

PLASMAGESPRITZTE KERAMISCHE SCHICHTEN
AUF KERAMISCHEN SUBSTRATEN
- BEEINFLUSSUNG DER HAFTUNG
DURCH GRENZFLÄCHENPHÄNOMENE

Der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und
Geowissenschaften
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
vorgelegte Dissertation

von
Carlos Perez Bergmann
Mestre em Engenharia Metalúrgica
aus Porto Alegre-Brasilien

Referent: Professor Dr. rer.nat. F. Gebhardt
Korreferent: Professor rer.nat. W. Krönert
Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1989

Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen
Austauschdienstes.

Mit Liebe

für Leila, die die brutale Routine der Hausfrau
während der Durchführung dieser Arbeit
überstanden hat

und

für Yvonne und José, meine Eltern.

Die hier vorliegende Arbeit wurde im Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie in Bonn erstellt, dessen ehemaliger Direktor - Herr Professor Dr.-Ing. habil. A. Majdic - die Durchführung an diesem Institut erlaubte.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Franz Gebhardt gilt mein besonderer Dank für die Übernahme der Betreuung und die stets hilfsbereite Förderung und freundliche Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. W. Krönert sei für das Korreferat gedankt.

Herrn Dr. T. Rymon-Lipinski möchte ich für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen während der Durchführung dieser Arbeit aufrichtig danken; Herrn Dr. S. Janes für das kritische Lesen; Herrn Dipl.-Min. Chr. Wöhrmeyer für die geleistete Hilfe bei den röntgenographischen Untersuchungen und für die sprachliche Korrektur.

Allen Mitarbeitern des Institutes, die durch ihre Mithilfe zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen, danke ich ebenfalls herzlich.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danke ich für die finanzielle Hilfe.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Literaturüberblick</u>	3
2.1 <u>Grundlage der Plasmaspritzverfahren</u>	3
2.1.1 Das Prinzip	3
2.1.2 Plasmagas	5
2.1.3 Spritzparameter	7
2.1.4 Spritzwerkstoffe	7
2.1.5 Wärmeübertragung	10
2.1.6 Temperatur und Geschwindigkeit der Teilchen	10
2.1.7 Schichtaufbau	13
2.2 <u>Haftung und Haftmechanismen</u>	15
2.2.1 Mechanische Verklammerung	23
2.2.2 Physikalische Adhäsion	24
2.2.3 Chemisorption und Epitaxie	25
2.2.4 Stoffliche Wechselwirkungen	26
2.2.4.1 Diffusion	27
2.2.4.2 Chemische Reaktion	29
2.2.5 Bisherige Untersuchungen	31
2.3 <u>Zusammenfassung und Folgerung aus dem Literaturstudium</u>	35
3. <u>Aufgabestellung</u>	38
4. <u>Experimenteller Teil</u>	39
4.1 <u>Ausgangsmaterialien</u>	39
4.1.1 Grundwerkstoffe	39
4.1.2 Spritzwerkstoffe	41
4.1.3 Schicht/Substrat-Paarungen	53
4.2 <u>Herstellung der Schichten</u>	62
4.2.1 Plasmaanlage	62
4.2.2 Spritzparameter	64

4.2.3	Versuchsvariationen	64
4.3	<u>Bestimmung der Haftfestigkeit</u>	65
4.3.1	Problematik der Bestimmung der Haftfestigkeit	65
4.3.2	Anwendung der Bruchmechanik zur Charakterisierung der Haftfestigkeit	68
4.3.3	Bestimmung der Verbundparameter und der Korrekturfunktion	73
4.3.4	Prüfanlage und Datenerfassungssystem	75
4.4	<u>Bestimmung der Oberflächenrauigkeit</u>	76
4.5	<u>Bestimmung der Eigenspannung</u>	78
4.6	<u>Messung der Temperatur in der Grenzfläche Schicht/Substrat</u>	78
4.7	<u>Versuchsdurchführung</u>	79
5.	<u>Ergebnisse und Diskussion</u>	84
5.1	<u>Gleichgewichtstemperatur in der Grenzflächenumgebung</u>	84
5.2	<u>Röntgenmessung der Eigenspannung in der Schicht</u>	89
5.3	<u>Grenzflächenfestigkeit</u>	91
5.3.1	Temperatur zwischen den Werkstoffpartnern beim Spritzen	92
5.3.1.1	Bei der Bildung der Grenzfläche	92
5.3.1.2	Nach der Bildung der Grenzfläche	105
5.3.2	Schrumpfkkräfte als Haftmechanismus	108
5.3.3	Eigenspannung	111
5.3.4	Schichtdicke	117
5.3.5	Festigkeit des Grundwerkstoffes	122
5.3.6	Oberflächenrauigkeit	125
6.	<u>Zusammenfassung</u>	131
7.	<u>Literaturverzeichnis</u>	138
8.	<u>Anhang</u>	147
	<u>Anhang A</u>	147
	<u>Anhang B</u>	156
	<u>Anhang C</u>	165

Anhang D

1. Einleitung

Die vielfältigen Beanspruchungen, denen Werkstoffe ausgesetzt sind, erfordern häufig spezielle Oberflächeneigenschaften, die mit den andererseits geforderten Volumeneigenschaften nicht kompatibel sind. Sehr oft muß ein Bauteil beispielsweise eine hohe Festigkeit und gleichzeitig eine hohe Oberflächenhärte besitzen, um beim Einsatz dem Verschleiß widerstehen zu können. Derartige Kompromisse werden immer öfter nicht mehr mit einzelnen herkömmlichen Werkstoffen erreicht sondern nur noch durch eine geschickte Kombination verschiedener Materialien.

Aus diesem Tatbestand heraus haben die thermischen Spritzverfahren in der letzten Zeit in der Technik sehr viel an Bedeutung gewonnen. Sie finden steigende Anwendungen, wenn es sich um das Aufbringen einer Beschichtung als Korrosionsschutz-, Verschleißschutz- oder Wärmedämmschichten handelt.

Zwischen den thermischen Spritzverfahren nimmt die Plasmaspritztechnik einen wichtigen Platz ein. Mit dem Plasmaspritzverfahren werden Temperaturen von über 30.000°C erreicht¹. Damit können Spritzgüter, die bei anderen thermischen Verfahren wegen ihrer Schmelzpunkte eine Begrenzung erreichen, verspritzt werden. Mit Abänderungen verschiedener Spritzparameter wie Spritzabstand und Spritzdauer u.a., können niedrig schmelzende Grundmaterialien beschichtet werden, deren eigener Schmelzpunkt unterhalb 300°C liegen kann².

Die Plasmabeschichtung mit keramischen Materialien auf keramischen Substraten findet zahlreiche Einsatzmöglichkeiten in verschiedenen Bereichen, besonders in der Stahlindustrie, wo aufgrund der ständigen Veränderungen der metallurgischen Arbeitsweise, neue Anforderungen an die feuerfesten Teile gestellt werden. Die dadurch bedingte niedrige Haltbarkeit feuerfester Bauteile stellt einen erheblichen Kostenfaktor dar, wobei Stillstandszeiten bei Reparatur oder Austausch gewöhnlich noch höhere Kosten verursachen.

Zur Realisierung der gezielten Eigenschaften von Verbundwerkstücken wie

Schicht/Substrat sind Kenntnisse über die Grenzflächeneigenschaften zwischen beiden Materialien erforderlich. Vor allem ist die Haftfestigkeit bzw. Grenzflächenfestigkeit von zentraler Bedeutung um die Kompatibilität des Verbundes bei den Einsatzbedingungen zu gewährleisten.

In Rahmen dieser Arbeit interessieren vor allem die physikalischen und chemischen Phänomene, die beim Plasmaspritzen von keramischen Schichten auf keramische Substrate in der sogenannten Interface-Zone Schicht-Substrat möglich sind und die die Ursachen und Mechanismen der Haftung bestimmen.

2. Literaturüberblick

2.1 Grundlagen der Plasmaspritzverfahren

2.1.1 Das Prinzip

Der physikalische Begriff "Plasma" wurde 1923 von Langmuir für einen speziellen Gaszustand eingeführt, dabei handelt es sich um ein ganz oder teilweise ionisiertes bzw. dissoziiertes Gas, das aus einer Mischung aus freien Elektronen, positiven Ionen, neutralen Atomen und Molekülen besteht. Das so entstehende Plasma besitzt einzigartige Eigenschaften, deren Verhalten komplexe Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischen und mechanischen Kräften einschließt. Bei voller Ionisation des Gases wird eine elektrische Leitfähigkeit erreicht, die der von Metallen entspricht³.

In der Plasmatechnik wird ein Gasgemisch unter Druck in einer Düse einer hohen Energie in Form eines Lichtbogen ausgesetzt, um einen erforderlichen und ausreichenden Ionisierungsgrad, d.h. hohe Stromdichte und hohe Temperatur, zu erreichen. Der Plasmastrahl verläßt elektrisch neutral die Düse mit sehr hoher Austrittsgeschwindigkeit (über 600 m/s)⁴. Die Wärme wird durch die willkürliche Bewegung der Partikel (Ionen, Elektronen, Neutralteilchen) verursacht - somit können im Lichtbogenkern (je nach Plasmagas und Elektrodenausbildung) Temperaturen von über 30.000°C entstehen¹.

In seiner üblichen Ausführung besteht der Plasmabrenner aus einer düsenförmig ausgebildeten wassergekühlten Kupfer-Anode und einer stabförmigen, zentrisch gelagerten Wolfram-Kathode (Bild 1).

Beim Plasmaspritzverfahren wird der zu verarbeitende Spritzwerkstoff (pulver- oder drahtförmig) mit Hilfe einer auf die jeweilige Werkstoffform abgestimmten Apparatur in die bzw. vor die Düse eingeführt. Die Teilchen werden dann durch thermische Energie verflüssigt. Abhängig von Teilchengröße und Werkstoffdichte werden die Teilchen durch den expandierenden Plasmastrom beschleunigt und fliegen mit hoher Geschwindigkeit in Richtung der zu beschichtenden Oberfläche.

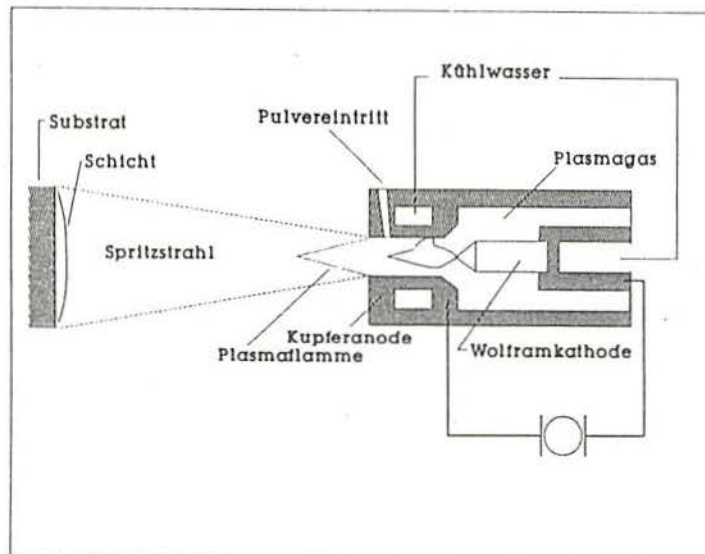


Bild 1. Schematische Darstellung des Plasmaspritzverfahrens⁵.

Der Schichtaufbau erfolgt durch das schnelle, aufeinanderfolgende Aufprallen von diskreten schmelzflüssigen Teilchen auf die Grundwerkstoffoberfläche bzw. bereits vorhandener Schichtoberfläche.

Da Temperatur und Geschwindigkeit des injizierten Spritzwerkstoffes keinen einschränkenden Faktor mehr darstellen, ist es nun möglich, praktisch alle bei der Spritztemperatur sich nicht zersetzenden Werkstoffe aufzutragen. Insbesondere sind hier die hochschmelzenden Metalle, Oxide, Carbide, Nitride, Sulfide und Metall-Oxide (Cermets) zu nennen⁵.

Die Spritzgeschwindigkeit, die bei üblichen Plasmaspritzanlagen (s. Bild 2) deutlich unter der Schallgeschwindigkeit liegt, kann durch entsprechende Ausbildung der Düse oder Spritzen im Vakuum erheblich gesteigert werden, das zum Aufbringen äußerst dichter Schichten führt. Die Hauptanwendung dieses Verfahrens ist jedoch das Auftragen von Metalllegierungen (MCrAlY;

M=Fe, Co, Ni, Superlegierungen) und von hochschmelzenden Metallen (W, Mo, Ta)⁶.

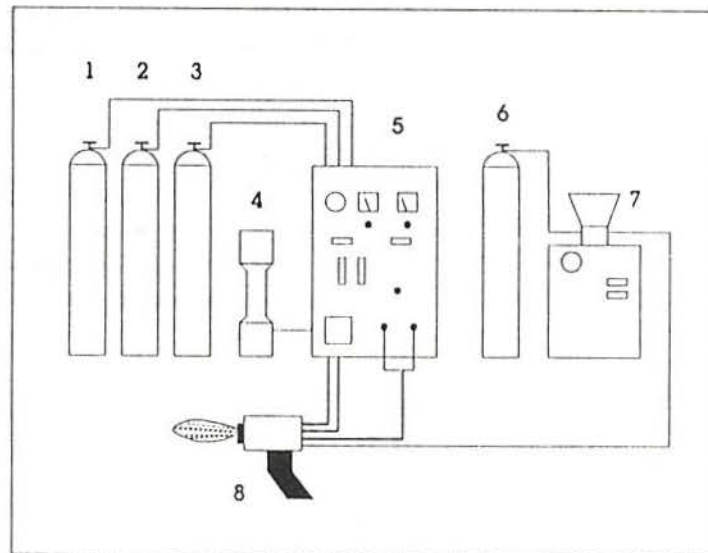


Bild 2. Schematische Darstellung einer Plasmaanlage. 1-3. Plasmagas. 4. Wasserpumpe. 5. Steuereinheit. 6. Pulverfördergas. 7. Pulvergeber. 8. Spritzpistole.

In den letzten Jahren wurde das Plasmaspritzen unter Schutzgasatmosphäre (Argon oder Helium) entwickelt. Damit können auch oxidationsanfällige Spritzwerkstoffe wie reine Carbide, Nitride, Boride oder Silizide verspritzt werden⁷.

2.1.2 Plasmagas

Es gibt theoretisch eine Vielzahl von Gasen und Gasgemischen, die als Plasmagase verwendet werden können. Von den Edelgasen, die aufgrund ihres ge-

ringen Ionisierungspotential als Plasmagase prädestiniert sind, scheiden aber in der Praxis wegen der hohen Kosten alle bis auf Argon aus. Da der Einsatz von Wasserstoff als Plasmagas, außer der Explosionsgefahr, durch Erosion zur baldigen Zerstörung der Kupferdüse führen würde, werden allgemein Argon, Argon-Wasserstoff, Argon-Helium, Stickstoff-Wasserstoff und Stickstoff als die für den Gebrauch in der Praxis geeigneten Plasmagase angesehen.

Argon, Argon-Wasserstoff und Argon-Helium liefern einen stabileren Lichtbogen bei niedriger Betriebsspannung und bei gleicher Energie wesentlich höhere Plasmatemperaturen als Stickstoff oder Stickstoff-Wasserstoff. Die Ursache für dieses Verhalten hängt von der erforderlichen Energie für die Ionisation und die Dissoziation der entsprechenden Gase ab (Bild 3).

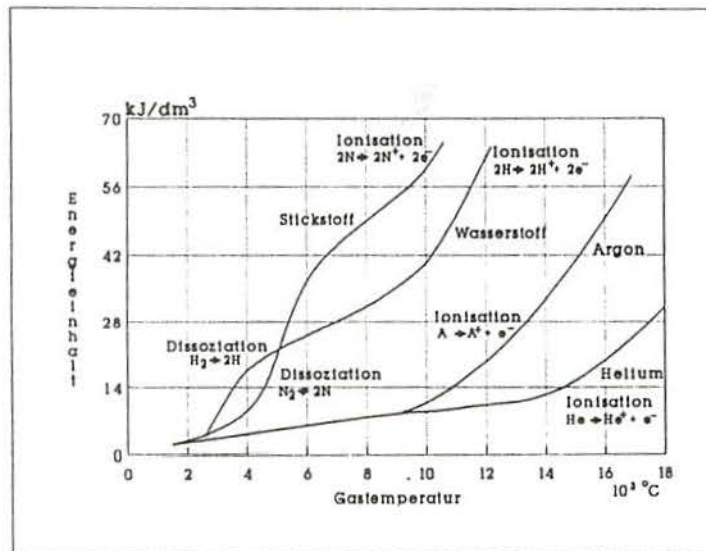


Bild 3. Energieinhalt von Gasen in Abhängigkeit von der Temperatur²¹.

2.1.3 Spritzparameter

Das Plasmaspritzverfahren ist ein komplizierter Prozeß, der nach I.A.Fischer⁸ von nahezu 150 Variablen abhängig ist, von denen sich wiederum viele gegenseitig beeinflussen⁹.

Zur Erzielung von qualitativ hochwertigen Schichten, d.h. gute Haftung, geringe Porosität, geringe Fremdphasen, müssen die auftreffenden Spritzteilchen folgende Bedingungen erfüllen¹⁰:

- a. Die Teilchen müssen eine möglichst hohe kinetische Energie im Moment des Auftreffens besitzen.
- b. Es dürfen beim Durchgang durch die Plasmaflamme keine stofflichen Veränderung auftreten.
- c. Die Teilchen sollten vollständig aufgeschmolzen sein ohne daß eine übermäßige Verdampfung eintritt.
- d. Die Teilchen sollten ihren schmelzflüssigen Zustand bis zum Moment des Auftreffens erhalten.

Um dies zu gewährleisten müssen die Spritzparameter – wie Art und Menge des Plasmagases, des Pulverfördergases, der Zuführstelle des Spritzgutes, des Spritzabstandes, der Spritzdauer u.a. – und der zu verarbeitende Werkstoff optimal aufeinander abgestimmt sein^{11,12,13,14}.

2.1.4 Spritzwerkstoffe

Wie bereits erwähnt, lassen sich nach dem Plasmaverfahren nahezu alle bei den Spritztemperaturen sich nicht zersetzenden Stoffe spritzen, und aufgrund der hohen Plasmatemperaturen ist das Verfahren insbesondere für die hochschmelzenden Stoffe geeignet.

Große Bedeutung für das Verhalten eines Werkstoffes im Plasmastrahl haben Materialeigenschaften, wie z.B. Korngröße und -verteilung¹⁵, Teilchenform¹⁴, spezifische Wärme, Wärmeleitfähigkeit, Dichte, Schmelz- und Siedepunkt¹⁶. Liegen Schmelzpunkt und Siedepunkt nahe zusammen, wie das z.B. bei Magnesiumoxid der Fall ist, so kommt es zu oberflächlichen Verdampfungerscheinungen. Darauf ist die geringe Spritzbarkeit von Magnesiumoxid zurückzuführen¹⁷.

Von der Wärmeleitfähigkeit des Spritzwerkstoffes hängt es ab, ob das Teilchen während der sehr kurzen Verweilzeit bis zum Mittelpunkt durchgeschmolzen werden kann.

Die Aufheiz- und Schmelzwärme nehmen die Pulverteilchen über ihre Wärmeleitfähigkeit, die Wärmeleitung und ihre Absorption von UV-Strahlung auf. Metalle, die eine freie Elektronenwolke besitzen, zeigen ein höheres Absorptionsvermögen und eine höhere Wärmeleitfähigkeit als keramische Materialien. Aus dem Grund ist die sehr schlechte Spritzbarkeit des UV-durchlässigen SiO_2 ¹⁸ und die gute Spritzbarkeit von Wolfram (Schmelzpunkt -3000°C) mit seiner metallischen Wärmeleitfähigkeit zu erklären. Dieses schmilzt z.B. in der Plasmaflamme leichter als Aluminiumoxid (Schmelzpunkt -2050°C). Auch die Farbe bzw. das Reflexionsvermögen der Pulverpartikel beeinflusst die Wärmeaufnahme, z.B. wird dunkelgrünes Chromoxid trotz eines um fast 300°C höheren Schmelzpunktes leichter angeschmolzen als Aluminiumoxid.

H.Meyer¹⁹ untersuchte die Schmelzbarkeit von verschiedenen Pulvern in einem Argon-Stickstoff-Plasmastrahl. Tabelle 1 zeigt die untersuchten Werkstoffe und deren Eigenschaften.

Nach H.Meyer¹⁹ scheint für das Schmelzverhalten des Spritzteilchens in der Plasmaflamme nicht nur sein Schmelzpunkt bzw. die erforderliche Wärme um den Schmelzzustand zu erreichen bedeutsam zu sein, sondern auch die katalytische Aktivität des Pulvers für die Rekombinationsprozesse. Die Rekombination von Ion und Elektron - z.B. $\text{Ar}^+ + e^- = \text{Ar}$ - wird durch Stoffe mit freien Elektronen, wie sie in Metallen vorliegen, katalysiert.

Beim Plasmaspritzen von Pulvern muß deren Korngröße auf die Leistung des Brenners, auf die Plasmagasart und auf die Zuführstelle in der Flamme abgestimmt sein, da zu grobe Partikel nicht vollständig aufschmelzen, zu feine Pulver aber verdampfen. Aus dem gleichen Grunde sollten die Pulver auch in einem eng begrenzten Korngrößenbereich liegen, etwa 5 bis 63 bzw. 80µm¹⁸. Während der brauchbare Korngrößenbereich nach oben hauptsächlich durch die Plasmabrennerleistung begrenzt wird, wird er nach unten eingeschränkt durch die Fließ- und Rieselfähigkeit der Pulver. Mit kleineren Teilchendurchmessern verringert sich die Fließ- und Rieselfähigkeit. Die Teilchen agglomerieren leicht und gleiten schlecht, wodurch eine gleichmäßige, dosierbare Pulverzuführung erschwert wird²⁰.

Tabelle 1. Stoffe mit zunehmender Schmelzbarkeit im Ar-N₂-Plasmastrahl¹⁹.
¹)Cristobalit; ²)dissoziiert; ³)beobachtet bei atomarem Wasserstoff.

Stoffgruppe	Sp °C	WLF cal/cm·s·°C	ΔHs cal/Ncm ⁻³	Eigenschaften der Stoffgruppe
Kieselglas				
SiO ₂	1713 ¹	0,003	1030	katalytisch inaktiv ³ UV-durchlässig geringe WLF
Metalloxid				
MgO	2800 ²	0,080	4760	katalytisch wirksam ³
ZrO ₂	2715	0,005	3080	geringe UV-Absorption
Al ₂ O ₃	2030	0,070	3410	mittlere/geringe WLF
Cr ₂ O ₃	2265	-----	3050	
Silikatgläser				
SiO ₂ , CaO, Na ₂ O 2SiO ₂ .Na ₂ O		≈0,003		katalytisch wirksam ³ UV-Absorption geringe WLF
Metalle				
W	3380	0,390	3420	katalytisch sehr
Cr	1903	0,160	2510	aktiv ³
Fe	1539	0,170	2540	hohe UV-Absorption
Al	658	0,520	2058	hohe WLF
Bi	271	0,020	198	

Sp: Schmelzpunkt [°C] WLF: Wärmeleitfähigkeit [cal/cm·s·°C]
 ΔHs: Die erforderliche Wärmeenergie um einen Körper von Raumtemperatur bis
 in den Schmelzzustand zu überführen:

$$\Delta H_s = H_{Fp, r1} - H_{z98} \quad [\text{kJ/kg}] \quad (2.1)$$
 mit:
 $H_{Fp, r1}$ = der Wärmeinhalt des Körpers nach Erreichen
 des flüssigen Zustandes [cal/Ncm⁻³]
 H_{z98} = Wärmeinhalt des Körpers bei Raumtemperatur [cal/Ncm⁻³].

2.1.5 Wärmeübertragung

Der Wärmeübergang zwischen dem Plasmastrahl und dem Teilchen während der Verweilzeit in der Plasmaflamme wird maßgeblich von folgenden Mechanismen beeinflusst:

- a. Absorption von UV-Strahlung
- b. Wärmeleitung zwischen Plasmaflamme und Teilchen
- c. Wärmekonvektion zwischen Plasmaflamme und Teilchen
- d. Elektronenaufprall auf die Teilchenoberfläche
- e. Rekombination von Ion und Elektron auf der Teilchenoberfläche

Nach J.L.Besson und M.Vardelle²¹ sind die Mechanismen b und c die wichtigsten für den Wärmetransfer, aber in Übereinstimmung mit H.Meyer¹⁹ hat die UV-Absorption große Bedeutung für das Aufheizen der Teilchen im Plasmastrahl.

Für die Energieaufnahme durch Konvektion sind die Wärmeübergangszahl, die Größe der Teilchenoberfläche sowie die Temperaturdifferenz zwischen Gas und Teilchen ausschlaggebend. Nach P.Chagnon und P.Fauchais²² aber ist die Wärmekonvektion für den gesamten Wärmetransfer zwischen den Teilchen und der Plasmaflamme zu vernachlässigen. Grund dafür ist der Konvektionskoeffizient, der wegen seiner Abhängigkeit von der Reynolds- und der Prandtl-Zahl kleine Werte aufweist.

2.1.6 Temperatur und Geschwindigkeit der Teilchen

Da hohe Temperaturen und hohe Geschwindigkeiten der Teilchen während des Flugweges einen hochenergetischen Aufprall auf die Grundmaterialoberfläche gewährleisten können, ist eine Intensivierung beider Faktoren für die Effektivität des Spritzverfahrens ausschlaggebend. Die hohe Geschwindigkeit aber kann beim konventionellen Plasmaspritzen eine kurze Verweilzeit in der

Flamme bedeuten, d.h. eine kürzere Wärmetransferzeit zwischen Teilchen und Plasmastrahl.

Der Schwierigkeitsfaktor des Schmelzens ("difficulty melting factor - DMF") nach R.McPherson²⁷ ist das Verhältnis aus der erforderlichen Wärmeenergie um ein Spritzteilchen in den flüssigen Zustand zu bringen (H_s) und der Verweilzeit, die direkt von $p^{-1/2}$ abhängig ist. Hierbei ist p die Dichte des Spritzwerkstoffes:

$$\text{DMF} = H_s \cdot p^{-1/2} \text{ [kJ} \cdot (\text{g/cm}^3)^{-1/2} \text{]}. \quad (2.2)$$

Die Messung der Teilchengeschwindigkeit bzw. Teilchentemperatur wurde von verschiedenen Autoren durchgeführt^{23,25,105,106}. In ¹⁰⁵ ist eine dafür geeignete experimentelle Meßmethode ausführlich beschrieben.

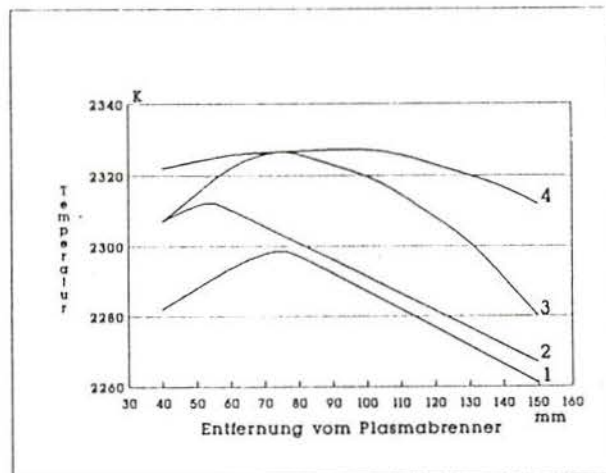


Bild 4. Temperatur der Spritzteilchen als Funktion des Spritzabstandes unter verschiedenen Spritzparametern²³: 1- (55 l.min⁻¹ N₂ + 15 l.min⁻¹ Ar) 17,3 kW. 2- (60 l.min⁻¹ Ar + 10 l.min⁻¹ H₂) 16,2 kW. 3- (50 l.min⁻¹ N₂ + 15 l.min⁻¹ H₂ + 10 l.min⁻¹ Ar) 17,3 kW. 4- (45 l.min⁻¹ N₂ + 24 l.min⁻¹ H₂ + 10 l.min⁻¹ Ar) 25 kW²³.

Der Einfluß einiger Spritzparameter auf die Teilchentemperatur wurde von M.Vardelle und Mitarbeiter²³ untersucht (Bild 4). Nach Ch.Urban²⁴ ist die maximale Temperatur, die die Teilchen während der Verweilzeit erreichen,

außer von Spritzparametern von folgenden Materialeigenschaften abhängig:

- a. Korngröße, Dichte und Form
- b. Schmelzpunkt
- c. Wärme- bzw. elektrische Leitfähigkeit
- d. Spezifische Wärme, Schmelz- und Verdampfungswärme
- e. Emissions- und Polarisationsvermögen

Die Flugphase der Spritzteilchen besteht aus einer Beschleunigungsstrecke und einer Verzögerungsstrecke (durch abbremsende Wirkung der Umgebung). Daraus ergibt sich keine konstante Teilchengeschwindigkeit über den gesamten Spritzabstand. Wie Bild 5 zeigt, erreichen die Teilchen kurz nach dem Verlassen der Düse ihre maximale Geschwindigkeit, und werden dann in Abhängigkeit von ihrer Korngröße und Dichte, verzögert.

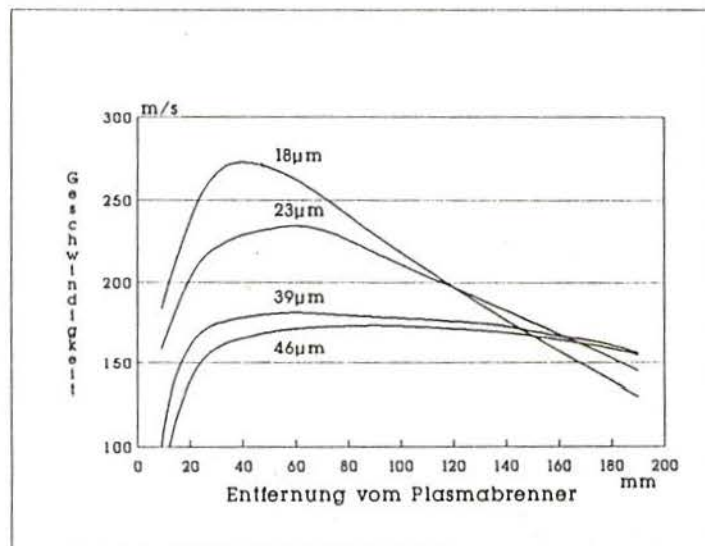


Bild 5. Geschwindigkeit der Al_2O_3 -Spritzteilchen als Funktion der Entfernung von dem Plasmabrenner bei verschiedenen Korngrößen. Plasmagas: $\text{N}_2\text{-H}_2$. Plasmaleistung: 24 kW^{25} .

Die Auswirkung der Teilchenbeschleunigung kurz nach dem direkten Kontakt des Spritzgutes mit dem Plasmastrahl ist neben der Korngröße und der Dichte des Spritzwerkstoffes auch von der Plasmaaustrittsgeschwindigkeit abhängig. Diese wiederum wird durch die Geometrie der Düse, die Art und Menge der Plasmagase, sowie die elektrische Leistung der Plasmaanlage bestimmt (Bild 6)²⁶.

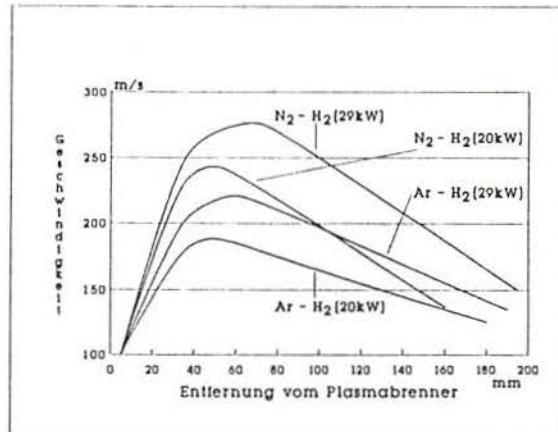


Bild 6. Geschwindigkeit der Al₂O₃-Spritzteilchen als Funktion der Entfernung von dem Plasmabrenner bei verschiedenen Plasmagasen. TeilchenKorngröße: 18 μm²⁶.

2.1.7 Schichtaufbau

Plasmaspritzschichten besitzen im allgemeinen einen charakteristischen Aufbau, der auf die Technologie des Spritzverfahrens zurückzuführen ist.

Die im Plasmastrahl geschmolzenen Partikel nehmen wegen der Oberflächenspannung Kugelform an, und prallen mit hoher Geschwindigkeit und in großer Zahl auf die Grundwerkstoffoberfläche bzw. bereits erstarrter Spritzteilchen auf. Beim Aufprall breiten sich die Tropfen fladenförmig oder la-

mellenartig aus. Durch Überlagerungen baut sich die Spritzschicht auf. In Bild 7 ist dieser Vorgang schematisch dargestellt.

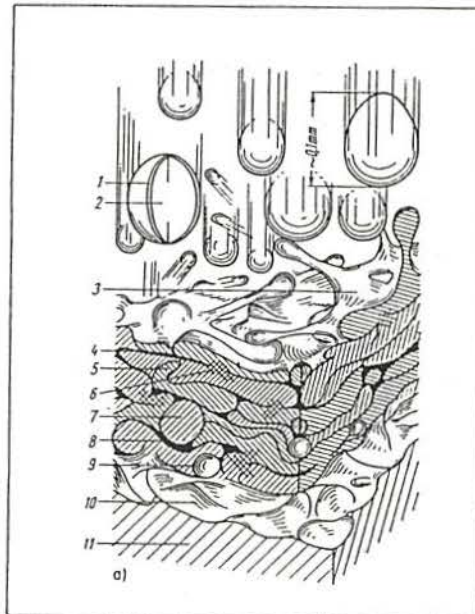


Bild 7. Aufprall eines Spritzteilchens¹⁴¹. 1. angeschnittene Spritzteilchen; 2. flüssiger Kern; 3. Aufprall des Spritzteilchens; 4. beim Aufprall aufgeplatzte Schicht zwischen zwei aufeinanderliegenden Teilchen; 5. Verhakung der Teilchen; 6. teilweise Verschweißung der unmittelbar zusammen aufprallenden Teilchen; 7. mit eingeschlossenes, bereits vor dem Aufprall erstarrtes Teilchen; 8. Mikropore, durch eingeschlossene Gase entstanden; 9. Mikrohohlraum, durch unvollständige Raumauffüllung entstanden; 10. Haftung, aufgeraute Oberfläche des Substrats; 11. Substrat¹⁴⁰.

