiedlichen Verfahren ist die Beschreibung der Eigenspannungsverteilung für alle versagensrelevanten Bereiche des Bauteils möglich.

Mit Hilfe der Beugungsverfahren wird die Eigenspannungsverteilung in NiCr8020/8Y-ZrO₂ bzw. Ni/8Y-ZrO₂ Gradientenwerkstoffen umfassend charakterisiert. Die Analysen erfolgen systematisch in Abhängigkeit von verschiedenen Herstellungsparametern, wie beispielsweise Zusammensetzungsverteilung oder zusätzlich beigemengten Phasen. Zur Interpretation der Ergebnisse werden ergänzend Linienprofilanalysen sowie licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen herangezogen. Die aufgezeigten Zusammenhänge von Eigenspannungen, Mikrostruktur, Prozessparametern und den Schädigungsmechanismen der Gradientenwerkstoffe zeigen Möglichkeiten auf, wie durch eine gezielte Variation der Herstellungsparameter sowohl die Höhe als auch die Lage der Eigenspannungsmaxima beeinflusst und somit das Versagensverhalten der Gradientenwerkstoffe entscheidend verändert werden kann.

Berlin, im Juli 2000

Walter Reimers

Vorwort des Verfassers

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung „Werkstoffe – Struktur und Eigenschaften“ am Hahn-Meitner-Institut Berlin in den Jahren 1997 bis 2000.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Reimers für die Anregung zu diesem Thema, die Betreuung der Arbeit und sein stetes Interesse am Fortgang der Untersuchungen, die durch zahlreiche Diskussionen gefördert wurden. Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. W. Reimers für die Übernahme eines Gutachtens bedanken.

Frau Prof. Dr. M. Willert-Porada danke ich besonders herzlich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse, die hilfreichen Diskussionen und die Bereitschaft diese Arbeit zu begutachten. Darüber hinaus möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. M. Willert-Porada und Dr. R. Borchert für die Herstellung und Bereitstellung der untersuchten Proben bedanken.

Herrn Prof. Dr. H. Schubert bin ich für die Erstellung des Gutachtens verbunden.

Bei Prof. Dr. M. H. Wagner bedanke ich mich besonders für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Ch. Genzel für sein großes Interesse an dieser Arbeit, die fachlich sehr anregenden Diskussionen und Ratschläge bedanken. Ferner gilt mein Dank der gesamten Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. W. Reimers für ihre Unterstützung und die gute Zusammenarbeit, insbesondere Dipl.-Ing. C. Bohne, Dipl.-Min. S. Dieter und Cand.-Ing. E. Wild für die Probenpräparation sowie für die Unterstützung und die hilfreichen Anregungen zu den elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Abschließend möchte ich mich ganz besonders bei meiner Frau, Christine Lapke, bedanken, ohne deren großartige Unterstützung diese Arbeit wohl nicht entstanden wäre.

Berlin, im Juli 2000

Dirk Dantz

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole	IX
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Stand der Erkenntnisse auf dem Gebiet von Metall/Keramik-Gradientenwerkstoffen	4
2.1 Gradientenwerkstoffe	4
2.2 Methoden zur Herstellung von Gradientenwerkstoffen	6
2.3 Einsatzmöglichkeiten von Metall/Keramik Verbindungen	10
2.4 Einfluss von Zusammensetzungsgradienten auf die thermomechanischen Eigenschaften	15
2.5 Methoden der Eigenspannungsanalyse in Gradientenwerkstoffen	20
3 Grundlagen der angewandten diffraktometrischen Untersuchungsmethoden	24
3.1 Quantitative Phasenanalyse	24
3.2 Eigenspannungsanalyse mit Beugungsmethoden	25
3.2.1 Definition und Einteilung der Eigenspannungen in mehrphasigen Werkstoffen	25
3.2.2 Analyse des oberflächennahen Eigenspannungszustandes	28
3.2.3 Analyse von Volumeneigenspannungen	33
3.3 Ermittlung der diffraktionselastischen Konstanten (DEK)	35
3.4 Linienprofilanalyse	36
4 Experimentelles	39
4.1 Probenmaterial	39
4.2 Beugungsanalysen	42
4.2.1 Untersuchungen mit konventioneller Röntgenstrahlung	43
4.2.2 Untersuchungen mit Neutronenstrahlung	46
4.2.3 Untersuchungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung	49
4.3 Mikrostrukturanalysen	51
5 Ergebnisse und Diskussion	53
5.1 Mikrostrukturanalysen	53

5.2	<i>Begleitende Untersuchungen</i>	69
5.2.1	Phasenanalysen	69
5.2.2	Untersuchung der Eigenspannungskomponenten σ_{33} senkrecht zur Oberfläche	71
5.2.3	Linienprofilanalyse	72
5.2.4	Bestimmung der DEK	73
5.3	<i>Eigenspannungsanalysen an den homogen durchmischten Proben</i>	77
5.3.1	Untersuchungen mit konventioneller Röntgenstrahlung	77
5.3.2	Untersuchungen mit Neutronenstrahlung	83
5.4	<i>Eigenspannungsanalysen an den gradiert zusammengesetzten Sinterkörpern</i>	85
5.4.1	Eigenspannungsverteilung an der Probenoberfläche	86
5.4.2	Eigenspannungsverteilung im Probeninneren	93
6	Schlussfolgerungen	111
7	Zusammenfassung	115
8	Anhang	117
8.1	<i>Fehlerbetrachtung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung</i>	117
8.2	<i>Bestimmung des Gitterparameters d_0 für den spannungsfreien Zustand</i>	118
8.3	<i>Bestimmung der Größe des Streuvolumens bei den Untersuchungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung</i>	119
8.4	<i>Einfluss des Abstandes zur Probenoberfläche auf die Makro- und Mikro eigenspannungsverteilung</i>	121
9	Literatur	123

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen:

CVD	Chemical Vapour Deposition
CVI	Chemical Vapour Infiltration
DEK	diffractionselastische Konstante
EB-PVD	Electron-Beam Physical Vapor Deposition
EDX	Energy-Dispersive-X-ray-Analysis
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
FACS	Field Activated Combustion Synthesis
FEM	Finite Elemente Methode
FGM	Functionally Graded Material
HIP	Hot Isostatic Pressing
HP	Hartphase
MEA	Membrane-Electrode Assembly
MM	Metallmatrix
OED	ortsempfindlicher Detektor
PAS	Plasma Activated Sintering
PMMC	Particle-Reinforced Metal Matrix Composite
PMS	Pseudo-Makrospannungen
PSZ	Partially Stabilized Zirconia
PVD	Physical Vapour Deposition
REM	Rasterelektronenmikroskop
RSA	röntgenographische Spannungsanalyse
SHS	Self Combustion Heated Synthesis
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
TEM	Transmissionselektronenmikroskop

Symbole:

$2w$	Halbwertsbreite
c	Konzentration
c_L	Lichtgeschwindigkeit
d	Dicke
$d(hkl)$	Netzebenenabstand
d^*	Netzebenenabstand in der dehnungsfreien Richtung für den ebenen Spannungszustand
d_0	Netzebenenabstand für den spannungsfreien Zustand

Inhaltsverzeichnis

e	Elementarladung
E	Elastizitätsmodul
E	Energie
$ F $	Strukturfaktor
$\vec{g}_{\varphi\psi}$	Streuvektor
H	Flächenhäufigkeitsfaktor
h	PLANCK'sches Wirkungsquantum
hkl	MILLER'sche Indizes
I_0	Primärintensität
I_{Net}	Nettointensität
$I_{\alpha,hkl}, I_{Int}$	Integralintensität des (hkl) -Reflexes der Phase α
L	Lorentzfaktor
$\vec{N}_{hkl}$	Netzebenennormale
m_e	Elektronenmasse
n	Profilparameter
P	Polarisationsfaktor
Q	Querschnitt des einfallenden Röntgenbündels
R	Krümmungsradius
$s_1, \frac{1}{2}s_2$	diffractionselastische Konstanten
T	Temperatur
V_α	Volumen der Phase α
Z_G	Porosität
$\bar{\alpha}$	thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\langle \bar{\alpha} \rangle$	makroskopische thermische Ausdehnung
β	Integralbreite
β_C, β_G	CAUCHY- bzw. GAUß-Anteil der korrigierten Integralbreite
$\varepsilon_{\varphi\psi}(hkl)$	Gitterdehnung der Netzebene hkl in Richtung φ und ψ
ϕ	Formfaktor
η	Winkel der Probendrehung um den Streuvektor
φ	Winkel der Probendrehung
λ	Wellenlänge
μ_α	Schwächungskoeffizient der Phase α
ν	Querkontraktion
θ	Beugungswinkel
ρ	Dichte
$\sigma(x,y,z)$	örtlich wirkende Eigenspannung
$\langle \sigma \rangle_\alpha$	mittlere phasenspezifische Eigenspannung der Phase α
σ_f	Fließspannung

σ^I	Eigenspannung I. Art
σ^{II}	Eigenspannung II. Art
σ^{III}	Eigenspannung III. Art
σ^L	Lastspannung
σ_{rr}	Spannungskomponente in Radialrichtung
$\sigma_{\varphi\varphi}$	Spannungskomponente in Umfangsrichtung
τ	Eindringtiefe
ψ	Winkel der Probenkipfung
ψ^*	dehnungsfreie Richtung des zweiachsigen Spannungszustandes

1 Einleitung und Zielsetzung

Obwohl die Leistungsfähigkeit metallischer und keramischer Werkstoffe in den letzten Jahren erheblich gesteigert werden konnte [1-3], werden die Verbesserungen einzelner Werkstoffe z. T. jedoch nicht den Anforderungen gerecht, die durch die vermehrt auftretenden kombinierten Beanspruchungen an ein Bauteil gestellt werden. In Turbinenschaufeln sind beispielsweise neben einer hohen mechanischen Festigkeit auch eine gute Kriechfestigkeit bei hohen Temperaturen in korrosiver Umgebung erforderlich. In Schneidwerkzeugen hingegen wird eine hohe Duktilität für eine gute Zähigkeit im Kern und eine harte Randschicht für die Verschleißbeständigkeit benötigt. Die immer weiter steigenden Ansprüche an die Temperatur-Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit der Konstruktions- und Funktionswerkstoffe gepaart mit den hohen Anforderungen an die versagensspezifischen Eigenschaften begründen den Entwicklungsbedarf und das weiter zunehmende Interesse an Verbundwerkstoffen [4].

Infolge der gezielten Auswahl einzelner Komponenten mit unterschiedlichen Materialparametern können Bauteile mit für den Einsatzzweck optimierten Eigenschaften hergestellt werden, die dem auftretenden komplexen Beanspruchungsprofil entsprechen können. Ein Beispiel sind hier Metall/Keramik-Schichtverbunde, die u. a. als Wärmedämmschichten oder Membran-Elektroden-Baugruppe (Membrane-Electrode Assembly - MEA) von Brennstoffzellen Anwendung finden können. Schichtverbundsysteme zeichnen sich jedoch durch einen Eigenschaftssprung an der Grenzfläche zwischen den jeweiligen Verbundpartnern aus, in deren Folge es zu Eigenspannungssingularitäten und damit zu Problemen hinsichtlich der Haftfestigkeit kommen kann.

Eine Weiterentwicklung stellen die „Pseudo-“ Schichtverbunde bzw. Gradientenwerkstoffe dar [5]. Als Funktion des Ortes werden hier die mechanischen, physikalischen, und/oder chemischen makroskopischen Werkstoffeigenschaften kontinuierlich oder quasi-kontinuierlich variiert, so dass keine Grenzfläche, sondern ein Grenzvolumen zwischen den Verbundpartnern entsteht und damit scharfe Eigenschaftssprünge verhindert werden. Hierdurch sollen der Ort und die Höhe der an der Grenzfläche auftretenden Eigenspannungen kontrolliert werden. Der Gradient kann sich in alle drei Raumrichtungen erstrecken und wird im allgemeinen durch eine Variation der Gefügezusammensetzung erzielt. Ebenso ist es aber möglich, dass die Größe, Form oder Orientierung der Gefügebestandteile oder auch die Porosität eine Gradierung aufweisen [6].

Für die Einstellung der geforderten Eigenschaften eines Werkstoffverbundes ist es notwendig, dass sich die unterschiedlichen Phasen untereinander fest verbinden. Bei heterogenen Werkstoffen treten i.a. bereits aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten und elastischer Eigenschaften herstellungsbedingt phasenspezifische Eigenspannungen auf. Diese haben einen wesentlichen Einfluss z. B. auf die Festigkeit des Verbundwerkstoffes.

Darüber hinaus zeichnet sich der Eigenspannungszustand in Verbundwerkstoffen durch eine komplexe Überlagerung mikroskopischer und makroskopischer Gradienten aus. Ihre möglichst genaue analytische Erfassung ist daher für die Bauteiloptimierung von großem Interesse.

Nach dem gegenwärtigen Stand der Erkenntnisse ist es beispielsweise als gesichert anzusehen, dass makroskopische Druckeigenspannungen in der Oberfläche die Verschleiß- und Schwingfestigkeit erhöhen. Da sich jedoch die Eigenspannungen I. Art definitionsgemäß bezüglich ihrer Kräfte- und Momentenwirkungen über jeden Querschnitt bzw. jede Achse des Körpers kompensieren [7], treten naturgemäß auch Zugeigenspannungen auf. Hier ist man bemüht, die den Druckeigenspannungen das Gleichgewicht haltenden Zugeigenspannungen in solche Tiefen des Werkstoffes zu verlagern, in denen ihr versagenskritischer Einfluss am geringsten ist [8]. Die phasenspezifische Mikroeigenspannungsverteilung andererseits ist dagegen ganz wesentlich mitverantwortlich für das Initialstadium des Bauteilversagens in Form der Entstehung und Ausbreitung von Mikrorissen im Material. Es erweist sich daher als günstig, Bereiche relativer bzw. absoluter Zugeigenspannungen in Verbundkomponenten mit vergleichsweise hoher Duktilität zu verlagern, in denen sie während der Beanspruchung gegebenenfalls über plastische Prozesse abgebaut werden können. Druckeigenspannungen in den Hartphasen von Gefügen wirken andererseits einer Rissausbreitung entgegen [9].

Das Ziel dieser Arbeit ist die detaillierte experimentelle Untersuchung sowohl der phasenspezifischen Eigenspannungen als auch des Makro- und Mikroeigenspannungszustandes in allen versagensrelevanten Werkstoffbereichen in Metall/Keramik-Verbundwerkstoffen, in denen die Zusammensetzung zwischen den reinen Phasen schrittweise variiert wird. Bei sehr steilen Kompositionsgradienten wird von den phasenselektiven experimentellen Methoden der Eigenspannungsanalyse eine sehr hohe Ortsauflösung verlangt, die von den bisher zu den Untersuchungen eingesetzten konventionellen Verfahren, wie beispielsweise mit Hilfe der Neutronenbeugung, nicht in allen Fällen gewährleistet werden kann. Zur zerstörungsfreien Analyse des Eigenspannungszustandes in den gradierten Sinterkörpern sollen daher in dieser Arbeit geeignete, in jüngster Zeit am Hahn-Meitner-Institut entwickelte, einander ergänzende Untersuchungsmethoden eingesetzt werden, die den unterschiedlichen Anforderungen entsprechen können.

Die Charakterisierung der oberflächennächsten Bereiche erfolgt dabei mit konventioneller Röntgenstrahlung. Erstmals soll zur Analyse von nur schwach ausgeprägten Eigenspannungsgradienten, die infolge inhomogener Abkühlungsvorgänge entstehen, und die gegebenenfalls auch in Oberflächennähe dreiachsig vorliegen können, die Streuvektormesstechnik an diesen Werkstoffen eingesetzt werden. Die Charakterisierung des dreiachsigen Volumeneigenspannungszustandes im Probeninneren erfolgt an den homogen zusammengesetzten Sinterkörpern mit Hilfe der Neutronenbeugung am Forschungsreaktor BERII des Hahn-Meitner-Instituts. An den gradiert zusammengesetzten Werkstoffen wird die Eigenspannungsverteilung im Inneren erstmalig mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung (ESRF, Grenoble) analysiert. Mit die-

sem Messverfahren kann für die Eigenspannungsanalysen eine sehr hohe Ortsauflösung im Probeninneren erreicht werden, die gewährleisten soll, dass auch bei sehr steilem Zusammensetzungsgradienten das Streuvolumen vollständig in die homogen zusammengesetzten Einzelschichten eingetaucht werden kann. Zusätzlich durchgeführte Linienprofilanalysen sollen Aufschluss über die Größe der kohärent streuenden Bereiche sowie Dichte und Verteilung von Versetzungen im Kristallgitter geben, die Rückschlüsse auf plastische Verformungen insbesondere der Metallphase ermöglichen, und damit die Basis für eine weitergehende Interpretation des ermittelten Eigenspannungszustandes bilden.

Auf dieser Grundlage sollen die lokalen Auswirkungen der herstellungsspezifischen Faktoren und der eingestellten mikrostrukturellen Eigenschaften auf die Entwicklung der Eigenspannungen im Gefüge analysiert werden. Hierzu werden zum einen Gefügebestandteile mit unterschiedlicher Körnung zur Herstellung verwendet, zum anderen wird der Verlauf des Zusammensetzungsgradienten durch eine Variation der Schichtdicken der homogen zusammengesetzten Lagen verändert. Weiterhin soll erstmals der Einfluss der zusätzlich beigemengten ZrSiO_4 -Phase untersucht werden, die zur Verbesserung des Sinterprozesses und zur Erhöhung der Thermoschockbeständigkeit den keramikreichen Schichten der gradierten Körper zugesetzt wurde.

Als Herstellungsverfahren für die zu untersuchenden Metall/Keramik-Proben wurde das drucklose Mikrowellensintern gewählt, weil die Sinterkörper so lediglich die Eigenspannungen infolge der Sinterung und der anschließenden Abkühlung aufweisen und nicht durch äußeren Druck zusätzlich verändert wurden. Die Proben in den Materialsystemen NiCr8020/8Y-ZrO_2 bzw. Ni/8Y-ZrO_2 wurden am Lehrstuhl für Werkstoffkunde des Fachbereichs Chemietechnik der Universität Dortmund mit definierten Zusammensetzungsgradienten hergestellt¹ [10, 11]. Bei dieser Methode werden die erforderlichen Prozesstemperaturen durch die Umsetzung der Energie eines hochfrequenten elektromagnetischen Feldes in Wärme realisiert, die als Folge der dielektrischen Verluste direkt im Material entsteht [12].

Im Falle mehrphasiger Verbundwerkstoffe prägen Struktur, Volumenanteil und räumliche Verteilung der dielektrischen Verlustkomponenten das Sinterverhalten maßgeblich mit [13]. Beim Mikrowellensintern treten prozessspezifische Effekte wie thermischer "runaway" bzw. „hot spots“ oder auch infolge der unterschiedlich starken Mikrowellendissipation der verschiedenen Komponenten eine inhomogene Temperaturverteilung während der Herstellung auf, die zur Ausbildung kompositioneller und mikrostruktureller Gradienten im Material führen [14]. Die gezielte Einstellung von Eigenschaftsgradienten dergestalt, dass die optimalen Werte in den jeweiligen Bereichen höchster Beanspruchung liegen, stellt derzeit eines der wichtigsten Forschungsgebiete in dem Bereich des Mikrowellensinterns dar.

¹ Die Proben wurden unter der Leitung von Prof. Dr. M. Willert-Porada, jetzt am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung der Fakultät für angewandte Naturwissenschaften an der Universität Bayreuth, hergestellt.

2 Stand der Erkenntnisse auf dem Gebiet von Metall/Keramik-Gradientenwerkstoffen

2.1 Gradientenwerkstoffe

Gradientenwerkstoffe zeichnen sich durch eine kontinuierliche räumliche Anisotropie der Eigenschaften des Verbundes aus. Zusammensetzungsgradienten zwischen zwei unterschiedlichen Stoffen M und K stellen die häufigste Form eines Gradientenwerkstoffs dar. Bei einer Gradierung über den gesamten Konzentrationsbereich finden sich auf den beiden äußeren Seiten des Gradienten die reinen Phasen der Stoffe wieder. An das Gebiet mit der reinen Phase M schließt sich zunächst ein Bereich an, in dem M als Matrix und K als Dispersion vorliegt. Bei steigender Konzentration von K schließt sich daran ein interpenetrierendes Netzwerk beider Phasen an, dass bei weiter sinkendem Gehalt von M in einen Bereich mit K als Matrix und M als Dispersion übergeht, gefolgt von dem Gebiet der reinen Phase K [15].

Das Konzept der Gradientenwerkstoffe ist keinesfalls neu. Die Vorteile einer Gradierung zur Spannungsoptimierung haben sich in der Evolution der organischen Materialien vielerorts durchsetzen können, während homogene Materialien hier eher die Ausnahme bilden [16]. Die Halme vieler Gräser sind durch eine Gradierung des Fasergehaltes in Längs- und Radialrichtung optimal an die Biegebelastungen durch den Wind angepasst [17]. Eine exzellente Biegefestigkeit und ein gutes Verhältnis von Steifigkeit zu Gewicht wird bei vielen tragenden Strukturen in der Natur wie Stängel oder auch Knochen über einen Dichtegradienten erreicht. Dazu bedient sich die Natur häufig hierarchischer Strukturen [18].

Das Prinzip der Gradierung ist auch in der Werkstofftechnik nicht neu. Es ist zwar lange Zeit als eigentliches Konzept noch nicht erkannt, aber schon seit längerer Zeit erfolgreich einge-

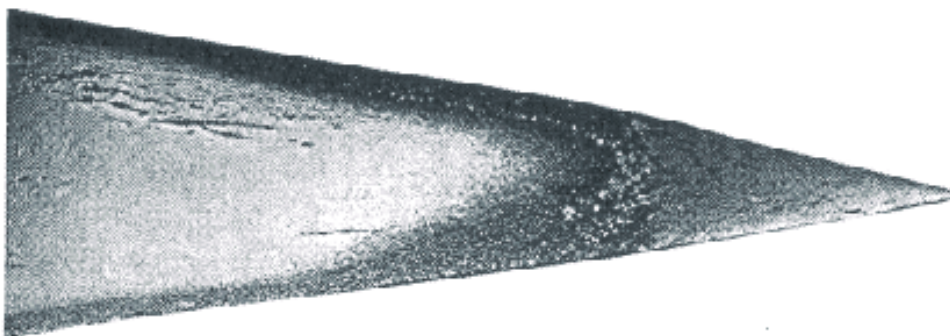


Abb. 2.1–1: Geätzter Querschnitt eines japanischen Samuraischwertes [19]

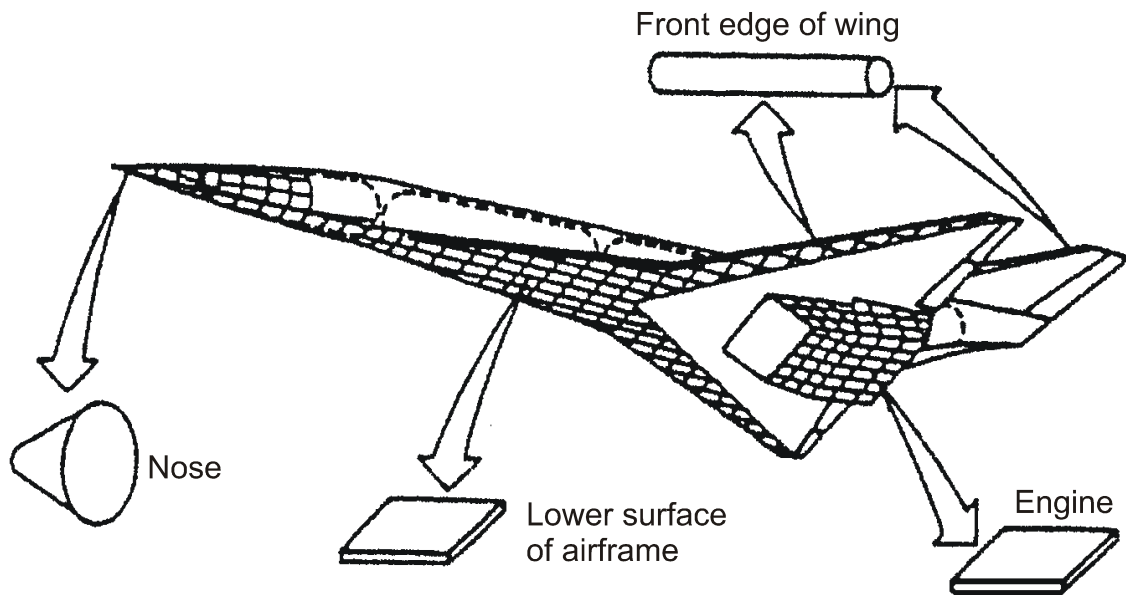


Abb. 2.1–2: Stark thermisch beanspruchte Bereiche von Wiedereintrittsfahrzeugen [25]

setzt worden. Ca. ab dem 7. Jh. wurde beispielsweise von japanischen Schwertschmieden das Einsatzhärten angewandt. Hier entsteht durch Eindiffundieren von Stickstoff und Kohlenstoff in die oberflächennahen Zonen ein Härtegradient (vgl. Abb. 2.1–1). Zur Verstärkung der Härte- und Duktilitätsgradienten wurden auch schon damals Stahlteile mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten 15-20 mal gefaltet, so dass eine laminierte Struktur von bis zu einer Million Lagen entstand [19 - 21].

Die ersten Materialien, für die ein bestimmtes Gradierungsprofil nötig war, waren optische Gläser mit einem gradierten Brechungsindex zur Herstellung von Lichtleitern in der Nachrichtentechnik [22]. Nach ihrer Entwicklung Anfang der 70er Jahre sind sie in der optischen Breitbandkommunikation heutzutage weitverbreitet. Die Nützlichkeit der Gradierung für strukturelle Anwendungen wurde 1972 erkannt [23, 24], fand aber damals keine große Beachtung.

Anfang der 80er Jahre wurden dann auf dem Gebiet der Beschichtungen und Verbindungen [26] Verbundwerkstoffe entwickelt, in denen die Zusammensetzung schrittweise verändert wurde. Ziel war es, die thermischen Spannungssingularitäten an der Grenzfläche zu reduzieren, die aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Phasen entstehen. So wurden auf der Suche nach einer Werkstofflösung für Hitzeschilde für Wiedereintrittsfahrzeuge (vgl. Abb. 2.1–2) die ersten gradierten Wärmedämmschichten entwickelt und das Werkstoffkonzept erhielt die Bezeichnung „Functionally Gradient Material (FGM)“ bzw. „Gradientenwerkstoff“.

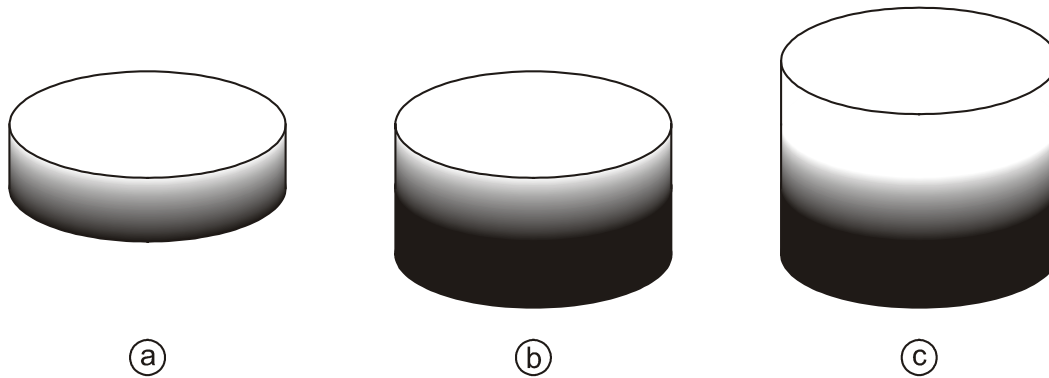


Abb. 2.1–3: Anwendungsmöglichkeiten für das Werkstoffkonzept der Gradientenwerkstoffe: a) gradierte Platte; b) gradierte Beschichtung; c) gradierte Verbindung [28]

Gradientenwerkstoffe können unter folgende Gesichtspunkte eingeteilt werden [27]:

- entsprechend den Werkstoffklassen, die kombiniert werden, also Metall/Keramik-, Polymer/Keramik-, Metall/Metall-FGM usw..
- nach der Ausdehnung des Gradienten relativ zu den Bauteilabmessungen [28]: In gradierten Beschichtungen und gradierten Verbindungen erstreckt sich der Gradient nur über einen Teil des Bauteils in der Nähe der Oberfläche bzw. im Inneren, während sich in den gradierten Platten der Gradient über das gesamte Bauteil verteilt (vgl. Abb. 2.1–3).
- entsprechend der Geometrie der Gradierung: Sie kann ein-, zwei- oder dreidimensional sein und unterschiedliche Symmetrien aufweisen bzw. in verschiedene Richtungen verlaufen, wie beispielsweise axial, radial oder zylindrisch.

2.2 Methoden zur Herstellung von Gradientenwerkstoffen

Ein sehr wichtiger Punkt bei der Herstellung eines Gradientenwerkstoffes bildet die Kontrolle der Verteilung der Zusammensetzung, Mikrostruktur oder anderen Elementen dergestalt, dass die gewünschten lokalen Eigenschaften entsprechend eingestellt werden können. Zum einen können die Herstellungsverfahren dahin gehend unterschieden werden, in welcher Weise der Gradient gestaltet wird. In den konstruktiven Prozessen wird der Gradient Schicht um Schicht aus den Bestandteilen aufgebaut, während bei anderen Methoden die Gradierung durch Transportprozesse erreicht wird. Die Einteilung der Herstellungsmethoden kann aber auch aufgrund des Ausgangszustandes (gasförmig, flüssig oder fest) der verwendeten Materialien erfolgen.

Die Charakteristika der am häufigsten benutzten Verfahren sind in Tab. 1 dargestellt [29]. Die meisten der beschriebenen Verfahren sind bereits mehrere Jahre im Labormaßstab erprobt, während die Übertragbarkeit auf industrielle Maßstäbe, die Reproduzierbarkeit der Gradienten und ein Vergleich der Herstellungskosten derzeit noch aussteht.

Tab. 1: Beurteilung der Herstellungsverfahren für Gradientenwerkstoffe [29]

	Pulver- metallurgie	Spritz- verfahren	Gasphasen- Abscheidung	Infiltration
gradierte Massivwerkstoffe	+	O	–	++
Beschichtungen	–	+	++	–
Variabilität des Gradienten	++	+	O	+
erreichbare Dichte	+	–	+	++
Gefüge	Einschluss- gefüge	Laminar- gefüge	variabel	Durchdrin- gungsgefüge
Voraussetzungen	ähnliches Sinterverhal- ten	hochtempe- raturstabil	geeignete Precursoren	unterschiedli- che Schmelz- punkte

Gasphasenverfahren

Eine ganze Reihe von Beschichtungstechniken, von denen hier nur die wichtigsten genannt werden, können in der Hinsicht modifiziert werden, dass die Zusammensetzung des Precursormaterials während des Aufdampfens verändert wird. Die am weitesten verbreiteten Abscheidungsverfahren verwenden gasförmige Precursoren. Diese Verfahren erlauben nur sehr dünne Beschichtungen im Mikrometerbereich. Der Gradient wird durch eine Veränderung der Dosierung des Precursormaterials aus separaten Behältern oder durch Veränderung des Partialdruckes des Reaktionsgases, wie Sauerstoff oder Stickstoff, in der Abscheidungskammer eingestellt. Die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Gasphase und der hergestellten dünnen Schicht sind nicht immer ganz eindeutig. Es müssen daher umfangreiche Voruntersuchungen bezüglich des Schichtwachstums und der Gasphasenzusammensetzung durchgeführt werden.

Beim CVD – Verfahren (Chemical Vapour Deposition) wird das Beschichtungsmaterial durch eine chemische Reaktion aus der Gasphase auf dem Substrat abgeschieden. Als Materialkombinationen können SiC/C, TiC/C, SiC/TiC und andere verwendet werden [30 - 32]. Im Vergleich zum CVD – Verfahren ist das Substrat beim CVI – Verfahren (Chemical Vapor Infiltration) porös und das Reaktionsgas wird in die Poren infiltriert, bevor es sich abscheidet. Mit diesem Verfahren konnten unter anderem FGM aus SiC/C und TiB₂/SiC hergestellt werden

[33, 34]. Das EB-PVD – Verfahren (Electron Beam - Physical Vapor Deposition) zeichnet sich dadurch aus, dass zunächst das Beschichtungsmaterial mit Hilfe eines Elektronenstrahls verdampft wird, bevor es sich aus der Gasphase auf dem Substrat abscheidet. Mit dieser Methode wird hauptsächlich teilstabilisiertes Zirkonia (PSZ) mit unterschiedlicher Porosität auf den Substraten abgeschieden [35]. Wärmedämmschichten mit Zusammensetzungsgradienten wurden zudem auch im Materialsystem $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiCoCrAlY}$ hergestellt [36]. Bei der Gasphasenreaktion reagiert das Trägergas, wie zum Beispiel verdampftes SiO , auf der Substratoberfläche, beispielsweise Graphit, oder in den Poren des Substrates [37]. Durch Diffusionsprozesse variiert die Konzentration des Reaktionsproduktes, im hier angeführten Beispiel SiC , von der Oberfläche hin zum Inneren. Durch die Regulierung der Reaktionstemperatur kann so der Verlauf des Gradienten eingestellt werden [38].

Flüssigphasenmethoden

Mit den elektrochemischen Verfahren können dünne gradierte Schichten aus Cu/CuZn , Cu/CuNi [39], $\text{ZrO}_2 + \text{Ni/Ni}$ [40] oder SiC/C [41] hergestellt werden. Die Zusammensetzung wird über die Konzentration der Metall-Ionen in der elektrolytischen Lösung oder die eingestellte Stromstärke variiert. Mit Hilfe des Sol-Gel Verfahrens wurden Glasstäbe mit einem radial gradierten Brechungsindex gefertigt [42] und mit Hilfe der Kopolymerisation von Methyl-Metaacrylat und Benzol-Metaacrylate wurde eine Polymer-Faser mit einem gradierten Brechungsindex hergestellt [43].

Beim Plasmaspritzen wird das Ausgangspulver durch einen Gasstrom beschleunigt, in der heißen Plasmaflamme aufgeschmolzen und auf den Grundwerkstoff gespritzt. Dort erstarrt die Schmelze. Um ein Aufschmelzen des Substrates zu vermeiden, werden meist mehrere Lagen gespritzt. Mit den porositätsgradierten Materialien [44] und den zusammensetzungsgradierten Werkstoffen [45, 46] gibt es zwei unterschiedliche Arten des Plasmaspritzens von Gradientenwerkstoffen. Plasmaspritzen wird häufig zur Herstellung von Wärmedämmschichten aus $\text{MgO-ZrO}_2/\text{NiCrAl}$ [47] bzw. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{NiCrAlY}$ [48 - 50] oder auch $\text{TiO}_2/\text{NiCrAlY}$ [51] verwendet. Aber auch zur Herstellung von Ti/Hydroxylapatit -Gradientenwerkstoffen als Biomaterial für Implantate [52], FeSi_2/Co -dotiertes FeSi_2 für thermoelektrische Anwendungen [53] und $\text{NiCr/Cr}_2\text{O}_3$ als Oxidationsschutzschichtsystem sowie für zahlreiche andere Anwendungen wird Plasmaspritzen eingesetzt [54].

Ein weiteres Flüssigphasenverfahren ist die Schmelzinfiltration. Diese Methode ist besonders dafür geeignet, Werkstoffe mit stark unterschiedlichen Schmelzpunkten, wie beispielsweise $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ [55] oder $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ [56], zu kombinieren. Der Herstellungsprozess unterteilt sich hier in zwei Abschnitte. Zunächst wird ein Vorkörper mit einem Porositätsgradienten hergestellt. Hierfür stehen mehrere Verfahren zu Verfügung. Die Vorform kann beispielsweise durch aufeinanderfolgendes Schlickergießen von unterschiedlichen Dispersionen mit unter-

schiedlichem Keramikfasergehalt und anschließendem Sintern [57], durch Spritzverfahren mit Pulvern unterschiedlicher Korngrößen [58] oder durch Aufweitung der schon vorhandenen Poren durch elektrochemische Abtragungsprozesse [59] hergestellt werden. Für komplexe Geometrien eignet sich auch die unterschiedliche Komprimierung eines Polyurethanschaumes mit hoher Porosität [60]. Es wird dann zunächst ein keramischer Schlicker infiltriert. Nach dem Ausbrennen des Schaumes und dem Sintern der Keramik erfolgt dann die Infiltration der Metall- oder Polymerschmelze. Die Reaktionsinfiltration wird zur Herstellung von Al_2O_3 /Aluminid Gradientenwerkstoffen angewendet [61]. Bei diesem Verfahren wird der Vorkörper aus einer Keramik und einem Metalloxid hergestellt. Das Metalloxid wird dann durch das flüssige infiltrierte Al reduziert.

Verfahren mit festen Ausgangsstoffen

In der Regel bestehen die Herstellungsmethoden, die feste Ausgangsstoffe benutzen, aus zwei Verfahrensschritten. In der ersten Stufe des Herstellungsprozesses wird der Gradient in der gewünschten Bauteilform aufgebaut. Hierfür bietet die Pulvermetallurgie eine Vielzahl von Verfahren. Die zweite Stufe besteht darin, die vorgeformten gradierten Gradientenwerkstoffe mit oder ohne Druckunterstützung thermisch zu verfestigen.

Die Pulvermetallurgie ist das am weitesten verbreitete Verfahren zur Herstellung von gradierten Körpern. Zur Erzeugung des Gradienten werden zunächst Pulvermischungen vorbereitet, die dann in Einzelschritten übereinandergeschichtet werden, wobei sich die Pulverzusammensetzung schrittweise ändert. Auf diese Weise können minimale Schichtdicken bis zu 0,2 mm realisiert werden. Geringere Dicken der homogen zusammengesetzten Schichten werden durch Zentrifugalabscheidung [62, 63] oder verschiedene Sprühtechniken [64] erreicht. Beim Schlickergießen von Pulversuspensionen werden die Schlicker mit kontinuierlich veränderten Zusammensetzungen aufeinandergeschichtet [65]. Weitere Verfahren, mit denen Vorformen hergestellt werden können, sind die Sedimentation, bei der die Trennung der Komponenten durch die Schwerkraft erfolgt, das rechnergesteuerte Freiformverfahren und die Elektrophorese [66 - 68].

Nach dem Aufbau des Gradienten erfolgt die Entbinderung und Verfestigung der vorgeformten Körper in der Regel thermisch. Aufgrund der unterschiedlichen Sinterraten der metallischen und keramischen Komponenten kann es während des Herstellungsprozesses zu Verzug und Rissbildung kommen. Es wird daher häufig eine Druckunterstützung angewendet, die allerdings Einschränkungen in der Bauteilgeometrie mit sich bringt. Durch eine geeignete Wahl der Teilchengrößen der verwendeten Pulver kann dem ungleichen Sinterverhalten entgegengewirkt werden, so dass über einen weiten Temperaturbereich die Sinterschwindung der Mischungen harmonisiert [69].

Für die drucklose Verfestigung der vorgeformten Gradientenwerkstoffe stehen zum einen das

konventionelle Sintern, das Mikrowellensintern, die Erwärmung durch exotherme Reaktion im Sintergut (Self Combustion Heated Synthesis – SHS) und das elektrisch aktivierte Reaktionsintern (Field Activated Combustion Synthesis - FACS) zur Verfügung [70 - 73]. Ein Teil dieser Verfahren kann durch Druck unterstützt werden. Für die druckunterstützte Verfestigung stehen das Heißpressen (die Erwärmung erfolgt in einem axialen Gesenk), das heißisostatische Pressen (HIP) (wie Heißpressen, nur isostatischer Druck), das reaktive Heißpressen (SHS-Heißpressen), SHS unter isostatischem Druck, das elektrisch aktivierte Heißpressen (Plasma Activated Sintering – PAS) oder das elektrisch aktivierte Heißpressen mit reaktiven Pulvermischungen (FACS – Heißpressen) zur Verfügung [74 - 78]. Bei der Explosionsverdichtung erfolgt die Verfestigung allein unter dem Druck der Druckwelle der Explosion [79]. Die verwendeten Materialkombinationen umspannen ein ebenso weites Feld. Als Beispiel seien hier ZrO_2/NiCr , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{TiO}_5$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$, Ti/Co oder Ti/Hydroxylapatit genannt [65, 80 - 82].

In der vorliegenden Arbeit wurden Proben untersucht, die mit Hilfe des drucklosen Mikrowellensinterverfahrens hergestellt wurden. Nach der oben beschriebenen Grünlingsherstellung erfolgte die Sinterung in einem Mikrowellenofen mit konventioneller Zusatzheizung. Hierbei wird das Material durch die Umwandlung der Energie eines hochfrequenten elektromagnetischen Feldes in Wärme erhitzt. Die für den Sinterprozess nötige Hitze entsteht direkt im Werkstoff als Folge der dielektrischen Verluste.

2.3 Einsatzmöglichkeiten von Metall/Keramik Verbindungen

Aufgrund der relativ kurzen Zeit der intensiven Forschung auf dem Gebiet der Gradientenwerkstoffe wurde bisher nur in wenigen Anwendungsbereichen ein Stadium erreicht, dass einen industriellen Einsatz dieser Werkstoffe gestattet. In einigen Fällen werden Gradientenwerkstoffe bereits angewendet und sind kommerziell erhältlich. Bei diesen Produkten handelt es sich um gradierte Gläser oder Polymere, die relativ einfach herzustellen sind. Bei Gradientenwerkstoffen aus Materialien mit stark unterschiedlichen Eigenschaften, wie beispielsweise Keramik/Metall- oder auch Keramik/Keramik-Verbundwerkstoffen, wurden bisher lediglich Untersuchungen im Labormaßstab durchgeführt. Die diesbezüglichen Arbeiten befinden sich noch in der Entwicklungsstufe, der Phase der Charakterisierung bzw. der Testphase. Durch die Kombination der unterschiedlichen Eigenschaften liegt hier aber noch das größte Innovationspotential (vgl. Abb. 2.3–1), es können daher nur mögliche Anwendungsgebiete vorgestellt werden.

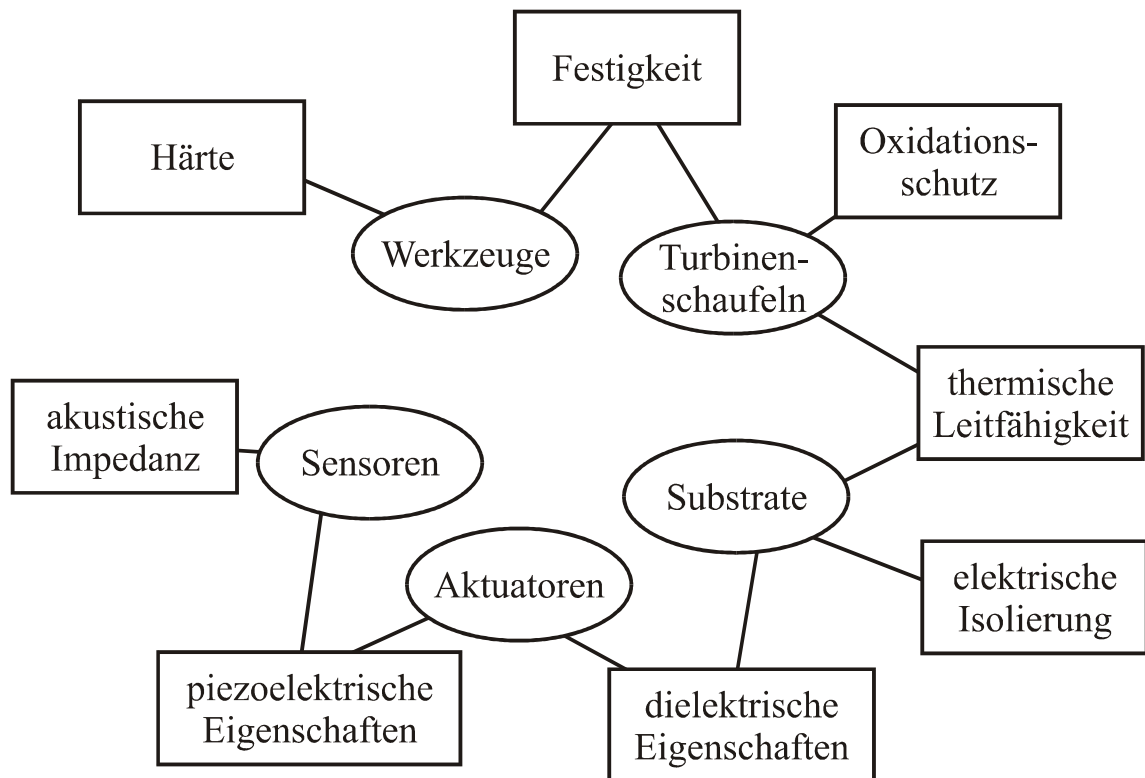


Abb. 2.3–1: Beispiele für Eigenschaftskombinationen von Gradientenwerkstoffen und für ihre potentiellen Anwendungsgebiete nach [27]

Medizinische Implantate

Dental- oder Gelenkprothesen müssen an der Oberfläche sehr gut bioverträglich sein und zudem im Inneren eine gute mechanische Festigkeit aufweisen. Die Bioverträglichkeit der Implantate wird durch eine Schicht aus Hydroxylapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) gewährleistet, während eine Titanlegierung im Inneren die mechanischen Anforderungen erfüllt. Die Anhaftung zwischen Hydroxylapatit und Metall ist aber so gering, dass oft eine Ablösung der Schicht an der Grenzfläche beobachtet wird. Eine bessere Anhaftung an Titan weisen einige Gläser auf. Eine Beschichtung der Titanlegierung mit einer gradierten Glasschicht mit zur Oberfläche steigendem Hydroxylapatitgehalt und steigender Porosität zeigte dagegen eine exzellente Adhäsion [83]. Eine Verbesserung der Lebensdauer solcher Gelenkprothesen oder Dentalimplantate aufgrund der minimierten Unterschiede der thermischen und elastischen Eigenschaften von Substrat und Glas konnte bereits nachgewiesen werden [84].

Piezoelektrische Aktuatoren

Piezoelektrische Keramiken werden als akustische Sensoren, Mikropositionierer oder auch als Aktuatoren verwendet. In solchen Anwendungen werden von den Aktuatoren große Verstell-

wege verlangt, die von konventionellen Piezokeramiken nicht bewerkstelligt werden können. Es wurden daher u.a. bimorphe Biegewandler aus zwei Schichten entwickelt. Eine Schicht hat eine hohe piezoelektrische Konstante und eine niedrige Dielektrizitätskonstante während die andere Schicht genau entgegengesetzte Eigenschaften aufweist. Diese Schichten sind meist durch ein Epoxydharz verbunden. Durch die mangelnde Zuverlässigkeit der Werkstoffverbindung und der damit verminderten mechanischen Integrität ist die Lebensdauer der Bauteile herabgesetzt. Mit Hilfe einer Gradierung der piezoelektrischen Aktuatoren kann hingegen die Temperaturfestigkeit, Haftfestigkeit und damit auch die Betriebssicherheit verbessert werden [85, 86].

Thermoelektrische Wandler

Die Energieumwandlung in thermoelektrischen Wandlern basiert auf dem Wärmefluss zwischen kalten und warmen Bereichen des Bauteils. Aufgrund des sog. Seebeck-Effekts baut sich durch dieses Temperaturfeld eine elektrische Spannungsdifferenz auf. Dieses Potential bewirkt einen Elektronenfluss und es entsteht elektrische Energie. Der Wirkungsgrad dieser Wandler hängt von verschiedenen physikalischen Eigenschaften ab. Er sinkt mit steigender Wärmeleitfähigkeit und steigt mit zunehmender elektrischer Leitfähigkeit und zunehmendem Seebeck-Koeffizienten. Diese Eigenschaften sind allerdings auch temperaturabhängig und für jedes Material existiert eine optimale Arbeitstemperatur. Ziel ist es daher, über einen Zusammensetzungsgradienten die Verteilung der optimalen Arbeitstemperatur so in dem thermoelektrischen Wandler anzupassen, dass sie mit dem vorhandenen Temperaturgradienten übereinstimmt [87]. Die bisher untersuchten thermoelektrischen Wandler mit gradiertem Zusammensetzung können aus Mehrschichtanordnungen wie $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PbTe}$, $\text{Ni}/\text{n-PbTe}$, $\text{Ni}/\text{p-Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ oder auch $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ bestehen [88, 89]. Auf diese Weise sind erhebliche Wirkungsgradsteigerungen im Vergleich zu monolithischen oder zweiphasigen Energiewandlern möglich [90].

Neben den thermoelektrischen Wandlern kann auch bei den Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC) der Wirkungsgrad durch eine den Anforderungen angepasste Zusammensetzung gesteigert werden. In Brennstoffzellen wird chemische Energie bei Temperaturen um 900°C direkt in elektrische Energie umgewandelt. Das Kathodenmaterial sollte daher neben einer hohen elektrischen Leitfähigkeit auch chemische Trägheit gegenüber dem Elektrolyten und kompatible thermische Ausdehnungskoeffizienten mit anderen Teilen der Brennstoffzelle aufweisen. Im Vergleich zu konventionellen Brennstoffzellen haben solche mit gradiert zusammengesetzten Elektroden hier eine Reihe von Vorteilen: sie erlauben den Einsatz von Werkstoffen mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und können gleichsam die elektrochemisch aktive Grenzfläche erhöhen, was zu einer gesteigerten Energieausbeute führt [91]. Werkstoffe für Energiewandler sind oft hohen Wärmeströmen ausgesetzt. Sie sollten daher eine gute thermische Widerstandskraft und Wärmeleitfähigkeit besit-

zen. Zur Zeit werden Wolfram oder Wolframverbundwerkstoffe an reines Kupfer gelötet. Unter hoher thermischer Last entstehen aufgrund der thermischen Spannungen Risse, die schnell zum Versagen des Bauteils führen. Eine Gradierung der Zusammensetzung zwischen Kupfer und dem Wolfram-Komposit führt zu einer verbesserten Temperaturwechselbeständigkeit [92]. Als weitere Materialkombinationen im Anwendungsbereich der Energiewandler sind Ni/ZrO₂, nichtrostender Stahl/ZrO₂, TiN/Cu als Zwischenschicht untersucht worden [93, 94]. Die Zukunft dieser Energiewandler muss unter dem Aspekt ihres potentiellen Beitrages zur globalen Energieversorgung insbesondere in einem „Szenario des Atomausstiegs“ beurteilt werden. Aber auch in Miniatursystemen können sie beispielsweise als Sensor eingesetzt werden.

Verschleißschuttschichten

Die Anforderungen an Hartmetalle, wie WC/Co, Al₂O₃-TiC/Ni oder auch Al₂O₃-Cr₃C₂/Ni, die beispielsweise im Bereich des Bergbaus eingesetzt werden, sind eine hohe Verschleißfestigkeit und Zähigkeit. Die Verschleißfestigkeit kann durch eine harte Oberflächenschicht und mit Kugelstrahlen eingebrachte Druckeigenspannungen erhöht werden. Bei beschichteten Werkzeugen besteht allerdings eine erhöhte Gefahr der Delamination der Oberflächenschicht und damit einer verkürzten Lebensdauer. Durch eine Gradierung des Phasengehalts der Binderphase vom Inneren zur Oberfläche des Werkzeugs kann eine Verbesserung beider Eigenschaften erreicht werden. Aufgrund der Druckeigenspannungen im oberflächennahen Bereich konnte der Co-Gehalt von 6% auf 3% reduziert werden [95]. Der Hauptvorteil der gradierten Beschichtung liegt in dem wesentlich verbesserten Haftvermögen der Schicht [96]. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine gradierte Zusammensetzung sowohl die Lebensdauer als auch die Schneidpräzision eines diamantenbeschichteten Werkzeugs erhöht werden können [97]. Des weiteren konnte durch eine Gradierung an der Bauteiloberfläche die Rissbildung unter äußerer Last und damit auch der Verschleiß erheblich vermindert werden [98].

Wärmedämmschichten

Eines der Hauptgebiete im Bereich der Gradientenwerkstoffforschung sind Wärmedämmschichtsysteme für Wiedereintrittsfahrzeuge, Raumfahrt, Turbinen und Verbrennungsmaschinen. Die Anforderungen, die an Werkstoffe für diese Einsatzgebiete gestellt werden, sind hohe Thermoschock- und Oxidationsbeständigkeit, die Fähigkeit großen Temperaturunterschieden innerhalb geringer Dicke zu widerstehen und gute Wärmedämmeigenschaften. Im Turbinen und Triebwerkbereich werden zudem noch ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, wie Festigkeit, Kriech- und Ermüdungswiderstand, bei hohen Temperaturen verlangt. Die Fähigkeit der Gradientenwerkstoffe, unterschiedliche Eigenschaften in einem Verbundwerkstoff miteinander kombinieren zu können, macht sie gerade für solche Anwendungen interes-

sant. So konnte ein SiC-C/C-C FGM einem Temperaturgradienten von 1500K widerstehen, ohne zu versagen [99]. Prototypen dieses Materialsystems zeigten ebenfalls einen verbesserten Hitzeschutz im Gegensatz zu konventionellen C/C Verbunden [100].

Wärmedämmschutzschichten für Turbinenschaufeln bestehen aus einer MCrAlY-Haftschrift für einen verbesserten Oxidationsschutz und verbesserte Anhaftung am Substrat und der Schutzschicht aus Zirkonia für die Wärmedämmung. Diese Schichtsysteme weisen aber eine schlechte Haftung der Schichten auf dem Substrat auf, was zu einem großflächigen Abplatzen der Schichten und damit zu einer geringeren Lebensdauer führt. Da dies bei einem Einsatz unter den angestrebten Temperaturen von 1400°C zu einer Zerstörung der Turbine führen würde, werden Wärmeschutzschichten bisher nicht in das Turbinen-Design integriert [101, 102]. Wärmedämmschichtsysteme aus ZrO_2 und MCrAlY werden daher nur zum zusätzlichen Schutz (sog. Bandagenanwendungen) der stark beanspruchten Bereiche verwendet, ohne aber ihr Leistungsvermögen in die Konstruktion der Turbine mit einzubeziehen [103]. Als versagensrelevante Ursachen werden in diesem Zusammenhang Spannungssingularitäten an den Grenzflächen der Schichtverbundsysteme diskutiert [104, 105]. Gradierte Wärmedämmschichten aus NiCrAlY/ ZrO_2 hingegen zeigen eine verbesserte Thermoschockbeständigkeit als konventionelle Schichtverbundsysteme [106, 107]. Aufgrund der höheren Bruchzähigkeit der gradierten Beschichtungen wird das Risswachstum parallel zur Grenzfläche verlangsamt und somit der Ablösungswiderstand verbessert [108].

Zirkonia hat aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit exzellente Wärmedämmeigenschaften, aber nur eine sehr begrenzte Wirksamkeit gegen Sauerstoffdiffusion. Aufgrund der schlechten Oxidationsbeständigkeit der gradierten Verbunde und den ausgedehnten Bereichen der Metall/Keramik-Grenzflächen wird die metallische Phase oxidiert und damit die Lebensdauer und entsprechend die Brauchbarkeit der gradierten Wärmedämmsysteme begrenzt [109, 110]. Gegenwärtig werden Schichtsysteme bestehend aus einer Diffusionsschutzschicht, beispielsweise aus Al_2O_3 , und einer Wärmedämmschicht aus einer hitzeisolierenden Keramik (z.B. ZrO_2) vorgeschlagen [36]. Aber auch der Zusatz von ZrSiO_4 als dritter Phase in einem 8Y- ZrO_2 /NiCr8020 Gradientenwerkstoff zeigte bereits eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit gegenüber den herkömmlichen gradierten Materialien aus zwei Phasen [107, 111]. Es wurden noch eine Reihe anderer Materialkombinationen hinsichtlich einer Anwendung als Wärmedämmschutzschicht untersucht [112, 113]. Eine gute Thermoschockbeständigkeit kann sich zudem vorteilhaft auf andere Anwendungen wie beispielsweise in chemischen Reaktoren oder als Hochtemperatur-Verschleißschutzschicht auswirken [114].

2.4 Einfluss von Zusammensetzungsgradienten auf die thermomechanischen Eigenschaften

Wenn verschiedenartige Werkstoffe, wie beispielsweise ein Metall und eine Keramik, verbunden oder vermischt werden, so entstehen durch Temperaturwechsel, die dem Herstellungsprozess zugrunde liegen oder unter Betriebsbedingungen auftreten können, hohe thermische Spannungen als Folge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der am Gefüge beteiligten Phasen. In gleicher Weise bilden sich in einem mehrphasigen Gefüge aufgrund der verschiedenen elastischen und plastischen Eigenschaften der einzelnen Werkstoffkomponenten unterschiedliche lokale Verformungsfelder unter Einfluss einer von außen anliegenden mechanischen Last. Diese Fehlanpassungen oder Inkompatibilitäten der thermomechanischen Deformationen können innere Spannungen verursachen. Diese Spannungen beeinflussen die Festigkeit und das Versagensverhalten dieser Werkstoffkombinationen entscheidend und können so die Herstellung einer zuverlässigen Verbindung verhindern.

Für die Charakterisierung von Gradientenwerkstoffen ist die genaue Kenntnis des Mikrostrukturgradienten von besonderer Bedeutung, da er wesentlich die physikalischen Eigenschaften des Werkstoffverbundes beeinflusst. Die genaue Kenntnis der lokalen physikalischen Eigenschaften ist wiederum Voraussetzung für die Modellierung der thermomechanischen Eigenschaften und der geeigneten Ausführung der Gradierung.

Zur Beschreibung der Zusammensetzungsverteilung in einem eindimensionalen Gradientenwerkstoff wurde folgendes Modell entwickelt [115]:

$$f(z) = (f_i - f_0) \left[\frac{z - z_0}{z_i - z_0} \right]^n \quad (1)$$

f ist hierbei die Zusammensetzung, z die Dicke und n der Exponent mit dem die Zusammensetzungsverteilung der Gradientenprofile kontrolliert werden kann. Die Variablen z_0 und z_i repräsentieren die Dicke der nicht-gradierten Schichten an der inneren und äußeren Grenzfläche, während f_0 und f_i die entsprechenden Grenzzusammensetzungen beschreiben. Über eine Änderung der Parameter (f_0 , f_i , z_0 , z_i , n) der Verteilungsfunktion $f(z)$ kann die Zusammensetzungsverteilung variiert werden (vgl. Abb. 2.4–1a). Mit c als Konzentration, d als Dicke der Gradierung und x als relativer Abstand von der Grenzfläche wird die Funktion $f(z)$ oft nur für den Bereich der Gradierung wiedergegeben [116].

$$c = \left(\frac{x}{d} \right)^n \quad (2)$$

In Abb. 2.4–1 sind die Beziehungen nach Gl. (1) und Gl. (2) graphisch veranschaulicht.

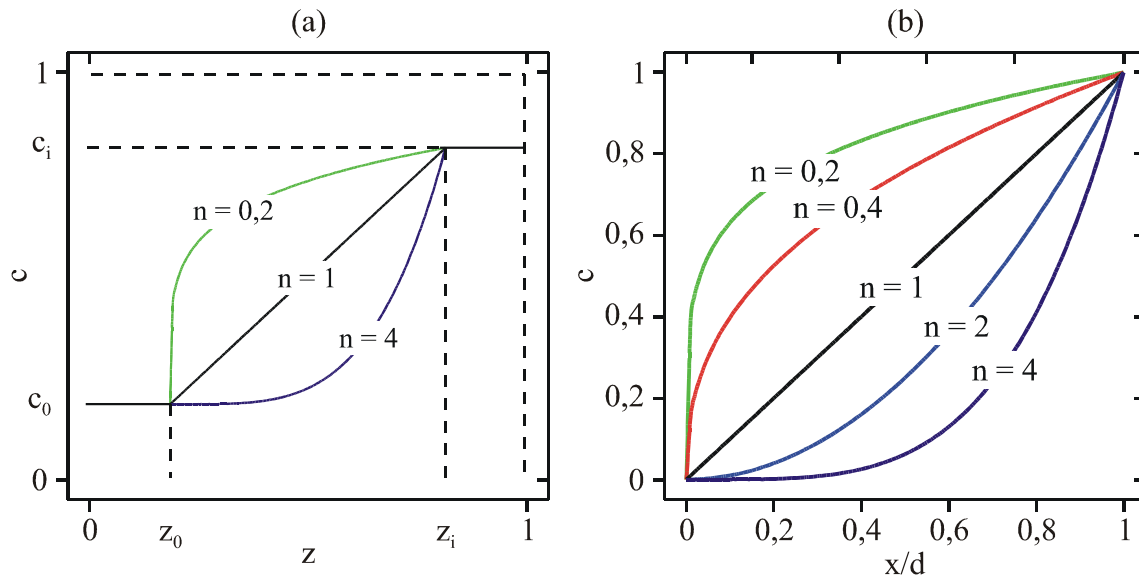


Abb. 2.4–1: Zusammensetzungsverteilungen in Gradientenwerkstoffen
a) nach Gl. (1) und b) nach Gl. (2) [115, 116]

Das Verhalten eines Werkstücks wird maßgeblich durch die physikalischen Eigenschaften und insbesondere die Belastungen unter Betriebsbedingungen beeinflusst. Das Problem, die effektiven thermophysikalischen Eigenschaften in heterogenen Werkstoffen zu bestimmen, ist seit langem bekannt [117, 118]. Für die Bestimmung der thermophysikalischen Eigenschaften in gradierten Strukturen ist es nicht ausreichend, die Konzentration c der Komponenten als eine Funktion des Raumes zu kennen, sondern es ist weiterhin nötig, das lokale Gefüge zu ermitteln. Die lokalen, über ein hinreichend großes Volumen gemittelten Materialeigenschaften eines Gradientenwerkstoffes, wie beispielsweise thermische Ausdehnung, E-Modul oder Wärmeleitfähigkeit, sind abhängig von der gegenseitigen mikrostrukturellen Anordnung der am Gefüge beteiligten Phasen [119]. In einem Metall/Keramik-Gradientenwerkstoff beispielsweise ändert sich die Gefügeanordnung beider Komponenten von den rein zusammengesetzten Bereichen hin zu netzwerkbildend der jeweiligen Phase mit dem höheren Volumenanteil über interpenetrierendes Netzwerk beider Phasen hin zu Dispersion der Phase mit der geringeren Konzentration. In gleichem Maße ändert sich auch das lokale Werkstoffverhalten von metallisch im metallreichen Bereich bis zu keramikbetont im keramikreichen Bereich. Die jeweils vorliegende Gefügeanordnung ist abhängig von den Volumenanteilen und der Größe der Teilchen der beteiligten Phasen.