Obwohl bei Teilchen mit hoher Aufprallgeschwindigkeit eine Erhitzung durch Umwandlung der kinetischen Energie in Wärmeenergie im Moment des Aufpralls zu berücksichtigen ist, erfolgt die Abkühlung der hochplastischen bzw. flüssigen Teilchen in extrem kurzer Zeit (10^6 - 10^7 Ks⁻¹)²⁷. Damit werden die nachfolgend auftreffenden Teilchen praktisch immer eine feste bzw. plastische Oberfläche vorfinden.

Je nachdem wie hoch die Aufprallgeschwindigkeit, bzw. -temperatur und die Temperatur der vorgefundenen Oberfläche sind, zersprätzen die Teilchen beim Auftreffen mehr oder weniger intensiv und verbinden sich mit dem Grundwerkstoff bzw. mit den anderen bereits angelagerten Teilchen durch ein Verkralen, Diffundieren und Versintern. Welche exakten Vorgänge sich hierbei abspielen, ist jedoch nicht vollständig geklärt. Sie hängen sehr von den Eigenschaften des Grundwerkstoffes und Spritzwerkstoffes ab (u.a. Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Teilchentemperatur, Oberflächenstruktur des Grundwerkstoffes, Schmelzpunkte).

Trotz der kurzen Teilchenerstarrungszeit wird die steigende Oberflächentemperatur bei wachsender Schichtdicke die Temperaturdifferenz gegenüber dem neu ankommenden Spritzpartikel verändern. Ferner werden die Bedingungen während des Erstarrens hinsichtlich des Schrumpfens sowie möglicher Reaktionen mit der umgebenden Atmosphäre abgewandelt²⁸.

Da nicht alle Teilchen im flüssigen Zustand auf die Oberfläche auftreffen, sondern teilweise aufgeschmolzen, teilweise bereits während der Flugphase erstarrt, werden Poren und Hohlräume unterschiedlicher Größe in die Spritzschicht eingebaut. Das schnelle Erstarren, die hohe Oberflächenspannung und Viskosität der flüssigen Teilchen oder die zu geringe Teilchentemperatur und -geschwindigkeit können die ausschlaggebenden Faktoren dafür sein.

2.2 Haftung und Haftmechanismen

Die Problematik der Haftung, d.h. die möglichen Haftmechanismen sowie die Untersuchung der ausschlaggebenden Faktoren ihrer Erhöhung, ist von großem Interesse, wo Schichten auf einen Grundwerkstoff aufgebracht werden.

Die Haftung einer plasmagespritzten Schicht auf dem Grundmaterial ist das Resultat eines komplexen Zusammenwirkens von allen Spritzbedingungen und Materialeigenschaften der beteiligten Werkstoffe. Sie bestimmt die Stabilität des neuen Systems und dadurch die Effektivität des Beschichtungs-

verfahrens. Bild 8 stellt die nach N.Strompen¹⁰ wichtigsten Einflußgrößen und deren Zusammenhänge auf die Haftung dar.

Für die Interpretation der Phänomene des Haftens einer plasmagespritzten Schicht ist die Kenntnis, wie und in welcher Art und Weise die einzelnen Spritzteilchen auf die Grundwerkstoffoberfläche auftreffen, von extremer Bedeutung.

Beim Aufprall verlieren die Teilchen ihre kinetische und thermische Energie. Infolgedessen tritt eine radial nach außen gerichtete Deformation und Abkühlung ein. Die endgültige Form des aufgeprallten Teilchens wird von seiner Auftreffgeschwindigkeit, seiner Größe, seiner Viskosität und der Oberflächenspannung bestimmt. Bei geringer Teilchengeschwindigkeit neigt die Gleichgewichtsform auf dem Substrat zu einer kegelförmigen Erhebung in der Mitte des abgeflacht aufgeprallten Teilchens, abhängig von dessen Oberflächenspannung. In der Kernzone, wo das Teilchen zuerst in Kontakt mit dem Substrat tritt, wird die Wärme durch das Substrat abgeführt, und die Schmelzzone bewegt sich parallel zur Substratoberfläche nach oben (Bild 9)²⁹.

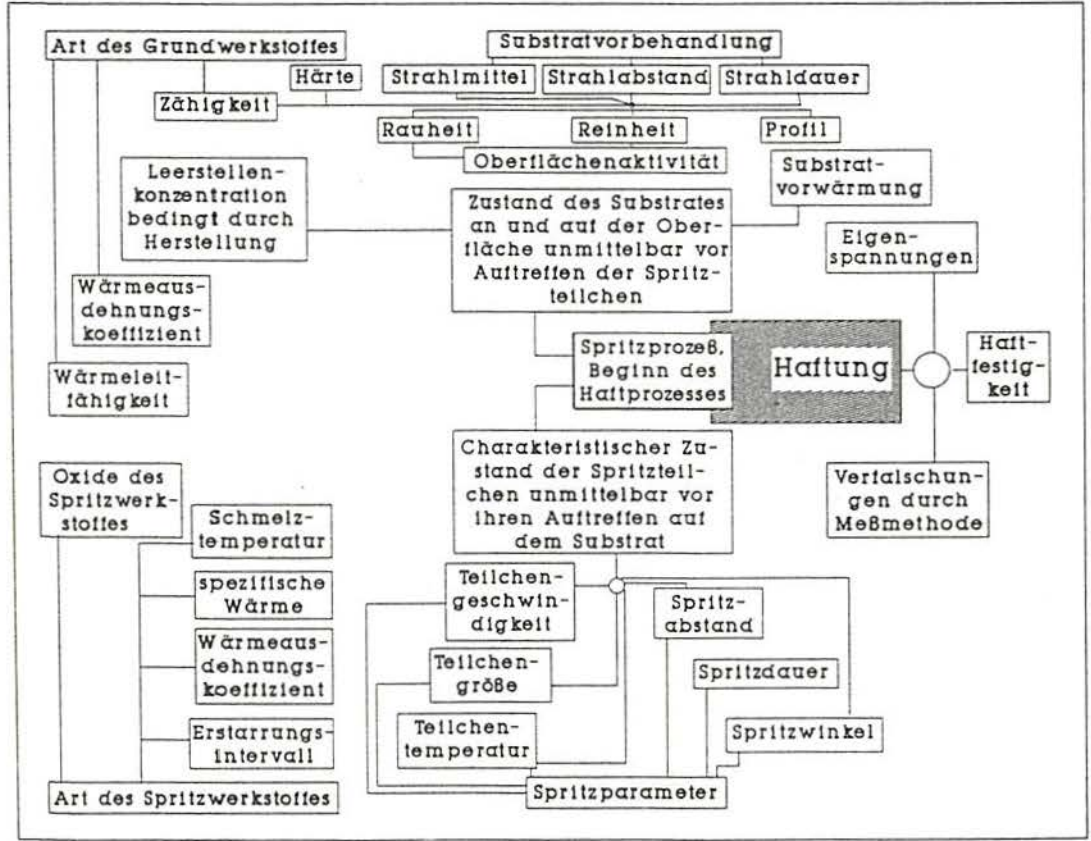
Der Wärmefluß zwischen dem heißem Spritzpulver und dem Substrat wird durch das Verhältnis der Wärmeeindringzahlen beider Komponenten bestimmt. Die Wärmeeindringzahl gibt den Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit, der Dichte und der Spezifischen Wärme eines Stoffes. Ihre physikalische Bedeutung ist die Größe der Wärmemenge, die in einen Körper in einer bestimmten Zeit nach plötzlicher Erhöhung der Oberflächentemperatur eindringt⁶⁴.

$$b = (\lambda \cdot \rho \cdot c_p)^{1/2} \quad [\text{kJ/m}^2 \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{K}] \quad (2.3)$$

mit:

λ = Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
 ρ = Dichte [g·cm⁻³]
 c_p = spezifische Wärme [kJ/gK].

Bild 8. Einflußgrößen auf die Haftung thermischer gespritzter Schichten nach 10.



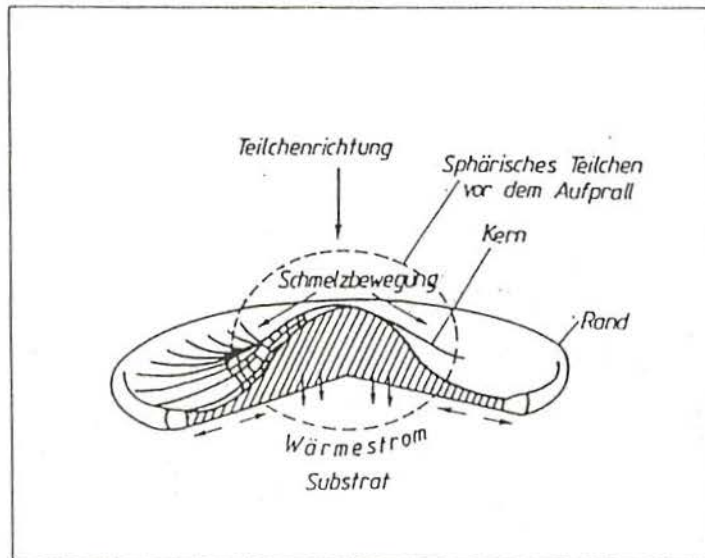


Bild 9. Schematische Darstellung des Teilchenaufpralls auf eine Oberfläche nach²⁹.

Daraus folgt, daß die Grenzflächentemperatur (T_m) zwischen zwei miteinander im Kontakt befindlichen Körpern nach folgender Gleichung bestimmt wird:

$$T_m = \frac{b_1 \cdot T_1 + b_2 \cdot T_2}{b_1 + b_2} \quad \text{oder} \quad \frac{T_1 - T_m}{T_m - T_2} = \frac{b_2}{b_1} \quad (2.4)$$

wobei T_1 und T_2 die Temperaturen der beteiligten Körper bedeutet (Bild 10)⁶³.

Wenn die Grenzfläche zwischen dem Spritzteilchen und Substrat kurz nach dem Aufprall betrachtet wird und wenn beim thermischen Spritzen die Liquidustemperatur des Grundwerkstoffes T_L erreicht werden soll, können drei verschiedenen Fälle entstehen:

a) Die Wärmeeindringzahl von Spritzwerkstoff(S) und Grundwerkstoff(GM) sind gleich. Daraus folgt:

$$T_m = \frac{T_s + T_{GM}}{2} \quad (T_m = T_L) \quad (2.5)$$

und die notwendige Mindesttemperatur des Spritzteilchens errechnet sich zu:

$$T_S = 2 \cdot T_L - T_2 \quad (2.6)$$

b) Die Wärmeeindringzahl des Substrats ist größer als die des Spritzwerkstoffes:

$$T_S > (2 \cdot T_L - T_{GM}) \quad (2.7)$$

c) Die Wärmeeindringzahl des Spritzwerkstoffes ist größer als die des Grundwerkstoffes:

$$T_S < (2 \cdot T_L - T_{GM}) \quad (2.8)$$

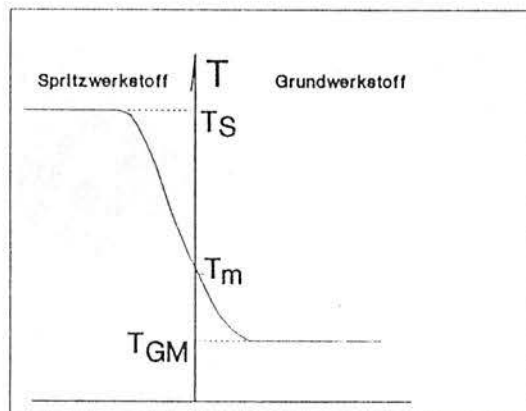


Bild 10. Temperaturausgleich zwischen zwei Körpern aus unterschiedlichen Werkstoffen. T_S = Temperatur des Spritzteilchens bzw. T_{GM} = Temperatur des Grundmaterials kurz vor dem Aufprall. T_m = Die aus dem Teilchenaufprall resultierende Temperatur der Spritzteilchen/Grundmaterial-Grenzfläche.

Trifft ein Teilchen jedoch mit hoher Geschwindigkeit auf solch eine Fläche auf, dann sind die radialen Ausbreitungskräfte der sich bildenden Scheibe zu groß, so daß die Oberflächenspannungen das Teilchen zusammenhalten. Die Ränder werden sich in viele kleine Tröpfchen auflösen - das Teilchen zerplatzt (Bild 11). Der Abflachungsgrad (D/d) des aufgeprallten Teilchens läßt sich vereinfacht darstellen:

$$D/d = 1,29 \cdot (\rho \cdot d \cdot v / \tau)^{0,2} \quad (2.9)$$

mit:

- (d)= Teilchendurchmesser [mm]
- (D)= Durchmesser des aufgeprallten Teilchens [mm]
- (ρ)= Dichte des Spritzwerkstoffs [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
- (v)= Teilchengeschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
- (τ)= dynamische Viskosität des Spritzwerkstoffs [$\text{N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$]

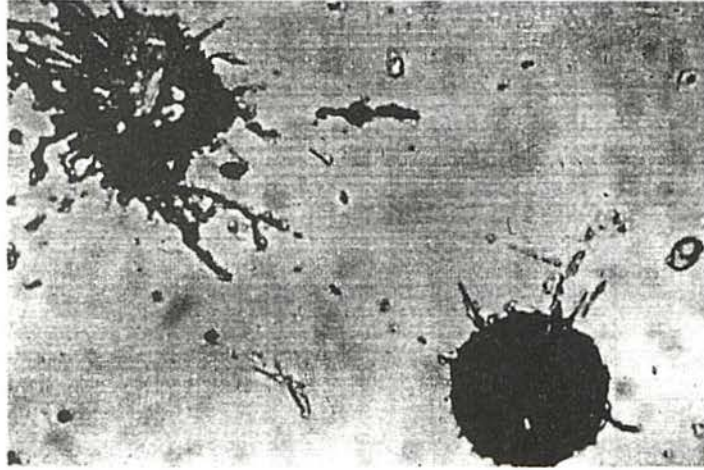


Bild 11. Aufgepralltes Spritzteilchen auf Glas.

Nach J.Madejski³⁰ ist der Abflachungsgrad des aufgeprallten Teilchens von einer Erstarrungskonstante abhängig, die eine Funktion der Materialeigenschaften der Spritzteilchen und des Substrates ist. Die Erstarrungskonstante läßt sich im Fall eines eindimensionalen Wärmestromes in Substratrichtung berechnen, unter der Voraussetzung, daß die durch das Plasma erwärmten Spritzteilchen Schmelztemperatur besitzen und die thermischen Eigenschaften der Schmelze sich nicht wesentlich von denen der abgekühlten Teilchen unterscheiden.

Die Abkühlungsprozesse derart kleiner Teilchen verlaufen mit außergewöhnlicher Geschwindigkeit. Auf Grund von Madejski's Betrachtungen hat T.Koschlig³¹ die Abkühlungsgeschwindigkeit von plasmagespritzten ZrO_2 -

Teilchen auf Kupfer berechnet. Daraus folgte für das Interface ZrO₂/Kupfer ein Wert von 21.10⁶ K.s⁻¹, während sich für die Außenseite eine Abkühlgeschwindigkeit von 7.10⁶ K.s⁻¹ ergab. Unter solchen Bedingungen ist eine Kristallisation des flüssigen Tröpfchens unterhalb des Schmelzpunktes (unterkühlte Schmelze) zu erwarten, wobei metastabile Gefügeformen auftreten können³².

Ein günstiger Kontakt bzw. Anpassung der flüssigen Teilchen während des Erstarrungsprozesses auf der Oberfläche ist nach R.Pherson^{27,33} von dem Anpreßdruck ($P = \rho \cdot v^2$, ρ =Dichte des Teilchens, v =Teilchengeschwindigkeit) und der Benetzbarkeit des Substrates durch das flüssige Teilchen abhängig. Der Kontaktwinkel, welcher die Benetzbarkeit zwischen beiden beteiligten Phasen bestimmt, wird durch die Oberflächenspannungen der vorliegenden Grenzflächen unmittelbar beeinflusst. Der Zusammenhang zwischen den obengenannten Faktoren und der Größe (D) der dadurch entstehenden Poren in der Grenzfläche Schicht/Substrat wird wie folgt definiert:

$$D = \frac{4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{P} \quad [\mu\text{m}] \quad (2.10)$$

mit:

(γ)=Oberflächenspannungen des Spritzpulvers [J/m²]
 (θ)=Kontaktwinkel [°]
 (P)=Anpreßdruck [MPa]

Das schnelle Abkühlen der Teilchen erzeugt Eigenspannungen, die durch Volumenschwund bei der Erstarrung flüssiger Teilchen und/oder durch unterschiedliche thermische Ausdehnung der beteiligten Werkstoffe entstehen. Sie werden bedingt durch ihre räumliche Reichweite im Gefüge in Spannungen I., II. und III.Art unterteilt. Spannungen I.Art sind Makrospannungen, die über mehrere Körner eines Körpers konstant sind. Mikrospannungen sind von Korn zu Korn (II.Art) oder innerhalb einzelner Körner (III.Art) veränderlich³³.

Eigenspannungen des aufgetragenen Materiales üben einen großen Einfluß auf die Haftqualität zwischen Auflage und Grundmaterial aus³⁴. Diese Art von Spannungen können durch Mikrorißbildung teilweise abgebaut werden. Die Eigenspannungen sind schichtdickenabhängig und nehmen mit zunehmender

ESCOLA DE ENGENHARIA
 BIBLIOTECA

Schichtdicke zu³⁵. Sie verursachen eine weitere Mikrorißbildung senkrecht zur Oberfläche der Keramiksicht und eine niedrigere Festigkeit der dickeren Schicht³⁷.

Bei dem Überschreiten einer bestimmten Druckspannung in der aufgetragenen Schicht platzen diese vom Substrat ab; bei Zugspannungen entstehen Risse. Druckspannungen sind noch eher zulässig als Zugspannungen, da z.B. die Druckfestigkeit bei keramischen Werkstoffen etwa zehnmal größer ist als die Zugfestigkeit.

Das Entstehen von Eigenspannungen ist von der Differenz zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Werkstoffe, der Erstarrungstemperatur der Teilchen sowie den mechanischen Größen wie effektiver Elastizitätsmodul des Verbundes Schicht/Substrat und der Poissonzahl abhängig³⁸.

Spannungen in einer ebenen, starren, einseitig beschichteten Schicht können, unter der Annahme, daß die Schicht und Substrat isotrop sind, dem Hookeschen Gesetz folgen, kein Temperaturgradient im Verbund vorliegt und die Spannung über den Querschnitt konstant ist, folgendermaßen berechnet werden³⁸:

$$\sigma_{Es} = \frac{(\alpha_s - \alpha_{GK}) \cdot \Delta T}{[(1 - \mu_s)/E_s] + [(1 - \mu_{GK})/E_{GK}] \cdot [d_s/d_{GK}]} \quad [\text{MPa}] \quad (2.11)$$

mit:

- α_s = linearer Ausdehnungskoeffizient der Schicht [$10^{-6}/\text{K}$]
- α_{GK} = linearer Ausdehnungskoeffizient des Substrats [$10^{-6}/\text{K}$]
- ΔT = Differenz zwischen der Temperatur der Schicht und des Substrats [$^{\circ}\text{C}$]
- d_s = Dicke der Schicht [mm]
- d_{GK} = Dicke des Substrats [mm]
- E_s = Elastizitätsmodul der Schicht [GPa]
- E_{GK} = Elastizitätsmodul des Substrats [GPa]
- μ_s = Poissonzahl der Schicht
- μ_{GK} = Poissonzahl des Substrats

Die thermischen Spannungen in einer mit einem Ligament verbundenen Grenzfläche wurde von F.Erdogan⁸¹ berechnet. Aus der komplexen Spannungsfunktion

ergibt sich durch eine weitere Berechnung der Spannungsintensitätsfaktor K_I als Parameter für die thermische Grenzflächenspannung⁹²:

$$K_I = \frac{\alpha_T \cdot \Delta T \cdot E^*}{4 \cdot (1 - \beta^2)^{1/2}} \quad [\text{MPa}] \quad (2.12)$$

mit:

- α_T = Differenz in Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat [$10^{-6}/\text{K}$]
- ΔT = Temperaturdifferenz zwischen Schicht und Substrat [$^{\circ}\text{C}$]
- E^* = Elastizitätsmodul des Verbundes [GPa]
- β = einer der Verbundparameter (s. 4.3.2)

Die Haftung nach dem Aufprall eines Spritzteilchens auf dem Substrat kann auf mehreren Haftmechanismen beruhen. Diese lassen sich folgendermaßen einteilen:

- a. mechanische Verklammerung
- b. physikalische Adhäsion
- c. Chemisorption
- d. stoffliche Wechselwirkung.

2.2.1 Mechanische Verklammerung

Beim Aufprall auf die Substratoberfläche zerplatzen die Spritzteilchen mehr oder minder. Der Grad des Zerplatzens hängt von der Teilchengröße, der Viskosität, den Oberflächenspannungen und von der Oberflächenrauigkeit des Substrats ab. Durch das Eindringen in die spitzwinkligen Vertiefungen und in die Unebenheiten der Grundwerkstoffoberfläche sowie durch gleichzeitiges bzw. anschließendes Erstarren tritt eine Art von mechanischer Verankerung auf. Die Spritzteilchen werden damit fest mit der Oberfläche verbunden.

Die durch die mechanische Verklammerung bewirkte Haftfestigkeit hängt von den bereits erwähnten Kenngrößen der Teilchen und der Oberflächenrauigkeit

des Substrates ab. Eine Bewertung dieser geometrischen Wirkungsfaktoren darf allerdings die Größenordnung der Unebenheiten nicht außer Acht lassen. Zeigen nämlich die Oberflächenunebenheiten nur geringe Abmessungen im Hinblick auf Breite und Tiefe, so daß sie mit der Geometrie der auftreffenden Teilchen vergleichbar werden, dann liegen offensichtlich andere Faktoren für den Schichtverbund vor als diese durch Oberflächenrauigkeiten bzw. mechanische Verklammerung bewirkt werden^{39,40}.

Nach T.S.Laszlo⁴¹ spielen neben der Rauheit auch die Kristallstruktur und die Form der Ankerstelle eine wichtige Rolle für eine derartige Haftung.

Nach J.C.Richmond *et al.*⁴² ist die Anzahl der als Anker dienenden Rauheitsspitzen für die mechanische Verklammerung wichtiger als die Zunahme der Schicht/Substrat-Grenzfläche.

Aufgrund der Abhängigkeit der mechanischen Verklammerung von dem Oberflächenprofil des Grundwerkstoffes wurde die Vorbehandlung der Substratoberflächen in der Plasmaspritztechnik eingefügt, wobei mechanisches Strahlen mit Hartstoffen⁴³ und chemische Ätzung⁴⁴ wichtige Plätze einnehmen.

2.2.2 Physikalische Adhäsion

Bei der Adhäsion durch Adsorptionsbildung über Nebervalenzkräfte (van der Waals-Bindung) bleibt jedes Atom oder Molekül als Einheit für sich erhalten, aber die anderen Atome bewirken eine interne Ladungstrennung unter Bildung atomarer Dipole. Elektrostatische Anziehung durch Dipole vermittelt eine (schwache) Wechselwirkung deren Energieumsatz in der Größenordnung von 5 kcal·mol⁻¹ liegt⁴⁵. Da die Reichweite der so entstehenden Kräfte maximal 5 bis 10 Å beträgt - und ihre Intensität mit der sechsten Potenz des Abstandes abnimmt - müssen sich die beiden beteiligten Werkstoffe einander auf wenige Å nähern.

Um beim thermischen Spritzen den ausreichenden Minimalabstand innerhalb der

Reichweite der van der Waalschen Kräfte zu erreichen, ist eine vollständige Anpassung der Spritzteilchen an die Substratoberfläche - d.h. möglichst komplette Benetzbarkeit des Haftgrundes durch die flüssigen Teilchen - erforderlich. Die Haftung geht dabei hauptsächlich von energiereichen, aktiven Stellen der Oberfläche aus⁴⁶.

2.2.3 Chemisorption und Epitaxie

Spritzteilchen können auf der Substratoberfläche unter bestimmten Voraussetzungen über Hauptvalenzbindungen irreversibel chemisorbiert werden. Die Vorgänge sind u.a. von der Temperatur sowie der Art und Reinheit des Spritzwerkstoffes und der adsorbierten Substanz abhängig. Für das Entstehen von chemisorptiven Bindungen ist eine Annäherung der in Kontakt tretenden Werkstoffe bis auf Atomabstand erforderlich. Ihr Energieumsatz beträgt in etwa $100\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ⁴⁷.

Die Adhäsion durch Chemisorption setzt eine hohe Affinität des Haftpartners zum adsorbierten Stoff und gleichzeitig eine hohe Aktivierungsenergie der chemischen Umsetzung voraus. Obwohl der Mechanismus bei Chemisorption umstritten bleibt⁴⁸, wird der Austausch der Elektronen als Haupttriebkraft dieses Vorganges oft erwähnt. Grundsätzlich tritt sie bei Metallen mit unaufgefüllter d-Schale auf. Dies ist der Fall bei den technisch wichtigen Werkstoffen Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Molybdän und Wolfram⁴⁹.

Die wichtigste Aktivierungsform beim thermischen Spritzen in bezug auf die Chemisorptionskinetik ist in der thermischen Aktivierung - durch den Wärmeinhalt des auftreffenden Spritzteilchen - zu sehen. Die Forderung der Chemisorption nach einer reinen Kontaktfläche Spritzteilchen/Substrat wird beim thermischen Spritzen kaum erfüllt. In den meisten Fällen, spielt die Chemisorption bei der Deutung der Haftmechanismen von Spritzschichten eine Nebenrolle⁴⁶.

Über die Hauptvalenzkräfte können epitaktische Abscheidungs Vorgänge vor al-

tem bei gleichartigen Partnern ablaufen. Die Kristallisation des angelagerten Spritzteilchens kann von dem Raumgitter des Haftgrunds beeinflusst werden. Unter bestimmten Voraussetzungen kommt es zu einer regelmäßigen, orientierten Abscheidung auf dem Gitter des Grundwerkstoffes. Nach einer anfänglichen zweidimensionalen Verknüpfung wird die freie Energie des Systems durch eine Rekristallisation über die Grenzfläche hinweg erniedrigt. Danach tritt eine dreidimensionale Umordnung von Atomen auf. Vom makroskopischen Bereich aus betrachtet ist nicht mit epitaktisch aufgewachsenen Gastkristalliten zu rechnen²⁸.

Die epitaktische Kristallverwachsung setzt eine niedrig indizierte Aufwuchsebene, reine Kontaktfläche, sowie gleiche oder ähnliche Gitterparameter und -struktur der beiden beteiligten Partnern in hinreichend angeregtem Zustand voraus. Sämtliche Voraussetzungen brauchen jedoch nicht vollkommen erfüllt zu sein, um eine orientierte Abscheidung zu gestatten. Unterschiedliche Gitterstrukturen und -parameter können beispielsweise durch Gitteranpassung in den untersten Lagen der aufwachsenden Matrix überbrückt werden. Dieses wird durch Kontraktion, Dilatation oder Leerstellen und Versetzungen ermöglicht. Hiermit ist ein örtlich stark verspanntes Übergangsgitter zu erwarten⁴⁶.

Die Vorbehandlung der Oberfläche zum Spritzen durch Strahlen ist - zur Verminderung der erforderlichen Energiezufuhr des Grundgitters - zur Anlagerung der Gastsubstanz von großer Bedeutung, da Zonen hoher Oberflächenenergie und Fehlstellendichte durch die aufgeschleuderten Strahlteilchen geschaffen werden.

2.2.4 Stoffliche Wechselwirkungen

Stoffliche Wechselwirkungen zwischen Spritzteilchen und Grundwerkstoff bestehen sowohl in einer Diffusion als auch in einer Reaktion.

2.2.4.1 Diffusion.

Hierbei wird als Diffusion der Stofftransport durch Platzwechsel individueller Atome oder Moleküle in kristallinen Festkörpern bezeichnet.

Der Hauptfaktor bei Diffusionvorgängen ist das Vorhandensein von örtlichen Konzentrationsgradienten da jedes System nach einem Konzentrationsausgleich strebt, um die höchste Entropie zu erreichen. Selbst wenn gar kein Unterschied in der chemischen Zusammensetzung vorliegt, kann ein Selbstdiffusionsvorgang durch Schwankungen in der Fehlstellenkonzentration stattfinden. Die Diffusion ist also ein Konzentrationsausgleich durch atomare oder molekulare Platzwechsel.

Das erste Ficksche Gesetz beschreibt den Stofftransport in Gasen, Lösungen und Festkörper als Funktion des Konzentrationsgradienten und der Zeit:

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot q \cdot \frac{dC}{dx} \quad [\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}]. \quad (2.13)$$

δn ist die durch den Querschnitt q in der Zeiteinheit dt unter dem Konzentrationsgefälle dC/dx (nur in Richtung x) wandernde Molekelzahl. D ist der Diffusionskoeffizient, ein Proportionalitätsfaktor, der bei gegebener Temperatur und für ein bestimmtes Medium die Zahl der in der Zeiteinheit diffundierenden Mole bei einem Querschnitt von 1cm^2 und dem Konzentrationsgefälle 1 angibt.

Der Diffusionskoeffizient D ist von der Art und der Kristallstruktur der beteiligten Werkstoffe abhängig und innerhalb einer Mischphase von deren Zusammensetzung, d.h. $D=D(C)$. Darüber hinaus zeigt D eine grobe Abhängigkeit von der herrschenden Grenzflächentemperatur der beiden Werkstoffpartner:

$$D(T) = D_0 \cdot e^{-Q/RT} \quad [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (2.14)$$

mit:

D_0 = Diffusionskoeffizient [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
 Q = Aktivierungsenergie der Diffusion [kJ/mol]
 R = allgemeine Gaskonstante [$\text{J/mol} \cdot \text{K}$]
 T = Grenzflächentemperatur [K]

Unter der Aktivierungsenergie ist der erforderliche Zusatzenergiebetrag zu verstehen, der zu einer Intensivierung der Gitterschwingungen beiträgt. Diese temperaturbedingte Vibration erhöht somit die Wahrscheinlichkeit für die Überwindung von Energieschwellen durch Wärmezufuhr. Beim thermischen Spritzen wird die thermische Aktivierung - d.h. die nötige Energie für den Diffusionsvorgang - durch den Wärmeinhalt der auftreffenden hochoberhitzen Spritzteilchen sowie durch mögliche Vorwärmung des Grundwerkstoffes eingebracht.

Bei erhöhter Grenztemperatur ist mit einer größeren Diffusionszone zu rechnen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß außer den Spritzparametern auch der Temperaturgradient zwischen den Spritztröpfchen und dem Substrat, der stark von den physikalischen Größen der beteiligten Werkstoffe abhängt, die Diffusion beeinflusst.

In dicht gepackten Strukturen erfolgt die Diffusion überwiegend durch einen thermisch aktivierten Platzwechsel von Atomen bzw. Molekülen mit benachbarten Leerstellen (s. Bild 12). Dieser Vorgang ist der bestimmende Platzwechselmechanismus durch Diffusion in reinen Metallen und in Substitutionsmischkristallen. Daraus ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Leerstellenkonzentration und Diffusionskoeffizienten.

Durch das Aufrauen als Vorbehandlung des Grundwerkstoffes wird eine höhere Leerstellenkonzentration sowie eine erhöhte Versetzungsdichte in der Oberfläche des Substrates erzeugt. Als Folge ist zu erwarten, daß die Diffusion durch die Erniedrigung der Aktivierungsenergie begünstigt wird, und somit einen bedeutsamen Anteil an der Haftung thermisch gespritzter Schichten erlangt.

Beim Aufspritzen eines Werkstoffes auf ein Substrat, das aus dem gleichen Material besteht, ist mit einer Selbstdiffusion zu rechnen⁴⁶. Der Stofftransport wird bei verschiedenartigen Spritz-/Grundwerkstoff-Kombinationen in beiden Richtungen verlaufen. Dieses ruft einen unscharfen Grenzübergang hervor.

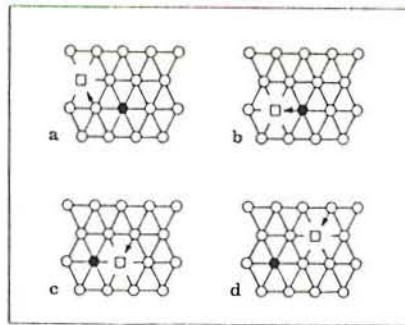


Bild 12. Mechanismus der Diffusion im Raumgitter mit Hilfe von Leerstellen⁴⁵.

Eine genügend präzise Berechnung der Diffusionsvorgänge beim thermischen Spritzen ist nicht durchführbar. Gründe dafür sind die Mitwirkung der Adsorption- bzw. Reaktionsschichten bei dem Benetzungsvorgang sowie die ständige Änderung der Leerstellenkonzentration und des Temperaturgradienten an der Grenze.

2.2.4.2 Chemische Reaktion.

Als Fortsetzung eines Diffusionsvorganges kann eine chemische Reaktion zwischen Spritzteilchen und dem Substrat auftreten. Dafür ist die chemische Affinität der beteiligten Stoffe und ein bestimmter Überschuß an innerer Energie (Aktivierungsenergie der Reaktion) notwendig. Eine mögliche chemische Reaktion ist mit einer negativen Bildungsenthalpie verbunden, wodurch die freie Reaktionsenthalpie des Gesamtsystems gesenkt wird. Dabei werden die Bildungen neuer Verbindungen und die bei der Diffusion auftretenden Mischkristallbildungen durch die chemische Reaktivität bzw. die Mischbarkeit der Partner begrenzt.

Die Freiereaktionsenthalpie gibt ein Maß für die Stabilität eines Systems und wird wie folgt dargestellt:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad [\text{kJ/mol}] \quad (2.15)$$

mit:

ΔH = Reaktionsenthalpie [kJ/mol]
 ΔS = Reaktionsentropieänderung des Systems [kJ/mol.K]
 T = Temperatur des Systems [K]

Damit entsteht die Möglichkeit den Ablauf einer Reaktion zu definieren:

$$\Delta G = \Sigma G_{\text{Prod}} - \Sigma G_{\text{Reakt}} \quad (2.16)$$

Daraus folgen drei Fälle:

- a. $\Delta G = 0$, die Phasen des Systems sind miteinander im Gleichgewicht
- b. $\Delta G > 0$, die Reaktanden sind stabil
- c. $\Delta G < 0$, die Reaktionsprodukte sind stabil.

Außer den thermodynamischen Betrachtungen - als Triebkraft - wird die Kinetik der Reaktion zwischen den Festkörpern durch die Mobilität der Reaktionspartner bestimmt.

Nach W.Gräfe⁸⁶ steigt die Haftfestigkeit der aufgespritzten Schicht mit der Zahl N der chemischen Bindungen:

$$N(t) = N_0 \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (2.17)$$

dabei ist N_0 , die Zahl der Spritzgutatome, die sich im physikalischen Kontakt mit dem Substrat befinden, und k die Geschwindigkeitskonstante, die proportional ist zu

$$k \approx \exp [-(E - p \cdot \Delta V - T_k \cdot \Delta S) / RT_k] \quad (2.18)$$

mit:

R = allgemeine Gaskonstante [kJ/mol.K]
 E = Aktivierungsenergie der Reaktion [kJ/mol]
 p = Anpreßdruck der Spritzteilchen auf die Substratoberfläche [MPa]
 ΔV = Volumeänderung infolge der Aktivierung [cm³]
 ΔS = Entropieänderung infolge der Aktivierung [kJ/mol.K]
 T_k = Temperatur der Kontaktfläche [K]

Daraus folgt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur T_k an der

Kontaktfläche und dem Druck p steigt, der von den Spritzteilchen auf das Substrat ausgeübt wird.

Beim thermischen Spritzen befindet sich die Substratoberfläche auf Grund ihrer Fehlerstellenkonzentration in einem reaktionsfreudigen Energiezustand. Dagegen liegt aber eine niedrige Oberflächentemperatur vor. Nach dem Aufprall der Spritzteilchen wird die Substratoberfläche aufgeheizt, bis die Substrat- und Teilchentemperaturen in der Grenzfläche angeglichen sind. Danach fallen sie gemeinsam in sehr kurzer Zeit ab. Eine zusätzliche Wärme wird durch den Aufprall nachfolgender Spritzteilchen geliefert. Dabei wird eine Erhöhung der Reaktionskinetik durch folgende Faktoren ermöglicht:

a. Zunahme der Teilchen- und Substrattemperatur

b. Aufrauen der Substratoberfläche

2.2.5 Bisherige Untersuchungen

In der Literatur wird über zahlreiche Untersuchungen über die Haftmechanismen thermisch gespritzter Schichten berichtet.

Die mechanische Verklammerung wird nach Auffassung verschiedener Autoren, der wesentlichste Haftmechanismus thermisch gespritzter Schichten bezeichnet²⁸.

Nach A. Matting und H.-D. Steffens²⁸ und H.-D. Steffens und K.-N. Müller⁴⁶ kommt der mechanischen Verklammerung nur eine untergeordnete Funktion zu. Bei der Erstarrung der Spritzteilchen an den Unebenheiten der Substratoberfläche sollen nicht nur die rein geometrischen Faktoren, sondern auch Kräfte, die Oberflächenspannungen und Schrumpfkkräfte darstellen, berücksichtigt werden. In den "Tälern" des Oberflächenprofils findet nach dieser Erklärung keine in ihrer Intensität vergleichbare Haftung der Teilchen statt. Die Autoren stützen ihre Ansicht darauf, daß der Bruch beim Stirnzugversuch spröde und mit einem scharfen Knall auftritt. Die nach der Theorie der mechanischen Verklammerung als Anker dienenden Bereiche müßten sich

jedoch, aufgrund unterschiedlicher Geometrie und sich daraus ergebender verschiedener Belastungsfähigkeit, nicht gleichzeitig, sondern zeitlich nacheinander abtrennen lassen.

Als weiteren Beweis dafür, daß der Verankerung der Spritzteilchen nur eine sekundäre Rolle bei der Gesamthaftung zukommt, wird die ausgezeichnete Haftung von z.B. Molybdän⁵² und NiAl-Schichten⁵³ auf geschliffenen und mechanisch polierten Stahloberfläche genannt. Sowohl Reaktionsschichten zwischen der Molybdän-Schicht und dem Stahl-Substrat als auch ein epitaktisches Kristallwachstum^{54,55} von Mo-Schichten wurden von verschiedenen Autoren nachgewiesen. Bei einer NiAl-Schicht auf Stahl als Substrat ist jedoch das Vorhandensein einer chemischen Reaktion zwischen den Haftpartnern noch umstritten^{56,53}.

Nach H.Meyer⁵⁰ beruht die Haftung thermisch gespritzter keramischer Schichten vorwiegend auf einer mechanischen Verzahnung. Die Haftfestigkeit einer Schicht nimmt mit abnehmender Härte des Grundwerkstoffes ab, z.B. in der Reihenfolge Stahl, Aluminium, Graphit.

Gemäß den Ergebnissen von V.L.Golego u. V.G.Ponomarcuk⁵¹ ist bei plasmasgeprägten Nickelschichten die Haftfestigkeit immer dann am besten, wenn die Rauhtiefe der Substratoberfläche und Teilchengröße des Pulvers etwa gleich sind.

G.Durmann und F.N.Longo⁵⁷ haben die Haftfestigkeit von Al_2O_3 - TiO_2 -, Cr_2O_3 - TiO_2 - und Al_2O_3 -Schichten an drei verschiedenen Substraten, nämlich Kohlenstoffstahl, Aluminium und Titan unter unterschiedlichen Vorbehandlungen des Substrats untersucht (Tabelle 2). Dabei konnte die Bildung von Reaktionsschichten zwischen Al_2O_3 - TiO_2 -Schicht und glattem vorgewärmtem Aluminium-Substrat festgestellt werden.

Darauf wurde eine fast dreifach höhere Haftfestigkeit dieser Schicht gegenüber der, die auf dem mit Al_2O_3 gestrahlten Al-Substrat aufgebracht war, zurückgeführt. Da der Bruch bei der Haftfestigkeitsermittlung an allen Al_2O_3 - TiO_2 -Schicht/Substraten in der Grenze Schicht/Substrat verlief, war

die kohäsive Kraft der Schicht jedoch noch größer als die adhäsive Kraft Schicht/Substrat.

Tabelle 2. Haftfestigkeit in [MPa] von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ -, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ - und Al_2O_3 -Schichten an verschiedenen Substraten nach ⁵⁷. Das Vorwärmen des Substrats (Vw in der Tabelle) wurde als Vorbehandlung durchgeführt, um einen hohen Oxidationsgrad zu erreichen. Hierbei bedeutet "glatt" eine geschliffene Oberfläche.

Substrat/Vorbehandlung	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	Al_2O_3
C-Stahl / Al_2O_3 -gestrahlt	28,9	24,7	9,7
Al / Al_2O_3 -gestrahlt	10,8	---	---
Al-glatt/ 600°C-Vorwärmen	28,2	kH	kH
Ti-glatt/ 600°C-Vorwärmen	15,9	kH	kH

kH= keine Haftung

Al_2O_3 -gestrahlt= Oberfläche des Substrats wurde mit Korund gestrahlt.

Diffusionsschichten zwischen plasmagespritzten Al-Schichten und Stahl-Substraten konnten von M.J.Round⁵⁸ nachgewiesen werden. Beim Flammgespritzen derselben Kombination Schicht/Substrat wurde jedoch kein Diffusionsvorgang festgestellt und die entstehende Haftung wurde lediglich auf die mechanische Verklammerung zurückgeführt. Die ermittelte Haftfestigkeit der plasmagespritzten Schichten waren um einem Faktor 2,5 größer als bei der flammgespritzten Schicht.

Bei der Beschichtung von grobkeramischem Grundmaterial (hochwertige tonerdereiche Steinsorte) mit TiN stellt S.Janes⁵⁹ fest, daß die Haftung der Schichten mit der Oberflächenrauigkeit des Substrats zunahm. Die Erhöhung der Haftfestigkeit führt der Autor auf eine mechanische Verklammerung zurück (s. Bild 13). Bei der Beschichtung von Cr_2O_3 auf dem gleichen Substrat wurde auf Grund einer chemischen Reaktion bzw. Mischkristallbildungen zwischen Schicht und Korundkörnern des Substrats eine höhere Haftfestigkeit festgestellt.

Keramische bzw. grobkeramische Werkstoff-Kombinationen beim Plasmaspritzen wurden von A.A.Shershnev und Mitarbeitern⁶⁰ ebenfalls untersucht. Alle Werkstoff-Kombinationen - kubisches ZrO_2 auf Periklas, Schamotte und

Korund, sowie Al_2O_3 auf Schamotte, Korund und Graphit - zeigten dabei eine ausgezeichnete Haftung, obwohl keine chemische Reaktion zwischen den Schichten und Substraten nachgewiesen wurde, da die chemischen Zusammensetzungen der Schicht bzw. des Substrats in den Grenzbereichen konstant geblieben sind und scharfe Grenzübergänge Schicht/Substrat durch mikroskopische Untersuchungen festgestellt wurden.

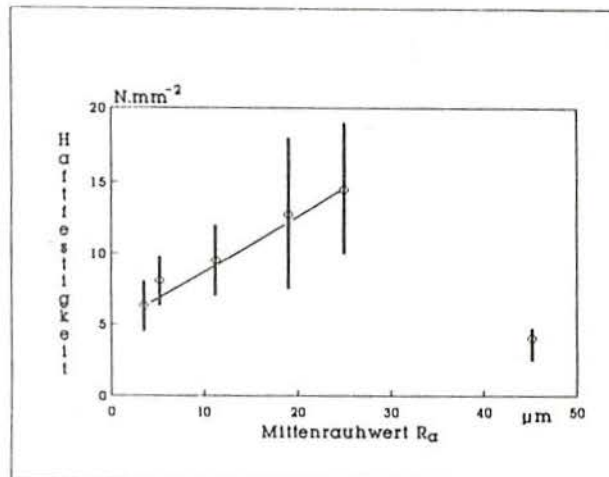


Bild 13. Abhängigkeit der Haftfestigkeit von plasmagespritzten TiN-Schichten vom Mittlenrauhwert R_a des Grundmaterials⁵⁹.

Eine physikalische Adhäsion über Nebenvalenzkräfte (van-der-Waalsche Kräfte) vermag die höchsten vorkommenden Haftkräfte zu erklären, wie eine Berechnung verschiedener Haftpartner-Kombinationen zeigt⁶¹. Darauf haben A. Matting und H.-D. Steffens²⁸ die aufgetretene Haftung beim Plasmaspritzen von E-Kupfer auf Stahl-St 37 und bei Flammgespritzten von verschiedenen Kombinationen zurückgeführt. In der selben Untersuchung wurden auch epitaktisches Kristallwachstum und Selbstdiffusionsvorgänge bei gleichartigen Schicht- und Substratwerkstoffen nachgewiesen.

Nach H.-D. Steffens und H. Kayser⁶² ist die Wärmeeindringzahl des Substrates ein einflussreicher Faktor auf die Grenzflächentemperatur. Bei erhöhter Grenzschichttemperatur ist mit einer größeren Diffusionszone zu rechnen. Da

die Grenztemperatur nicht nur Diffusionvorgänge zwischen Schicht und Substrat begünstigt, sondern alle Haftmechanismen, die temperaturabhängig sind, könnte das Vorwärmen der Substratoberfläche eine Steigerung der Haftung bei verschiedenen metallischen Werkstoff-Kombinationen hervorrufen^{62,63}.

2.3. Zusammenfassung und Folgerung aus dem Literaturstudium

Das Plasmaspritzen ist von zahlreichen Parametern abhängig, die sich z.T. auch gegenseitig beeinflussen. Um eine von der Qualität her hochwertige Beschichtung zu gewährleisten, müssen die Einflüsse der verschiedenen Spritzparameter auf das Verfahren abgestimmt werden.

Die Plasmaleistung, Spritzabstand u. -dauer u.a. und deren Zusammenwirken auf die Teilchengeschwindigkeit, -temperatur, sowie die Materialeigenschaften der beteiligten Werkstoffe sind dabei ausschlaggebende Faktoren.

Die Effizienz der Plasmatechnik läßt sich letztlich von der Haftung der aufgetragenen Schicht bestimmen. Dabei sind unterschiedliche Haftmechanismen zu erkennen:

- a. mechanische Verklammerung
- b. physikalische Adhäsion
- c. Chemisorption - Epitaxie
- e. stoffliche Wechselwirkung (Diffusion bzw. chemische Reaktion)

Die mechanische Verklammerung setzt eine raue Substratoberfläche voraus, worauf die Spritzteilchen Spitzen als Anker vorfinden, an denen sie fest verklammert werden können. Sie ist der am häufigsten zitierte Mechanismus der Haftung beim thermischen Spritzen. Ihre Bedeutung ist aber für den gesamten Haftmechanismus in der Literatur sehr umstritten.

Da das Entstehen der physikalischen Adhäsion athermisch ist und auch keiner Aktivierungsenergie bedarf, kann sie nicht sämtliche Erscheinungen beim Haftprozeß an der Grenzschicht erklären. Diese sind vielmehr thermischer Natur. In anderen Fällen - meistens beim Flamspritzen - scheint sie jedoch der überwiegende Haftmechanismus zu sein.

Der Chemiesorption kommt im Falle der Deutung der Haftmechanismen von Spritzschichten eine Vermittlerrolle zu. Sind Temperatur und Wärmeinhalt der Spritzteilchen hoch genug, so können eine orientierte Rekristallisation der Spritzteilchen auf energieaktiven Gitterbereichen des Grundwerkstoffes - besonders bei vom Werkstoff her gleichartigen Schicht/Substrat-Kombinationen -, sowie eine Diffusion in beiden Richtungen Schicht/Substrat eintreten.

Da die nach dem Teilchen/Substrat-Kontakt hohe Temperatur sowie die energetisch günstige Struktur der Substratoberfläche für einen schnellen Verlauf von Reaktionen vorteilhafte Bedingungen schaffen, können unter Umständen auch anomale Diffusionsprozesse in Form von Reaktionen unter Bildung neuer Phasen stattfinden. Dabei sind die chemische Affinität bzw. die Mischbarkeit der beteiligten Werkstoffe zu berücksichtigen.

Bei fast allen Untersuchungen der Haftung - und ihre mögliche Steigerung - zwischen thermisch gespritzten Werkstoffen wird eine Vorbehandlung der Substratoberfläche als sinnvoll empfohlen. Das kann im Sinne eines chemischen Ätzens - bzw. Strahlung mit Hartstoffen - oder eines Vorwärmens der zu bespritzenden Oberfläche geschehen.

Die Erhöhung der Oberflächenrauigkeit ruft nicht nur ein anderes Rauheitsprofil sondern auch eine Zunahme der freien Oberflächenenergie hervor. Dadurch ist zu erwarten, daß sowohl die mechanische Verklammerung als auch die Intensität der anderen Haftmechanismen, die von der spezifischen Grenzfläche Schicht/Substrat abhängig sind, begünstigt werden.

Das Vorwärmen des Grundwerkstoffes ermöglicht, daß das auftreffende Spritzteilchen bei dem Aufprall eine aufgeheizte Kontaktfläche mit dem Substrat

vorfindet. Damit werden alle temperaturabhängigen Haftmechanismen - gemäß dem Arrhenius-Gesetz - mit erhöhter Kinetik wirksamer.

Die Rolle der Eigenspannungen, mit welchen jede thermisch bespritzte Schicht wegen Materialeigenschaftsgradienten im Grenzbereich Schicht/Substrat behaftet ist, wird in der Literatur übereinstimmend beschrieben. Sie verursachen eine Abnahme der adhäsiven Kräfte durch die Bildung von Mikrorissen bei Zugspannungen und sogar ein Abplatzen der Schicht bei hohen Druckspannungen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Haftung einer plasmagespritzten Schicht aus einer Summe verschiedener Anteile von Haftmechanismen resultiert, die sich getrennt auswirken oder sich überlappen. Wenn die Wirkung der Eigenspannung dazu in Betracht kommt, kann man somit zu einem generellen Zusammenhang kommen:

$$H = h_{(mV)} + h_{(pA)} + h_{(cR)} + h_{(cS)} + h_{(EP)} + h_{(Diff)} - \sigma_{(E)}.$$

Diese Gleichung stellt den Anteil der einzelnen Faktoren an der Gesamthaftung (H) dar. Diese einzelnen Größen sind:

$[h_{(mV)}]$ = mechanischen Verklammerung

$[h_{(pA)}]$ = physikalischen Adhäsion

$[h_{(cR)}]$ = chemischen Reaktion

$[h_{(cS)}]$ = Chemisorption

$[h_{(EP)}]$ = Epitaxie

$[h_{(Diff)}]$ = Diffusion

$[\sigma_{(E)}]$ = Eigenspannung.

3. Aufgabestellung

In der vorliegenden Arbeit soll eine systematische Untersuchung zum Einfluß der Haftung keramischer plasmagespritzter Schichten auf keramischen Substraten durchgeführt werden.

Es soll dadurch ein besseres Verständnis jener Einflußfaktoren erreicht werden, die bei einer gegebenen Werkstoffkombination die Haftung eines Keramik/Keramik-Überganges beeinflussen. Damit stellen sich folgende Aufgaben:

1. Bestimmung der Haftfestigkeit bzw. Grenzflächenfestigkeit der Schicht auf dem Substrat.

2. Untersuchungen zur Beeinflussung der Materialeigenschaften auf die resultierende Haftung.

3. Untersuchung des Entstehens von Eigenspannungen in der gespritzten Schicht und deren Einfluß auf die Haftung der Schicht.

4. Untersuchung der verschiedenen Haftmechanismen mit besonderem Augenmerk auf ihre Bedeutung für die Gesamthaftung der aufgetragenen Schicht.

5. Als Schlußfolgerung sollen die Zusammenhänge der verschiedenen Faktoren, die generell für das Plasmaspritzen von keramischen Werkstoffen auf keramischen Substraten gelten, dargestellt werden.

4. Experimenteller Teil

4.1 Ausgangsmaterialien

In der Plasmatechnik werden am häufigsten - wenn es sich um Korrosionsschutz-, Verschleißschutz- oder Wärmedämmschichten handelt - folgende keramische Werkstoffe angewendet:

- Metalloxide: Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , TiO_2 , HfO_2
- Karbide: HfC , WC , TaC
- Boride: ZrB_2 , TiB_2 , TaB_2 und CrB
- Nitride: ZrN , TiN , TaN

Für die Auswahl der als Grund- bzw. Spritzwerkstoff dienenden Materialien wurde als Kriterium ein möglichst breites Spektrum von Eigenschaftswerten sowohl des Spritzgutes als auch des Grundwerkstoffes berücksichtigt, wobei chemische, physikalische, mineralogische und mechanische Eigenschaften bzw. Kenngrößen in Frage kommen. Es wurde damit versucht unterschiedliche Materialeigenschaftsgradienten zwischen den verschiedenen Schicht/Substrat-Kombinationen zu erzielen.

4.1.1 Grundwerkstoffe

Die ausgewählten Werkstoffe, die verspritzt werden sollen, haben alle gemeinsam eine hohe Reinheit und eine für das Plasmaspritzverfahren erforderliche gute Temperaturbeständigkeit.

Als Substrate wurden folgende Werkstoffe ausgewählt:

- Al_2O_3 : Feinkeramischer Werkstoff, hergestellt von der Firma Friedrichsfeld GmbH und mit AL-25 bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Werkstoff mit AL abgekürzt.

-MgO: Feinkeramischer Werkstoff, hergestellt von der Firma Friedrichsfeld GmbH und mit MG-25 bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Werkstoff mit MO abgekürzt.

-Al₂TiO₅: Feinkeramischer Werkstoff, hergestellt von der Firma Didier-Werke AG und mit DICERON AT bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Werkstoff mit AT abgekürzt.

-ZrO₂ (PSZ-MgO): Feinkeramische Werkstoff, hergestellt von der Firma Didier-Werke AG und mit DICERON Z-95-P bezeichnet ist. Es handelt sich um ein mit MgO teilstabilisiertes ZrO₂. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Werkstoff mit ZO abgekürzt.

Tabelle 3 stellt die physikalischen und mineralogischen Eigenschaften der als Substrate ausgewählten Werkstoffe zusammen. Tabelle 4 zeigt die chemische Zusammensetzung dieser Werkstoffe.

Tabelle 3. Physikalische und mechanische Eigenschaften der als Substrate ausgewählten Werkstoffe, wobei ^a)gemessen nach DIN 51065/T1; ^b)nach ⁶⁵; ^c)Angabe des Herstellers; ^d)nach ⁷⁹ und ^e)berechnet bedeuten.

Physikal. Daten	Werkstoff	Al ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂	Al ₂ TiO ₅
Dichte ^a [g/cm ³]		3,1	2,71	4,72	3,26
theor. Dichte ^b [g/cm ³]		3,98	3,77	5,76	3,68
Schmelzpunkt [°C]		2030 ^c	2600 ^c	2620 ^c	1894 ^b
C _p ^d bei -RT [J/KgK]		1140 ^d	1210 ^d	560 ^d	1040 ^d
WLF bei -RT [W/mK]		20 ^c	12 ^c	1,6 ^c	2,0 ^c
b ^e bei -RT [kJ/m ² s ^{1/2} K]		9,5	7,3	2,3	2,8
WAK 0-1000°C [10 ⁻⁶ /K]		8,0 ^c	13 ^c	7,5 ^c	2,0 ^c
Kristallsystem		orthor.	kubisch	kubisch	orthor.

C_p= Spezifische Wärme
WAK= Wärmeausdehnungskoeffizient
WLF= Wärmeleitfähigkeit
b= Wärmeeindringzahl

Tabelle 4. Chemische Zusammensetzung der als Substrate ausgewählten Werkstoffe.

Werkstoff	Al ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂	Al ₂ TiO ₅
Al ₂ O ₃ %	99,40	0,40	0,10	55,40
MgO %	0,17	93,60	2,80	0,25
ZrO ₂ %	----	----	92,80	----
TiO ₂ %	----	0,10	0,23	41,30
SiO ₂ %	0,30	4,00	1,30	2,50
Fe ₂ O ₃ %	0,06	0,17	0,71	0,10
CaO %	0,02	1,70	0,03	0,02
Na ₂ O %	<0,10	----	n.b.	0,12
HfO ₂ %	----	----	1,92	----
P ₂ O ₅ %	0,15	----	----	----
K ₂ O %	----	----	----	0,12
GV. %	-0,07	-0,17	0,08	-0,10

4.1.2 Spritzwerkstoffe

Gemäß der Theorie lassen sich beim Plasmaspritzen alle bei der Spritztemperatur nicht zersetzende Materialien verspritzen. Bei der Auswahl der zu verspritzenden keramischen Werkstoffe wurde ihr Verhalten in der Plasmaflamme berücksichtigt, um eine stoffliche Veränderung des Spritzteilchens zu vermeiden.

Folgende handelsübliche Pulverwerkstoffe wurden in der vorliegenden Arbeit verspritzt:

-Cr₂O₃: gesintert, von der Firma Hermann C.Starck, Berlin, hergestellt und mit AMPERIT-700.1 bezeichnet. Die Korngröße liegt zwischen 73 und 20µm. Die Kornform ist blockig, abgerundet (s. Bild 14). In der vorliegenden Arbeit wird dieser Spritzwerkstoff mit cr abgekürzt.

Das Chromoxidspritzpulver hat eine charakteristische grün-schwarze Farbe aufgrund seines unterstöchiometrischen Sauerstoffanteils (Cr₂O_{3-x})⁶⁶. Cr₂O₃ läßt sich gut spritzen. Die Cr₂O₃-Schichten haben eine niedrige Porosität, eine hohe Härte und einen niedrigen Reibungskoeffizienten. Das Entstehen von metastabilen Phasen ist nicht zu erwarten. Dagegen ist eine Reduktion zum metallischen Cr in der Schichtstruktur möglich⁶⁷. Unter

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

ungünstigen Spritzbedingungen nimmt der hohe Partialdruck des Sauerstoffs bei steigenden Temperaturen im Plasma Werte an, die auf einen hohen Sauerstoffverlust im Chromoxid hinweisen. Das als Schicht verbleibende Chromoxid hat meist metallischen Charakter⁶⁸.

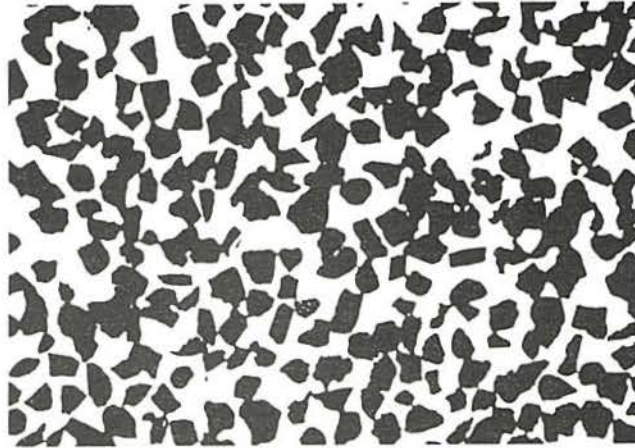


Bild 14. Kornform des verspritzten Cr₂O₃.

Cr₂O₃ wird hauptsächlich für Korrosions- und verschleißbeständige Keramikschichten eingesetzt und überall dort, wo gleichzeitig auftretender korrosiver Reib-, Gleit- und Abrasionsverschleiß reduziert werden soll^{69,70,71,72}.

-TiO₂: gesintert, wird von der Firma Hermann C. Starck, Berlin, hergestellt und mit AMPERIT-780 bezeichnet. Die Korngröße liegt zwischen 51 und 10µm. Die Kornform ist blockig, scharfkantig (s. Bild 15). In der vorliegenden Arbeit wird dieser Spritzwerkstoff mit to abgekürzt.

Das Titandioxidspritzpulver ist schwarz aufgrund seines unterstöchiometrischen Sauerstoffsanteils (TiO_{1,1}) (s. Tabelle 5)^{66,73}. TiO₂ läßt sich gut

spritzen. Das Plasmaspritzen von TiO_2 -Pulvern gibt sehr dichte und glatte Schichten mit geringer Härte, vergleichbar mit Al_2O_3 . Sie werden meistens in Mischungen mit Cr_2O_3 bzw. Al_2O_3 eingesetzt. Das Entstehen von metastabilen Phasen ist ebenfalls nicht zu erwarten.

Tabelle 5. Farbe der verschiedenen unterstöchiometrischen TiO_2 -Produkte.

Titandioxid	Farbe
TiO_2	farblos-weiß
$\text{TiO}_{1,995}$	gelblich(-weiß)
$\text{TiO}_{1,99}$	bräunlich(-gelb)
$\text{TiO}_{1,9}$	graublau(-schwarz)



Bild 15. Kornform des verspritzten TiO_2 .

-TiN: gesintert, von der Firma Hermann C. Starck, Berlin, hergestellt und mit AMPERIT-933 bezeichnet. Die Korngröße liegt zwischen 61 und $5\mu\text{m}$. Die Kornform ist vorwiegend rundlich (s. Bild 16). In der vorliegenden Arbeit wird dieser Spritzwerkstoff mit tn abgekürzt.

Das Titanitridspritzpulver hat eine charakteristische gelb-braune Farbe

und läßt sich gut spritzen. Das Plasmaspritzen von TiN-Pulvern gibt dichte und harte Schichten. Sie werden meistens in sauerstofffreier Atmosphäre als korrosions- bzw. verschleißbeständige Schichten eingesetzt⁷⁴. Die Bildung von TiO₂ unter normalen Plasmaspritzbedingungen wird durch die Verwendung von N₂ als Plasmagas minimiert. Das Entstehen von metastabilen Phasen ist ebenfalls nicht zu erwarten.

-ZrO₂ (CaO stab.) 90/10: gesintert, von der Firma Hermann C. Starck, Berlin, hergestellt und mit AMPERIT-803 bezeichnet. Die Korngröße liegt zwischen 61 und 15µm. Die Kornform ist blockig, scharfkantig (s. Bild 17). Seine Farbe ist weiß. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Spritzwerkstoff mit zo abgekürzt.

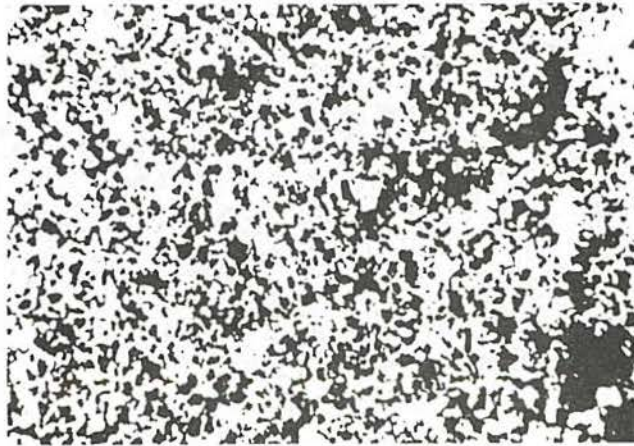


Bild 16. Kornform des verspritzten TiN.

Von reinem Zirkondioxid sind eine monokline, tetragonale und kubische Modifikation bekannt. Diese Modifikationen wandeln sich reversibel in bestimmten Temperaturbereichen um, wobei eine Volumenänderung von 9% während der

monoklinen-tetragonalen Phasenumwandlung bei etwa 1000°C eintritt⁷⁵ und die aufgespritzte Schicht infolge Abplatzens zerstört werden kann⁶⁸.

Durch Zugabe geeigneter zwei- bzw. dreiwertiger Metalloxide ist es möglich, die kubische Phase zu stabilisieren. Die Stabilisierung der oberhalb 2300°C beständigen kubischen Modifikation muß jedoch je nach den Spritzbedingungen hinreichend beständig sein, daß selbst ein Abdampfen des Stabilisierungs-oxids nicht zu einer Gitterumwandlung führt (Tabelle 6)⁶⁸.

CaO-stabilisiertes ZrO₂ läßt sich gut spritzen und wird wegen seiner ausgezeichneten Hitze- und Temperaturwechselbeständigkeit vor allem im Ofen- und Stahlwerksbereich als Oberflächenbeschichtung gegen Korrosion, abrasiven Verschleiß und als Wärmeisolator eingesetzt. Die Schichthärte ist jedoch niedrig.

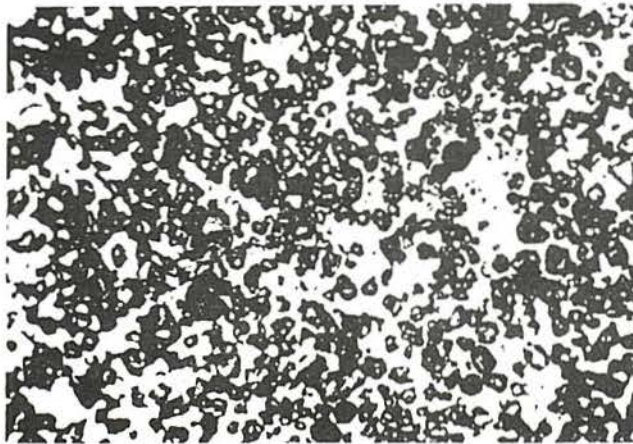
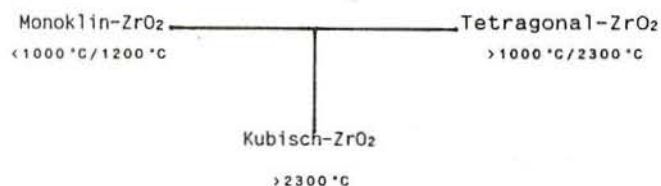


Bild 17. Kornform des verspritzten ZrO₂.

Tabelle 6. Modifikationen von Zirkonoxid⁶⁸.

-Al₂TiO₅ (MgO, SiO₂ stab.): schmelzstabilisiert, wird von der Firma Hüls Troisdorf AG hergestellt und mit ATG-3 bezeichnet. Die Korngröße liegt zwischen 73 und 10µm. Die Kornform ist blockig, scharfkantig (s. Bild 18). Die Farbe ist schwarz. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Spritzwerkstoff mit at abgekürzt.

Al₂TiO₅ ist eine stöchiometrische Verbindung zwischen Al₂O₃ und TiO₂, die in zwei Modifikationen existiert: einer Hochtemperaturmodifikation (α-Al₂TiO₅), deren Stabilitätsbereich zwischen 1820 und 1860°C liegt und einer Tieftemperaturmodifikation (β-Al₂TiO₅), die oberhalb ca. 1300°C bis 1820°C stabil ist. Im Temperaturbereich zwischen 800 bis 1300°C zerfällt das Al₂TiO₅ in die Ausgangskomponenten Al₂O₃ und TiO₂. Der Zerfall des Aluminiumtitanats in diesem Temperaturbereich kann durch Zusätze von MgO, MgTi₂O₅, Fe₂O₃, und SiO₂ teilweise bis völlig verhindert werden⁷⁶.

Das stabilisierte Al₂TiO₅ als Spritzpulver findet Einsatz überall dort, wo eine bzw. die Kombination seiner drei charakteristischen Materialeigenschaften - nämlich sehr niedrige Wärmedehnung und Wärmeleitfähigkeit sowie die für keramische Werkstoffe ungewöhnlich hohe Elastizität - von Bedeutung sind.

Die Korngrößenverteilungen der verspritzten Pulver wurden nach der Laser-Beugungsspektren-Methodik^{77,78} ermittelt (Bilder 19 bis 23). Bilder 24 bis 28 zeigen die Röntgenbeugungsanalysen der in der Plasmaflamme verspritzten Pulver. In Tabelle 7 werden die Stoffwerte der als Spritzpulver ausgewählten Werkstoffe dargestellt. Tabelle 8 zeigt die chemische Zusammensetzung dieser Werkstoffe.