Zur Charakterisierung der Gefügeanordnung stehen unterschiedliche Modelle zur Verfügung (vgl. Abb. 2.4–2). Ein Gefüge kann durch die Verhältnisse der Durchmesser der zur Probenherstellung verwendeten Ausgangspulver und durch den Quotienten der Phasenanteile beschrieben werden [120]. Bei der Bestimmung der Korngrößen der Pulver muss hier noch die Koagulation berücksichtigt werden. Mit dieser Methode ist aber lediglich eine qualitative

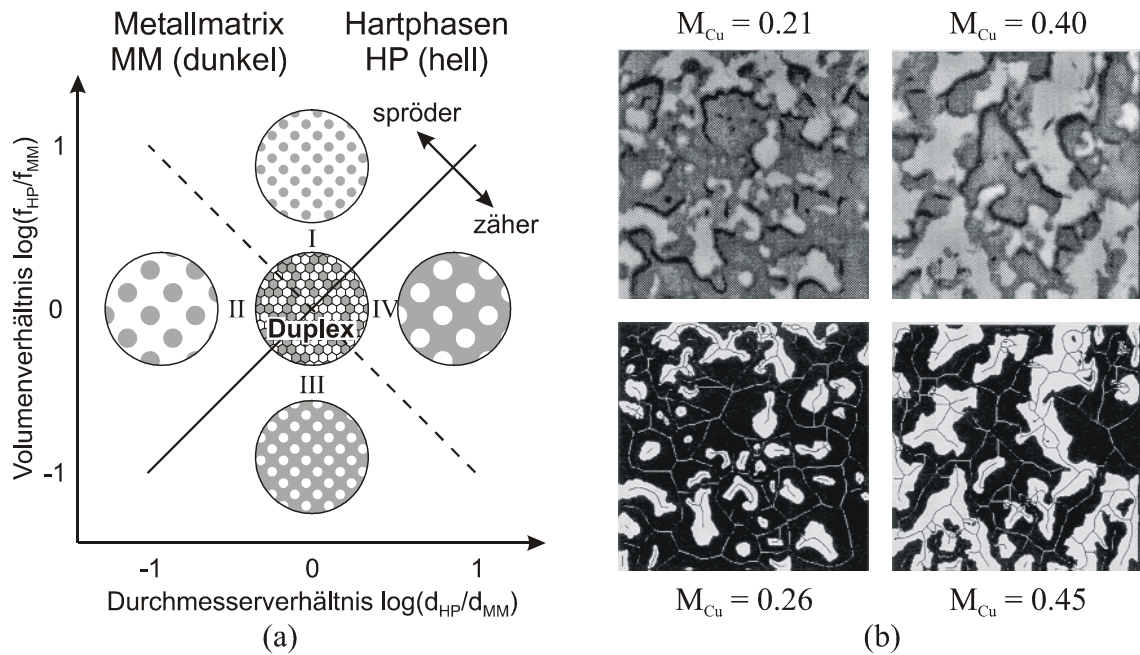


Abb. 2.4–2: Modelle zur Beschreibung der Gefügeanordnung:
a) Hartphasenverbundwerkstoffe [120]; b) Matrizitätsmodell [124]

Einordnung der Gefüge möglich (Abb. 2.4–2a). Um eine Quantifizierung dieses Gefügemerkmals zu erreichen, wurden weiterführende Modelle eingeführt [121, 122]. Bei dem Matrizitätsmodell beispielsweise wird neben dem Volumenanteil der Einzelphasen ein weiterer Gefügeparameter definiert, welcher die gegenseitige Umschließung der Einzelphasen beschreibt. Dieser Parameter wird Matrizität genannt und über ein Bildanalysesystem anhand von repräsentativen Gefügebildern ermittelt. Die Matrizität einer Phase ist hierbei definiert als die Länge der Skelettlinien einer Phase bezogen auf die Summe der Skelettlinien aller anwesenden Phasen (vgl. Abb. 2.4–2b) [123, 124].

Die Ausbildung des Gefüges beeinflusst das elastisch-plastische und thermische Materialverhalten besonders dann entscheidend, wenn sich die beiden Einzelphasen deutlich in ihrem Verformungsverhalten unterscheiden [125]. So konnte bei Untersuchungen der thermischen Mikroeigenspannungsverteilung in Stückverbunden gezeigt werden, dass in einem Gefüge mit einem kugelförmigen Einschluss in einer unendlichen Matrix die Mikroeigenspannungskomponenten in Radialrichtung auch über die Grenzfläche hinweg stetig verlaufen. Das hat zur Folge, dass bei einem Hartphaseneinschluss in einer Metallmatrix nahe der Grenzfläche auch in der metallischen Phase in radialer Richtung Druckeigenspannungen vorliegen. In Umfangsrichtung hingegen wurde aufgrund der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Phasen ein sprunghafter Mikroeigenspannungsverlauf an der Grenzfläche beobachtet (vgl. Abb. 2.4–3a). Überschreiten die Mikroeigenspannungen die Fließgrenze σ_f , so zeigt die Metallmatrix elastisch-plastisches Materialverhalten und es bildet sich eine plasti-

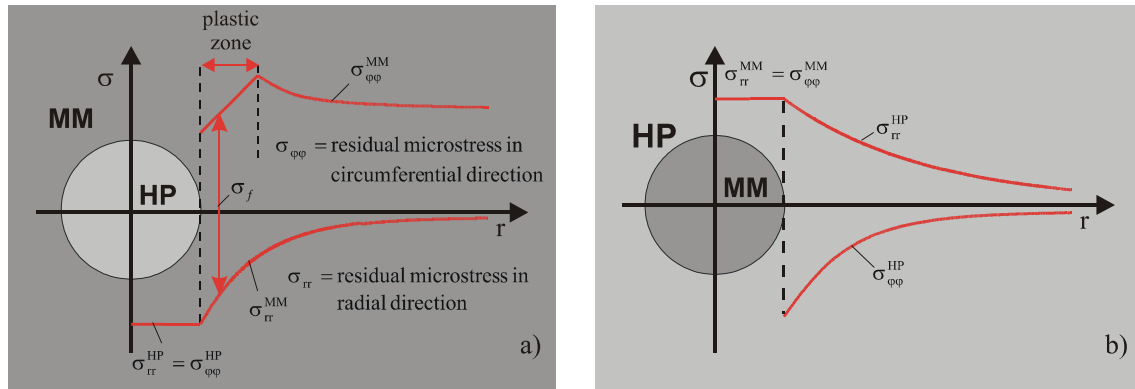


Abb. 2.4–3: Schematische Darstellung des Mikroeigenstressverlaufs in PMMC's:
 a) dispersionsartige Verteilung der Hartphasen in der Metallmatrix;
 b) dispersionsartige Verteilung der metallischen Phase in der Hartphasenmatrix [129]

sche Zone um die dispersionsartig verteilten Hartphasen. Bei einem Gefüge mit Metalleinschlüssen und netzwerkartiger Hartphasenverteilung liegt im Metall ein hydrostatischer Zug-eigenstresszustand vor, während in der Hartphase nahe der Grenzfläche Mikrozugeigenstressspannungen in Radialrichtung und in Umfangsrichtung Mikrodruckeigenstressspannungen zu beobachten sind (Abb. 2.4–3b). Da die Hartphasen aber eine derart hohe Fließgrenze besitzen, verhalten sie sich linear elastisch, so dass sich keine plastisch verformte Zone um die metallischen Einschlüsse bildet [126]. Experimentelle Untersuchungen mit Neutronenstrahlung ergaben, dass bei gleichen Volumenanteilen die Mikrodruckeigenstressspannungen in den Hartphasen mit netzwerkartiger Anordnung höher sind als in Gefügen mit dispersionsartiger Verteilung [127, 128].

Gegenüber konventionellen Zwei-Schicht-Verbundsystemen besitzen Werkstoffe mit einer gradierten Zusammensetzung im Prinzip zahlreiche Vorteile. Eine Gradierung der Zusammensetzung bewirkt eine kontinuierliche Variation der thermomechanischen Kennwerte wie E-Modul, thermische Ausdehnung, Wärmeleitfähigkeit, Bruchzähigkeit und Festigkeit. Unter thermomechanischer Last führt dies zu einer Veränderung der Spannungsverteilung. Hierbei kommt es nicht zu einer generellen Spannungsabsenkung, sondern nur zu deren Umverteilung. Die gradierte Zone muss dafür einen wesentlichen Teil des Bauteils einnehmen, um Einfluss auf das Kräfte- und Momentengleichgewicht nehmen zu können.

Die versagensrelevanten Spannungen, die in einem konventionellen Zwei-Schicht-Verbundsystem durch thermomechanische Last entstehen, sind Axial- und Scherspannungen in der Nähe freier Kanten und Spannungskomponenten in In-plane-Richtung im Inneren des Bauteils an der Grenzfläche [130]. Die Axial- und Scherspannungen können zu Rissen und Delamination an der Grenzfläche der verbundenen Materialien führen, während die Spannungskomponenten parallel zur Grenzfläche Rissbildung senkrecht zur Oberfläche begünsti-

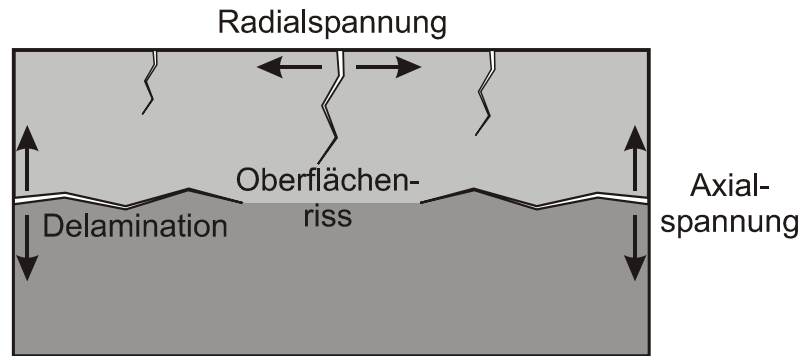


Abb. 2.4–4: Schematische Darstellung der versagensrelevanten Spannungen und der daraus resultierenden Rissbildung in Zwei-Schicht-Verbundsystemen nach [27]

gen und so ein Absplittern oder Aufwölben der Schicht bewirken können. Schematisch ist dies in Abb. 2.4–4 dargestellt [27].

Wenn scharfe Grenzflächen zwischen sehr unterschiedlichen Werkstoffen, wie beispielsweise Metall und Keramik, eine freie Oberfläche des Bauteils erreichen, entstehen in der Umgebung der Diskontinuität der Materialeigenschaften Spannungssingularitäten, die ein hohes Niveau erreichen und damit den Beginn der Rissbildung fördern können [105]. Solche Kanteneffekte sind schematisch in Abb. 2.4–5 dargestellt. Wird der Übergang von einer Zusammensetzung zur anderen weicher gestaltet als bei konventionellen Zweischichtverbunden, so können derartige Kanteneffekte unterdrückt und damit die Schadenstoleranz des Bauteils erhöht werden.

Gradientenwerkstoffe können, zumindest im Prinzip, entworfen werden, um die thermomechanischen Eigenschaften durch die entsprechende Wahl des Profils des Zusammensetzungsgradienten in Hinblick auf die folgenden potentiellen Vorteile einzustellen:

- a) Die Höhe der thermischen Spannungen und die kritischen Orte, an denen sie wirken, können kontrolliert werden [131 - 134].
- b) Der Beginn der plastischen Verformung und des Versagens kann für eine vorgegebene thermomechanische Last verzögert werden [131, 132, 135, 136].
- c) Die Stärke der Spannungskonzentrationen und –singularitäten an freien Kanten kann unterdrückt werden [132, 137].
- d) Im Vergleich zu einem scharfen Übergang kann durch das Einfügen einer kontinuierlichen oder schrittweisen Gradierung die Festigkeit einer Schichtverbindung zweier unterschiedlicher Werkstoffe erhöht werden [46].
- e) Die Triebkraft des Risswachstums entlang und durch eine Grenzfläche kann durch das gezielte Einstellen der mechanischen Eigenschaften der gradierten Zwischenschicht reduziert werden [137 - 139].

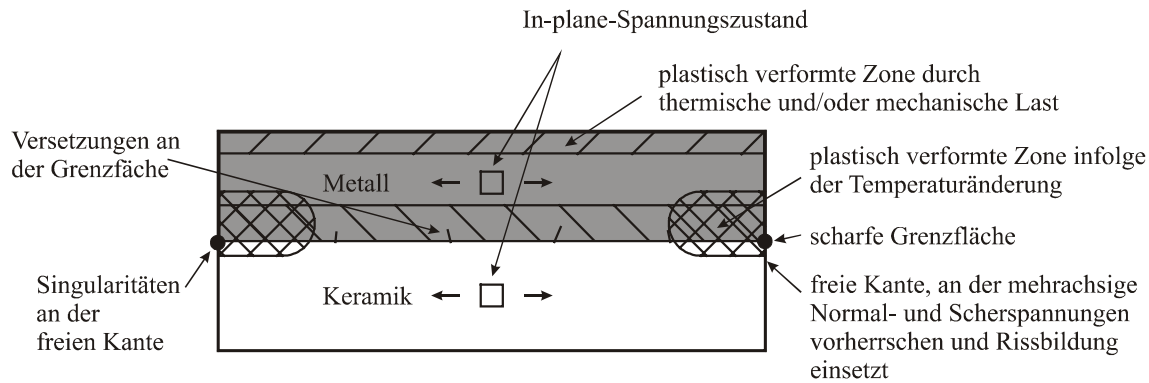


Abb. 2.4–5: Thermomechanische Verformung in einem Metall/Keramik-Zweischichtverbundsystem nach [105]

- f) Die mechanische Integrität einer dicken spröden Beschichtung (2 mm) auf einem duktilen Substrat kann nur durch ein Abscheiden mehrerer Schichten mit schrittweise erhöhtem Keramikgehalt gewährleistet werden. Ein direktes Abscheiden der keramischen Schicht führt zum Bauteilversagen während des Herstellungsprozesses [140].

Für das Design eines Bauteils ist die Gradierung der Zusammensetzung einer Verbindung zweier unterschiedlicher Materialien ein zusätzlicher Parameter, der es erlaubt, das Versagen des Bauteils, das oft auf lokale Überhöhungen der Spannungen zurückzuführen ist, zu kontrollieren und zu verzögern, ohne die Kombination der Materialien oder die Bauteilgeometrie zu verändern. Um für eine bestimmte Materialkombination das optimale Profil des Zusammensetzungsgradienten zu finden, ist es nötig, neben der unter Einsatzbedingungen vorherrschenden thermomechanischen Belastung den Ausgangszustand der Eigenspannungsverteilung nach Vollendung des Herstellungsprozesses zu kennen.

2.5 Methoden der Eigenspannungsanalyse in Gradientenwerkstoffen

Den Eigenspannungsanalyseverfahren kommt im Rahmen der Forschung auf dem Gebiet der Gradientenwerkstoffe eine entscheidende Bedeutung zu. Als Verfahren werden analytische oder numerische Simulationen und experimentelle Methoden eingesetzt. Die Komplexität der Werkstoffgruppe der Gradientenwerkstoffe stellt sehr hohe Anforderungen an die Untersuchungsmethoden.

Bei den Simulationen muss zum einen sowohl das linear-elastische Verhalten der Keramik als auch das elastisch-plastische Werkstoffverhalten des Metalls berücksichtigt werden. Neben der Zusammensetzungsverteilung der am Gefüge beteiligten Phasen, der lokalen Mikrostruktur und dem Größenverhältnis zwischen gradiertem und homogen zusammengesetztem Bereich können auch die Porosität, Mikrorisse und herstellungsverfahrensspezifische Merkmale,

wie beispielsweise das Abschrecken beim Plasmaspritzverfahren oder die Prozesstemperatur und die Atmosphäre, die Eigenspannungsverteilung maßgeblich beeinflussen. Obwohl die Leistungsfähigkeit der Computer in den letzten Jahren erheblich gesteigert werden konnte, können nicht alle nötigen Parameter in den Simulationen berücksichtigt werden. Es müssen in den FEM-Modellen vereinfachende Annahmen gemacht werden, um die Komplexität der Berechnungen einzuschränken und damit das Problem beherrschen zu können. Daher sind für die analytischen und numerischen Simulationen verifizierende experimentelle Untersuchungen nötig [141 - 143].

Experimentelle Untersuchungen der Eigenspannungsverteilung in Gradientenwerkstoffen wurden bisher vergleichsweise wenig durchgeführt. Angewendet wurden hier die Beugungsmethoden mit Hilfe der Röntgen- und der Neutronenstrahlung und auch Durchbiegungsuntersuchungen. Experimentelle Eigenspannungsanalysen wurden an einer heiß-isostatisch gepressten Ni/Al₂O₃-Verbindung mit Hilfe der Röntgen- und Neutronenbeugung durchgeführt [141]. An plasmagespritzten gradierten Beschichtungen, bestehend aus Ni/Al₂O₃ und NiCrAlY/(Y)ZrO₂, wurde zusätzlich der Eigenspannungszustand aus der Krümmung nach dem elektrochemischen Abdünnen bzw. nach unterschiedlichen Beschichtungsdicken bestimmt [144 - 146]. Weitere Untersuchungen dieser Art wurden an einer Cu/Ni/Cu gradierten Platte durchgeführt. In einer gesinterten Platte aus einem NiCr8020/3Y-ZrO₂/NiCr8020 Gradienten ist die Eigenspannungsverteilung röntgenographisch ermittelt worden [142, 143].

Mit Hilfe der Neutronenstrahlung wurden Eigenspannungsanalysen an plasmagespritzten gradierten Beschichtungen aus Ni/Al₂O₃ und NiCrAlY/(Y)-ZrO₂ und heiß-isostatisch gepressten Gradientenwerkstoffen aus Ni/Al₂O₃ durchgeführt. Für die Untersuchungen der plasmagespritzten Gradientenwerkstoffe wurden zwei unterschiedliche experimentelle Anordnungen verwendet. Mit einem Streuvolumen von 0,5x0,5x7 mm wurde bei einer Probe mit einer vergleichsweise dicken Beschichtung die Eigenspannungsverteilung über die Gradierung untersucht, während bei den Werkstücken mit den üblichen, dünnen Schichten mit einem Volumenelement von 5x5x5 mm die mittleren Eigenspannungen in der gesamten Beschichtung ermittelt wurden [144]. Bei den heiß-gepressten Gradientenwerkstoffen wurden lediglich die Eigenspannungen in dem Alumina mit einem Phasengehalt von 60-100Vol.% Keramikgehalt bestimmt. Aussagen über den Makro- oder Mikro eigenspannungszustand waren hier nicht möglich [141]. Im Vergleich zu Synchrotronstrahlungsquellen sind aufgrund des geringen Neutronenflusses bei diesen Experimenten höhere Messzeiten nötig oder es ist nur eine geringe Ortsauflösung möglich. Zudem ist es bei geringen Volumenanteilen zunehmend schwierig, die sich gegenseitig überlagernden Intensitäten der anwesenden Phasen zu trennen.

Mit Hilfe der konventionellen Röntgenstrahlung sind nur Analysen der oberflächennahen Bereiche möglich, da diese Strahlung nur wenige µm in den Werkstoff eindringen kann. Um mit dieser Methode dennoch den Eigenspannungszustand im Inneren des Gradientenwerkstoffs untersuchen zu können, müssen Schichten senkrecht zum Zusammensetzungsgradienten ab-

getragen werden. Die Schichten können mit Hilfe einer Diamantsäge abgetrennt werden, was aber zur Folge hat, dass durch den Trennprozess zusätzlich Eigenspannungen an der Oberfläche entstehen [142, 143]. Die Ergebnisse der Analysen müssen aufgrund der mechanischen Bearbeitung dann anschließend anhand von Vergleichsmessungen korrigiert werden. Eine weitere Methode, die Schichten zu entfernen, ist das elektro-chemische Ätzen [142, 147, 148]. Es ist aber problematisch, eine Ätzlösung zu finden, die beide Phasen gleichermaßen entfernt. Für nicht leitende Materialien, wie Keramiken und Polymere, ist dies sehr schwer, wenn nicht gar unmöglich.

Bei beiden Methoden muss zudem noch eine weitere Korrektur der Ergebnisse durchgeführt werden, da das Abtrennen einer Schicht zu einem veränderten Eigenspannungszustand in dem verbleibenden Werkstück führt. Wenn beispielsweise eine unter Druckeigenspannung stehende Schicht von dem Bauteil abgetrennt wird, führt das zu einem veränderten Gleichgewichtszustand in den übrigen Schichten. Teilweise werden diese Eigenspannungsänderungen durch eine Probenkrümmung kompensiert. Diese Methode kann daher nur angewendet werden, wenn gewährleistet ist, dass sich die Probe nach dem Abtrennen der Schicht nicht verformen kann, entweder durch die Wahl der entsprechenden Probendimensionen im Vergleich zu den abgelösten Schichten, oder dadurch, dass die Probe während des Ablösens fest eingespannt wird [142].

Die Verformung des Bauteils kann aber auch zur Bestimmung des Eigenspannungszustandes herangezogen werden, da die Eigenspannungen in der abgelösten Schicht in direktem Zusammenhang mit der Deformation des Werkstückes stehen [144, 147, 148]. Es wurden auch Untersuchungen nach einzelnen Beschichtungsstufen beim Plasmaspritzen durchgeführt. Über die Veränderung der Probenkrümmung nach einem Beschichtungsschritt konnte so der Eigenspannungszustand in der zuletzt aufgetragenen Schicht ermittelt werden [145]. Mit diesem Verfahren kann aber nicht analysiert werden, wo die Spannungen in der zuletzt aufgetragenen Schicht von dem übrigen Werkstoffverbund kompensiert werden. Im Vergleich zu den diffraktometrischen Methoden sind hierbei zudem lediglich Rückschlüsse auf den Makroeigenspannungszustand möglich.

Keine der Methoden liefert ein vollständiges Bild der Eigenspannungsverteilung in Gradientenwerkstoffen. So kann eine Untersuchung der Krümmung die makroskopischen Anteile der Eigenspannungen aufgrund der thermischen Fehlanpassung von den prozessbedingten Anteilen trennen, während mit den Beugungsmethoden auch phasenselektive Informationen ermittelt werden können. Die Verfahren müssen daher kombiniert eingesetzt werden, um ein möglichst genaues Bild der Mikro- und Makroeigenspannungsverteilung zu erhalten. Ein Vergleich der bisher eingesetzten experimentellen Methoden zur Eigenspannungsanalyse ist in Tab. 2 dargestellt.

Tab. 2: Vergleich der experimentellen Untersuchungsmethoden zur Eigenspannungsanalyse in Gradientenwerkstoffen [144]

Verfahren	Durchbiegung	Neutronenbeugung	Röntgenbeugung
Art des Verfahrens	zerstörendes Verfahren	zerstörungsfreie Verfahren	
Informationen über den Eigenspannungszustand	Makroeigenspannungen ⇒ Trennung von Eigenspannungen aufgrund thermischer Fehlanpassung und Abschreckung	phasenspezifische Eigenspannungen ⇒ Makro- und Mikroeigenspannungen; durch Entfaltung eingeschränkte Trennung von Eigenspannungen aufgrund thermischer Fehlanpassung und Abschreckung möglich	
Anforderungen an die Probengeometrie	dünne, flache Schichten	dickere Schichten	keine Anforderungen
Ortsauflösung	axial: ca. 0,05 - 0,1 mm radial: Mittelwert über Probenoberfläche	mm ³ -Bereich	<40µm Eindringtiefe lateral: mm ² -Bereich
Versuchsdurchführung	einfach	komplex, zeitintensiv	einfach

3 Grundlagen der angewandten diffraktometrischen Untersuchungsmethoden

Die Beugungsverfahren sind aufgrund ihres hohen Informationsgehaltes eine unverzichtbare Methode zur zerstörungsfreien Untersuchung der unterschiedlichsten Werkstoffeigenschaften. Werden kristalline Materialien mit Röntgen- oder Neutronenstrahlung beleuchtet, so kommt es zu Interferenzerscheinungen [149]. Konstruktive Interferenz tritt allerdings nur dann auf, wenn der Gangunterschied der an den einzelnen Streuzentren des Raumgitters entstehenden Elementarwellen gerade ein ganzzahliges Vielfaches n der eingestrahnten Wellenlänge λ ist [150]:

$$n\lambda = 2d(hkl) \sin \theta \quad (3).$$

Der Gangunterschied ergibt sich hierbei aus dem Netzebenenabstand $d(hkl)$ und dem Beugungswinkel θ . Anhand von Lage, Intensität und Profil der einzelnen Beugungsreflexe können eine Vielzahl an Informationen über das jeweilige Material gewonnen werden. Die Linienlage lässt beispielsweise Rückschlüsse auf die Kristallstruktur, die Phasenzusammensetzung und die Eigenspannungen zu. Aus der Intensität lassen sich Aussagen über die einzelnen Phasengehalte, die Textur oder Informationen über Schichtdicken gewinnen, während aus dem Linienprofil die Versetzungsdichte und die Größe der kohärent streuenden Bereiche ermittelt werden können [151].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu den diffraktometrischen Untersuchungen Röntgen-, Neutronen- und Synchrotronstrahlung eingesetzt. Neben den konventionellen winkeldispersiven Verfahren kamen auch energiedispersive Methoden zur Anwendung. Aus der Linienlage wurde die Zusammensetzung des Gefüges qualitativ und die Eigenspannungsverteilung bestimmt. Die Integralintensitäten wurden zur Ermittlung der Volumenanteile der anwesenden Phasen und die Linienprofile zur Bestimmung der Versetzungsdichte und der Größe der kohärent streuenden Bereiche herangezogen.

3.1 Quantitative Phasenanalyse

Als Grundlage für die quantitative Phasenanalyse dient die integrale Intensität I_{hkl} eines Beugungsreflexes, die die Streukraft der unterschiedlichen Atomsorten widerspiegelt. Die gemessene Integralintensität $I_{\alpha,hkl}$ der Beugungsinterferenz der Phase α ist direkt zum streuenden Volumenanteil V_{α} dieses Gefügebestandteils proportional [152]:

$$I_{\alpha,hkl} = K_0 R_{\alpha,hkl} \frac{1}{2\mu'_{\alpha}} V_{\alpha} \quad \text{mit} \quad K_0 = \frac{I_0 e^4 \lambda^3 Q}{m_e^2 c^4} \quad (4).$$

Dabei beschreibt μ'_α den modifizierten Schwächungskoeffizienten der Phase α , der von der Korngröße und der Zusammensetzung des Werkstoffes abhängig ist, I_0 die Primärintensität, e die Elementarladung, Q den Querschnitt des einfallenden Röntgenstrahlbündels, m_e die Elektronenmasse und c die Lichtgeschwindigkeit. $R_{\alpha,hkl}$ wird durch mehrere physikalische Parameter bestimmt:

$$R_{\alpha,hkl} = \left(\frac{|F|}{V} \right)^2 HPL \quad (5).$$

Dabei ist V das Volumen der Elementarzelle, $|F|$ der Strukturfaktor, H der Flächenhäufigkeitsfaktor, P der Polarisationsfaktor und L der Lorentzfaktor.

Bei einem zweiphasigen Gefüge mit einem Metall- (M) und einem Keramikbestandteil (K) berechnet sich nach [153] der Volumenanteil bzw. der Gewichtsanteil einer Phase aus

$$V_M = \frac{100 \text{ Vol.\%}}{1 + \frac{I_{K,h'k'l'}}{I_{M,hkl}} \cdot \frac{\mu'_K}{\mu'_M} \cdot \frac{R_{M,hkl}}{R_{K,h'k'l'}}} \quad \text{bzw.} \quad G_M = \frac{100 \text{ Gew.\%}}{1 + \frac{I_{K,h'k'l'}}{I_{M,hkl}} \cdot \frac{\mu'_K}{\mu'_M} \cdot \frac{R_{M,hkl}}{R_{K,h'k'l'}} \cdot \frac{\rho_K}{\rho_M}} \quad (6a, b).$$

Wird zur Bestimmung des Anteils einer Phase als äußerer Standard S derselbe Reflex hkl mit der Intensität I_s dieser Substanz in bekannter Zusammensetzung verwendet, vereinfachen sich die Gl. (6a, b) zu

$$V_M = \frac{100 \text{ Vol.\%}}{1 + \frac{I_{S,hkl}}{I_{M,hkl}} \cdot \frac{\mu'_K}{\mu'_M}} \quad \text{bzw.} \quad G_M = \frac{100 \text{ Gew.\%}}{1 + \frac{I_{S,hkl}}{I_{M,hkl}} \cdot \frac{\mu'_K}{\mu'_M} \cdot \frac{\rho_K}{\rho_M}} \quad (7).$$

3.2 Eigenspannungsanalyse mit Beugungsmethoden

3.2.1 Definition und Einteilung der Eigenspannungen in mehrphasigen Werkstoffen

Als Eigenspannungen werden diejenigen Spannungen bezeichnet, die in einem abgeschlossenen System vorliegen, auf das keine äußeren mechanischen Kräfte und Momente einwirken und das einem räumlich homogenen und zeitlich konstanten Temperaturfeld unterliegt. Die mit diesen Spannungen verbundenen Kräfte und Momente kompensieren sich daher über jeden Querschnitt des Systems [7].

Neben der Unterteilung nach der Entstehungsursache der Eigenspannungen, wie beispielsweise aus physikalischer Sicht thermische Eigenspannungen, Verformungs-, Umwandlungs- oder Orientierungseigenspannungen [154] bzw. nach technologischen Gesichtspunkten wie Um-

form-, Füge- oder Beschichtungseigenstressungen [155], wird auch die objektbezogene örtliche Verteilung als Unterscheidungskriterium herangezogen [7, 156]:

Eigenstressungen I. Art, σ^I sind über größere Werkstoffbereiche (mehrere Kristallite) nahezu homogen.

Eigenstressungen II. Art, σ^{II} sind innerhalb eines Kristalliten nahezu homogen.

Eigenstressungen III. Art, σ^{III} sind über kleinste Werkstoffbereiche (atomare Bereiche) inhomogen.

Neben den oben genannten Begriffen werden auch noch die Bezeichnungen „Makro-“ bzw. „Mikro-eigenstressungen“ häufig verwendet [157, 158]. Als Makro-eigenstressungen werden die Eigenstressungen I. Art und als Mikro-eigenstressungen werden zusammenfassend die Eigenstressungen II. und III. Art bezeichnet. Makro-eigenstressungen entstehen z.B. als Folge von Temperaturgradienten während der Abkühlung von der Herstellungstemperatur. Eigenstressungen II. Art werden durch unterschiedliche physikalische oder mechanische Eigenschaften der Gefügebestandteile mehrphasiger Werkstoffe hervorgerufen, während Eigenstressungen III. Art z.B. durch Versetzungswechselwirkungen verursacht werden.

Die örtlich wirkende Eigenstressung $\sigma(x,y,z)$ an einem beliebigen Punkt (x,y,z) eines Werkstücks ist daher die Superposition der Eigenstressungen I., II. und III. Art (Abb. 3.2–1):

$$\sigma(xyz) = \sigma^I(xyz) + \sigma^{II}(xyz) + \sigma^{III}(xyz) \quad (8)$$

mit

$$\begin{aligned} \sigma^I &= \left(\int \sigma dV / \int dV \right)_{\text{mehrere Kristallite}} \\ \sigma^{II} &= \left(\int \sigma dV / \int dV \right)_{\text{ein Kristallit}} - \sigma^I \\ \sigma^{III} &= \left(\sigma - \sigma^I - \sigma^{II} \right)_{\text{am Punkt } (x,y,z)} \end{aligned} \quad (9a - c).$$

Mit Hilfe der Beugungsmethoden werden die Spannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ der Phase α bestimmt, die die Mittelwerte der Spannungen über die zur Beugung beitragenden Kristallite wiedergeben. Sie setzen sich aus den Lastspannungen, σ^L , Eigenstressungen I. Art, σ^I , und den über mehrere Kristallite gemittelten Eigenstressungen II. und III. Art, $\langle \sigma^{II} \rangle_\alpha$ bzw. $\langle \sigma^{III} \rangle_\alpha$, zusammen:

$$\langle \sigma \rangle_\alpha = \sigma^L + \sigma^I + \langle \sigma^{II} \rangle_\alpha + \langle \sigma^{III} \rangle_\alpha \quad (10).$$

Anhand der jeweiligen Phasengehalte V_α gewichtet, ergeben sie die Eigenstressungen I. Art [159]:

$$\sum_{\alpha=1}^n V_{\alpha} \langle \sigma \rangle_{\alpha} = \sigma^I \quad (11).$$

Aus den mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_{\alpha}$ und den Eigenspannungen I. Art σ^I lassen sich dann die mittleren Eigenspannungen II. Art $\langle \sigma^{II} \rangle_{\alpha}$ ableiten [161]:

$$\langle \sigma^{II} \rangle = \langle \sigma \rangle_{\alpha} - \sigma^I \quad (12).$$

In mehrphasigen Werkstoffen drücken die auftretenden mittleren Eigenspannungen II. Art $\langle \sigma^{II} \rangle_{\alpha}$ die gegenseitige Verspannung der einzelnen Phasen im Werkstoffgefüge aus und müssen sich in jedem hinreichend großen Teilvolumen V_{α} zwischen den anwesenden Phasen kompensieren [162]:

$$\sum_{\alpha=1}^n V_{\alpha} \langle \sigma^{II} \rangle_{\alpha} = 0 \quad (13)$$

mit V_{α} als Volumenanteil und n als Anzahl der anwesenden Phasen. In einem zweiphasigen Gefüge besitzen folglich die Mikroeigenspannungen der einzelnen Phasen unterschiedliche Vorzeichen, die damit relativ zueinander unter Druck- bzw. Zugspannung stehen.

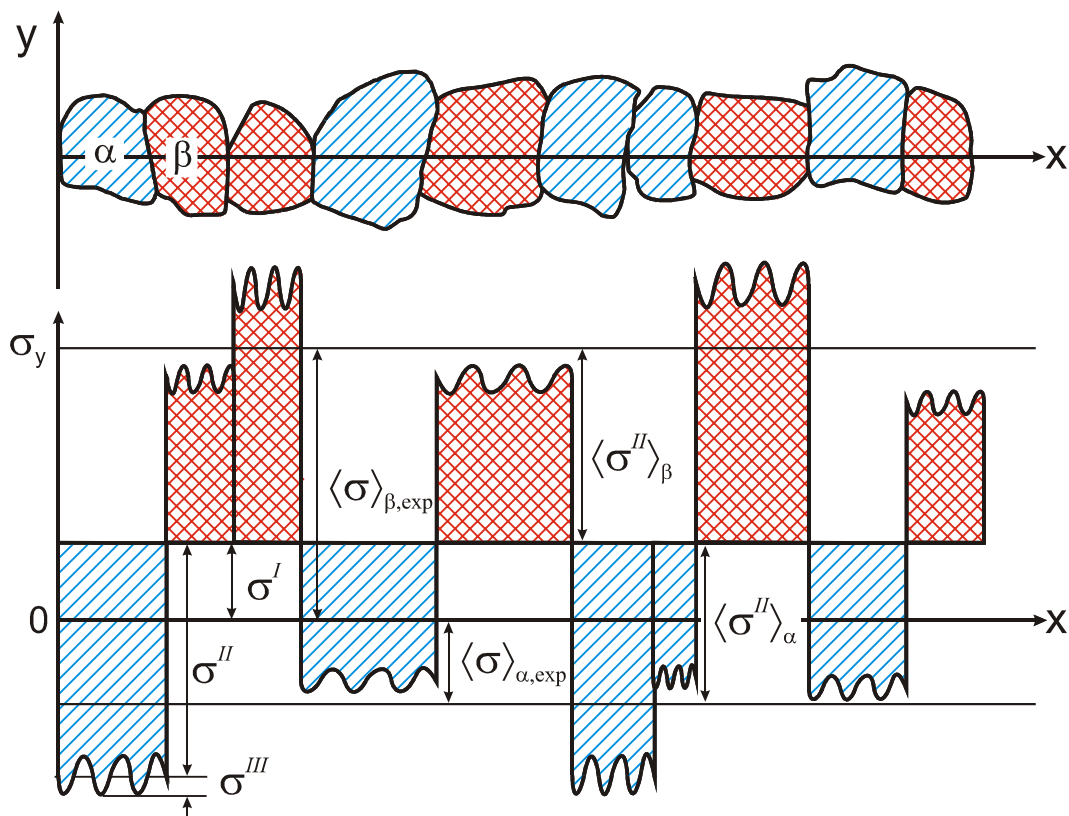


Abb. 3.2–1: Definition der Eigenspannungen in mehrphasigen Werkstoffen [160]

3.2.2 Analyse des oberflächennahen Eigenspannungszustandes

Die Spannungsanalyse mit Beugungsmethoden beruht bei polykristallinen, quasi-isotropen Werkstoffen auf der Ermittlung der Gitterparameter in verschiedenen Richtungen (φ, ψ) bezüglich eines probenfesten Koordinatensystems $\{P\}$ (Abb. 3.2–2). Für eine vorgegebene Messrichtung $\vec{L}_3$ tragen stets all diejenigen Kristallite zur Reflexion bei, deren beugende Netzebenen hkl senkrecht auf $\vec{L}_3$ stehen.

Aus den Netzebenenabständen $d_{\varphi\psi}(hkl)$ der Probe und den Netzebenenabständen des unverspannten Gitters $d_o(hkl)$ lassen sich die Gitterdehnungen $\varepsilon_{\varphi\psi}(hkl)$ berechnen:

$$\varepsilon_{\varphi\psi}(hkl) = \frac{d_{\varphi\psi}(hkl) - d_o(hkl)}{d_o(hkl)} \quad (14).$$

Den röntgenographisch ermittelten Gitterdehnungen werden im weiteren mittels des HOOKEschen Gesetzes Spannungen zugeordnet. Zwischen den in verschiedenen Messrichtungen (φ, ψ) ermittelten Dehnungen $\varepsilon_{\varphi\psi}$ und den auf das Probensystem bezogenen Spannungskomponenten σ_{ij} besteht dabei folgender Zusammenhang [163]

$$\varepsilon_{\varphi\psi}(hkl) = \frac{1}{2} s_2(hkl) \cdot [(\sigma_\varphi - \sigma_{33}) \cdot \sin^2 \psi + (\sigma_{13} \cos \varphi + \sigma_{23} \sin \varphi) \cdot \sin 2\psi] + s_1(hkl) \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (15a)$$

mit

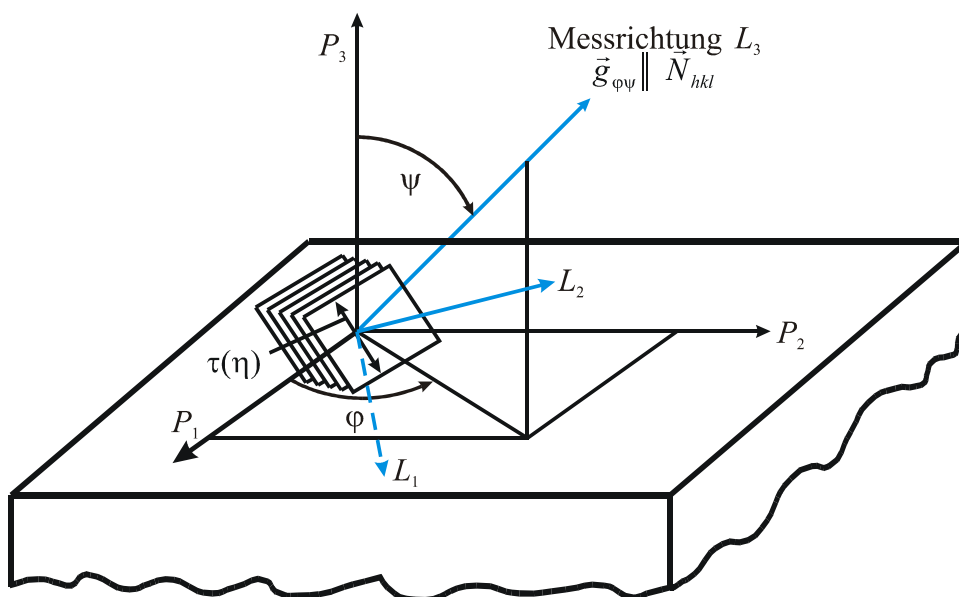


Abb. 3.2–2: Definition des Probensystems $\{P\}$ und des Laborsystems $\{L\}$ bei der röntgenographischen Spannungsermittlung

$$\sigma_{\varphi} = \sigma_{11} \cos^2 \varphi + \sigma_{22} \sin^2 \varphi + \sigma_{12} \sin 2\varphi \quad (15b)$$

und

$$\begin{aligned} s_1(hkl) &= \frac{-\nu(hkl)}{E(hkl)} \\ \frac{1}{2} s_2(hkl) &= \frac{\nu(hkl) + 1}{E(hkl)} \end{aligned} \quad (15c, d)$$

als den richtungsunabhängigen, netzebenen- und phasenspezifischen diffraktionselastischen Konstanten (DEK). Sie müssen für jede Zusammensetzung entweder experimentell aus entsprechenden Lastspannungsmessungen im einachsigen Biege- bzw. Zugversuch ermittelt oder durch Mittelwertbildung über alle reflexionsfähigen Kristallite unter den Grenzzannahmen von VOIGT [164], REUSS [165] bzw. KRÖNER [166] berechnet werden.

sin²ψ-Verfahren

Zur Spannungsermittlung mit konventioneller Röntgenstrahlung nach dem klassischen sin²ψ-Verfahren [167] wird im allgemeinen innerhalb der vergleichsweise geringen Eindringtiefe der Strahlung von meist nur wenigen µm im bestrahlten Probenvolumen ein ebener, zweiachsiger und homogener Spannungszustand vorausgesetzt, so dass näherungsweise $\sigma_{i3} = 0$ ($i = 1,2,3$) gilt. Gl. (15a) vereinfacht sich dann zu

$$\varepsilon_{\varphi\psi}(hkl) = \frac{1}{2} s_2(hkl) \cdot \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + s_1(hkl) \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (16).$$

Aus dem funktionalen Zusammenhang $\varepsilon_{\varphi,\psi} = f(\sin^2 \psi)$ können die Größen σ_{φ} und $(\sigma_{11} + \sigma_{22})$ durch lineare Regression ermittelt werden (Abb. 3.2–3):

$$\sigma_{\varphi} = \frac{m_{\varphi}}{\frac{1}{2} s_2(hkl)} \quad (17)$$

mit

$$m_{\varphi} = \frac{\delta \varepsilon_{\varphi\psi}(hkl)}{\delta \sin^2 \psi} \quad (18)$$

als Anstieg der Regressionsgeraden. Bei nicht verschwindender σ_{33} -Komponente bleibt die Spannungskomponente σ_{φ} um den Betrag von σ_{33} unbestimmt.

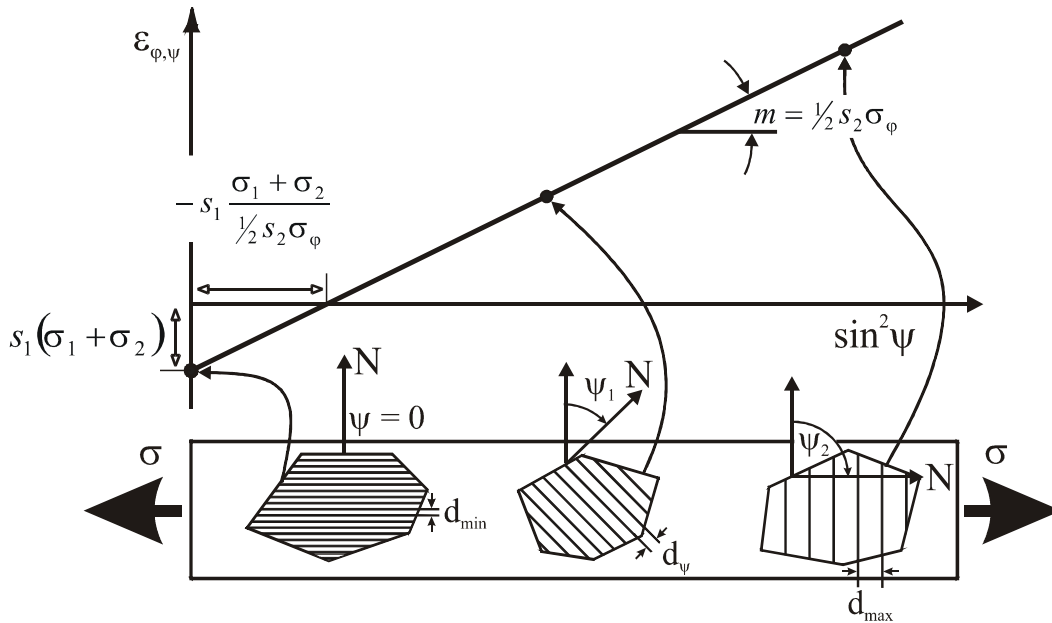


Abb. 3.2–3: Dehnungsverteilung infolge eines ebenen, innerhalb der Eindringtiefe homogenen Spannungszustandes nach dem $\sin^2\psi$ -Verfahren [168]

Streuvektor-Verfahren

Die röntgenographische Spannungsanalyse (RSA) liefert aufgrund der Absorption lediglich exponentiell gewichtete Mittelwerte („Laplace-Werte“) der Dehnungen $\varepsilon_{\phi,\psi}(\tau)$ und Spannungen $\sigma_{ij}(\tau)$ bezüglich der Eindringtiefe der Strahlung [169].

$$\varepsilon_{\phi\psi}(hkl, \tau) = \frac{d_{\phi\psi}(hkl, \tau) - d_0(hkl)}{d_0(hkl)} = \frac{\int \varepsilon_{\phi\psi}(hkl, z) \cdot e^{-z/\tau} dz}{\int e^{-z/\tau} dz} \quad (19a)$$

bzw.

$$\sigma_{ij}(\tau) = \frac{\int \sigma_{ij}(z) \cdot e^{-z/\tau} dz}{\int e^{-z/\tau} dz} \quad (19b).$$

Die tiefenaufgelöste Analyse inhomogener Eigenspannungsverteilungen $\sigma_{ij}(z)$ macht daher eine gezielte Variation der Eindringtiefe τ erforderlich. In der winkeldispersiven Röntgenbeugung ergeben sich hier verschiedene Möglichkeiten. So wird in den auf der Grundlage des $\sin^2\psi$ -Verfahrens entwickelten Gradientenmethoden (siehe z.B. [170-172]) die ψ -Abhängigkeit von τ ausgenutzt, die je nachdem, ob die Probe um eine Achse senkrecht zur Diffraktometerebene (Ω -Mode) oder parallel zu ihr (Ψ -Mode) gekippt wird, zu unterschiedlichen Zusammenhängen führt (vgl. Abb. 3.2–4):

$$\tau_{\Omega} = \frac{\sin^2 \theta - \sin^2 \psi}{2\mu \sin \theta \cos \psi} \quad \text{bzw.} \quad \tau_{\psi} = \frac{\sin \theta}{2\mu} \cos \psi \quad (20).$$

Wird τ gemäß Gl. (20) über den Neigungswinkel ψ variiert, so lassen sich aus der Grundgleichung der RSA Gl. (15a) zunächst nur die Scherkomponenten der Spannungen σ_{13} und σ_{23} durch entsprechende Mittelung über die im positiven bzw. negativen ψ -Ast gemessenen Gitterdehnungen eliminieren [163]. Die Normalspannungskomponenten $\sigma_{ii}(z)$ mit ($i = 1,2,3$) bleiben hingegen gekoppelt. Ihre Tiefenverläufe im z -Raum müssen durch einfache Funktionen beschrieben werden, die sich nach Gl. (19a) bzw. Gl. (19b) leicht in den Laplace-Raum transformieren lassen. Die Anpassung der unbekannten Koeffizienten erfolgt dann mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, was insbesondere im Falle eines mehrachsigen Spannungszustandes zu komplizierten Gleichungssystemen und numerischen Instabilitäten führen kann.

Eine Möglichkeit, τ unabhängig von ψ zu variieren, besteht darin, die Probe für eine feste Position (φ, ψ) um den Streuvektor zu drehen [174]. Die Eindringtiefen nehmen dann folgende Gestalt an:

$$\tau_{\eta} = \frac{\sin^2 \theta - \sin^2 \psi + \cos^2 \theta \sin^2 \psi \sin^2 \eta}{2\mu \sin \theta \cos \psi} \quad (21).$$

In Gl. (21) bezeichnet η den Drehwinkel der Probe um den Streuvektor. Die entsprechenden geometrischen Verhältnisse sind Abb. 3.2–5 zu entnehmen. Die Position $\eta = 0^\circ$ entspricht demnach dem Ω -Mode in der konventionellen RSA, eine Drehung um 90° überführt die Beugungsgeometrie τ -kontinuierlich in den Ψ -Mode (vgl. auch Abb. 3.2–4).

Werden Messungen in diskreten η -Stellungen für einen festgelegten Winkel ψ ausgeführt, so erhält man in Bezug auf die Probenorientierung tiefen aufgelöste Informationen über die Git-

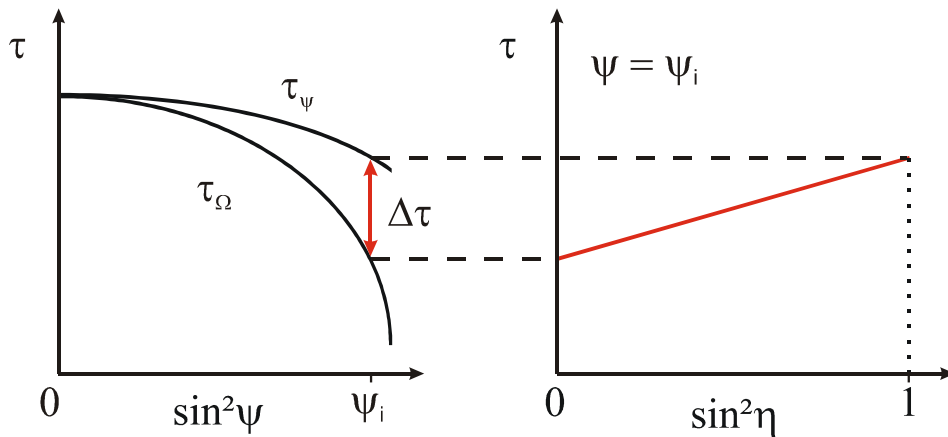


Abb. 3.2–4: Zusammenhang zwischen den Eindringtiefen τ der Röntgenstrahlung im Ω -, Ψ - und Streuvektor-Mode der röntgenographischen Spannungsanalyse [173]

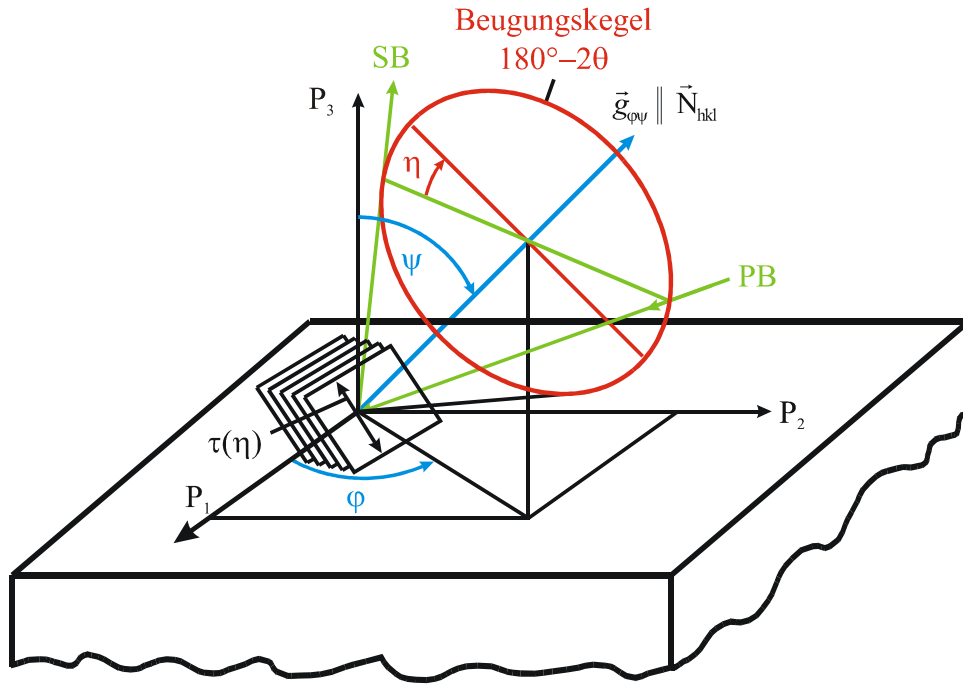


Abb. 3.2–5: Beugungsgeometrie im Streuvektor-Verfahren [174]

terdehnungsverteilung.

Für den zweiachsigen Spannungszustand verschwinden alle Spannungskomponenten $\sigma_{i3}(z)$ ($i = 1,2,3$) senkrecht zur Probenoberfläche. Der in-plane Spannungsverlauf lässt sich mit Hilfe des Streuvektor-Verfahrens nach den folgenden beiden Beziehungen ermitteln:

$$\sigma_{||}(\tau) = \frac{d_{\psi_1}(hkl, \tau) - d_{\psi_2}(hkl, \tau)}{d_0(hkl) \cdot \frac{1}{2} s_2(hkl) (\sin^2 \psi_1 - \sin^2 \psi_2)} \quad (22a)$$

und

$$\sigma_{||}(\tau) = \frac{d_{\psi_1}(hkl, \tau) - d_0(hkl)}{d_0(hkl) \cdot \frac{1}{2} s_2(hkl) \cdot \sin^2 \psi_1 + 2s_1(hkl)} \quad (22b).$$

Hierbei sind ψ_1 und ψ_2 benachbarte Neigungswinkel und $\sigma_{||}(\tau)$ bezeichnet die in-plane Spannungskomponente, die im Falle fehlender Rotationssymmetrie durch $\frac{1}{2}[\sigma_{11}(\tau) + \sigma_{22}(\tau)]$ zu ersetzen ist. Bei (22a) handelt es sich um die sogenannte „Differenzenauswertung“, die äußerst sensitiv auf geringfügige Änderungen der Einzelverläufe $d_{\psi_1}(\tau)$ und $d_{\psi_2}(\tau)$ reagiert, gegenüber dem dehnungsfreien Gitterparameter jedoch relativ unempfindlich ist. Demgegenüber stellt (22b) die „direkte Methode“ dar, bei der, entgegen der „Differenzenauswertung“, geringfügige Unsicherheiten im $d_{\psi_1}(\tau)$ -Verlauf vergleichsweise geringe Auswirkungen auf das Spannungsprofil haben, d_0 -Unsicherheiten jedoch das Spannungstiefenprofil sehr stark beeinflussen [175]. Werden Gitterparametertiefenverteilungen $d_{\psi_1}(\tau)$ im Streuvektormodus für mehrere

Neigungswinkel ψ_i gemessen, so kann die hohe Sensitivität von (22b) gegenüber d_0 benutzt werden, um die sich ergebenden Einzelprofile $\sigma_{||\psi_1}(\tau)$ im Sinne einer „Universalkurve“ [171] zusammenzufügen. Das entsprechende Optimierungsverfahren liefert gleichzeitig d_0 und den Eigenspannungstiefenverlauf. Im Falle eines dreiachsigen Spannungszustandes lässt sich mittels einer iterativen Methode auch zusätzlich $\sigma_{33}(\tau)$ ermitteln [176]. Eine ausführliche Darstellung der Streuvektormethode findet sich z.B. in [177].

3.2.3 Analyse von Volumeneigenspannungen

Neutronenbeugung

Im Unterschied zur röntgenographischen Eigenspannungsanalyse lassen sich aufgrund der vergleichsweise geringen Absorption mit der Neutronenbeugung Eindringtiefen im Zentimeterbereich erzielen. Damit werden auch tiefer liegende Werkstoffbereiche der zerstörungsfreien Messung zugänglich, wobei allerdings zu beachten ist, dass im Volumen in jedem Falle ein dreiachsiger Eigenspannungszustand vorliegt, und damit die genaue Bestimmung des dehnungsfreien Gitterparameters d_0 an geeigneten Referenzproben¹ erfordert (vgl. auch Abschnitt 8.2).

Ist die Lage des Spannungshauptachsensystems in der Probe bekannt und sind die entsprechenden Richtungen der Messung zugänglich, so lassen sich die Hauptspannungskomponenten in einfacher Weise aus den ermittelten Hauptdehnungen berechnen:

$$\begin{aligned}\sigma_i &= \frac{E_h}{1 + \nu_h} \left[\epsilon_{i,h} + \frac{\nu_h}{1 - 2\nu_h} (\epsilon_{i,h} + \epsilon_{j,h} + \epsilon_{k,h}) \right] \\ &= \frac{1}{\frac{1}{2} s_{2,h}} \left[\epsilon_{i,h} - \frac{s_{1,h}}{\frac{1}{2} s_{2,h} + 3s_{1,h}} (\epsilon_{i,h} + \epsilon_{j,h} + \epsilon_{k,h}) \right] \quad (i = 1, 2, 3)\end{aligned}\quad (23).$$

Die Messmethode ist in [178] detailliert beschrieben.

Einsatz hochenergetischer Synchrotronstrahlung

Im Gegensatz zur winkeldispersiven Eigenspannungsanalyse mit monochromatischer Strahlung erfordert die Anwendung von hochenergetischer Synchrotronstrahlung ($E < 300\text{keV}$) den

¹ Praktisch ist jede Form der Herstellung von Referenzmaterial mit chemischen und/oder strukturellen Veränderungen des Kristallgitters verbunden, die zu Veränderungen des Netzebenenabstandes führen können [175]. Selbst die zur Herstellung verwendeten Ausgangspulver können diesbezügliche Abweichungen aufweisen, da beispielsweise auch während der Sinterung Diffusionsvorgänge auftreten können, in dessen Folge Fremdatome auf Zwischengitterplätze eingelagert werden oder Gitteratome substituieren.

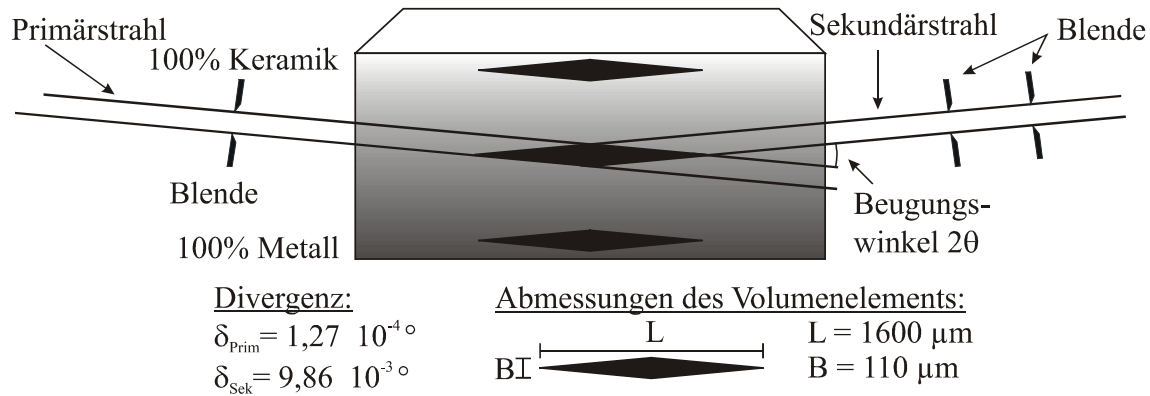


Abb. 3.2–6: Geometrische Verhältnisse der Spannungsanalyse mit Hochenergie-Synchrotronstrahlung [182]

Einsatz eines energiedispersiven Detektors, mit dessen Hilfe die von der Probe unter einem feststehenden Glanzwinkel 2θ abgebeugte, weiße Strahlung registriert wird.

Über den durch die Beziehung

$$E = \frac{hc_L}{\lambda} \quad (24)$$

(h - PLANCKSche Konstante, c_L – Lichtgeschwindigkeit) gegebenen Zusammenhang können die Wellenlängen λ der einzelnen Energien E des Strahlungsspektrums bestimmt werden [179]. Über die BRAGGSche Gleichung werden dann mittels Gl. (25) die Netzebenenabstände d_{hkl} berechnet [180, 181]:

$$d_{hkl} = \frac{hc}{2 \sin \theta} \cdot \frac{1}{E_{hkl}} = \text{const.} \cdot \frac{1}{E_{hkl}} \quad (25).$$

Obwohl die reflektierte Strahlung energiedispersiv erfasst wird, bestehen Parallelen zur winkeldispersiven Spannungsanalyse mit Neutronenstrahlung. Da sowohl mit Neutronen- als auch mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung Probenbereiche im Werkstoffinneren analysiert werden, muss bei der Auswertung nach Gl. (23) immer von einem dreiachsigen Eigenspannungszustand ausgegangen und die Gitterparameter des spannungsfreien Zustandes d_0 durch Messungen an entsprechend präparierten Proben bestimmt werden. Weiterhin wird die Lage und Ausdehnung des zur Beugung beitragenden Volumens bei beiden Methoden durch die Anordnung der Blenden festgelegt. Die Streukraft nimmt jedoch mit $\sin\theta/\lambda$ und aufgrund der Polarisation der Synchrotronstrahlung auch mit 2θ ab. Messungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung bei einem vergleichsweise niedrigen Beugungswinkel ($2\theta \leq 10^\circ$) haben zudem den Vorteil, dass die Anzahl der erfassten Reflexe in einem Energieintervall abnimmt und infolgedessen insbesondere in mehrphasigen Werkstoffen, in denen es häufig zu gegen-

seitigen Überlagerungen der Beugungsinterferenzen kommt, die Linien besser voneinander getrennt werden können. Das daraus resultierende Volumenelement hat die Form einer langgestreckten Raute. Aufgrund der hohen Intensitätsausbeute und der geringen Divergenz der Strahlung kann jedoch hier das streuende Volumen auf einen sehr kleinen Bereich ($< 0,12 \times 0,12 \times 1,6 \text{ mm}^3$) beschränkt und damit eine sehr hohe Ortsauflösung gewährleistet werden (vgl. Abb. 3.2–6 und Abschnitt 8.3) [183].

3.3 Ermittlung der diffraktionselastischen Konstanten (DEK)

Das elastische Verhalten einzelner Kristallite unterscheidet sich aufgrund der Kristallanisotropie i.a. von dem makroskopischen Verhalten des Werkstoffes. Anstatt der makroskopisch/mechanischen elastischen Konstanten E_{mech} und ν_{mech} werden daher bei den diffraktometrischen Messungen die von der jeweils betrachteten Netzebenenschar abhängigen, diffraktionselastischen Konstanten (DEK) $s_1(hkl)$ und $\frac{1}{2}s_2(hkl)$ eingesetzt. Dem makroskopischen mechanischen Verhalten muss der Mittelwert der DEK über alle Netzebenenscharen (Kristallorientierungen) entsprechen:

$$\langle s_1(hkl) \rangle_{hkl} = \frac{-\nu_{\text{mech}}}{E_{\text{mech}}} \quad \text{bzw.} \quad \langle \frac{1}{2}s_2(hkl) \rangle_{hkl} = \frac{1+\nu_{\text{mech}}}{E_{\text{mech}}} \quad (26)$$

Die DEK können nach verschiedenen Modellen [164 - 166] über die elastische Kopplung der Kristallite im polykristallinen Material aus den Einkristallkonstanten berechnet oder experimentell beispielsweise im Biegeversuch [184] bestimmt werden.