Tabelle 7. Stoffwerte der als Spritzpulver ausgewählten Werkstoffe, wobei ^a)nach ASTM-B329-81; ^b)nach ASTM-B217-77; ^c)nach ⁶⁵; ^d)nach ⁷⁹; und ^e berechnet bedeuten.

Stoffwert	Spritzwerkstoff	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	TiN	ZrO ₂	Al ₂ TiO ₅
Schüttdichte ^a [g/cm ³]		2,4	1,75	2,10	2,05	1,10
Fließverhalten ^b s/50g		neg	neg	neg	neg	neg
theor. Dichte ^a [g/cm ³]		5,21	4,25	5,40	5,20	3,68
Schmelzpunkte [°C]		2275	1867	2950	2677	1894
Cp ^d bei -1000°C [J/kgK]		860	960	880	620	1060
WLF bei -1000°C [W/mK]		10	3,3	50	2,5	4,0
b ^e bei -1000°C [kJ/m ² s ^{1/2} K]		6,7	3,6	15,4	2,8	3,9
ΔHs [kJ/kg]		3800	2040	2270	3630	2570
DMF [kJ·(cm/g) ^{3/2}]		1665	1063	996	1562	1247
WAK 0-1000°C [10 ⁻⁶ /K]		8,4	9,0	9,4	7,6	1,5
Kristallsystem		hexag. tetrag.	kub.	kub.		orthor.

C_p= Spezifische Wärme
 WAK= Wärmeausdehnungskoeffizient
 WLF= Wärmeleitfähigkeit
 b= Wärmeeindringzahl
 ΔHs= Die zum Schmelzen eines Stoffes erforderliche Wärmemenge
 DMF= Schwierigkeitsfaktor des Schmelzens

Tabelle 8. Chemische Zusammensetzung der Spritzwerkstoffe.

Spritzwerkstoff	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	TiN	ZrO ₂	Al ₂ TiO ₅
Cr ₂ O ₃ %	99,60	----	----	----	----
TiO ₂ %	0,03	99,79	----	----	32,75
TiN %	----	----	98,40	----	----
ZrO ₂ %	----	----	----	87,00	3,00
Al ₂ O ₃ %	----	----	----	----	53,80
SiO ₂ %	0,04	0,14	----	0,25	7,90
Fe ₂ O ₃ %	0,07	0,07	0,30	0,13	0,20
CaO %	0,03	----	----	10,56	<0,50
HfO ₂ %	----	----	----	1,78	----
MgO %	----	----	----	0,10	2,10

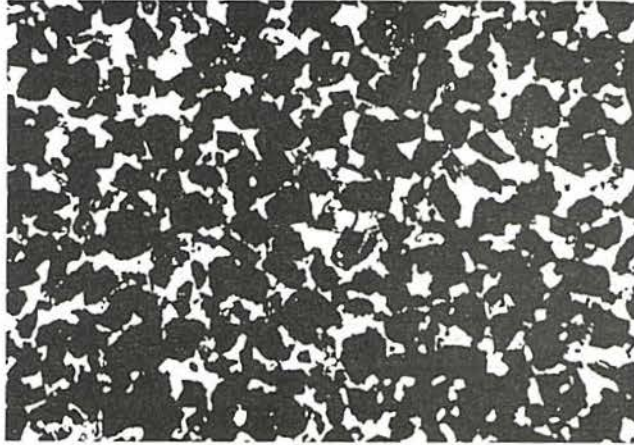


Bild 18. Kornform des verspritzten Al_2TiO_5 .

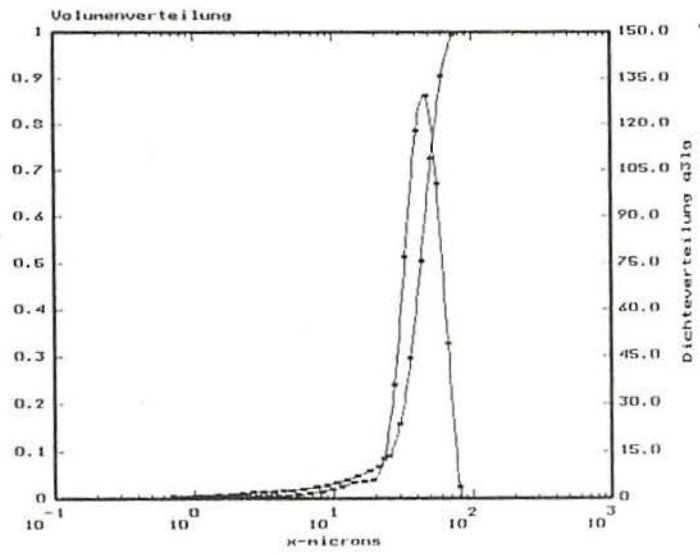


Bild 19. Korngrößenverteilung des gespritzten Cr_2O_3 nach der Laser-Beugungsspektren-Methodik^{77,78}. Mittelwert $43\mu\text{m}$.

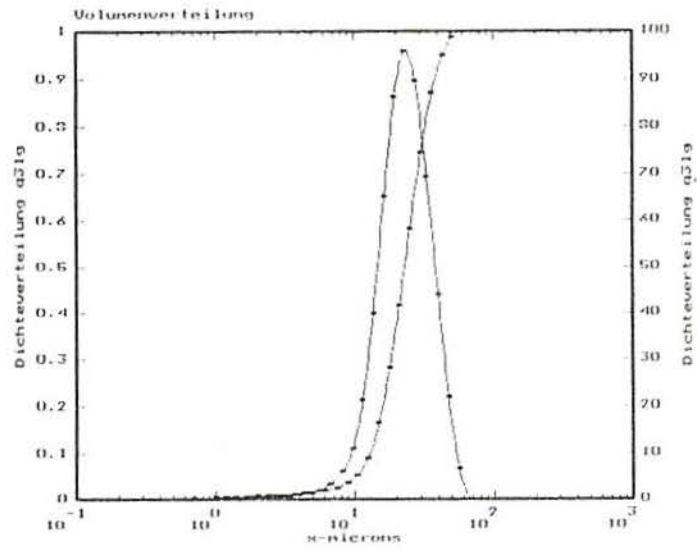


Bild 20. Korngrößenverteilung des gespritzten TiO_2 nach der Laser-Beugungsspektren-Methodik^{77, 78}. Mittelwert $23\mu\text{m}$.

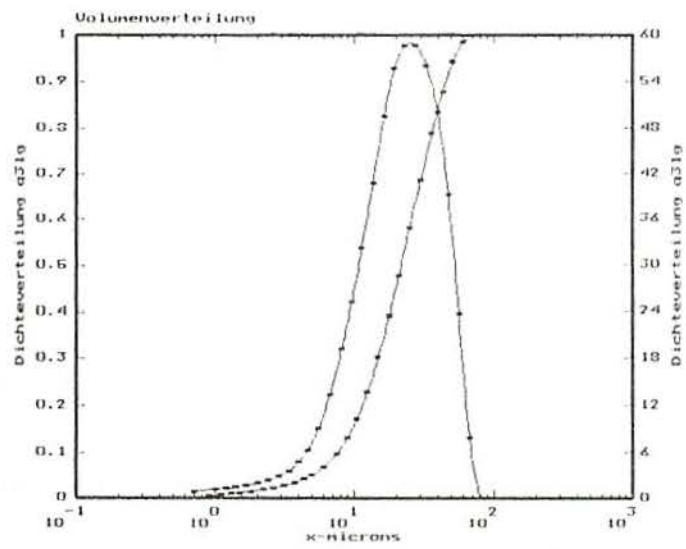


Bild 21. Korngrößenverteilung des gespritzten TiN nach der Laser-Beugungsspektren-Methodik^{77, 78}. Mittelwert $22\mu\text{m}$.

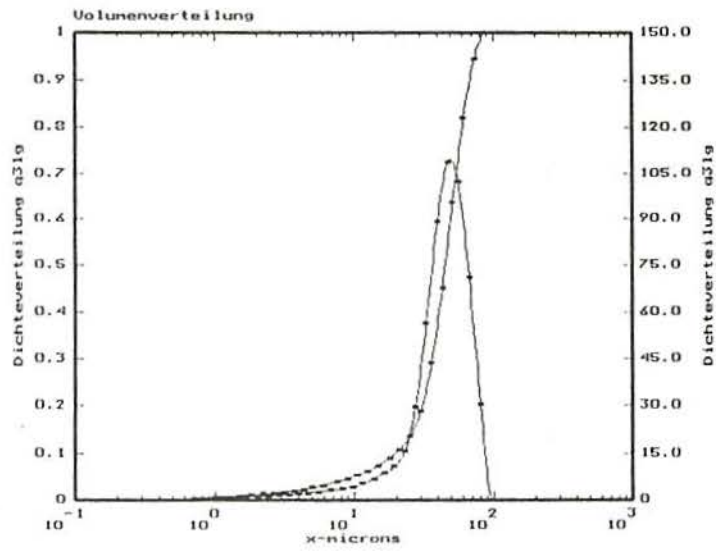


Bild 22. Korngrößenverteilung des gespritzten ZrO_2 nach der Laser-Beugungsspektren-Methodik^{77, 78}. Mittelwert $32\mu m$.

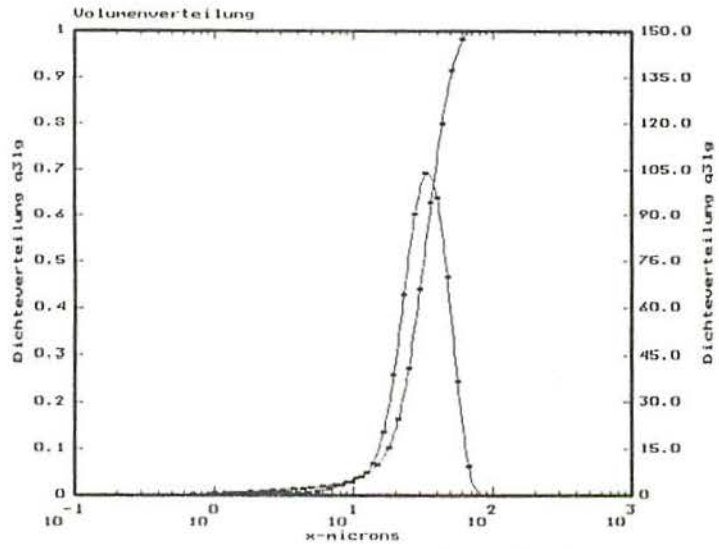


Bild 23. Korngrößenverteilung des gespritzten Al_2TiO_5 nach der Laser-Beugungsspektren-Methodik^{77, 78}. Mittelwert $45\mu m$.

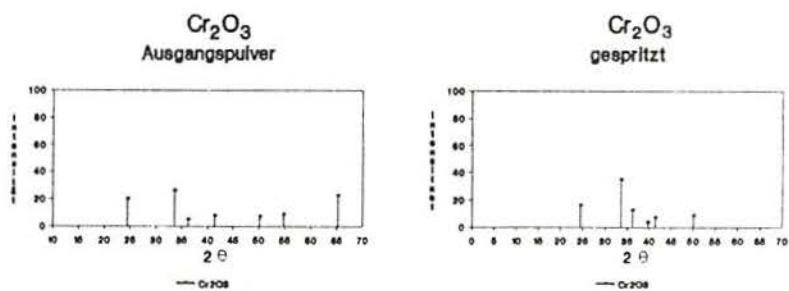


Bild 24. Röntgenbeugungsanalysen des in der Plasmaflamme gespritzten Cr₂O₃.

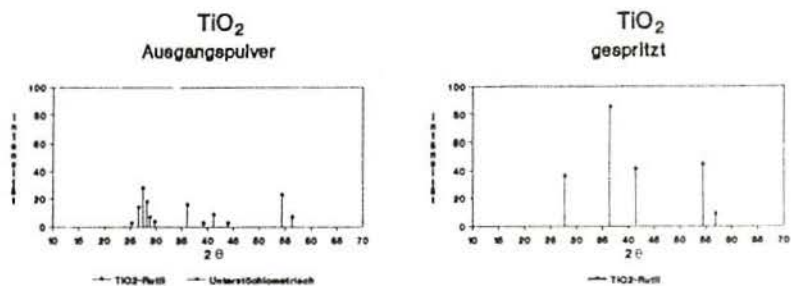


Bild 25. Röntgenbeugungsanalysen des in der Plasmaflamme gespritzten TiO₂.

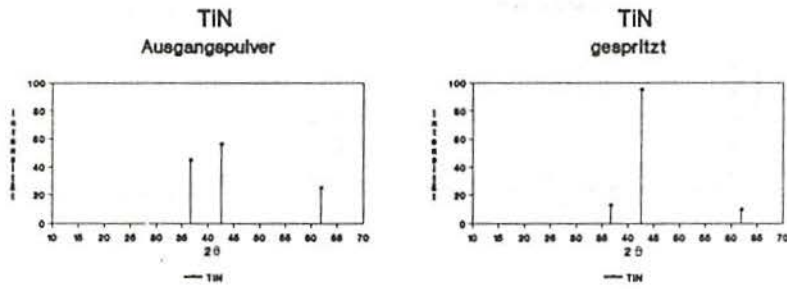


Bild 26. Röntgenbeugungsanalysen des in der Plasmaflamme gespritzten TiN.

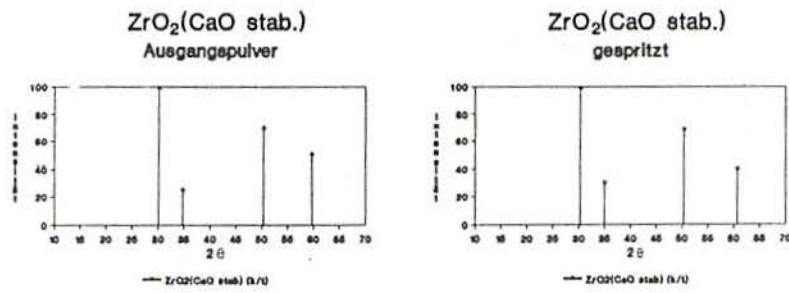


Bild 27. Röntgenbeugungsanalysen des in der Plasmaflamme gespritzten ZrO₂ (CaO stab.). k=Kubisch-ZrO₂; t=Tetragonal-ZrO₂.

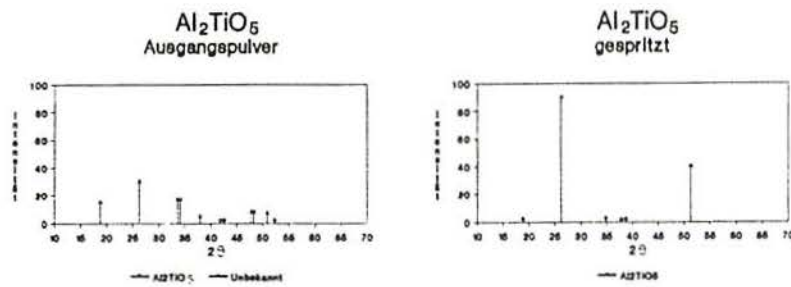


Bild 28. Röntgenbeugungsanalysen des in der Plasmaflamme gespritzten Al_2TiO_5 .

4.1.3 Schicht/Substrat-Kombinationen

Die ausgewählten Schicht/Substrat-Kombinationen - in ihren abgekürzten Form-lauten:

CrAl (Cr_2O_3 Spritzpulver - Al_2O_3 Substrat)

Volumendiffusion und eine lückenlose Mischbarkeit vom Typ des Substitutionsmischkristalles zwischen Cr_2O_3 und Al_2O_3 dürfen bei dieser Kombination erwartet werden, da beide Oxide im gleichen Strukturtyp kristallisieren und die Zelldimensionen nicht sehr verschieden sind (s. Bild 29). Eine chemische Reaktion ist jedoch nicht möglich.

Beide Werkstoffe kristallisieren in einer hexagonalen Kristallstruktur mit ähnlichen Gitterparametern. Dieses ist eine günstige Bedingung für epitak-

tisches Kristallwachstum des Cr_2O_3 auf Al_2O_3 .

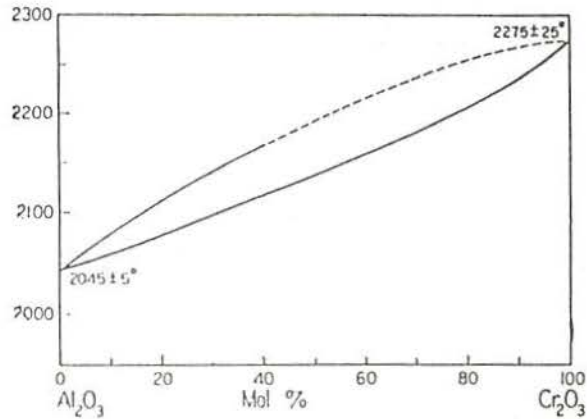


Bild 29. Das System $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Cr_2O_3 und Al_2O_3 haben einen sehr ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Cr_2O_3 besitzt eine kleinere Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu der von Al_2O_3 , d.h. $\kappa_{\text{Cr}}/\kappa_{\text{Al}} < 1$ - (s. Tabelle 9).

toAl

Bei dieser Kombination ist eine chemische Reaktion bis oberhalb 1500°C möglich, wie die Berechnung der freien Bildungsenthalpie des Al_2TiO_5 bestätigt (Bild 30).

Die maximale Löslichkeit des TiO_2 in Al_2O_3 beträgt in festen Zustand etwa 0,30% und die des Al_2O_3 in TiO_2 ist null. Die Bedingung für ein orientiertes Kristallwachstum des TiO_2 auf Al_2O_3 ist nicht erfüllt, da der Unterschied zwischen den Gitterkonstanten besonders bei der c_0 -Achse der beiden Werkstoffe sehr groß ist.

Es ist auch ein kleiner Unterschied zwischen beiden thermischen Ausdeh-

nungskoeffizienten vorhanden. Sowohl bei hohen bzw. niedrigen Temperaturen des Al₂O₃-Substrats ist die Wärmeeindringzahl von TiO₂ kleiner als die von Al₂O₃.

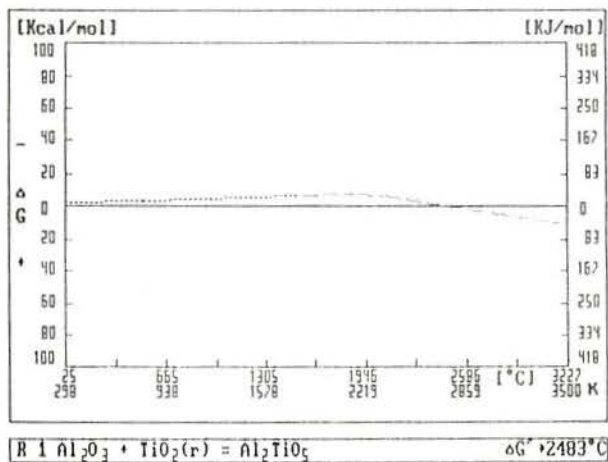


Bild 30. Freie Bildungsenthalpie für Al₂TiO₅. Berechnet nach²⁹.

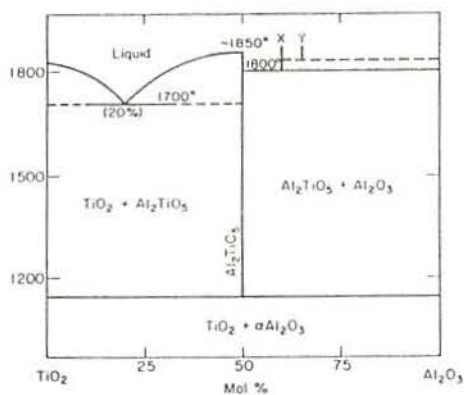


Bild 31. Das System α -Al₂O₃-TiO₂.

TiN/Al

Bei der TiN/Al₂O₃-Kombination ist aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften weder eine chemische Reaktion noch ein Diffusionsvorgang zwischen beiden Werkstoffen zu erwarten. Ebenso lassen sich keine speziellen Bedingungen für eine Epitaxie bei der Rekristallisation des TiN auf Al₂O₃ finden.

Besonders interessant hierbei ist das Verhältnis zwischen beiden Wärmeeindringzahlen. Der etwa vierfach größere b-Wert des TiN gegenüber dem von Al₂O₃ bei hoher Temperatur ermöglicht eine höhere Grenzflächentemperatur, während des anfänglichen Kontakts zwischen beiden Werkstoffen. Der Unterschied zwischen beiden Ausdehnungskoeffizienten ist klein, die Kombination zeigt jedoch einen relativ hohen K_T-Wert (für die Eigenspannung).

ZrO₂/Al

Auch hier werden aufgrund der geringen chemischen Affinität und begrenzten Mischbarkeit der beteiligten Werkstoffe keine günstigen Bedingungen zum Entstehen von Reaktionsprodukten bzw. Mischkristallen vorgefunden.⁸⁹ Auch eine Epitaxie des ZrO₂ erscheint unwahrscheinlich.

Der Unterschied zwischen beiden Ausdehnungskoeffizienten ist ebenfalls klein. Die berechnete Wärmeeindringzahl des Al₂O₃ ist bei hoher bzw. bei niedriger Oberflächentemperatur größer als die des ZrO₂.

Al₂TiO₅/Al

Al₂TiO₅ weist eine niedrigere Wärmeeindringzahl gegenüber Al₂O₃ bei hoher und niedriger Oberflächentemperatur des Substrats auf. Die Differenz zwischen beiden Ausdehnungskoeffizienten ist sehr groß. Damit sind Eigenspannungen in den Grenzflächen Schicht/Substrat zu erwarten. Chemische Reaktionen, Volumendiffusion und epitaktisches Kristallwachstum sind hierbei unwahrscheinlich.

crMO

Bei dem Plasmaspritzen von Cr_2O_3 auf MgO liegt - neben einer hohen Mischbarkeit (Bild 32) - auch eine große chemische Affinität zwischen beiden Werkstoffen vor:



Da zwischen diesen beiden Werkstoffen der Ausdehnungskoeffizient stark differiert, ist bei dieser Kombination mit hohen Eigenspannungen in der Grenzfläche Schicht/Substrat zu rechnen. Das beweist der berechnete K_f -Wert der crMO-Kombination.

Die Entstehung des MgCr_2O_4 -Spinells ist thermodynamisch gesehen möglich. Diese Tatsache stimmt mit dem Gibbs-Helmholtzschen Diagramm der freien Reaktionsenthalpie, wie in Bild 33 zu sehen ist, überein.

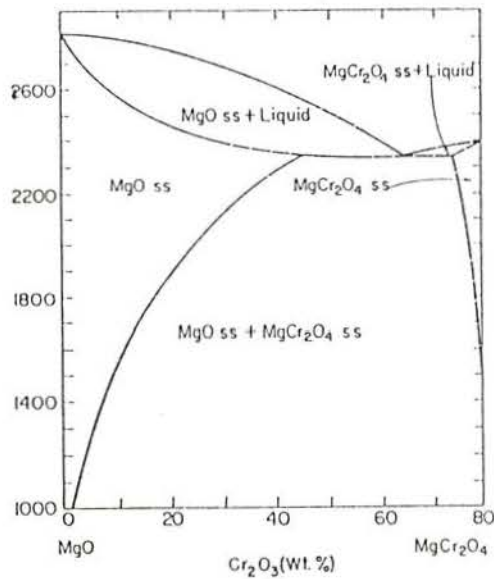


Bild 32. Das System $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ⁸⁸.

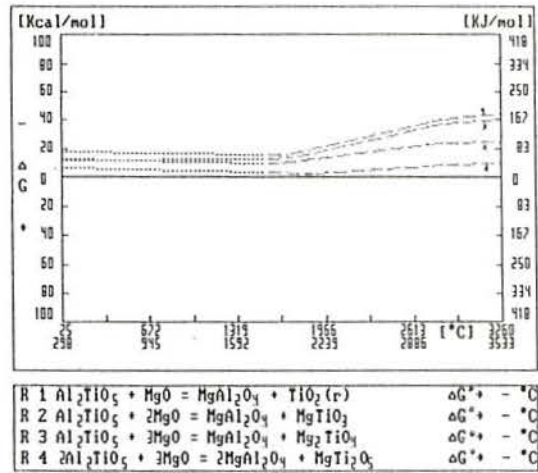


Bild 33. Freie Reaktionsenthalpie für MgCr_2O_4 . Berechnet nach⁷⁹.

tnMO

Hierbei liegen weder eine chemische Affinität noch eine Mischbarkeit von beiden Partnern vor. Beide Werkstoffe besitzen zwar kubische Kristallstrukturen, die Gitterkonstanten sind jedoch sehr unterschiedlich. Eine Epitaxie ist damit unwahrscheinlich.

Besonders interessant bei der tnMO-Kombination sind die hohen Werte des Verhältnisses der Wärmeleitfähigkeitszahlen von TiN zu der von MgO. Der berechnete K_T -Wert für die Eigenspannung der Kontaktfläche ist ebenfalls hoch. Diese Tatsache ist auf die Differenz zwischen beiden thermischen Ausdehnungskoeffizienten zurückzuführen.

zoMO

In diesem System existieren keine chemischen Verbindungen. Eine Löslichkeit

des MgO in das CaO-stabilisierte ZrO₂ und umgekehrt bei thermischen Spritzen scheint unwahrscheinlich⁹⁰. Die Möglichkeit eines epitaktischen Kristallwachstums des ZrO₂ auf MgO ist fraglich.

Mit der Entstehung von hohen Eigenspannungen in der Grenzfläche ZrO₂-Schicht/MgO-Substrat ist aufgrund des großen Unterschieds zwischen beiden thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu rechnen.

Bei niedriger bzw. hoher Temperatur des MgO-Substrat ist die Wärmeeindringzahl des ZrO₂ kleiner als die des MgO.

atMO

Zwischen beiden Werkstoffen ist eine chemische Affinität bekannt. Bild 34 zeigt die in diesem System möglichen Phasen. In Tabelle 9 sind die möglichen Reaktionen dieses Systems zusammengestellt. Die Bildung von MgAl₂O₄ und MgTi₂O₅ (Reaktion e.) weist die höchste Stabilität, gemäß den Berechnungen der Gibbs-Helmholtzschen freien Reaktionsenthalpie nach⁷⁹ für die Reaktionen der Tabelle 9, auf.

Zwischen Schicht und Substrat aller untersuchten Kombinationen, zeigt die at/MO-Kombination die größte Differenz in ihrem Ausdehnungsverhalten. Das Verhältnis b_s/b_M für diese Paarung weist einen Wert <1 auf.

Tabelle 9. Freie Reaktionsenthalpie der möglichen Reaktionen im System Al₂TiO₅-MgO. Berechnet nach⁷⁹.

a.	Al ₂ TiO ₅ + MgO = MgAl ₂ O ₄ + TiO ₂ (Rut11)	ΔG= -6,39 [kJ/mol]
b.	Al ₂ TiO ₅ + MgO = MgAl ₂ O ₄ + TiO ₂ (Anatas)	ΔG= -3,56 [kJ/mol]
c.	Al ₂ TiO ₅ + 2MgO = MgAl ₂ O ₄ + MgTiO ₃	ΔG= -12,23 [kJ/mol]
d.	Al ₂ TiO ₅ + 3MgO = MgAl ₂ O ₄ + Mg ₂ TiO ₄	ΔG= -11,30 [kJ/mol]
e.	2Al ₂ TiO ₅ + 3MgO = 2MgAl ₂ O ₄ + MgTi ₂ O ₅	ΔG= -17,80 [kJ/mol]
f.	Al ₂ TiO ₅ + MgO = Al ₂ O ₃ + MgTiO ₃	ΔG= -3,92 [kJ/mol]
g.	Al ₂ TiO ₅ + 2MgO = Al ₃ O ₃ + Mg ₂ TiO ₄	ΔG= -2,98 [kJ/mol]
h.	2Al ₂ TiO ₅ + MgO = 2Al ₂ O ₃ + MgTi ₂ O ₅	ΔG= -1,23 [kJ/mol]

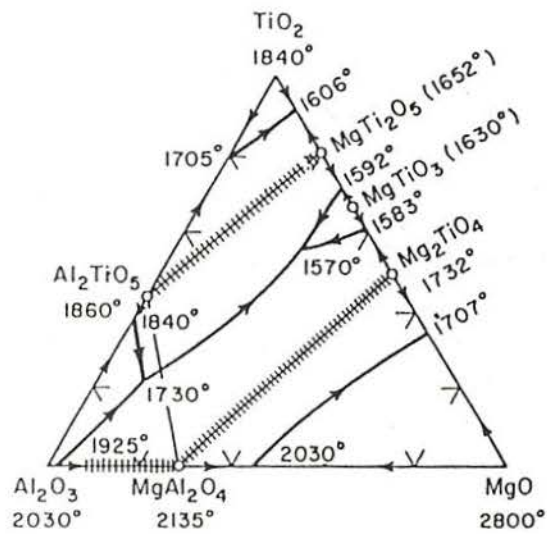


Bild 34. Mögliche Phasen im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}^{137}$.

crZ0

Cr_2O_3 und ZrO_2 besitzen ähnliche Werte für die jeweiligen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Der berechnete K_T -Wert ist entsprechend klein. Beachtenswert ist, daß keine chemische Affinität bzw. Mischbarkeit vorliegen. Von besonderem Interesse ist das Verhältnis zwischen ihren Wärmeeindringzahlen.

tnZ0

Auch hierbei sind weder Mischbarkeit noch chemische Verbindungen zwischen den Partnern bekannt. Der berechnete K_T -Wert ist relativ klein aufgrund der ebenfalls kleinen thermischen Ausdehnungsdifferenz der beiden Werkstoffe. Augenfällig ist bei dieser Kombination das Verhältnis zwischen beiden Wärmeeindringzahlen, das nämlich die höchsten b_S/b_{MH} -Werte in der ganzen Reihe der Kombinationen liefert.

zoZO bzw. atAT

Keine chemische Reaktion bzw. Mischbarkeit zwischen beiden Al_2TiO_5 -Werkstoffen und zwischen CaO- bzw. MgO-stabilisiertem ZrO_2 zu erwarten ist, scheint hier der berechnete K_I -Wert am interessantesten zu sein. Auf Grund dessen ist mit einer spannungsfreien Übergangsfläche zwischen Schicht/Substrat zu rechnen.

Durch die Eigenschaftsähnlichkeiten ist bei zoZO bzw. atAT-Kombinationen ein Verhältnis $b_s/b_{0M} \approx 1$.

atZO bzw. zoAT

Von beiden Werkstoffen werden keine Wechselwirkungen in Form einer chemischen Reaktion bzw. Diffusion erwartet.

Der Vergleich der Haftung beim Plasmaspritzen der beiden Kombinationen ist hierbei das wichtigste Ziel. Die Umkehrung der Werte für die Verhältnisse b_s/b_{0M} und der K_I -Werte, die die Art der Eigenspannungen - Zug- oder Druckspannungen - in den Grenzflächen bestimmen, soll eine Aussage über die Beeinflussungen dieser Kenngrößen liefern.

crAT bzw. tnAT

Bei diesen beiden Kombinationen ist eine stetige Zunahme des b_s/b_{0M} -wertes bzw. der berechneten Eigenspannung in der Schicht und bei dem K_I -Wert von cr/AT- zu tn/AT-Kombination zu erwarten.

Mischbarkeiten bzw. chemische Affinitäten sind in beiden Fällen nicht bekannt.

Tabelle 10 stellt die als Schicht/Substrat-Kombination ausgewählten Kombinationen und das resultierende Spektrum von verschiedenen Materialeigenschaftswerten zusammen.

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

Tabelle 10. Die ausgewählten Schicht/Substrat-Kombinationen und ihre Charakteristika. ¹⁾Differenz zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht(S) und dem Substrat(GM); b_s/b_{GM} -Verhältnis Wärmeeindringzahl der Schicht(S) zu der des Substrats(GM) für Substrat auf -RT; ³⁾Berechneter K_T -Wert für $\delta T=1K$; ⁴⁾ Berechneter σ_{E_s} -Wert für $\delta T=1K$ und für ein Verhältnis zwischen Schichtdicke und Dicke der Grundmaterialien = 0,02; ⁵⁾Erwartung einer chemischen Reaktion(cR) bzw. Mischkristallbildung(MB).

Schicht /Grundmat.	$\alpha_s - \alpha_{GM}^1$ 10 ⁻⁶ /K	b_s/b_{GM}	K_T^3 KPa	$\sigma_{E_s}^4$ 10 ⁴ ·Pa	cR/MB ⁵
crAL	+ 0,4	0,71	+ 21	+ 14	MB
toAL	+ 1,0	0,38	+ 49	+ 28	cR
tnAL	+ 1,4	1,62	+ 67	+ 35	--
zoAL	- 0,4	0,29	- 13	- 6	--
atAL	- 6,5	0,41	- 47	- 13	--
crMO	- 4,6	0,92	-220	-155	MB+cR
tnMO	- 3,6	2,11	-158	- 89	--
zoMO	- 5,4	0,38	-168	- 74	--
atMO	-11,5	0,53	- 82	- 23	cR
crZO	+ 0,9	2,91	+ 19	+ 29	--
tnZO	+ 1,9	6,70	+ 39	+ 25	--
zoZO	+ 0,1	1,22	+ 2	+ 1	--
atZO	- 6,0	1,70	- 36	- 12	--
crAT	+ 6,4	2,39	+ 57	+173	--
tnAT	+ 7,4	5,50	+ 64	+155	--
zoAT	+ 5,6	1,00	+ 45	+ 70	--
atAT	- 0,5	1,39	- 2	- 1	--

4.2 Herstellung der Schichten

4.2.1 Plasmaanlage

Die zur Verfügung stehende Plasmaanlage besteht im wesentlichen aus zwei Gleichrichtern in Parallelschaltung mit einer Gesamtleistung von 42kVA zur Erzeugung des elektrischen Lichtbogens, einem wassergekühlten Plasmabrenner - METCO Typ MBN - sowie zwei Gasbehältern mit den entsprechenden Plasmagasen. Die Zuführung des Spritzpulvers in die Plasmaflamme erfolgt außerhalb des Brenners.

Die Pulverzufuhreinheit - METCO Typ 4MP - setzt sich im wesentlichen aus Behältereinheit, Steuergehäuse, Trägergasfiltereinheit, Pulveraufnehmerohr, Armaturen- und Anzeigentafel und einem in den Behältersockel integrierten Luftvibrator zusammen. Die Pulverzufuhreinheit arbeitet mit leichtem Überdruck, unter Verwendung von Vibrationsenergie, Gasfluidisierung und einem Trägergas für den Transport des Pulvers vom Behälter zum Plasmabrenner. Das Pulver wird durch kleine Öffnungen im Pulveraufnehmerohr hindurchgezogen, vom Trägergas - in diesem Falle Stickstoff - aufgenommen (nach Erzeugung des Behälterdrucks und Pulverfluidisierung im Bereich des Aufnehmerohrs) und dem Plasmabrenner zugeführt. Der Luftvibrator dient zur Aufrechterhaltung des kontinuierlichen Pulverflusses während des Spritzens.

Die Beschichtungen der Probenkörper erfolgen in einer Spritzkabine. Um die anfallende Staubentwicklung zu minimieren, ist eine Abzugsvorrichtung installiert. Der Plasmabrenner ist auf einem in drei Koordinatenrichtungen beweglichen Spritzmanipulator angebracht. Es können sowohl die Spritzabstände, als auch horizontale und vertikale Vorschubgeschwindigkeiten variiert werden. Bild 35 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten Plasmaspritzseinrichtung.

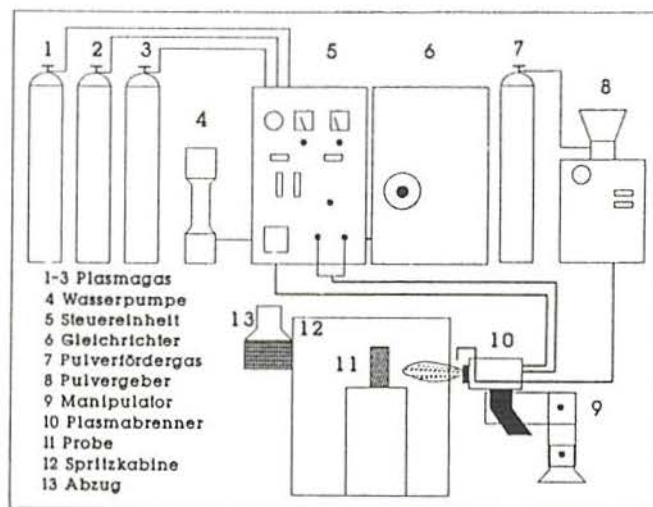


Bild 35. Schematische Darstellung der zur Verfügung stehenden Plasmanlage.

4.2.2 Spritzparameter

Um gleichmäßige Spritzbedingungen zu gewährleisten, wurden die in der Tabelle 11 aufgelisteten Spritzparameter festgelegt.

Die an der Pulverzufuhrreinheit veränderlichen Parameter, wie Pulvermenge und Gasdurchflußmenge, wurden in empirischen Vorversuchen ermittelt, um eine optimale Beschichtungsqualität zu gewährleisten. Tabelle 12 faßt die eingestellten Parameter der Pulverzufuhrreinheit und die entsprechenden Mengenflüsse der verspritzten Pulver zusammen.

Tabelle 11. Die in der vorliegenden Arbeit festgelegten Spritzparameter.

Plasmagas: N ₂ (95%)-H ₂ (5%)
Spannung: 480 V
Stromstärke: 90 A
Leistung des Plasmabrenners: 36 kW
Pulverträgergas: N ₂
Trägergasdurchfluß: 37 (Anzeigeeinheiten)
Spritzabstand: 150 mm
Spritzwinkel: 90°
Spritzdauer: 3 min
horizontale Vorschubgeschwindigkeit: 10 mm/min
gesamter horizontaler Vorschub: 30 mm
vertikale Vorschubgeschwindigkeit: 4500 mm/min
gesamter vertikaler Vorschub: 140 mm

Tabelle 12. Einstellung der Pulverzufuhrreinheit.

Spritzwerkstoff	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	TiN	ZrO ₂	Al ₂ TiO ₅
Pulverförderrate [Anzeigeeinheiten]	24	24	32	24	18
Pulvermengenfluß [g/min]	10	11	10	9	8

4.2.3 Versuchsvariationen

Beim Aufbringen der Schicht auf den Grundwerkstoff bei verschiedenen Schicht/Substrat-Kombinationen wurde der Plasmaspritzvorgang so festgelegt, das außer den bereits erwähnten Spritzparametern auch

Schichtdicke, Substrattemperatur und -oberflächenrauigkeit erfaßt wurden.

Um diese Faktoren in Bezug auf die Haftqualität zu erfassen, wurde beim Plasmaspritzen jede Schicht/Substrat-Kombination folgenden Versuchsvariationen unterzogen.

a. Beeinflussung der Oberflächenrauigkeit des Substrats:

Es wurden Probenkörper mit systematisch unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten bespritzt. Vier verschiedene Arten von Oberflächenrauigkeiten wurden beschichtet: grobpoliert, gesägt, grobgeschliffen und mit Korundpulver gestrahlt.

b. Beeinflussung der Schichtdicke:

Durch die Veränderung der Spritzdauer bzw. der horizontalen Vorschubgeschwindigkeit des Spritzmanipulators wurde die aufgebrachte Schichtdicke jeder Schicht/Substrat-Kombination zwischen 0,04 mm und 2,5 mm variiert.

c. Beeinflussung der Oberflächentemperatur des Substrats:

Mit Hilfe des Plasmabrenners wurde die Oberfläche der zu bespritzenden Substrate aufgeheizt. Die Proben wurden unterschiedlich lange, 45, 90 und 180s vorgewärmt.

4.3 Bestimmung der Haftfestigkeit

4.3.1 Problematik der Bestimmung der Haftfestigkeit

Unter Haftfestigkeit zwischen zwei Stoffen versteht man die Kraft, die man aufbringen muß, um beide Stoffe zu trennen. Eine Beurteilung der Haftung ist durch direkte und indirekte Meßmethoden möglich.

Bei den indirekten Methoden ist die in der Literatur am häufigsten beschriebene Methode der sogenannte Scratch-Test⁹¹. Bei ihm wird diejenige Last bestimmt, bei der die Schicht durch einen über die Probenoberfläche gezogenen sphärischen Prüfkörper abgelöst wird. Der Zusammenhang zwischen

der Haftfestigkeit und der erforderlichen Last für die Ablösung der Beschichtung ist jedoch in der Literatur umstritten^{92,93}.

Beim Scherversuch bzw. beim Messen der Scherfestigkeit wird die Haftfläche vom Grundmaterial und Spritzschicht durch Schubkräfte beansprucht⁹⁵. Das Verfahren ist in DIN 50161⁹⁶ genormt.

Biege-, Torsions- und Schälversuch kommen als Haftungsprüfmethoden ebenfalls zur Anwendung. Sie unterscheiden sich durch die Art und Weise der Prüfbelastung. Beim Torsionsversuch wird eine Gleitspannung innerhalb der Haftschrift auf die zu prüfende Verbindung ausgeübt¹²³. Beim Schältest wird von einem streifenförmigen Probenkörper die zu prüfende Schicht rechtwinklig zur Oberfläche abgezogen⁹⁴.

Eine qualitative Aussage der Haftfestigkeit läßt sich indirekt auch über Eigenschaftsmessungen gewinnen. Dabei kann z.B. der elektrische Widerstand als indirekte Meßmethode der Haftung angewendet werden, wenn es sich um metallische Schicht/Substrat-Kombinationen handelt⁹⁷. Ferner kann das Verhalten einer thermisch gespritzten Schicht bei Thermoschock-⁹⁸ bzw. Verschleiß⁹⁹-Tests als Maß der Haftqualität in Frage kommen.

Die sicherste und physikalisch am besten definierte direkte Methode ist das senkrechte Abziehen einer Beschichtung, die sich anhand unterschiedlicher Versuchsanordnungen durchführen läßt.

Nach DIN 50160 wird die Haftung einer thermischen Spritzschicht auf dem Grundmaterial als der Quotient aus der maximalen Kraft im Stirnzugversuch und dem Probenquerschnitt an der Haftfläche definiert¹⁰⁰.

Eine Variante des Stirnzugversuchs zum Ermitteln der Haftfestigkeit thermisch gespritzter Schichten ist in der Literatur beschrieben¹⁰¹.

Allerdings muß bei der Interpretation der aus dem Stirnzugversuch resultierenden Haftfestigkeitswerte die Stelle der Bruchverläufe betrachtet werden. Bei optischer bzw. mikroskopischer Analyse können folgende mögliche

Trennungsstellen erkannt werden:

a. Der Bruchverlauf erfolgt tatsächlich in der Grenze Schicht/Substrat. Dies ist für die Beurteilung der Haftung zwischen beiden Partnern der erwünschte Fall: es handelt sich um ein adhäsives Versagen.

b. Der Bruchverlauf erfolgt in dem Grundmaterial. In diesem Fall ist nur eine Aussage möglich: Die adhäsiven Kräfte zwischen beiden Haftpartnern sind größer als die Festigkeit des Substrats.

c. Der Bruchverlauf erfolgt innerhalb der Schicht. In diesem Fall ist ebenfalls nur eine Aussage möglich: Die adhäsiven Kräfte zwischen beiden Haftpartnern sind größer als die kohäsiven Kräfte der Schicht.

d. als eine Mischung der Fälle a., b. oder c.

e. Der Bruchverlauf erfolgt innerhalb der Klebschicht bzw. zwischen dem Klebstoff und der Schicht - wie z.B. in ¹⁰². Aus diesem Tatbestand heraus findet die Stirnzugmethode ihre Begrenzung, wenn es sich um eine gut haftende Schicht handelt, da mit den heute verfügbaren Klebstoffen eine maximale Zugbelastung von $70\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ übertragen werden kann¹⁰³.

Daraus folgt, daß, wenn der Bruch außerhalb der Grenzfläche verläuft - d.h. wenn die Grenzfläche Schicht/Substrat nicht die Schwachstelle des Verbundes darstellt -, keine quantitative Aussage über die Grenzflächenfestigkeit möglich ist. Außerdem ist von herkömmlichen Festigkeitsbestimmungen bekannt, daß an spröden Werkstoffpartnern die konventionell im Biege- oder Zugversuch erhaltenen Meßwerte wesentlich von der Oberflächenrauigkeit, dem Probenvolumen und der Verteilung oberflächennaher Gefügefehler abhängen¹⁰⁴.

Infolgedessen ist die Ermittlung der Haftfestigkeit durch den Stirnzugversuch - mit einer unerwünscht breiten Streuung der gemessenen Werte - nicht ausreichend aussagekräftig. Somit würden quantitative Haftfestigkeitsuntersuchungen zu einem unbefriedigenden Ergebnis führen.

4.3.2 Anwendung der Bruchmechanik zur Charakterisierung der Haftfestigkeit

Durch das Einbringen einer spannungserhöhenden rißsimulierenden Kerbe in der Grenzfläche Schicht/Substrat können die Einflüsse von Oberflächenfehlern und nicht repräsentativen Gefügefehlern vernachlässigt werden. Außerdem wird durch die schwächende Wirkung der Grenzflächenkerbe der Bruch der Probe in der Grenzfläche ausgelöst. Somit vermeidet eine bruchmechanische Betrachtung die Nachteile der konventionellen direkten Prüfverfahren zur Ermittlung der Haftfestigkeit eines Überzuges. Dadurch läßt sich die Haftfestigkeit quantitativ bestimmen, selbst wenn die Festigkeit der Grenzfläche Schicht/Substrat größer ist als die Festigkeit der keramischen Partner.

Die Anwendung der Bruchmechanik zur quantitativen Bestimmung der Haftfestigkeit von Verbundwerkstoffen findet in der letzten Zeit zunehmenden Einsatz unter verschiedenen Probegeometrien wie Biege-^{34,107,109,110,112,115}, Zug-, DCB-("Double Cantilever Beam")¹¹⁴, MOCH-Methode¹³², TDCB("Tapered Double Cantilever Beam") und DT-Probe("Double Torsion")¹¹⁴.

Zur bruchmechanischen Charakterisierung der Haftfestigkeit bzw. Grenzflächenfestigkeit von Verbundwerkstoffen anhand eines Energiekriteriums und kontinuummechanischer Grenzflächenrißmodelle lassen sich Grenzflächenbruchenergie G_c und Grenzflächenbruchwiderstand K_c als für das Versagen eines Grenzflächenüberganges charakteristische Parameter bestimmen.

Gemäß der linear-elastischen Theorie werden die Energiefreisetzungsrate G und der Spannungsintensitätsfaktor K , die die entsprechende Bruchenergie G_c und den Bruchwiderstand K_c beim Versagen des Materials liefern, durch die auf die Probe wirkende Last F und durch sogenannte Korrekturfunktionen Y_G und Y_K bestimmt.

$$K = K_0 Y_K$$

$$G = G_0 Y_G$$

Der Koeffizient G_0 ist proportional zu F^2 und K_0 proportional zu F . Die

Korrekturfunktionen Y_G und Y_K sind abhängig u.a. von der Probengeometrie und den elastischen Eigenschaften der beteiligten Werkstoffe. Wegen des Unterschiedes der elastischen Eigenschaften der Haftpartner kann die Verwendung der bekannten Korrekturfunktionen für homogene Werkstoffe zu einem erheblichen Fehler führen¹⁰⁹.

Ein wesentliches Problem bei der Beschreibung des Grenzflächenwiderstandes mit Hilfe des Spannungsintensitätsfaktors besteht darin, daß der Spannungsintensitätsfaktors vom angenommenen Grenzflächenrißmodell abhängig ist und keine genügende Information über den Aufbau des Rißspitzenbereiches der Grenzflächen und damit über die Gültigkeit eines Modells vorliegt¹⁰⁹.

Von T.Suga⁸² ist ein Kontaktzonenmodell definiert worden, das auch im allgemeinsten Fall einer Kontaktzone auf physikalisch sinnvollen Randbedingungen beruht¹¹¹.

Die Energiefreisetzungsrates G läßt sich als die freigesetzte mechanische Potentialenergie bei infinitesimaler Rißverlängerung für jedes Grenzflächenrißmodell berechnen. Entsprechende Analysen⁸² führen zu einer Beziehung zwischen der Energiefreisetzungsrates G und dem Betrag des Spannungsintensitätsfaktors $K^2 = K_I^2 + K_{II}^2$,

$$G = \frac{1 - \beta^2}{E^*} \cdot K^2 \quad [\text{J} \cdot \text{m}^{-2}] \quad (4.1)$$

mit:

β = Dundurscher Verbundparameter
 E^* = effektiver Elastizitätsmodul [GPa]
 K = Spannungsintensitätsfaktor [$\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$]

die unabhängig vom Typ des Grenzflächenrißmodells ist. β ist einer der beiden Dundursschen Verbundparameter α und β , die ein Maß der Anisotropie eines idealen Verbundes aus zwei Werkstoffen darstellen. Die Dundursschen Verbundparameter α und β werden durch die elastischen Konstanten der an der Grenzfläche benachbarten Materialien bestimmt:

$$\alpha = \frac{k \cdot (x_S + 1) - (x_{GM} + 1)}{k \cdot (x_S + 1) + (x_{GM} + 1)} \quad \beta = \frac{k \cdot (x_S - 1) - (x_{GM} - 1)}{k \cdot (x_S + 1) + (x_{GM} + 1)} \quad (4.2)$$

mit $k = \mu_S / \mu_{GM}$, wobei μ_S und μ_{GM} die Schubmoduli der Schicht (S) und des Grundmaterials (GM) darstellen. E^* , der effektive Elastizitätsmodul, läßt sich folgendermaßen angeben:

$$1/E^* = 1/16 \cdot [(1 + \chi_S) / \mu_S + (1 + \chi_{GM}) / \mu_{GM}] \text{ [GPa]}. \quad (4.3)$$

Hierbei sind $\chi_{S,GM} = 3 - 4\nu_{S,GM}$ für den ebenen Dehnungszustand bzw. $\chi_{S,GM} = (3 - \nu_{S,GM}) / (1 + \nu_{S,GM})$ für den ebenen Spannungszustand, und $\nu_{S,GM}$ die entsprechenden Poissonzahlen.

Wie bei homogenen Werkstoffen kann mit der vom Ribmodell unabhängigen, durch Gleichung (4.1) dargestellten Beziehung ein kritischer Spannungsfaktor festgelegt werden. Der Grenzflächenbruchwiderstand K_c ergibt sich aus der experimentell bestimmbaren Bruchenergie G_c zu

$$K_c = [E^* / (1 - \beta^2) \cdot G_c]^{1/2} \text{ [MPa} \cdot \text{m}^{1/2}\text{]}. \quad (4.4)$$

K_c ist damit eine alternative Kenngröße zur Bestimmung der Grenzflächenfestigkeit.

Sowohl Dreipunkt-Biegeversuche als auch Vierpunkt-Biegeversuche werden zur Haftfestigkeitsbestimmung an Verbundwerkstoffen angewandt. Wenn die Dehnungs-Verformungskurve bis zum Bruch der Biegeprobenkörper linear verläuft, können die G_c -Werte aus experimentellen Versuchen durch die Gleichung

$$G_c = \frac{F_c^2 \cdot g \cdot e^2 \cdot \pi \cdot Y_g}{B^2 \cdot H^3 \cdot E^*} \quad (4.5)$$

hergeleitet werden. Dabei ist F_c die kritische Last, B und H die Breite bzw. Höhe des Probenkörpers, e die Differenz in der Länge zwischen dem Biegeauflagerabstand und den Biegenschneiden, und Y_g eine Korrekturfunktion (Bild 36).

Falls ein nichtlineares Bruchverhalten der Biegeprobe in der Last-Durchbiegungskurve auftritt, wird G_c in Form der verallgemeinerten Energiefreisetzungsrate G_c' durch den Nichtlinearitätskoeffizienten C' korrigiert:

$$G_c' = G_c \cdot C' \quad [\text{J} \cdot \text{m}^{-2}], \quad (4.6)$$

Der Nichtlinearitätskoeffizient C' läßt sich nach der Methode von H.Libowitz und J.Eftis¹²² aus dem Verlauf der Last-Durchbiegungskurve ermitteln.

Die Korrekturfunktion Y_G hängt von der nominierten Rißlänge a/H , der nominierten Schichtdicke d/H und den Verbundparametern α und β ab. Die Y_G -Funktion läßt sich experimentell sowie rechnerisch durch eine Spannungsanalyse der Proben mit Hilfe der Methode der finiten Elemente ermitteln⁹². Durch eine Näherungsmethode besteht auch die Möglichkeit, die Y_G -Funktion abzuschätzen:

$$Y_G = \frac{Y_{b_i} - Y_0}{1 + \exp[-f(x)]} + Y_0 \quad (4.7)$$

$$Y_{b_i} = (1 - \beta^2) \cdot (1 + 4\epsilon^2) \cdot Y_{i_{50}} \quad (4.8)$$

$$\epsilon = \frac{1}{2} \cdot \ln\left[\frac{(1 + \beta)}{(1 - \beta)}\right] \quad (4.9)$$

$$Y_0 = (1 + \alpha) \cdot Y_{i_{50}} \quad (4.10)$$

$$x = \ln(d/H) \quad (4.11)$$

$$f(x) = 4.2709 + 2.8063x + 0.2921x^2 \quad (4.12)$$

wobei ϵ eine Bimaterialkonstante und d die Dicke der Schicht ist. $Y_{i_{50}}$ kann mittels der bekannten Korrekturfunktion Y_K berechnet werden:

$$Y_{i_{50}} = (1/\pi) \cdot (a/H) \cdot Y_K^2 \quad (4.13)$$

wobei a die Kerbtiefe darstellt.

Für den Dreipunkt-Biegeversuch gilt folgende Y_K -Funktion (für $e/H=4$)¹²¹:

$$Y_K = 1,96 - 2,75(a/H) + 13,66(a/H)^2 - 23,98(a/H)^3 + 25,22(a/H)^4 \quad (4.14)$$

und für den Vierpunkt-Biegeversuch gilt¹²¹:

$$Y_K = 1,96 - 2,46(a/H) + 12,97(a/H)^2 - 23,17(a/H)^3 + 24,80(a/H)^4 \quad (4.15)$$

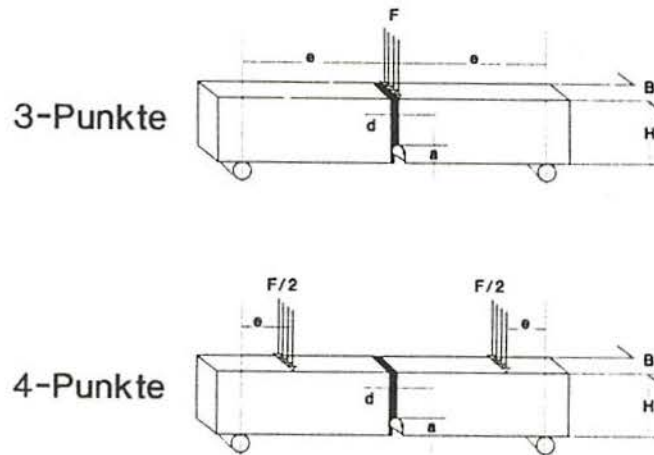


Bild 36. Dreipunkt- bzw. Vierpunkt-Biegeprobe für die Ermittlung der Grenzflächenfestigkeit zwischen Schicht und Substrat⁸².

Mit der Anwendung bruchmechanischer Methoden besteht prinzipiell die Möglichkeit, materialspezifische Kennwerte der Festigkeit homogener Werkstoffe gegenüber dem Wert für die Grenzflächenfestigkeit von Verbundwerkstoffen zu vergleichen¹³.

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Grenzflächenfestigkeitsprüfung plasmagespritzter keramischer Schichten auf keramischen Substraten der Dreipunkt-Biegeversuch gewählt. Obwohl beim Dreipunkt-Biegeversuch die Compliance C über die Verschiebung des Lastangriffspunktes meßtechnisch eindeutig definiert ist¹⁰⁸ und bei plasmagespritzten Schichten ein nichtlineares Verhalten zu erwarten ist³⁴, wurde der Nichtlinearitätskoeffizient C' nicht ermittelt. Der Grund dafür ist der erforderliche Prüf- und Zeitaufwand für seine Ermittlung bei der Bestimmung der Haftfestigkeit der zu untersuchenden Schicht/Substrat-Kombinationen. Als Vergleichsparameter der Grenzflächenfestigkeit wurde K_c benutzt. Aus

den Gleichungen (4.4) und (4.6) folgt:

$$K_c' = [E^*/(1-\beta^2) \cdot G_c \cdot C']^{1/2} \quad (4.16)$$

$$K_c' = K_c \cdot (C')^{1/2} \quad (4.17)$$

wobei dann der Anteil $(C')^{1/2}$ vernachlässigt wurde.

4.3.3 Bestimmung der Verbundparameter und der Korrekturfunktion

Zur Ermittlung der Grenzflächenfestigkeit der zu untersuchenden Schicht/Substrat-Kombination wurde die Korrekturfunktion Y_G rechnerisch durch die bereits erwähnte Näherungsmethode bestimmt. Gemäß der Gleichung (4.2) wurden zuerst die Verbundparameter α und β berechnet. In den Tabellen 13 und 14 sind die Werte der dafür erforderlichen Materialkenngrößen der Verbundwerkstoffe bzw. der Substrate aufgeführt. Die effektiven E-Modulwerte wurden unter Berücksichtigung der Porosität ausgewertet. Nach ¹²⁴ gilt für keramische Werkstoffe:

$$E = E_0 \cdot (1 - 2,9 \cdot p + 2,01 \cdot p^2) \quad [\text{GPa}] \quad (4.18)$$

mit:

p = Porosität des Werkstoffes
 E_0 = E-Modul bei einer Porosität Null des Werkstoffes [GPa]

Die Porosität wurde nach DIN 51065/T1 für die Grundwerkstoffe bzw. nach DIN 51065/T2 für die Schichten bestimmt.

Tabelle 15 faßt die berechneten E^* -Moduli und Verbundparameter α und β jeder untersuchten Schicht/Substrat-Kombination zusammen. Bild 37 zeigt die Verteilung der für jede Schicht/Substrat-Kombination berechneten Verbundparameter in Form eines α - β -Diagramm.

Die nach Gleichungen (4.7) bis (4.14) weiter berechnete Korrekturfunktion Y_G für die unterschiedlichen Schicht/Substrat-Kombinationen in Abhängigkeit vom Verhältnis a/H und für verschiedene d/H -Verhältnisse sind im Anhang A

aufgeführt.

Tabelle 13. E-Moduli und Poissonzahlen der als Substrat dienenden Werkstoffe. ^a)nach DIN 51065/T1; ^b)Werte aus der Literatur; ^c)berechnet.

Werkstoff	Al ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂	Al ₂ TiO ₅
E-Modul ^b [GPa]	350	300	110	26
Poissonzahl ^b	0,25	0,36	0,30	0,25
Offene Porosität ^a [%]	21,7	23,3	16,5	9,7
eff. E-Modul ^c [GPa]	162	130	72	17

Tabelle 14. E-Moduli und Poissonzahlen der verspritzten Werkstoffe. ^a)DIN 51065/T2; ^b)Werte aus der Literatur; ^c)berechnet.

Spritzwerkstoff	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	TiN	ZrO ₂	Al ₂ TiO ₅
E-Modul ^b [GPa]	274	283	251	180	20
Poissonzahl ^b	0,31	0,28	0,20	0,30	0,25
Offene Porosität ^a [%]	4,35	9,52	6,90	18,2	9,8
eff. Emodul ^c [GPa]	241	210	203	97	15

Tabelle 15. Die ausgewählten Schicht/Substrat-Kombinationen und deren berechnete E*-Moduli und Verbundparameter α und β .

Schicht/Grundmat.	α	β	E* GPa
crAL	+0,2039	+0,0792	212
toAL	+0,1294	+0,0449	198
tnAL	+0,0929	+0,0021	192
zoAL	-0,2450	-0,0576	133
atAL	-0,8361	-0,2802	29
crMO	+0,2796	+0,0400	191
tnMO	+0,1718	-0,0271	175
zoMO	-0,1681	-0,0747	124
atMO	-0,8102	-0,2810	28
crZO	+0,5393	+0,1544	122
tnZO	+0,4338	+0,1038	115
zoZO	+0,1452	+0,0412	91
atZO	-0,6705	-0,2317	26
crAT	+0,8670	+0,2927	35
tnAT	+0,8359	+0,2752	35
zoAT	+0,6984	+0,2403	32
atAT	-0,0936	-0,0312	16

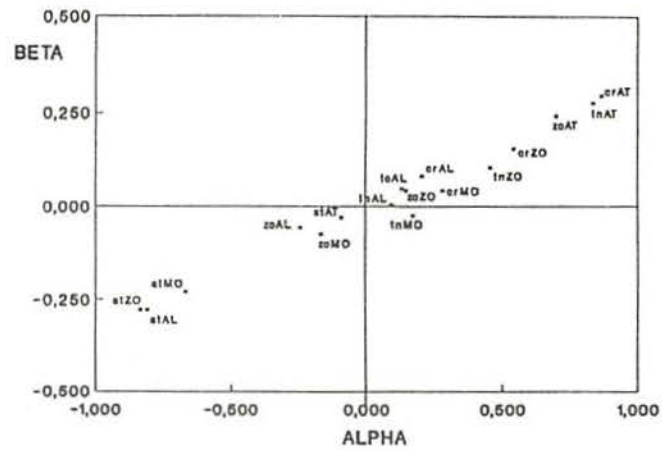


Bild 37. Verteilung der Verbundparameter der untersuchten Schicht/Substrat-Kombinationen.

4.3.4 Prüfanlage und Datenerfassungssystem

Die mechanische Haftfestigkeitsprüfung der Verbundproben erfolgte auf einer Dreipunkt-Biegevorrichtung, die in eine elektronisch gesteuerte Universalprüfmaschine der Firma Lloyd, Typ M30, eingesetzt wurde. Für die Untersuchung des kritischen Bruches wurde die Prüfmaschine im Durchbiegungsbetrieb auf ($\approx 20\mu\text{m}/\text{min}$) eingestellt.

Die Biegebank ist so angeordnet, daß eine der beiden Biegeschneider sich in Koordinatenrichtung bewegen kann um eventuelle Unregelmäßigkeiten der zu prüfenden Biegeprobe auszugleichen. Die Durchbiegung wurde beim Dreipunkt-Biegeversuch an der Unterseite der Probe exakt unter den Belastungspunkten mit einem induktiven Wegaufnehmer gemessen. Die von den Meßverstärkern kommenden Ausgangssignale für die Kraft und Durchbiegung wurden gleichzeitig in Digitalsignale umgewandelt.

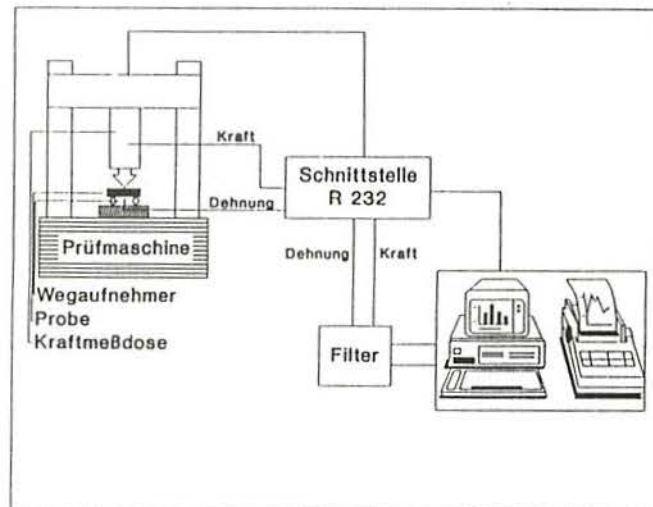


Bild 38. Ablaufdiagramm des Prüf- und Datenerfassungssystems.

Um einen automatisierten Meßvorgang bzw. eine erhöhte Genauigkeit bei der Auswertung der gewonnenen Daten zu erzielen, wurde sowohl für die Steuerung der Prüfmaschine als auch für die Datenerfassung und -bearbeitung ein Computerprogramm auf einem 16-bit-Rechner entwickelt. Die Datenübermittlung wurde durch eine RS-232-Schnittstelle übertragen. Bild 38 zeigt eine schematische Darstellung des Prüf- und Datenerfassungssystems.

4.4 Bestimmung der Oberflächenrauigkeit

Die Messung der Oberflächenrauigkeit erfolgte nach dem Tastschnittprinzip¹³⁰. Das zur Verfügung stehende Meßgerät - Perthen Typ C5D - besteht im wesentlichen aus dem Meßtaster, dem Vorschubgerät und einer Meß-, Steuer- und Auswerte-Einheit.

Zur Beurteilung der Oberflächenrauigkeit sind nach DIN 40686/T3¹³¹ Rauheitsmeßgrößen wie Mittenrauhwert R_a , gemittelte Rauhtiefe R_z und maximale Rauhtiefe R_{max} , die aus dem Rauheitsprofil R ermittelt werden, gebräuchlich.

Für die Charakterisierung der Oberflächenrauigkeit der zu beschichtenden Probe wurde in dieser Arbeit die R_a -Meßgröße ausgewählt, da sie den arithmetischen Mittelwert aller Abstände des Rauheitsprofils R von dessen Mittellinie darstellt. Bild 39 zeigt repräsentative Profile von unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten in Form von R_a -Werten⁵⁹.

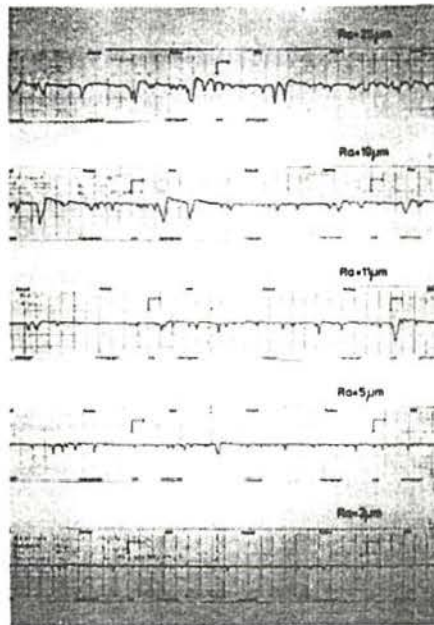


Bild 39. Rauigkeitsprofile von unterschiedlichen Oberflächenzuständen⁵⁹.

4.5 Bestimmung der Eigenspannung

Die Bestimmung der Eigenspannung von Beschichtungen kann durch mechanische oder röntgenographische Methoden erfolgen.

Die mechanische Spannungsermittlung erfolgt allgemein durch das Beschichten von Metallfolien oder von dünnen Glasscheiben beschichtet. Die daraus resultierende Durchbiegung kann dann mechanisch, interferometrisch oder kapazitiv gemessen und mit den dabei vorliegenden Eigenspannungen verknüpft¹²⁵ werden.

Bei der röntgenographischen Spannungsermittlung mit dem $\sin^2\psi$ -Verfahren¹²⁶ wird ein ebener Spannungszustand mit konstanten Hauptspannungen parallel zur Schicht angenommen¹²⁷. Die Problematik der röntgenographischen Spannungsmessung liegt in der Bestimmung der röntgenographischen Elastizitätskonstanten der zur Spannungsmessung ausgewählten Gitterebenen¹²⁸ sowie möglicher Spannungsgradienten in der Schicht¹²⁹.

In der vorliegenden Arbeit wurde für einige plasmagespritzte Schichten die Eigenspannung mit dem $\sin^2\psi$ -Verfahren röntgenographisch ermittelt. Die Messung erfolgt am Institut für Werkstoffkunde I, Universität Karlsruhe.