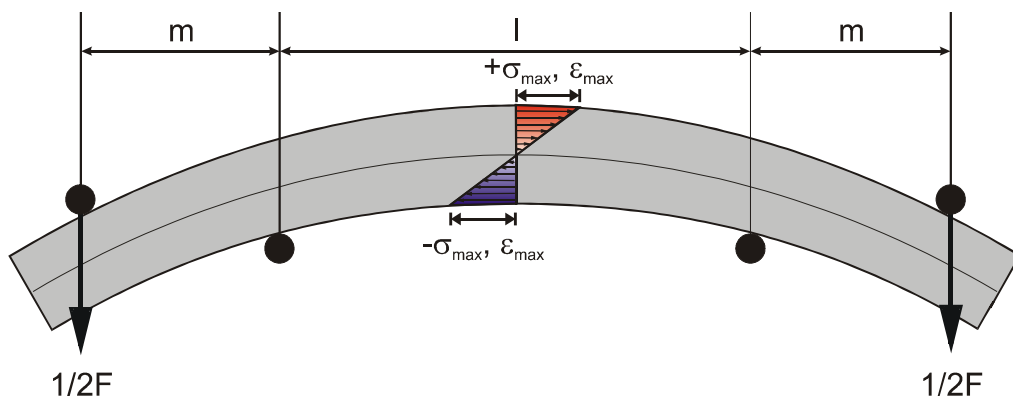


Abb. 3.3–1: Prinzip der Vierpunkt-Biegung

Eine Vierpunkt-Biegevorrichtung ist aus jeweils zwei inneren und äußeren Auflagern aufgebaut. Der Abstand zwischen den beiden inneren Auflagern wird mit l und der Abstand zwischen einem äußeren und dem benachbarten inneren Auflager mit m bezeichnet (vgl. Abb. 3.3–1). An den beiden äußeren Auflagern greift jeweils die Hälfte der Biegekraft F an und

erzeugt eine einachsige Verformung mit einer über die Probendicke inhomogenen Spannungs-Dehnungsverteilung [152]. Bei rein elastischer Biegung ist zwischen den inneren Auflagern die Spannungsverteilung über die Biegehöhe im gesamten Probenbereich annähernd gleich. Es liegt in diesem Bereich eine lineare Spannungs-Dehnungsverteilung vor. An der Probenoberfläche, dem röntgenographisch zugänglichen Bereich, wird durch die äußere Last die zusätzliche Spannung $\sigma_{\max}^L$ mit

$$\sigma_{\max}^L = \frac{6 \cdot F \cdot m}{h^2 \cdot b} \quad (27)$$

erzeugt, die sich den gegebenenfalls vorliegenden Eigenspannungen nach dem Superpositionsprinzip der Elastizitätstheorie überlagert [185].

Bei den Messungen an einphasigen Werkstoffen wird demnach angenommen, dass die Änderungen der angelegten Lastspannungen σ^L identisch mit den Änderungen der röntgenographisch zugänglichen, mittleren Phasenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ sind [186]. Für die experimentelle Bestimmung der DEK sind die Gitterdehnungsverteilungen unter mehreren bekannten Laststufen zu messen. Die DEK eines einphasigen Werkstoffs ergeben sich aus der Änderung der Dehnungen mit der aufgebrachten Last. Es ergibt sich dann $s_1(hkl)$ als Änderung des Achsenabschnitts der Regressionsgeraden mit der Lastspannung σ^L und $\frac{1}{2}s_2(hkl)$ durch die Ableitung der ermittelten d -Werte nach $\sin^2 \psi$ und der Lastspannung σ^L [187]:

$$s_1(hkl) = \frac{1}{d_0} \frac{\partial d_{\psi=0}}{\partial \sigma^L} \quad (28)$$

bzw.

$$\frac{1}{2}s_2(hkl) = \frac{1}{d_0} \frac{\partial d_\psi}{\partial \sin^2 \psi \cdot \partial \sigma^L} \quad (29).$$

3.4 Linienprofilanalyse

Die Form der experimentell ermittelten Linienprofile in der Beugungsanalyse wird durch den instrumentellen Aufbau und durch die mikrostrukturellen Eigenschaften des Werkstoffs beeinflusst. Die Linienbreite variiert zum einen mit der Größe der kohärent streuenden Bereiche [188] und zum anderen mit den Mikroverzerrungen innerhalb des Kristallgitters [189]. Zur Analyse dieser Eigenschaften müssen zunächst die Einflüsse der instrumentellen Verbreiterung von dem strukturell verbreiterten physikalischen Profil getrennt werden.

Bei der energiedispersiven Beugungsanalyse stehen vollständige Spektren zur Untersuchung der Linienform zur Verfügung. Sie scheinen daher prädestiniert für die sogenannten Mehr-

Linienverfahren [190] zu sein. Bei den hier untersuchten Ni/8Y-ZrO₂ Gradientenwerkstoffen kommt es aber gerade bei dem Zusatz einer dritten Phase in nahezu allen Bereichen des Beugungsspektrums zu Reflexüberlagerungen. Es konnte in diesem Fall nicht bei jeder Zusammensetzung auf mehrere Linien zur Auswertung der Linienprofile zurückgegriffen werden. Zur Analyse der Größe der kohärent streuenden Bereiche und Gitterverzerrungen kommt hier daher das VOIGT'sche Einlinien-Verfahren, übertragen auf die energiedispersive Ermittlung der Beugungsinterferenzen, zum Einsatz [191]. Die Gleichungen für die Verbreiterung aufgrund der Größe der kohärent streuenden Bereiche [192] und aufgrund der Gitterverzerrung [193] können auf einfache Weise für den energiedispersiven Fall übertragen werden [194]:

$$\beta_s(E) = \frac{6,199}{L \sin \theta_0} \quad (30a)$$

$$\beta_D(E) = 2\varepsilon E \quad (30b).$$

Bei dem VOIGT'schen Einlinienverfahren zur Beugungsprofilanalyse wird ein symmetrisches Linienprofil vorausgesetzt [195]. Ferner wird davon ausgegangen, dass das gemessene Linienprofil $h(x)$ eine Faltung aus dem Referenz- bzw. Geräteprofil $g(x)$ und dem strukturell verbreiterten physikalischen Profil $f(x)$ ist:

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} g(u) \cdot f(x-u) \cdot du \quad (31).$$

Weiterhin wird angenommen, dass die Profile $f(x)$, $g(x)$ und $h(x)$ sich durch eine VOIGT-Funktion, also eine Faltung aus CAUCHY- bzw. LORENTZ- und GAUß-Funktion, beschreiben lassen. Symmetrische Linienprofile werden durch die integrale Intensität der Beugungsinterferenz I_{Int} , die maximale Intensität I_{Net} und die Halbwertsbreite $2w$ (volle Breite bei $\frac{1}{2}I_{Net}$) beschrieben. Aus der integralen und maximalen Intensität I_{Int} bzw. I_{Net} kann die integrale Breite β abgeleitet werden. Als charakteristisches Maß für das Linienprofil dient der Formfaktor ϕ mit

$$\beta = \frac{I_{Int}}{I_{Net}} \quad \text{und} \quad \phi = \frac{2w}{\beta}. \quad (32).$$

Die Integralbreiten des CAUCHY-Anteils und des GAUß-Beitrages, β_C bzw. β_G , können graphisch ermittelt [195] oder nach

$$\frac{\beta_C}{\beta} = 2,0207 - 0,4803 \cdot \phi - 1,7756 \cdot \phi^2 \quad (33a)$$

bzw.

$$\frac{\beta_G}{\beta} = 0,6442 + 1,4187 \cdot \left(\phi - \frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} - 2,2043 \cdot \phi - 1,8706 \cdot \phi^2 \quad (33b)$$

berechnet werden [196]. Für den CAUCHY- und GAUß-Anteil der strukturellen Verbreiterung folgt dann:

$$\beta_{fC} = \beta_{hC} - \beta_{gC} \quad \text{bzw.} \quad \beta_{fG}^2 = \beta_{hG}^2 - \beta_{gG}^2 \quad (34a, b).$$

Während die Anteile der Linienprofile aufgrund von Mikrodehnungen des Kristallgitters im allgemeinen durch eine GAUß-Funktion beschrieben werden können [197], verursachen die Effekte aufgrund der Größe der kohärent streuenden Kristalldomänen in der Regel ein CAUCHY-Profil [198]. Durch direktes Einsetzen von β_{fC} und β_{fG} in die jeweilige Gl. (30a, b) können die Größe der kohärent streuenden Bereiche und die Gitterverzerrungen bestimmt werden.

4 Experimentelles

4.1 Probenmaterial

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden am Lehrstuhl für Werkstoffkunde des Fachbereichs Chemietechnik der Universität Dortmund gefertigt¹. Das Herstellungsverfahren ist schematisch in Abb. 4.1–1 dargestellt. Es unterteilt sich in zwei Prozessschritte, den Aufbau des Gradienten in der gewünschten Bauteilform und die anschließende Sinterung.

Zur Herstellung des Grünkörpers (vgl. Abb. 4.1–1a) werden zunächst die Mischungen der metallischen und keramischen Pulver sowie der Hilfsstoffe durch intensives Mahlen in Planetenkugelmøhlen homogenisiert. Nach dem Trocknen der Schlicker erhält man durch Sieben ein schüttfähiges Feingranulat in der jeweiligen Zusammensetzung, das die Einstellung einer gleichmäßigen Schüttdicke ermöglicht. Die Pulvermischungen werden dann in Silikonmatrizen geschichtet. Zur Kompaktierung werden die Pulverproben anschließend axial oder isostatisch verpresst.

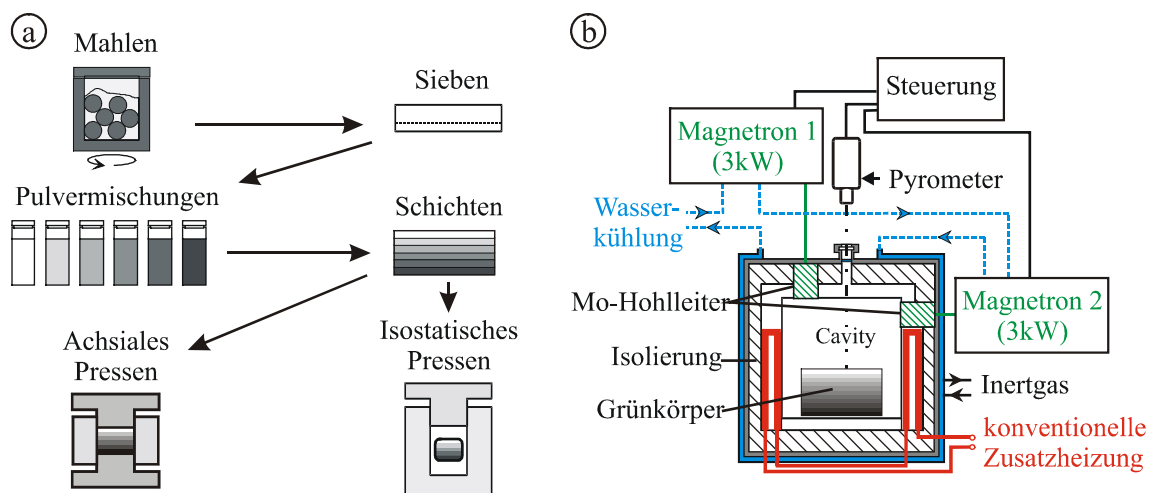


Abb. 4.1–1: Schematische Darstellung des zweigeteilten Herstellungsprozesses:

- a) pulvermetallurgische Herstellung der gradierten Platte;
- b) Verfestigung des Grünkörpers im Mikrowellenfeld [199]

¹ Prof. Dr. M. Willert-Porada, jetzt Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften der Universität Bayreuth, Dr. R. Borchert, InVerTec e.V.

4 Experimentelles

Die Sinterung der Grünkörper wird in einem Mikrowellenofen mit konventioneller Zusatzheizung ohne zusätzliche Druckunterstützung in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt (Abb. 4.1–1b). Die Mikrowellenstrahlung wird von zwei Magnetrons mit je 3kW Leistung erzeugt. Das Heizprofil wird über eine Temperatursteuering eingestellt und über ein Pyrometer überwacht. Durch unterschiedlich starke Mikrowellendissipation der verschiedenen Komponenten stellt sich bei der Mikrowellenerwärmung von Ni/8Y-ZrO₂-Gradientenwerkstoffen selbsttätig ein Temperaturgradient von etwa 100°K ein. Die konventionelle Zusatzheizung dient dem Vorheizen der Probe. Hierdurch werden lokale Überhitzungen („thermal runaway“) verhindert, die durch das unterschiedliche und temperaturabhängige Absorptionsverhalten der anwesenden Phasen entstehen.

Als Referenzproben für die Kalibrierungsmessungen der Beugungsexperimente standen die in Tab. 3 zusammengestellten Pulverproben des Systems NiCr8020/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄) und Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄) als reine Phasen und auch in unterschiedlichen Zusammensetzungen zur Verfügung. Bei höheren 8Y-ZrO₂-Gehalten setzte sich der Keramikanteil aus einer Mischung von 8Y-ZrO₂ und dem Zusatz ZrSiO₄ zusammen, der sich durch einen sehr niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auszeichnet.

Tab. 3: Pulverproben des Systems NiCr8020/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄) bzw. Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄) mit ZrSiO₄ als silikatischer Zusatzphase [200]

Proben- bezeichnung	8Y-ZrO ₂ [Vol.%]	ZrSiO ₄ [Vol.%]	Ni [Vol.%]	NiCr8020 [Vol.%]	mittl. Korngröße [µm]
8Y-ZrO ₂	100				0,3
ZrSiO ₄ b/f		100			0,3, 35 / 0,3
8Y-ZrO ₂ / ZrSiO ₄	80	20			0,3; 35
Ni-20	20		80		0,3; 3
Ni-40	40		60		0,3; 3
Ni-60	54	6	40		0,3; 35; 3
Ni-80	56	24	20		0,3; 35; 3
Ni			100		3
NiCr-20	20			80	0,3; 35
NiCr-40	40			60	0,3; 35
NiCr-60	40			60	0,3; 35; 35
NiCr-80	54	6		40	0,3; 35; 35
NiCr8020				100	35

Für vororientierende Untersuchungen und die experimentelle DEK-Bestimmung wurden aus den Pulvern Proben mit homogener Durchmischung gesintert und anschließend Stäbchen mit Abmessungen von ca. $50 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ herausgetrennt. Die mikrowellengesinterten Probe­stücke im Materialsystem NiCr8020 bzw. $\text{Ni/8Y-ZrO}_2(\text{ZrSiO}_4)$ haben die gleiche Zusammen­setzung wie die in Tab. 3 aufgeführten Pulver.

Die Geometrie der gradierten Schüttungen war zylinderförmig mit einem Durchmesser von $\varnothing = 50 \text{ mm}$ und einer Höhe von $h = 10 - 15 \text{ mm}$. Nach der Sinterung wurden die Proben in der Mitte durchtrennt, so dass sie die Form eines Halbzylinders aufwiesen (Abb. 4.1–2a). Sie sind aus 11 Einzelschichten mit variierender Zusammensetzung aufgebaut. Von Schicht zu Schicht

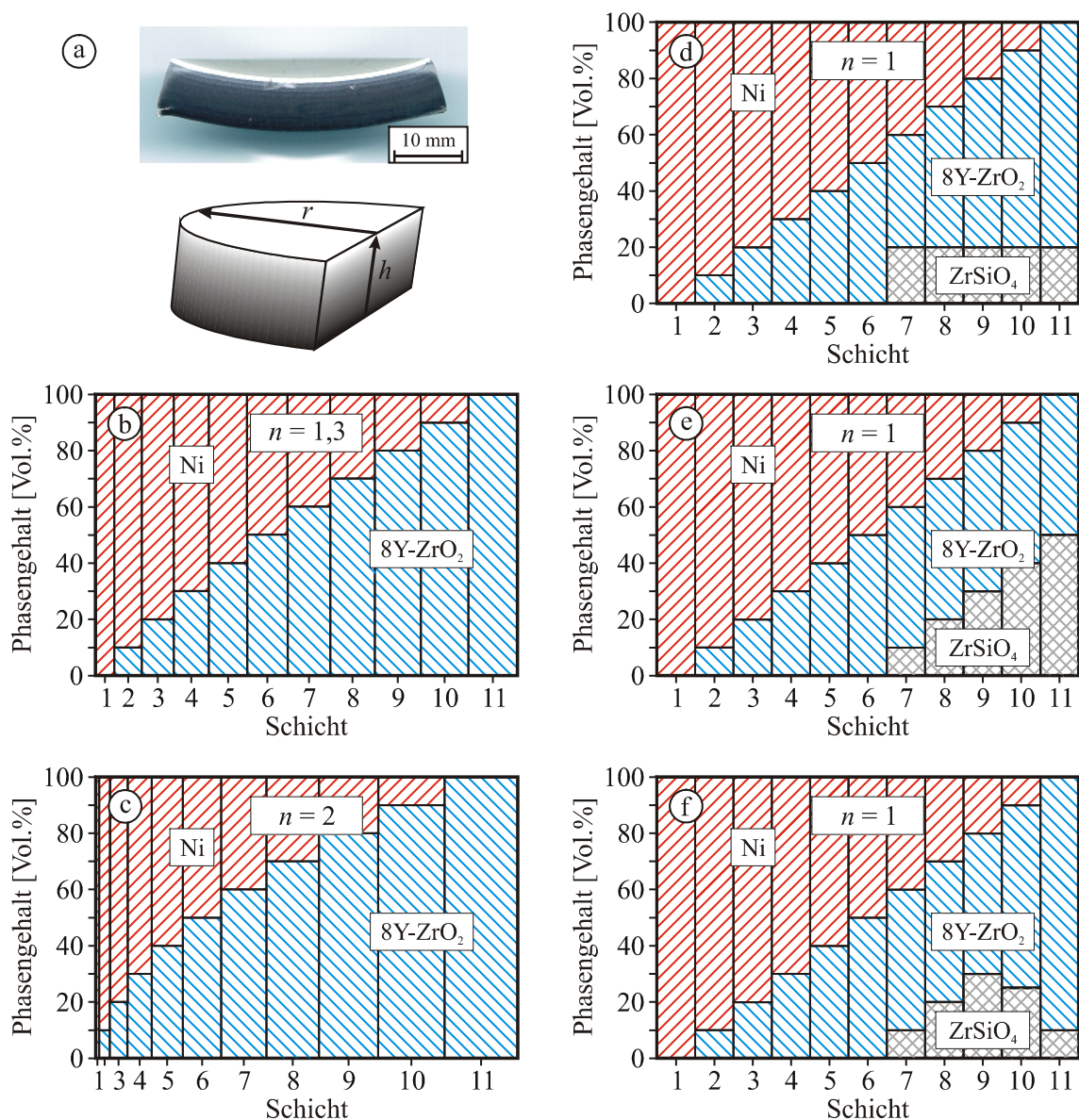


Abb. 4.1–2: Untersuchte Proben mit gradierter Zusammensetzung: a) Form der untersuchten Proben; b) – d) Anpassung der Zusammensetzungsverteilung über eine Änderung der Schichtdicken; d) – f) partielle Substitution des 8Y-ZrO_2 durch ZrSiO_4

wurde das Metall/Keramikverhältnis um 10 Vol.% verändert. Während bei den homogen zusammengesetzten Proben das ZrSiO_4 aus einem feinkörnigen und einem grobkörnigen Anteil bestand, wurden für die Sinterkörper mit gradiertem Zusammensetzung feinkörnigeres ZrSiO_4 (f) und Ni verwendet, damit bei den Beugungsanalysen auch bei geringem Phasengehalt eine statistische Gleichverteilung der Orientierung der Kristallite noch gewährleistet ist.

Das Design von Gradientenwerkstoffen wird an die zu erwartenden Betriebsbedingungen angepasst. Die Verbundpartner werden nach der Festlegung der Form und der thermomechanischen Grenzwerte ausgewählt und das optimale Gradientenprofil der Komponenten bestimmt. Das Profil eines Gradientenwerkstoffs wird durch die Exponentialfunktion Gl. (2) charakterisiert. Über eine Variation des Profilparameters n kann das gewünschte Gradientenprofil erzeugt werden (vgl. Abb. 2.4–1). Die Anpassung der unterschiedlichen Zusammensetzungsprofile erfolgt über eine Änderung der Schichtdicken mit linearer Änderung der Zusammensetzung.

Um den Einfluss des Profils der Zusammensetzungsgradierung auf die Eigenspannungsverteilung zu untersuchen, wurden die Experimente an Proben mit einem Profilparameter von $n = 1$, $n = 1,3$ und $n = 2$ durchgeführt. In Abb. 4.1–2b) - d) sind die Phasengehalte der einzelnen Schichten sowie deren relative Schichtdicken dargestellt.

Um die Auswirkung des Zirkonsilikats auf die Eigenspannungsverteilung und die Mikrostruktur zu analysieren, standen Proben zur Verfügung, in denen ab einem Keramikgehalt von 60 Vol.% das 8Y- ZrO_2 teilweise durch ZrSiO_4 ersetzt wurde. Die Proben weisen einen linearen Zusammensetzungsgradienten ($n = 1$) und unterschiedliche ZrSiO_4 -Verteilungen auf. Neben den Proben mit konstantem und mit linear steigendem Zirkonsilikatanteil wurden einer Probe unterschiedliche Anteile ZrSiO_4 zugesetzt. Abb. 4.1–2d) - f) zeigt die Verteilung der Phasenanteile in den Einzelschichten.

4.2 Beugungsanalysen

In den folgenden Abschnitten sind die Versuchsanordnungen und die experimentellen Parameter für die Beugungsanalysen beschrieben. Die Untersuchungen wurden unter der Verwendung von konventioneller Röntgenstrahlung, Neutronenstrahlung und hochenergetischer Synchrotronstrahlung durchgeführt. Mit Hilfe der diffraktometrischen Methoden wurden neben den Eigenspannungen parallel die Phasenzusammensetzung an dem jeweiligen Messort bestimmt. Anhand von Linienprofilanalysen an den Reflexen der metallischen Phase konnten zusätzliche Informationen über die Größe der kohärent streuenden Bereiche und die Mikroverzerrungen des Gitters in Abhängigkeit der Gefügezusammensetzung gewonnen werden.

4.2.1 Untersuchungen mit konventioneller Röntgenstrahlung

Phasen- und Eigenspannungsanalyse

Die röntgenographischen Phasen- und Eigenspannungsanalysen wurden an Eigenspannungs- und Texturgoniometern der Firma Huber Diffraktionstechnik durchgeführt. In Abb. 4.2–1 ist die Anordnung der wichtigsten Achsen und Winkelbeziehungen für das Ω - und das Ψ -Diffraktometer dargestellt. Für die Untersuchungen wurde CoK_α -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\bar{\lambda} = 0,179021 \text{ nm}$ und CuK_α -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\bar{\lambda} = 0,154178 \text{ nm}$ eingesetzt. Der Primärstrahl wurde mit Hilfe von Rundkollimatoren mit unterschiedlichen Durchmessern begrenzt. Die von der Probe gebeugte Strahlung wurde von einem Szintillationszähler oder einem ortsempfindlichen Detektor (OED) registriert. Zur Verringerung des Streuuntergrundes und der Unterdrückung eventuell auftretender Fluoreszenzstrahlung wurde im Falle des Szintillationszählers sekundärseitig ein Parallelstrahlzusatz verwendet, der sich aus einer horizontalen Sollereinheit und einem nachgeschalteten 001-LiF-Analysator zusammensetzt. In Tab. 4 sind die wichtigsten Messparameter zusammengefasst.

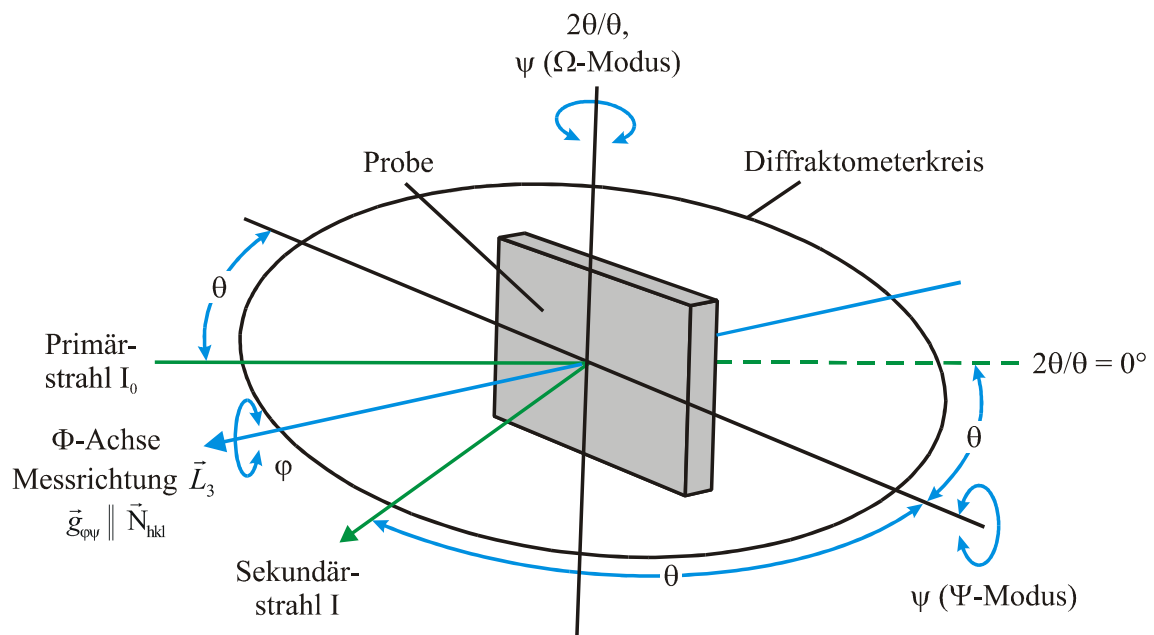


Abb. 4.2–1: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für die Phasen- und Eigenspannungsanalysen mit konventioneller Röntgenstrahlung

Tab. 4: Messkonfiguration für die röntgenographischen Analysen

Strahlung	CoK _α /CuK _α
Anregungsspannung/-strom	50 kV / 40 mA
Primärstrahlbegrenzung	Kollimator (l = 120 mm, Ø = 1,5 mm)
Sekundärstrahlbegrenzung	Soller, (001)-LiF Analysator / -
Detektor	Szintillationszähler / OED
Schrittweite $\Delta 2\theta$ / Auflösung des OED	0,05° / 0,02°
Zählzeit pro Schritt	20-100s / 1500-3000s
$\sin^2\psi$ -Bereich	0-0,985

Anhand von Kalibriermessungen mit spannungsfreiem Goldpulver konnte der systematische Fehler im Beugungswinkel bis hin zu hohen ψ -Kippwinkeln auf Werte von $\Delta\theta \leq 0,01^\circ$ begrenzt werden. Die Eindringtiefe bei den Gitterdehnungsmessungen betrug in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung und den beugungsgeometrischen Bedingungen 2-10 μm . Bei der Untersuchung der Proben mit gradiertem Zusammensetzung wurde Bleifolie zur Messfeldbegrenzung eingesetzt, um störende Einflüsse aus den benachbarten Schichten zu vermeiden. In Tab. 4 sind die für die quantitative Phasenanalyse und die Eigenspannungsermittlung ausgewählten Reflexe, deren Beugungswinkel und die nach [166, 201] berechneten DEK's zusammengestellt.

Zur Analyse oberflächennaher Eigenspannungsgradienten wurde das Streuvektor-Verfahren eingesetzt. Die η -Drehung der Probe um den Streuvektor wurde schrittweise durch eine kombinierte φ - ω - ψ -Drehung realisiert. In jeder η -Stellung wurde ein Reflexprofil aufgenommen. Die Tiefenprofile der Netzebenenabstände wurden unter ψ -Kippungen von $\psi = 30^\circ$ bis $\psi = 75^\circ$ ermittelt. Die Schrittweite der η -Drehung betrug in Abhängigkeit vom Neigungswinkel ψ zwischen 2° und 30° , um eine möglichst gleichmäßige Variation der Eindringtiefe von $\Delta\tau \approx 0,1 \mu\text{m}$ zu gewährleisten.

Für die Auswertung der Beugungsinterferenzen wurden die Polarisations-, Absorptions- und Lorentz-Korrekturen auf die detektierten Intensitätsverteilungen angewendet. Zur Bestimmung der Linienlage und der integralen Intensität erfolgte nach entsprechender Untergrundkorrektur die Anpassung der Interferenzprofile mit Hilfe einer Doppel-GAUß- oder Doppel-PEARSONVII-Funktion.

Tab. 5: Mess- und Auswerteparameter für die röntgenographischen Untersuchungen an den Materialsystemen Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄) und NiCr8020/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄)

Phase	Reflex (hkl)	2θ [°] CoK _α /CuK _α	$s_1(hkl)$ 10 ⁻⁶ ·MPa ⁻¹	$s_2(hkl)$ 10 ⁻⁶ ·MPa ⁻¹
8Y-ZrO ₂	422	117,1 / 94,6	-1,567	6,3
	511	129,6 / 102,4	-1,106	4,918
ZrSiO ₄	312	63,0 / 53,5	-1,975	7,409
Ni	311	114,8 / 93,0	-1,493	6,288
	222	123,3 / 98,6	-1,03	4,897
	331	- / 144,9	-1,185	5,364
NiCr8020	311	113,6 / -	-1,449	6,149
	222	122,0 / -	-0,9697	4,711

Bestimmung der DEK

Die Messungen zur Bestimmung der DEK wurden an einem Ω -Diffraktometer durchgeführt (vgl. Abb. 4.2–1), das speziell für schwere Proben oder Versuchsaufbauten wie die verwendete Vierpunkt-Biegevorrichtung geeignet ist. Für die röntgenographischen Messungen wurde CoK_α-Strahlung verwendet. Die Primärstrahlbegrenzung erfolgte durch eine Kreuzschlitzblende von $0,5 \times 8 \text{ mm}^2$. Die Biegevorrichtung ist schematisch in Abb. 4.2–2 dargestellt. Sie hat einen Hebel von $m = 7,5 \text{ mm}$, einen Abstand der äußeren Auflager von $l_1 = 35 \text{ mm}$ und einen Abstand der inneren Auflager von $l_2 = 20 \text{ mm}$. Das Verhältnis von Biegemoment zu Widerstandsmoment ergibt die anliegende Lastspannung $\sigma_L = M/W$ (vgl. Gl. (27)).

Durch die Biegevorrichtung ergeben sich Abschattungen des Primär- bzw. Sekundärstrahls für hohe Neigungswinkel, was in der Ω -Geometrie die ψ -Kippung zu großen Winkeln hin begrenzt (vgl. Abb. 4.2–2). Um dennoch möglichst hoch in ψ -Richtung kippen zu können, wurden jeweils die Reflexe mit den höchsten 2θ-Winkeln ausgewählt. Die Analysen der röntgenographischen Elastizitätskonstanten erfolgten am 222-Reflex für Nickel, am 311-Reflex für NiCr8020, am 440-Reflex für das Yttria-stabilisierte Zirkonia und am 444-Reflex für das Zirkonsilikat. Die Last-Dehnungsmessungen wurden an den reinen homogen zusammengesetzten Proben bei steigenden Belastungen durchgeführt. Aufgrund der Abschattungen des Primär- bzw. Sekundärstrahls waren bei den metallischen Proben nur Kippungen bis $\psi = \pm 25^\circ$ möglich, während die keramischen Proben bis zu $\psi = \pm 40^\circ$ geneigt werden konnten. Die DEK wurden durch lineare Regression aus den $\delta d/\delta \sigma_L - \sin^2 \psi$ -Diagrammen ermittelt.

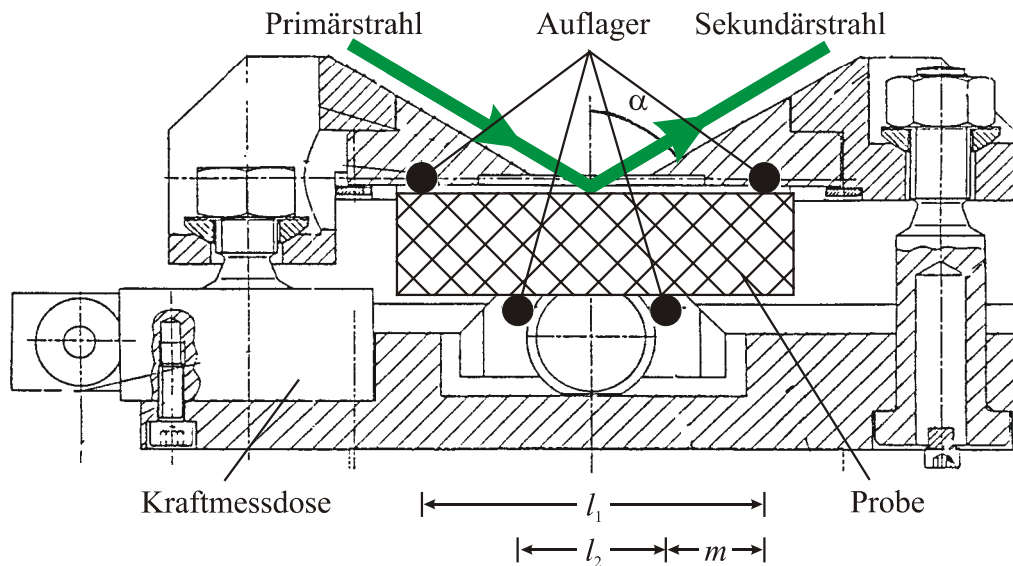


Abb. 4.2–2: Vierpunktbiegevorrichtung im Querschnitt (schematisch)

4.2.2 Untersuchungen mit Neutronenstrahlung

Die neutronographischen Untersuchungen wurden an dem Eigenspannungsdiffraktometer E3 des Forschungsreaktors BERII am HAHN-MEITNER-Institut durchgeführt. Der schematische Aufbau ist in Abb. 4.2–3 dargestellt. Die im Reaktorkern erzeugten Neutronen werden durch ein System von Filtern und Kollimatoren auf einen Monochromatorwechsler gelenkt. Durch die Wahl einer Kombination aus Monochromator und Monochromatorreflexionswinkel θ_M , bzw. $2\theta_M$ kann die gewünschte Wellenlänge eingestellt werden. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde ein Cu 220-Monochromator benutzt, der mit $\theta_M = 32,5^\circ$ das Wellenlängenspektrum der Strahlung auf $\lambda = 0,13713 \pm 0,00006$ nm einschränkt. Die Neutronenstrahlung wird durch einen Sekundärkollimator auf die Probe fokussiert. Ein BF_3 -Vielkanaldetektor registriert die von der Probe gebeugten Neutronen in einem Winkelbereich von $2\theta = 35\text{--}115^\circ$. Die absolute Detektorposition und die Lage des Maximums der Wellenlängenverteilung des Primärstrahls wurden anhand einer Kalibriermessung an einem Referenz-Eisenpulver bestimmt.

Untersucht wurden die homogen durchmischten Sinterkörper in den Materialsystemen $\text{Ni}/8\text{Y-ZrO}_2(\text{ZrSiO}_4)$ und $\text{NiCr8020}/8\text{Y-ZrO}_2(\text{ZrSiO}_4)$. Die Messungen wurden sowohl in Transmissions- als auch in Reflexionsanordnung durchgeführt (vgl. Abb. 4.2–4). Die Eigenspannungsanalyse erfolgte am 311-Reflex des Ni bzw. NiCr8020, am 422-Reflex des 8Y-ZrO₂ und am 404-Reflex des Zirkonsilikats. Gemäß Abb. 3.2–2 wurden die Dehnungen in den drei Hauptspannungsrichtungen ϵ_{11} ($\varphi = 0^\circ$, $\psi = 90^\circ$), ϵ_{22} ($\varphi = 90^\circ$, $\psi = 90^\circ$) und ϵ_{33} ($\varphi = 0^\circ$, $\psi = 0^\circ$) gemessen. Zur Bestimmung der Gitterdehnungen ϵ_{ij} von den Netzebenenabständen $d(hkl)$ (vgl. Gl. (14)) ist die genaue Kenntnis des Netzebenenabstandes für den span-

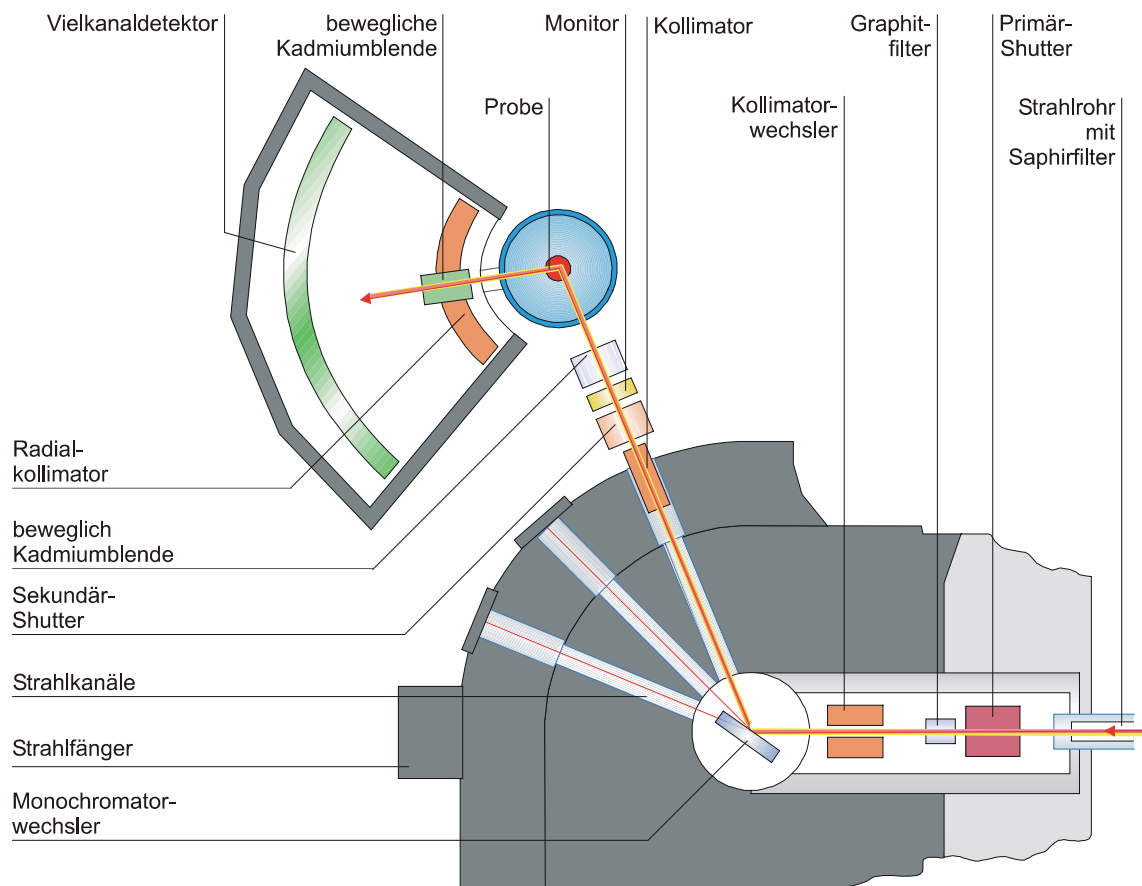


Abb. 4.2–3: Schematischer Aufbau des Eigenspannungsdiffraktometers E3 am Forschungsreaktor BERII, HAHN-MEITNER-Institut Berlin

nungsfreien Zustand $d_0(hkl)$ erforderlich, da schon kleine Fehler in der $d_0(hkl)$ -Bestimmung zu großen Abweichungen in den absoluten Eigenspannungswerten führen. In den hier durchgeführten Experimenten wurden die $d_0(hkl)$ -Werte an den zur Herstellung verwendeten reinen Pulvern ermittelt. Die für diese Messungen verwendeten Einstellungen sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Das Messvolumenelement wurde durch die Tütenblenden primär- und sekundärseitig der Probe mit den Blendenöffnungen von je $2 \times 10 \text{ mm}^2$ definiert (vgl. Abb. 4.2–4). Bei einem Beugungswinkel von etwa 90° erhält man so ein nahezu quaderförmiges Volumenelement. Stehen die Hauptspannungsrichtungen senkrecht aufeinander, so wird bei den Messungen in den Hauptdehnungsrichtungen jeweils annähernd dasselbe streuende Volumen betrachtet.

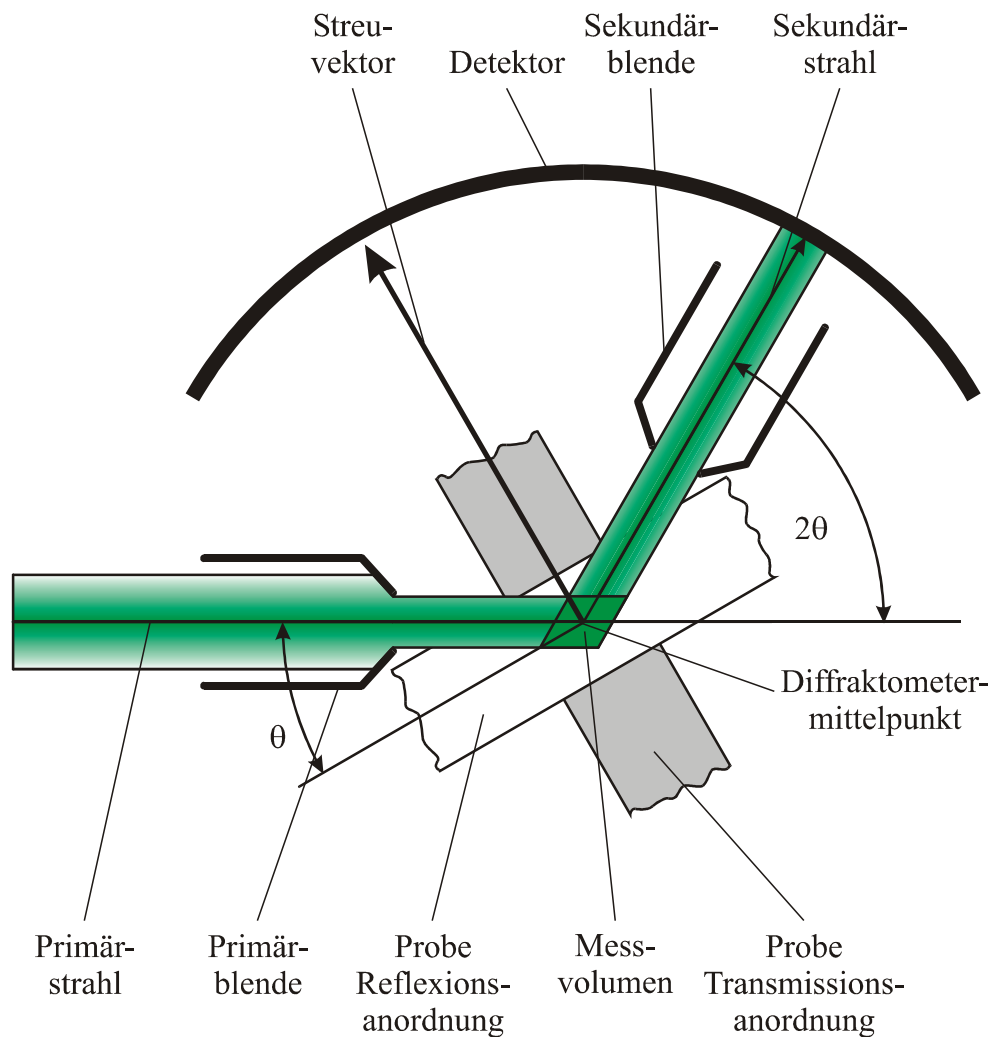


Abb. 4.2–4: Beugungsgeometrie in Reflexions- und Transmissionsanordnung

Tab. 6: Messkonfiguration am Neutronendiffraktometer E3 am BER II

Monochromator // -winkel	220-Cu // $\sim 32,5^\circ$
Wellenlänge der Neutronenstrahlung	$0,13713 \pm 0,00006$ nm
Reflex // 2θ	422 - 8Y-ZrO ₂ // $\sim 81,6^\circ$ 404 - ZrSiO ₄ // $\sim 76,5^\circ$ 311 - Ni // $\sim 80,4^\circ$ 311 - NiCr8020 // $\sim 79,6^\circ$
Detektor	BF ₃ - Vielkanaldetektor
Öffnungswinkel des Detektors	80°
Anzahl der Kanäle des Detektors	400
Winkelbereich des Detektors	$35-115^\circ$
Primärblende / Sekundärblende	2×10 mm ² / 2×10 mm ²

4.2.3 Untersuchungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung

Die Messungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung wurden an dem Strahlrohr ID15/a der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) durchgeführt. In Abb. 4.2–5 ist die Versuchsanordnung dargestellt. Aus dem Speicherring wurde ein Primärstrahl mit einem Energiebereich von 30–300 keV ausgekoppelt. Die Größe des Volumenelements ist abhängig von dem Querschnitt und der Divergenz des Primärstrahls sowie den Abständen der Sekundärblenden und deren Öffnungen. Die Strahldivergenzen werden durch die Blendenanordnung und ihren Abständen zum Diffraktometermittelpunkt bestimmt. Die Blende im Primärstrahl wurde ca. 100 mm vor der Probe und die zwei Blenden im Sekundärstrahl 185 mm bzw. 650 mm hinter der Probe angeordnet. Die Blendenöffnungen betrugen primärseitig $0,1 \times 0,1 \text{ mm}^2$ und sekundärseitig jeweils $0,1 \times 1,0 \text{ mm}^2$. Die Größe des resultierenden Volumenelements wurde experimentell bestimmt und betrug $110 \times 120 \times 1600 \text{ } \mu\text{m}^3$ (vgl. Abschnitt 8.3). Die Parameter des Versuchsaufbaus sind in Tab. 7 aufgeführt.

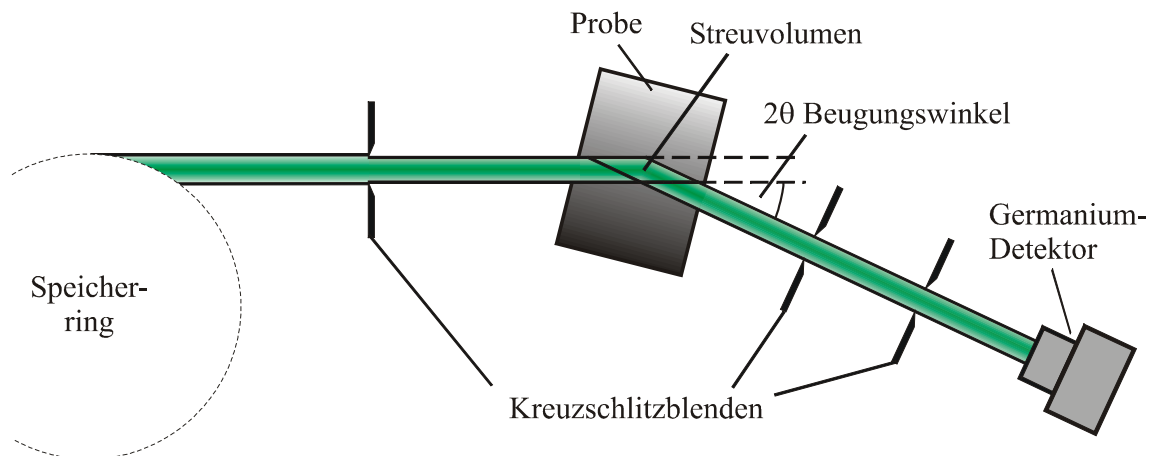


Abb. 4.2–5: Schematischer Versuchsaufbau für die Eigenspannungsanalyse mittels hochenergetischer Synchrotronstrahlung

Die Dehnungen wurden durch eine entsprechende Drehung der Probe um $\psi = 90^\circ$ jeweils in zwei Richtungen, ϵ_{11} ($\varphi = 0^\circ$, $\psi = 90^\circ$) und ϵ_{33} ($\varphi = 0^\circ$, $\psi = 0^\circ$) ermittelt. Bei Messungen in Richtung der Hauptspannungsachsen wird bei den Messungen bei $\psi = 0$ und $\psi = 90^\circ$ jeweils näherungsweise dasselbe streuende Volumen betrachtet. In Abb. 4.2–6 ist die Lage des Volumenelementes, die Translationsrichtung, sowie Primär- und Sekundärstrahl bezogen auf die Probe dargestellt. Die Untersuchungen an den gradierten Platten wurden durch eine schrittweise Translation der Probe in jeder Einzelschicht durchgeführt. Aufgrund der sehr hohen örtlichen Auflösung dieser Messmethode konnte zusätzlich die Eigenspannungsverteilung innerhalb einer homogen zusammengesetzten Einzelschicht analysiert werden.

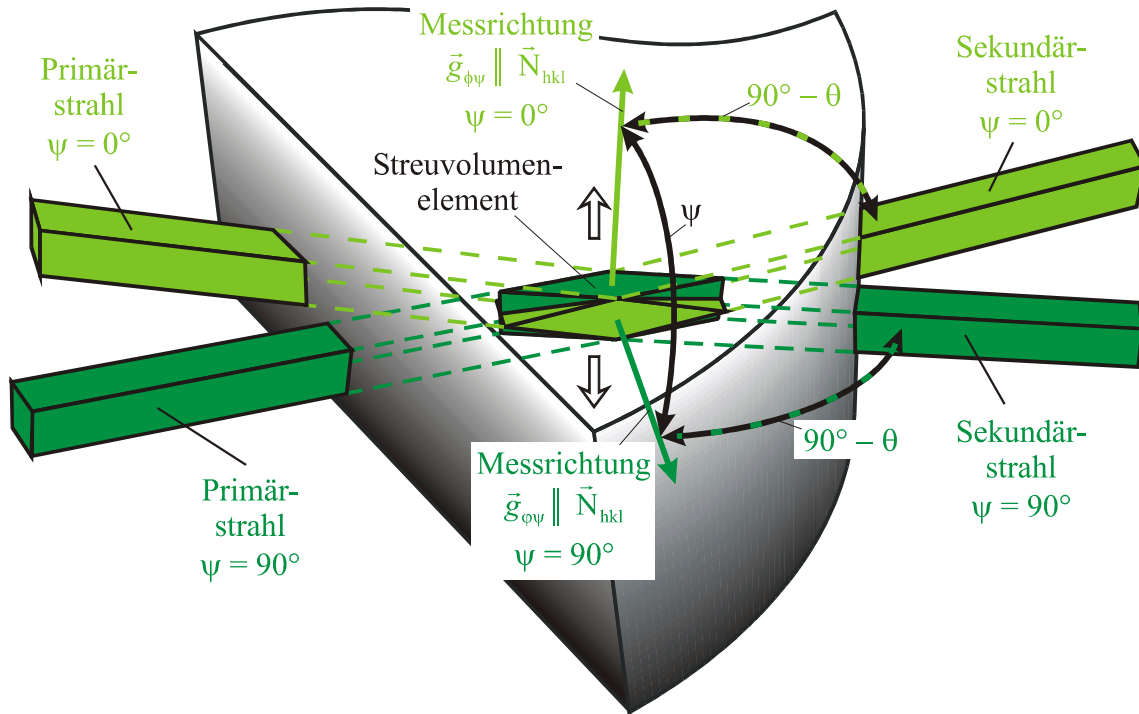


Abb. 4.2–6: Lage des Streuvolumenelementes bei den Messungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung in Richtung der Hauptspannungen (σ_{11} , $\psi = 90^\circ$ bzw. σ_{33} , $\psi = 0^\circ$) bezogen auf eine feste Probenorientierung

Tab. 7: Versuchsparmeter für die Experimente am Hochenergiestahlrohr ID15/a der ESRF

Energiebereich der verwendeten Strahlung	0 – 200 keV
Öffnung der Primärblende / Sekundärblenden	$0,08 \times 0,08 \text{ mm}^2 / 10 \times 0,08 \text{ mm}^2$
Abstand Auskopplung der Strahlung - Primärblende	63 m
Horizontaldivergenz des Primärstrahls	$1 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$
Vertikaldivergenz des Primärstrahls	$1 \cdot 10^{-5} \text{ rad}$
Photonenfluss an der Probe	$\text{ca. } 2,5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ mm}^{-2} (0,1\% \text{ Bandbreite})^{-1}$
Abstand Diffraktometerachse – 1. Sekundärblende	0,23 m
Abstand der Sekundärblenden	0,46 m
Beugungswinkel 2θ	$7,6^\circ / 10^\circ$
Länge $\times$ Höhe $\times$ Breite des Volumenelements	$\text{ca. } 1600 \times 120 \times 110 \text{ } \mu\text{m}^3$ (vgl. 8.3)
Detektor (Auflösung bei 100 keV)	energiedispersiver Vielkanaldetektor (ca. 550 eV)
Zählzeit pro Messung	5400

Die Absorption der hochenergetischen Synchrotronstrahlung ist neben dem absorbierenden Material abhängig von der Energie der Photonen und dem Durchstrahlungsweg durch die Probe. Je länger die Wegstrecke durch den Werkstoff ist, desto höhere Energien sind nötig, um die Probe zu durchdringen. Damit ausreichende Intensitäten auch bei geringen Energien detektiert werden können, wurde das Volumenelement nicht in die Mitte des Halbzylinders gelegt, sondern zur Außenseite verschoben (vgl. Abb. 4.2–6). Um zu überprüfen, inwiefern in dieser Position Kanteneffekte auftreten, wurden zusätzlich Messungen in verschiedenen Abständen zur Außenkante durchgeführt (vgl. 8.4).

In Tab. 8 sind die zur Auswertung der Eigenspannungs- und Linienprofilanalysen benutzten Reflexe, deren Energie und die nach KRÖNER [166] berechneten DEK zusammengestellt.

Tab. 8: Mess- und Auswertedaten der Untersuchungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung für das Materialsystem Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄)

Phase	Reflex (hkl)	E_{hkl} [keV] $2\theta = 7,6^\circ$ [$2\theta = 10^\circ$]	s_1 [$10^{-6} \cdot \text{MPa}^{-1}$]	$\frac{1}{2}s_2$ [$10^{-6} \cdot \text{MPa}^{-1}$]
Ni	311	88,1 [66,9]	-1,493	6,288
	222	92,0 [69,9]	-1,03	4,897
	511/333	137,9 [104,9]	-1,722	6,975
8Y-ZrO ₂	511/333	94,6 [71,9]	-1,106	4,918
	440	103,0 [78,3]	-1,567	6,3
	531	107,7 [81,9]	-1,45	6,008
	642	136,2 [103,6]	-1,554	6,397
	553/731	139,8 [106,3]	-1,4575	6,1085
ZrSiO ₄	116	96,0 [73,0]	-2,306	7,858
	415	97,6 [74,2]	-2,045	7,346
	444	101,7 [77,3]	-1,751	6,691

4.3 Mikrostrukturanalysen

Die Untersuchungen des Gefüges der homogen durchmischten und der gradiert zusammengesetzten Sinterkörper wurden an einem Lichtmikroskop Axioplan 2 der Firma Zeiss, an dem Philips-Rasterelektronenmikroskop XL30 ESEM und einem Transmissionselektronenmikroskop Philips CM30 durchgeführt. Als Ergänzung für das Lichtmikroskop war sowohl eine konventionelle Kamera für Farbphotographie als auch eine CCD-Kamera für Schwarz-Weiß-Aufnahmen verfügbar. Beide Elektronenmikroskope waren mit einer EDX-Einheit zur Elementanalyse ausgestattet. Am Rasterelektronenmikroskop konnten die Untersuchungen der Zusammensetzung zudem auf einen ein- und zwei-dimensionalen Bereich ausgedehnt werden.

4 Experimentelles

Für die licht- und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden die Probenoberflächen zunächst geschliffen und anschließend mit einer Diamantsuspension mit einer Körnung von 3 μm und 1 μm poliert. Für die Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop wurden die Proben zuerst durch Schleifen bis auf eine Dicke von 5 μm gedünnt. Der abschließende Materialabtrag bis hin zur Durchstoßung der Probe wurde mit Hilfe einer Ionenmühle erreicht.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Mikrostrukturanalysen

In mehrphasigen Materialien werden die physikalischen Eigenschaften maßgeblich durch die Mikrostruktur des Werkstoffverbundes beeinflusst (vgl. Abschnitt 2.4). Eine genaue Kenntnis der lokalen Zusammensetzung, Korngröße, Gefügeanordnung, Porosität, Rissdichte und mögliche Reaktionen der Verbundpartner sind daher für die Beurteilung des thermomechanischen Verhaltens von entscheidender Bedeutung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Gefügeuntersuchungen entsprechend der jeweiligen Fragestellung mit dem Licht-, Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt.

Mikrostrukturelle Anordnung

Die gegenseitige Anordnung der gefügebildenden Phasen in Abhängigkeit der Zusammensetzung wurde lichtmikroskopisch untersucht. In Abb. 5.1–1 ist das Gefüge für Keramikanteile von 0 bis 100 Vol.% in Schritten von 20 Vol.% für das Materialsystem Ni/8Y-ZrO₂ dargestellt. Die gegenseitige Umschließung der vorliegenden Phasen ist abhängig vom jeweiligen Phasengehalt und der Korngröße.

Ausgehend von der reinen keramischen Phase bildet zunächst das 8Y-ZrO₂ von hohen bis zu sehr geringen Phasengehalten das Netzwerk, in dem die Metallpartikel dispersionsartig verteilt sind. Bei 40 Vol.% Keramikgehalt beginnen die zusammenhängenden Bereiche der metallischen Phase zu wachsen. Der Bereich, bei dem auch in einer zweidimensionalen Abbildung ein interpenetrierendes Netzwerk (Duplexgefüge) erkannt werden kann, beginnt erst bei sehr hohen Metallgehalten. Hier können allerdings nur schwer Rückschlüsse auf die dreidimensionale Anordnung der einzelnen Phasen gezogen werden, da nicht dargestellt wird, inwieweit beispielsweise die großen Metallpartikel in ihrer räumlichen Anordnung miteinander verbunden sind. Bei 20 Vol.% 8Y-ZrO₂-Anteil sind schon weiterreichende Kornverbunde der metallischen Phase zu erkennen, die von der keramischen Phase umschlossen sind. Der Bereich, in dem die keramische Phase dispersionsartig verteilt ist und das Ni das Netzwerk bildet, fehlt. Die netzwerkbildende Phase bestimmt entscheidend das makroskopische Verhalten des Verbundes. Demzufolge ist auch in den Bereichen mit vergleichsweise höheren Metallgehalten von einem vorwiegend keramischen Charakter des Gefüges auszugehen.

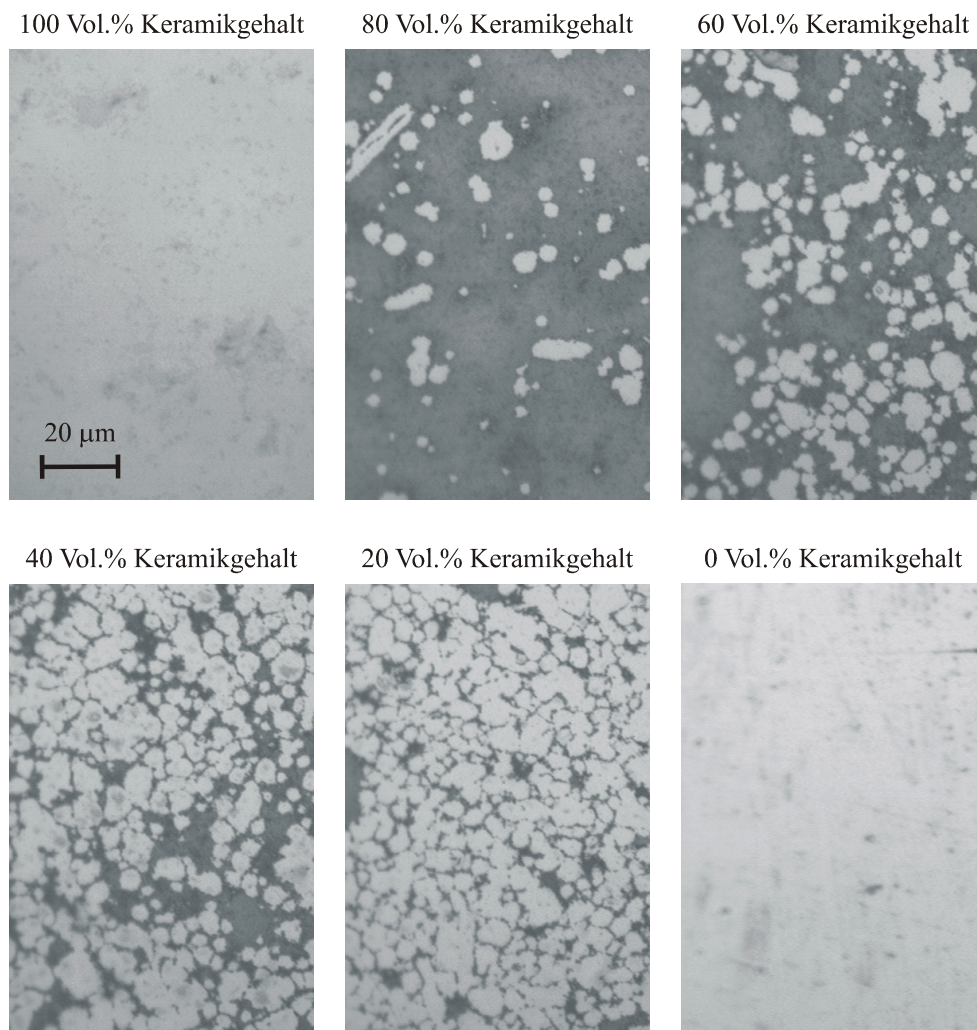


Abb. 5.1–1: Mikrostrukturelle Anordnung der Verbundpartner in Abhängigkeit des Metall/Keramikverhältnisses im Materialsystem $\text{Ni}/8\text{Y-ZrO}_2(\text{ZrSiO}_4)$

Das unter Abschnitt 2.4 angeführte Modell zur Beschreibung der Gefügeanordnung gestattet anhand vom Phasengehalt und der Korngröße der Ausgangspulver eine qualitative Einteilung in Netzwerk-, Duplex- oder Dispersionsgefüge. Auf dieser Grundlage kann auf den makroskopischen Charakter geschlossen werden [120]. In Abb. 5.1–2 ist die Einordnung für das Materialsystem $\text{Ni}/8\text{Y-ZrO}_2$ dargestellt. Die Werte für jede mehrphasige homogen durchmischte Einzelschicht einer gradierten Platte sind eingezeichnet. In den zur Herstellung verwendeten Pulvern betrug die Korngröße durchschnittlich 3 µm für das Ni und 0,3 µm für das Ytria-stabilisierte Zirkonia.

Unter der Voraussetzung, dass keine der anwesenden Phasen koaguliert, bildet die keramische Phase ab einem Korngrößenverhältnis von 1:10 entsprechend dem Modell für nahezu jede Zusammensetzung ein netzwerkartiges Gefüge, in dem die Metallpartikel dispersionsartig verteilt sind. Ein Duplexgefüge liegt nach diesem Modell lediglich bei ähnlich großen Partikeln der Gefügebestandteile und bei mittleren Phasengehalten vor. Bei sehr geringen Kera-

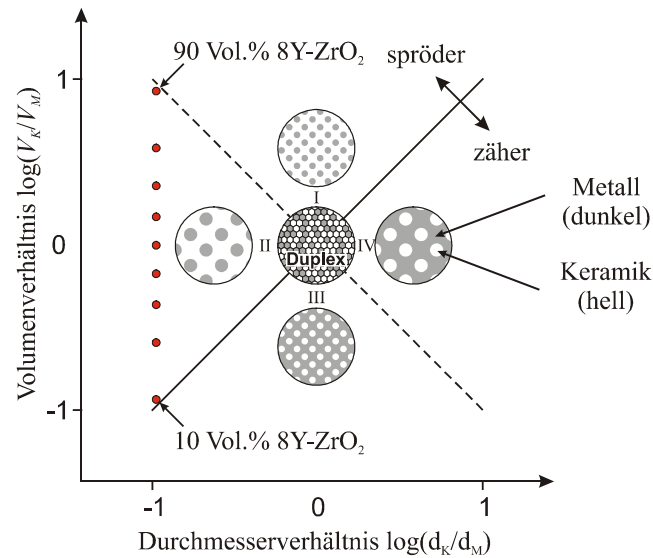


Abb. 5.1–2: Abhängigkeit der Gefügeanordnung von den Pulverkorngrößen und der lokalen Zusammensetzung im Materialsystem Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄) nach [120] für Keramikgehalte zwischen 10 Vol.% und 90 Vol.%

mikanteilen von 10 Vol.% liegt der Punkt hingegen so dicht an der Grenzlinie, dass hier von einem Duplexgefüge ausgegangen werden kann. Die Ergebnisse aus den lichtmikroskopischen Untersuchungen stimmen insoweit gut mit dem Modell überein, als dass die keramische Phase bis hin zu 80 Vol.% Metallgehalt ein zusammenhängendes Netzwerk bildet.