4.6 Messung der Temperatur in der Grenzfläche Schicht/Substrat

Zur Messung der Temperatur in der Grenzflächenumgebung zwischen der Schicht und dem Substrat während des Spritzvorgangs wurde ein computerunterstütztes Meßsystem entwickelt. Es handelt sich um einen Dreikanal-Analog/Digital-Wandler, wobei die von drei verschiedenen Thermoelementen erfassten Temperaturen in Form eines analogen Signales (Thermospannung) digitalisiert wurden. Die so gewonnenen Daten wurden zunächst verstärkt und einem 16-bit-Rechner über eine RS-232-Schnittstelle übertragen.

Die Pt-10-Thermoelemente hatten eine Dicke von 0,3mm und es wurde versucht sie möglichst nahe an der zu bespritzende Probe anzuordnen. Deshalb wurden drei Rillen in die Probenoberfläche eingesägt, wobei jede Rille 20mm voneinander entfernt war. Um die Thermoelementperle auf die gleiche Oberflächenhöhe zu bringen, wurde jeweils eine Bohrung von 0,5mm Tiefe in die vorhandenen Sägeschnitte eingelassen. Der Aufbau des Zeit-Temperatur-Diagramms erfolgte simultan mit dem Spritzen. Die erreichte Messrate betrug über 50 Temperaturmessungen pro Sekunde je Thermoelement.

Bild 40 zeigt schematisch den verwendeten Meßvorgang zur Ermittlung der Temperatur in der Grenzflächenumgebung Schicht/Substrat.

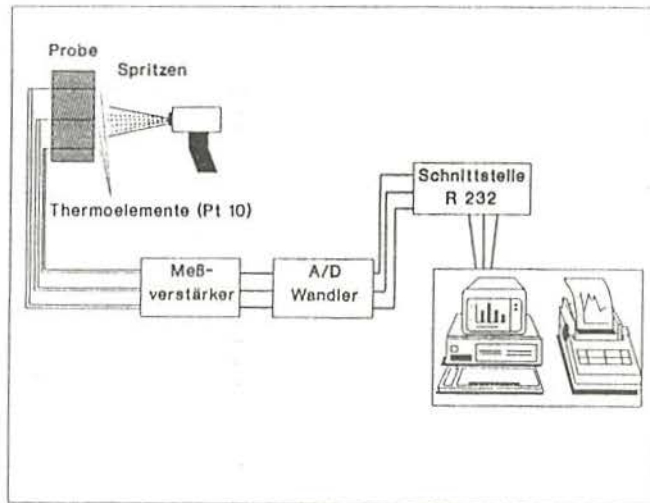


Bild 40. Schematische Darstellung des Meßvorganges zur Ermittlung der Temperatur in der Grenzflächenumgebung Schicht/Substrat beim Plasmaspritzen.

4.7 Versuchsdurchführung

Die Abmessung der zu bespritzenden Proben betrug 10mm Dicke, 50mm Höhe und 25mm Tiefe.

Vor dem Beschichten wurde die Oberflächenrauigkeit der Spritzprobe gemessen. Die so erhaltenen R_a -Werte wurden als Mittelwerte aus 40 Messungen auf 10 verschiedenen Strecken - jeweils 4,5mm - in unterschiedlichen Richtungen der zu bespritzenden Probenoberfläche ermittelt.

Nach dem Plasmaspritzen wurden die beschichteten Proben auf vier Seiten geschliffen, um die abgerundeten Kanten an der Begrenzung der Spritzschichten zu entfernen. Danach wurden sie mit Hilfe eines Ultraschall-Reinigungsgerätes 5min in Aceton gereinigt und danach getrocknet.

Für die Herstellung der Biegeprobe wurde eine Trägeprobe, welche aus gleichen Abmessungen und aus demselben Werkstoff wie das Grundmaterial bestand, auf die Stirnfläche der beschichteten Probe geklebt. Als Klebstoff wurde ein kaltaushärtender Zweikomponenten-Epoxidharzkleber der Firma Henkel verwendet. Die Aushärtung erfolgte 18h bei Raumtemperatur unter einem Anpreßdruck von $0,01\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ und danach 4h bei 60°C . Die Dicke der daraus resultierenden Kleberschicht betrug ca. $30\mu\text{m}$.

Nach dem Verkleben wurde der überflüssige Klebstoff abgeschliffen. Die so erhaltenen Proben von $10\times 100\times 50\text{mm}^3$ wurden dann in 20 Biegeproben von $5\times 5\times 50\text{mm}^3$ geschnitten.

Das Einfügen der Kerben in die Grenzfläche Schicht/Substrat wurde mit einem $0,15\text{mm}$ dicken Diamantsägeblatt vorgenommen (Bild 41). Um Einflüsse möglicher Gefügefehler an den ursprünglichen Kanten der Spritzprobe zu vermeiden, wurde die Kerbe an der entsprechenden Seite der Biegeprobe eingefügt. Die Kerbtiefe variierte von 0,2 bis 0,5 im Verhältnis zur gesamten Probenhöhe.

Für die Bestimmung der Grenzflächenfestigkeit jeder gespritzten Probe wurden 10 bis 18 Biegeproben gemessen und daraus der arithmetische Mittelwert und die Standardabweichung errechnet. Um eine genauere Auswertung zu erhalten wurde die wahre Kerbtiefe nach dem Biegeversuch gemessen und anschließend neu berechnet. Um die Art des Versagens der

Biegeprobe zu charakterisieren, wurden danach die Bruchflächen den in der Tabelle 16 dargestellten Kriterien unterworfen.

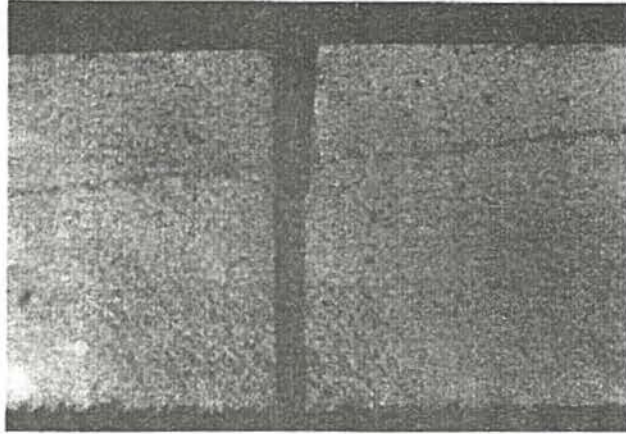


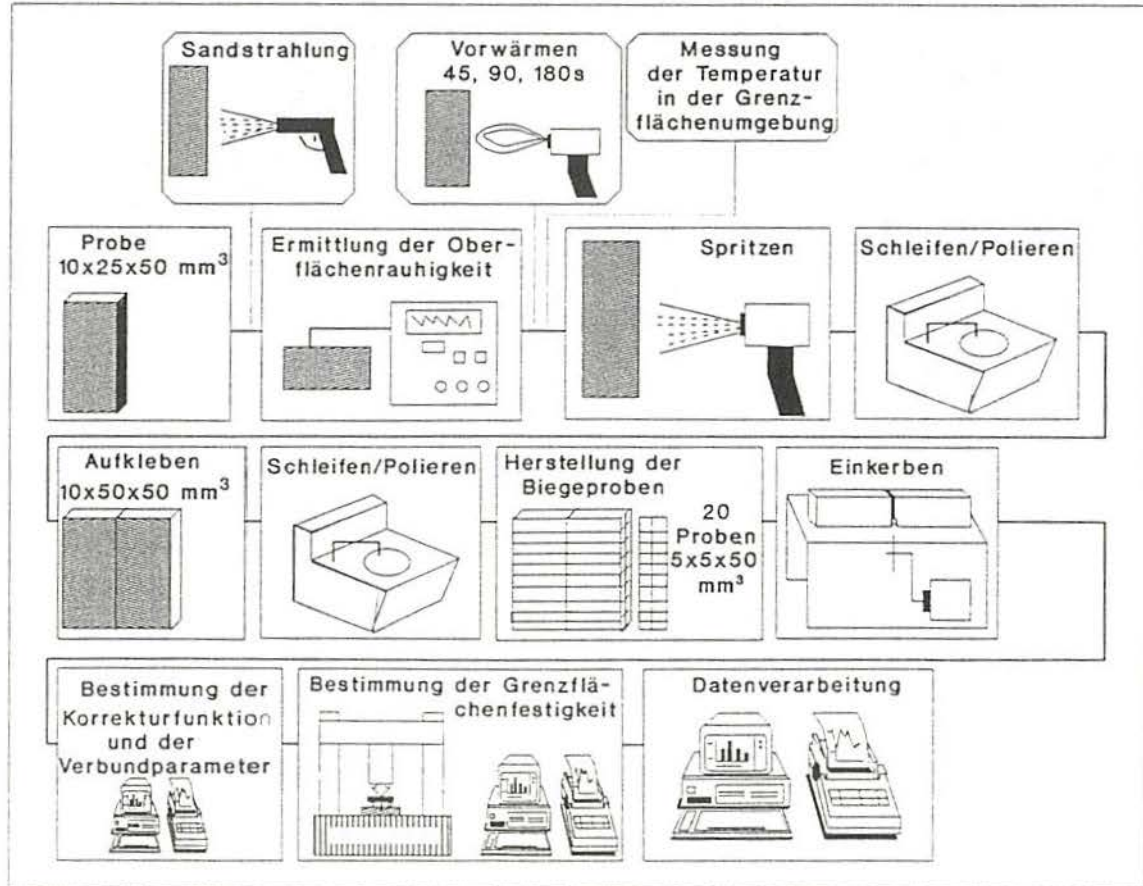
Bild 41. LM-Aufnahme einer eingekerbten Biegeprobe. Vergrößerung 15x.

Bild 42 faßt schematisch die gesamte Prozedur bei der experimentellen Versuchsdurchführung dieser Arbeit zusammen.

	S A ZS B GM	ohne Grenzflächenbruch		mit Grenzflächenbruch		
				in der benachbarten Grenzflächen	in der gegenüberliegenden Grenzflächen	in beiden Grenzflächen
Bruch in GM oder S ohne Bruch der Zwischenschicht		(S)	(SA)	(SB•)	(SAB•)	
		GM	GMA	GMA•	GMAB•	
mit Bruch der Zwischenschicht		(SZS)	(SAZS)	(SAZS)	SABZS	
		GMZS	GMAZS	GMBZS	(GMABZS)	
Bruch in GM und S ohne Bruch der Zwischenschicht		SGM•	GMSA•		GMSAB•	
			(GMSB•)			
mit Bruch der Zwischenschicht		SZSGM	GMSBZS		GMSABZS	
			(GMSAZS)			
Grenzflächenbruch ohne Bruch der Zwischenschicht			(A)		AB•	
			B			
mit Bruch der Zwischenschicht			(AZS)		ABZS	
			BSZ			
Bruch in der Zwischenschicht		ZS	* kein makroskopisches Versagen () äquivalente Bruchart			

Tabelle 16. Brucharten im Werkstoffübergang nach¹².

Bild 42. Schematische Darstellung der gesamten Prozedur bei der Versuchsdurchführung in der vorliegenden Arbeit.



5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Gleichgewichtstemperatur in der Grenzflächenumgebung

Im Anhang B sind alle während des Plasmaspritzens ermittelten zeitlichen Temperaturverläufe in der Grenzflächenumgebung Schicht/Substrat für die verschiedenen untersuchten Kombinationen graphisch wiedergegeben. Bild 43 zeigt ein typisches Zeit-Temperatur-Diagramm der erfaßten Daten. Die Werte der erreichten maximalen Temperaturen finden sich in Tabelle 17.

Im Gegensatz zu anderen Untersuchungen^{133,134,28,62} ist bei der Messung der Grenzflächentemperatur während des Plasmaspritzens von keramischen Werkstoffen auf keramische Substrate der hohe elektrische Widerstand der beteiligten Werkstoffe von Vorteil. Die Thermoelemente können somit im engen Kontakt sowohl mit der Substratoberfläche als auch mit der aufzutragenden Schicht bleiben, ohne daß irgendwelche elektrische Störungen der entstehenden Thermospannungen auftreten.

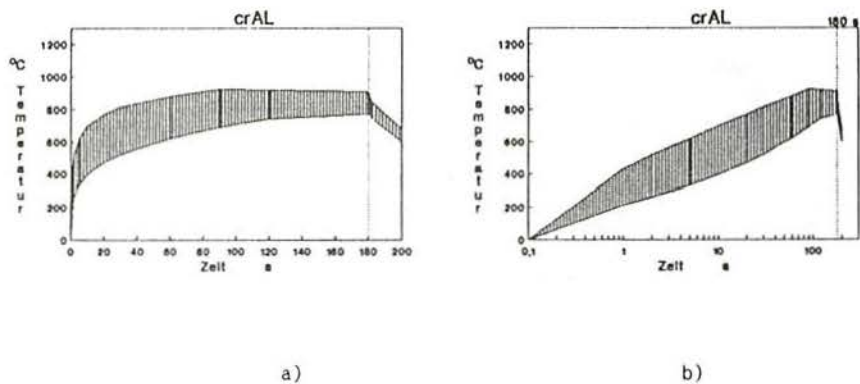


Bild 43. Zeit-Temperatur-Diagramm der crAL-Kombination. a) lineare Darstellung; b) halblogarithmische Darstellung.

Tabelle 17. Die ermittelte maximale Temperatur in der Schicht/Substrat-Grenzfläche der untersuchten Kombinationen. b_s/b_{GM} Verhältnis Wärmeeindringzahl der Schicht(S) zu der des Substrats(GM). Substrattemperatur ist RT.

S/GM	b_s/b_{GM}	WLF _S W/mK	WLF _{GM} W/mK	T _{max} °C
crAL	0,71	10,0	3,3	925
toAL	0,38	3,3	3,3	1050
tnAL	1,62	50,0	3,3	800
zoAL	0,29	2,5	3,3	1100
atAL	0,41	4,0	3,3	1040
crMO	0,92	10,0	4,0	885
tnMO	2,11	50,0	4,0	820
zoMO	0,38	2,5	4,0	1020
atMO	0,53	4,0	4,0	990
crZO	2,91	10,0	1,5	960
tnZO	6,70	50,0	1,5	910
zoZO	1,22	2,5	1,5	1120
atZO	1,70	4,0	1,5	1010
crAT	2,39	10,0	1,5	1020
tnAT	5,50	50,0	1,5	980
zoAT	1,00	2,5	1,5	1120
atAT	1,39	4,0	1,5	1060

Die ermittelten Werte entsprechen der Gleichgewichtstemperatur in der Umgebung zwischen der immer dicker werdenden Schicht und dem Substrat während des gesamten Plasmaspritzens. Die Teilchentemperatur im Moment des Aufpralls und die Temperatur genau in der Grenzfläche Spritzteilchen/Substrat, die beim Aufprall der ersten Spritzpartikel vorherrscht, läßt sich offensichtlich nur theoretisch abschätzen.

Eine direkte Messung der Grenzflächentemperatur anhand in der Grenzschicht angebrachter Thermoelemente erscheint zunächst dafür ungeeignet. Denn, wenn ein Spritzteilchen auf die Oberfläche der Thermoelementperle auftrifft, wird diese durch die Spritzteilchen auf eine Temperatur erwärmt, die zwischen der wahren Teilchentemperatur und der durch die Thermospannungen gemessenen Temperatur liegt. Der Wärmeaustausch findet in dem Fall nicht zwischen dem aufgetroffenen Spritzteilchen und der Substratoberfläche, sondern

zwischen dem Teilchen und der Oberfläche der Thermoelementperle statt.

Es ist somit zu erwarten, daß die Spitzentemperaturen in der Grenzfläche Schicht/Substrat beim Aufprall der ersten Spritzpartikel wesentlich höher als die in den Versuchen aufgenommenen Werte (s. Tabelle 17) liegen.

Die erhaltenen Ergebnisse weisen darauf hin, daß der zeitliche Temperaturverlauf während des Spritzens aus zwei verschiedenen Abschnitten besteht (s. Bild 43). Im ersten Abschnitt steigt die Temperatur stetig bis ca. 90s an, bis der Plasmabrenner genau den Punkt erreicht hat, wo sich die Thermoelemente befinden (die Mitte der zu beschichtenden Probe). Danach nimmt die Temperatur kontinuierlich ab. Dieses Profil gibt den horizontalen Vorschub des Plasmabrenners während des Spritzens wieder, der der X-Achse des Bildes 43 entspricht.

Der Temperaturanstieg und -abfall sowie die erreichten maximalen Temperaturen hängen von den thermischen Eigenschaften der Schicht und des Substrats ab. Dabei spielt die Wärmeleitfähigkeit der beteiligten Werkstoffe die wichtigste Rolle. In Tabelle 17 sind ebenfalls die Wärmeleitfähigkeiten der Schicht- und Grundwerkstoffe aufgeführt.

Im Bild 44 sind die gemessenen maximalen Temperaturen der Grenzflächenumgebung Schicht/Substrat in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit der Spritzwerkstoffe wiedergegeben. Anders als erwartet, wurden die höchsten Spitzentemperaturen beim Einsatz des Spritzwerkstoffes mit der geringsten Wärmeleitfähigkeit (s. Bild 44) gemessen.

Zur Erläuterung soll hierbei neben dem horizontalen Vorschub ebenfalls die vertikale Pendelbewegung des Plasmabrenners berücksichtigt werden. Bild 45 stellt schematisch die Temperaturprofile in einer zu beschichtenden Probe und ihrer Umgebung für zwei verschiedene Positionen des Plasmabrenners dar.

Ist der Plasmabrenner gerade auf einer Probestelle, wird die Schicht dort dicker und die Wärme in Richtung Substrat transportiert. Verläßt der

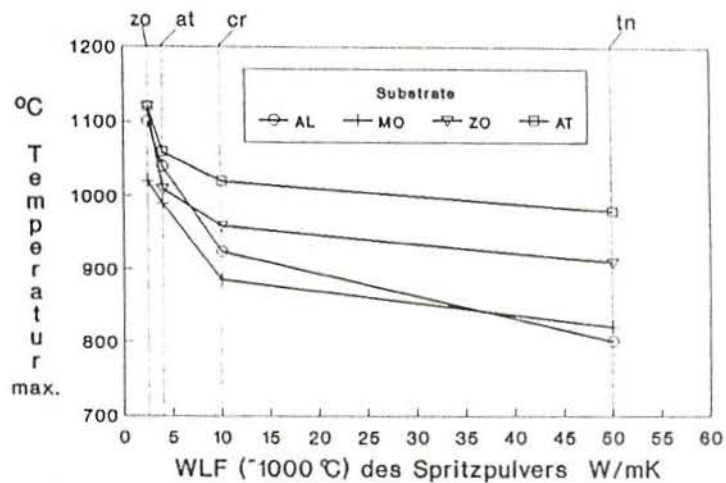


Bild 44. Abhängigkeit der maximalen erreichten Temperatur in der Grenzflächenumgebung Schicht/Substrat von der Wärmeleitfähigkeit der beteiligten Werkstoffe.

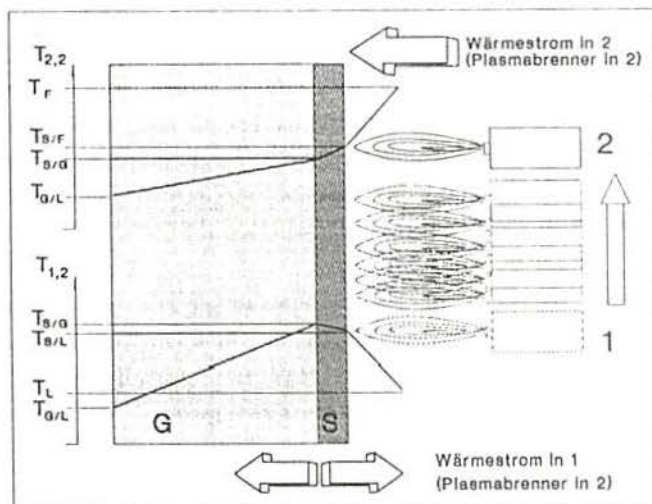


Bild 45. Temperaturprofil für zwei verschiedene Positionen des Plasmabrenners während des Spritzverfahrens. G und S stehen für Grundmaterial bzw. Schicht; $T_{1,2}$ und $T_{2,2}$ für die Temperaturen in 1 und 2 wenn sich der Plasmabrenner in Position 2 befindet; t_r , t_L - Temperatur in der Plasmaflammenumgebung bzw. in Luft; $t_{S/F}$, $t_{S/G}$, $t_{G/L}$, $t_{S/L}$ - Temperaturen in der Grenzfläche Schicht/Plasmaflamme, Schicht/Grundmaterial, Grundmaterial/Luft bzw. Schicht/Luft.

Plasmabrenner diese Stelle, so wird die Wärme jetzt in umgekehrter Richtung abgeleitet, da die äußerste Seite der Schicht durch die kalte Probenumgebung relativ schnell gekühlt wird. Die daraus resultierende Temperaturbilanz ist gemäß Bild 44 in erster Linie von der Wärmeleitfähigkeit des Spritzwerkstoffes abhängig. Je höher die Wärmeleitfähigkeit des Spritzwerkstoffes, umso niedriger wird die Temperatur in der Grenzflächenzone Schicht/Substrat.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß sich auf der Grundwerkstoffseite des Verbundes ein Wärmestau bilden kann. Die Bildung dieses Wärmestaus ist wiederum von der Wärmeleitfähigkeit des Grundwerkstoffes abhängig. Da beim Grundwerkstoff der Temperaturgradient in Richtung des Probeninneren verläuft und während des Spritzens nur in seiner Intensität variiert, fließt der Wärmestrom kontinuierlich nach hinten. In Bild 44 ist ebenfalls die Abhängigkeit der maximalen erreichten Temperatur in der Grenzflächenumgebung Schicht/Substrat von der Wärmeleitfähigkeit des Grundwerkstoffes zu sehen.

Die aus der Theorie folgende Beziehung zwischen dem Verhältnis der Wärmeindringzahlen der beteiligten Werkstoffe (b_s/b_{GM}) und der maximalen erreichten Temperatur in der Grenzflächenumgebung für einen gleichen Spritzwerkstoff wurde nicht festgestellt. Der dadurch entstehende Temperaturausgleich ist, wie bereits erwähnt, mit der verwendeten Vorrichtung zur Temperaturermittlung nicht zu erfassen.

Die hohe Messrate (über 50 Temperaturmessungen pro Sekunde je Thermoelement) ermöglichte die Feststellung der enormen thermischen Belastung des zu beschichtenden Grundwerkstoffes (Bild 46). Besonders zu Beginn des Spritzens wurden sehr starke Temperaturschwankungen von über 500K innerhalb einiger Sekunden festgestellt. Die Intensität der thermischen Belastung gibt die Breite der Zeit-Temperatur-Diagramme (s. Bild 43 und Anhang B) der untersuchten Schicht/Substrat-Kombinationen wieder.

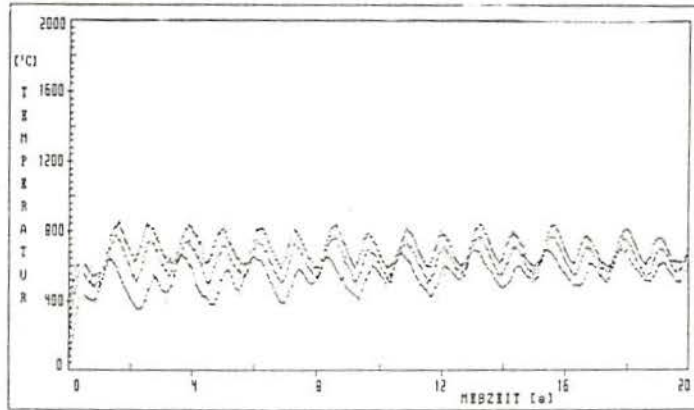


Bild 46. Zeit-Temperatur-Diagramm für die tnMO-Kombination (erste 20s).

5.2 Röntgenmessung der Eigenspannung in der Schicht

In Tabelle 18 sind die Werte der röntgenographisch gemessenen Eigenspannung in der Schicht für 6 verschiedene Schicht/Substrat-Kombinationen aufgeführt.

Tabelle 18. Die röntgenographisch gemessenen Eigenspannung (σ_ϵ) in der Schicht.

Schicht/Grundmat.	σ_ϵ MPa
crAL	+ 61 ± 13
toAL	- 35 ± 12
tnAL	- 17 ± 64
tnMO	-112 ± 112
zoZO	+ 35 ± 64
zoAT	+ 33 ± 31

Bis auf TiO_2 zeigen alle Schichten leichte Zugspannungen. Die großen Standardabweichungen der TiN-Schichten sind auf deren relativ grobkörniges Gefüge zurückzuführen. E-Modul-Bestimmungen waren an den zur Verfügung stehenden Schichten nicht möglich. Die Röntgenmessungen zeigten jedoch, daß die große Schichtdicke und die statistisch verteilte Orientierung der Kristallite im Gefüge der Schicht die Verwendung der elastischen Konstanten des entsprechenden massiven Materials rechtfertigt¹³⁶.

Ein Vergleich zwischen den röntgenographisch gemessenen Werten und den als $\sigma_{ES}/\delta T$ (für ein Verhältnis zwischen der Dicke von Schicht und Grundmaterial gleich 0,02) berechneten Werten ist in Bild 47 dargestellt. Obwohl für die Berechnung der σ_{ES} -Werte keine Angaben für die Temperaturdifferenz zwischen Schichten und Substraten vorliegen (deswegen sind sie auf δT bezogen), spiegelt das Bild eine relativ gute Übereinstimmung der beiden Werte wider.

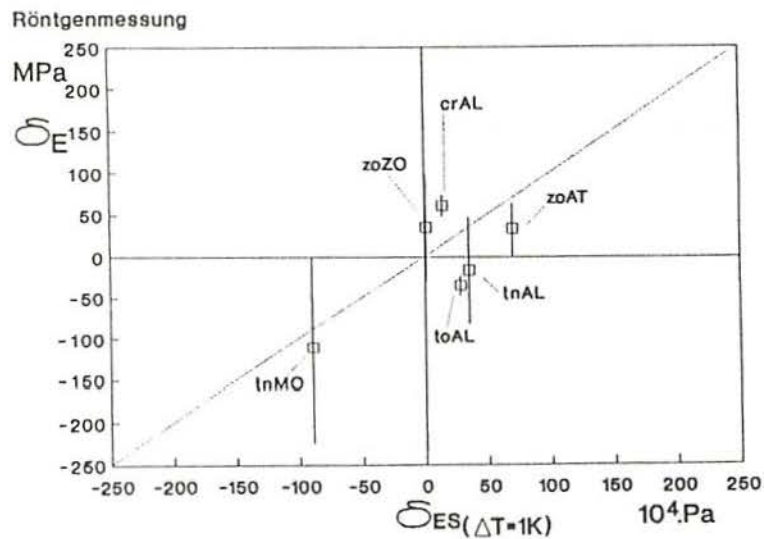


Bild 47. Vergleich zwischen den röntgenographisch gemessenen Werten und den als $\sigma_{ES}(\delta T=1)$ berechneten Werten.

5.3 Grenzflächenfestigkeit

Im Anhang C sind die ermittelten Grenzflächenfestigkeiten zwischen Schicht und Substrat jeder Schicht/Substrat-Kombination für unterschiedliche Schichtdicke, Oberflächenrauigkeit des Substrats und Dauer des Vorwärmens graphisch dargestellt. Die Werte entsprechen den gemessenen K_c -Werten im Dreipunkt-Biegeversuch, wobei die Breite der Kurven die berechnete Standardabweichung widerspiegelt.

Bild 48 gibt die gemessenen K_c -Werte der untersuchten Schicht/Substrat-Kombinationen wieder. Hierbei waren die Schichtdicke und die Oberflächenrauigkeit (R_a -Wert) des Substrats konstant und betragen etwa 0,5mm bzw. 5 μ m. Die erreichten Grenzflächenfestigkeiten schwankten zwischen 0,29 (für atMO) und 1,2MPa.m^{1/2} (für tnZO).

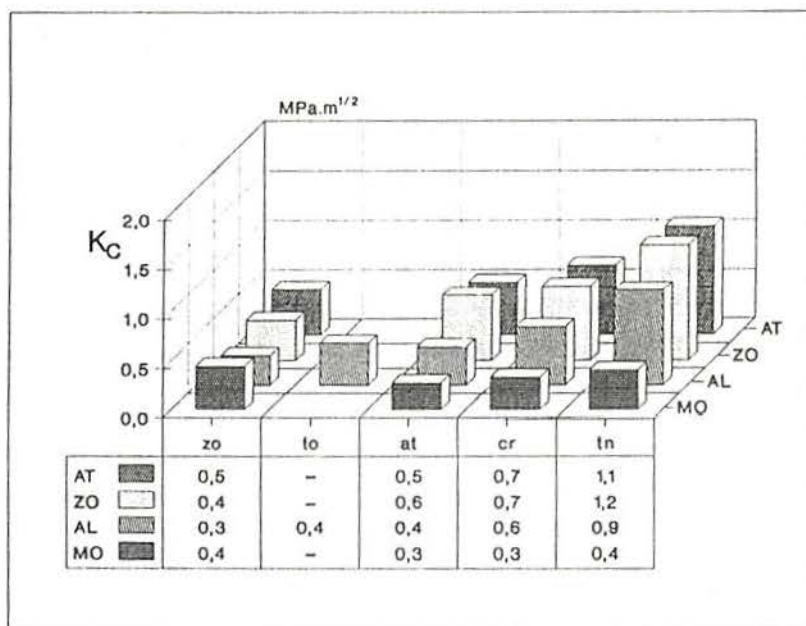


Bild 48. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c -Wert) für die untersuchten Schicht/Substrat-Kombinationen, wobei die X-Achse den Spritzwerkstoffen entspricht. In der Untersuchung betrug die Schichtdicke etwa 0,5mm und die Oberflächenrauigkeit des Substrats (R_a -Wert) 5 μ m. Die ent-

sprechenden K_c -Werte sind in der untenstehenden Tabelle aufgeführt.

Wie die vorliegenden Meßergebnisse zeigen, variiert die Haftfestigkeit der Schicht auf einem Substrat deutlich von Kombination zu Kombination, obwohl die Bedingungen für eine rein mechanische Verklammerung (die mit der Rauheit der Substratoberfläche zusammenhängt) zunächst gleich sind. Dies ist offensichtlich auf die Beeinflussung anderer mitwirkender Faktoren zurückzuführen, auf die jetzt einzeln eingegangen werden soll.

5.3.1 Temperatur zwischen den Werkstoffpartnern beim Spritzen

5.3.1.1 Bei der Bildung der Grenzfläche

Die herrschende Temperatur wird offensichtlich durch das Verhältnis zwischen den Wärmeeindringzahlen der Haftpartner bestimmt (s. Abschnitt 2.2).

Ein Zusammenhang zwischen der Grenzflächenfestigkeit und dem Verhältnis der Wärmeeindringzahl der Schicht zu dem Substrat (b_s/b_{GM}) ist in Bild 49 zu erkennen. In diesem Bild ist eine vertikale Linie gezogen, die dem Verhältnis $b_s=b_{GM}$ entspricht. Unter der Annahme, daß beim Aufprall der ersten Spritzteilchen die Substratoberfläche sich auf einer niedrigeren Temperatur (b_{GM} für ca. RT) befindet, zeigen die Schichten bis auf die, die auf MgO gespritzt sind, eine deutliche Zunahme der Haftfestigkeit mit steigenden b_s/b_{GM} -Werten. Die Steigung der K_c - b_s/b_{GM} Kurven hängt dabei vom Grundwerkstoff ab.

Die gleichen K_c -Werte werden wiederum im Zusammenhang mit dem b_s/b_{GM} -Verhältnis, aber bezogen auf die Spritzwerkstoff-Reihe durch Bild 50 wiedergespiegelt. Daraus ergibt sich ebenfalls eine Abhängigkeit der Haftfestigkeit eines Schicht/Substrat-Verbunds von dem b_s/b_{GM} -Verhältnis.

Auf der linken Seite der $b_s=b_{GM}$ -Linie, wo die Wärmeeindringzahl des Spritzwerkstoffes kleiner als die des Grundwerkstoffes ist, weisen die Verbunde

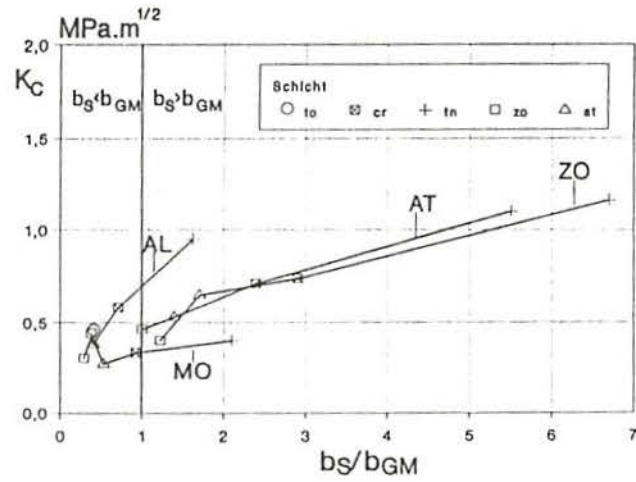


Bild 49. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit vom berechneten b_s/b_{GM} -Wert für die untersuchten Schicht/Substrat-Kombinationen. Die Kurven beziehen sich auf eine Substrat-Reihe. Oberflächentemperatur des Substrats ist RT.

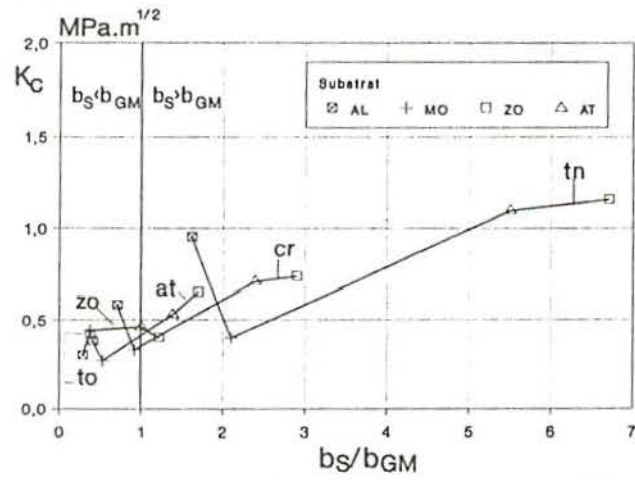


Bild 50. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit vom berechneten b_s/b_{GM} -Wert für die untersuchten Schicht/Substrat-Kombinationen. Die Kurven beziehen sich auf eine Spritzwerkstoff-Reihe. Oberflächentemperatur des Substrats ist RT.

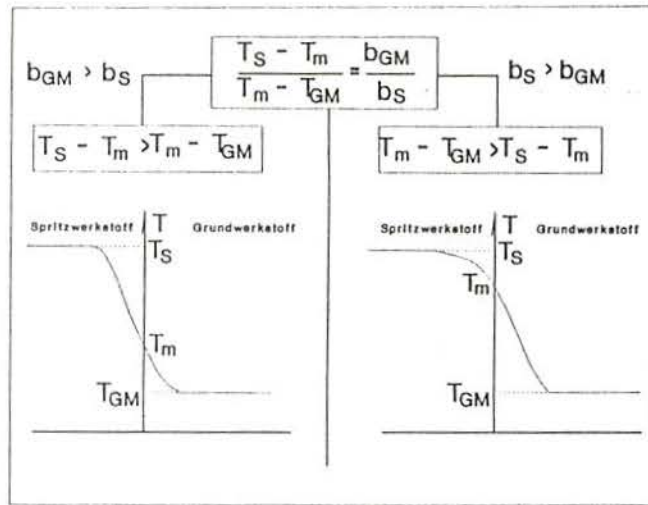


Bild 51. Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Grenzflächentemperatur von den Wärmeeindringzahlen der beteiligten Werkstoffe. T_S , T_{GM} sind die Temperatur des Spritzteilchens bzw. Substrats kurz vor dem Aufprall und T_m ist die Temperatur, welche aus dem Kontakt beider Werkstoffe resultiert.

gegenüber der Grenzflächenfestigkeit der Schicht/Substrat-Kombinationen mit einem b_S/b_{GM} -Wert > 1 deutlich niedrigere Werte auf.

Nach der Theorie bestimmt das Verhältnis b_S/b_{GM} , ob die Grenzflächentemperatur zwischen dem Spritzteilchen und dem Substrat bei der Bildung der Grenzfläche Schicht/Substrat näher an der Spritzteilchentemperatur (falls $b_S > b_{GM}$) oder an der Substrattemperatur (falls $b_S < b_{GM}$) liegt. Bild 51 verdeutlicht diese Tatsache. Eine generelle Aussage über die Höhe der Grenzflächentemperatur ist nicht möglich, da die Temperaturen der beteiligten Körper nicht bekannt sind.

Unter der Annahme, daß für einen bestimmten Spritzwerkstoff die Teilchentemperatur kurz vor dem Aufprall auf die Substratoberfläche immer gleich ist und die Substratoberfläche sich in diesem Moment auf Raumtemperatur befindet (unabhängig von dem Grundwerkstoff), wird es möglich, die Höhe der

Grenzflächentemperatur zwischen dem Spritzteilchen und verschiedenen Substraten nach dem b_s/b_{SM} -Verhältnis anzuordnen. Somit zeigt Bild 50 eine eindeutige Zunahme der Grenzflächenfestigkeit mit der Höhe des Temperaturausgleichs zwischen Spritzteilchen und Substrat bei der Bildung der Grenzfläche.

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur bei der Bildung der Grenzfläche zwischen den Werkstoffpartnern wurde die Substratoberfläche vor dem Spritzen erwärmt. Die ermittelten K_c -Werte für die untersuchten Schicht/Substrat-Kombinationen in Abhängigkeit von der Dauer des Vorwärmens sind in den Bildern 52 bis 55, bezogen auf das Substrat, dargestellt. In diesen Bildern sind ebenfalls die Kurven des gemessenen Temperaturanstiegs des Substrats während des Vorwärmens und die Temperaturen, bei welchen das Spritzen begann, für die entsprechenden Vorwärmzeiten eingetragen. Die Messung der Temperatur der Substratoberfläche erfolgte mit Hilfe der gleichen Vorrichtung wie bei der Messung der Temperatur in der Grenzflächenumgebung (s. Abschnitt 5.1). Die Versuche, in denen bei der Ermittlung des K_c -Werts der Bruch nicht in der Grenzfläche verläuft, sind mit einer dünneren Linie gekennzeichnet.

Mit Ausnahme der Kombination atAT wurde eine Steigerung der Grenzflächenfestigkeit mit zunehmender Dauer des Vorwärmens festgestellt. Die relative Zunahme der K_c -Werte (bezogen auf den ermittelten K_c -Wert beim Spritzen ohne Vorwärmen) war unterschiedlich für verschiedene Kombinationen. Bild 56 verdeutlicht diese Tatsache.

Die Erhöhung der Haftfestigkeit einer plasmagespritzten Schicht mit der Grenzflächentemperatur führt zu folgenden Überlegungen:

a. Die Wechselwirkung der Werkstoffe, wie z.B. chemische Reaktionen, Diffusionsvorgänge und Epitaxie in der Grenzfläche, wird gemäß dem Arrheniuschen Gesetz gefördert.

b. Rein physikalische Phänomene, wie die thermische Linearausdehnung der beteiligten Haftpartner, die wiederum Eigenspannungen in einem Verbund in An-

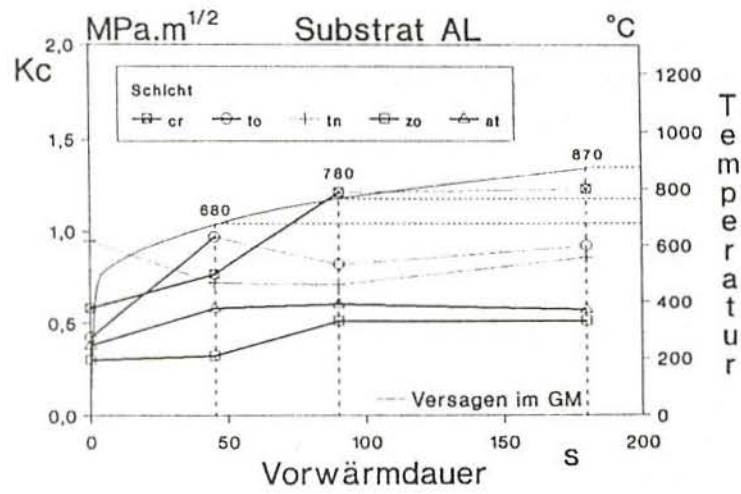


Bild 52. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von der Vorwärmdauer. Die Kurven beziehen sich auf eine Spritzwerkstoff-Reihe. Substrat: AL.

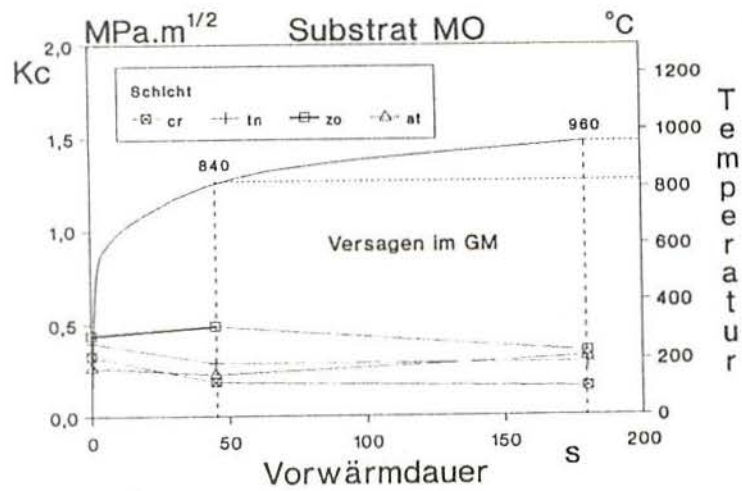


Bild 53. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von der Vorwärmdauer. Die Kurven beziehen sich auf eine Spritzwerkstoff-Reihe. Substrat: MO.

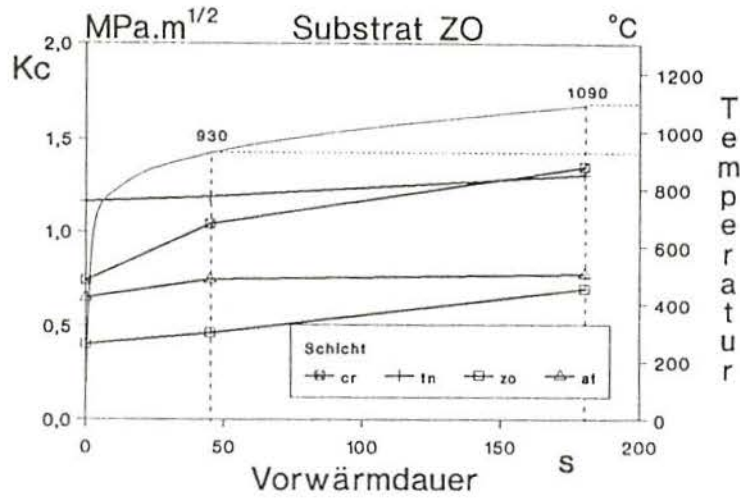


Bild 54. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von der Vorwärmdauer. Die Kurven beziehen sich auf eine Spritzwerkstoff-Reihe. Substrat: ZO.

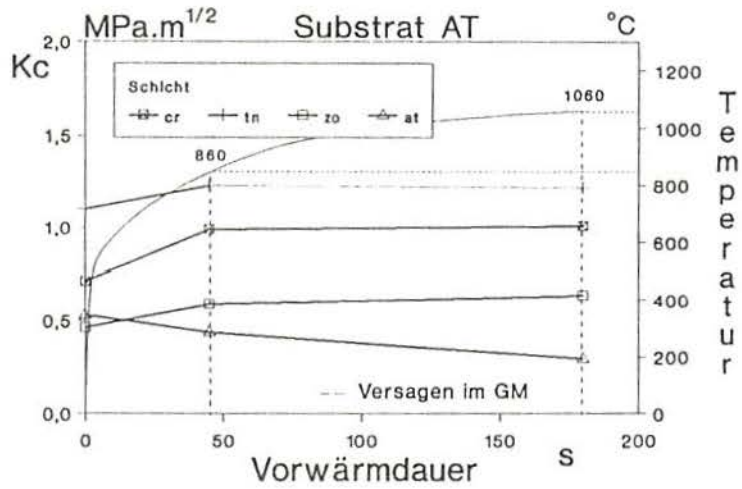


Bild 55. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von der Vorwärmdauer. Die Kurven beziehen sich auf eine Spritzwerkstoff-Reihe. Substrat: AT.

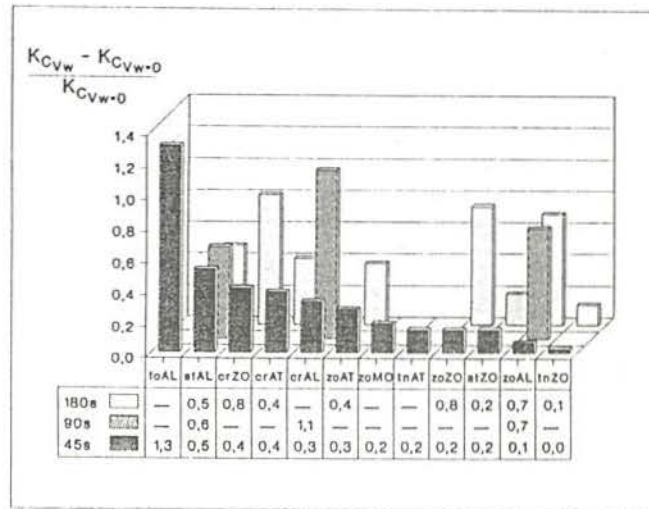


Bild 56. Die relative Zunahme der Grenzflächenfestigkeit für die unterschiedlichen Schicht/Substrat-Kombinationen mit der Vorwärmung des Substrats (bezogen auf die ermittelten K_C -Werte für die Plasmaschichtung ohne Vorwärmung).

wesenheit von Temperaturgradienten hervorruft, sowie das thermische Erweichen des Substrats, welche eine Verzahnung der Spritzteilchen begünstigen kann, und die Benetzbarkeit des Substrats durch das Spritzteilchen, werden ebenfalls gefördert, da sie temperaturabhängig sind.

Untersuchung zu a. Zur Beurteilung, ob eventuelle chemische Reaktionen oder Diffusionsvorgänge während des Spritzvorganges stattgefunden haben, wurde der Grenzbereich aller Schicht/Substrat-Kombinationen mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde untersucht. Dabei wurden in erster Linie Intensitätsprofile der entsprechenden Elemente ermittelt. Alle analysierten Profile zeigten gemeinsam einen scharfen Übergang zwischen Schicht und Grundmaterial, sowohl bei normalen Spritzbedingungen (ohne Vorwärmen) als auch bei steigender Vorwärmungsdauer (bis auf 180s). Eine definitive Aussage über die Bildung von Übergangszonen mit Konzentrationsgradienten der in der Grenzfläche anwesenden Phasen oder mit anderen Substanzen, wie z.B. Reaktionsprodukte, ist nicht möglich, da die Auflösung des verwendeten Geräts da-

für nicht ausreichend war.

Zur Klärung, ob die Zunahme der Grenzflächenfestigkeit mit dem Vorwärmen der zu beschichtenden Substratoberfläche auf eine mögliche chemische Reaktion bzw. Mischbarkeit zwischen den Haftpartnern zurückzuführen ist, wurde die Haftfestigkeit von thermisch nachbehandelten Schichten, die unter normalen Bedingungen (ohne Vorwärmen) aufgebracht wurden, untersucht. Es wurde somit versucht, die Bildung von Übergangszonen zwischen Schicht und Substrat durch die Optimierung der Kinetik der möglichen physikalisch-chemischen Prozesse zu begünstigen. Dafür wurden die Kombinationen crAL, toAL und crZO, die nämlich eine sehr hohe Zunahme der Grenzflächenfestigkeit aufwiesen, ausgewählt. Die Proben wurden nach dem Spritzen bei 1400°C unterschiedlich lange (0h-Aufheizen-, 1h, 2h, 4h, 8h) getempert.

Bei der crZO-Probe wurde nach dem Tempern die Bildung von $MgCr_2O_4$, röntgenographisch festgestellt, das aus einer Reaktion zwischen MgO aus dem teilstabilisiertem ZrO_2 und Cr_2O_3 entstand. Die Bildung des $MgCr_2O_4$ verläuft sehr intensiv bereits beim Aufheizen der Probe. Die cr-Schicht ist jedoch nach dem Tempern, offensichtlich infolge des Ablaufs dieser Reaktion, von dem ZO-Substrat abgeplatzt.

Im Gegensatz zum Tempern von tnMO (s. Abschnitt 5.3.3, Bild 68), wobei das Abplatzen der Schicht möglicherweise auf die Auswirkung der Unterschiede in der thermischen Ausdehnung bzw. den Eigenspannungen in der Probe zurückzuführen ist, war in diesem Fall die abgeplatzte Schicht spannungsfrei, worauf ihre unveränderte Form hindeutet (s. Bild 57a).

Somit scheint es, daß die Bildung von $MgCr_2O_4$ als Zwischenschicht, statt die Haftfestigkeit (zwischen in der Grenzfläche beteiligten Werkstoffen) zu fördern, eine Unverträglichkeit zwischen cr und ZO verursacht. In Bild 57a und 57b sind ebenfalls die Proben, die 4h bzw. 8h nachbehandelt wurden, dargestellt. Eine Intensivierung der $MgCr_2O_4$ -Bildung ist mit der Temperzeit zu beobachten.

Weiterhin wurde die Grenzflächenfestigkeit der crAL- bzw. toAL-Proben nach

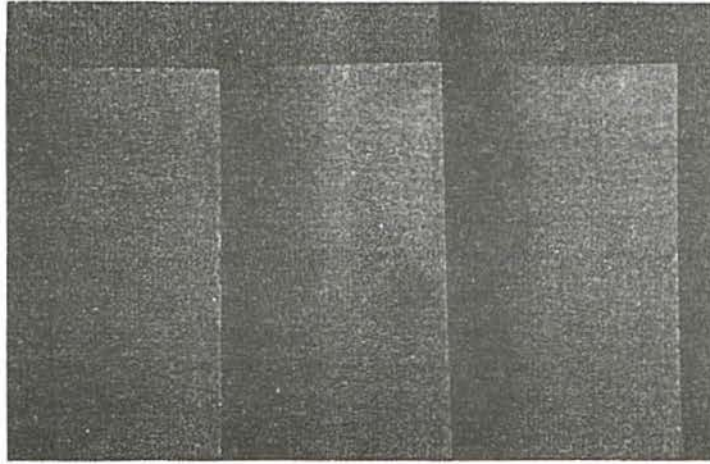


Bild 57a. Die Abplatzung der cr-Schicht von dem ZO-Substrat als Folge der Bildung des $MgCr_2O_4$ bei der Reaktion zwischen der Cr_2O_3 -Schicht und dem MgO aus MgO-teilstab. ZrO_2 -Substrat nach dem Tempern bei $1400^\circ C$. Temperzeit: Links 0h (Aufheizen), Mitte 4h, Rechts 8h.

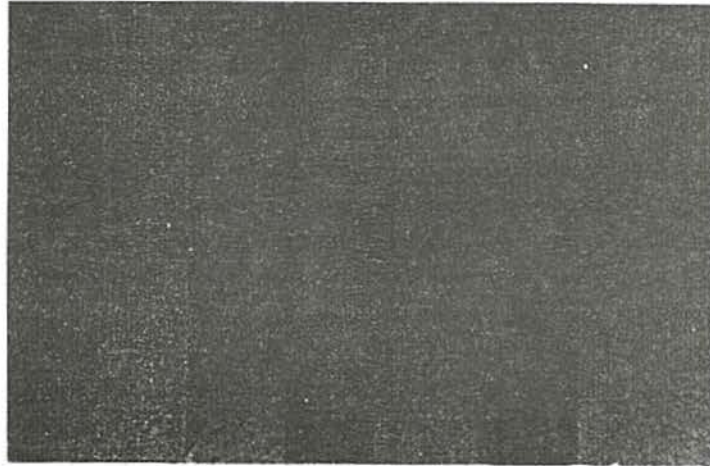


Bild 57b. Das entstandene $MgCr_2O_4$ als Produkt der chemischen Reaktion zwischen der Cr_2O_3 -Schicht und MgO aus MgO-teilstab. ZrO_2 -Substrat nach dem Tempern bei $1400^\circ C$. Temperzeit: Links 0h (Aufheizen), Mitte 4h, Rechts 8h.

dem Tempern untersucht, da die Schichten im Gegensatz zur crZO-Kombination auf den Substraten weiter haften blieben. Die daraus resultierenden K_c -Werte sind in Bild 58 für crAL und in Bild 59 für toAL wiedergegeben. In den Bildern sind ebenfalls die Grenzflächenfestigkeiten, die für beide Kombinationen mit Vorwärmen des Substrats gemessen wurden, eingetragen.

Bei der crAL-Probe steigt die Grenzflächenfestigkeit mit zunehmender Temperatur bis auf 2h an. Der K_c -Wert, der für die 2, 4 und 8 Stunden lang getemperten Proben gemessen wurde, entspricht offensichtlich der Festigkeit des Cr_2O_3 - Al_2O_3 -Mischkristalls, da der Werkstoffübergang sehr stetig geworden ist. Bild 60 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der entstandenen Zwischenschicht. Die Abnahme der gemessenen Festigkeit für die mehr als 2 Stunden getemperten Proben ist offensichtlich auf das daraus resultierende grobkörnige Gefüge der Mischkristallschicht zurückzuführen. Wie in Bild 58 zu sehen ist, hat das Spritzen mit Vorwärmung des Substrats von 90s, was einer Temperatur auf der Substratoberfläche von ca. 780°C entspricht, bei der selben Kombination eine besser haftende cr-Schicht auf AL-Substrat verursacht.

Bei der toAl-Kombination konnte eher eine Minderung als eine Steigerung der Haftung mit der thermischen Nachbehandlung festgestellt werden. Die Bildung von Al_2TiO_5 als Reaktionsprodukt zwischen Al_2O_3 und TiO_2 in der Grenzfläche der mit unterschiedlicher Temperatur behandelten Proben wurde mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde untersucht. Das Entstehen von Al_2TiO_5 konnte erst in der 4h lang getemperten Probe in der Grenzschicht nachgewiesen werden. Bild 61 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der entstandenen Zwischenschicht.

Im Gegensatz zum Tempern wurde, wie in Bild 59 wiederum zu sehen ist, eine deutliche Steigerung der Haftung bei der toAL-Kombination durch das Vorwärmen des Substrats erreicht.

Die Gegenüberstellung des Einflusses des Temperns von den crAL, toAL und crZO-Kombinationen auf ihre Grenzflächenfestigkeit und der aus dem Spritzen auf vorgewärmte Substrate resultierenden Haftung, führt zu folgenden Fest-

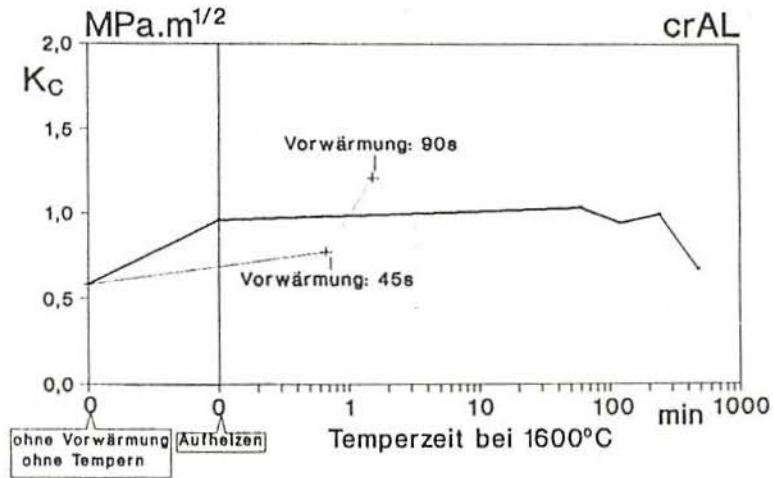


Bild 58. Die gemessene Grenzflächenfestigkeit (K_C) für die crAL-Kombination nach dem Tempern bei 1600°C in Abhängigkeit von der Temperzeit.

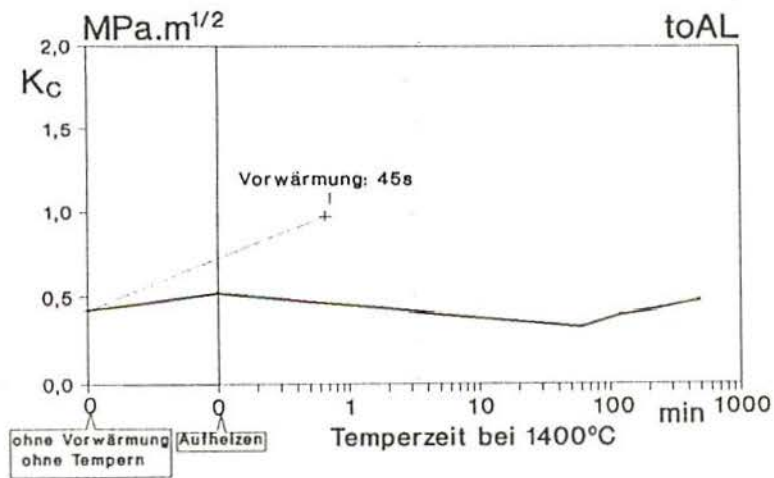


Bild 59. Die gemessene Grenzflächenfestigkeit (K_C) für die toAL-Kombination nach dem Tempern bei 1400°C in Abhängigkeit von der Temperzeit.

stellungen:

-Obwohl beim Tempern thermodynamisch und kinetisch gesehen offensichtlich bessere Bedingungen für die temperaturabhängigen Wechselwirkungen zwischen den Haftpartnern vorliegen, wurde eine Steigerung der Grenzflächenfestigkeit für die Kombinationen, die miteinander reagieren, eher beim Vorwärmen als beim Tempern festgestellt.

-Der Einfluß der Bildung eines Reaktionsprodukts bzw. der Mischkristallbildung auf die Grenzflächenfestigkeit des Schicht/Substrat-Verbunds zeigte sich eindeutig unterschiedlich: Bei der crZO-Kombination führten diese Vorgänge zu einem totalen Abbau der adhäsiven Kräfte, hingegen bei crAL-Kombination ergab sich eine Steigerung der Haftung.

Somit scheint es, daß die Erhöhung der Haftfestigkeit durch das Vorwärmen der Substratoberfläche mit der Entstehung bzw. Intensivierung chemischer Reaktionen oder Mischkristallbildung nicht direkt zusammenhängt.

Untersuchung zu b. Da die Grenzflächenfestigkeit bei Kombinationen, die keine chemische Reaktion bzw. Mischbarkeit (wie tnAL, tnAT, zoAL u.a.) aufweisen, mit dem Vorwärmen des Substrats ebenfalls zugenommen hat, ist anzunehmen, daß die Erhöhung der Oberflächentemperatur vor dem Spritzen in diesen Fällen durch folgende Faktoren beeinflusst wird:

-bessere Benetzbarkeit des Substrats durch das Spritzteilchen. Aus der Erniedrigung der Grenzflächenspannung des Grundwerkstoffes mit der Temperatur resultiert ein kleinerer Kontaktwinkel zwischen beiden Werkstoffen. Eine bessere Haftung beim Spritzen auf vorgewärmte Substrate könnte darauf zurückgeführt werden, da solche Erscheinungen von dem Abstand zwischen den Haftpartnern stark abhängig sind (wie die physikalische Adhäsion - ihre Intensität nimmt nämlich mit der sechsten Potenz des Abstandes ab). Im Anhang D sind die Ergebnisse einer elektronenmikroskopischen Untersuchung hierzu beigelegt.

-eine Erniedrigung des Temperaturgradienten in der Probe, was einen unmit-

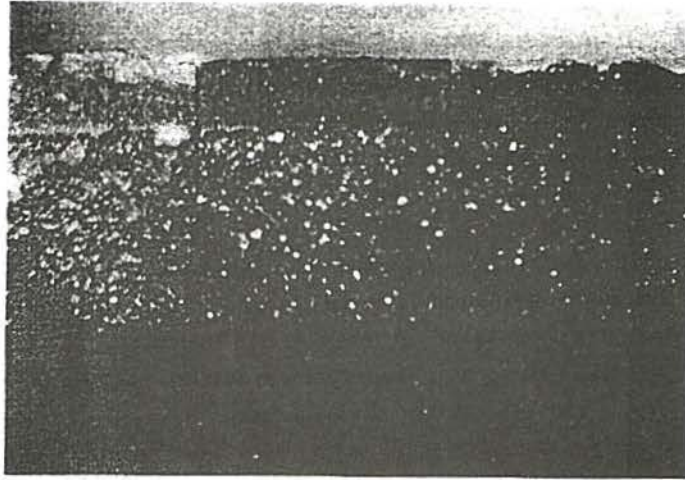


Bild 60. Die lichtmikroskopische Aufnahme der Zwischenschicht, die aus einer $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Mischkristallbildung resultiert. Die Probe wurde 0h (Links), 4h (Mitte) bzw. 8h (Rechts) bei 1600°C getempert. (10x)



Bild 61. Die lichtmikroskopische Aufnahme der Al_2TiO_2 -Zwischenschicht, die aus der Reaktion zwischen Al_2O_3 (Unten) und TiO_2 (Mitte, helle Schicht) resultiert. Die Probe wurde 8h bei 1400°C getempert. (100x)

telbaren Einfluß auf die Eigenspannungen in der Schicht ausübt.

-eine Erweichung der Substratoberfläche, was eine Verzahnung bzw. ein Eindringen der Spritzteilchen in das Substrat erleichtert. Dies kann besonders auf leicht schmelzenden bzw. relativ weichen Substraten, wie das z.B. beim Glas der Fall ist, als ein Haftmechanismus angesehen werden¹⁴⁰. Eine weitere Betrachtung dieser Auswirkungen als Haftmechanismus bei den untersuchten Schicht/Substrat-Kombinationen erfolgt im Abschnitt 5.3.6.

5.3.1.2 Nach der Bildung der Grenzfläche zwischen den Haftpartnern

Die in der Grenzflächenumgebung während des Spritzens herrschende Temperatur wurde mit Hilfe eines Rechnersystems gemessen.

Hierbei muß der Unterschied zwischen der gemessenen Temperatur in der Grenzflächenumgebung und der Temperatur in der Grenzfläche, die aus einem Ausgleich zwischen der Substrattemperatur und der des Spritzteilchens im Moment des Aufpralles resultiert, beachtet werden.

Die thermische und kinetische Energie der aufgeprallten Spritzteilchen führen beim Wärmeaustausch mit dem Substrat zu Spitzentemperaturen in der Grenzfläche. Die daraus resultierende Temperatur hängt unter anderem mit dem b_r/b_{an} -Verhältnis zusammen und erreicht innerhalb ganz kurzer Zeit nur einen Mikrobereich der Grenzfläche, da enorme Temperaturgradienten in Richtung Substrat entstehen.

Die gemessene Temperatur in der Grenzflächenumgebung herrscht über einen Makrobereich der Grenzfläche, dessen Temperatur mit dem Thermoelement erfaßt wird. Wie bereits erwähnt, wird sie hauptsächlich von der Wärmeleitfähigkeit der Schicht und des Grundmaterials bestimmt.

Die gemessene Temperatur in der Grenzflächenumgebung (s. Abschnitt 5.1) und die erreichte Festigkeit der Grenzfläche Schicht/Substrat sind in Bild 62a und b gegenübergestellt. Die in Bild 62a durch eine Linie verbundenen Punkte stellen eine Spritzwerkstoff-Reihe dar. Hier fällt wiederum eine

Erhöhung der Haftung zwischen den Verbundpartnern (besonders für die tn- bzw. cr-Reihe) mit Zunahme der Temperatur in der Grenzflächenumgebung auf.

Die Meßergebnisse zeigen aber auch, daß eine hohe Wärmeleitfähigkeit des Spritzwerkstoffes zu einer Erniedrigung der Temperatur in der Grenzfläche mit dem Substrat während des Spritzens führt (Bild 44). Aufgrund dieser Tatsache und einer Zunahme der Grenzflächenfestigkeit des Verbundes wurde ein deutlicher Zusammenhang beobachtet (Bild 62b). Somit scheint es, daß eine bessere Wärmeleitfähigkeit des Spritzwerkstoffes zu einer Erniedrigung des Temperaturgradienten in der Schicht während des Spritzens führt. Als Folge ist mit einer geringeren Auswirkung von Eigenspannungen auf die Haftung der Schicht zu rechnen (s. Abschnitte 5.3.3 und 5.3.4).

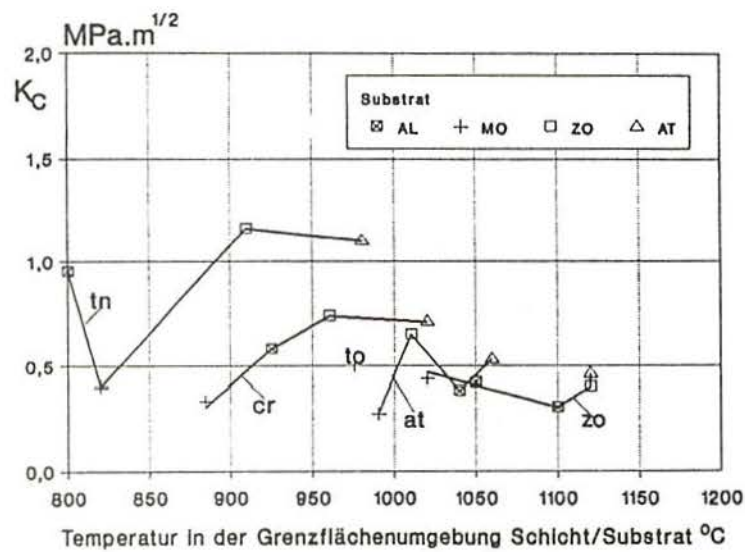


Bild 62a. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von der gemessenen Temperatur in der Grenzflächenumgebung. Die Kurven beziehen sich auf eine Spritzwerkstoff-Reihe.

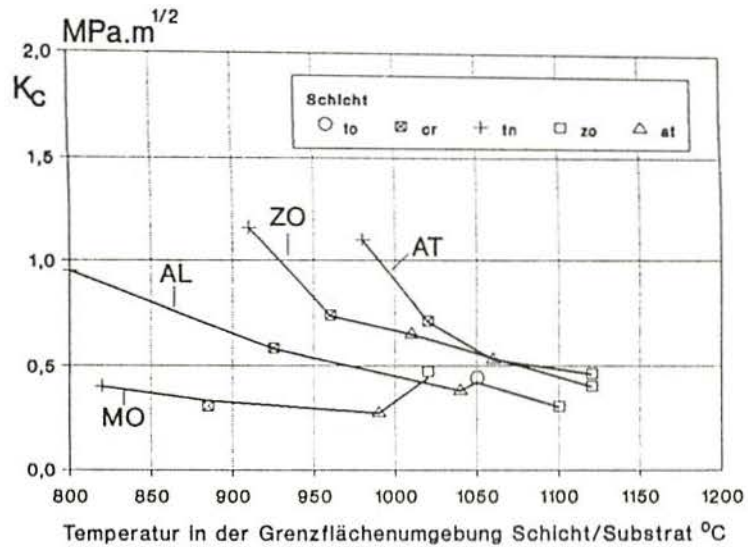


Bild 62b. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von der gemessenen Temperatur in der Grenzflächenumgebung. Die Kurven beziehen sich auf eine Substrat-Reihe.

Eine Korrelation zwischen den Bildern 62a und 62b unter Berücksichtigung des Einflusses der Wärmeleitfähigkeit auf die gemessene Temperatur in der Grenzflächenumgebung (s. Bild 44) führt dazu, daß die Haftung zwischen Schicht und Substrat zunehmende Werte aufweist, je niedriger die Wärmeleitfähigkeit des Substrats und je höher die des Spritzwerkstoffes ist. Bild 63 verdeutlicht diese Tatsache.