Abb. 5.1–3 zeigt die lichtmikroskopischen Gefügebilder des Materialsystems NiCr8020/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄). Im Vergleich zu dem in Abb. 5.1–1 dargestellten Gefüge ist hier ab einem Keramikgehalt von 60 Vol.% das 8Y-ZrO₂ teilweise durch ZrSiO₄ ersetzt. Weiterhin wurde statt Ni die Legierung NiCr8020 mit einer durchschnittlichen Korngröße von 30 µm als metallische Phase eingesetzt. Aufgrund der vergleichsweise großen Körnung der bimodal vorliegenden silikatischen Phase und der gleichzeitig geringen Phasengehalte hat das ZrSiO₄ keinen entscheidenden Einfluss auf die Netzwerkbildung im keramikreichen Bereich des Gefüges. Das Korngrößenverhältnis zwischen der metallischen Phase und dem Zirkonia liegt hier bei 1:100. Dennoch entspricht das Gefüge auf der metallreichen Seite qualitativ der in Abb. 5.1–1 gezeigten Mikrostruktur. Ab 40 Vol.% Keramikgehalt beginnen die einzelnen Metallpartikel zusammenzuwachsen und ab 20 Vol.% 8Y-ZrO₂-Gehalt bilden sich weiterreichend zusammenhängende Metallbereiche, die von der keramischen Phase umgeben sind. Eine dispersionsartige Verteilung des Zirkonia in einem aus Ni bestehenden Netzwerk ist nicht zu erkennen.

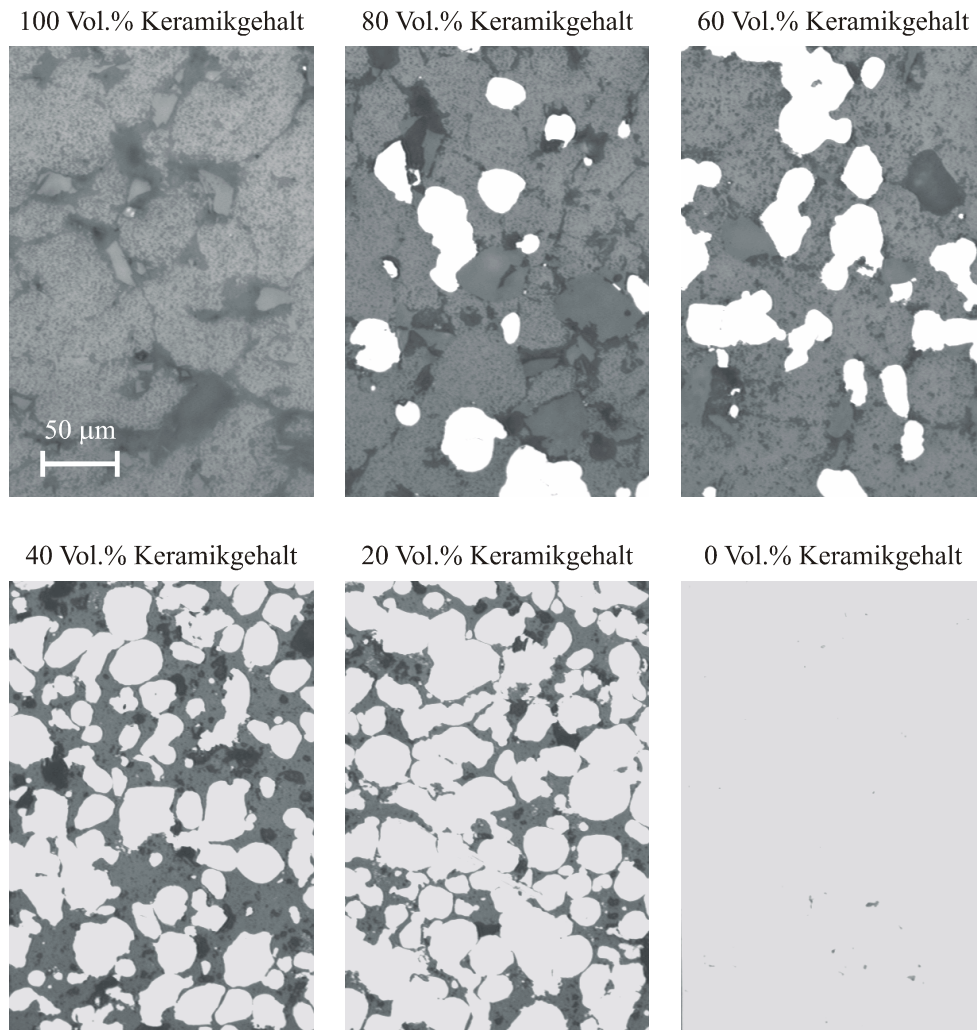


Abb. 5.1–3: Mikrostrukturelle Anordnung der Verbundpartner in Abhängigkeit des Metall/Keramikverhältnisses im Materialsystem $\text{NiCr8020/8Y-ZrO}_2(\text{ZrSiO}_4)$

Abb. 5.1–4 zeigt Rückstreuelektronenbilder der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen eines gradiert zusammengesetzten Sinterkörpers im Materialsystem Ni/8Y-ZrO_2 . Dargestellt ist das Gefüge im Bereich des Übergangs von 100 Vol.% zu 90 Vol.% Metallgehalt in zwei verschiedenen Vergrößerungen. In der oberen Abbildung ist zu erkennen, dass die Bereiche der metallischen Phase weiträumig zusammenhängen und eine netzwerkartige Anordnung im Gefüge aufweisen. Die geringen Anteile der Keramik sind fein zwischen den großen Metallpartikeln verteilt. Aufgrund der kleinen Korngröße umschließt die keramische Phase selbst bei einem Phasenanteil von nur 10 Vol.% die Metallpartikel nahezu vollständig, so dass ein interpenetrierendes Netzwerk vorliegt (Abb. 5.1–4 unten). Durch die großen Unterschiede in der Korngröße zwischen Metall und Keramik kann sich kein Gefüge bilden, in dem die keramische Phase in einem metallischen Netzwerk dispersionsartig verteilt ist.

Infolge der zweidimensionalen Abbildung des Gefüges durch die mikroskopischen Verfahren können nur sehr schwer Informationen darüber erhalten werden, inwieweit sich die großen

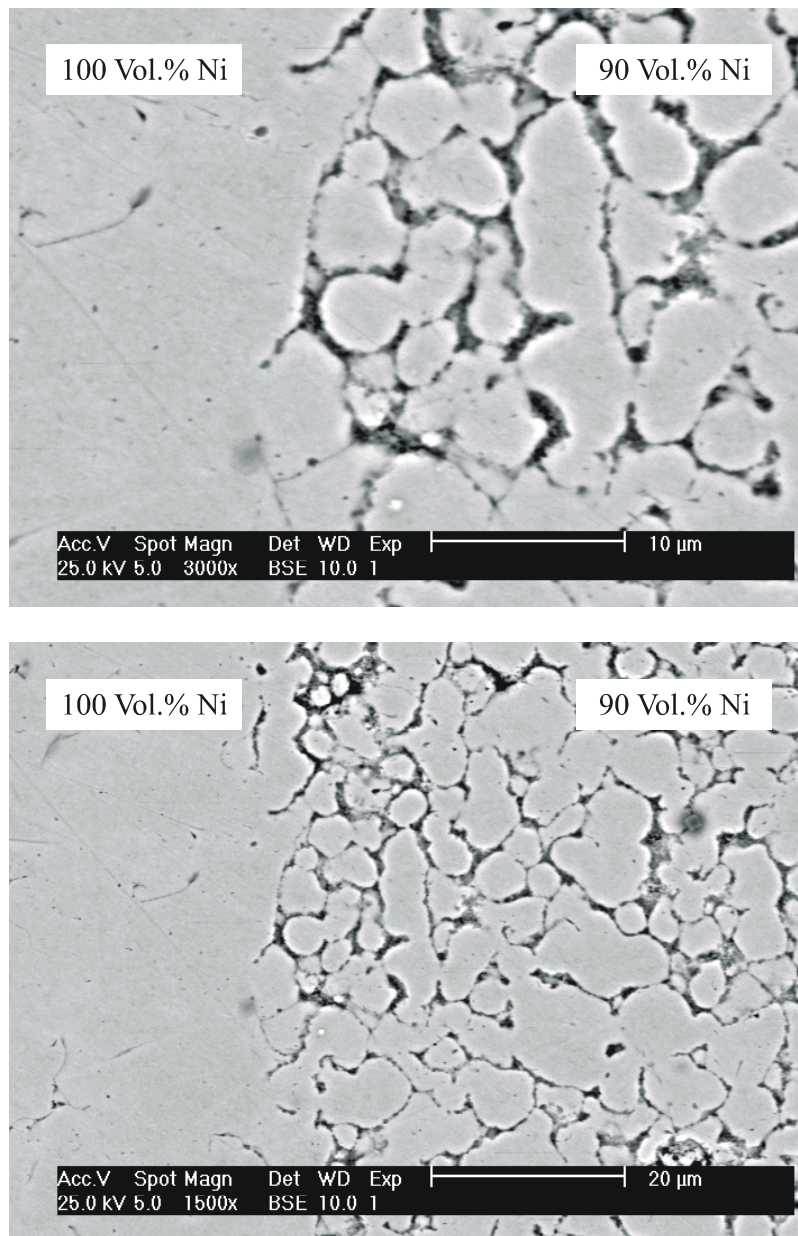


Abb. 5.1–4: Rückstreuелеktronenbilder der Mikrostruktur eines Ni/8Y-ZrO₂-Gradientenwerkstoffs bei hohen Metallgehalten

metallischen Partikel untereinander verbinden. Es wurden daher an den homogen durchmischten mehrphasigen Sinterkörpern Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt [202]. Hier zeigte sich, dass die Sinterkörper mit 50 – 60 Vol.% Keramikgehalt noch sehr gut leitend waren, während erst durch die Probe mit 80 Vol.% Keramikanteil kein messbarer Strom mehr floss. Somit liegt über einen Zusammensetzungsbereich von 10 – 60 Vol.% ein interpenetrierendes Netzwerk vor. In diesem Teil der Gradierung befindet sich demzufolge der Übergang von einem Gefüge mit vorwiegend keramischen Charakter zu dem Bereich mit überwiegend metallischen Eigenschaften. In dem Modell nach [120] wird der Bereich, in dem sich ein interpenetrierendes Netzwerk bildet, nicht genau beschrieben.

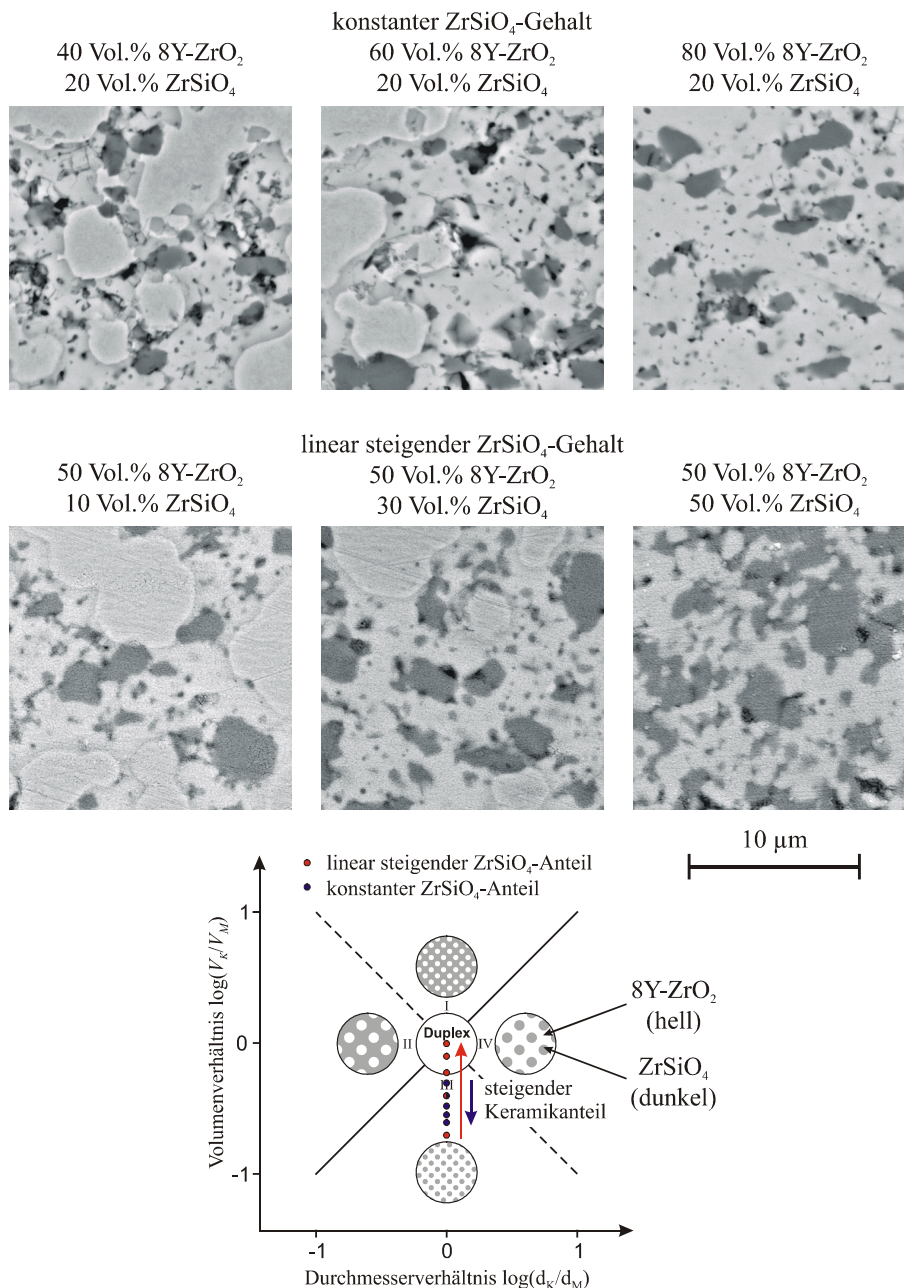


Abb. 5.1–5: Mikrostrukturelle Anordnung im keramikreichen Bereich der silikathaltigen Gradientenwerkstoffe: a) mit konstantem ZrSiO₄-Gehalt (20 Vol.%); b) mit linear steigendem ZrSiO₄-Gehalt; c) Einordnung im Modell nach [120]

Der Einfluss des Phasengehaltes der zugesetzten silikatischen Phase auf die mikrostrukturelle Anordnung ist in Abb. 5.1–5 dargestellt. Die Korngrößen beider keramischer Ausgangspulver liegen in den hier betrachteten Sinterkörpern bei $\varnothing = 0,3 \mu\text{m}$. In der oberen Abbildung liegt das ZrSiO₄ ab einem Keramikanteil von 60 Vol.% mit einem konstanten Phasengehalt von 20 Vol.% im Gefüge vor. Im Vergleich dazu ist in der unteren Abbildung die Gefügeanordnung für einen linear anwachsenden Silikatgehalt von 10 Vol.% ZrSiO₄ bei 60 Vol.% Keramikanteil bis hin zu 50 Vol.% ZrSiO₄ bei 100 Vol.% Keramikanteil dargestellt. Zusätzlich

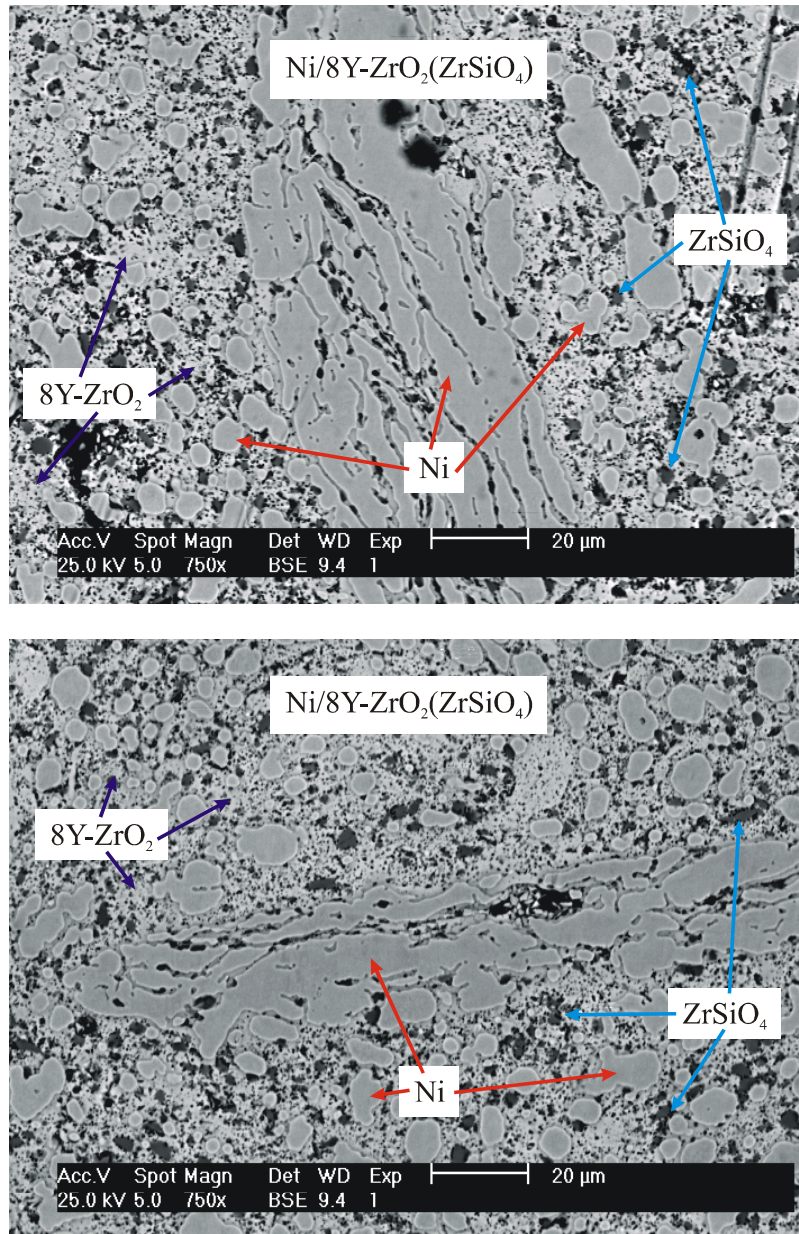


Abb. 5.1–6: Agglomeration im Gefüge der gradiert zusammengesetzten Sinterkörper der metallischen Phase

sind die nach dem Modell von [120] bestimmten Werte in das Gefüge-Diagramm eingezeichnet (vgl. Abschnitt 2.4). Während bei einem Silikatgehalt von gleichbleibend 20 Vol.% das Volumenverhältnis $V_{\text{Silikat}}/V_{\text{Zirkonia}}$ mit steigendem Keramikgehalt sinkt, steigt bei linear anwachsendem ZrSiO_4 -Gehalt das Volumenverhältnis an. Der Bereich des interpenetrierenden Netzwerkes wird aber nicht erreicht. Demgegenüber liegt in dem Gefüge mit linear steigendem Silikatgehalt ab einem Volumenanteil von 80 Vol.% Keramik ein Duplexgefüge vor.

Die Gefügebilder (Abb. 5.1–1, Abb. 5.1–3 und Abb. 5.1–5) zeigen, dass die anwesenden Phasen weitgehend gleichmäßig verteilt sind. Dennoch sind im Gefüge der Sinterkörper vereinzelt

Bereiche zu finden, in denen die einzelnen Verbundpartner koagulieren. Zur Beurteilung der homogenen Verteilung der Gefügebestandteile sind in Abb. 5.1–6 ausgewählte Rückstreuungselektronenbilder der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen dargestellt, die dies beispielhaft belegen. Sowohl das Zirkonia als auch die metallische Phase weisen Agglomerationen auf. Während metallreiche Bereiche mit einer Größe von $\sim 40 - 100 \mu\text{m}$ zu finden sind (vgl. Abb. 5.1–6), sind die Inseln, in denen das Zirkonia überproportional vertreten ist, vergleichsweise kleiner.

Risse, Porosität und gegenseitige Anhaftung der Phasen

In einem mehrphasigen Gefüge wird die Höhe der zwischen den Phasen wirkenden Mikroei-genspannungen entscheidend von der vorliegenden Porosität und den Mikrorissen bestimmt. Sie stellt damit ein Maß für die gegenseitige Anhaftung der beteiligten Phasen dar. Während die Porosität auf den Herstellungsprozess zurückzuführen ist, kommt es aufgrund von lokalen Spannungsüberhöhungen zur Bildung von Mikrorissen im Gefüge, die bei erneuter Belastung dieser Schwächungszone anwachsen und damit die Integrität eines Bauteils entscheidend beeinflussen können.

Durch das Verpressen der Grünkörper werden in den einzelnen Schichten der gradierten Platten unterschiedliche Ausgangsporositäten erreicht, da die metallreichen Bereiche stärker verdichtet werden als die keramikreichen Regionen der Probe. Diese Differenz der Porositäten führt bei der Sinterung zu einer unterschiedlich starken Schwindung der einzelnen Schichten, was sich schon während der Herstellung versagensrelevant auf den Sinterkörper auswirken kann. Da die Differenz der Ausgangsporositäten mit steigendem Pressdruck anwächst, wurden die Grünkörper mit niedrigem Druck gepresst und hatten daher vergleichsweise hohe Ausgangsporositäten in allen Einzelschichten.

Die nach der Sinterung auftretenden Restporositäten in der metallischen Phase entstehen infolge der Behinderung der Sinterung durch die feinen Keramikpartikel, die sich in die Räume zwischen den einzelnen Metallkörnern anlagern und so ein vollständiges Dichtsintern verhindern können. Weiterhin können aufgrund der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der Volumen- bzw. Grenzflächendiffusion Poren in den Körnern selbst zurückbleiben.

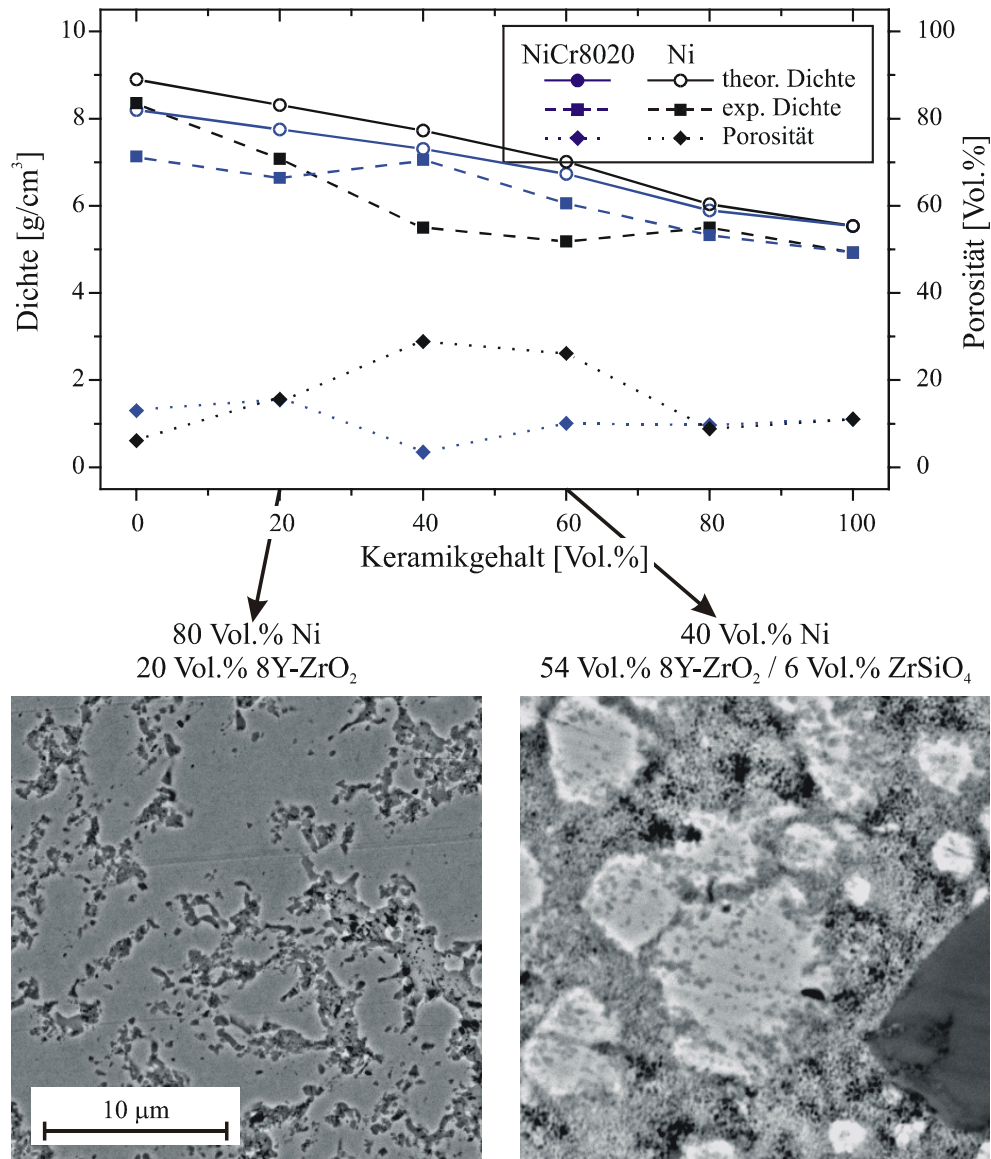


Abb. 5.1–7: Vergleich der Porosität der homogen durchmischten Sinterkörper in den Materialsystemen NiCr8020/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄) und Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄):
a) experimentell ermittelte Dichte und Porosität [203]; b) REM-Aufnahmen

Die experimentell ermittelten Dichten (vgl. Abb. 5.1–7 oben) in den homogen durchmischten Sinterkörpern liegen erwartungsgemäß unter den theoretisch berechneten Dichten, die den Volumenanteil der Porosität unberücksichtigt lassen. Bei den Proben mit 40 bzw. 60 Vol.% Keramikanteil treten im Materialsystem Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄) aus den Dichten berechnete Porositäten von $Z_G > 20$ Vol.% auf, während in den Proben mit 0, 20, 80 und 100 Vol.% keramischer Phase deutlich geringere Porositäten von $Z_G \approx 10$ Vol.% vorliegen. Die REM-Aufnahmen in Abb. 5.1–7 zeigen, dass sowohl die keramische als auch die metallische Phase nicht vollständig verdichtet sind und Hohlräume aufweisen. Für die homogen durchmischten Proben mit NiCr8020 als metallischer Phase zeigt sich für die metallreichen und keramikrei-

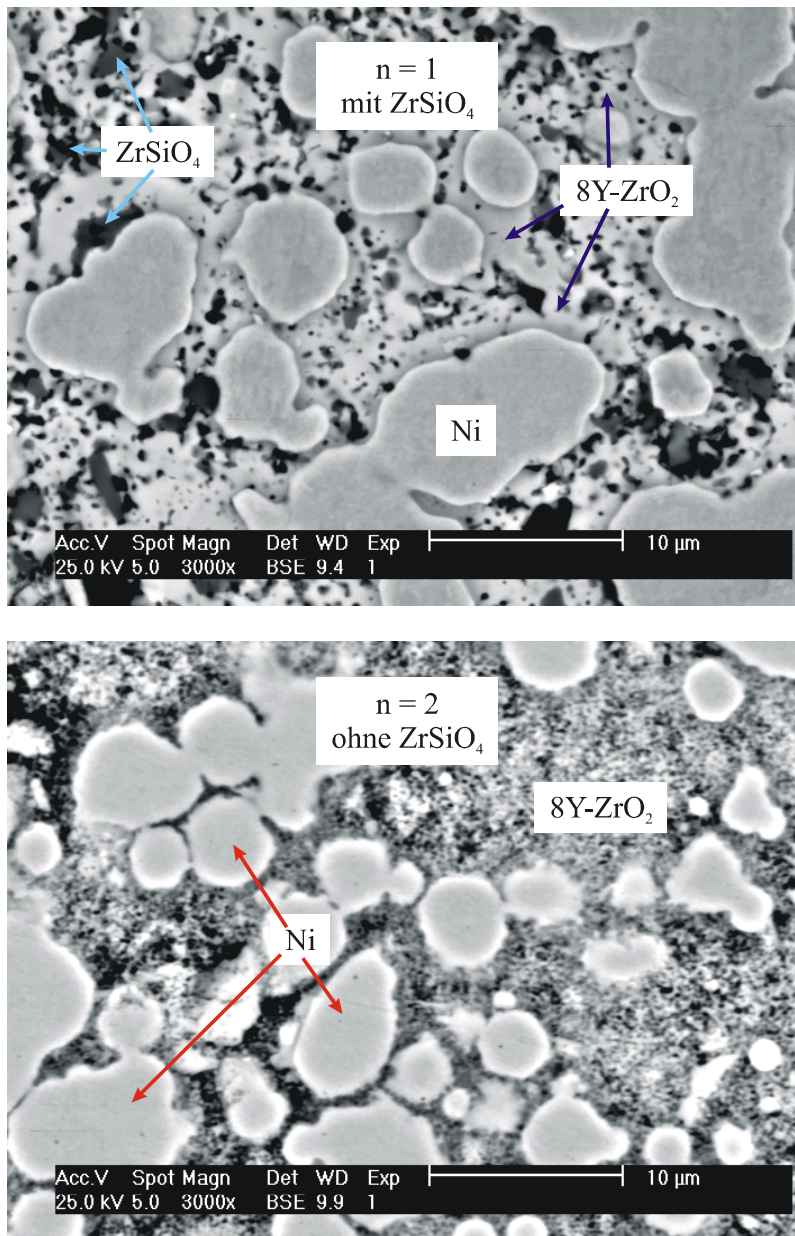


Abb. 5.1–8: Vergleich der Porosität der gradiert zusammengesetzten Sinterkörper in den Materialsystemen Ni/8Y-ZrO₂ und Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄)

chen Zusammensetzungen eine gute Übereinstimmung der Porositäten mit dem Materialsystem Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄).

Die Dichte der Sinterkörper mit gradiertem Zusammensetzung wurde nicht experimentell bestimmt. Die Gefügeaufnahmen der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (vgl. Abb. 5.1–8) lassen aber eine qualitative Abschätzung der Porosität zu. Die gradierten Platten mit additiver silikatischer Phase und dem Zusammensetzungsexponenten $n = 1,3$ weisen sehr geringe Porositäten auf. In Abb. 5.1–8 oben ist exemplarisch ein Gefügausschnitt des Sinterkörpers mit konstantem Silikatgehalt dargestellt. Die metallische Phase und das ZrSiO₄ sind

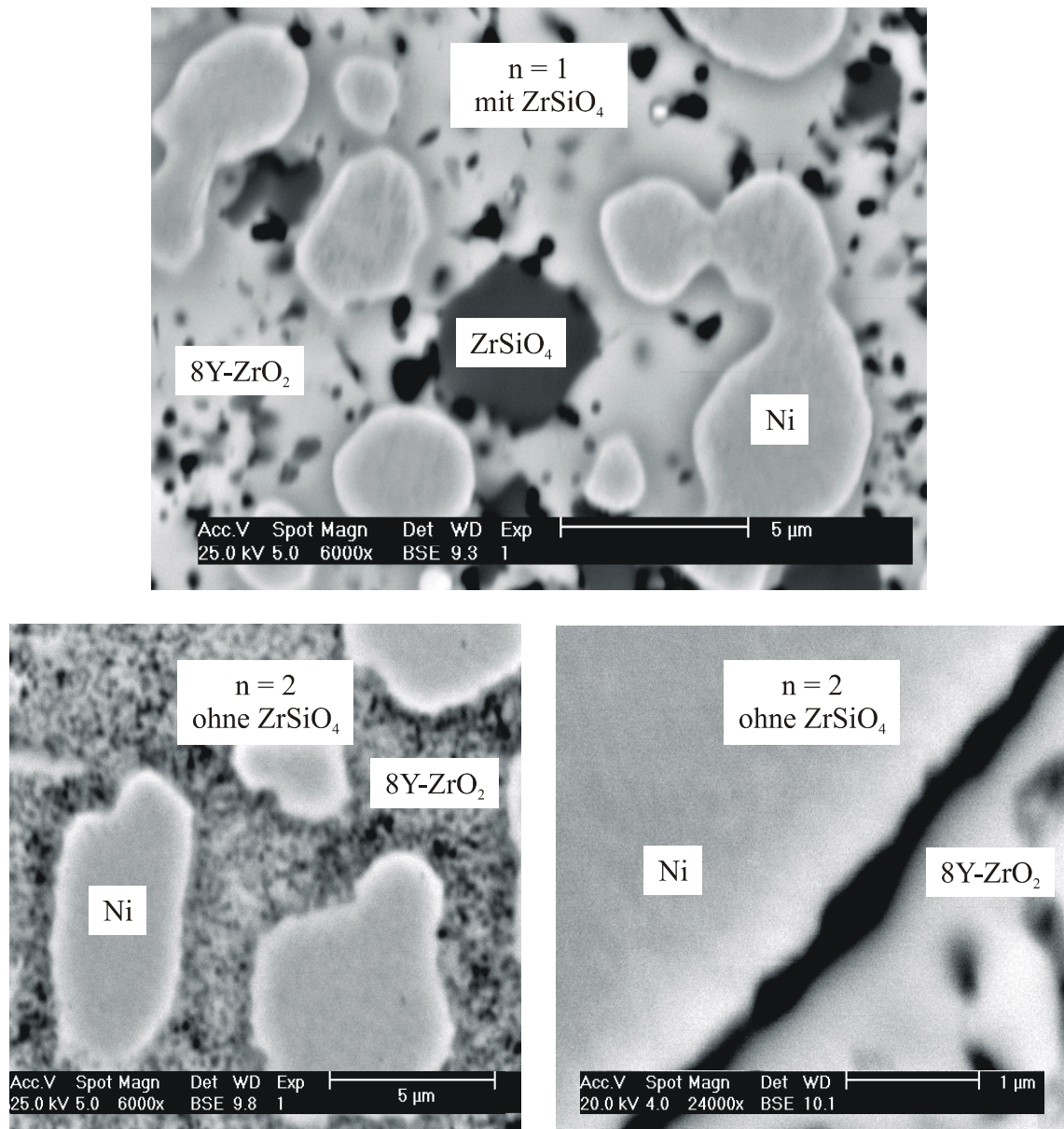


Abb. 5.1–9: Vergleich der Verteilung der Porosität im Gefüge der Sinterkörper und der Auswirkung auf die gegenseitige Anhaftung der einzelnen Phasen in den Materialsystemen Ni/8Y-ZrO₂ und Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄)

nahezu porenfrei, während in der Keramik nur eine geringe Restporosität zu beobachten ist. Die Probe mit dem Zusammensetzungsexponenten $n = 2$ zeigt hingegen in der keramischen Phase eine vergleichsweise höhere Porosität. Demgegenüber sind für die metallische Phase keine Unterschiede zu beobachten.

Für eine genauere Betrachtung der Verteilung der Poren im Gefüge sind Rückstreuелеlektronenbilder mit höherer Vergrößerung in Abb. 5.1–9 dargestellt. In den Proben mit geringer Porosität (vgl. Abb. 5.1–9 oben) verteilen sich die verbleibenden Poren gleichmäßig in der keramischen Phase. Eine Anhäufung der Poren in einem bevorzugten Bereich des Gefüges ist hier

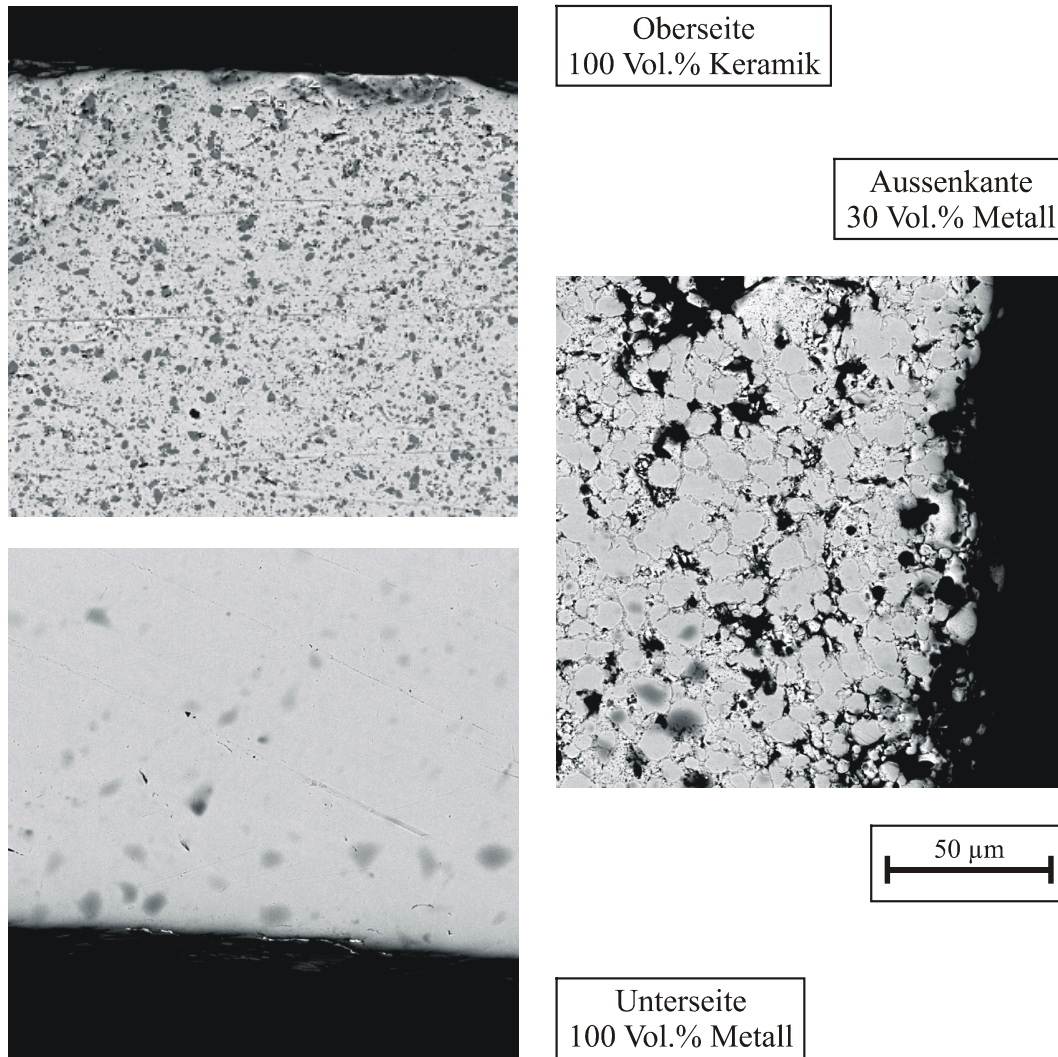


Abb. 5.1–10: Porositätsverteilung in den Randbereichen der gradiert zusammengesetzten Sinterkörper

nicht zu beobachten. Erkennbar ist eine gute gegenseitige Anhaftung der am Gefügeaufbau beteiligten Phasen. In der Probe mit dem Zusammensetzungsexponenten $n = 2$ mit der vergleichsweise höheren Porosität (Abb. 5.1–9 unten links) hingegen ist eine Anreicherung der Poren in der Nähe der Phasengrenzen zwischen Ni und 8Y-ZrO_2 vorzufinden. Dies ist an dem dunklen Saum um die Metallpartikel zu erkennen. In einigen sehr kleinen Bereichen der Phasengrenze kommt es hier sogar zu einer Ablösung beider Phasen voneinander (Abb. 5.1–9 unten rechts). Ursache hierfür ist die Sauerstoffionenleitfähigkeit des 8Y-ZrO_2 . Durch die Sauerstoffzufuhr kann das Metall an den Grenzflächen zwischen Zirkonia und Nickel oxidieren. Mit der Oxidation ist eine Volumenzunahme verbunden, die zu einer Ablösung der beiden Verbundpartner und damit zu einer geringeren Anhaftung führt.

Aus den Rückstreuелектроненbildern der Randbereiche der Sinterkörper mit Zusammensetzungsgradienten, Abb. 5.1–10, können Rückschlüsse auf die Porenverteilung gezogen werden.

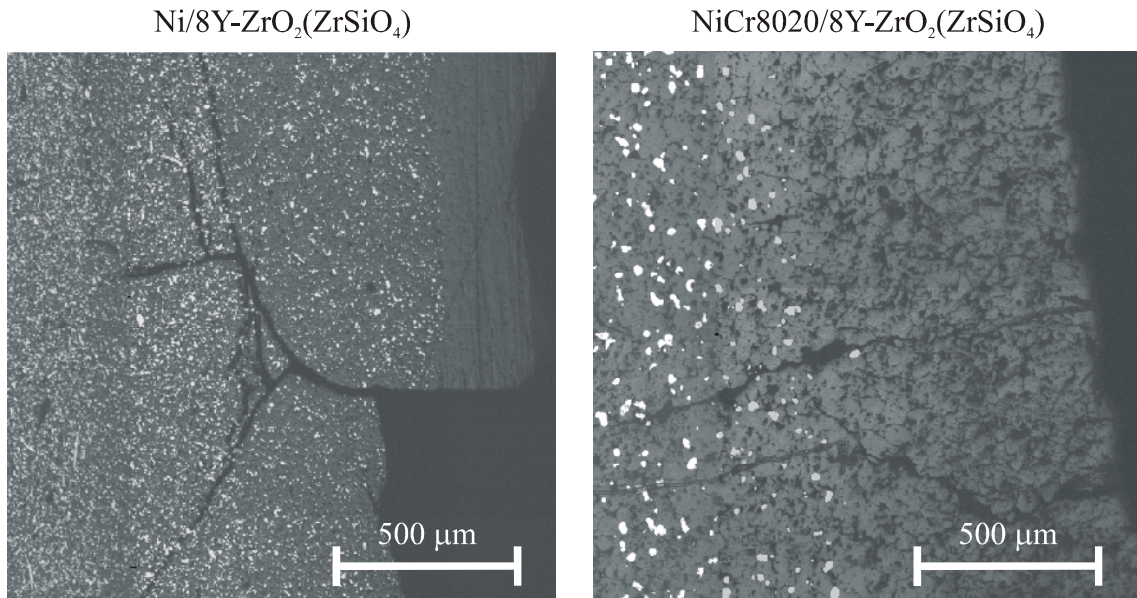


Abb. 5.1–11: Makroskopische Rissbildung in den gradiert zusammengesetzten Sinterkörpern in den Materialsystemen $\text{Ni/8Y-ZrO}_2(\text{ZrSiO}_4)$ und $\text{NiCr8020/8Y-ZrO}_2(\text{ZrSiO}_4)$

Sowohl an der Probenoberseite (reine Keramik) als auch an der Unterseite der Proben (reine Metallphase) sind keine erhöhten Porositäten zu erkennen. Demgegenüber weist die Außenkante einen Saum von 100 – 200 μm Dicke auf, in dem ein deutlich höheres Porenvolumen vorliegt.

Neben der Porosität beeinflussen auch Risse die Eigenspannungsverteilung in Bauteilen. In Abb. 5.1–11 ist ein Vergleich der makroskopischen Rissbildung für die Materialsysteme $\text{Ni/8Y-ZrO}_2(\text{ZrSiO}_4)$ und $\text{NiCr8020/8Y-ZrO}_2(\text{ZrSiO}_4)$ anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen der keramikreichen Schichten dargestellt. In beiden Proben sind Risse senkrecht zur Oberfläche zu erkennen, die sich im Bauteilinneren verzweigen. Im Materialsystem $\text{Ni/8Y-ZrO}_2(\text{ZrSiO}_4)$ teilt sich der Riss in wenige Äste auf, die dann zumeist parallel zu den Grenzflächen der homogen zusammengesetzten Einzelschichten verlaufen (Abb. 5.1–11 links). Als Folge davon ist die Oberseite der Sinterkörper, die reine keramische Schicht, teilweise segmentiert. In der Probe mit NiCr8020 als metallischer Phase ist zum einen der Riss deutlich schmäler, zum anderen ist hier eine Verzweigung in wenige große Risse im Bauteilinneren nicht zu beobachten (vgl. Abb. 5.1–11 rechts). Demgegenüber ist hier noch andeutungsweise zu erkennen, dass das Gefüge von vielen kleinen Rissen, die sich immer weiter verzweigen, durchzogen ist.

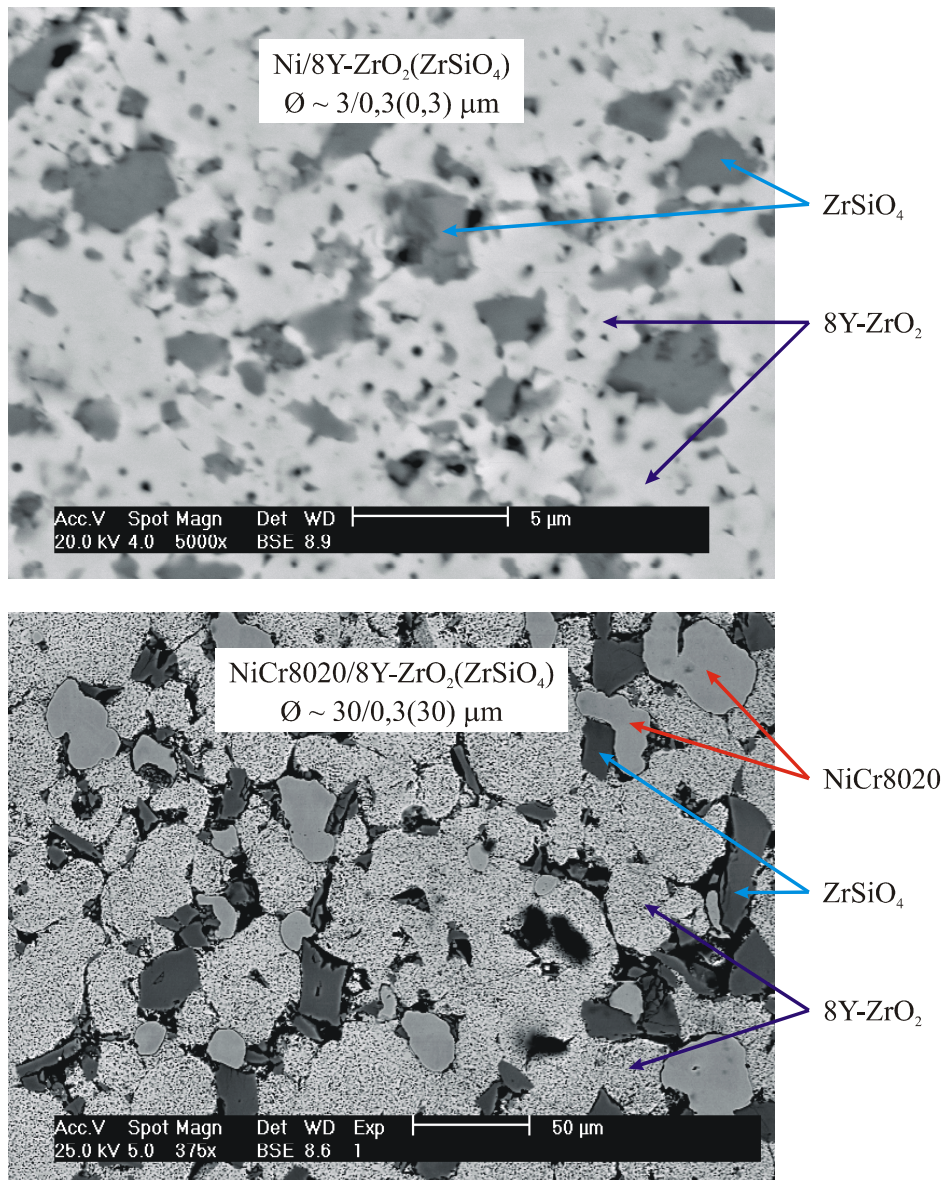


Abb. 5.1–12: Einfluss der Korngröße der silikatischen Phase auf die Rissbildung in den gradiert zusammengesetzten Sinterkörpern

Zur genaueren Analyse der Mikrorissverteilung wurden die Gefüge der Sinterkörper mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops untersucht. Die Gefügebestandteile unterscheiden sich einerseits in der metallischen Phase, andererseits wurde zur Herstellung der Ni-haltigen Probe (Abb. 5.1–12 oben) das feinkörnige Zirkoniumsilikat verwendet, während in der Probe mit NiCr8020 als metallischer Phase (Abb. 5.1–12 unten) das ZrSiO₄ bimodal vorliegt. In der Ni-haltigen Probe sind selbst bei hohen Vergrößerungen nur sehr kleine Mikrorisse zu erkennen. In der NiCr8020-Probe ist hingegen ein Netzwerk von Rissen zu beobachten, das vorwiegend das Zirkonia durchzieht. Die Ausgangspunkte des Rissnetzwerks sind die großen Silikatkörner, die selbst teilweise von Rissen umgeben sind. Im Vergleich zu den beiden anderen Verbundpartnern zeichnet sich das Silikat durch einen sehr kleinen thermischen Ausdeh-

nungskoeffizienten aus (vgl. 4.1). Während der Abkühlung von der Herstellungstemperatur auf Raumtemperatur gerät die keramische Matrix im Bereich der Phasengrenze zum ZrSiO_4 unter hohe Zugspannungen, die letztlich zu der Rissbildung im 8Y-ZrO_2 führen. Die im Gefüge der Ni-haltigen Probe verwendeten kleineren Silikatkörner besitzen eine größere Oberfläche und damit eine größere Kontaktfläche zur 8Y-ZrO_2 -Matrix. Die vom ZrSiO_4 im Zirkonia verursachten lokalen Zugspannungen werden dadurch auf ein größeres Volumen verteilt und erreichen so seltener die zur Rissbildung nötige Höhe.

Qualitative Phasenanalyse

Zur Beurteilung eventueller Um- oder Neubildungen der Phasen wurde im Rahmen der raster-elektronenmikroskopischen Untersuchungen die Zusammensetzung der anwesenden Gefügebestandteile mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) qualitativ analysiert. Abb. 5.1–13 zeigt ein für die Analysen ausgewähltes repräsentatives Gefügebild im Materialsystem $\text{Ni}/8\text{Y-ZrO}_2(\text{ZrSiO}_4)$. Zusätzlich sind in Abb. 5.1–13 die ermittelten Energiespektren der Messungen an den markierten Punkten dargestellt. In den Spektren der reinen Phasen sind keine zusätzlichen Elemente zu erkennen.

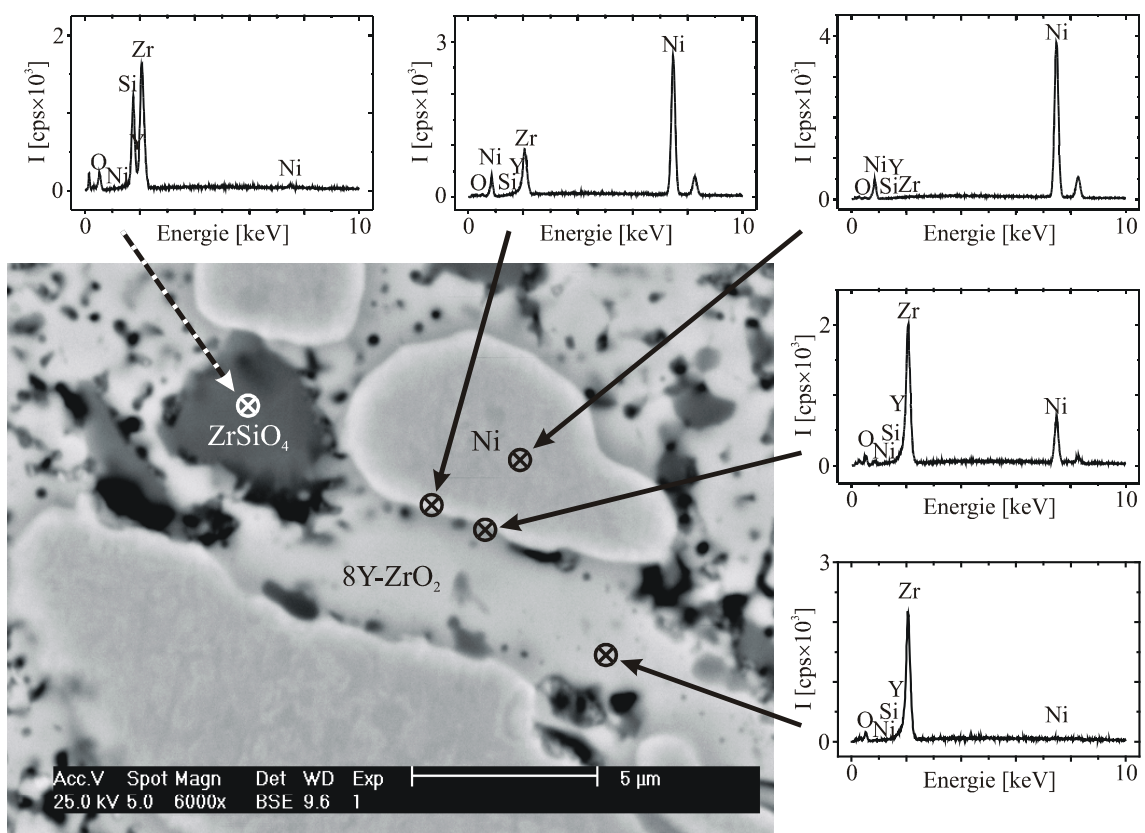


Abb. 5.1–13: Qualitative Untersuchung der Phasenzusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenanalysen (EDX) im Materialsystem $\text{Ni}/8\text{Y-ZrO}_2(\text{ZrSiO}_4)$

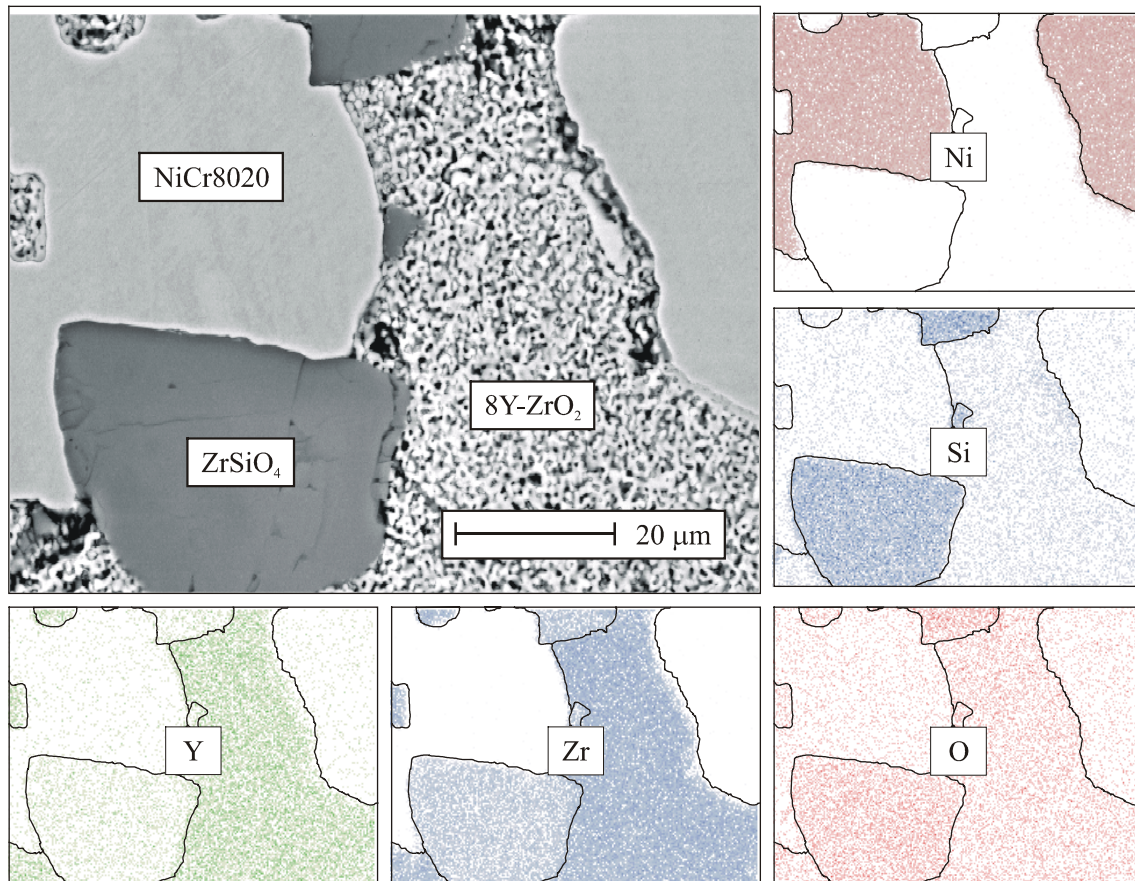


Abb. 5.1–14: Zwei-dimensionale Elementuntersuchung mit Hilfe von EDX-Analysen im Materialsystem Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄)

Der helle Saum am Rand der metallischen Phase in den Rückstreuелеktronenbildern legt die Vermutung nahe, dass im Korngrenzbereich Diffusionsvorgänge stattgefunden haben könnten. Eine mögliche Ursache für die helle Zone können hingegen auch lokale Ladungsunterschiede in den Metallpartikeln sein, die wie leitende Inseln in der nichtleitenden Keramik verteilt sind. Die im Ni beweglichen elektrischen Ladungen fließen aufgrund der gegenseitigen elektrostatischen Abstoßungskräfte zum Rand des Kornes. Da die Ladungen dort nicht abfließen können, bewirken sie eine überproportionale Aufladung, die wiederum den hellen Saum in den Ni-Körnern verursacht.

Die zusätzlich durchgeführten Untersuchungen im Randbereich des Ni deuten nicht auf die Anwesenheit weiterer Elemente hin und lassen damit keine Rückschlüsse auf eine Durchmischung mit den Ausgangspulvern beigemengten Hilfsstoffen für die Sinterung zu. Da die hellere Zone im Randbereich der Metallkörner in allen mischzusammengesetzten Bereichen der Proben auftritt, kann eine Beteiligung des Silizium an den möglichen Diffusionsvorgängen ebenfalls ausgeschlossen werden.

Zur genaueren Untersuchung der Elementverteilung an den Phasengrenzen zwischen den einzelnen Gefügebestandteilen wurden zwei-dimensionale Elementanalysen durchgeführt. Abb. 5.1–14 zeigt oben die REM-Aufnahme des untersuchten Gefügeausschnitts. Im unteren Teil der Abbildung sind exemplarisch die Intensitäten für die Elemente Ni, Zr, Y, O und Si in Abhängigkeit des Ortes dargestellt. Aufgrund der räumlichen Ausdehnung des angeregten Volumens ist für keine Phasengrenze ein scharfer Übergang zu finden. Die Intensitäten des Ni beginnen genau an der Stelle zu sinken, an der die Intensitäten aller anderen Elemente ansteigen. Ein „Überlappen“ der Konzentration eines Elementes ist nicht zu beobachten. Eine Ursache für den hellen Saum der Metallpartikel kann aus diesen Untersuchungen daher nicht abgeleitet werden.

5.2 Begleitende Untersuchungen

5.2.1 Phasenanalysen

Parallel zu den Eigenspannungsanalysen wurden die mittels Neutronen-, Synchrotron- und Röntgenstrahlung gemessenen Beugungsdiagramme auf zusätzlich auftretende Interferenzlinien überprüft. In Abb. 5.2–1 ist beispielhaft das Diagramm einer Messung mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung einer Schicht mit 50 Vol.% 8Y-ZrO₂-Gehalt, 20 Vol.% ZrSiO₄

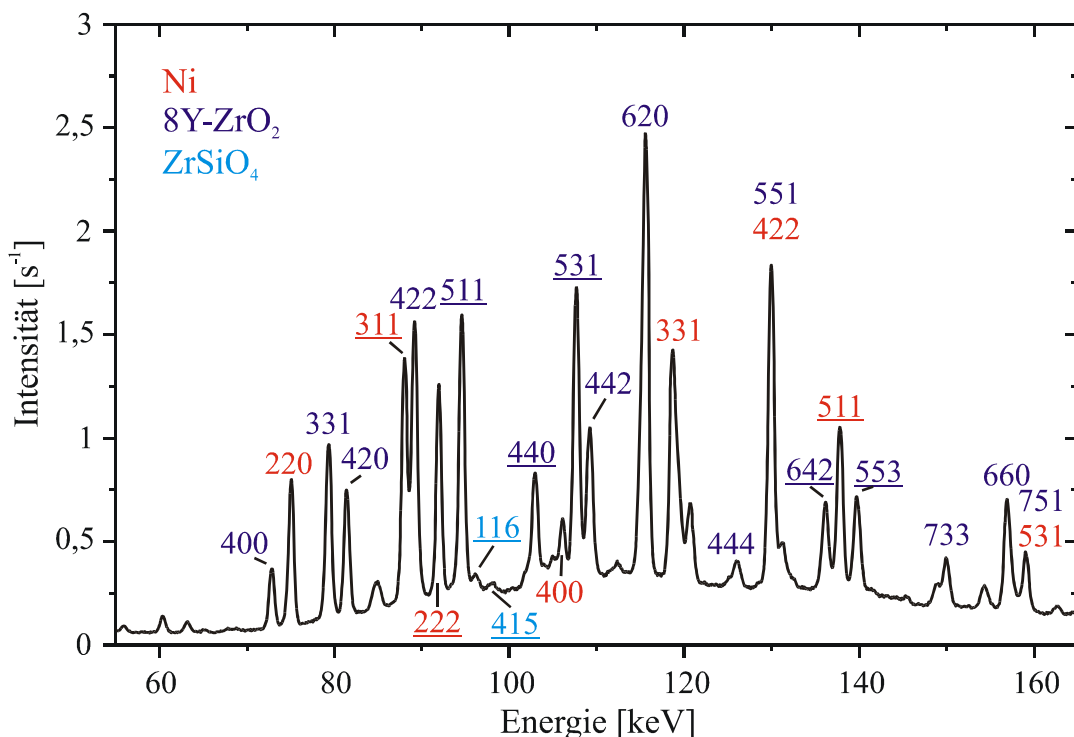


Abb. 5.2–1: Diffraktogramm der gebeugten hochenergetischen Synchrotronstrahlung an einer Einzelschicht mit 70 Vol.% Keramikgehalt einer gradierten Probe mit ZrSiO₄

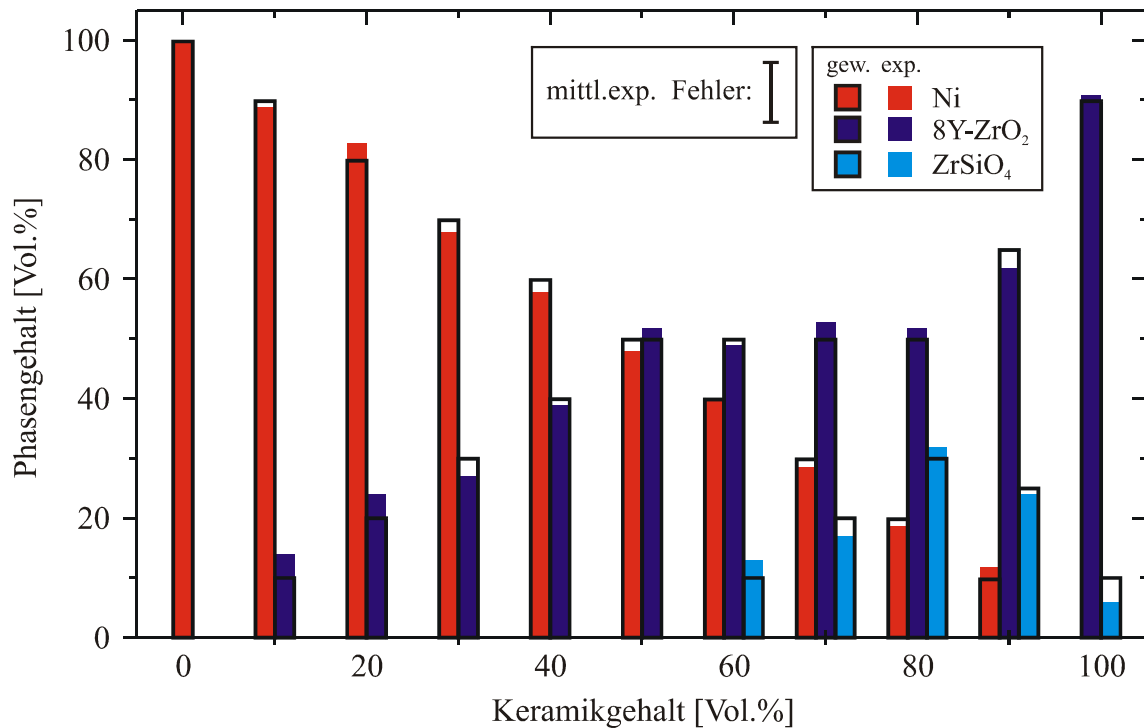


Abb. 5.2–2: Ergebnis der quantitativen Phasenanalyse aus den Intensitäten der Untersuchungen mittels hochenergetischer Synchrotronstrahlung an einem gradierten Ni/8Y-ZrO₂-Sinterkörper mit ZrSiO₄-Zusatz in wechselnden Phasengehalten

und 30 Vol.% Ni dargestellt. Im Rahmen der Nachweisbarkeit der angewendeten Methoden wurden in keinem Fall Reflexe beobachtet, die nicht einem der Ausgangsstoffe zugeordnet werden konnten, so dass davon ausgegangen werden kann, dass während der Herstellung weder Phasenumwandlungen noch Reaktionen zwischen den Hilfs- und Ausgangsstoffen stattgefunden haben, die eine Neubildung einer kristallinen Phase in nachweisbarem Umfang zur Folge hatten.

Infolge der Vielzahl der Beugungsinterferenzen des tetragonalen ZrSiO₄ kam es insbesondere im dreiphasigen Bereich der Proben zu gegenseitigen Überlagerungen der Reflexe der einzelnen Gefügebestandteile. Durch die daraus resultierenden Probleme in der Interferenzlinienauswertung konnte nur eine begrenzte Anzahl der Beugungsinterferenzen zur Auswertung verwendet werden. In Abb. 5.2–1 sind die Reflexe der einzelnen Phasen indiziert und diejenigen, die zur Auswertung der Untersuchungen herangezogen wurden, unterstrichen.

Begleitend zu den Eigenspannungsanalysen wurden die Intensitäten der Beugungsinterferenzen zur quantitativen Phasenanalyse gemäß Abschnitt 3.1 herangezogen. Mit Hilfe der quantitativen Phasenanalysen sollte insbesondere im Inneren der Sinterkörper die Positionierung des Volumenelements überprüft werden. Abb. 5.2–2 zeigt einen Vergleich der eingewogenen und der ermittelten Phasengehalte der einzelnen Schichten eines Sinterkörpers mit gradiertem

Zwischenschicht. Die Ergebnisse der ermittelten Phasengehalte zeigen gegenüber den eingewogenen Werten eine maximale Abweichung von 5 Vol.%. Dieser Fehler kann teilweise auch auf die Agglomeration der metallischen Phase zurückgeführt werden (vgl. Abb. 5.1–6). Bei einem Streuvolumen von nur $1600 \times 110 \times 120 \text{ } \mu\text{m}^3$ können inhomogene Verteilungen der Gefügebestandteile in diesen Größen zu messbaren Abweichungen in den Phasengehalten der einzelnen Gefügebestandteile führen. Für die Berechnung der Makro- und Mikroeigenspannungen wurden die gemessenen Werte herangezogen.

5.2.2 Untersuchung der Eigenspannungskomponenten σ_{33} senkrecht zur Oberfläche

Steile Spannungsgradienten in Oberflächennormalenrichtung $\sigma_{33}(z)$, die aufgrund der differentiellen Rand- und Gleichgewichtsbedingungen nur in Form sich makroskopisch in jeder Tiefe z kompensierender, phasenspezifischer "Pseudo-Makrospannungen" (PMS) [157] auftreten können, sind experimentell nur schwer nachzuweisen. Sie vermindern allerdings den Betrag der aus dem Anstieg der d_ψ vs. $\sin^2\psi$ -Geraden ermittelten in-plane-Spannungen gemäß $(\sigma_\varphi - \sigma_{33})$ (vgl. Gl. 15). Dies kann zu Fehlinterpretationen bei der Bewertung der Ergebnisse führen.

Die Abschätzung eines über die Eindringtiefe gemittelten Wertes $\langle\sigma_{33}\rangle_{\alpha,\tau}$ mit Hilfe der $\sin^2\psi$ -Methode erfordert die genaue Kenntnis des dehnungsfreien Gitterparameters d_0 (vgl.

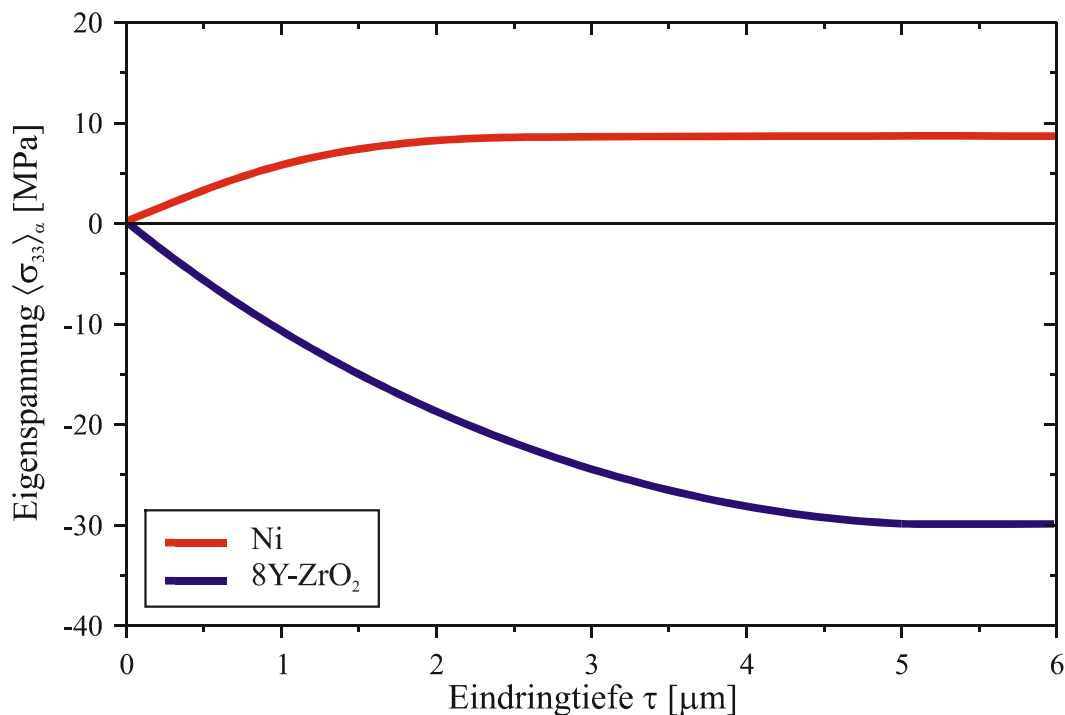


Abb. 5.2–3: Untersuchung der Spannungsgradienten in Oberflächennormalenrichtung an einer homogen durchmischten Probe mit 80 Vol. % Ni und 20 Vol.% 8Y-ZrO₂

Abschnitt 8.2). Mit dem Streuvektorverfahren ist eine von Voraussetzungen wie der mathematischen Beschreibung der Spannungstiefenverläufe durch analytische Funktionen bzw. der exakten Kenntnis von d_0 weitgehend unabhängige Methode zur Bestimmung von $\langle \sigma_{33} \rangle_{\alpha, \tau}$ -Spannungsfeldern im oberflächennahen Werkstoffbereich gegeben [174].

Die Ergebnisse der Untersuchungen an einem homogen zusammengesetzten Sinterkörper mit 20 Vol.% Keramikgehalt sind für Ni und 8Y-ZrO₂ in Abb. 5.2–3 dargestellt. In beiden Fällen liegen die Eigenspannungskomponenten in Oberflächennormalenrichtung $\langle \sigma_{33} \rangle_{\alpha, \tau}$ innerhalb des experimentellen Fehlers der durchgeführten Eigenspannungsanalysen. Im Bereich der Eindringtiefe der verwendeten CoK α -Strahlung kann die σ_{33} -Eigenspannungskomponente in den untersuchten Proben folglich vernachlässigt werden.

5.2.3 Linienprofilanalyse

Neben dem instrumentellen Aufbau beeinflussen auch die mikrostrukturellen Gegebenheiten wie Mikrodehnungen und Kristallitgröße die ermittelten Linienprofile. Mikrodehnungen, wie sie beispielsweise durch Versetzungsspannungsfelder oder Stapelfehler entstehen können, verursachen eine Linienverbreiterung, die im allgemeinen durch eine GAUß-Funktion beschrieben werden kann. Demgegenüber bedingen die Verbreiterungen der Linienprofile infolge kleiner kohärent streuender Bereiche in der Regel eine Intensitätsverteilung in Form eines CAUCHY-Profiles [196, 197].

Es wurden daher mit Hilfe des VOIGT'schen-Einlinien Verfahrens, das auf den energiedispersiven Fall adaptiert wurde, die Linienbreiten der Ni-Reflexe bei unterschiedlichen Phasengehalten analysiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen an einer Probe mit linearem Zusammensetzungsgradienten ($n = 1$) sind denen der Probe mit einem Profilparameter von $n = 2$ in Abb. 5.2–4 gegenübergestellt.

Der CAUCHY-Anteil der korrigierten Integralbreite ist über den gesamten Zusammensetzungsbereich in beiden Proben sehr gering. Eine Verbreiterung der Intensitätsverteilungen infolge sehr kleiner kohärent streuender Domänen ist demnach hier nicht gegeben. Demgegenüber weist der GAUß-Anteil unabhängig von der lokalen Zusammensetzung in beiden Proben höhere Werte auf. Zudem steigt die GAUß-Verbreiterung mit sinkendem Metallgehalt weiter an. Folglich nehmen mit steigendem Keramikanteil die Verzerrungen im Gitter der metallischen Phase zu [204]. Ursache hierfür kann einerseits eine zunehmende plastische Verformung der Metallpartikel mit abnehmendem Phasengehalt sein, in deren Folge durch Versetzungsgeneration das Gitter lokal gedehnt wird. Andererseits können die Gitterverzerrungen aber auch durch Fremdatome verursacht werden, die während der Sinterung in das Gitter des Ni eingelagert wurden. Der Vergleich der Sinterkörper mit verschiedener Zusammensetzungsverteilung zeigt nur im Bereich mit sehr hohem Metallgehalt Unterschiede. So weist die Probe mit

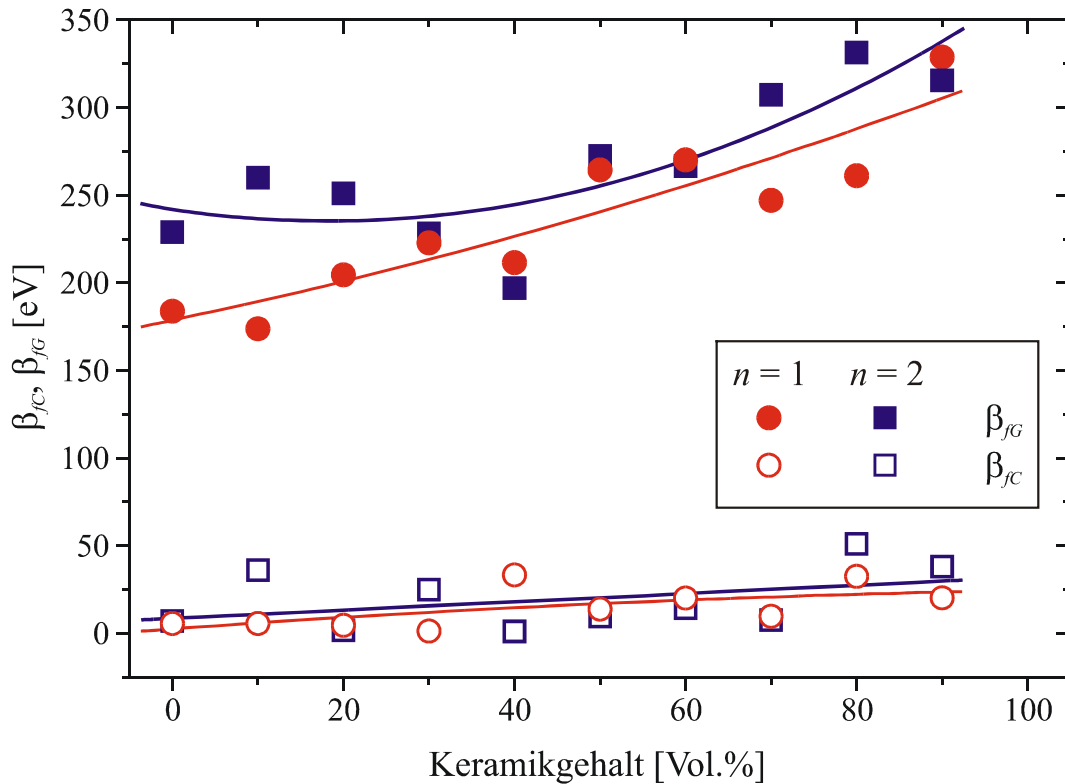


Abb. 5.2-4: CAUCHY- und GAUß-Anteile der Linienverbreiterung des Ni 311-Reflexes in Abhängigkeit des Keramikgehalts in gradiert zusammengesetzten Sinterkörpern mit unterschiedlichem Zusammensetzungsprofil

dem höheren Profilparameter bei sehr geringem Keramikgehalt einen größeren GAUß-Anteil der Verbreiterung der korrigierten Integralbreiten auf.

Die Ursache für die Gitterverzerrungen konnte auch durch Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop nicht eindeutig ermittelt werden. Aufgrund der Diffusion von Fremdatomen, wie beispielsweise infolge der guten Sauerstoffionenleitfähigkeit des 8Y-ZrO₂, sollte eine Veränderung des Netzebenenabstandes zu finden sein. Da aber infolge der thermomechanischen Fehlanpassung bereits Gitterdehnungen vorliegen und infolge der Probenpräparation sowohl weitere Fremdatome in das Gitter eingebracht als auch durch den mechanischen Abtrag Versetzungen neu gebildet werden können, können diese Effekte nicht voneinander getrennt werden.

5.2.4 Bestimmung der DEK

Voraussetzung zur Analyse von Eigenspannungen mit Beugungsmethoden ist die Kenntnis der DEK s_1 und $\frac{1}{2}s_2$ der untersuchten Werkstoffe. Da die elastischen Eigenschaften des Materials durch die Mikrostruktur, wie beispielweise Porosität, beeinflusst werden, stehen sie in

direktem Zusammenhang mit den jeweiligen Herstellungsparametern. Es wurden daher die DEK der verwendeten Ausgangsstoffe experimentell ermittelt, um zu überprüfen, inwiefern die nach [166] berechneten Konstanten für diese Werkstoffe zutreffend sind.

Abb. 5.2–5 und Abb. 5.2–6 zeigen die $\delta d/\delta \sigma^L$ - $\sin^2\psi$ -Diagramme für die durchgeführten Messungen. Im Rahmen der Messgenauigkeit liegen die Ergebnisse für $\frac{1}{2}s_2$ innerhalb der Grenzzannahmen von VOIGT und REUSS. Die teilweise großen Abweichungen hinsichtlich der ermittelten Werte für s_1 sind in dem sehr kleinen Bereich, in dem die ψ -Kippungen durchgeführt werden konnten, begründet. Weiterhin ist die angewandte Versuchsanordnung für s_1 weniger sensitiv als für $\frac{1}{2}s_2$. Die Ergebnisse für $\frac{1}{2}s_2$ zeigen eine gute Übereinstimmung mit den aus den elastischen Einkristallkonstanten nach [164–166] berechneten Werten. Sie sind in Tab. 9 und Tab. 10 einander gegenüber gestellt.

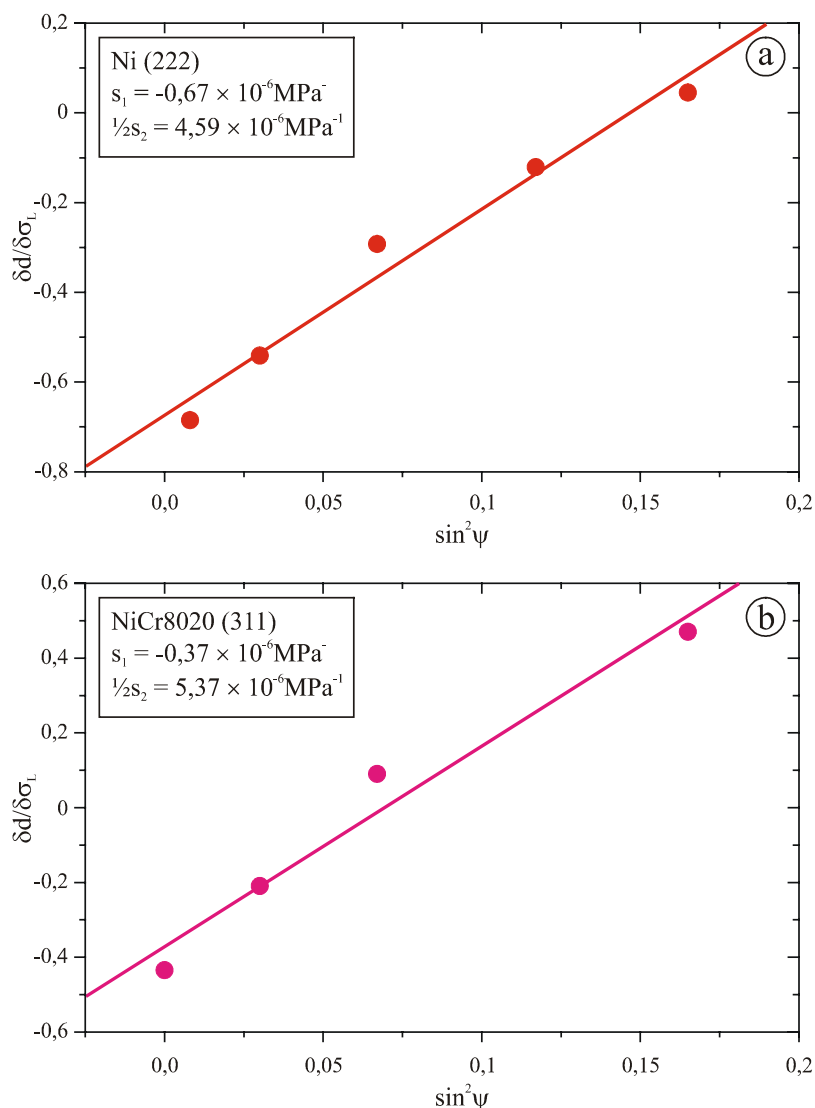


Abb. 5.2–5: Ergebnisse der Lastspannungsmessungen zur Ermittlung der DEK an den Sinterproben der metallischen Ausgangsstoffe: a) Ni; b) NiCr8020

Tab. 9: Vergleich der experimentell ermittelten Werte für $\frac{1}{2}s_2$ mit den nach [164-166] berechneten DEK

Substanz (hkl)	$\frac{1}{2}s_2$ (Reuss) [10^{-6}MPa^{-1}]	$\frac{1}{2}s_2$ (Kröner) [10^{-6}MPa^{-1}]	$\frac{1}{2}s_2$ (Voigt) [10^{-6}MPa^{-1}]	$\frac{1}{2}s_2$ (Experiment) [10^{-6}MPa^{-1}]
8Y-ZrO ₂ (440)	7,313	6,3	5,33	7,62±0,84
ZrSiO ₄ (444)	6,046	6,691	7,009	6,96±1,49
Ni (222)	4,098	4,897	5,435	4,59±0,44
NiCr8020 (311)	7,528	6,149	5,241	5,37±0,73

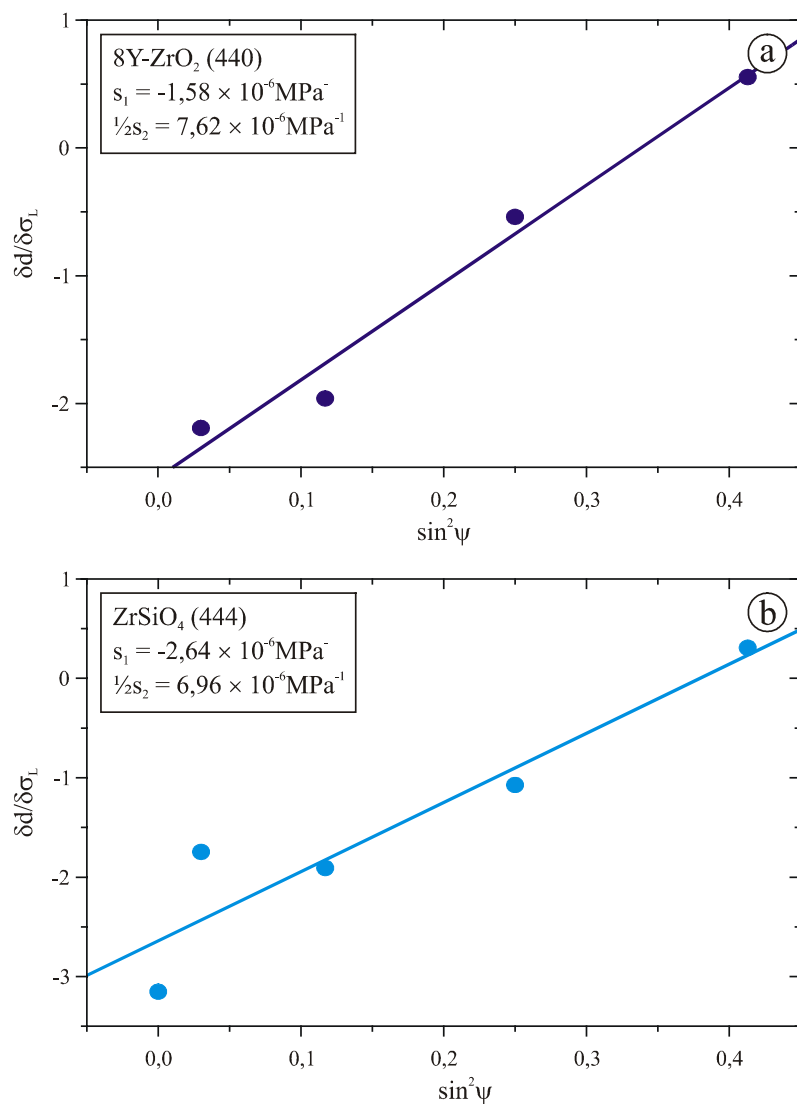


Abb. 5.2-6: Ergebnisse der Lastspannungsmessungen zur Ermittlung der DEK an den Sinterproben der keramischen Ausgangsstoffe: a) 8Y-ZrO₂; b) ZrSiO₄

Tab. 10: Vergleich der experimentell ermittelten Werte für s_1 mit den nach [164-166] berechneten DEK

Substanz (hkl)	$s_1(\text{Reuss})$ [10^{-6}MPa^{-1}]	$s_1(\text{Kröner})$ [10^{-6}MPa^{-1}]	$s_1(\text{Voigt})$ [10^{-6}MPa^{-1}]	$s_1(\text{Experiment})$ [10^{-6}MPa^{-1}]
8Y-ZrO ₂ (440)	-1,904	-1,567	-1,243	-1,58±0,84
ZrSiO ₄ (444)	-1,534	-1,751	-1,858	-2,64±1,07
Ni (222)	-0,7633	-1,03	-1,209	-0,67±0,41
NiCr8020 (311)	-1,146	-1,449	-1,909	-0,37±0,96

5.3 Eigenspannungsanalysen an den homogen durchmischten Proben

5.3.1 Untersuchungen mit konventioneller Röntgenstrahlung

Eigenspannungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

In Abb. 5.3–1 sind die phasenspezifischen, röntgenographisch ermittelten Eigenspannungen der am Gefüge beteiligten Phasen im Materialsystem Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄) zusammengestellt. Angegeben sind die Mittelwerte der erhaltenen Eigenspannungen für die einzelnen vermessenen Reflexe. Die $\sin^2\psi$ -Messungen, die exemplarisch bis zu sehr hohen ψ -Kippwinkeln ($\sin^2\psi = 0,95$) durchgeführt wurden, zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit lineare d_ψ vs. $\sin^2\psi$ -Verläufe und lassen damit zunächst keine Rückschlüsse auf die Existenz von Spannungsgradienten im oberflächennahen Bereich zu. Folgende Aussagen lassen sich aus den Ergebnissen ableiten:

Gemäß seinem sehr niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten liegen im Zirkonsilikat

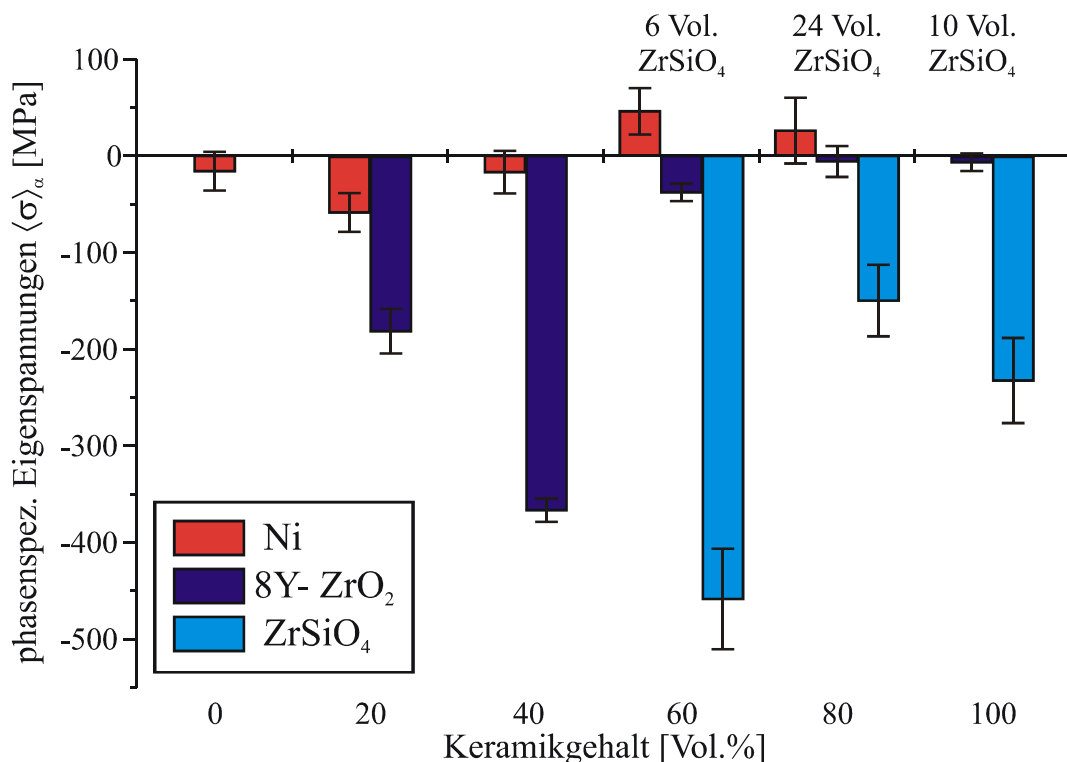


Abb. 5.3–1: Mittlere phasenspezifische Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ an der Probenoberfläche der homogen zusammengesetzten Sinterkörper mit unterschiedlichen Metall/Keramik-Phasenanteilen im Materialsystem Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄)

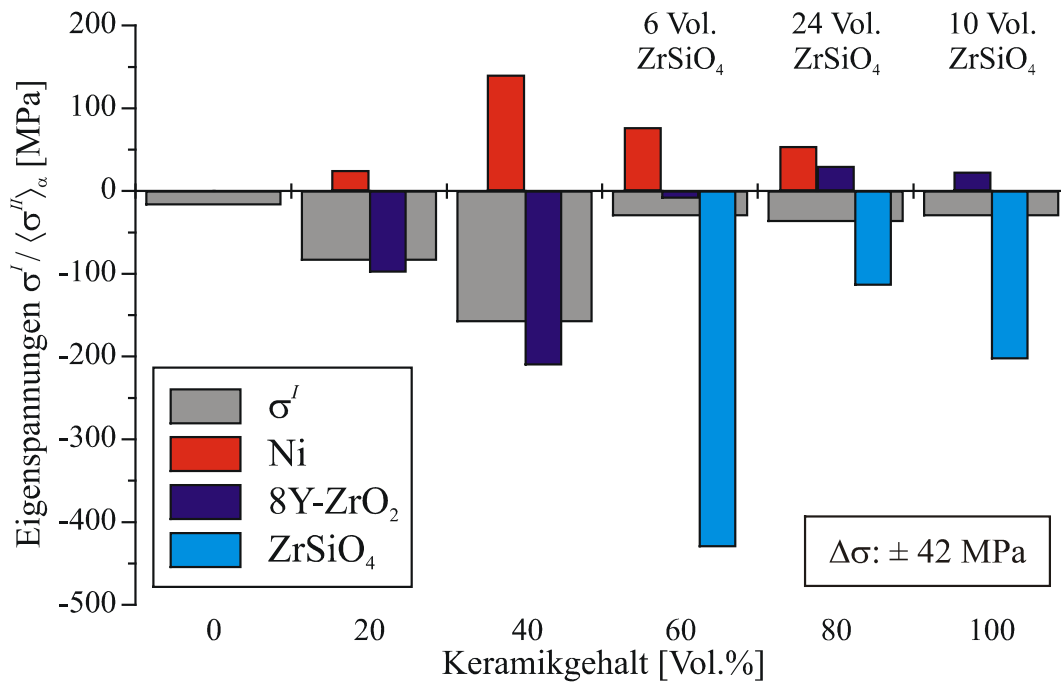


Abb. 5.3–2: Makro- und Mikroeigenspannungen, σ^I bzw. $\langle \sigma^{II} \rangle_\alpha$, an der Probenoberfläche der homogen zusammengesetzten Sinterkörper mit unterschiedlichen Metall/Keramik-Phasenanteilen im Materialsystem Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄)

Druckeigenspannungen vor, deren Höhe in einem umgekehrten Verhältnis zu dessen Phasengehalt steht. In diesem Zusammenhang erscheint weiterhin bemerkenswert, dass der Zusatz des ZrSiO₄, unabhängig von dessen Phasenanteil, offenbar auf die mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen im 8Y-ZrO₂ reduzierend wirkt. Die hohen Druckeigenspannungen im ZrSiO₄ werden demnach vorwiegend von der netzwerkbildenden Phase, dem 8Y-ZrO₂, kompensiert, in dessen Folge die Druckeigenspannungen im Zirkonia absinken.

Im Vergleich zu den keramischen Phasen weist die metallische Phase betragsmäßig geringere mittlere phasenspezifische Eigenspannungen auf. Entsprechend ihrem hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und dem sinkenden Phasengehalt wechseln die Druckeigenspannungen von etwa $\langle \sigma \rangle_{\text{Ni}} = -50$ MPa bei 20 Vol.% Keramikanteil bei steigendem Keramikgehalt in den Zugeigenspannungsbereich zu ca. $\langle \sigma \rangle_{\text{Ni}} = 50$ MPa.

Gemäß Gl. (11) wurden aus den phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ und den Volumenanteilen V_α der am Gefüge beteiligten Phasen die an der Probenoberfläche vorliegenden Makroeigenspannungen σ^I ermittelt (Abb. 5.3–2). Während auf makroskopischer Ebene in den metallreichen Sinterkörpern deutliche Druckeigenspannungen vorliegen, wurden im oberflächennahen Bereich der keramikreichen Proben die Druckmakroeigenspannungen durch die Zugabe der silikatischen Phase verringert.

Die in den einzelnen Phasen vorliegenden mittleren Mikroeigenspannungen $\langle \sigma^{II} \rangle_\alpha$ sind in

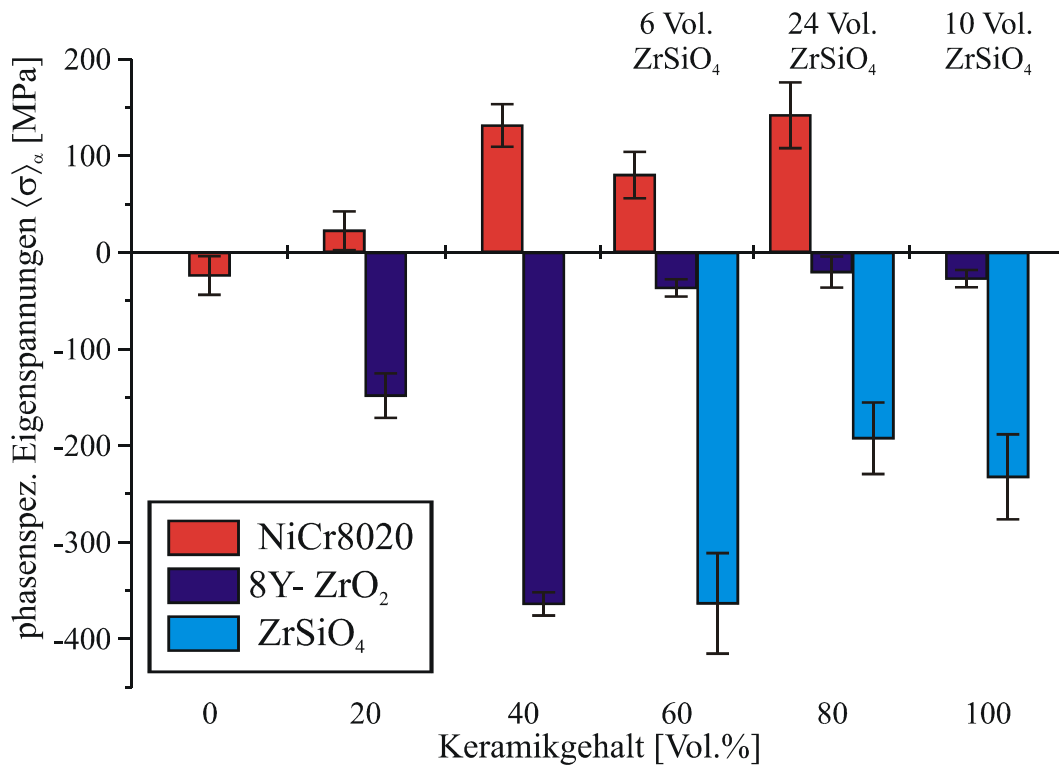


Abb. 5.3–3: Mittlere phasenspezifische Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ an der Probenoberfläche der homogen zusammengesetzten Sinterkörper mit unterschiedlichen Metall/Keramik-Phasenanteilen im Materialsystem NiCr8020/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄)

Abb. 5.3–2 dargestellt. Sie wurden nach Gl. (12) aus den Makroeigenspannungen σ^I und den mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ berechnet. Sie lassen sich aus den Unterschieden in den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Verbundpartner ableiten. So steht stets die Phase mit dem vergleichsweise kleineren $\bar{\alpha}$ relativ zu den jeweils anderen Phasen unter Druck, was auf das entsprechend geringere Schwinden während der Abkühlung von Sinter- auf Raumtemperatur zurückzuführen ist.

Weiterhin ist zu beobachten, dass mit steigendem Keramikgehalt zunächst auch die Differenzen der Mikro eigenspannungen zwischen dem Nickel und dem Zirkonia von etwa 60 MPa bei 20 Vol.% Keramikgehalt auf 180 MPa bei 40 Vol.% Keramikanteil ansteigen. Bei Zugabe der silikatischen Phase wird die Mikro eigenspannungsdifferenz dann bei einem Gehalt von 60 Vol.% auf 50 MPa reduziert.

Die experimentell zugänglichen mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ im Materialsystem NiCr8020/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄) sind für die jeweiligen Zusammensetzungen in Abb. 5.3–3 dargestellt. Die ermittelten Eigenspannungen in den beiden keramischen Phasen stimmen sowohl in ihrem Verlauf als auch in ihrer Höhe gut mit denen im Materialsystem Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄) überein. Demgegenüber liegen in den Proben mit Mischgefüge in der metallischen Phase deutlich höhere Zugeigenspannungen vor.

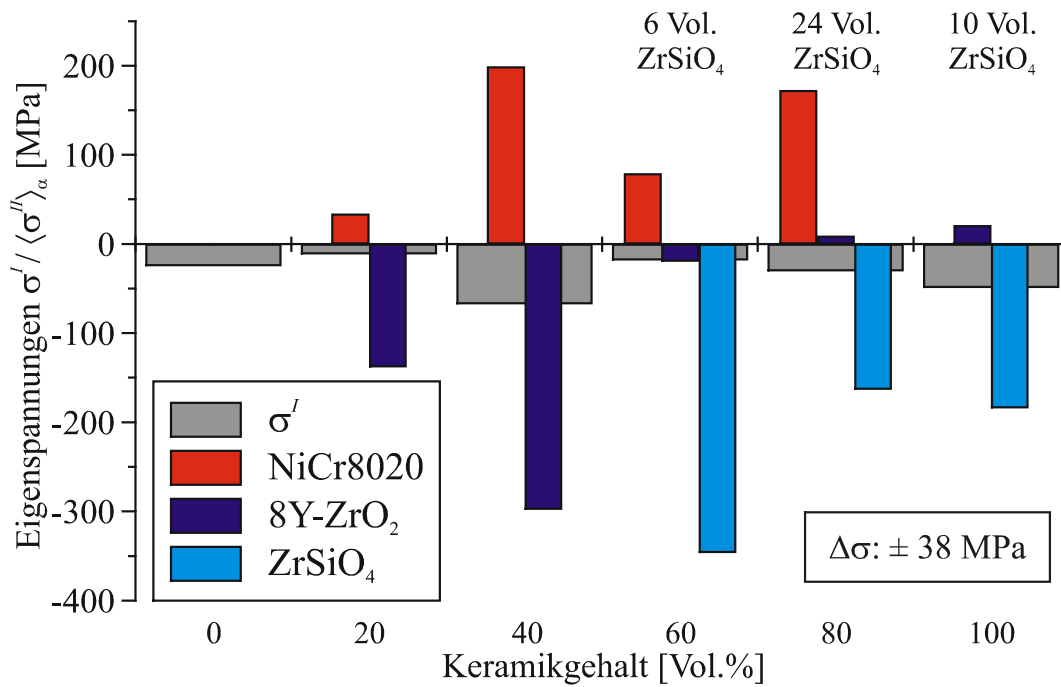


Abb. 5.3–4: Makro- und Mikroeigenspannungen, σ^I bzw. $\langle \sigma^{II} \rangle_\alpha$, an der Probenoberfläche der homogen zusammengesetzten Sinterkörper mit unterschiedlichen Metall/Keramik-Phasenanteilen im Materialsystem NiCr8020/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄)

Diesbezüglich kann ein Zusammenhang mit der wesentlich geringeren Porosität im System 8Y-ZrO₂/NiCr8020 bestehen, die durch Verbesserungen im Herstellungsprozess erzielt worden ist.

Abb. 5.3–4 zeigt die nach Gl. (12) aus den mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen und den Makroeigenspannungen berechneten Mikroeigenspannungen $\langle \sigma^{II} \rangle_\alpha$ der jeweils vorliegenden Phasen. Die Verhältnisse der Mikroeigenspannungen untereinander lassen sich wiederum aus den thermischen Ausdehnungskoeffizienten ableiten. Ein Vergleich mit dem Materialsystem Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄) zeigt, dass hier die Mikroeigenspannungsdifferenzen zwischen dem Zirkonia und der metallischen Phase deutlich ausgeprägter sind. Die Höhe der Mikroeigenspannungen stellt hierbei ein quantitatives Maß für die gegenseitige Verspannung der Komponenten und damit auch für die gegenseitige Anhaftung zwischen den Verbundpartnern dar. Dies kennzeichnet wiederum die Festigkeit des Verbundes. Im Falle hoher Porosität und/oder Rissdichte ist demzufolge mit niedrigen Mikrospannungen II. Art zu rechnen, während ein fester Verbund zu vergleichsweise höheren Spannungswerten führt.

Analyse oberflächennaher Eigenspannungsgradienten $\sigma(\tau)$

Zusätzlich zu der konventionellen $\sin^2\psi$ -Messmethode wurden an der Probe mit 80 Vol.% Ni und 20 Vol.% 8Y-ZrO₂ die Eigenspannungstiefenverläufe mittels Streuvektormesstechnik

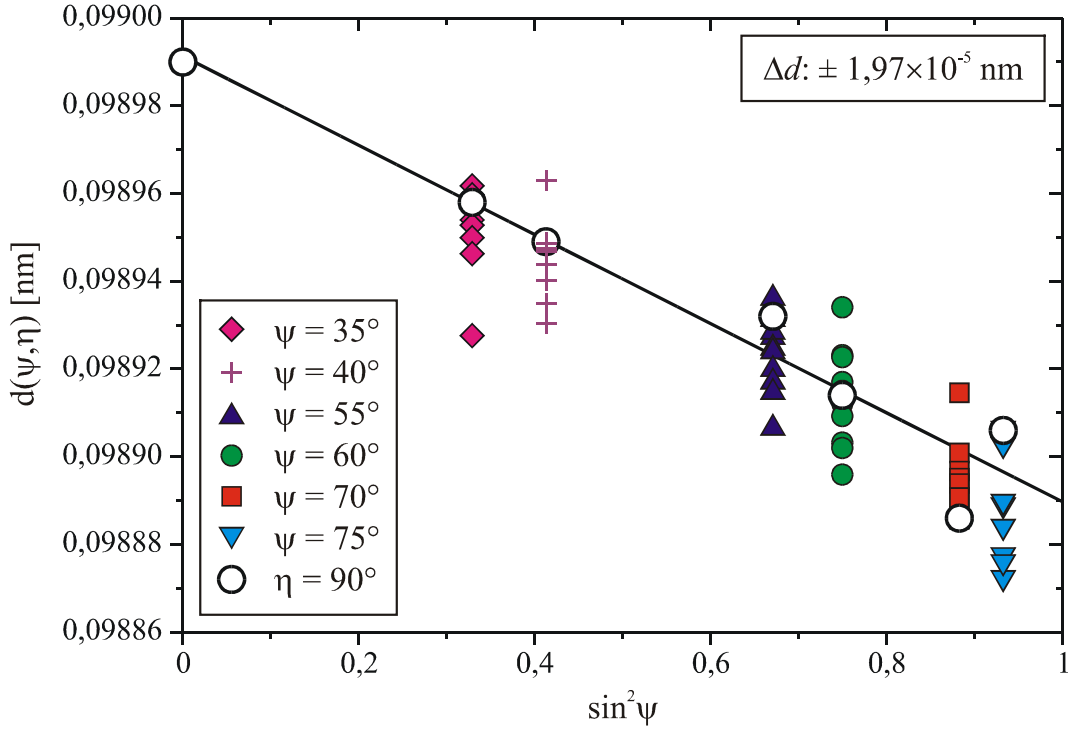


Abb. 5.3–5: $d_{\psi,hkl}(\tau)$ vs. $\sin^2\psi$ -Verteilung an einer homogen zusammengesetzten Probe mit 20 Vol.% 8Y-ZrO₂ und 80 Vol. % Ni-Gehalt (511-Reflex des Zirkonia) [205, 206]

ermittelt. Die Detektierung der Gitterparametertiefenprofile $d_{\psi,hkl}(\tau)$ erfolgte für mehrere Neigungswinkel ψ durch Aufnahme der Beugungsinterferenzen nach schrittweiser Drehung $\Delta\eta$ der Probe um den jeweiligen Streuvektor $\vec{g}_{\psi}$.

Bereits in der konventionellen Darstellung der am 511-Reflex der keramischen Phase erzielten Ergebnisse, d_{ψ} vs. $\sin^2\psi$ (Abb. 5.3–5), ist zu erkennen, dass eine deutliche Tiefenabhängigkeit des Gitterparameters für die einzelnen ψ -Positionen vorliegt. Davon ausgehend, dass eine η -Drehung um den Streuvektor $\vec{g}$ im Vergleich zu der symmetrischen Beugungsgeometrie des Ψ -Mode der RSA ($\eta = 90^\circ$, vgl. Abb. 3.2–4 und Abb. 3.2–5) gleichbedeutend mit einer Variation der Eindringtiefe τ ist, so weisen die d -Werte bei Variation von η unterschiedliche Beträge auf. Die größten Variationen der Eindringtiefe τ und damit auch die größte Empfindlichkeit in Bezug auf den Gitterparameter $d_{\psi,hkl}(\tau)$ für feste ψ -Stellungen werden bei hohen ψ -Kippwinkeln erreicht. In Abb. 5.3–6 ist dieser Zusammenhang beispielhaft für eine Kippung von $\psi = 75^\circ$ dargestellt. Bei einer über die Eindringtiefe homogenen Eigenspannungsverteilung ist ein streng horizontaler Verlauf von $d_{\psi,hkl}(\tau)$ zu erwarten. Für Neigungswinkel $\psi > \psi^*$ (ψ^* - dehnungsfreie Richtung des zweiachsigen Spannungszustandes) kann daraus auf einen Abfall der Druckeigenspannungen mit zunehmender Tiefe geschlossen werden (siehe kleines oberes Teilbild in Abb. 5.3–6), vorausgesetzt, dass chemische Zusammensetzungsgradienten, die eine Variation des Gitterparameters für den spannungsfreien Zustand d_0 bedeuten würden, von untergeordneter Bedeutung sind.

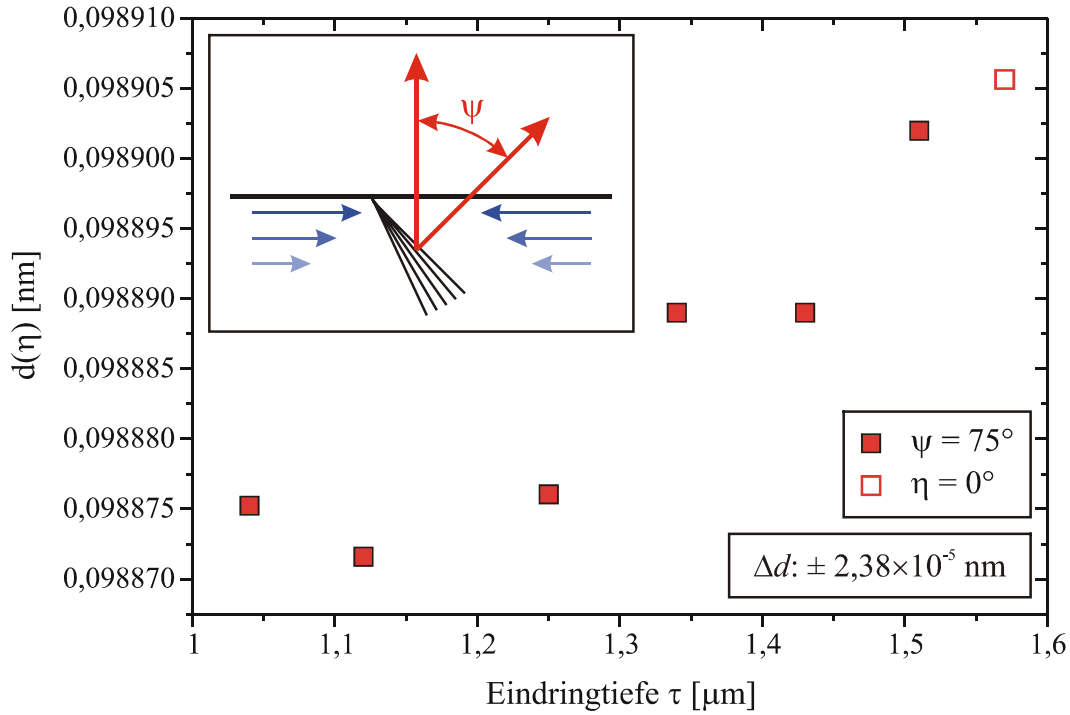


Abb. 5.3–6: Verteilung der Netzebenenabstände $d_{\psi,hkl}(\eta)$ bezüglich der Eindringtiefe τ_η bei einem Kippwinkel von $\psi = 75^\circ$ in der Probe mit 20 Vol.% 8Y-ZrO₂ und 80 Vol.% Ni

Die Tiefenverläufe der in-plane Eigenspannungen sind in Abb. 5.3–7 dargestellt. Sie lassen sich mittels Gl. (22b) gewinnen, wenn die für die einzelnen ψ -Winkel ermittelten Dehnungstiefenprofile $\varepsilon_{\psi,hkl}(\tau)$ in einer Universalplotkurve aufgetragen und durch Anpassung von d_0 mittels χ^2 -Minimierung zu einem optimalen Verlauf zusammengefügt werden [176, 206]. Die damit zunächst in diskreten τ -Positionen vorliegenden Verläufe von $\sigma_\perp(\tau)$ können durch einfache Funktionen (z.B. Polynome) angepasst und anschließend durch eine entsprechende Transformation in den z -Raum überführt werden.

Die große Streuung der unter einer Kippung von $\psi = 35^\circ$ erhaltenen Messwerte ist auf die Nähe der Neigung zur dehnungsfreien Richtung mit $\psi^* = 41,01^\circ$ zurückzuführen (vgl. Abb. 5.3–5). Sie wurden bei Ermittlung der Eigenspannungstiefenprofile daher nicht berücksichtigt. Die tiefenaufgelösten Analysen der oberflächennahen phasenspezifischen Eigenspannungen zeigen mit zunehmender Tiefe abnehmende Druckeigenspannungen. Das Fehlen der Krümmung im $\sin^2\psi$ -Verlauf in Abb. 5.3–5 ist auf die schwache Ausprägung des Eigenspannungsgradienten zurückzuführen. Direkt an der Oberfläche in der Zirkonia-Phase der Probe mit 20Vol.% 8Y-ZrO₂ liegen Druckeigenspannungen in einer Höhe von ca. $\sigma_\alpha(z) = -350$ MPa vor. Bereits innerhalb der geringen Eindringtiefe der Strahlung von 6 μm gehen sie in Zugeigenspannungen über. Im erfassten Tiefenbereich konnten andererseits durch Streuvektormessungen in der mit 80 Vol.% Phasengehalt dominierenden Metallphase keine signifikanten Änderungen des über die Eindringtiefe gemittelten Wertes von -60 MPa ermittelt werden. Für

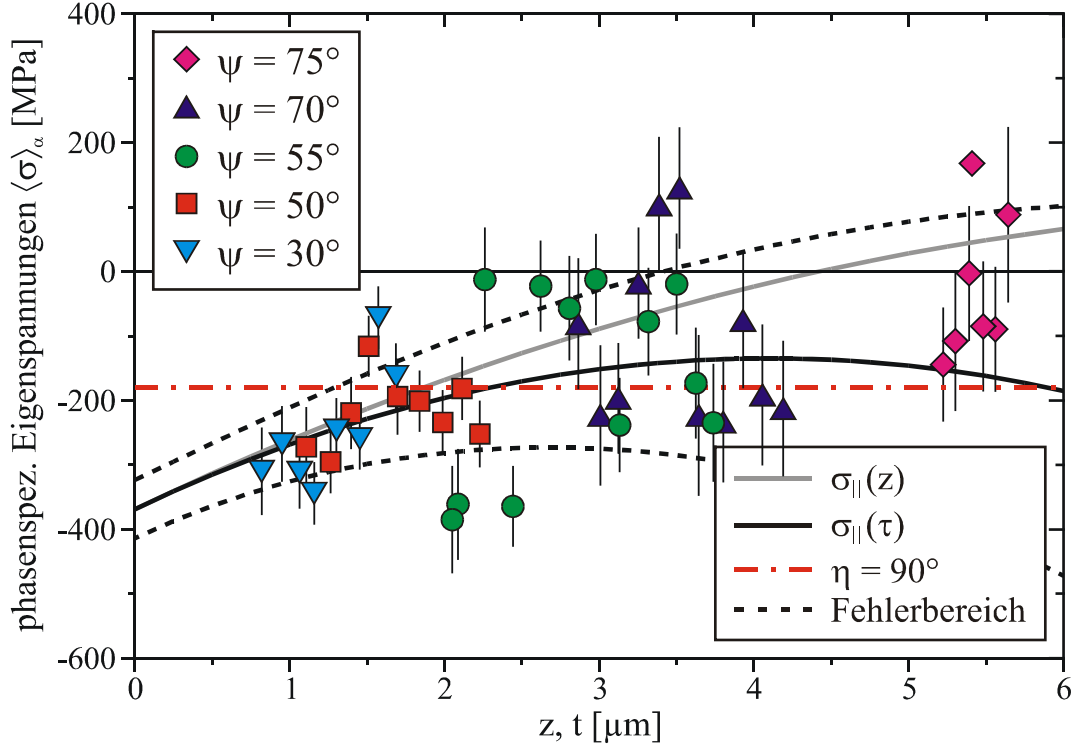


Abb. 5.3–7: Verlauf der phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ im 8Y-ZrO₂ bezüglich z und τ im oberflächennahen Bereich der Probe mit einem Phasengehalt von 20 Vol.% 8Y-ZrO₂ und 80 Vol.% Ni [205, 206]

die Makroeigenspannungen ergibt sich demnach ein wesentlich flacherer Abfall der Druckeigenspannungen. Die nach dem klassischen $\sin^2\psi$ -Verfahren ($\eta = 90^\circ$, Abb. 5.3–7) erhaltenen, über die Eindringtiefe gemittelten Eigenspannungen stimmen sehr gut mit den hier erzielten Ergebnissen überein.

5.3.2 Untersuchungen mit Neutronenstrahlung

Die Spannungsanalyse mit Neutronenstrahlung erfolgte an den homogen zusammengesetzten Proben mit Ni und NiCr8020 als metallischer Phase mit den Keramikgehalten von 0 - 100Vol.%. Die Eigenspannungen wurden aus den in den Hauptspannungsrichtungen ermittelten Dehnungen mit Hilfe des HOOKEschen Gesetzes für den dreiachsigen Spannungszustand, Gl. (23), bestimmt. In den Proben mit 60 Vol.% und 100 Vol.% keramischer Phase konnten in beiden Materialsystemen die Spannungen für die zugesetzte silikatische Phase aufgrund zu geringer Intensität nicht ermittelt werden.

Den Untersuchungen zufolge liegt im Probeninneren der homogen zusammengesetzten Proben ein hydrostatischer Eigenspannungszustand vor. Die mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen liegen sowohl im Metall als auch in der Keramik im Zugspannungsbereich, wäh-

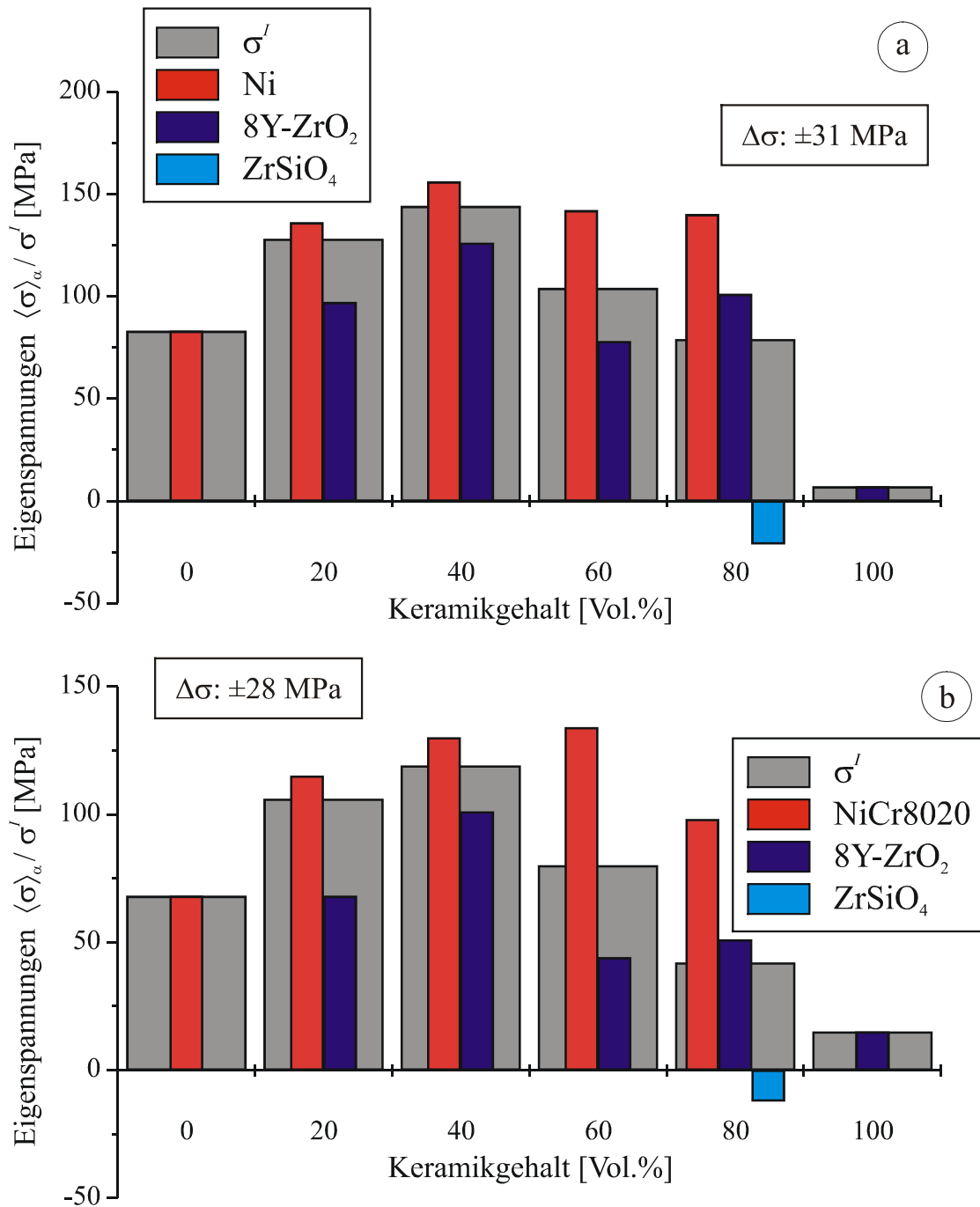


Abb. 5.3-8: Phasenspezifische Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ und Makroeigenspannungen σ^I im Probeninneren der homogen zusammengesetzten Proben: a) Materialsystem Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄); b) Materialsystem NiCr8020/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄)

rend die silikatische Phase aufgrund ihres niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auch im Probeninneren unter Druckeigenspannungseinfluss steht. Die Verhältnisse der mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen lassen sich auf die Wärmeausdehnungskoeffizienten der einzelnen Phasen zurückführen.

Parallel zu den Verhältnissen an der Probenoberfläche sind auch im Probeninneren keine signifikanten Abweichungen in der Eigenspannungsverteilung in den unterschiedlichen Materialsystemen zu finden (Abb. 5.3–8 a, b). Daraus kann gefolgert werden, dass die unterschiedliche Korngröße der metallischen Phasen keinen Einfluss auf die Eigenspannungsentwicklung hat (vgl. Abschnitt 5.1). Des weiteren ist bei Zugabe des ZrSiO_4 auch im Volumen der Proben ein Absinken der Makroeigenspannungsbeträge zu erkennen. Eine Erklärung hierfür liefert das Gefüge der ZrSiO_4 -haltigen Proben. Das zugesetzte Silikat weist einen Grobkornanteil auf, der aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des ZrSiO_4 und des 8Y-ZrO_2 an den Phasengrenzen der beiden Komponenten zu lokalen Spannungsüberhöhungen in der Zirkonia-Matrix führt. Übersteigen die Zugspannungen die Belastungsgrenzen des Werkstoffs, so bilden sich in der spröden Keramik Risse, die sich zu einem Netzwerk zwischen den großen ZrSiO_4 -Partikeln verbinden. Durch eine derartige kontrollierte Rissbildung werden die Makroeigenspannungen reduziert.

Auf makroskopischer Ebene liegen im Probeninneren Zugeigenspannungen vor, die von den Druckmakroeigenspannungen an der Probenoberfläche kompensiert werden. Das entspricht den klassischen Vorstellungen der inhomogenen Abkühlung zylindrischer Körper [7]. Entstehen während der Abkühlphase hohe Temperaturunterschiede zwischen Probenoberfläche und dem Inneren der Sinterkörper, so hat dies zur Folge, dass sich der Probenrand gegenüber dem Probenkern schneller zusammenzieht. Der Kern behindert aber das Zusammenziehen des Probenrandes, so dass zunächst Zugspannungen an der Oberfläche entstehen, die durch Druckspannungen im Volumen kompensiert werden. Bei den noch immer hohen Temperaturen in den äußeren Bereichen kann es so zu einer plastischen Überdehnung des Werkstoffes kommen. Im weiteren Verlauf der Abkühlung schrumpft dann vor allem noch der Probenkern, dessen Schwinden nun von der bereits erstarrten Probenoberfläche behindert wird. Nach vollständigem Temperatúrausgleich bilden sich schließlich Druckmakroeigenspannungen an der Oberfläche und Zugmakroeigenspannungen im Volumen der Probe aus. Ein weiterer Beleg hierfür sind die Ergebnisse der Eigenspannungsgradientenanalyse mittels Streuvektorverfahren (vgl. Abb. 5.3–7).

5.4 Eigenspannungsanalysen an den gradiert zusammengesetzten Sinterkörpern

Im folgenden Abschnitt sind die Ergebnisse der Eigenspannungsanalysen mit Röntgen- und hochenergetischer Synchrotronstrahlung dargestellt. Die angegebenen Fehler sind die Mittelwerte der Unsicherheiten aus den Einzelmessungen. Eine genauere Fehlerbetrachtung ist in Abschnitt 8.1 dargestellt.

5.4.1 Eigenspannungsverteilung an der Probenoberfläche

In klassischen Metall/Keramik-Zweischichtverbunden entstehen infolge der unterschiedlichen Eigenschaften der Verbundpartner insbesondere in axialer Richtung an den freien Außenkannten hohe Eigenspannungen, die oft zum Versagen des Bauteils führen. In diesem Abschnitt soll daher die Auswirkung der gradierten Zwischenschicht auf die Eigenspannungsverteilung untersucht werden.

Über die Auswirkung der Gradierung selbst konnten keine Aussagen getroffen werden, da es aus Gründen der Inkompatibilität nicht gelingen kann, einen Schichtverbund ohne gradierte Zwischenschicht herzustellen (vgl. 2.4). Die Ursachen hierfür sind aber nicht nur in den Eigenspannungsverhältnissen aufgrund der thermomechanischen Fehlanpassung zu suchen, sondern auch in der unterschiedlichen Sinterschwindung der verschieden zusammengesetzten Lagen während des Herstellungsprozesses. Bei der Präparation der Grünkörper werden die beiden Schichten unterschiedlich stark verdichtet. Dementsprechend ist nach dem Verpressen in der Keramikschicht eine vergleichsweise höhere Restporosität zu finden als in der metallischen Lage¹ [12, 200]. Infolgedessen schrumpft die 8Y-ZrO₂-Schicht dann während der Sinterung wesentlich stärker als die Ni-Schicht. Wegen des sprunghaften Anstiegs der Porosität an der Grenzfläche zwischen den Schichten reißt die Keramikschicht auf und schert sich von der Metallschicht ab. Ein solcher Sinterkörper bestehend aus nur zwei Schichten ist in Abb. 5.4–1 dargestellt. Die Schichten sind nur noch an wenigen Punkten miteinander verbunden. Aus diesem Grund werden hier Schichtverbunde mit gradierten Zwischenschichten eingesetzt, so dass keine Grenzfläche, sondern ein Grenzvolumen entsteht und ein Sprung der Porosität in

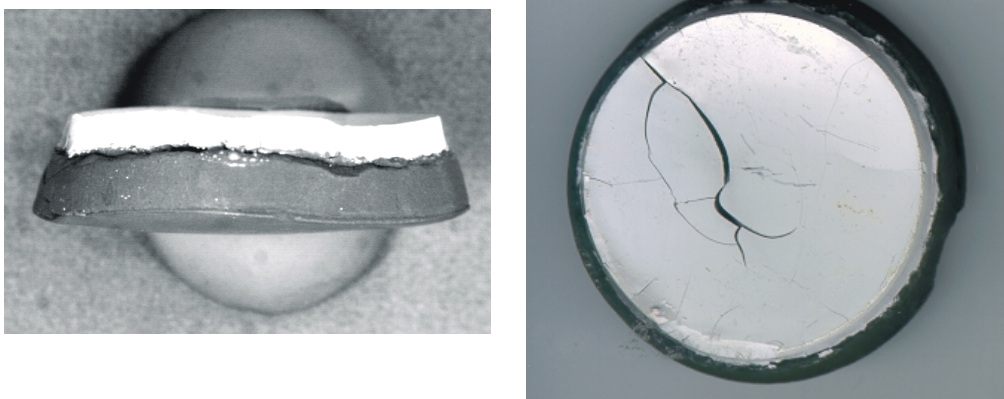


Abb. 5.4–1: Mikrowellengesintertes Ni/8Y-ZrO₂ Zwei-Schichtverbundsystem

¹ Bei einem Pressdruck von 1500 bar liegt im reinen 8Y-ZrO₂ eine Restporosität von 51,7 % vor während in reinem Ni nach dem Pressen lediglich 30,5 % Porenvolumen verbleiben. Dieser Porositätsunterschied wird während der Sinterung ausgeglichen, in dessen Folge eine Dehnung von bis zu 20% entsteht [12].

den Grünkörpern verhindert wird.

Eigenspannungsverteilung an der freien Außenkante der Gradientenwerkstoffe

An der Oberfläche der gradiert zusammengesetzten Sinterkörper wurden die Eigenspannungen nach dem klassischen $\sin^2\psi$ -Verfahren in jeder einzelnen homogen zusammengesetzten Schicht sowohl parallel als auch senkrecht zum Zusammensetzungsgradienten durchgeführt. Um störende Einflüsse aus den jeweils benachbarten Schichten zu unterdrücken, wurde das Messfeld durch eine aufgebrachte Bleifolie definiert. In Abb. 5.4–2 sind die mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle\sigma\rangle_\alpha$ an der unbehandelten Außenkante dargestellt. Der ZrSiO_4 -Gehalt betrug konstant 20 Vol.% in den Schichten mit einem Keramikgehalt über 50 Vol.%.

Während in axialer Richtung insbesondere in dem zumeist netzwerkbildenden 8Y-ZrO_2 in dem metallreichen Bereich der Außenkante Druckeigenspannungen zu erkennen sind, liegen auf der keramikreichen Seite Zugeigenspannungen in dieser Richtung vor. Aufgrund ihres sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ steht die silikatische Phase unter hohem Druckspannungseinfluss, während sowohl im Ni als auch im 8Y-ZrO_2 nur sehr geringe

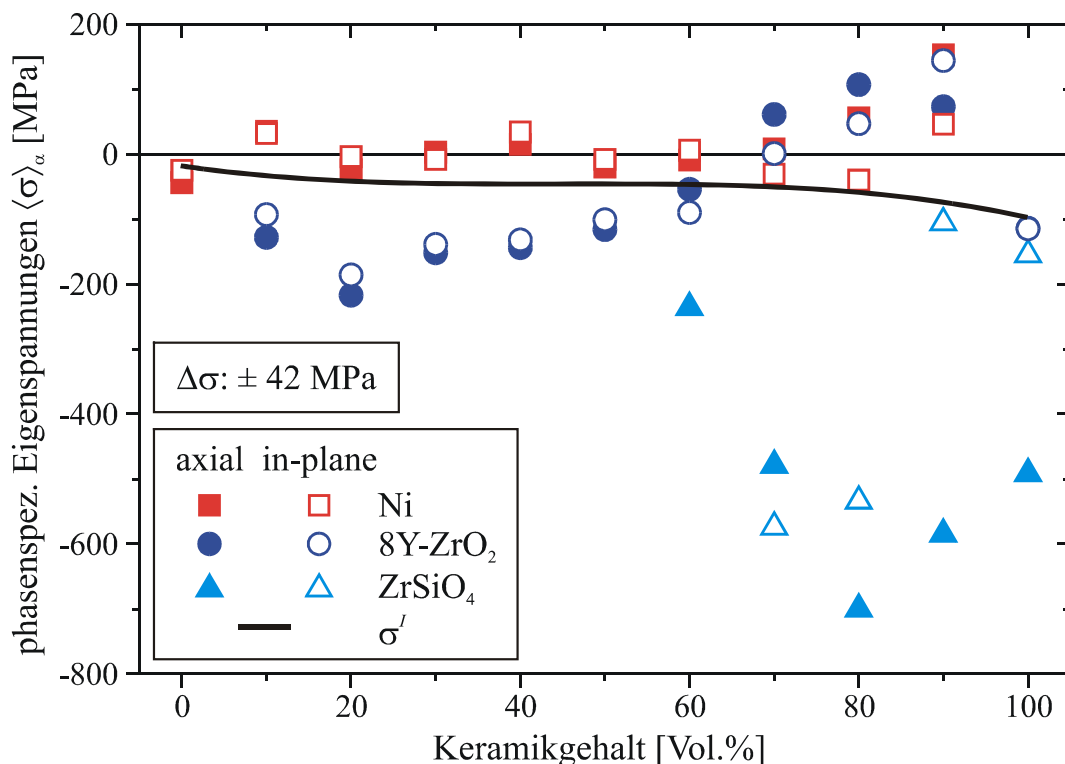


Abb. 5.4–2: Verteilung der phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle\sigma\rangle_\alpha$ an der Oberfläche der Außenkante der gradierten Sinterkörper in Abhängigkeit der Zusammensetzung im Materialsystem Ni/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄)

Eigenspannungsbeträge zu finden sind. Die große Streuung der Werte im ZrSiO_4 ist auf die geringen Phasengehalte und die schwache Streukraft des Silikats zurückzuführen. Die metallische Phase kann im Rahmen des experimentellen Fehlers über einen weiten Bereich als eigenspannungsfrei betrachtet werden. Erst bei hohem Keramikgehalt können hier geringe Zugeigenspannungen nachgewiesen werden. Auf der metallreichen Seite liegen in der keramischen Phase Druckeigenspannungen vor, die bei Zugabe des ZrSiO_4 in den Zugeigenspannungsbereich wechseln. Aufgrund der niedrigen Werte der phasenspezifischen Eigenspannungen im Ni und 8Y-ZrO₂ sind auch auf makroskopischer Ebene nur sehr geringe Beträge von σ^I vorzufinden (vgl. Abb. 5.4–2).

Eine der Ursachen für die niedrigen Werte ist die schrittweise Variation der Zusammensetzung, die eine Umverteilung der in Schichtverbunden besonders versagensrelevanten Eigenspannungskomponenten in axialer Richtung an den freien Kanten der Sinterkörper ermöglicht [131 - 134]. Durch eine geeignete Wahl des Zusammensetzungsprofils ist eine Minimierung der maximal auftretenden Eigenspannungen parallel zum Zusammensetzungsgradienten möglich [142]. Ein weiterer Grund für den nahezu eigenspannungsfreien Zustand an der Oberfläche ist die erhöhte Porosität in einem Saum von 100 – 200 μm an den Außenkanten des gradierten Bereichs (vgl. Abb. 5.1–10). Sie bietet den in Verbundpartnern auftretenden Eigenspannungen zusätzliche Möglichkeiten zu relaxieren.

Die Auswirkungen der silikatischen Phase auf die parallel und senkrecht ermittelten phasenspezifischen Eigenspannungen im 8Y-ZrO₂ $\langle\sigma\rangle_\alpha$ sind in Abb. 5.4–3 dargestellt. In den metallreichen Gebieten sind an den freien Kanten unabhängig von der Anwesenheit des ZrSiO_4 Druckeigenspannungen zu finden, die mit steigendem Keramikgehalt absinken. Während in der Probe ohne silikatischen Zusatz die Druckeigenspannungen nahezu linear abnehmen, wechseln sie bei Zugabe des Silikats in den Zugeigenspannungsbereich und können so teilweise die hohen Druckeigenspannungen in der silikatischen Phase kompensieren (vgl. Abb. 5.4–2 und Abb. 5.4–3a). Die unterschiedlichen Profile des ZrSiO_4 -Gehalts haben aufgrund der erhöhten Porosität keinen nachweisbaren Einfluss auf die Eigenspannungsverteilung (Abb. 5.4–3b).

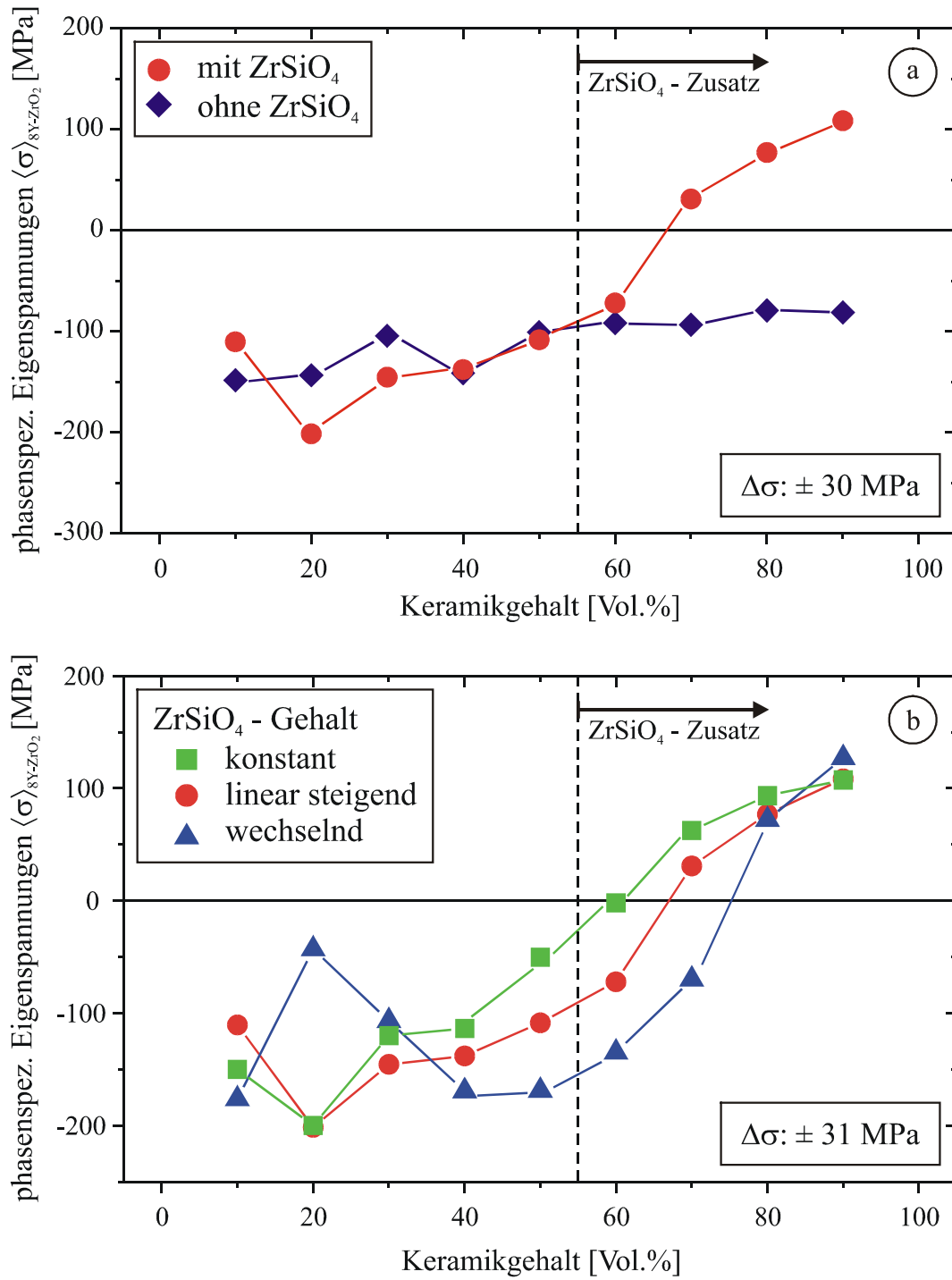


Abb. 5.4–3: Einfluss des ZrSiO₄ auf die Eigenspannungsverteilung im 8Y-ZrO₂: a) im Vergleich zu einem Sinterkörper ohne ZrSiO₄; b) bei wechselnden Silikat-Gehalten

Eigenspannungsanalyse auf der Ober- und Unterseite der gradierten Platten

Abb. 5.4–4 zeigt im linken Teil die mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ in den anwesenden Phasen und im rechten Teil die aus ihnen ermittelten Makro- und Mikro-eigenspannungen, σ^I bzw. $\langle \sigma^{II} \rangle_\alpha$, an der Oberseite der Proben mit unterschiedlichem ZrSiO_4 -Anteil. Aufgrund des unterschiedlichen Porenvolumens sind im Gegensatz zu den Eigenspannungen an der freien Außenkante der gradiert zusammengesetzten Sinterkörper hier sowohl auf makroskopischer Ebene als auch in den phasenspezifischen Eigenspannungen im 8Y-ZrO_2 höhere Werte zu finden. Während im Zirkonia in beiden Proben Zugeigenspannungen in vergleichbarer Höhe gefunden wurden, liegen in der silikatischen Phase in der Probe mit 20 Vol.% Phasenanteil Druck- und in der mit 50 Vol.% Silikatgehalt Zugeigenspannungen vor. Da das ZrSiO_4 bei einem Phasenanteil von 50 Vol.% zusammen mit dem 8Y-ZrO_2 ein Duplexgefüge bildet, spiegeln sich die makroskopischen Einflüsse auf die Proben auch in den mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ der silikatischen Phase verstärkt wieder. Diese Effekte wurden auch bei anderen Materialkombinationen beobachtet [186].

Im Gegensatz zu den nahezu gleichen Makroeigenspannungswerten der Proben treten zwischen den mittleren Eigenspannungen II. Art $\langle \sigma^{II} \rangle_\alpha$ im 8Y-ZrO_2 und im ZrSiO_4 deutliche Un-

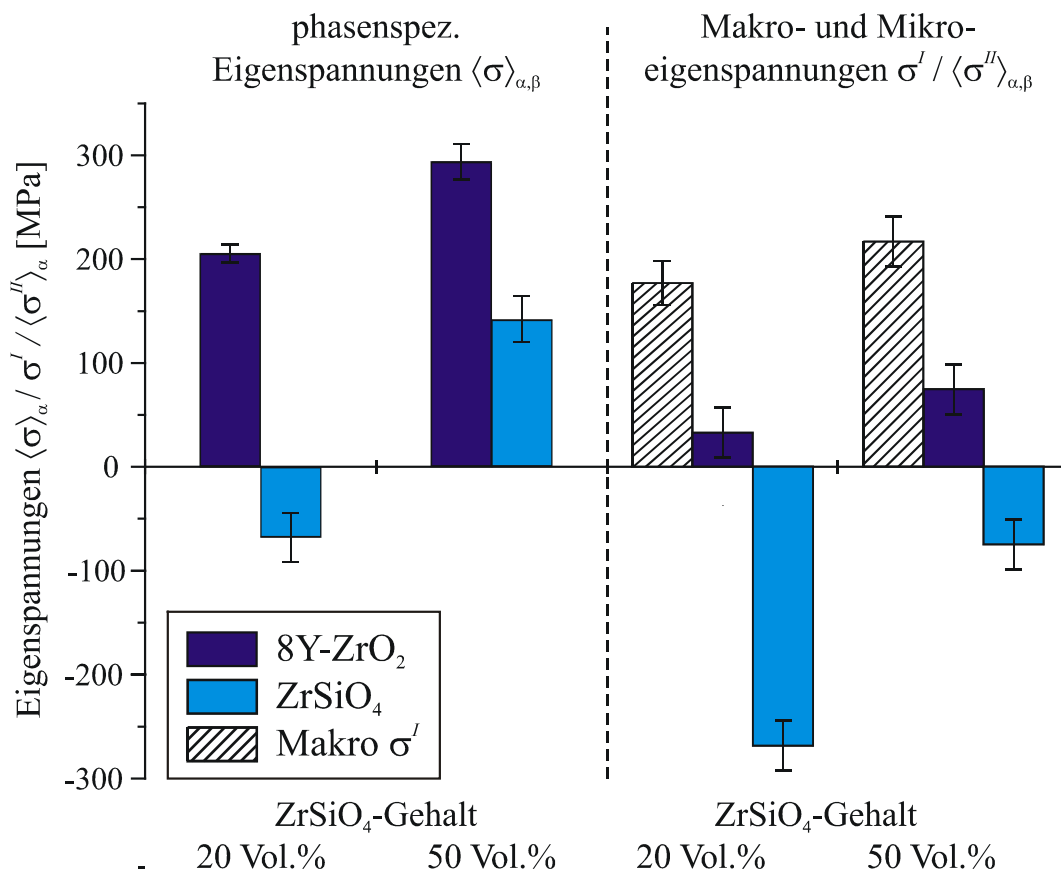


Abb. 5.4–4: Eigenspannungsverteilung an der Oberseite der Sinterkörper (100 Vol.% Keramik) in Abhängigkeit des ZrSiO_4 -Anteils

terschiede auf. Ursache für die geringere Mikroeigenspannungsdifferenz ist der höhere Silikatgehalt des Gefüges, der zu einer vermehrten Rissbildung im Zirkonoxid und damit zu verminderten Mikroeigenspannungen führt.

Die Zusammensetzungsverteilung, die durch den Profilparameter n beschrieben wird, bestimmt neben den lokalen Phasengehalten der am Gefüge beteiligten Verbundpartner auch die lokalen makroskopischen Eigenschaften des Werkstoffverbundes. In Abb. 5.4–5 ist der Einfluss des Profils der Gradierung auf die Makroeigenspannungsverteilung in den Randbereichen der Sinterkörper dargestellt. Unabhängig von dem Exponenten n sind an den Oberseiten der untersuchten Schichtverbunde (Abb. 5.4–5a), den reinen keramischen Phasen, Zugeigen-

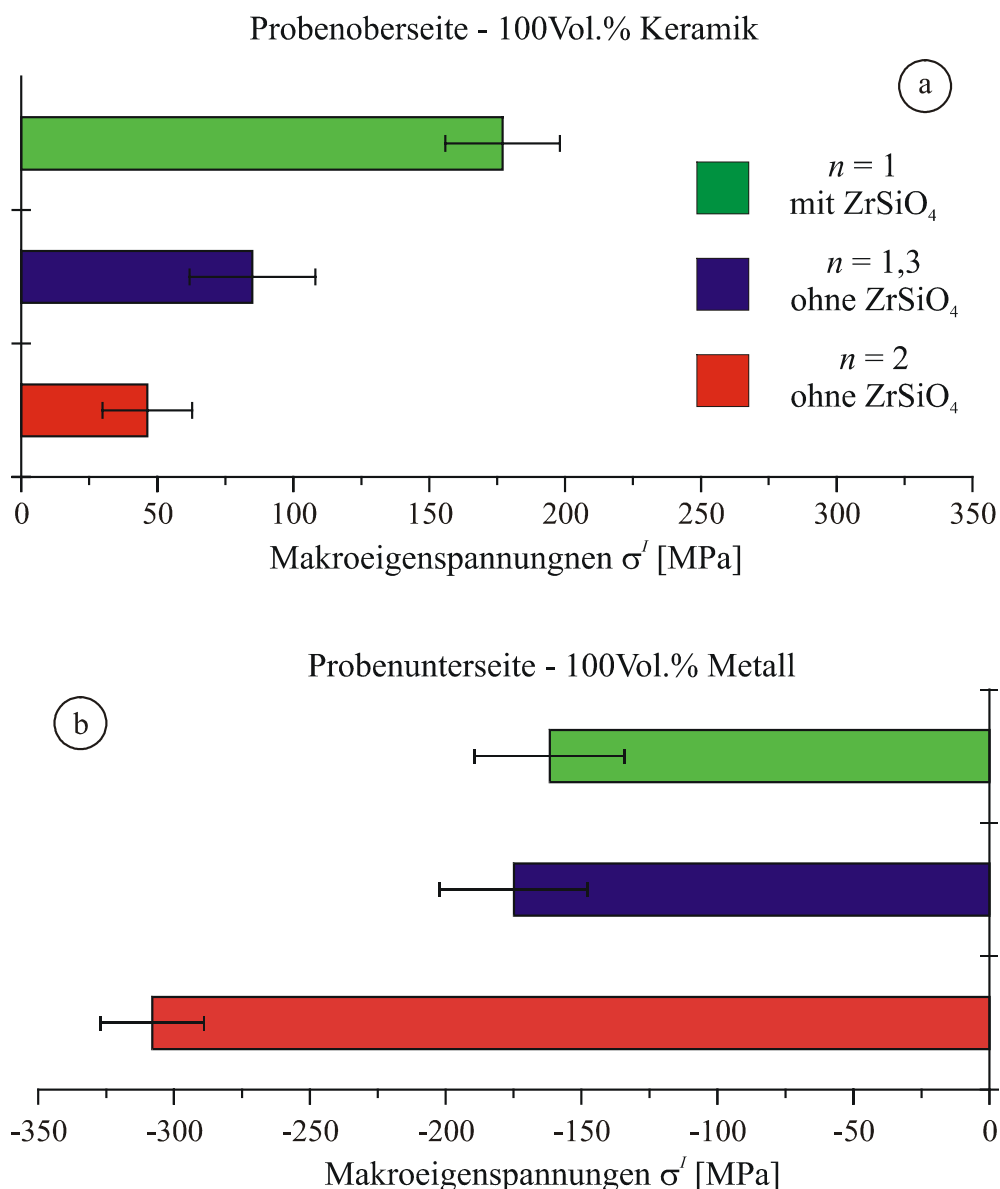


Abb. 5.4–5: Wirkung der Zusammensetzungsverteilung auf die Makroeigenspannungen σ' an der Ober- und Unterseite der Probe

spannungen zu finden, während die rein metallischen Unterseiten Druckeigenspannungen aufweisen (vgl. Abb. 5.4–5b). Diese Beobachtungen stehen qualitativ im Einklang mit den Erwartungen der Eigenspannungsverteilung in einem Schichtverbund mit gradiertem Zwischenschicht [207] (vgl. Abb. 5.4–6). Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ziehen sich die metallreichen Schichten während der Abkühlphase stärker zusammen als die keramikreichen Lagen. Folglich entstehen Zugeigenspannungen im Volumen der metallreichen Seite, die von den Druckeigenspannungen im Inneren der Keramiklagen kompensiert werden. Die unterschiedliche Schwindung während der Abkühlphase verursacht zudem eine Durchbiegung des Schichtverbundes. In den Schichten mit rein metallischer bzw. keramischer Zusammensetzung führt die Biegung zu einem Vorzeichenwechsel der Eigenspannungen, so dass dementsprechend auf der Oberseite Zugeigenspannungen und auf der Unterseite des Sinterkörpers Druckeigenspannungen entstehen.

Eine weitere Ursache für eine derartige Eigenspannungsverteilung könnte die inhomogene Temperaturverteilung während der Sinterung bzw. Abkühlung sein (vgl. Abschnitt 4.1). Infolge der höheren Mikrowellendissipation des 8Y-ZrO₂ stellt sich während der Sinterung selbsttätig ein Temperaturgradient von etwa 100 K ein. Dadurch wird bei der Abkühlung auf Raumtemperatur auf der keramikreichen Seite ein entsprechend höherer Temperaturunterschied überwunden als auf der Metallseite. Dieser Umstand führt parallel zu einer unterschiedlichen Schwindung der beiden Seiten, in deren Folge auf makroskopischer Ebene auf der metallischen Seite Druckeigenspannungen und auf der keramikreichen Seite Zugeigenspannungen entstehen. Dieser Beitrag ist aber nur dann für den gesamten Schichtverbund relevant, wenn der Temperaturgradient zum Zeitpunkt des Erreichens der Spannungsfreitemperatur der metallischen Phase vorhanden ist. Andernfalls wird von der inhomogenen Tempera-

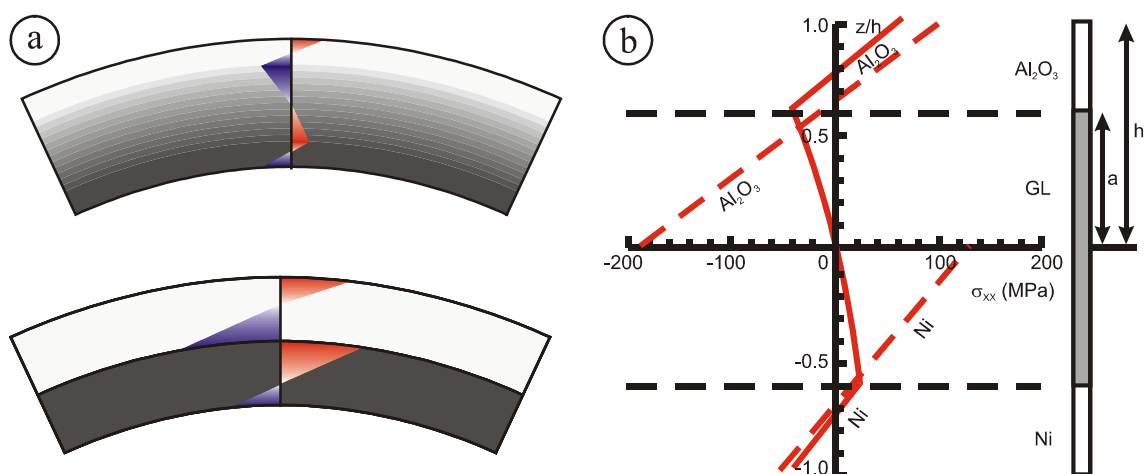


Abb. 5.4–6: Vergleich der Eigenspannungsverteilung in Schichtverbundsystemen infolge der thermomechanischen Fehlanpassung: a) schematische Darstellung; b) Berechnung für ein Al₂O₃/Ni Schichtverbundsystem nach [207]

turverteilung lediglich der Bereich beeinflusst, in dem ausschließlich die keramische Phase das Netzwerk des Gefüges bildet.

In der Probe mit linearem Zusammensetzungsgradienten halten sich die Zugeigenspannungen auf der Keramikseite mit den Druckeigenspannungen auf der metallreichen Seite die Waage (vgl. Abb. 5.4–5). Mit steigendem Zusammensetzungsexponenten n sinken die Zugeigenspannungen in der Keramik, während im Metall steigende Druckeigenspannungen zu beobachten sind [204]. Während die auftretenden Zugeigenspannungen auf die bei steigendem Exponenten größeren Querschnitte der keramikdominierten Schichten verteilt werden können, müssen die dünneren Schichten auf der Metallseite durch höhere Druckeigenspannungen kompensiert werden.

5.4.2 Eigenspannungsverteilung im Probeninneren

Die Eigenspannungsverteilung im Volumen der gradiert zusammengesetzten Sinterkörper wurde mit Hilfe der Hochenergie-Röntgenbeugung am ESRF in Grenoble untersucht. Die Messungen wurden in jeder homogen zusammengesetzten Einzelschicht sowohl parallel als auch senkrecht zum Zusammensetzungsgradienten durchgeführt. Die für die Auswertung nach 3.2.3 benötigten Werte für die Netzebenenabstände des spannungsfreien Zustandes $d_0(hkl)$ wurden aus den Messungen an den zur Herstellung verwendeten Pulvern der vorliegenden Phasen ermittelt.

Verteilung der phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle\sigma\rangle_\alpha$ in den gradierten Platten

Abb. 5.4–7 zeigt den Einfluss der Zusammensetzungsgradiierung auf die mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle\sigma\rangle_\alpha$ in der gradierten Platte mit einem Exponenten von $n = 1,3$ ohne silikatischen Zusatz. Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigen die Eigenspannungskomponenten in Axial- und In-plane-Richtung keine signifikanten und keine systematischen Unterschiede bezüglich der für die einzelnen Phasenanteile ermittelten Eigenspannungswerte. Daraus lässt sich auf einen nahezu hydrostatischen Eigenspannungszustand schließen.

Getreu den thermischen Ausdehnungskoeffizienten liegen in der metallischen Phase überwiegend Zugeigenspannungen vor, während in der keramischen Phase über nahezu den gesamten Zusammensetzungsbereich Druckeigenspannungen zu finden sind. Die hohen Druckeigenspannungen im 8Y-ZrO₂ sinken entsprechend der Phasengehalte und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit steigendem Keramikgehalt stetig ab.

Ausgehend von der Schicht mit 100 Vol.% Ni steigen hingegen die phasenspezifischen Eigenspannungen in der metallischen Phase $\langle\sigma\rangle_{\text{Ni}}$ mit sinkendem Metallgehalt zunächst in den Zug-eigenspannungsbereich an. Ab einem Volumengehalt von etwa 30 Vol.% 8Y-ZrO₂ bleiben die

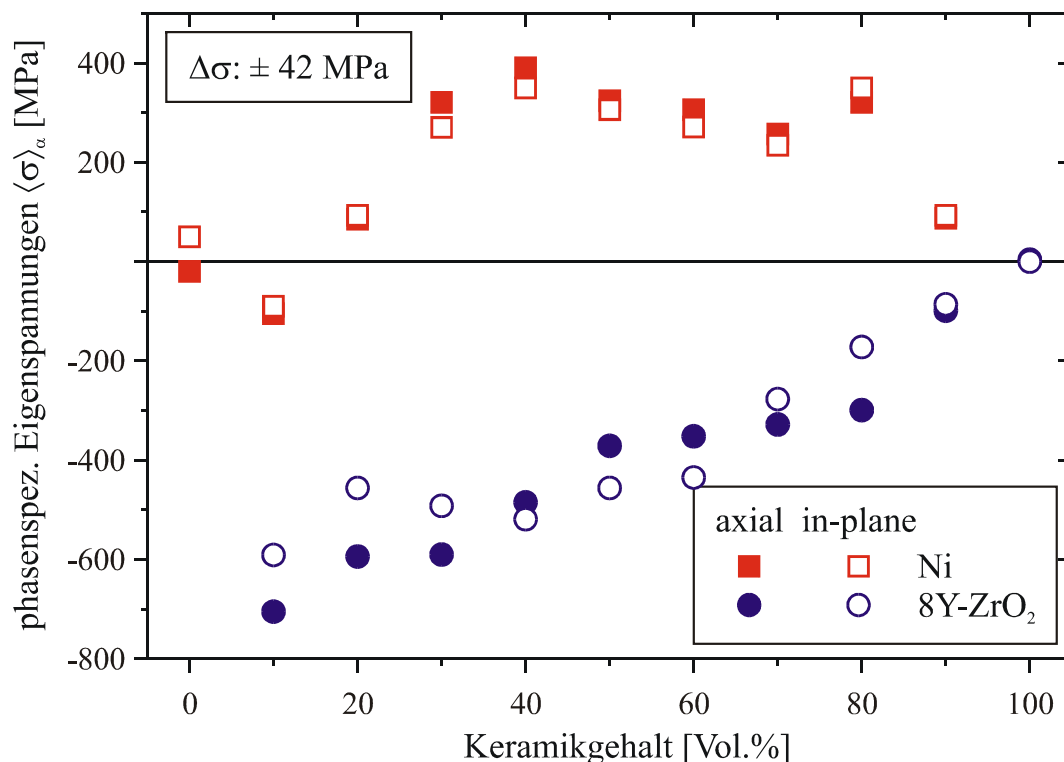


Abb. 5.4–7: Verteilung der mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen im 8Y-ZrO₂ und im Ni im Inneren der Proben mit gradiertem Zusammensetzung (ohne ZrSiO₄, $n = 1,3$) [205, 208]

Zugeigenspannungen im Ni mit weiter steigendem Keramikanteil aber nahezu konstant. Der Grund hierfür kann die Relaxation der Zugeigenspannungen im Ni durch plastische Verformung sein. Die Höhe der Eigenspannungen liegt hier bei ca. $\langle \sigma \rangle_{\text{Ni}} = 350 \text{ MPa}$, was in etwa der Fließspannung σ_f des Nickel entspricht.

Einen weiteren Hinweis auf die Ursache für die konstanten Zugeigenspannungen in der metallischen Phase liefert die Linienprofilanalyse an den Beugungsinterferenzen des Ni (vgl. Abb. 5.2–4). Der hohe Gauß-Anteil an der Linienverbreiterung der mit einem Standardprofil korrigierten Integralbreite weist hier auf Mikrodehnungen bzw. Eigenspannungen III. Art hin, die aufgrund vermehrt auftretender Gitterbaufehler entstehen. Als Gitterdefekte können beispielsweise Stapelfehler und Versetzungen, die infolge plastischer Verformung gebildet werden, Ursache für die lokalen Deformationen des Gitters sein.

In Anbetracht der guten Sauerstoffionenleitfähigkeit des 8Y-ZrO₂ ist aber auch die Diffusion von Fremdatomen in das Gitter eine weitere Möglichkeit für Baufehler. Durch Untersuchungen mittels energiedispersiver Röntgenanalyse konnten aber weder am Raster- noch mit verbesserter Ortsauflösung am Transmissionselektronenmikroskop erhöhte Werte von Fremdelementen im Randbereich der Ni-Körner nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 5.1, Abb. 5.1–14).

Auswirkung des Zusammensetzungsgradienten auf die Makroeigenspannungsverteilung

In Metall/Keramik-Gradientenwerkstoffen werden über den Querschnitt nicht nur die entsprechenden Phasengehalte variiert, sondern auch die diesbezüglichen makroskopischen Eigenschaften des Verbundes. Dies sind beispielsweise der über die anwesenden Phasen gewichtet gemittelte thermische Ausdehnungskoeffizient $\langle \bar{\alpha} \rangle$, der makroskopische E-Modul E oder auch die Härte des jeweils vorliegenden Gefüges. Durch eine äußere Belastung des Werkstoffverbundes, wie sie durch den Temperaturwechsel während der Herstellung oder unter Betriebsbedingungen gegeben sein kann, können infolge der lokal unterschiedlichen Eigenschaften Lastspannungen entstehen.

In Abb. 5.4–8 ist die Makroeigenspannungsverteilung im Volumen einer Probe mit linearem Zusammensetzungsgradienten ($n = 1$) in Axial- und In-plane-Richtung bezogen auf die relative Dicke der gradierten Platte dargestellt. Zusätzlich sind die auf der Ober- und Unterseite der Probe röntgenographisch ermittelten Makroeigenspannungen σ^I in In-plane-Richtung auf den vertikalen Linien eingezeichnet. Der Bereich der gradierten Zwischenschicht ist durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Im Volumen der Sinterkörper entstehen infolge der Temperaturänderung während der Abkühlung von Sinter- auf Raumtemperatur aufgrund der vergleichsweise höheren mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\langle \bar{\alpha} \rangle$ in dem metallreichen Bereich auf makroskopi-

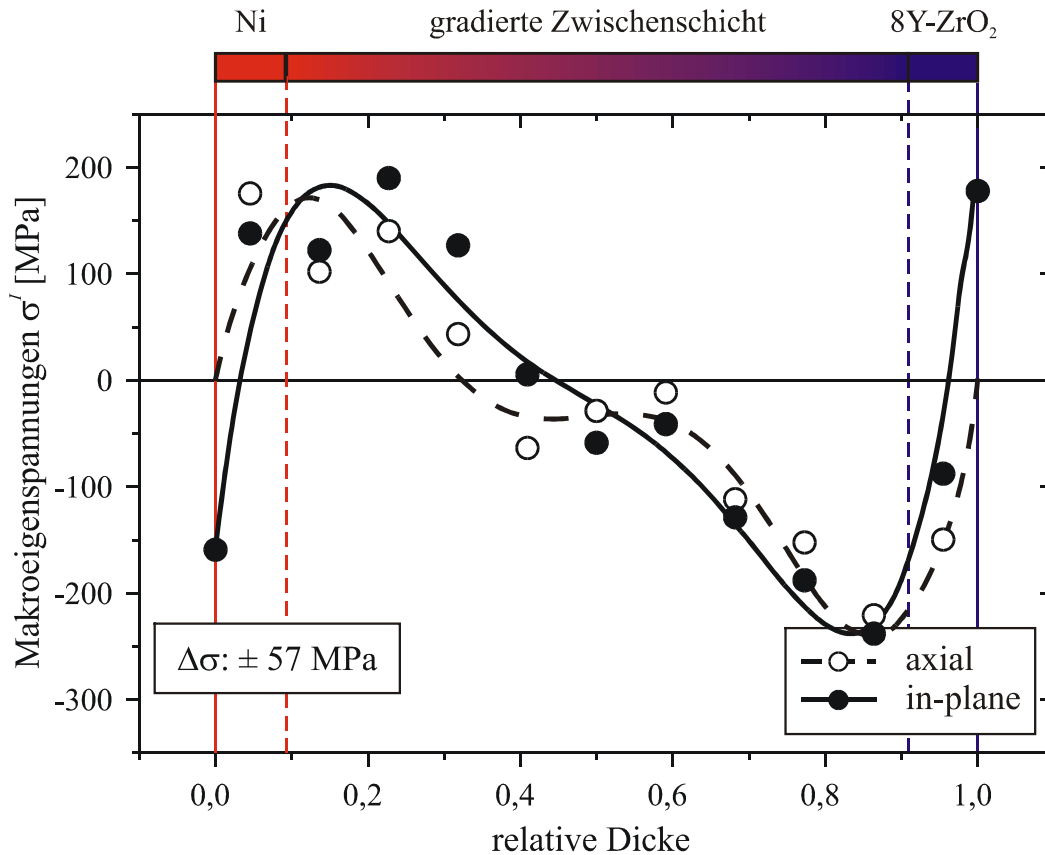


Abb. 5.4–8: In-plane- und Axial-Makroeigenstressungsverteilung in einem Schichtverbund mit linear gradierter Zwischenschicht

scher Ebene Zugeigenstressungen, die durch die Druckmakroeigenstressungen auf der keramischen Seite mit den niedrigeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten entsprechend der Gleichgewichtsbedingungen über den Querschnitt kompensiert werden. An der rein keramischen Oberseite sind parallel zur Probenoberfläche Zugeigenstressungen und an der metallischen Unterseite Druckeigenstressungen zu finden. Infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung wird der Sinterkörper nach der Abkühlung von Sinter- auf Raumtemperatur gebogen, so dass auf der rein keramischen Seite Zugeigenstressungen und auf der metallischen Seite Druckeigenstressungen entstehen. Diese Ergebnisse stehen qualitativ in Einklang mit den Erwartungen der Verteilung der In-plane-Eigenstressungen in Schichtverbunden mit gradierter Zwischenschicht [142, 207].

Eine mögliche Ursache für die vergleichsweise hohen Zugmakroeigenstressungen an der keramischen Probenoberseite und die hohen Druckmakroeigenstressungen an der metallischen Probenunterseite ist der Temperaturgradient ΔT während der Sinterung (vgl. Abschnitt 4.1 und 5.4.1). Bei einer mittleren Wärmeausdehnung des Werkstoffverbundes von $\langle \bar{\alpha} \rangle = 10 \times 10^{-6} / \text{K}$ ist ein Temperaturunterschied von 100 K gleichbedeutend mit einer Dehnung senkrecht zum Zusammensetzungsgradienten von $\varepsilon = 1 \times 10^{-3}$ über den Querschnitt des

Sinterkörpers. Auf der Grundlage eines eindimensionalen analytischen Modells zur quantitativen Spannungsanalyse [209], das auf inhomogene Temperaturverteilungen über den Probenquerschnitt erweitert wurde [210], wurden die Spannungen infolge des Temperaturgradienten ermittelt. Im Falle einer Probe aus Ni ergibt sich unter Berücksichtigung der theoretischen Werte für die thermische Ausdehnung und den E-Modul eine Spannungsdifferenz zwischen Probenober- und Probenunterseite von $\Delta\sigma = 420$ MPa. Bei Verwendung der experimentell ermittelten Kenngrößen nach [12] und den Werten aus Abschnitt 5.2.4 liegen die Spannungsdifferenzen zwischen $\Delta\sigma = 80$ MPa in einer rein keramischen Probe mit silikatischem Zusatz und $\Delta\sigma = 360$ MPa in einer Probe aus reinem 8Y-ZrO₂¹.

Im Vergleich zu den Makroeigenspannungen in In-plane-Richtung zeigen die Axial-Komponenten in der gradierten Zwischenschicht im keramikreichen Bereich nur wenig geringere Druck- und im metallreichen Bereich nur wenig geringere Zugeigenspannungen. Den numerischen Berechnungen mittels Finite Elemente Methoden in der Literatur zur Folge sollten die Makroeigenspannungen parallel zur Gradierungsrichtung hingegen Werte nahe 0 MPa aufweisen [28, 130, 211, 212]. In den untersuchten Proben sind die häufig für die Simulationen gemachten Voraussetzungen allerdings nicht gegeben².

Während der Grünlingsherstellung werden die metallreichen Schichten stärker verdichtet als diejenigen mit keramikreicher Zusammensetzung. Die unterschiedliche Restporosität in den einzelnen homogen zusammengesetzten Lagen bewirkt eine unterschiedlich starke Schwindung während der Sinterung, in deren Folge eine Durchbiegung der gradierten Platte entsteht. Die Krümmungsradien liegen in einem Bereich von ca. $R = 48 - 75$ mm (vgl. Abb. 4.1–2a). Die Einzelschichten in den untersuchten Proben liegen daher nicht parallel. Dies führt senkrecht zum Zusammensetzungsgradienten ebenfalls zu einer Änderung der Zusammensetzung und damit auch der makroskopischen Eigenschaften im Werkstoffverbund, in deren Folge während der Abkühlung von der Herstellungstemperatur Makroeigenspannungen in Out-of-plane-Richtung entstehen. Der Eigenschaftsgradient senkrecht zum Zusammensetzungsgradienten ist im Vergleich zum In-Plane-Eigenschaftsgradienten flacher. Dies erklärt die reichsweise niedrigeren Beträge der Makroeigenspannungen.

¹ Für die Berechnungen wurde ein Temperaturgradient von $\Delta T = 100$ K mit einer linearen Temperaturverteilung über den Probenquerschnitt zugrunde gelegt. Nach [7] wurden für die Probe mit silikatischem Zusatz für die thermische Ausdehnung und den E-Modul $\bar{\alpha} = 10,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ bzw. $E = 50$ GPa ermittelt. Für die reine Probe aus 8Y-ZrO₂ berechnet sich der E-Modul mit $E = 165$ GPa aus experimentellen Daten der DEK-Bestimmung (Abschnitt 5.2.4). Für eine reine Ni-Probe errechnet sich aus den Kennwerten nach [7] ein $\Delta\sigma = 270$ MPa ($E = 120$ GPa, $\bar{\alpha} = 17,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Nach Abschnitt 5.2.4 ergibt sich ein E-Modul in der Nähe des theoretischen Grenzwertes von $E = 200$ GPa und entsprechend eine Spannungsdifferenz von $\Delta\sigma = 420$ MPa.

² Häufig werden für die FEM-Simulationen unendlich ausgedehnte und zugleich parallele Schichten gleicher Zusammensetzung vorausgesetzt. Dadurch werden die Makroeigenspannungen, die an den freien Kanten auftreten, vernachlässigt. Zudem wird in den Simulationen angenommen, dass senkrecht zum Zusammensetzungsgradienten makroskopisch keine Veränderung der Zusammensetzung und der Eigenschaften auftreten.

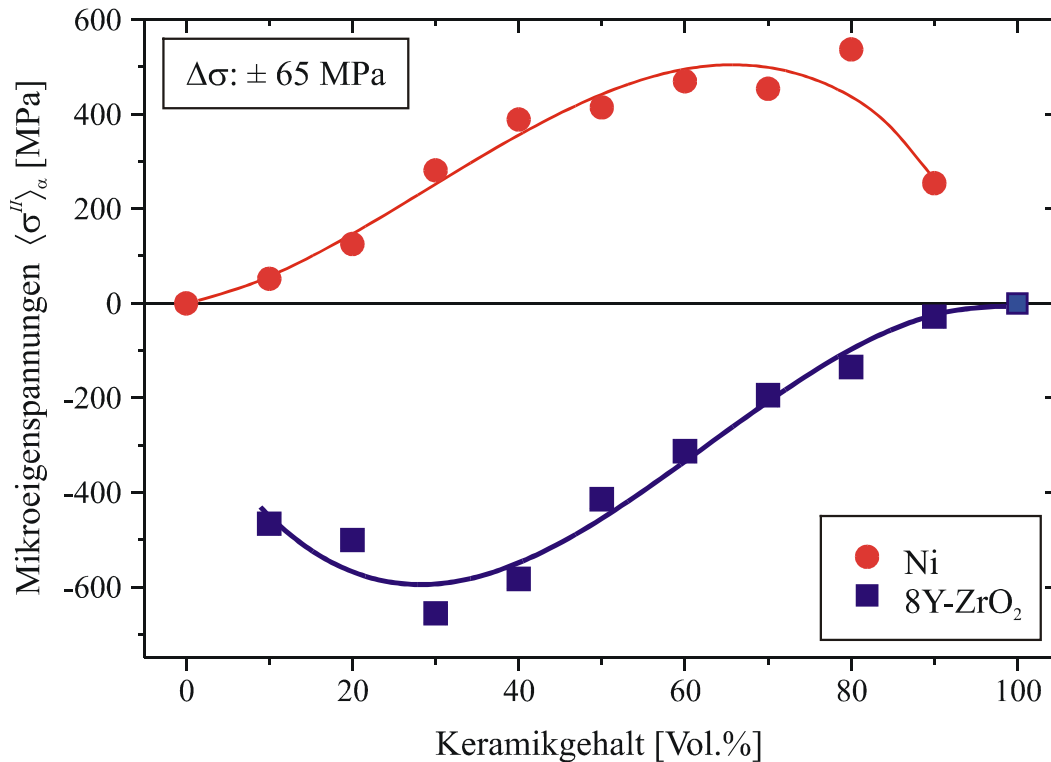


Abb. 5.4–9: Mikroeigenspannungsverteilung in einem Schichtverbund mit gradierter Zwischenschicht ohne silikatischen Zusatz

Mikroeigenspannungsverteilung $\langle \sigma^H \rangle_\alpha$ in Körpern mit Zusammensetzungsgradierung

Abb. 5.4–9 zeigt die Mikroeigenspannungsverteilung in einem Schichtverbund mit gradierter Zwischenschicht in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Dieser Probe wurde kein ZrSiO_4 zugegeben und der Zusammensetzungsexponent beträgt $n = 1,3$.

Die Mikroeigenspannungsdifferenzen $\langle \sigma^H \rangle_\alpha$ sind qualitativ unabhängig vom jeweiligen Phasengehalt konsistent mit den mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ der anwesenden Phasen. So steht die metallische Phase mit dem größeren $\bar{\alpha}$ unter Zug, während in der keramischen Phase mit dem kleineren $\bar{\alpha}$ Mikrodruckeigenspannungen zu finden sind.

Die Differenz zwischen den Mikroeigenspannungen im Ni und 8Y-ZrO₂ ist über einen weiten Zusammensetzungsbereich konstant. Dies ist auf eine gleichbleibende gegenseitige Anhaftung der Phasen zurückzuführen. Diese Differenz wird auf der keramikreichen Seite infolge der Rissbildung senkrecht zur rein keramischen Probenoberfläche reduziert (vgl. Abschnitt 5.1). Diese Risse treten jedoch nur in den keramikreichsten Schichten auf, so dass nur in diesen Schichten ein Absinken der Mikroeigenspannungen erfolgt.

Die Reduzierung der Mikroeigenspannungsdifferenz in den metallreichen Lagen kann demgegenüber nicht auf Rissbildung zurückgeführt werden. Eine Erklärung für eine geringere Ver-

spannung zwischen Metall und Keramik ist hier in der mikrostrukturellen Anordnung zu finden (vgl. Abschnitt 2.4), da die Ausbildung des Gefüges das elastisch-plastische Materialverhalten besonders dann entscheidend beeinflusst, wenn sich die Einzelphasen deutlich in ihrem Verformungsverhalten unterscheiden [126–129]. Die keramische Phase umschließt bis hin zu hohen Metallgehalten die Ni-Partikel (vgl. Abb. 5.1–1 und Abb. 5.1–4), so dass hier im Ni ein vorwiegend hydrostatischer Mikroeigenspannungszustand an den Grenzflächen zur Keramik vorliegt. Erst bei sehr hohen Metallgehalten ändert sich der Charakter des Gefüges dahingehend, dass die metallische Phase beginnt, die keramischen Bestandteile zu umschließen. Im 8Y-ZrO₂-reichen Gebiet wird eine plastische Verformung im Grenzbereich zwischen Metall- und Keramik-Partikeln zum einen durch die hohe Fließgrenze σ_f des 8Y-ZrO₂ und dem damit verbundenen linear-elastischen Verhalten der keramischen Phase und zum anderen durch den nahezu hydrostatischen Eigenspannungszustand in den Metallkörnern behindert. Die für das Überschreiten der Fließgrenze σ_f erforderliche hohe Mehrachsigkeit der Eigenspannungskomponenten parallel und senkrecht zur Grenzfläche ist im Ni erst bei sehr hohen Metallgehalten gegeben, so dass es hier an der Grenze zwischen Metall und Keramik zu einer Relaxation der Mikroeigenspannungen infolge der Bildung einer plastisch verformten Zone um die Keramikagglomerate kommen kann. Entsprechende Eigenspannungsverhältnisse wurden bereits bei Untersuchungen mit Neutronenstrahlung an Metallmatrix-Verbundwerkstoffen mit netzwerkartiger Anordnung und dispersionsartiger Verteilung beobachtet [129].

Einfluss unterschiedlicher Profilparameter n auf die Eigenspannungsverteilung in gradierten Platten

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, inwiefern die durch unterschiedliche Zusammensetzungsexponenten n vorgegebenen verschiedenen Gradierungen Einfluss auf die Eigenspannungsentwicklung in den Gradientenwerkstoffen haben. Zu diesem Zweck wurden an Proben mit einem Profilparameter von $n = 1,3$ und $n = 2$ Eigenspannungsanalysen in jeder einzelnen homogen zusammengesetzten Schicht durchgeführt, um die Ergebnisse untereinander und mit denen der Proben mit linearem Metall/Keramik-Gradienten zu vergleichen. Das Hauptaugenmerk bei diesen Untersuchungen lag auf der genauen Positionierung des Volumenelementes in die Mitte der einzelnen Schichten, das nur wenig schmaler ($\sim 110 \mu\text{m}$) ist als die in der Probe mit den steilen Zusammensetzungsgradienten auf der metallischen Seite vorliegenden Schichtdicken ($\sim 120 \mu\text{m}$ bei 100 Vol.% Ni und $n = 2$).

Da sich die lokalen Verhältnisse aufgrund der unterschiedlichen Schichtdicken stark unterscheiden, wurden die mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ (Abb. 5.4–10) und die Makroeigenspannungen σ^I (Abb. 5.4–11) gegenüber der relativen Dicke der Sinterkörper aufgetragen und nicht gegenüber dem Phasengehalt.

In Abb. 5.4–10 sind die mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ der Sinterkörper

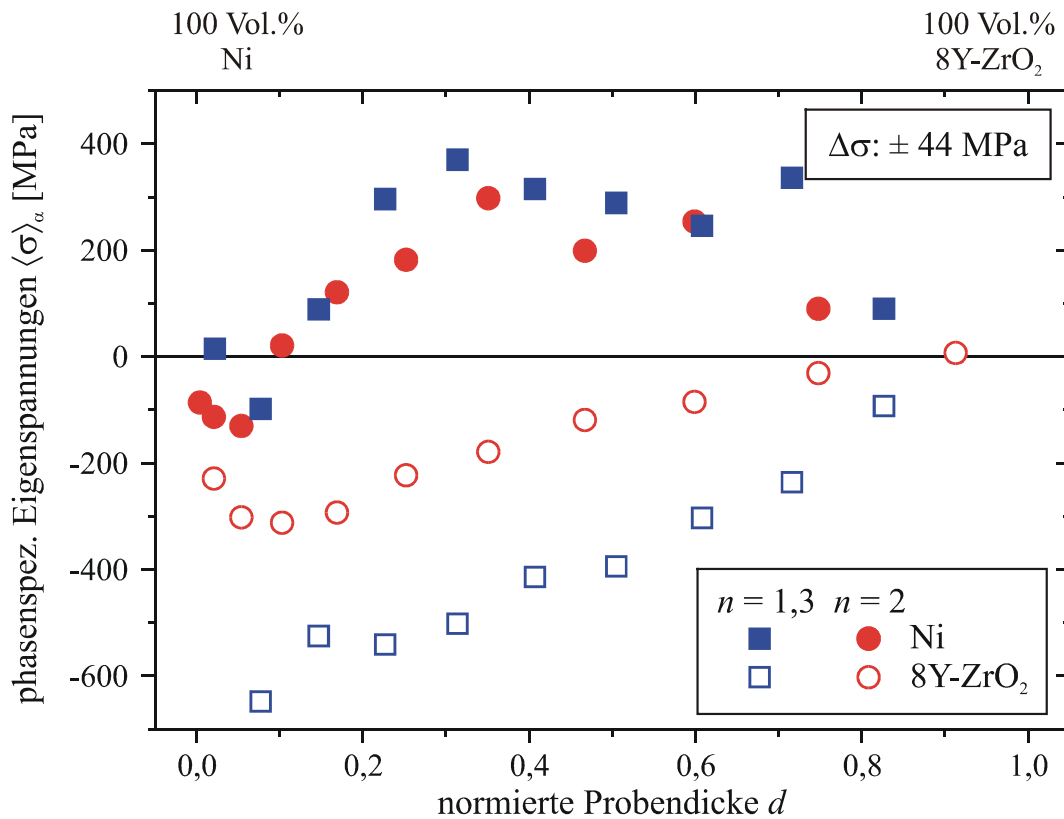


Abb. 5.4–10: Phasenspezifische Eigenspannungen im Volumen von Sinterkörpern mit unterschiedlicher Gradierung der Zusammensetzung

mit einem Profilparameter von $n = 1,3$ und $n = 2$ dargestellt. Entsprechend den thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ der anwesenden Phasen liegen in der keramischen Phase Druckeigenspannungen vor, die von den Zugeigenspannungen in den Metallpartikeln teilweise kompensiert werden. Die in der metallischen Phase der beiden Proben vorliegenden Eigenspannungen unterscheiden sich weder in ihrer Höhe noch in ihrem Verlauf entscheidend voneinander. In beiden Fällen steigen sie ausgehend von den reinen metallischen Bereichen gemäß der Phasengehalte der anwesenden Gefügebestandteile in den Zugeigenspannungsbereich an und zeigen dann mit weiter steigendem 8Y-ZrO₂-Anteil konstante Werte in der Höhe von etwa $\langle \sigma \rangle_{\text{Ni}} = 350$ MPa. Die Höhe der lokal vorliegenden phasenspezifischen Eigenspannungen und auch die plastischen Verformungsvorgänge im Ni bleiben demnach unbeeinflusst von der Wahl der jeweiligen Zusammensetzungsgradierung.

Demgegenüber können bei den mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ im 8Y-ZrO₂ nur im Verlauf vergleichbare Ergebnisse beobachtet werden. In beiden Proben sinken die Druckeigenspannungen entsprechend der sinkenden Metallgehalte mit der relativen Dicke ab. Die Höhe der phasenspezifischen Eigenspannungswerte in den beiden gradierten Platten weist erhebliche Unterschiede auf.

Die makroskopischen Eigenschaften und damit auch die Makroeigenspannungen eines

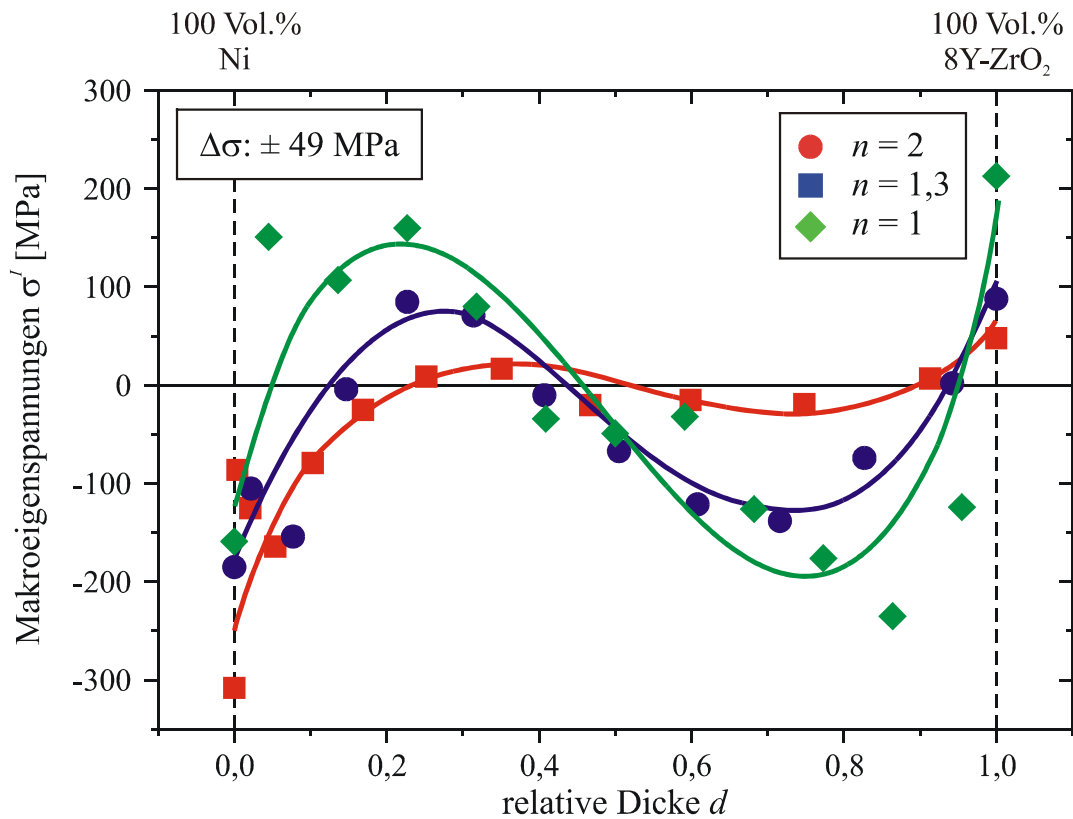


Abb. 5.4–11: Einfluss des Zusammensetzungsverteilungsexponenten n auf die Makrospannungen σ^I über den Querschnitt der gradiert zusammengesetzten Sinterkörper

Schichtverbundsysteme mit gradiertem Zwischenschicht werden durch die Veränderung des Profilparameters n entscheidend beeinflusst. Zum einen werden durch eine Veränderung des Exponenten n das Metall/Keramik-Verhältnis und damit sowohl der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient $\langle \bar{\alpha} \rangle$ als auch die mittleren mechanischen Eigenschaften der Zwischenschicht variiert, zum anderen werden die einzelnen Schichtdicken und damit die lokalen Eigenschaften des gradierten Bereichs verändert. In Abb. 5.4–11 sind die Makrospannungsverteilungen $\sigma^I(d)$ in Sinterkörpern mit unterschiedlichem Gradierungsprofil bezogen auf die relative Probenquerschnittsdicke d dargestellt. Zusätzlich zu den Eigenspannungen im Volumen der Proben sind die röntgenographisch ermittelten Ergebnisse von den Probenober- und Unterseiten auf den gestrichelten Linien eingezeichnet.

Entsprechend den mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\langle \bar{\alpha} \rangle$ sind in allen untersuchten Proben im Inneren der Sinterkörper auf makroskopischer Ebene im metallreichen Bereich Zugeigenspannungen zu finden, die durch Druckmakrospannungen im Volumen der keramikreichen Seite kompensiert werden müssen. Der Übergang der Makrospannungen vom Zug- in den Druckeigenspannungsbereich befindet sich unabhängig vom Gradierungsprofil in dem Bereich von $d = 0,45 - 0,55$. Das entspricht in der linear gradierten Zwischenschicht einem Keramikgehalt von $V_\alpha = 50$ Vol.%, während bei einem Profilparameter

von $n = 2$ hier ein Keramikanteil von $V_\alpha > 60$ Vol.% vorliegt. Die makroeigenstressfreie Schicht in der gradierten Zone ist demnach unabhängig von der lokalen Zusammensetzung. Dies hat zur Folge, dass sich bei einem sehr hohen Zusammensetzungsverteilungsexponenten n der Zugeigenstressbereich bis in die Schichten mit hohen Keramikgehalten erstrecken kann. Zugeigenstressungen in dem spröden keramikdominierten Gebiet können bei einer Überlagerung mit einer äußeren Last zum Versagen des Bauteils führen. Sie haben damit einen höheren versagenskritischen Einfluss als in gradierten Bereichen mit vergleichsweise niedrigerem Profilparameter n .

Gegenüber der Makroeigenstressverteilung im Bauteilinneren weisen die Oberflächen der reinen metallischen Unterseiten der Sinterkörper makroskopisch Druckeigenstressungen auf. Die Oberfläche der reinen keramischen Seite hingegen steht unter Zugeigenstressungseinfluss. Ursache hierfür ist der Temperaturgradient, der während der Sinterung infolge der verschieden starken Mikrowellenabsorption der keramischen und der metallischen Phase entsteht (vgl. auch die Abschnitte 4.1 und 5.4.1).

Auf der keramikreichen Seite des Sinterkörpers sinken die Makroeigenstressungen σ^I mit steigendem Profilparameter n . Während an der rein keramischen Oberseite die Zugeigenstressungen abnehmen, können im Bauteilinneren sinkende Druckeigenstressungen beobachtet werden. Die während der Abkühlung entstehenden Eigenstressungen können hier auf die größeren Querschnitte der keramikreichen Schichten verteilt werden, was zu geringeren Beträgen der Zugeigenstressungen an der Oberfläche und der Druckeigenstressungen im Volumen führt.

Entsprechend sollten auf der metallreichen Seite der Gradierung mit steigendem Profilparameter n höhere Eigenstressungsbeträge zu finden sein. Während dies auch anhand der Druckeigenstressungen im oberflächennahen Bereich der rein metallischen Schicht beobachtet werden kann, so weisen die Zugeigenstressungen im Inneren der metallreichen Schichten niedrigere Werte auf. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die plastische Verformung in den metallreichen Schichten schon im Anfangsstadium des Abkühlprozesses sein. Aufgrund der hier vorliegenden kleineren Querschnitte werden bereits früh Spannungsbeträge in Höhe der Fließspannung σ_f erreicht und die auftretenden Zugeigenstressungen können durch plastische Verformungsvorgänge teilweise relaxieren.

Da infolge der verminderten Umschließung der Metallpartikel durch die Keramik an den Grenzflächen der Metallkörner ein hoher mehrachsiger Eigenstresszustand auftreten kann, werden hier die plastischen Verformungsvorgänge zudem durch die mikrostrukturelle Anordnung der Phasen begünstigt. Infolgedessen können in den Schichten mit den höchsten Metallgehalten höhere Zugeigenstressungsbeträge relaxieren, was zu einer Verlagerung des Zugeigenstressmaximums in Richtung der spannungsfreien Schicht des gradierten Bereichs führt (vgl. Abb. 5.4–11). Dies kann auch eine Erklärung für die beobachteten höheren

GAUß-Anteile der Linienverbreiterung in der Probe mit den geringeren Querschnitten der metallreichen Schichten sein (vgl. Abb. 5.2–4).

Die Makroeigenstressen setzen sich aus der Überlagerung der Eigenstressen aufgrund der makroskopisch unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\langle \bar{\alpha} \rangle$ der metallischen und der keramischen Seite mit den Eigenstressen infolge der inhomogenen Temperaturverteilung während der Herstellung zusammen. Im Volumen der Sinterkörper weisen die Eigenstressen infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten gegenüber denen infolge des Temperaturgradienten während der Herstellung ein entgegengesetztes Vorzeichen auf und wirken so ebenfalls den Zugmakroeigenstressen im metallreichen Bereich des Schichtverbundes entgegen.

Abb. 5.4–12 zeigt die nach Gl. (12) aus den mittleren phasenspezifischen Eigenstressen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ und den Makroeigenstressen σ^I berechneten Mikrospannungen $\langle \sigma^II \rangle_\alpha$ der jeweils vorliegenden Phasen. Dargestellt sind die Ergebnisse der Proben mit einem Zusammensetzungsverteilungsexponenten von $n = 1,3$ und $n = 2$. Qualitativ lassen sich in beiden untersuchten Probestücken die Mikrospannungen auf die mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ zurückführen. Die metallische Phase mit dem jeweils höheren $\bar{\alpha}$ steht unter Zugeigenstresseneinfluss, während die keramische Phase mit dem niedrigeren $\bar{\alpha}$ Druckeigenstressenen ausgesetzt ist. Die Verläufe der Zugeigenstressenen im Metall und

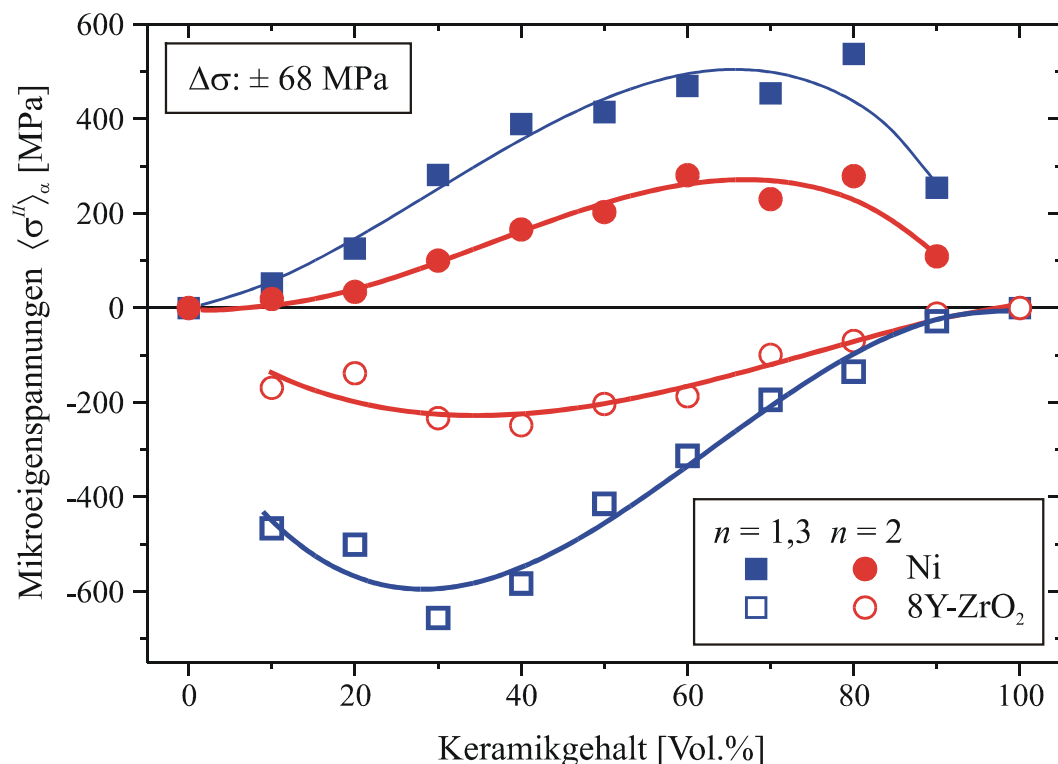


Abb. 5.4–12: Mikrospannungsverteilung in den Sinterkörpern mit unterschiedlicher Zusammensetzungsverteilung

der Druckeigenspannungen in der Keramik stimmen ebenfalls gut überein. So können in beiden Proben Mikroeigenspannungsdifferenzen zwischen Ni und 8Y-ZrO₂ beobachtet werden, die über einen großen Zusammensetzungsbereich konstant sind und sowohl an der äußeren keramikreichen als auch an der äußeren metallischen Seite abnehmen. Während die Reduzierung der Mikroeigenspannungsdifferenz auf der keramischen Seite auf die hier auftretende Rissbildung zurückzuführen ist, so lassen sich die niedrigeren Werte auf der metallreichen Seite durch das unterschiedliche plastische Verformungsverhalten der metallischen Phase infolge der lokalen mikrostrukturellen Anordnung erklären.

Die quantitativ unterschiedlichen Werte der Mikroeigenspannungsdifferenz in den untersuchten Proben weisen auf eine verschieden starke gegenseitige Anhaftung der metallischen und der keramischen Phase hin. Dies ist aber eher auf die unterschiedlich hohen Porenvolumen in den Gefügen (vgl. Abb. 5.1–8 und Abb. 5.1–9) als auf die unterschiedlichen Zusammensetzungsprofile in den Sinterkörpern zurückzuführen. Die erhöhte Porosität in der Probe mit dem Profilparameter $n = 2$ ist vorwiegend in der keramischen Phase zu finden und zudem nicht homogen verteilt. Die gute Sauerstoffionenleitfähigkeit des 8Y-ZrO₂ kann an den Oberflächen der Metallpartikel zur Oxidation führen. Hierdurch können sich die Poren in der Nähe der Phasengrenze zwischen dem Zirkonia und dem Ni anreichern. Die gegenseitige Anhaftung der Phasen wird demzufolge beeinträchtigt, was sich folglich in den geringeren Mikroeigenspannungsdifferenzen niederschlägt.

Einfluss unterschiedlicher ZrSiO₄-Verteilungen auf die Eigenspannungsverteilung in gradierten Platten

Im folgenden soll untersucht werden, inwiefern sich die Eigenspannungsverhältnisse auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene im Inneren der Sinterkörper durch den Zusatz des ZrSiO₄ ändern. Die diesbezüglichen Analysen wurden an Proben mit unterschiedlicher Silikatverteilung durchgeführt und den Ergebnissen der Untersuchungen an Sinterkörpern ohne ZrSiO₄-Zusatz gegenübergestellt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ in den keramischen Phasen der Sinterkörper mit konstantem und linear steigendem ZrSiO₄-Gehalt sind in Abb. 5.4–13 zusammengefasst. Zusätzlich sind die Ergebnisse einer Probe ohne silikatischen Zusatz dargestellt (vgl. Abb. 5.4–7). Aufgrund des sehr niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des ZrSiO₄ liegen im Zirkonsilikat hohe Druckeigenspannungen vor. Der Verlauf und die Höhe der Druckeigenspannungen lassen sich auf die jeweilige lokale Zusammensetzung und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten zurückführen. Auf der keramikarmen Seite des gradierten Bereichs stimmen die phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ im 8Y-ZrO₂ sowohl in ihrer Höhe als auch in ihrem Verlauf gut mit denen der Probe ohne silikatischen Zusatz überein. In dem silikathaltigen Bereich des Gefüges müssen die hohen

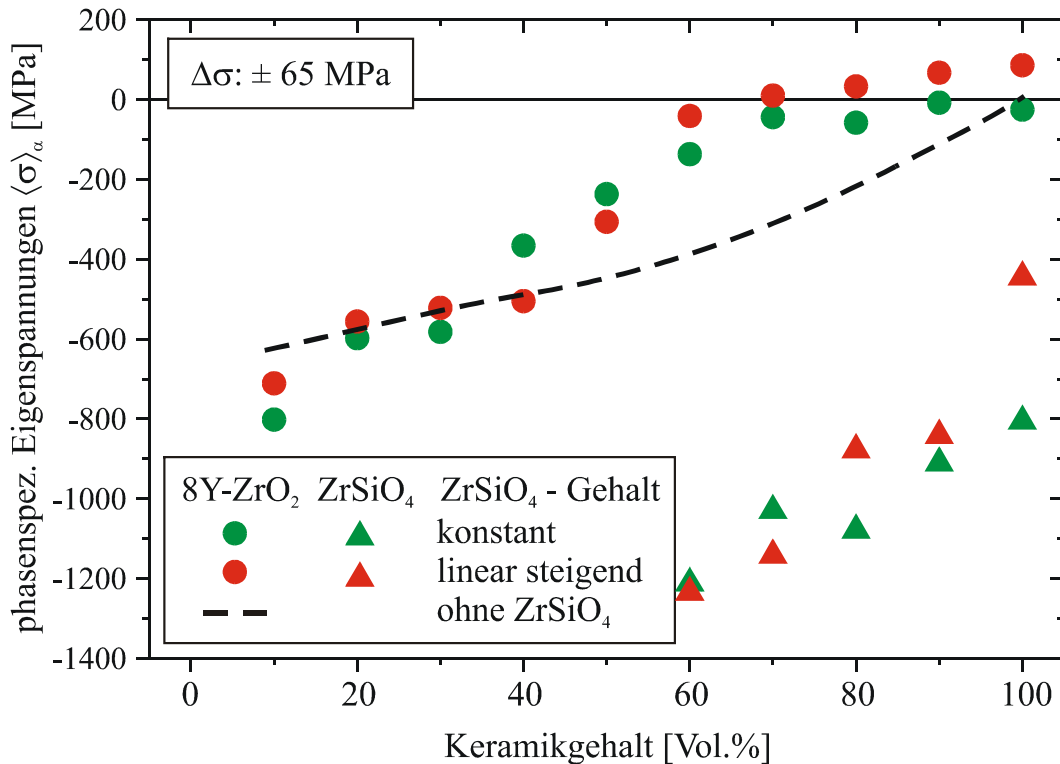


Abb. 5.4–13: Einfluss des ZrSiO₄-Zusatzes auf die mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen in den keramischen Phasen im Probeninneren der gradiert zusammengesetzten Sinterkörper

Druckeigenspannungen im ZrSiO₄ jedoch durch die matrixbildende Phase kompensiert werden. Im Vergleich zur Probe ohne silikatischen Zusatz sind daher bei höherem Keramikanteil die mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen im 8Y-ZrO₂ zu höheren Werten verschoben und erreichen bei einem Gefügeanteil des ZrSiO₄ von $V_\alpha \approx 30 \text{ Vol.}\%$ den Zugeigenspannungsbereich (in der Probe mit linear steigendem Silikatgehalt).

Durch den Zusatz der silikatischen Phase wird der über die anwesenden Phasen gemittelte thermische Ausdehnungskoeffizient der keramischen Gefügebestandteile herabgesetzt. In der metallischen Phase sollten daher im Vergleich zu den Proben ohne silikatischen Zusatz höhere Zugeigenspannungen, oder, unter Berücksichtigung der Relaxation der Eigenspannungen durch plastische Verformung, zumindest gleich hohe Zugeigenspannungen vorliegen. Die Ergebnisse der diesbezüglichen Untersuchungen zeigen hier jedoch einen abweichenden Verlauf. In Abb. 5.4–14 sind die mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen im Ni $\langle\sigma\rangle_{\text{Ni}}$ dargestellt. Zu Vergleichszwecken sind die Ergebnisse der Probe ohne ZrSiO₄ eingezeichnet (vgl. Abb. 5.4–7).

Während die Eigenspannungen im Ni im metallreichen Bereich zunächst in den Zugeigenspannungsbereich ansteigen und ähnlich hohe Werte aufweisen wie in der Probe ohne Silikat, so ist in beiden Proben mit ZrSiO₄-Zusatz ein Absinken der Zugeigenspannungen bei hohem

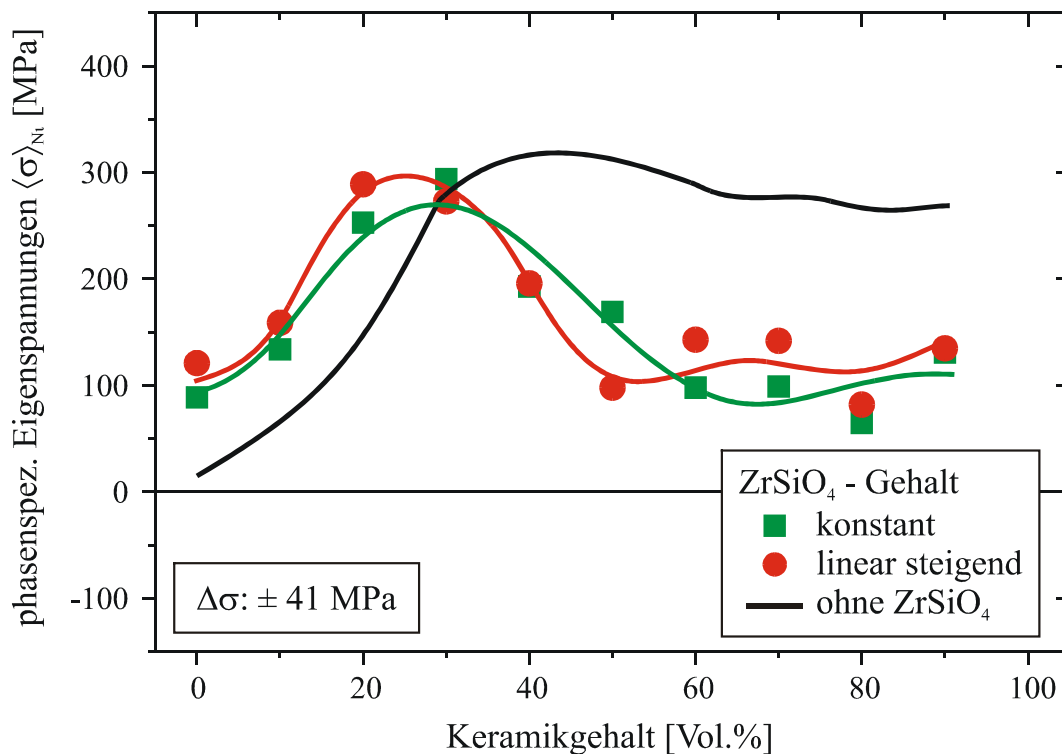


Abb. 5.4–14: Einfluss des ZrSiO_4 -Zusatzes auf die mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen in der metallischen Phase im Volumen der Sinterkörpern mit gradierter Zusammensetzung [123, 208]

Keramikgehalt zu beobachten. Während der Abkühlungsphase nach der Sinterung entstehen lokal in der 8Y-ZrO_2 -Matrix an der Grenzfläche zu den Silikatpartikeln Zugeigenspannungen, die mit weiter fortschreitender Temperaturerniedrigung ansteigen. Gegen Ende der Abkühlphase können die thermischen Zugspannungen die Festigkeit der Matrix übersteigen. Dies kann zu einer Rissbildung im 8Y-ZrO_2 führen. Diese Risse entstehen direkt an den Korngrenzen zwischen 8Y-ZrO_2 und ZrSiO_4 , verlaufen senkrecht zur Grenzfläche ins Innere der Matrix (vgl. Abb. 5.1–12) und enden im 8Y-ZrO_2 oder verbinden die eng beieinander liegenden Silikatpartikel miteinander. Die Risse führen zu einer Herabsetzung der Festigkeit der Matrix und vermindern das Volumen des Zirkonoxids, das auf die metallischen Partikel einwirken kann. Durch diese lokale Schwächung des Gefüges zum Ende der Abkühlphase werden die metallischen Partikel entlastet und infolgedessen können die Zugspannungen auf ein niedrigeres Niveau sinken. Die Linienprofiluntersuchungen ergaben zwischen den Sinterkörpern mit und ohne Silikatzusatz keine signifikanten Unterschiede. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Rissbildung in der 8Y-ZrO_2 -Matrix erst nach der plastischen Verformung, also zu einem späten Zeitpunkt des Abkühlvorganges, eingesetzt hat.

Eine Zunahme der Korngröße der silikatischen Phase bewirkt eine Verstärkung der Rissbildung (siehe auch Abb. 5.1–12). Infolgedessen werden auch weiter auseinanderliegende Sili-

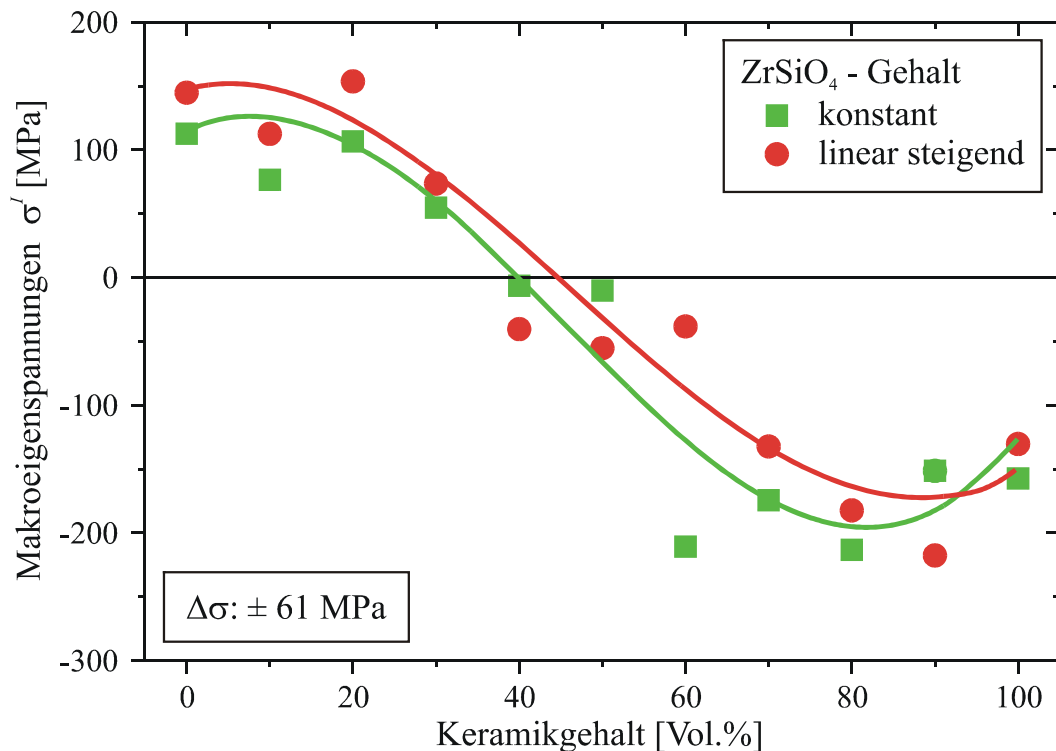


Abb. 5.4–15: Einfluss der silikatischen Phase auf die Verteilung der Makroeigenstressungen σ^I im Volumen der Sinterkörper mit gradierter Zusammensetzung

katpartikel durch Risse in der 8Y-ZrO₂-Matrix verbunden. Es bildet sich ein Netzwerk von Rissen, an deren Knotenpunkten jeweils Silikatpartikel zu finden sind. Das Netzwerk durchzieht das gesamte Gefüge auf der keramischen Seite des Sinterkörpers.

Die Festigkeitserniedrigung des Gefüges infolge der Rissbildung in der 8Y-ZrO₂-Matrix auf der keramischen Seite des Sinterkörpers kann auch zu einer Beeinflussung des makroskopischen Eigenspannungszustandes durch den Zusatz des Zirkonsilikats führen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn auftretende Lastspannungen σ^L die herabgesetzten Festigkeiten übersteigen und so zu einem Versagen des Bauteils führen. Es wurde daher die Makrospannungsverteilung in Abhängigkeit des Silikatzusatzes untersucht.

In Abb. 5.4–15 sind die ermittelten Makrospannungen σ^I in den Proben mit konstantem und linear steigendem Silikatgehalt dargestellt. Entsprechend der mittleren makroskopischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Bereiche des Gefüges liegen auf der keramischen Seite mit niedrigerem $\langle \alpha \rangle$ erwartungsgemäß Druckmakrospannungen vor, die mit steigendem Metallgehalt sinken. Auf der metallreichen Seite des Sinterkörpers liegen gemäß den hier auftretenden höheren mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten $\langle \alpha \rangle$ makroskopisch Zugeigenstressungen vor, die entsprechend den Gleichgewichtsbedingungen die Druckmakrospannungen auf der keramischen Seite kompensieren. Für die dargestellten unterschiedlichen Silikatverteilungen können keine signifikanten Unterschiede in der

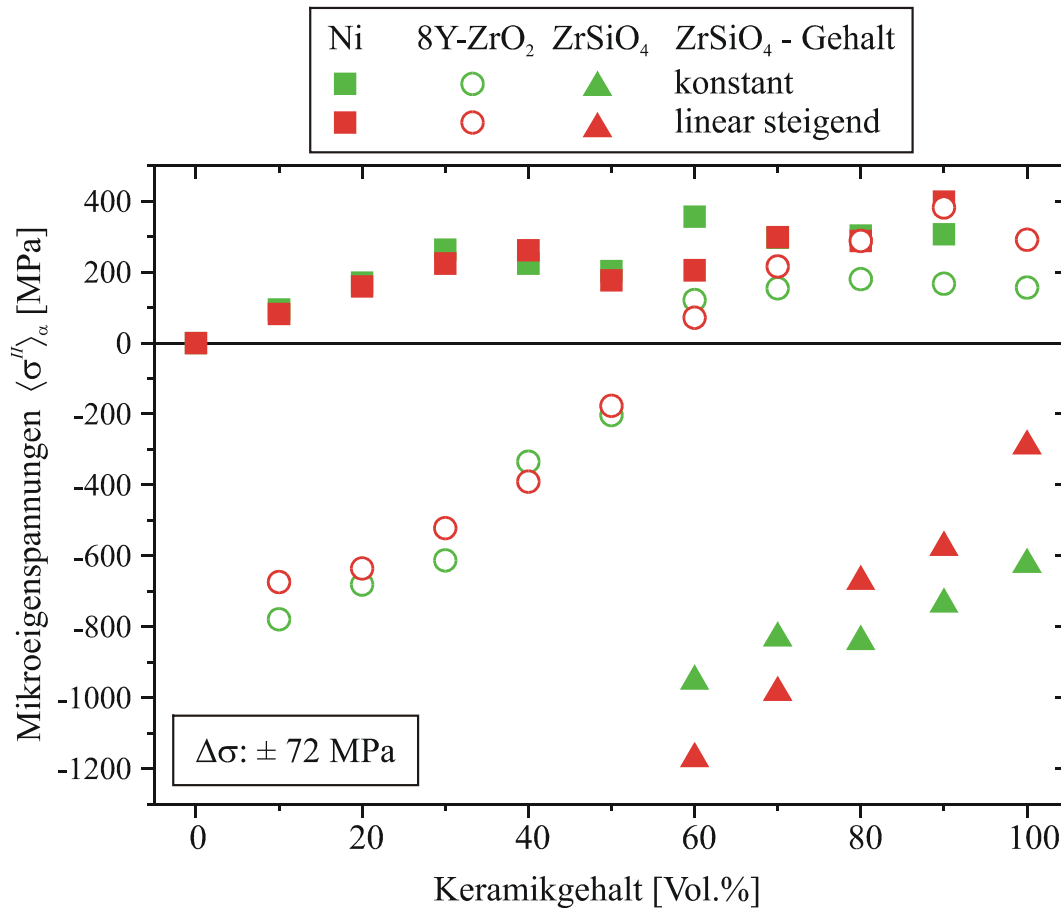


Abb. 5.4–16: Einfluss der silikatischen Phase auf die Mikroeigenspannungsverteilung $\langle \sigma^{II} \rangle_{\alpha}$ im Inneren der Sinterkörper mit gradierter Zusammensetzung

Höhe oder Verteilung der Makroeigenspannungen beobachtet werden. Daraus kann gefolgert werden, dass der Silikatgehalt keinen wesentlichen Einfluss auf die Makroeigenspannungsverteilung hat.

In einem Bereich, in dem auf makroskopischer Ebene Zugeigenspannungen vorliegen, würde die verminderte Festigkeit des Verbundes infolge der Rissbildung durch den Zusatz des ZrSiO₄ zu einem vorzeitigen Versagen des Bauteils führen. Im vorliegenden Fall hingegen treten in dem durch Rissbildung geschwächten Bereich des Gefüges makroskopisch Druckeigenspannungen auf, die im allgemeinen einer weiteren Rissbildung entgegen wirken. Der Zusatz der silikatischen Phase und die daraus resultierende Rissbildung mit der einhergehenden Festigkeitsminderung kann demzufolge für den Herstellungsprozess nicht als versagensrelevant betrachtet werden.

In Abb. 5.4–16 sind die Ergebnisse der Analysen der Mikroeigenspannungsverteilung in den Proben mit konstantem und linear steigendem ZrSiO₄-Gehalt dargestellt. Auch bei Zugabe der silikatischen Phase sind die Mikroeigenspannungen in den einzelnen Phasen relativ zueinander konsistent zu den jeweiligen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Die Absolutbeträge

der hohen Druckeigenspannungen in der silikatischen Phase lassen sich jeweils auf die lokale Zusammensetzung des Gefüges zurückführen.

Wie auf makroskopischer Ebene (Abb. 5.4–15), so sind im Vergleich zu den Proben ohne silikatischen Zusatz auch auf mikroskopischer Ebene im metallreichen Gebiet des Sinterkörpers keine signifikanten Unterschiede zu beobachten. Die Differenz der Mikroeigenspannungen zwischen der metallischen Phase und dem 8Y-ZrO₂ ist bis zur Zugabe des Silikats nahezu konstant. Dies ist auf eine gleichbleibend gute Anhaftung der Phasen über diesen Zusammensetzungsbereich zurückzuführen. Infolge der netzwerkartigen Rissbildung zwischen den Silikatpartikeln im keramikreichen Gefüge (Abb. 5.1–12) wird das Volumen des Zirkonoxids, das auf die Metallpartikel einwirken kann, erheblich reduziert. Dies führt zu der beobachteten Reduzierung der Mikroeigenspannungsdifferenz zwischen Ni und 8Y-ZrO₂.

Eigenspannungsverteilung in einer homogen zusammengesetzten Einzelschicht einer gradierten Platte

Die untersuchten Schichtverbunde mit gradiertem Zwischenschicht weisen keinen kontinuierlichen Gradienten ihrer Zusammensetzung auf, sondern sind aus 9 Schichten mit jeweils um 10 Vol.% wechselndem Metall/Keramik-Verhältnis aufgebaut (vgl. Abb. 4.1–2). Es soll daher untersucht werden, inwiefern der Schichtaufbau Einfluss auf die Eigenspannungsverteilung in den Sinterkörpern hat.

Mit Hilfe der sehr guten Ortsauflösung der Messmethode mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung wurden an der NiCr8020/8Y-ZrO₂(ZrSiO₄)-Probe Eigenspannungsanalysen in einer einzelnen Schicht mit homogener Zusammensetzung durchgeführt. Abb. 5.4–17 zeigt die Verteilung der phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ der keramischen Komponente in Abhängigkeit der Position des Volumenelements in der Schicht mit 20Vol.% Keramikanteil. Aufgrund der Unsicherheiten in den quantitativen Phasenanalysen (vgl. 5.2.1) kann die Position der Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen homogener Zusammensetzung nicht genau bestimmt werden. Der Unsicherheitsbereich ist jeweils durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Selbst in einer homogen zusammengesetzten Einzelschicht sind die Eigenspannungen deutlich inhomogen verteilt und zeigen einen sinusförmigen Verlauf. Unter der Berücksichtigung der makroskopischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\langle \bar{\alpha} \rangle$ der Einzelschichten können an der Grenzfläche zwischen den Schichten auf der Seite mit dem jeweils höheren $\langle \bar{\alpha} \rangle$ die vergleichsweise höheren Druckeigenspannungen beobachtet werden, während an der Grenzfläche zur Schicht mit dem niedrigeren mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\langle \bar{\alpha} \rangle$ ein Druckeigenspannungsminimum vorliegt.

Extrapoliert man dieses Verhalten auf den gesamten Bereich der gradierten Zusammensetzung, so muss zunächst berücksichtigt werden, dass der Anteil der keramischen Phase hier nur

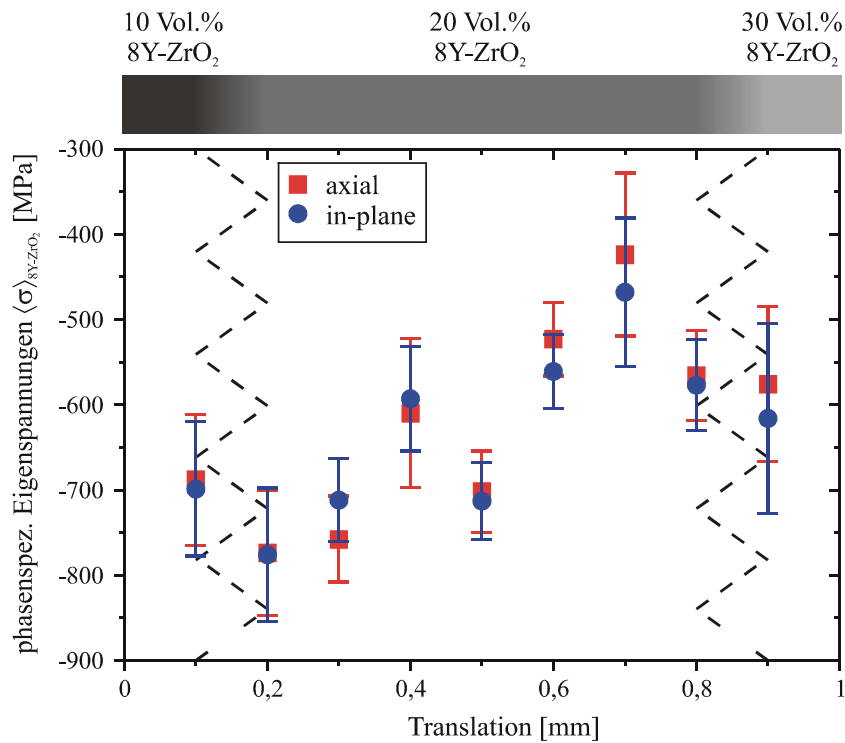


Abb. 5.4–17: Verteilung der phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_{\alpha}$ in der 8Y-ZrO₂-Phase einer homogen zusammengesetzten Einzelschicht eines Sinterkörpers mit gradierter Zusammensetzung [205, 208, 123]

20 Vol.% des Gefüges beträgt und damit die Differenz der phasenspezifischen Eigenspannungen im 8Y-ZrO₂ innerhalb der homogen zusammengesetzten Einzelschicht entsprechend geringe Auswirkungen ($\Delta \sigma^I = \pm 30$ MPa) auf die makroskopische Eigenspannungsverteilung hat. Dennoch sollte, wenn die Messpunkte entsprechend eng über den gesamten Querschnitt der Sinterkörper verteilt würden, ein treppenartiger Makroeigenspannungsverlauf zu finden sein. Eine derartige Verteilung der Makroeigenspannungen wurde bereits für Schichtverbundsysteme mit einer geringeren Anzahl von Zwischenlagen, in denen das Metall/Keramik-Verhältnis schrittweise verändert wurde, und damit größeren Eigenschaftssprüngen als sie in den hier untersuchten Proben vorliegen, mittels FEM ermittelt [141, 142, 213].

Ein Sprung der Eigenspannungen, wie er in konventionellen Metall/Keramik-Zweischichtverbunden beobachtet werden kann, liegt hier nicht vor. Zwischen den einzelnen Lagen existiert keine Grenzfläche, sondern ein schmaler Grenzbereich, in dem die Phasengehalte verändert werden. Eine Unstetigkeit der mikrostrukturellen Anordnung konnte auch anhand der mikroskopischen Untersuchungen nicht festgestellt werden (vgl. 5.1). Die Tatsache, dass sich die makroskopischen Änderungen der Zusammensetzung in den mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_{\alpha}$ des Gefügebestandteils mit dem geringeren Phasenanteil widerspiegeln, ist ein weiterer Beleg für eine netzwerkartige Verteilung des 8Y-ZrO₂ im Gefüge auch bei hohem Metallgehalt.

6 Schlussfolgerungen

Mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Eigenspannungsverteilung in Schichtverbundsystemen mit gradierter Zwischenschicht von einer Vielzahl sich gegenseitig beeinflussender Faktoren abhängt und sich als komplexe Überlagerung mikroskopischer und makroskopischer Gradienten darstellt. In Gradientenwerkstoffen erschwert die hohe Zahl der Einflüsse das Verständnis der Eigenspannungsentstehung und die Abschätzung ihrer Beträge durch numerische Verfahren. Die unterschiedlichen Faktoren stellen aber auch Ansatzmöglichkeiten dar, die Eigenspannungsverteilung gezielt zu variieren und so das Versagensverhalten dieser Werkstoffe und damit auch ihre Lebensdauer maßgeblich zu beeinflussen.

An den freien Kanten konventioneller Zweischichtverbunde, an denen eine mehrachsige Eigenspannungsverteilung vorherrscht, können insbesondere die versagenskritischen Spannungssingularitäten in Axial-Richtung in der spröden keramischen Phase zu einer Rissinitiierung führen. Die Analysen im oberflächennahen Bereich der freien Kanten der gradiert zusammengesetzten Sinterkörper belegen, dass durch die Kombination einer Randschicht mit erhöhtem Porenvolumen gemeinsam mit einer Gradierung der Zusammensetzung eine nahezu vollständige Eliminierung der Makroeigenspannungen im Bereich der Eindringtiefe konventioneller Röntgenstrahlung erreicht werden konnte. Weiterhin kann der Eigenspannungszustand an der Probenoberfläche durch die Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst werden. Ein Abschrecken der Sinterkörper führt zu Druckeigenspannungen in der oberflächennahen Zone, die durch entsprechende Zugeigenspannungen im Probeninneren kompensiert werden.

Die in Zweischichtverbunden an der Grenzfläche zwischen den Schichten auftretenden Spannungskonzentrationen konnten durch das Einfügen einer Zwischenschicht mit schrittweiser Gradierung der Zusammensetzung abgebaut werden. Die Orte der Maximalbeträge der Eigenspannungen I. Art wurden zudem in die Bereiche hoher Metall- bzw. Keramikgehalte verlagert. Während die höchsten Druckeigenspannungen bei 10 – 20 Vol.% Metallgehalt vorliegen und damit der spröden keramischen Seite ein verbessertes Festigkeitsverhalten verleihen, können die versagensrelevanten Zugeigenspannungsbeträge in Bereiche hoher Duktilität (80 – 90 Vol.% Metallgehalt) verlagert werden, wo sie gegebenenfalls vermehrt durch plastische Prozesse abgebaut werden können.

Die durch die thermomechanische Fehlanpassung hervorgerufenen Eigenspannungen werden von Spannungskomponenten überlagert, die ihnen entgegengerichtet sind und infolge des Temperaturgradienten während der Herstellung entstehen. Sie verlaufen entsprechend der Temperaturverteilung über einen weiten Temperaturbereich nahezu linear und haben dementsprechend ihre maximalen Zugeigenspannungsbeträge an der rein keramischen Oberseite und ihre höchsten Werte im Druckeigenspannungsbereich an der metallischen Unterseite der gra-

dierten Platten. Infolgedessen werden die im Probeninneren vorliegenden Makroeigenspannungen reduziert. Der Temperaturgradient ist bei der Sinterung von Gradientenwerkstoffen oft vorteilhaft. Die hohen Zugeigenspannungen in der Keramik müssen aber demgegenüber als versagenskritisch bei der Herstellung eingestuft werden, insbesondere dann, wenn den keramikreichen Schichten in den gradierten Platten kein ZrSiO_4 zugegeben wurde und sie demzufolge einen hohen E-Modul aufweisen. Die Temperaturverteilung während der Sinterung ist einerseits abhängig vom Zusammensetzungsprofil, andererseits könnte durch eine kombinierte Wärmequelle wie beispielsweise eine zusätzliche konventionelle Heizung, wie sie schon zum Vorheizen benutzt wird, oder andere elektrische Verfahren der Volumenheizung (PAS, Induktionsverfahren) die Temperaturverteilung zusätzlich beeinflusst werden, um ein auf den gewünschten Eigenspannungszustand abgestimmtes Temperaturprofil zu realisieren.

Die Untersuchungen haben weiterhin belegt, dass durch eine Variation der Zusammensetzungsverteilung auf der makroskopischen Skala sowohl die Höhe als auch der Ort der maximal auftretenden Makroeigenspannungen beeinflusst werden können. Die Lage des Eigenspannungsmaximums in der metallreichen Zone ist hierbei nicht an eine Schicht mit einer bestimmten Zusammensetzung gebunden. Dementsprechend wird sie nicht durch die infolge der Querschnittsänderungen veränderten Lage einer Einzelschicht verschoben, sondern unabhängig von der lokalen Zusammensetzung. Dieser Umstand ist insbesondere bei hohem Profilparameter (einer keramikreichen Gradierung) zu beachten, da sich in diesem Fall das Zugeigenspannungsmaximum in die keramikreicheren Schichten mit geringerer Duktilität verschiebt.

Unter Betriebsbedingungen, wie beispielsweise unter thermischer Last während des Einsatzes als Wärmedämmschicht in Brennkammern, wird ein größerer Temperaturgradient und damit auch höhere Dehnungen von der rein keramischen zur metallischen Seite erwartet. Es werden infolgedessen Druckeigenspannungen in den keramikreichen und Zugeigenspannungen in den metalldominierten Schichten entstehen. Unter der Voraussetzung, dass sich die Spannungen nach dem Superpositionsprinzip überlagern, werden dann die Zugeigenspannungen an der keramischen Oberseite und die Druckeigenspannungen auf der metallischen Unterseite verringert oder es kann sogar eine Umkehr des Vorzeichens erreicht werden. Demgegenüber werden aber für die Spannungsmaxima im Inneren der Schichtverbundsysteme eine Zunahme sowohl der Druckspannungen auf der keramikreichen als auch der Zugspannungen auf der metallreichen Seite erwartet. Als Schädigungsursache konventioneller Schichtverbundsysteme ohne gradierte Zwischenschicht werden sowohl hohe Druckspannungen in der Keramik als auch hohe Zugspannungen in dem metallreichen Gebiet diskutiert. In Gradientenwerkstoffen muss zudem berücksichtigt werden, dass das plastische Verformungsverhalten, über das gegebenenfalls Zugspannungen abgebaut werden können, nicht nur von den jeweils vorliegenden Phasenanteilen der Gefügebestandteile bestimmt wird. Es hängt auch erheblich von ihrer mikrostrukturellen Anordnung ab. Für eine optimale Verteilung der aus Herstellungsprozess und Betriebsbedingungen resultierenden Spannungen muss, unter der Berücksichtigung der sich

jeweils ändernden Temperaturverteilung, neben der Anpassung des Profilparameters und des Temperaturgradienten während der Herstellung auch eine entsprechende Anpassung der Mikrostruktur erfolgen.

Ein weiteres Mittel, um die lokalen Materialeigenschaften und damit auch die dort vorherrschende Eigenspannungsverteilung zu beeinflussen, ist der Einsatz lokal beigemengter Substanzen. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit anhand von Untersuchungen an Sinterkörpern mit ZrSiO_4 als Additiv in den keramikreichen Schichten gezeigt werden. Neben den positiv zu bewertenden Einflüssen der silikatischen Phase wurden auch Effekte beobachtet, die kritisch zu beurteilen sind. Zu den positiven Auswirkungen zählt beispielsweise die Reduzierung der Zugeigenspannungen im Ni oder auch die netzwerkartige Rissbildung in der 8Y-ZrO_2 -Matrix. Hierdurch wurde zum einen der makroskopische Elastizitätsmodul des Gefüges abgesenkt und damit die Auswirkungen des Temperaturgradienten in den keramikreichen Schichten der Sinterkörper begrenzt, zum anderen werden durch das erhöhte Porenvolumen auch die Wärmedämmeigenschaften verbessert.

Als kritisch zu beurteilen sind die erhöhten mittleren phasenspezifischen Zugeigenspannungen im spröden 8Y-ZrO_2 , die einerseits an den freien Außenkanten des Werkstoffverbundes entstehen, andererseits auch bei sehr hohem ZrSiO_4 -Gehalt nachgewiesen wurden. Die höchsten Zugeigenspannungen im 8Y-ZrO_2 entstehen im Zusammenspiel mit den Eigenspannungen infolge der inhomogenen Temperaturverteilung an der rein keramischen Probenoberseite. Eine Reduzierung dieser versagensrelevanten Eigenspannungsverteilung könnte beispielsweise durch eine genauere Positionierung des ZrSiO_4 im Gefüge erreicht werden. Ähnlich wie in der Probe mit wechselndem ZrSiO_4 -Gehalt konnte der Phasenanteil in Richtung der freien Außenkanten ebenfalls reduziert werden, zumal hier auch ohne ZrSiO_4 -Zusatz ein erhöhtes Porenvolumen erreicht wurde.

Die Mikroeigenspannungen zeigen sich in allen Werkstoffbereichen konsistent mit den thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Die Differenz der Mikroeigenspannungen der Verbundpartner, die ein Maß darstellt für die gegenseitige Anhaftung der Gefügebestandteile untereinander und damit das Festigkeitsverhalten maßgeblich mit beeinflusst, zeigt sich weitgehend unabhängig von dem jeweiligen Metall/Keramik-Verhältnis und der Zusammensetzungsverteilung. Die gegenseitige Anhaftung der Phasen wird einerseits durch die Porosität und Rissbildung geprägt, die beispielsweise auch infolge der Zugabe zusätzlicher Gefügebestandteile hervorgerufen werden kann, andererseits kann sie durch die Änderung der mikrostrukturellen Anordnung, in deren Folge das plastische Verformungsverhalten beeinflusst werden kann, an die gewünschten Verhältnisse angepasst werden.

Die Untersuchungen an einer homogen zusammengesetzten Einzelschicht einer gradierten Platte zeigen, dass sich der Aufbau der Gradierung mit Hilfe von neun Schichten, in denen sich schrittweise das Metall/Keramik-Verhältnis um jeweils 10 Vol.% ändert, auch in der Eigenspannungsverteilung widerspiegelt. Infolge der diskontinuierlichen Gradierung wurden an

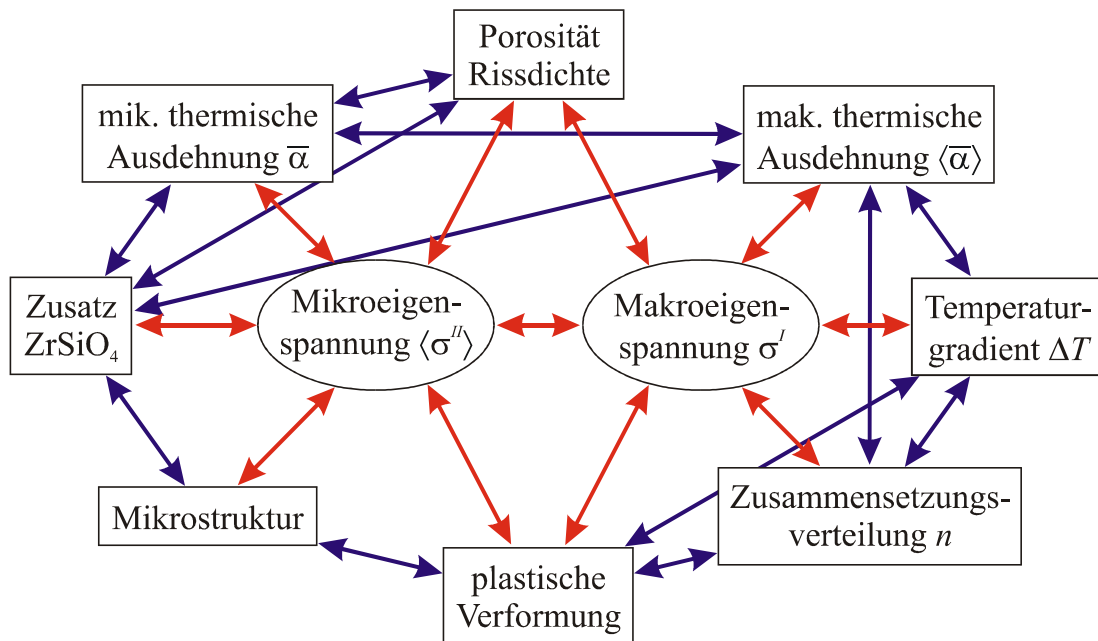


Abb. 6-1: Einfluss unterschiedlicher Faktoren auf die Makro- und Mikroeigen-spannungsverteilung in drucklos mikrowellengesinterten Gradientenwerkstoffen

den Grenzflächen zwischen den Schichten entsprechend den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von den Werten in der Mitte der Schicht abweichende Spannungsbeträge nachgewiesen. Die Konzentrationen der Makroeigen-spannungen an den Grenzflächen in der Größenordnung, wie sie in Zweischichtsystemen beobachtet werden, wurden durch die Gradierung weitgehend abgebaut.

Eine Optimierung der Eigen-spannungsverteilung kann mit Hilfe der Variation der beschriebenen Herstellungsparameter erfolgen (vgl. Abb. 6-1). Sie ist aber in jedem Fall ein Kompromiss zwischen den verschiedenen Forderungen, die an das Schichtverbundsystem mit gradierter Zwischenschicht gestellt werden. Die für die Herstellung als versagenskritisch eingestuften Eigen-spannungsverteilungen können beispielsweise den Lasten infolge einer thermischen Beanspruchung entgegenwirken und so ein Versagen des Werkstoffs verhindern. Infolge der gegenseitigen Beeinflussung der Faktoren muss unter der Berücksichtigung der jeweiligen Auswirkungen des Herstellungsprozesses eine Anpassung des Eigen-spannungsprofils auch immer im Zusammenhang mit den geforderten Einsatzbedingungen erfolgen. Unter diesem Aspekt bildet die vorliegende Arbeit eine Grundlage für das tiefergehende Verständnis der Eigen-spannungs-entwicklung in Schichtverbundsystemen mit gradierter Zwischenschicht im Hinblick auf die Möglichkeiten, gezielt auf deren Verteilung im Bauteil Einfluss zu nehmen.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Zusammenhang zwischen den Eigenspannungen in drucklos mikrowellengesinterten Metall/Keramik-Schichtverbundsystemen mit gradierter Zwischenschicht und den mikro- und makromechanischen Eigenschaften mit Hilfe experimenteller Methoden umfassend charakterisiert. Unter der Verwendung unterschiedlicher Strahlungsquellen erfolgten die Eigenspannungsanalysen zerstörungsfrei mit Hilfe der Beugungsmethoden. Neben den konventionellen Methoden, wie dem $\sin^2\psi$ -Verfahren für die Analysen im oberflächennahen Bereich der Probe oder auch der Neutronenbeugung für die Untersuchung im Probeninneren, wurden zur Untersuchung von gradiert zusammengesetzten Sinterkörpern erstmals Analyseverfahren eingesetzt, die den speziellen, insbesondere bei sehr steilen Zusammensetzungsgradienten an die Untersuchungsmethoden gestellten Anforderungen entsprechen.

Sowohl die Außenkanten, an denen in konventionellen Zweischichtverbunden insbesondere in axialer Richtung versagenskritische Eigenspannungskomponenten erwartet werden, als auch an den rein keramischen Ober- und rein metallischen Unterseiten wurde der Eigenspannungszustand mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht. Im oberflächennahen Bereich der Probe wurde das $\sin^2\psi$ -Verfahren und erstmalig, zur Analyse der dort vorliegenden nur sehr schwach ausgeprägten Eigenspannungsgradienten, das Streuvektor-Verfahren eingesetzt. Der Eigenspannungszustand im Inneren der homogen zusammengesetzten Sinterkörper wurde mit Hilfe der Neutronenbeugung analysiert. Die vergleichsweise hohe Intensität der hochenergetischen Synchrotronstrahlung gewährleistet eine sehr hohe Ortsauflösung. Mit diesem Verfahren konnte erstmals die nötige Ortsauflösung auch bei sehr geringen Schichtdicken gewährleistet werden, so dass die Eigenspannungsverteilung in einer homogen zusammengesetzten Einzelschicht des gradierten Verbundsystems untersucht werden konnte. Begleitend wurden einerseits Linienprofilanalysen durchgeführt und andererseits für die Untersuchungen des Gefüges licht- und elektronenmikroskopische Verfahren eingesetzt.

Es wurden homogen zusammengesetzte Mischungen und im weiteren Schichtverbundsysteme mit gradierter Zwischenschicht im Materialsystem Ni/8Y-ZrO₂ bzw. NiCr8020/8Y-ZrO₂ untersucht, die aus 11 Lagen aufgebaut wurden, in denen das Metall/Keramik-Verhältnis schrittweise um jeweils 10 Vol.% variierte. Die Analysen an den Schichtverbunden mit gradierter Zwischenschicht erstreckten sich auf Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungsverteilungen und auf Sinterkörper, in denen den keramikreichen Schichten zusätzlich ZrSiO₄ mit verschiedenen Phasenanteilen beigemischt wurde.

Es wurde nachgewiesen, dass die Eigenspannungsverteilung in Gradientenwerkstoffen von einer Vielzahl unterschiedlicher Faktoren abhängt, die sich zudem teilweise gegenseitig beeinflussen. So wurde mit Hilfe der Röntgenbeugung nachgewiesen, dass die Eigenspannungs-

komponenten im oberflächennahen Bereich der freien Außenkanten durch die Kombination aus der erhöhten Porosität im Randbereich und der gradiert zusammengesetzten Zwischenschicht des Schichtverbundes nahezu vollständig abgebaut werden konnten. Weiterhin wird die Makroeigenspannungsverteilung in den Sinterkörpern durch Abschrecken beeinflusst. An den Probenoberseiten der Sinterkörper mit rein keramischer Zusammensetzung wurden auf makroskopischer Ebene Zugeigenspannungen nachgewiesen, während die metallischen Probenunterseiten unter Druckeigenspannungseinfluss standen. Die Ursache für diese Eigenspannungsverteilung ist ein Temperaturgradient, der sich infolge der unterschiedlichen Mikrowellenpenetration der am Gefüge beteiligten Phasen selbsttätig einstellt. Im Vergleich zur metallischen Seite führt dies zu einer höheren Herstellungstemperatur im keramikdominierten Bereich der gradierten Platten. Analytischen Berechnungen zufolge kann dies zu Spannungsdifferenzen zwischen Ober- und Unterseite der Proben in einem Bereich von $\Delta\sigma = 80 - 420 \text{ MPa}$ führen.

Im Volumen der gradiert zusammengesetzten Sinterkörper liegen entsprechend der makroskopischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten Druckmakroeigenspannungen auf der keramikreichen Seite vor, die von den Zugmakroeigenspannungen auf der metallischen Seite ausgeglichen werden. Die Maximalwerte der Spannungsbeträge sind bei einem linearen Zusammensetzungsgradienten jeweils bei Phasenanteilen von 10 – 20 Vol.% Metall- bzw. Keramikgehalt zu finden. Durch eine Veränderung der Zusammensetzungsverteilung von Metall und Keramik mit Hilfe von Querschnittsänderungen der einzelnen Schichten können sowohl die Lage der Maxima als auch deren Höhe beeinflusst werden. Die Untersuchungsergebnisse belegen, dass infolge einer keramikreichen Gradierung die Maximalspannungen verringert werden und die Lage der Makroeigenspannungsmaxima nicht von dem lokalen Metall/Keramik-Verhältnis abhängt.

Darüber hinaus wurde der Einfluss des den keramikreichen Schichten zusätzlich beigemengten ZrSiO_4 auf die Eigenspannungsentwicklung hin untersucht. Infolge der netzwerkartigen Rissbildung zwischen den einzelnen Silikatpartikeln wurden die phasenspezifischen Eigenspannungen im Ni im Volumen der Sinterkörper verringert. Andererseits mussten an der Probenoberfläche die Druckeigenspannungen in der silikatischen Phase durch Zugeigenspannungen im 8Y-ZrO_2 kompensiert werden. Weiterhin konnte durch den ZrSiO_4 -Zusatz der makroskopische E-Modul des Gefüges herabgesetzt werden, infolgedessen die Auswirkungen des Temperaturgradienten begrenzt wurden.

Aufgrund des schichtweisen Aufbaus der gradierten Platten sind auch in einer einzelnen homogen zusammengesetzten Lage die Eigenspannungen inhomogen verteilt. Entsprechend der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Lagen wurde in der Nähe der Grenzflächen zu den benachbarten Schichten ein Druckeigenspannungsmaximum bzw. –minimum nachgewiesen.

8 Anhang

8.1 Fehlerbetrachtung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

In Abb. 8.1–1 und Abb. 8.1–2 sind die über die einzelnen Messungen gemittelten experimentellen Fehler in den mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen der Verbundpartner in Abhängigkeit vom Phasengehalt aufgetragen. Aufgrund der geringen Streukraft des ZrSiO_4 liegen in den Eigenspannungswerten des Silikats die größten Abweichungen vor. Die Fehler ergeben sich aus den Unsicherheiten der Profilanpassung der gemessenen Beugungsinterferenzen der untersuchten Proben und der zur Bestimmung der Netzebenenabstände für den spannungsfreien Zustand untersuchten Pulver. Nach der GAUß'schen Fehlerfortpflanzung wurden die Unsicherheiten der Netzebenenabstände, der Gitterdehnungen und der Eigenspannungen berechnet. Sowohl bei den röntgenographischen Untersuchungen (vgl. Abb. 8.1–1) als auch bei den Analysen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung (Abb. 8.1–2) ist in allen Phasen ein Anstieg des Fehlers erst bei Phasengehalten unterhalb von 30 Vol.% zu erkennen.

Für die berechneten Abweichungen in den Makroeigenspannungen an der Probenoberfläche bedeutet dies ein $\Delta\sigma^I$ zwischen ± 40 MPa und ± 60 MPa in den Bereichen mit silikatischer Phase (bei 100 Vol.% bzw. 60 Vol.% Keramikgehalt) und ± 30 MPa und ± 45 MPa ohne Zusatzphase (bei 50 Vol.% bzw. 90 Vol.% Keramikgehalt). Im Probeninneren liegt der Fehler $\Delta\sigma^I$ in

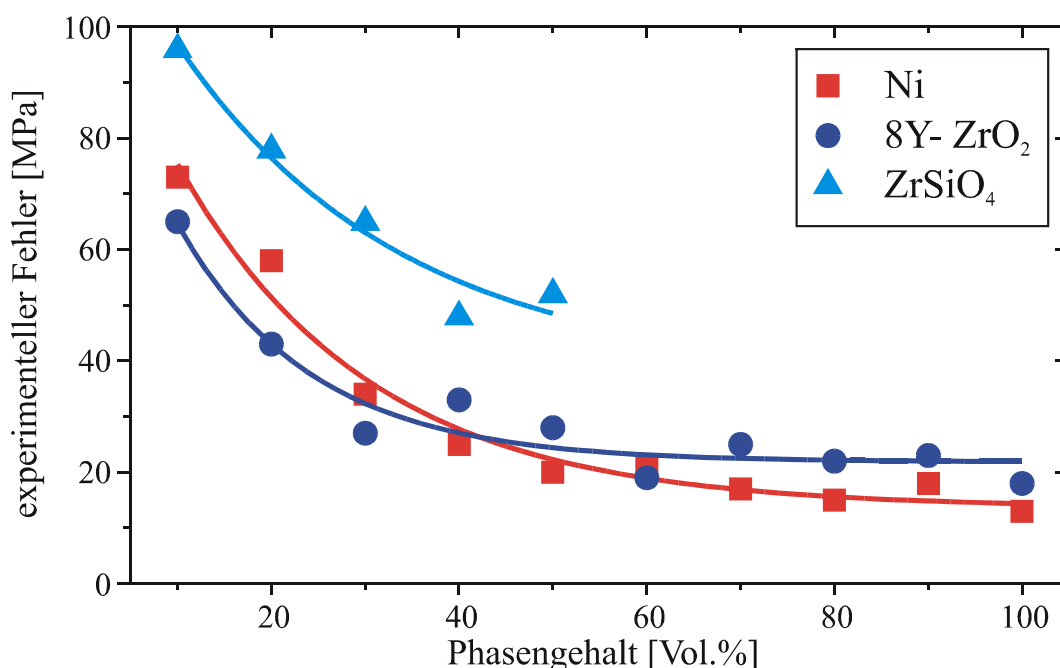


Abb. 8.1–1: Experimenteller Fehler der phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle\sigma\rangle_\alpha$ bei den röntgenographischen Untersuchungen nach $\sin^2\psi$

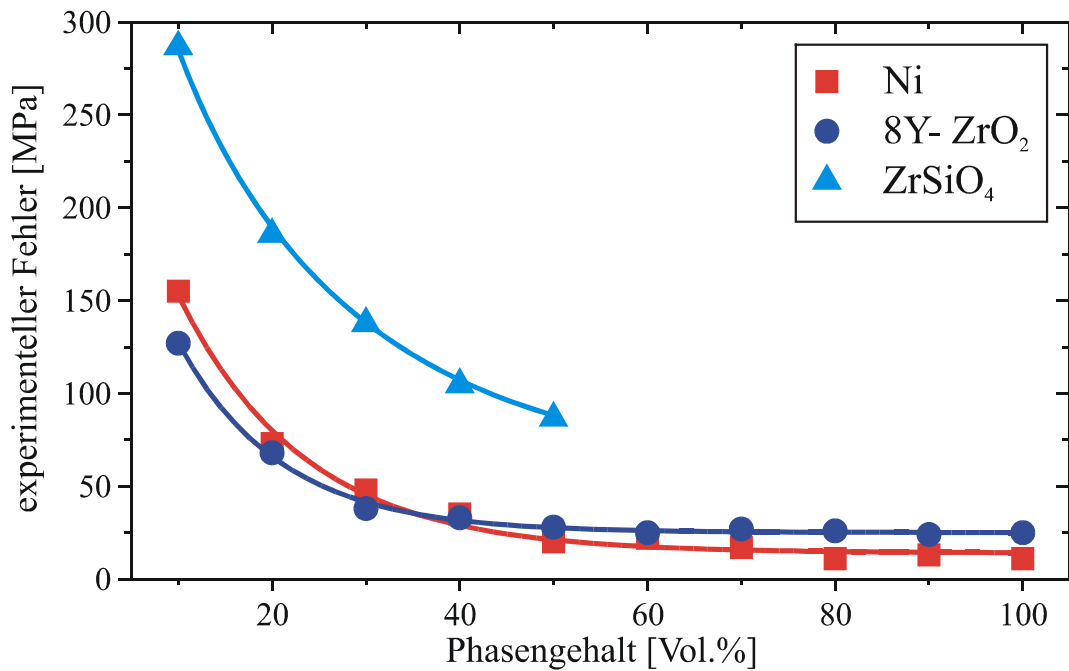


Abb. 8.1–2: Experimenteller Fehler der phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle \sigma \rangle_\alpha$ bei den Analysen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung

den Makroeigenspannungen zwischen ± 50 und ± 85 MPa in den ZrSiO₄-haltigen und bei ± 35 und ± 65 MPa in den silikutfreien Schichten.

8.2 Bestimmung des Gitterparameters d_0 für den spannungsfreien Zustand

Zur Analyse des dreiachsigen Spannungszustands ist die genaue Kenntnis des Gitterparameters für den spannungsfreien Zustand d_0 von besonderer Bedeutung. Zur Untersuchung des Parameters d_0 , der im allgemeinen nur schwer experimentell zugänglich ist [175], wurden zunächst Messungen an reinen Pulvern durchgeführt. Für den Ni 311-Reflex ergab die Auswertung der Messungen einen Netzebenenabstand von $d_0 = 0,10631 \pm 5 \times 10^{-5}$ nm. Für den 511-8Y-ZrO₂-Reflex wurde ein Netzebenenabstand von $d_0 = 0,09888 \pm 4 \times 10^{-5}$ nm und für den 116-ZrSiO₄-Reflex von $d_0 = 0,09747 \pm 8 \times 10^{-5}$ nm ermittelt.

Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass Diffusionsvorgänge während der Sinterung durch die Einlagerung von Fremdatomen auf Zwischengitterplätze oder die Substitution von Gitteratomen den tatsächlichen Netzebenenabstand für den spannungsfreien Zustand beeinflussen [215, 216], wurde zusätzlich die Tiefenverteilung des Netzebenenabstandes $d^*(\tau)$ in der dehnungsfreien Richtung des ebenen Spannungszustandes $\sin^2 \psi^* = 2s_1/1/2s_2$ ermittelt. Dazu wurden an den mehrphasigen homogen durchmischten Sinterkörpern für das Ni und das 8Y-ZrO₂ Messungen mit Hilfe der Streuvektormesstechnik unter den jeweiligen Neigungswinkeln ψ^* durchgeführt (311-Ni: $\psi^* = 43,6^\circ$; 511-8Y-ZrO₂: $\psi^* = 42,1^\circ$). Der Verlauf des Gitterparame-

ters $d^*(\tau)$ über die Eindringtiefe τ ist in Abb. 8.2–1 exemplarisch für den 511-Reflex des 8Y-ZrO₂ dargestellt. Sowohl die in Abb. 8.2–1 dargestellten Werte für das 8Y-ZrO₂ als auch die für das Ni ($d_0 = 0,10629 \pm 4 \times 10^{-5}$ nm) stimmen gut mit den Ergebnissen der Messungen an den zur Herstellung verwendeten Pulvern überein.

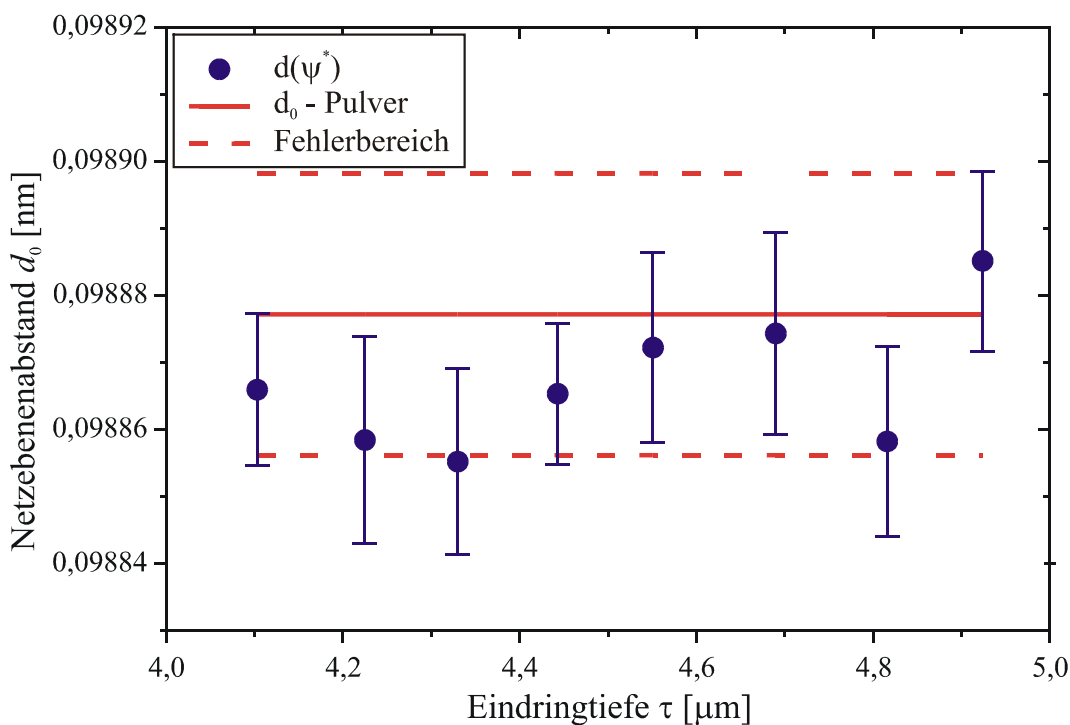


Abb. 8.2–1: Tiefenprofil des Netzebenenabstands $d^*(\tau)$ in der dehnungsfreien Richtung für den ebenen Spannungszustand ψ^* des 511-Reflexes des 8Y-ZrO₂

8.3 Bestimmung der Größe des Streuvolumens bei den Untersuchungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung

Mit Hilfe einer Exponentialfunktion wurden unterschiedliche Zusammensetzungsverteilungen vorgegeben, die über eine Variation der Schichtdicken angepasst wurden (vgl. die Abschnitte 2.4 und 4.1). Bei einem großen Profilparameter n entstehen auf einer Seite des Sinterkörpers sehr steile Zusammensetzungsgradienten. Infolgedessen liegen dort sehr schmale, homogen zusammengesetzte Schichten vor. Bei einem Exponenten von $n = 2$ liegt die Schichtdicke d bereits in der Größenordnung der Breite des Volumenelements. Das hat zur Folge, dass die in diesen Probenbereichen erzielten Ergebnisse möglicherweise über mehrere Schichten gemittelte Informationen widerspiegeln. Zur Bewertung der mittels hochenergetischer Synchrotronstrahlung erzielten Ergebnisse ist daher eine genaue Kenntnis der Form und Größe des zur Beugung beitragenden Streuvolumens von besonderer Bedeutung.

Aufgrund des sehr kleinen Beugungswinkels von $2\theta \leq 10^\circ$ hat das zur Beugung beitragende Volumen die Form einer langgestreckten Raute (vgl. Abb. 8.3–1a). Die Abmessungen des Volumenelements wurden experimentell mit Hilfe einer Silberfolie mit ca. $3 \times 3 \text{ cm}^2$ Fläche und einer Dicke von $15 \mu\text{m}$ ermittelt. Zur Bestimmung der Breite des Volumenelementes wurde die Silberfolie senkrecht zum Streuvektor positioniert und dann stufenweise mit einer Schrittweite von $\Delta s = 3 \mu\text{m}$ parallel zum Streuvektor durch das streuende Volumen bewegt.

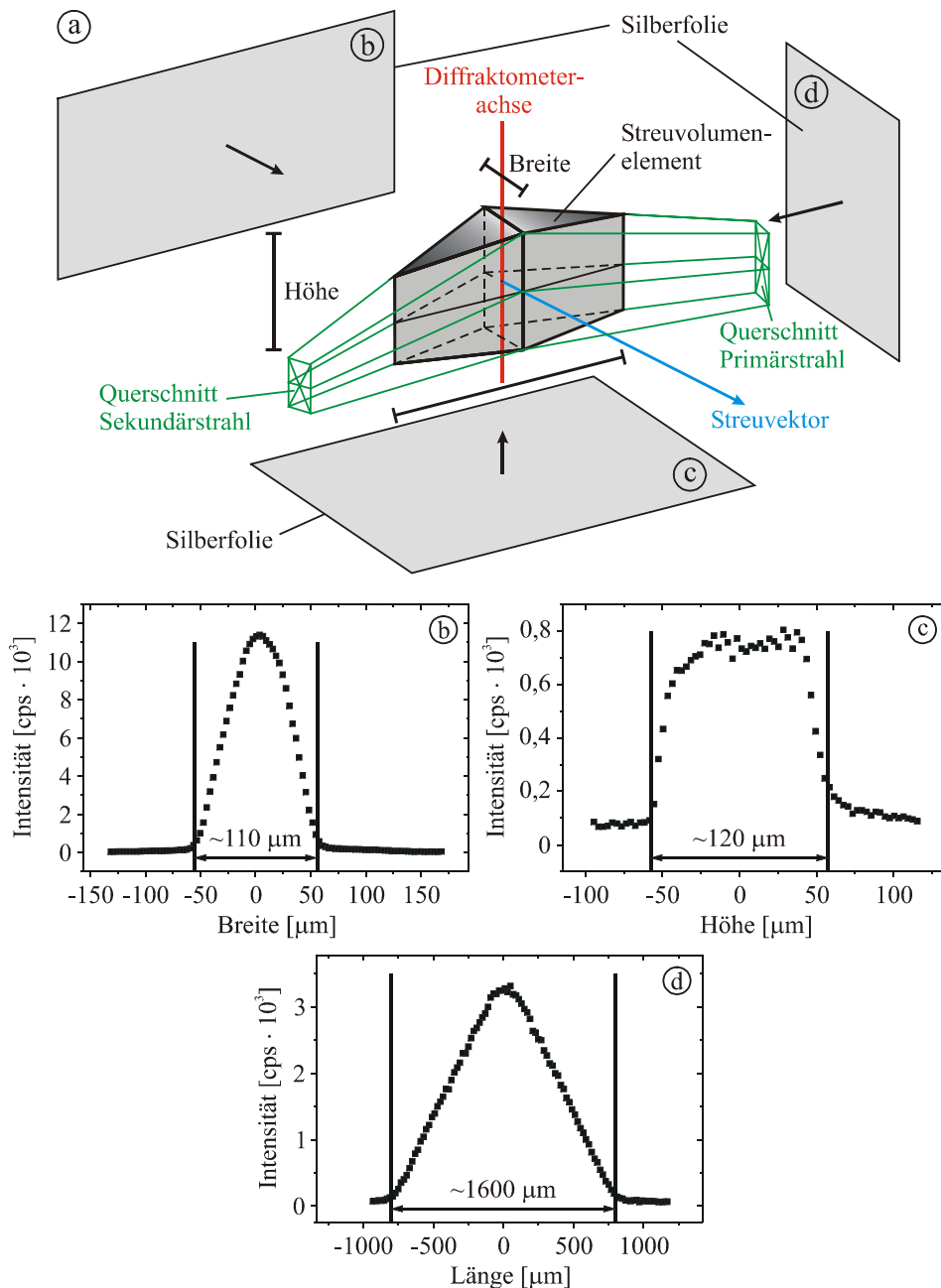


Abb. 8.3–1: Größe und Form des zur Beugung beitragenden Volumens: a) schematische Darstellung der Messdurchführung zur Bestimmung der Größe des Streuvolumens; b) - d) Ergebnisse der dreidimensionalen Abtastung des Streuvolumens mit einer Silberfolie von $15 \mu\text{m}$ Dicke - b) Breite; c) Höhe; d) Länge

Sobald die Silberfolie in den Bereich des Streuvolumens eindringt, wird die von der Folie abgelenkte Strahlung von dem Detektor erfasst, so dass ein Signal registriert werden kann, das sich von der Untergrundstrahlung abhebt (Abb. 8.3–1 b)-d)). Für die Bestimmung der Höhe wurde die Folie senkrecht zur Diffraktometerachse angeordnet und in Richtung der Diffraktometerachse mit einer Schrittweite von $\Delta s = 3 \mu\text{m}$ verschoben. Bei der Ermittlung der Länge stand die Folie parallel zur Diffraktometerachse und zum Streuvektor, die Translation wurde mit einer Schrittweite von $\Delta s = 20 \mu\text{m}$ senkrecht zur Diffraktometerachse und zum Streuvektor durchgeführt. Wird so der Raum mit der Folie abgetastet, so lassen sich aus den Abtastungen die Abmessungen des Volumenelementes ermitteln. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 8.3–1 b)-d) dargestellt. Die mit der Dicke der Silberfolie korrigierten Abmessungen des Volumenelementes betrugen ca. $110 \times 120 \times 1600 \mu\text{m}^3$.

8.4 Einfluss des Abstandes zur Probenoberfläche auf die Makro- und Mikro-eigenstressverteilung

Aufgrund der Absorptionsverhältnisse bei den Messungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung wurden die Untersuchungen im Inneren der Sinterkörper nicht in der Mitte der Proben durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.3.2). Um auch bei geringeren Energien noch ausreichende Intensitäten zu erhalten und den Durchstrahlungsweg zu verkürzen, wurde das streuende Volumen in Richtung der Ecken des Halbzylinders zur Außenseite verschoben (siehe auch Abb. 4.2-6). Da sich die Eigenspannungsverteilung an den Außenkanten und im Volumen von Schichtverbundsystemen erheblich unterscheidet, wurden Untersuchungen durchgeführt, mit deren Hilfe überprüft werden sollte, inwiefern in der gewählten Messposition Kanteneffekte zum Tragen kommen. Dazu wurden die Eigenspannungen in einem Sinterkörper mit gradiert zusammengesetzter Zwischenschicht in verschiedenen Abständen zum Probenrand ermittelt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an einer Schicht mit 30 Vol.% Keramikgehalt eines Gradientenwerkstoffs mit linearer Änderung der Zusammensetzung sind in Abb. 8.4–1 dargestellt. Weder die mittleren phasenspezifischen Eigenspannungen $\langle\sigma\rangle_\alpha$ noch die ermittelten Makroeigenspannungen σ^I zeigen signifikante Änderungen in Abhängigkeit von der Messposition. Lediglich bei einem Abstand zur Kante von $s = 1 \text{ mm}$ treten geringfügig kleinere Eigenspannungsbeträge in der metallischen Phase und demzufolge auch auf makroskopischer Ebene auf. Daraus kann gefolgert werden, dass bei der für die Analysen ausgewählten Position des Volumenelementes von $s = 3,5 \text{ mm}$ Abstand zur Kante keine Effekte infolge der Nähe zu den Außenkanten vorliegen.

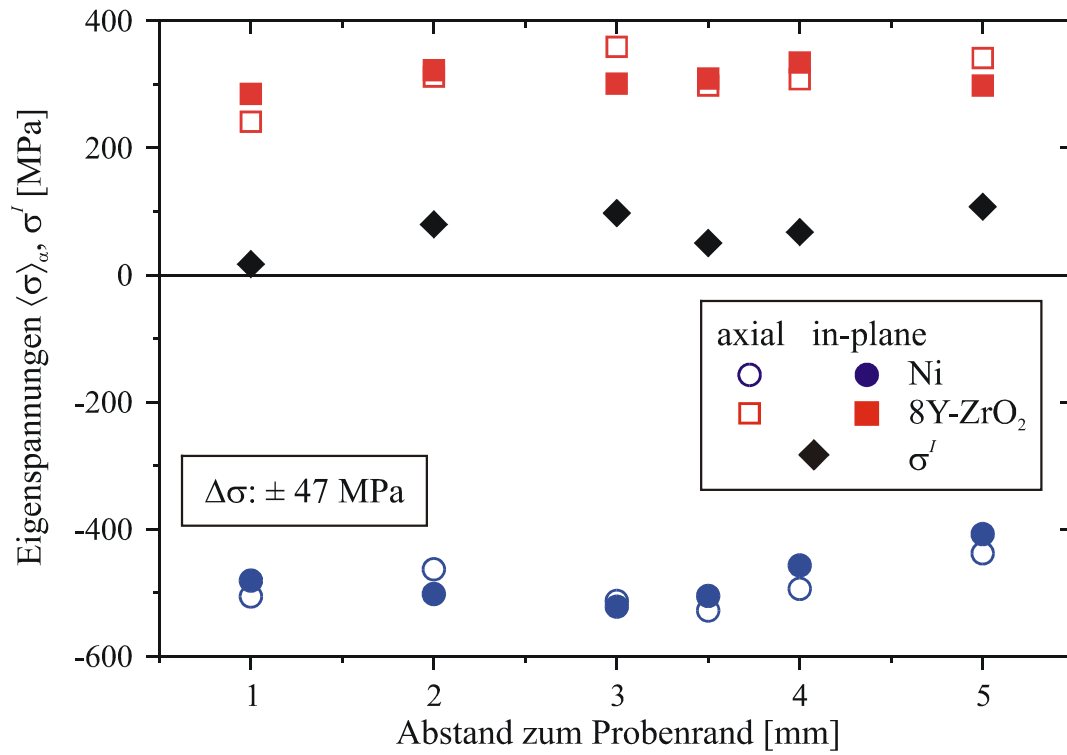


Abb. 8.4–1: Eigenspannungsverteilung in Abhängigkeit des Abstands zur Außenkante in einem Schichtverbund mit gradierter Zwischenschicht (30 Vol.% Keramikgehalt)

9 Literatur

- [1] Peters, M.; Schulz, U.; Leushake, U.; Fritscher, K.; Kaysser, W. A.: Wärmedämmung als Design-Konzept für hochbelastete Strukturbauteile. Werkstoffkolloquium 96: Wärmedämmschichten, Hrsg. M. Peters, U. Schulz, U. Leushake, W. A. Kaysser, DLR Köln 10.12.1996, S. 1-5
- [2] Gavriljuk, V. G.; Berns, H.: High Nitrogen Steels. Springer Verlag Berlin (1999)
- [3] Heinrich, J. G.; Krüner, H.: Silicon Nitride Materials for Engine Applications. cfi-Berichte der DKG **72** [4] (1995), S. 167-175
- [4] Beele, W.: Wärmedämmschichten für stationäre Gasturbinen. Werkstoffkolloquium 96: Wärmedämmschichten, Hrsg.: Peters, M.; Schulz, U.; Leuschake, U.; Kaiser, A. W., DLR Köln (1996), S.45-47
- [5] Koizumi, M.: The Concept of FGM. FGM-News – Journal of the FGM-Forum, National Aerospace Laboratory, Nippon Oil Company, **24** (1994), S. 4-6
- [6] Hirai, T.: „Functional Gradient Materials“, Material Science and Technology – A Comprehensive Treatment II, Processing Ceramics, Hrsg. R. W. Cahn, VCH-Verlag, Weinheim, 1996, 295-337
- [7] Macherauch, E.; Wohlfahrt, H.; Wolfstieg, U.: Zur zweckmäßigen Definition von Eigenspannungen. HTM **28** (1973), S. 201-11
- [8] Scholtes, B.: Eigenspannungen in mechanisch randschichtverformten Werkstoffen. Ursachen, Ermittlung und Bewertung. DGM-Informationsgesellschaft, Oberursel (1991)
- [9] Berns, H.; Fischer, A.; Pyzalla-Schieck, A.: Thermische Mikroeigenspannungen in Stückverbunden. HTM **50** (1995), S. 157-62
- [10] Willert-Porada, M.; Gerdes, T.: Metalorganic and Microwave Processing of Eutectic $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Ceramics. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **347** (1994), S. 563-69
- [11] Borchert, R.; Willert-Porada, M.: Intelligent Processing – drucklose Sinterung metallisch-keramischer Gradientenwerkstoffe im Mikrowellenfeld. in: Werkstoffwoche 96 IX, Neue Werkstoffkonzepte DGM Informationsges.(1996)
- [12] Borchert, R.: Verfahrensentwicklung zur Herstellung metallisch-keramischer Gradientenwerkstoffe durch Mikrowellensintern. Diss. Cuvillier Verlag Göttingen (1998)
- [13] Gerdes, T.; Willert-Porada, M.: Microwave Sintering of Metal-Ceramic and Ceramic-Ceramic Composites. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **347** (1998), S. 531-37
- [14] Willert-Porada, M.: Microwave Processing of Metalorganics to Form Powders, Compacts and Functional Gradient Materials. MRS Bull. **18** [11] (1993), S. 51-57
- [15] Markworth, A. J.; Ramesh, K. S.; Parks, W. P.: Modelling Studies Applied to Functionally Graded Materials. J. Mat. Sci., **30** [9] (1995), S. 2183-93

- [16] Amada, S.: Hierarchical Functionally Gradient Structures of Bamboo, Barley and Corn. *MRS Bull.*, **20** [1] (1995), S. 35-36
- [17] Amada, S.; Munekata, T.; Nagase, Y.; Shimizu, N.: Hierarchical Gradient Structures of Bamboo. *Proc. 3rd Int. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials*, Hrsg. B. Ilschner, N. Cherradi, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1994), S. 689-694
- [18] Lakes, R.: Materials with Structural Hierarchy. *Nature*, **361** [2] (1993), S. 511-15
- [19] Stanley-Smith, C.: A History of Metallography – The Development of Ideas on the Structure of Metals before 1890. The MIT-Press, Cambridge, Massachusetts, USA (1981), S. 103-104, 292-299
- [20] Kulturgeschichte der Blankwaffen, Hrsg. A. Cope, Weltbild Verlag, Augsburg **17** (1994), S. 148ff
- [21] Hirano, T.: Memories of the International Symposium of FGM. *FGM-News – J. of the FGM-Forum*, National Aerospace Laboratory, Nippon Oil Company **24** (1994), S. 38-40
- [22] Kita, H.; Kitano, I.; Uchida, T.; Furukawa, M.: Light-Focussing Glas Fibers and Rods. *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1971), S. 321-326
- [23] Bever, M. B.; Duvez, P. E.: Gradients in Composite Materials. *Mat. Sci. Eng.* **10** (1972), S. 1-8
- [24] Shen, M.; Bever, M. B.: Gradients in Polymeric Materials. *J. Mat. Sci.* **7** (1972), S. 741-746
- [25] Koizumi, M.; Niino, M.: Overview of FGM Research in Japan. *MRS Bull.* **20** [1] (1995), S. 19-21
- [26] Suganuma, K.; Okamoto, T.; Koizumi, M.; Shimada, M.: Effect of Interlayers in Ceramic-Metal Joints with Thermal-Expansion Mismatches. *J. Am. Ceram.* **67** (1984), S. 256-257
- [27] Neubrand, A.; Rödel, J.: Gradient Materials: An Overview of a Novel Concept. *Z. Metallkd.* **88** [5] (1997), S. 358-371
- [28] Itoh, Y.; Kashiwaya, H.: Residual Stress Characteristics of Functionally Gradient Materials. *J. Ceram. Soc. Japan* **100** [4] (1992), S. 476-481
- [29] Neubrand, A.: Gradientenwerkstoffe – ein Zwischenresümee nach 10 Jahren internationaler Forschung. Tagungsband „Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde 1999“ Hrsg.: K. Schulte, K. U. Kainer, Wiley-VCH Verlag (1999), S. 291-300
- [30] Sasaki, M.; Hiarai, T.: Thermal Fatigue Resistance of CVD SiC/C FGM. *J. Eur. Ceram. Soc.* **14** (1994), S. 257-260
- [31] Kawai, C.; Teraki, J.; Hirano, T.; Nomura, T.: Fabrication of a Functionally Graded Materials of TiC-SiC System by Chemical Vapor-Deposition. *J. Ceram. Soc. Japan Int. Ed.* **100** (1992), S. 1101-1105

- [32] Sasaki, M.; Hiratani, T.; Hirai, T.: Corrosion Resistance of an SiC/TiC FGM-Coated Stainless Steel in a Br₂-O₂-Ar Atmosphere. *Ceramic Transactions* **34** (Proc. 2nd Int. Symp. FGM, Hrsg. J. B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai, Z. A. Munir, 1993), S. 369-376
- [33] Mori, H.; Nakamura, M.; Toyama, S.: Formation of Gradient Composites by Using the Infiltration Mechanism of Chloride-Reduced Particles. *Ceramic Transactions* **34** (Proc. 2nd Int. Symp. FGM, Hrsg. J. B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai, Z. A. Munir, 1993), S. 393-400
- [34] Chung, G. Y.; McCoy, B. J.; Smith, J. M.: Modeling of Chemical Vapor Deposition: Dispersed and Graded Deposition. *Ceramic Transactions* **34** (Proc. 2nd Int. Symp. FGM, Hrsg. J. B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai, Z. A. Munir 1993), S. 83-90
- [35] Fritscher, K.; Bunk, W.: Density Graded TBC's Processed by EB-PVD. Proc. 1st Int. Symp on FGM'90, Tokio, Japan (1990), Hrsg. M. Yamanouchi, M. Koizumi. T. Hirai, I. Shiota, S. 91-96
- [36] Krell, T.; Schulz, U.; Peters, M.; Kaysser, W. A.: Graded EB-PVD Alumina Zirconia Thermal Barrier Coatings – An Experimental Approach. *Mat. Sci. Forum* **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM '98, 1999), S. 396-401
- [37] Nakano, J.; Fujii, K.; Yamada, R.: Thermal Diffusivity Measurements for SiC/C Compositionally Graded Materials. Proc 4th Int. Symp. FGM 1996, Tsukuba, Japan, Hrsg. I. Shiota, Y. Miyamoto, Elsevier (1997), S. 439-444
- [38] Fuji, K.; Nakano, J.; Shindo, M.: Improvement of the Oxidation Resistance of a Graphite Material by Compositional Gradient SiC/C Layer. *J. Nucl. Mat.* **203** (1993), S. 10-16
- [39] Merk, N.; Ding, X.; Guo, X.; Ilschner, B. R.: DC- and Pulse-Plating of CuNi and CuZn Gradient Foils: Evaluation by SEM/TEM. *Ceramic Transactions* **34** (Proc. 2nd Int. Symp. FGM, Hrsg. J. B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai, Z. A. Munir 1993), S. 279-287
- [40] Matsumura, S.; Okada, M.; Yosikawa, I.; Togawa, M.; Kuroda, Y.: Technology to Form FGMs by Composite Electroforming. *Ceramic Transactions* **34** (Proc. 2nd Int. Symp. FGM, Hrsg. J. B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai, Z. A. Munir 1993), S. 331-338
- [41] Kawai, C.; Wakamatsu, S.; Sakagami, S.; Nomura, T.: Fabrication of Continuous Fiber Reinforced SiC Matrix Composites with Graded Compositions. *Ceramic Transactions* **34** (Proc. 2nd Int. Symp. FGM, Hrsg. J. B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai, Z. A. Munir 1993), S. 133-139
- [42] Konishi, S.; Shingyouchi, K.; Makishima, A.: r-Grin Glas Rods Prepared by a Sol-Gel Method. *J. Non-Cryst Solids* **100** (1988), S. 511-513
- [43] Koike, Y.; Tanio, N.; Nihel, E.; Ohtsuka, Y.: Gradient Polymer Index Materials and their Optical Devices. *Polymer Eng. Sci.* **29** [17] (1989), S. 1200-1204
- [44] Steffens, H.-D.; Dvorak, M.; Wewel, M.: Plasma Sprayed Functionally Gradient Materials – Processing and Application. Proc. 1st Int. Symp on FGM'90 ,Tokio, Japan (1990), Hrsg. M. Yamanouchi, M. Koizumi. T. Hirai, I. Shiota, S. 139-143

- [45] Fukushima, T.; Kuroda, S.; Kitahara, S.: Gradient Coatings Formed by Plasma Twin Torches and those Properties. Proc. 1st Int. Symp on FGM`90 ,Tokio, Japan (1990), Hrsg. M. Yamanouchi, M. Koizumi. T. Hirai, I. Shiota, S. 145-150
- [46] Sampath, S.; Herman, H.; Shimoda, N.; Saito, T.: Thermal Spray Processing of FGMs. Bull. Mat. Res. Soc. **20** [1] (1995), S. 27-31
- [47] Eroglu, S.; Birla, N. C.; Demirci, M.; Baykara, T.: Synthesis of Functionally Gradient NiCr-Al/MgO-ZrO₂ Coatings by Plasma Spray Technique. J. Mat. Sci. **12** (1993) S. 1099-1102
- [48] Sampath, S.; Herman, H.: Plasma Spray Forming Metals, Intermetallics and Composites, J. Met. **45** [7] (1993), S. 42-49
- [49] Sampath, S.; Smith, W. C.; Jewett, T. J.; Kim, H.: Synthesis and Characterization of Grading Profiles in Plasma Sprayed NiCrAlY-Zirconia FGMs. Mat. Sci. Forum **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM `98, 1999), S. 383-388
- [50] Kawasaki, A.; Watanabe, R.: Cyclic Thermal Fracture Behaviour and Spallation Life of PSZ/NiCrAlY Functionally Graded Thermal Barrier Coatings. Mat. Sci. Forum **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM `98, 1999), S. 402-409
- [51] Laux, T.; Killinger, A.; Auweter-Kurtz, M.; Gadow, R.; Wilhelm, H.: Functionally Graded Ceramic Materials for High Temperature Applications for Space Planes. Mat. Sci. Forum **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM `98, 1999), S. 428-433
- [52] Kyeck, S.; Remer, P.: Realisation of Graded Coatings for Biomedical Use. Mat. Sci. Forum **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM `98, 1999), S. 368-373
- [53] Lugscheider, E.; Langer, G.: Thermal Spraying of FGMs for Thermoelectric Devices. Mat. Sci. Forum **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM `98, 1999), S. 748-753
- [54] Nakagawa, K.; Kawakami, K.; Kudoh, T.: Trends in Automotive Application of Thermal Spray Technology in Japan. Processing of NTSC (1994), S. 1-6
- [55] Stromberger, F.; Jedamzik, R.; Neubrand, A.; Rödel, J.: Infiltration Processing of Metal-Ceramic FGM's. Mat. Sci. Forum **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM `98, 1999), S. 163-168
- [56] Cichocki, F. R.; Trumble, K. P.: Microstructure-Hardness Correlation in Graded, Dual-Scale Ceramic-Metal Composites Produced via Infiltration Processing. Mat. Sci. Forum **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM `98, 1999), S. 169-174
- [57] Buschmann, R.; Ganz, R.; Willmann, G.; Wirth, L.; Elstner, I.; Jeschke, P.: Deutsches Patent DE 344 4407 C2
- [58] Schultze, W.; Schindler, S.; Deisenroth, F.: Deutsches Patent DD 300 725 A5
- [59] Jedamzik, R.; Neubrand, A.; Rödel, J.: Proc. 15th Int. Plansee Sem. **1** Hrsg. G. Kerninger, P. Rödhammer, P. Wilhartitz Metallwerk Plansee Reutte, Österreich (1997), S. 1-15

- [60] Cichocki, F. R.; Trumble, K.; Rödel, J.: Tailored Porosity Gradients via Colloidal Infiltration of Compression-Molded Sponges. *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998), S. 1661-1664
- [61] Rendtel, P.; Wagner, F.; Janßen, R.; Claussen, N.: Graded Al_2O_3 /Aluminide Bodies: Processing and Microstructure. *Mat. Sci. Forum* **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM '98, 1999), S. 181-186
- [62] Delfosse, D.; Ilschner, B.: Pulvermetallurgische Herstellung von Gradientenwerkstoffen. *Mat.-wiss. u. Werkstofftechnik* **23** (1992), S. 235-240
- [63] Fukui, J.; Takashima, K.; Ponton, C. B.: Measurement of Youngs Modulus and Internal Friction of an In-Situ Al – NiAl_3 Functionally Graded Material. *J. Mat. Sci.* **29** (1994), S. 2281-2288
- [64] Kawasaki, A.; Watanabe, R.: Fabrication of Sintered FGM by Powder Spray Forming Process. *Proc. 1st Int. Symp. FGM'90 Tokyo, Japan* (1990), Hrsg. M. Yamanouchi, M. Koizumi, T. Hirai, I. Shiota, S. 197-202
- [65] Takebe, H.; Morinaga, K.: Fabrication of Surface Treated Y-TZP Thick Films with Al_2O_3 Layers by Slip Casting. *J. Ceram. Soc. Japan Int. Ed.* **98** (1990), S. 1260-1265
- [66] Miller, D. P.; Lanutti, J. J.; Yancey, R. N.: Functionally Gradient $\text{NiAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Structures. *Ceram. Eng. Sci.* **13**, (1992), S. 365-373
- [67] Kawai, T.; Miyazagi, S.; Araragi, M.: A New Method of Forming a Piezo-Electric FGM Using a Dual Dispenser System. *Proc. 1st Int. Symp. FGM'90 Tokyo, Japan* (1990), Hrsg. M. Yamanouchi, M. Koizumi, T. Hirai, I. Shiota, S. 191-196
- [68] Börner, A.; Herbig, R.; Mangler, M.; Tomandl, G.: Forming of a Gradient Material by Electrophoretic Deposition. *Mat. Sci. Forum* **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM '98, 1999), S. 89-94
- [69] Watanabe, R.: Powder Processing of Functionally Gradient Materials. *MRS Bull.* **20** [1] (1995), S. 32-34
- [70] Sheppard, L. M.: Enhancing Performance of Ceramic Composites. *Ceram. Bull.* **71** [4] (1992), S. 624-626
- [71] Willert-Porada, M.; Gerdes, T.; Borchert, R.: Microwave Sintering of Metal-Ceramic FGM. *Proc. 4th Int. Symp. FGM'96 Hrsg. I. Shiota, Y. Miyamoto Elsevier* (1997), S. 349-354
- [72] Munir, Z. A.: Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods. *Bull. Am. Ceram. Soc.* **67** (1988), S. 342-349
- [73] Feng, A.; Munir, Z. A.: Field-Assisted Self-Propagating Synthesis of β -SiC. *J. App. Phys.* **76** (1994), S. 1927-28
- [74] Rabin, B. H.; Heaps, R. J.: Powder Processing of $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ FGM. *Ceramic Transactions* **34** (Proc. 2nd Int. Symp. FGM, Hrsg. J. B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai, Z. A. Munir 1993), S. 173-180

- [75] Kawasaki, A.; Tanaka, M.; Watanabe, R.: Powder Metallurgical Fabrication of SiC-AlN/Mo Functionally Gradient Materials. *Ceramic Transactions* **34** (Proc. 2nd Int. Symp. FGM, Hrsg. J. B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai, Z. A. Munir 1993), S. 189-196
- [76] Kang, Y.-S.; Miyamoto, Y.: Prestress Toughened $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_3\text{C}_2$ with Symmetric Gradient Structure. *Proc. 3rd Int. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials*, Hrsg. B. Ilschner, N. Cherradi, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1994), S. 115-120
- [77] Misiolek, W.; German, R. M.: Reactive Sintering and Reactive Hot Isostatic Compaction of Aluminide Matrix Composites. *Mat. Sci. Eng.* **A144** (1991), S. 1-10
- [78] Yoo, Y.; Groza, J. R.; Risbud, S. R.; Yamazaki, K.: Plasma Activated Sintering – A Novel Manufacturing Consolidation Process for Advanced Powder Materials. *Proc. CLA, MIT, USA* (1996), S. 453-454
- [79] Chiba, A.: Fabrication of Functionally Gradient Materials by Powder Consolidation Technique Using Underwater-Shock Pressure. *Proc. 3rd Int. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials*, Hrsg. B. Ilschner, N. Cherradi, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1994), S. 21-26
- [80] Requena, J.; Moya, J. S.; Pena, P.: $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ Functionally Gradient Materials Obtained by Sequential Slip Casting. *Ceramic Transactions* **34** (Proc. 2nd Int. Symp. FGM, Hrsg. J. B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai, Z. A. Munir 1993), S. 203-210
- [81] Chu, J.; Ishibashi, H.; Hayashi, K.; Takebe, H.; Morinaga, K.: Slip Casting of Continuous Functionally Gradient Material. *J. Ceram. Soc. Japan* **101** (1993), S. 841-844
- [82] Watari, F.; Yokoyama, A.; Matsuno, H.; Saso, F.; Uo, M.; Kawasaki, T.: Biocompatibility of Titanium/Hydroxyapatite and Titanium/Cobalt Functionally Graded Implants. *Mat. Sci. Forum* **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM '98, 1999), S. 356-361
- [83] Ban, S.; Hasegawa, J.; Maruno, S.: Fabrication and Properties of Functionally Gradient Bioactive Composites Comprising Hydroxyapatite Containing Glass Coated Titanium. *Mat. Sci. Forum* **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM '98, 1999), S. 350-355
- [84] Maruno, S.; Iwata, H.; Ban, S.; Itoh, H.: Bone Bonding Studies and Implant Application of HA-G-Ti Functionally Gradient Composites. *Mat. Sci. Forum* **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM '98, 1999), S. 344-349
- [85] Wu, C. C. M.; Kahn, M.; Moy, W.: Piezoelectric Ceramics with Functional Gradients: A New Application in Material Design. *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996), S. 809-812
- [86] Shelley, W. F.; Wan, S.; Bowman, K. J.: Functionally Graded Piezoelectric Ceramics. *Mat. Sci. Forum* **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM '98, 1999), S. 515-520
- [87] Kaijkawa, T.: Research on Enhancement of Thermoelectric Figure of Merit through Functionally Graded Material Processing Technology in Japan. *Proc 4th Int. Symp.*

- FGM 1996, Tsukuba, Japan, Hrsg.: I. Shiota, Y. Miyamoto, Elsevier (1997), S. 475-482
- [88] Hirano, T.; Teraki, J.; Nishio, Y.: Computational Design for Functionally Graded Thermoelectric Materials. *Mat. Sci. Forum* **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM '98, 1999), S. 641-646
- [89] Koshigoe, M.; Shiota, I.; Nishida, I. A.: Expansion of Utilizing Temperature Range of Bi₂Te₃/PbTe by FGM Forming. *Mat. Sci. Forum* **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM '98, 1999), S. 693-698
- [90] Hirano, T.; Withlow, L. W.; Miyajima, M.: Numerical Analysis of Efficiency Improvement in Functionally Graded Thermoelectric Materials. *Ceramic Transactions* **34** (Proc. 2nd Int. Symp. FGM, Hrsg. J. B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai, Z. A. Munir 1993), S. 23-30
- [91] Sasaki, K.; Gaukler, L. J.: Functional Gradient Electrode/Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells. *Proc. 3rd Int. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials*, Hrsg. B. Ilschner, N. Cherradi, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1994), S. 651-656
- [92] Takahashi, M.; Itoh, Y.; Miyazaki, M.; Takano, H.; Okuhata, T.: Fabrication of Tungsten/Copper Graded Material. *Plansee Proc.* **13** Hrsg.: H. Bildstein, R. Eck (1993), S. 17-29
- [93] Gerk, C.; Willert-Porada, M.: Development of Graded Composite Electrodes for the SOFC. *Mat. Sci. Forum* **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM '98, 1999), S. 806-813
- [94] Omori, M.; Sakai, H.; Okubo, A.; Hirai, T.: Preparation of Stainless Steel/ZrO₂(3Y) Functionally Gradient Materials. *Proc. 3rd Int. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials*, Hrsg. B. Ilschner, N. Cherradi, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1994), S. 65-70
- [95] *World Mining Equipment* **4** (1995), S. 35-36
- [96] Monaghan, D. P.; Teer, D. G.; Kaing, K. C.; Efeoglu, I.; Arnell, R. D.: Deposition of Graded Alloy Nitride Films by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering. *Surf. Coat. Technol.* **59** (1993), S. 21-25
- [97] Li, J.-F.; Watanabe, N.; Nishio, N.; Kawasaki, A.: *Powd. Metall.* (1994), S. 553-556
- [98] Suresh, S.; Giannakopoulos, A. E.; Alcala, J.: Spherical Indentation of Compositionally Graded Material: Theory and Experiments. *Acta Mater.* **45** (1997), S. 1307-1321
- [99] Araki, M.; Sasaki, M.; Kim, S.; Suzuki, S.; Nakamura, K.; Akiba, M.: Thermal Response Experiments of SiC/C and TiC/C Functionally Gradient Materials as Plasma Facing Materials for Fusion Application. *J. Nucl. Mater.* **212-215** (1994), S. 1329-1334
- [100] Suemitsu, T.; Matsuzaki, Y.; Fukioka, J.; Uchida, M.; Sohda, Y.; Kude, Y.; Uemura, S.; Kuroda, Y.; Ueda, S.; Moro, A.: Carbon/Carbon Composites for Combustors of

- Space Planes. Ceramic Transactions **34** (Proc. 2nd Int. Symp. FGM, Hrsg. J. B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai, Z. A. Munir 1993), S. 315-322
- [101] Levit, M.; Bergber, S.; Grimberg, L.; Weiss, B. Z.: Microstructure, Phase Composition and Interphase Phenomena in $\text{ZrO}_2\text{-7Y}_2\text{O}_3$ Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings. J. Mat. Synth. Process. **2** [1] (1994), S. 11-27
- [102] Grünling, H. W.; Mannsmann, W.: Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings for Industrial Gas Turbines. J. de Phys. **4** [3] (1993), S. 903-912
- [103] Beele, W.: Wärmedämmschichtentwicklung für stationäre Gasturbinen. DLR-Werkstoffkolloquium '96 Hrsg. M. Peters, U. Schulz, U. Leushake, W. A. Kaysser (1996), S. 45-47
- [104] Markworth, A. J.; Ramesh, K. S.; Parks, W. P.: Modeling Studies Applied to Functionally Graded Materials. J. Mater. Sci. **30** (1995), S. 2183-2193
- [105] Suresh, S.; Mortensen, A.: Functionally Graded Metals and Metal-Ceramic Composites: Part 2: Thermomechanical Behaviour. Int. Mat. Rev. **42** [3] (1997), S. 85-116
- [106] Yian, C. Y.; Hashida, T.; Takahasi, H.; Shimoda, N.; Saito, M.: An Accelerated Testing Method of ZrO_2 -based FGM Coating for Gas Turbine Blades. Proc. 3rd Int. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials, Hrsg. B. Ilschner, N. Cherradi, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1994), S. 419-424
- [107] Borchert, R.; Willert-Porada, M.: Pressureless Microwave Sinternig of Metal-Ceramic FGM. Ceram. Trans. **80** (1997), S. 491-498
- [108] Fukumoto, M.; Yamasaki, T.; Okane, I.: Influence of Coating Configuration on Cyclic Thermal Shock Fracture Behaviour of Plasma Sprayed Coatings. Proc. 3rd Int. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials, Hrsg. B. Ilschner, N. Cherradi, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1994), S. 425-432
- [109] Alaya, M.; Grathwohl, G.; Musil, J.: A Comparison of Thermal Cycling and Oxidation Behaviour of Graded and Duplex ZrO_2 -Thermal Barrier Coatings. Proc. 3rd Int. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials, Hrsg. B. Ilschner, N. Cherradi, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1994), S. 405-411
- [110] Lee, W. Y.; Stinton, D. P.; Berndt, C. C.; Erdogan, F.; Lee, Y.-D.: Concept of Functionally Graded Materials for Advanced Thermal Barrier Coating Applications. J. Am Ceram. Soc. **79** (1996), S. 3003-3012
- [111] Willert-Porada, M.; Borchert, R.: An Oxidation Resistant Metal-Ceramic Functional Gradient Material: Material Concept and Processing Requirements. Mat. Sci. Forum **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM '98, 1999), S. 422-427
- [112] Watanabe, R.; Kawasaki, A.; Tanaka, M.; Li, F. J.: Fabrication of SiC-AlN/Mo Functionally Gradient Material for High-Temperature Use. Int. J. Refr. Hard Met. **12** (1993), S. 187-193
- [113] Henning, W.; Melzer, C.; Mielke, S.: Ceramic Gradient Materials for Components of Internal-Combustion Engins. Metall **46** (1992), S. 436-439

- [114] Stack, M. M.; Chacon-Nava, J.; Jordan, M. P.: Elevated Temperature Erosion of Range of Composite Layers of Ni-Cr Based Functionally Graded Material. *Mat. Sci. Techn.* **12** (1996), S. 171-177
- [115] Hirano, T.; Teraki, J.; Yamada, T.: On the Design of Functionally Gradient Materials. *Proc. 1st Int. Symp on FGM'90, Tokio, Japan (1990)*, Hrsg. M. Yamanouchi, M. Koizumi. T. Hirai, I. Shiota, S. 5-10
- [116] Zhang, L. M.; Tu, R.; Yuan, R. Z.: A General Rule of Design for the Optimum Compositional Gradation of Ceramic/Metal FGM. *Proc. 3rd Int. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials*, Hrsg. B. Ilchner, N. Cherradi, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1994), S. 273-278
- [117] Maxwell, J. C.: *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Oxford Uni. Press, London (1892), S. 435-437
- [118] Lord Rayleigh: On the Influence of Obstacles Arranged in Rectangular Order upon the Properties of a Medium. *Philos. Mag.* **34** (1892), S. 481
- [119] Nan, C.-W.: Physics of Inhomogeneous Inorganic Materials. *Prog. Mater. Sci.* **37** (1993), S. 1-116
- [120] Berns, H.: *Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe: Gefüge, Eigenschaften, Bearbeitung, Anwendungen*. Springer Verlag Berlin (1998), S. 19-22
- [121] Poch, M. H.; Ruhr, D.: Die quantitative Charakterisierung der Gefügeanordnung. *Prakt. Metallogr. Sonderbd.* **24** (1993), S. 391
- [122] Chernikov, A. A.; Rogalsky, A. V.: Stochastic Webs and Continuum Percolation in Quasiperiodic Media. *Chaos* **4** (1994), S. 35
- [123] Dantz, D.; Genzel, Ch.; Reimers, W.; Weber, U.; Schmauder, S.: Analyse von Makro- und Mikroeigenspannungen in Gradientenwerkstoffen (FGM). Tagungsband „Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde“, 5.-7. Okt. 1999 Hamburg, Hrsg. K. Schulte, K. U. Kainer Wiley-VCH Verlag Weinheim (1999), S. 704-709
- [124] Dong, M.; Leßle, P.; Weber, U.; Schmauder, S.: Mesomechanical Modelling of Composites Containing FGM Related Interpenetrating Microstructures Based on Micromechanical Matricity Models. *Mat. Sci. Forum* **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM '98, 1999), S. 1000-1005
- [125] Leßle, P.; Dong, M.; Soppa, E.; Schauder, S.: Simulation of Interpenetrating Microstructures by Self-Consistent Matricity Models. *Scripta Mater.* **38** (1998), S. 1327-1332
- [126] Pyzalla-Schieck, A. R.: *Thermische Mikroeigenspannungen in Stückverbunden*. Dissertation, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 [420] Düsseldorf VDI-Verlag (1995)
- [127] Pyzalla, A.; Genzel, C.; Reimers, W.: Thermal Residual Microstresses in Steel-NbC Particulate Composites Studied by X-ray and Neutron Diffraction. *Mater. Sci. Eng.* **A212** (1996), S. 130-138
- [128] Pyzalla, A.; Reimers, W.: Microstructural Dependence of Thermal Residual Microstresses in PMMCs. *Physica B* **234-236** (1997) S. 974-976

- [129] Pyzalla-Schieck, A.; Genzel, C.; Reimers, W.: Neutron Residual Stress Analysis in PMMCs. Proc. 4th ECRS Vol. 2, Cluny 4.-6. June 1996 Hrsg.: S. Denis, J.-L. Lebrun, B. Bourniquel, M. Barral, J.-F. Flavenot (1997), S. 1033-1041
- [130] Rabin, B. H.; Williamson, R. L.; Suresh, S.: Fundamentals of Residual Stresses in Joints Between Dissimilar Materials. MRS Bull. **20** (1995), S. 37-39
- [131] Williamson, R. L.; Rabin, B. H.; Drake, J. T.: Finite Element Analysis of Thermal Residual Stresses at Graded Ceramic-Metal Interfaces. Part I. Model Description and Geometrical Effects. J. Appl. Phys. **74** (1993), S. 1310-1320
- [132] Giannakopoulos, A. E.; Suresh, S.; Finot, M.; Olsson, M.: Elastoplastic Analysis of Thermal Cycling: Layered Materials with Compositional Gradient. Acta Metall. Mater. **43** (1995), S. 1335-1354
- [133] Finot, M.; Suresh, S.; Bull, C.; Sampath, S.: Curvature Changes during Thermal Cycling of a Compositionally Graded Ni-Al₂O₃ Multi-Layered Material. Mat. Sci. Eng. **A205** (1996), S. 59-71
- [134] Ravichandran, K. S.: Thermal Residual Stresses in a Functionally Graded Material System. Mat. Sci. Eng. **A201** (1995), S. 269-276
- [135] Drake, J. T.; Williamson, R. L.; Rabin, B. H.: Finite Element Analysis of Thermal Residual Stresses at Graded Ceramic-Metal Interfaces. Part II. Interface Optimization for Residual Stress Reduction. J. Appl. Phys. **74** (1994), S. 1321-1336
- [136] Suresh, S.; Giannakopoulos, A. E.; Olsson, M.: Elastoplastic Analysis of Thermal Cycling – Layered Materials with Sharp Interfaces J. Mech. Phys. Solids **42** [6] (1994), S. 979-1018
- [137] Erdogan, F.: Fracture-Mechanics of Functionally Graded Materials. Compos. Eng. **5** [7] (1995), S. 753-770
- [138] Yang, Y. Y.; Munz, D.: Evaluation of the Plastic Zone in an Elastic-Plastic Dissimilar Materials Joint. Eng. Fract. Mech. **56** [5] (1997), S. 691-710
- [139] Kim, A. S.; Suresh, S.; Shih, C. F.: Plasticity Effects on Fracture Normal to Interfaces with Homogeneous and Graded Compositions. Int. J. Solids Struct. **34** [26] (1997), S. 3415-3432(1997)
- [140] Wesling, K. F.; Socie, D. F.; Beardsley, B.: Fatigue of Thick Thermal Barrier Coatings. J. Am. Ceram. Soc. **77** [7] (1994), S. 1863-1868
- [141] Rabin, B. H.; Williamson, R. L.; Watkins, T. R.; Wang, X.-L.; Hubbard, C. R.; Spooner, S.: Characterization of Residual Stresses in Graded Ceramic-Metal Structures: A Comparison of Diffraction Experiments and FEM Calculation. Proc. 3rd Int. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials, Hrsg. B. Ilschner, N. Cherradi, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1994), S. 209-214
- [142] Delfosse, D.; Cherradi, N.; Ilschner, B.: Numerical and Experimental Determination of Residual Stresses in Graded Materials. Composites B **28B** (1997), S. 127-141
- [143] Cherradi, N.; Moeckli, P.; Dollmeier, K.: Residual Stress in CrNi/ZrO₂ Graded Materials, Numerical Modelling and X-ray Measurements. Proc. 3rd Int. Symp. on

- Structural and Functional Gradient Materials, Hrsg. B. Ilchner, N. Cherradi, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1994), S. 253-258
- [144] Kesler, O.; Matejcek, J.; Sampath, S.; Suresh, S.; Gnaeupel-Herold, T.; Brand, P. C.; Prask, H. J.: Measurement of Residual Stress in Plasma-Sprayed Metallic, Ceramic and Composite Coatings. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **257** [2] (1998), S. 215-224
 - [145] Kesler, O.; Finot, M.; Suresh, S.; Sampath, S.: Determination of Processing-induced Stresses and Properties of Layered and Graded Coatings: Experimental Method and Results for Plasma-Sprayed Ni-Al₂O₃. *Acta Mater.* **45** [8] (1997), S. 3123-3134
 - [146] Kesler, O.; Matejcek, J.; Sampath, S.; Suresh, S.: Measurement of Residual Stress in Plasma-Sprayed Composite Coatings with Graded and Uniform Compositions. *Mat. Sci. Forum* **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM '98, 1999), S. 389-395
 - [147] Delfosse, D.; Künzi, H.-U.; Ilchner, B.: Experimental Determination of Residual Stresses in Materials with a One-Dimensional Gradient of Composition. *Acta Metall. Mater.* **40** [9] (1992), S. 2219-2224
 - [148] Delfosse, D.; Cherradi, N.; Ilchner, B.: Influence of Residual Stresses on the Tensile Behaviour of a Cu-Ni FGM. *Proc. 3rd Int. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials*, Hrsg. B. Ilchner, N. Cherradi, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1994), S. 307-312
 - [149] Friedrich, W.; Knipping, P.; v. Laue, M.: Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Ann. Phys.* **41** (1913), S. 971-988
 - [150] Bragg, W. H.; Bragg, W. L.: The Reflection of X-rays by Crystals. *Proc. Roy. Soc.* **88A** (1913), S. 428-438
 - [151] Glocker, R.: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde. Springer Verlag, Berlin (1958)
 - [152] Macherauch, E.: Praktikum der Werkstoffkunde. 4. Auflage Vieweg-Verlag, Braunschweig (1983)
 - [153] Fanninger, G.; Hartmann, U.: Physikalische Grundlagen der quantitativen röntgenographischen Phasenanalyse (RPA). *HTM* **27** (1972), S. 233-244
 - [154] Tietz, H.-D.: Entstehung und Einteilung von Eigenspannungen in Werkstoffen. *Neue Hütte* **25** (1980), S. 371-377
 - [155] Scholtes B.: Eigenspannungen in randschichtverformten Werkstoffzuständen. DGM Informationsgesellschaft Oberursel (1990)
 - [156] Masing, G.: Eigenspannungen in kaltgereckten Metallen. *Z. techn. Phys.* **6** (1925), S. 569-573
 - [157] Noyan, I. C.; Cohen, J. B.: Residual Stress Measurement by Diffraction and Interpretation. Springer-Verlag, New York (1987)
 - [158] Maeder, G.: X-ray-Diffraction and Stress Measurement. *Chem. Scripta* **26A** (1986), S. 23-31

- [159] Hauk, V.; Suitje, P. J.: Röntgenographische und phasenspezifische Eigenspannungsuntersuchung heterogener Werkstoffe nach plastischer Verformung – Teil 1. Z. Metallkd. **76** (1985), S. 445-451
- [160] Hauk, V.; Nikolin, H.-J.: The Evaluation of the Distribution of Residual Stresses of the I. Kind (RS I) and of the II. Kind in Textured Materials. Textures and Microstructures **8, 9** (1988), S. 693-716
- [161] Wolfstieg, U.; Macherauch, E.: Zur Definition von Eigenspannungen. HTM **31** (1976), S. 2-3
- [162] Behnken, H.; Hauk, V.: Die Bestimmung der Mikro-Eigenspannungen und ihre Berücksichtigung bei der röntgenographischen Ermittlung der Makro-Eigenspannungen in mehrphasigen Materialien. Werkstoffkunde, Beiträge zu den Grundlagen und zur interdisziplinären Anwendung, DGM Informationsgesellschaft Oberursel, Hrsg. P. Mayr, O. Vöhringer, H. Wohlfahrt (1991), S. 141-150
- [163] Hauk, V.: Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods. Elsevier, Amsterdam (1997), S. 57ff
- [164] Voigt, W.: Lehrbuch der Kristallphysik. Nachdruck, 1. Auflage, Teuber, Berlin/Leipzig (1928), S. 962-964
- [165] Reuss, A.: Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingungen für Einkristalle. Z. angew. Math. Mech. **9** (1929), S. 49 - 58
- [166] Kröner, E.: Berechnung der elastischen Konstanten des Vielkristalls aus den Konstanten des Einkristalls. Z. Phys. **151** (1958), S. 504 - 18
- [167] Macherauch, E.; Müller, P.: Das $\sin^2\psi$ -Verfahren der röntgenographischen Spannungsmessung. Z. f. angew. Phy. **13** [7] (1961), S. 305-312
- [168] Steeb, S.: Röntgen- und Elektronenbeugung. Kontakt zum Studium **144**, Expert Verlag Sindelfingen (1985), S. 65-85
- [169] Dölle, H.; Hauk, V.: Der theoretische Einfluss mehrachsiger, tiefenabhängiger Eigenspannungszustände auf die röntgenographische Spannungsermittlung I.. HTM **34** (1979), S. 272-77
- [170] Hauk, V.; Krug, W. K.: Der theoretische Einfluß mehrachsiger, tiefenabhängiger Eigenspannungszustände auf die röntgenographische Spannungsermittlung II. HTM **39** (1984), S.273-79
- [171] Ruppertsberg, H.; Detemple, I.; Krier, J.: Evaluation of Strongly Non-Linear Surface-Stress Fields $\sigma_{xx}(z)$ und $\sigma_{yy}(z)$ from Diffraction Experiments. phys. stat. sol. (a) **116** (1989), S. 681-87
- [172] Eigenmann, B.: Röntgenographische Analyse inhomogener Spannungszustände in Keramiken, Keramik-Metall Fügeverbindungen und dünnen Schichten. Dissertation, Karlsruhe (1990)
- [173] Genzel, Ch.: Internal Stress Distribution Analysis in Thin Textured Coatings by X-ray Diffraction – Problems and Attempts at their Solution. Adv. X-Ray Analysis **41** (1998), S. 424-438

- [174] Genzel, Ch: Formalism for the Evaluation of Strongly Non-Linear Surface Stress Fields by X-ray Diffraction Performed in the Scattering Vector Mode. *phys. stat. sol.(a)* **146** (1996), S. 629-637
- [175] Hauk, V.: Die Bestimmung der Spannungskomponente in Dickenrichtung und der Gitterkonstante des dehnungsfreien Zustandes. *HTM* **46** (1991), S. 52-59
- [176] Genzel, Ch.: A Self-Consistent Method for X-ray Diffraction Analysis of Multiaxial Residual-Stress Fields in the Near Surface Region of Polycrystalline Materials. I Theoretical Concept. *J. Appl. Cryst.* **32** (1999), S. 770-778
- [177] Genzel, Ch.: Entwicklung eines Mess und Auswerteverfahrens zur röntgenographischen Analyse des Eigenspannungszustandes im Oberflächenbereich vielkristalliner Werkstoffe. Habilitationsschrift (2000), im Druck
- [178] Allen, A. J.; Hutchings, M. T.; Windsor, C. G.; Andreani, C.: Neutron Diffraction Methods for the Study of Residual Stress Fields. *Adv. Phys.* **34** [4] (1985), S. 445-473
- [179] Gerthsen, C.; Kneser, H. O.; Vogel, H.: *Physik*. Springer Verlag, Berlin (1986)
- [180] Black, R. D.; Bechtoldt, C. J.; Placious, R. C.; Kuriyama, M.: Three Dimensional Strain Measurements with X-ray Energy Dispersive Spectroscopy. *J. Nondestr. Eval.* **5** [1] (1985), S. 21-25
- [181] Brusch, G.: Entwicklung eines Meß- und Auswerteverfahrens zur Analyse von Eigenspannungsverteilungen mit Hochenergie-Röntgenbeugung. Diss. TU Berlin (1997)
- [182] Reimers, W.; Broda, M.; Brusch, G.; Dantz, D.; Liss, K.-D.; Pyzalla, A.; Schmackers, T.; Tschentscher, T.: Evaluation of Residual Stresses in the Bulk of Material by High Energy Synchrotron Diffraction. *J. Nondestr. Eval.* **17** [3] (1998), S. 129-140
- [183] Reimers, W.; Pyzalla, A.; Broda, M.; Brusch, G.; Dantz, D.; Schmackers, T.; Liss, K.-D.; Tschentscher, T.: The Use of High-Energy Synchrotron Diffraction for Residual Stress Analysis. *J. Mat. Sci. Let.* **18** (1999), S. 581-583
- [184] Macherauch, E.; Müller, P.: Ermittlung der röntgenographischen Werte der elastischen Konstanten von kalt gerecktem Armco-Eisen und Chrom-Molybdän-Stahl. *Arch. f. d. Eisenhüttenwesen* **29** (1958), S. 257-60
- [185] Dölle, H.; Hauk, V.; Neubauer, A.: Die Ermittlung röntgenographischer Elastizitätskonstanten (REK) und des spannungsfreien Gitterebenenabstandes d^* bei Gitterdehnungsverteilungen mit ψ -Aufspaltung. *HTM* **33** (1978), S. 318-23
- [186] Behnken, H.: Berechnung und Ermittlung der röntgenographischen Elastizitätskonstanten sowie der Mikro- und Makro-Spannungen heterogener und texturierter Werkstoffe. Diss. TH Aachen (1992)
- [187] Hauk, V.: Röntgenographische Elastizitätskonstanten. In: *Eigenspannungen und Lastspannungen*, Hrsg. Hauk, V., Macherauch, E., Beiheft der Härtereitech. Mitt. (1982), S. 49-57

- [188] Scherrer, P.: Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **26** (1918), S. 98-100
- [189] van Arkel, A. E.; *Physica* **25** (1925), S. 208-212
- [190] Warren, B. E.; Averbach, B. L.: The Effect of Cold-Work Distortion on X-ray Patterns. *J. Appl. Phys.* **21** (1950), S. 595-599
- [191] Otto, J. W.: On the Peak Profiles in Energy-Dispersive Powder X-ray Diffraction with Synchrotron Radiation. *J. Appl. Cryst.* **30** (1997), S. 1008-1015
- [192] Stokes, A. R.; Wilson, A. C. J.: A Method of Calculating the Integral Breadths of Debye-Scherrer Lines. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **38** (1942), S. 313-322
- [193] Stokes, A. R.; Wilson, A. C. J.: Diffraction of X-rays by Distorted-Crystal Aggregates. *Proc. Phys. Soc. London* **56** (1944), S. 382-391
- [194] Gerward, L.; Morup, S.; Topsoe, H.: Particle Size and Strain Broadening in Energy-Dispersive X-ray Powder Patterns. *J. Appl. Phys.* **47** (1976), S. 822-825
- [195] Langford, J. I.: A Rapid Method for Analysing the Breadths of Diffraction and Spectral Lines Using the Voigt Function. *J. Appl. Cryst.* **11** (1978), S. 10-14
- [196] de Keijser, T. H.; Langford, J. I.; Mittemeijer, E. J.; Vogels, A. B. P.: Use of the Voigt Function in a Single-Line Method for the Analysis of X-ray Diffraction Line Broadening. *J. Appl. Cryst.* **15** (1982), S. 308-314
- [197] Langford J. I.; Delhez, R.; de Keijser, T. H.; Mittemeijer, E. J.: Profile Analysis for Microcrystalline Properties by the Fourier and Other Methods. *Aust. J. Phys.* **41** (1988), S. 173-187
- [198] Wilson, A. J. C.: Mathematical Theory of X-ray Powder Diffractometry. *Philips Techn. Bibl.* (1965)
- [199] Borchert, R.: persönliche Mitteilung vom 04.11.1998
- [200] Borchert, R.: persönliche Mitteilung vom 19.04.1997
- [201] Eshelby, J. D.: The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems. *Proc. Roy. Soc. London* **A241** (1957), S. 376-396
- [202] Borchert, R.; Willert-Porada, M.: unveröffentlichte Ergebnisse
- [203] Borchert, R.: persönliche Mitteilung vom 05.11.1997
- [204] Dantz, D.; Genzel, Ch.; Reimers, W.; Liss, K.-D.: Residual Stress Analysis in Metal/Ceramic Functionally Graded Materials. *Proc. 6th Int. Conf. on Residual Stresses - ICRS 6 - Volume 1*, 10.-12. July 2000, Oxford - United Kingdom (2000), S. 717-724
- [205] Dantz, D.; Genzel, Ch.; Reimers, W.: Analysis of Macro and Micro Residual Stresses in Functionally Graded Materials by Diffraction Methods. *Mater. Sci. Forum* **308-311** (Proc 5th Int. Symp. FGM '98, 1999), S. 829-836
- [206] Genzel, Ch.; Broda, M.; Dantz, D.; Reimers, W.: A Self-Consistent Method for X-ray Diffraction Analysis of Multiaxial Residual Stress Fields in the Near-Surface

- Region of Polycrystalline Materials. II: Examples. *J. Appl. Cryst.* **32** (1999), S. 779-787
- [207] Suresh, S.; Mortensen, A.: *Fundamentals of Functionally Graded Materials*. IOM Communications Ltd. London **698**, University Press Cambridge UK (1998)
- [208] Dantz, D.; Genzel, Ch.; Reimers, W.: Microstructural Investigations and Residual Stress Analysis of ZrO_2/Ni Functionally Graded Materials. *Microstructural Investigations and Analysis EUROMAT Volume - 4* (Tagungsband „EUROMAT ‘99“, 27.-30. Sept. 1999 München), S. 157-162
- [209] Iancu, O. T.; Munz, D.: Residual Stress State of Brazed Ceramic/Metal Compounds Determined by Analytical Methods and X-ray Residual Stress Measurement. *J. Am. Ceram. Soc.* **73** [5] (1990), S. 1144-1149
- [210] Schmackers, T.: Untersuchung der Wechselwirkung von Mikrostruktur und Spannungen im metall-keramischen Schichtverbundsystem $\text{ZrO}_2\text{-}/\text{Y}_2\text{O}_3\text{-NiCoCrAlY-In718}$. Diss. TU Berlin (1999)
- [211] Willianson, R. L.; Rabin, B. H.: Numerical Modelling of Residual Stress in $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ Gradient Materials. *Ceramic Transactions* **34** (Proc. 2nd Int. Symp. FGM, Hrsg. J. B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai, Z. A. Munir, 1993), S. 55-64
- [212] Rabin, B. H.; Williamson, R. L.: Graded Ceramic-Metal Microcomposites for Controlling Interface Stress. *Microcomposites and Nanophase Materials* Hrsg. D. C. Aken, G. S. Was, A. K. Ghosh, The Minerals, Metals, & Materials Society (1991), S. 103-113
- [213] Rabin, B. H.; Williamson, R. L.; Bruck, H. A.; Wang, X.-L.; Watkins, T. R.; Feng, Y.-Z.; Clarke, D. R.: Residual Strain in an $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ Joint Bonded with a Composite Interlayer: Experimental Measurements and FEM Analyses. *J. Am. Ceram. Soc.* **81** [6] (1998), S. 1541-49
- [214] Chen, S.; Shen, P.: Effect of NiO Dissolution on the Transformation of Plasma-Sprayed Y-PSZ. *Mater. Sci. Eng.* **A114** (1989), S. 159-165
- [215] Kuzjukevics, A.; Linderroth, S.: Intersection of NiO with Ytria-Stabilized Zirconia. *Solid State Ionics* **93** (1997), S. 255-261