Die Ähnlichkeit von Bild 63 mit Bild 49 ist darauf zurückzuführen, daß das Verhältnis b_s/b_{GM} den Quotienten $(WLF_s/WLF_{GM})^2$ einschließt. Allerdings ist anzunehmen, daß die Auswirkung der temperaturabhängigen Phänomene, seien sie chemischer oder physikalischer Natur, nach dem Aufprall des Spritzteilchens durch das Verhältnis zwischen der Wärmeleitfähigkeit der beteiligten Werkstoffe und ihrem Einfluß auf die Temperaturgradienten in der gesamten Probe, bestimmt wird. Das Verhältnis b_s/b_{GM} übt den selben Einfluß vorwiegend während des Teilchenaufpralls aus.

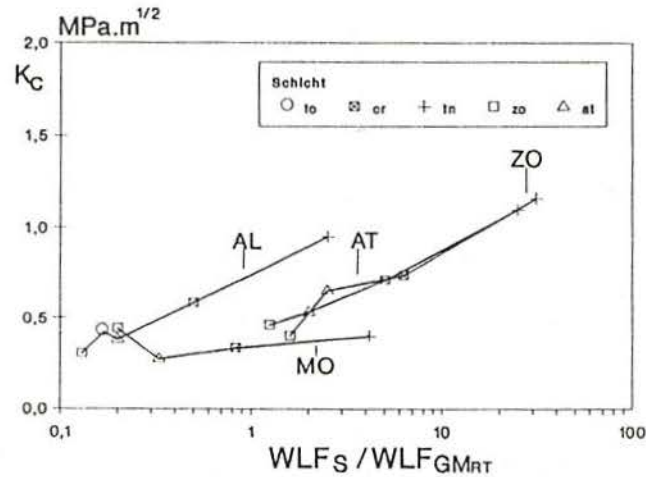


Bild 63. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von dem Quotienten WLF_s/WLF_{GMRT} . Die Kurven beziehen sich auf eine Substrat-Reihe.

5.3.2 Schrumpfkräfte als Haftmechanismus

Die Spritzteilchen haben bei ihrer Abkühlung das Bestreben zu schrumpfen, je höher ihr Ausdehnungskoeffizient und je größer der Abfall von der Temperatur ist, mit welcher das Spritzteilchen die Substratoberfläche erreicht (T_s), bis zur Temperatur des Ausgleiches mit dem Substrat (T_m).

Der Einfluß der Temperatur in der Grenzfläche Schicht/Substrat auf die Grenzflächenfestigkeit eines Verbundes führt zur Annahme, daß Schrumpfkräfte bei der mechanischen Verankerung der Schicht auf dem Substrat möglicherweise als Haftmechanismus auftreten können.

Wenn die Haftung durch Schrumpfkräfte separat von anderen in der Grenzfläche Schicht/Substrat möglichen Erscheinungen betrachtet wird, scheinen der Ausdehnungskoeffizient, die Teilchentemperatur bzw. der Temperaturabfall des Spritzteilchens beim Aufprall, sowie der Unterschied zwischen den Ausdeh-

nungskoeffizienten der Haftpartner hierbei offensichtlich die ausschlaggebenden Faktoren zu sein.

Eine mögliche Begründung der Grenzflächenfestigkeit der untersuchten Schicht/Substrat-Kombinationen durch Schrumpfkkräfte als Haftmechanismus kann folgende Punkte einschließen:

-Die Ausdehnungskoeffizienten der verspritzten Werkstoffe steigen in der Reihe at - zo - cr - to - tn, die ebenfalls als Schichten auf unterschiedlichen Substraten mit wenigen Ausnahme zunehmende Haftung aufweisen (s. Bild 62a).

-Das Benetzen der Substratoberfläche durch das auftreffende Teilchen (da die Oberflächenenergie eines Werkstoffes temperaturabhängig ist) sowie die Höhe der T_m werden zunächst durch die Temperatur (T_s) des Spritzteilchens kurz vor dem Aufprall bedingt. T_s wird wiederum durch den Wärmeaustausch des Teilchens mit der Plasmaflamme während seiner Flugphase bestimmt. Dabei üben die Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärme, Teilchengröße sowie die Dichte des Spritzwerkstoffes entscheidende Einflüsse aus. Eine Einbeziehung der spezifischen Wärme, der zum Schmelzen eines Werkstoffes erforderlichen Wärmemenge, und der Dichte, die die Verweilzeit des Teilchens in der Plasmaflamme beeinflusst, bietet der sogenannte DMF-Faktor (in English "difficulty of melting faktor") an (s. Abschnitt 2.1.6). Abgesehen von anderen Faktoren - Einfluß der Emissivität, Farbe, u.a. - kann der Quotient aus DMF und WLF (der das Eindringen der Wärme in das Teilchen während der Flugphase offensichtlich bestimmt) die verspritzten Werkstoffe nach steigenden Teilchentemperaturen (T_s) anordnen. Die Spritzwerkstoffe in der Reihe zo-at-cr-tn zeigten als Schicht quasi ausnahmslos die gleiche Anordnung in zunehmender Haftung auf einem bestimmten Substrat. Bild 64 verdeutlicht die Korrelation zwischen dem DMF/WLF-Quotient und der Grenzflächenfestigkeit der verschiedenen Schicht/Substrat-Kombinationen.

-Da das Substrat durch das aufgetroffene Spritzteilchen von Raumtemperatur auf T_m erwärmt wird, ist bei der Bildung der Grenzfläche Schicht/Substrat mit einer Ausdehnung des Substrats im oberflächennahen Bereich zu rechnen.

Während der Schrumpfung der bereits erstarrten Spritzteilchen werden die als Anker dienenden Spitzen bzw. Unebenheiten der Substratoberfläche umklammert. Aus dieser Tatsache heraus, entspricht eine größere thermische Ausdehnung, d.h. eine größere Schrumpfung bei der Abkühlung der aufgeprallten Spritzteilchen, gegenüber der des Grundwerkstoffes dem optimalen Fall. Das geht eindeutig aus dem Bild 65 hervor, in dem die gemessenen K_c -Werte nach dem Unterschied in den Ausdehnungskoeffizienten zwischen den in der Grenzfläche beteiligten Werkstoffen angeordnet sind.

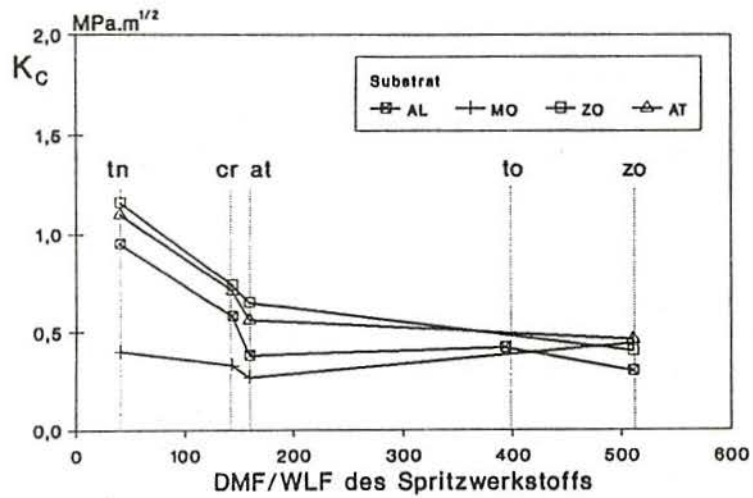


Bild 64. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von DMF/WLF. Die Kurven verbinden gleiche Schichten.

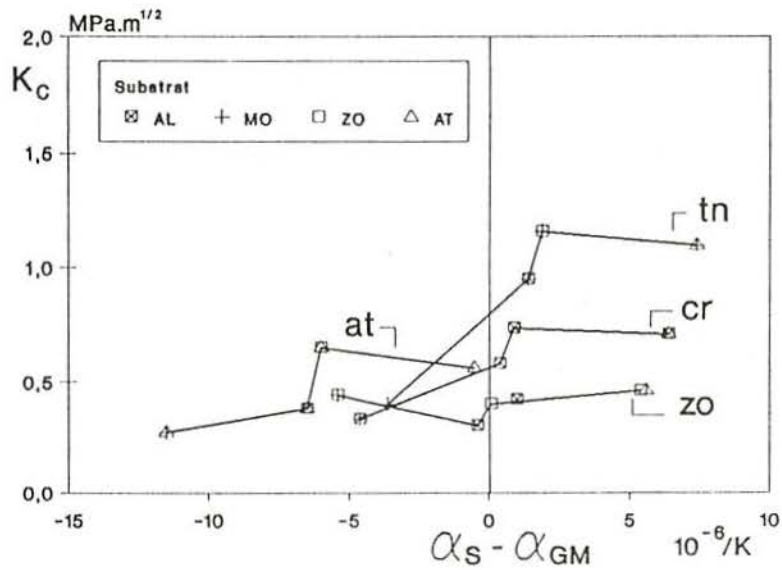


Bild 65. Ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_C) in Abhängigkeit des Unterschiedes zwischen den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Schicht- und des Substrats. Die Kurven verbinden gleiche Schichten.

5.3.3 Eigenspannung

Werden die ermittelten K_C -Werte den für die verschiedenen Schicht/Substrat-Kombinationen berechneten K_T -Werten (s. Abschnitt 2.2) gegenübergestellt, fällt ein Zusammenhang auf, der in Bild 66a (bezogen auf die Substrat-Reihe) und in Bild 66b (bezogen auf die Schicht-Reihe) wiedergegeben ist.

Die Schicht/Substrat-Kombinationen, in denen Druckspannungen in den Schichten entsprechend dem K_T -Wert zu erwarten sind, zeigen eindeutig eine geringere Haftfestigkeit als die, die mit Zugspannungen behaftet sind. Dabei stehen die gespritzten Schichten auf MgO in einem separaten Bereich des Diagramms. Sie weisen nämlich die niedrigsten Grenzflächenfestigkeiten und die höchsten nach K_C -Werten berechneten Druckspannungen auf.

Da die Schicht aus einzelnen Spritzpartikeln besteht, und Inhomogenitäten

wie Poren und mögliche Fremdphasen einzuschließen sind, sollen für eine genauere Betrachtung der entstehenden Eigenspannungen die örtlichen Unterschiede in Elastizität, Wärmeleitfähigkeit und Ausdehnungskoeffizient berücksichtigt werden. Darüber hinaus können anisotrope Ausdehnungskoeffizienten in homogenen Gefügen, wie es der Fall bei Al_2TiO_5 ist, zusätzliche Eigenspannungen verursachen.

Betrachtet man den Spritzvorgang, so lassen sich drei verschiedene Bedingungen zum Entstehen von Eigenspannungen in der Grenzfläche Schicht/Substrat erkennen:

- a. Bei der Bildung der Grenzfläche
- b. Nach der Bildung der Grenzfläche Schicht/Substrat
- c. Nach dem Spritzvorgang

a. Bei der Bildung der Grenzfläche. Die flüssigen bzw. hochplastischen Spritzteilchen prallen auf das Substrat auf. Sie finden eine relativ kalte Oberfläche vor, breiten sich auf dieser aus, und kühlen in ganz kurzer Zeit ab. Während dieser Abkühlung streben die Spritzteilchen danach zu schrumpfen, was, bedingt durch den bereits engen Kontakt mit dem Substrat, verhindert wird. Als Resultat treten in den abgekühlten Teilchen Zugspannungen auf. Zusätzliche Zugbelastungen werden infolge der Ausdehnung des erwärmten oberflächennahen Bereiches des Substrats entstehen.

Hierbei scheinen die Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Werkstoffe, der Temperaturabfall der Spritzteilchen während des Aufpralls ($T_s - T_m$, Bild 51) und der gleichzeitige Temperaturanstieg der Substratoberfläche ($T_s - T_m$, Bild 51) die ausschlaggebenden Faktoren zu sein. Dabei spielt die Wärmeleitfähigkeit des Spritzwerkstoffes eine wichtige Rolle, denn von ihr hängt die Temperatur des Spritzteilchens, ebenso die Höhe der Ausgleichstemperatur mit dem Substrat (T_m , durch b_s) während seiner Abkühlung ab.

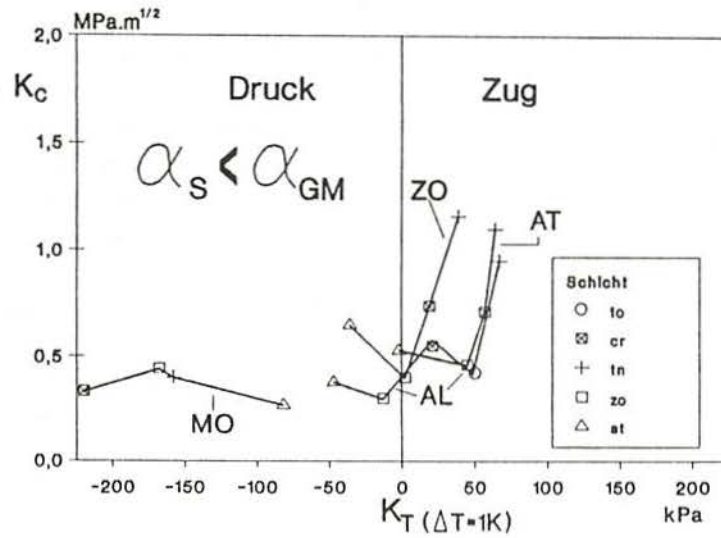


Bild 66a. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit der berechneten K_T -Werte. Die Kurven bezieht sich auf eine Substrat-Reihe.

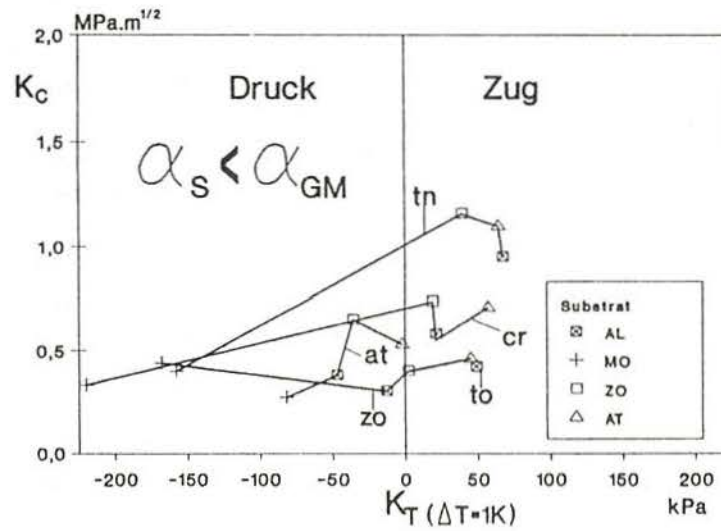


Bild 66b. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit der berechneten K_T -Werte. Die Kurven bezieht sich auf eine Spritzwerkstoff-Reihe.

b. Nach der Bildung der Grenzfläche Schicht/Substrat. Die immer dicker werdende Schicht, das Substrat und die entsprechende Grenzfläche werden durch die Plasmaflamme sowie durch die erneuerte Auflage von Spritzwerkstoff weiterhin erwärmt. Somit entstehen Temperaturgradienten in der Schicht und im Substrat, die, bedingt wiederum in erster Linie durch die Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Werkstoffe, Eigenspannungen verursachen können.

Die Wärmeleitfähigkeit der Schicht ist ebenfalls hierbei von Bedeutung, da sie sich auf die Temperatur in der Grenzflächenumgebung (Bild 44) und damit auf die Höhe des Temperaturgradienten in der Schicht bzw. in der gesamten zu beschichtenden Probe (Bild 45) auswirkt. Dabei soll auch die vertikale Pendelbewegung des Plasmabrenners und dessen Einfluß auf die Erwärmung der zu beschichtenden Probe berücksichtigt werden (Bild 45).

c. Nach dem Spritzvorgang, während der Abkühlung der gespritzten Probe auf Raumtemperatur. Die während des Spritzverfahrens temporären thermischen Spannungen erhalten ihre definitive Form.

Falls $\alpha_s < \alpha_M$, dehnt sich das Substrat während des Spritzens offensichtlich stärker als die Schicht aus. Bei der Schrumpfung der gespritzten Probe bis zum Erreichen der Raumtemperatur herrschen in der Schicht Druckspannungen. Da die Druckkräfte (Gesamtkraft = Druckspannung · Schichtdicke) sehr hohe Werte erreichen können, kann die Schicht infolgedessen abplatzen.

Falls $\alpha_s > \alpha_M$, steht die Schicht unter Zugspannungen. Bei keramischen Materialien, die wenig Zugbelastungen ertragen, ist mit Mikrorißbildungen im Schichtgefüge zu rechnen, was zum Abbau der Eigenspannungen innerhalb der Schicht führt.

Bild 67 zeigt schematisch die definitive Form in einer unter Eigenspannungen stehenden Schicht, gemäß den Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Werkstoffe. Die Darstellung bezieht sich auf die Extremfälle, d.h. bei Druckspannungen platzt die Schicht ab, bei Zugspannungen sind Makrorisse in dem Schichtgefüge (Krakelee) zu sehen.

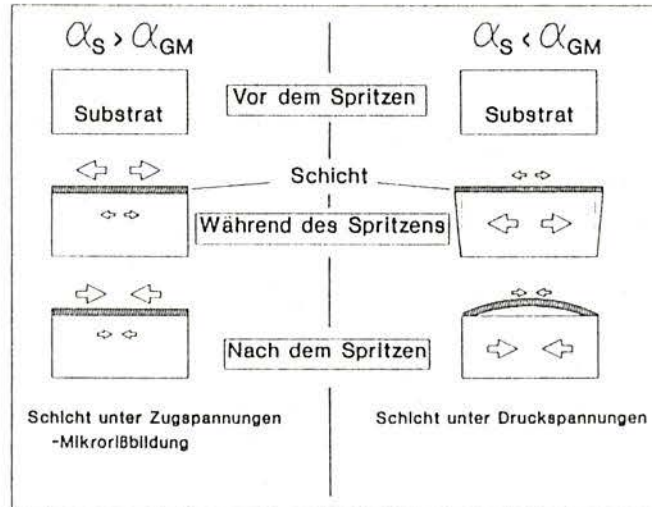


Bild 67. Eigenspannungen in einer gespritzten Probe nach dem Spritzvorgang gemäß den Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Werkstoffe. Die Pfeile entsprechen der Ausdehnung und Schrumpfung der Schicht bzw. des Substrats.

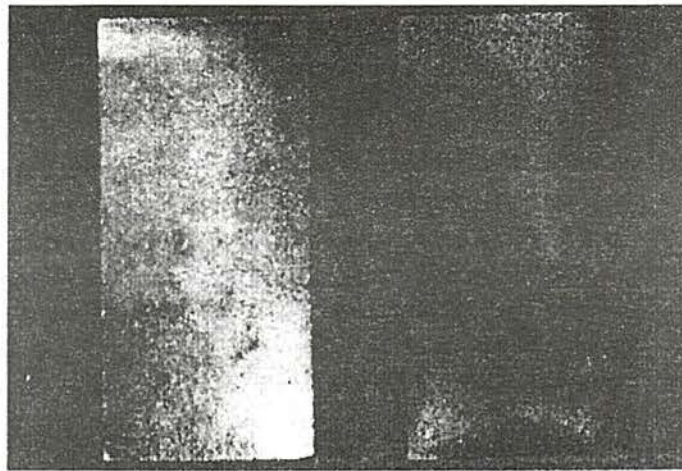


Bild 68. TiN-plasmagespritzte Schicht auf MgO. Rechts: Probe nach dem Tempern (8h bei 1400°C, N₂-Atmosphäre). Links: vor dem Tempern. (1,5x)

Zur Klärung der Frage, ob die, wie im Punkt a. dargestellt, entstehenden Zugspannungen auf der Teilchenseite der Grenzfläche mit dem Substrat während des weiteren Spritzens abgebaut werden, wurde die tmMO-Probe nach dem Spritzen bei 1400°C, 8h getempert. Diese Schicht sollte nämlich, auf Grund der Unterschiede in den Ausdehnungskoeffizienten und elastischen Eigenschaften der beteiligten Werkstoffe, hohe Druckspannungen aufweisen, was rechnerisch und röntgenographisch ermittelt wurde. Dies bestätigte die Ablatzung der Schicht, wie in Bild 68 zu sehen ist. Dies weist offensichtlich darauf hin, daß sich die Druckspannung in der gesamten Schicht, (da der Temperaturgradient beim Tempern gleich Null ist) nicht gleichmäßig in der Schicht verteilt. Nach der gebogenen Form der getemperten Schicht zu urteilen, bleiben offensichtlich Zugspannungen im Grenzflächenbereich nach dem Spritzen erhalten.

Unter Berücksichtigung der Art der Eigenspannungen (I., II. u. III.), ist anzunehmen, daß die Bedingungen für Eigenspannungen III. Art (die nur über kleine Bereiche eines Kornes wirken) bei der Entstehung der Grenzfläche Schicht/Substrat offenbar vorliegen. Eigenspannung II. Art (die veränderlich von Korn zu Korn sind) treten möglicherweise in der Schicht erst bei ihrem weiteren Aufbau auf. Eigenspannungen I. Art (die über mehrere Körner konstant sind) können erst bei der Abkühlung der gesamten gespritzten Probe entstehen.

Nach S. Schmauder¹³⁹ wird die Keimbildung eines Risses, neben äußeren Spannungen durch Eigenspannungen I. Art gefördert, während die Eigenspannungen II. Art eher zum Rißfortschritt beitragen. Wenn kein ausgeprägtes Rißwachstum auftritt, sind häufig Mikrorisse, die meist durch eine Druckeigenspannungszone getrennt sind, zu beobachten. In einem feinkörnigen Gefüge (wie es bei plasmagespritzten Schichten der Fall ist) sind diese Mikrorisse außerdem klein und ungefährlich. Die Bildung von Makrorissen wird durch die Vereinigung von genügend vielen Mikrorissen bedingt.

Da bei der Entstehung der Grenzfläche Zugspannungen (III. Art) in dem bereits abgekühlten Teilchen offensichtlich vorherrschen und möglicherweise bei keramischen Werkstoffen kritische Werte erreichen, scheint es, daß der

Einfluß der thermischen Eigenspannungen auf die Haftqualität einer plasmaspritzten Schicht auf einem Substrat während des weiteren Spritzens (Punkt b.) sich intensiviert.

Daraus folgt, daß die Wärmeleitfähigkeit eines Spritzwerkstoffes (wie bereits erwähnt) und die Dicke eines Überzuges während des Spritzens durch die Bestimmung des Temperaturgradienten in der Schicht die Entstehung der Eigenspannung unmittelbar beeinflussen können. Eine weitere Betrachtung ihrer Auswirkungen erfolgt deswegen im Abschnitt 5.3.4.

Somit scheint es, daß die definitive Haftung einer Schicht aus der Bilanz zwischen den in der Grenzfläche herrschenden adhäsiven Kräften und der Art und der Intensität der Eigenspannungen in der gesamten Schicht resultiert.

5.3.4 Schichtdicke

Die ermittelten K_c -Werte für die untersuchten Schicht/Substrat-Kombinationen in Abhängigkeit von der Schichtdicke sind in den Bildern 69 bis 72 bezogen auf das Substrat dargestellt. Aus den Meßergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

-Bei 9 von insgesamt 17 untersuchten Kombinationen ist eine starke Abhängigkeit der Grenzflächenfestigkeit des Schicht/Substrat-Verbundes von der Schichtdicke zu erkennen.

-Die Grenzflächenfestigkeiten der Kombinationen zoZO, zoMO, tnAL, tnAT und atMO sind wenig schichtdickenabhängig.

-Die Grenzflächenfestigkeit in der zoAT- bzw. zoAL-Kombination wies keine Abhängigkeit von der Schichtdicke auf (s.S. 121 ff.).

-Bei den Kombinationen crZO und atZO steigen die K_c -Werte mit zunehmender Schichtdicke an.

Die Eigenspannung in einem Schicht/Substrat-Verbund ist abhängig von der Dicke der beteiligten Partner der Gleichung 2.11 (Abschnitt 2.2)³⁸:

$$\sigma_{E_s} = \frac{(\alpha_s - \alpha_{SM}) \cdot \Delta T}{[(1 - \mu_s)/E_s] + [(1 - \mu_{SM})/E_{SM}] \cdot [d_s/d_{SM}]}$$

Daraus geht hervor, daß je dicker die Schicht und je dünner das Substrat, umso geringer die Spannungen in der Auflage bzw. Unterlage sind. Gleichzeitig wird der Einfluß des Ausdehnungsunterschiedes zwischen Substrat und Schicht sowie des vorliegenden Temperaturgradienten deutlich.

Durch Verringerung der Spannungen müßte eigentlich die Haftung der Schicht verbessert werden. Die Meßergebnisse zeigten in den meisten Fällen aber eine starke bzw. leichte Abnahme der Haftfestigkeit dicker gegenüber dünnen Schichten, was mit der generellen Erfahrung der thermischen Spritzens übereinstimmt.

Zu einer möglichen Erklärung dieses Widerspruchs nimmt man an, daß:

I. Der thermomechanische Einfluß der Eigenspannung auf die Schichten nicht direkt von der vorliegenden Spannung, sondern von der gesamten Kraft abhängig ist, die auf den ganzen Querschnitt wirkt. Die gesamten Kräfte steigen offensichtlich mit der Dicke der Schicht, trotz einer möglichen Minderung der Spannungen.

II. Die Deformierbarkeit einer Schicht sich mit zunehmender Schichtdicke verschlechtert, d.h., es besteht Neigung zur Ribbildung.

Durch die Spannungsverteilung, die über den Querschnitt Schicht bis zum Substrat vorliegt, ist zu erwarten, daß die dabei wirkenden Kräfte an der Grenzfläche Schicht/Substrat ein Maximum erreichen und von der Oberfläche der Deckschicht zum Innern des Substrats hin abnehmen.

In einer Schicht, die sich unter Druckspannung befindet, treten wegen des Spannungsgradienten auch auf der Oberfläche senkrechte Kräfte auf, die bestrebt sind, die Schicht vom Substrat abzulösen. Je größer der Spannungs-

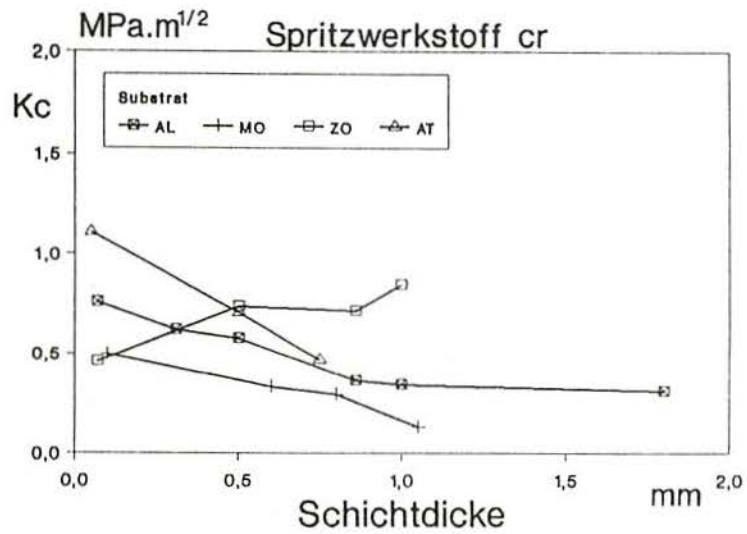


Bild 69. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Kurven beziehen sich auf eine Substrat-Reihe. Spritzwerkstoff: cr.

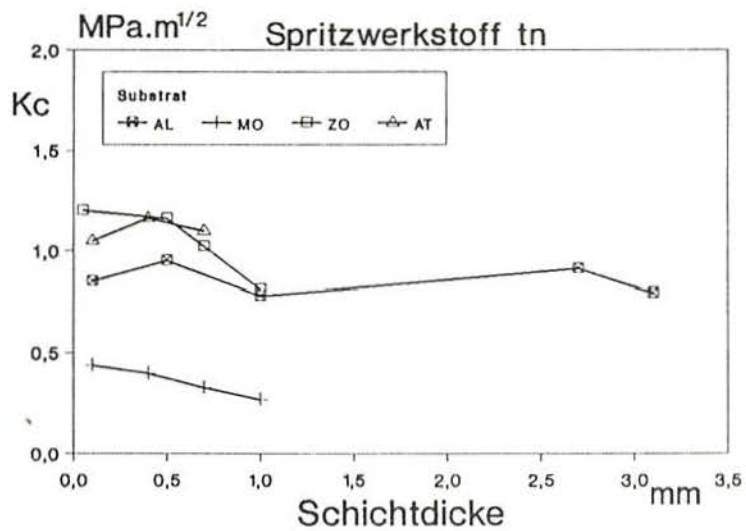


Bild 70. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Kurven beziehen sich auf eine Substrat-Reihe. Spritzwerkstoff: tn.

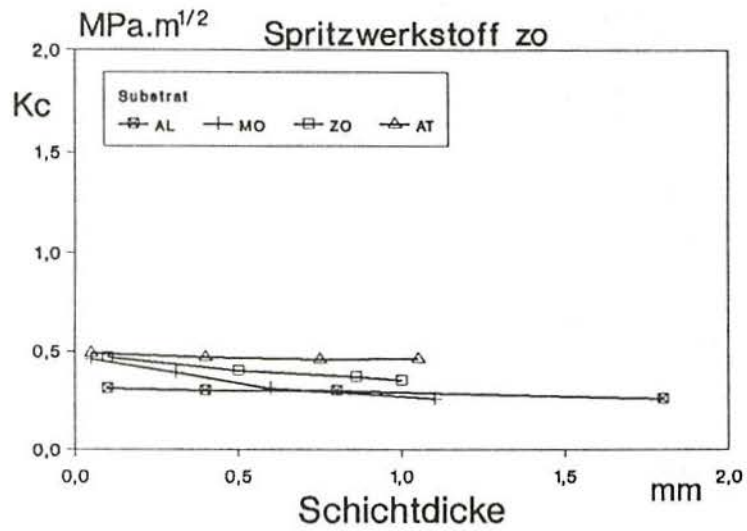


Bild 71. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von den berechneten K_c -Werten. Die Kurven beziehen sich auf eine Substrat-Reihe. Spritzwerkstoff: zo.

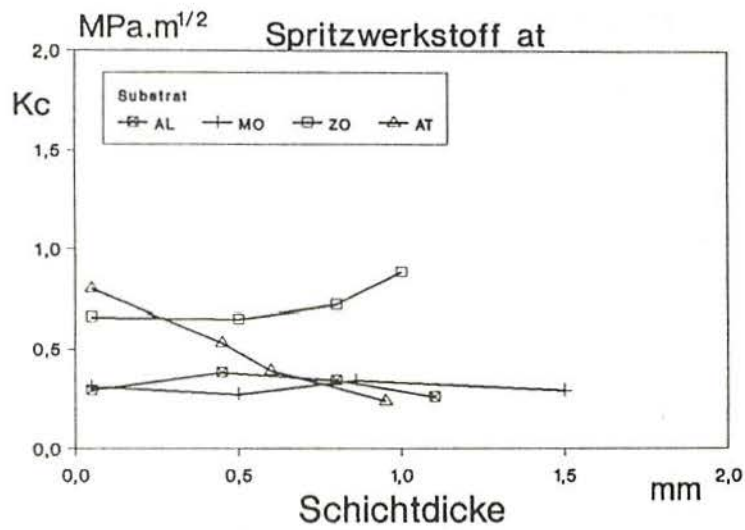


Bild 72. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von den berechneten K_c -Werten. Die Kurven beziehen sich auf eine Spritzwerkstoff-Reihe. Spritzwerkstoff: at.

gradient, desto größer ist auch die gesamte Kraft. Der Spannungsgradient ist offensichtlich in einer dicken Schicht größer als in einer dünnen. In einer dicken Schicht ist sogar eine Änderung des Vorzeichens möglich, wie in Bild 67 zu sehen ist, wenn man davon ausgeht, daß sich die obere Seite der getemperten Schicht unter Zugspannung und die untere Seite unter Druckspannung befindet. Somit entsteht in der Grenzfläche Schicht/Substrat eine Bilanz zwischen adhäsiven und aus den vorliegenden Spannungen resultierenden Kräften.

Bezüglich thermischer Auswirkungen der Plasmaflamme während des Spritzverfahrens auf die Art und Intensität der Spannungen in der Schicht ist festzuhalten, daß mit Erhöhung der Schichtdicke die Biot-Zahl (Bi) wächst. Dieser dimensionlose Parameter ist direkt vom Wärmeübergangskoeffizienten, der Wärmeleitfähigkeit und der Dicke der Schicht nach folgender Gleichung abhängig:

$$Bi = \frac{d \cdot \alpha}{2 \cdot \lambda} \quad (5.1)$$

mit:

d= Dicke der Schicht [mm]
 α = Wärmeübergangskoeffizient [W/m²K]
 λ = Wärmeleitfähigkeit [W/mK]

Demnach führen große Biot-Zahlen nach kurzer Zeit zu hohen Spannungen an der Außenseite einer Schicht. Bei kleinen Biot-Zahlen sind die auftretenden Spannungen geringer und treten erst nach einer längeren Zeit auf. Demzufolge entstehen in dicken Schichten größere temporäre Spannungen als in dünnen. Ein Zusammenhang zwischen der Abnahme der Haftfestigkeit mit zunehmender Schichtdicke und der Wärmeleitfähigkeit des Spritzwerkstoffes, die auch die Eigenspannung innerhalb einer Schicht beeinflusst, wurde für die verschiedenen Schichten auf AL-Substrat festgestellt. Eine Anordnung dieser Spritzwerkstoffe (to-cr-zo-at-tn) nach dem Quotienten σ_s/WLF gibt die Intensität der Abnahme des K_c -Werts wieder, wobei σ_s durch:

$$\sigma_s = \frac{\alpha \cdot E}{(1 - \mu)} \quad [\text{MPa}] \quad (5.2)$$

mit:

α = thermischer Ausdehnungskoeffizient des Spritzwerkstoffes [10⁻⁶/K]
 E= Elastizitätsmodul des Spritzwerkstoffes [GPa]
 μ = Poissonzahl des Spritzwerkstoffes

ESCOLA DE ENGENHARIA
 BIBLIOTECA

berechnet wird (s. Bild 73).

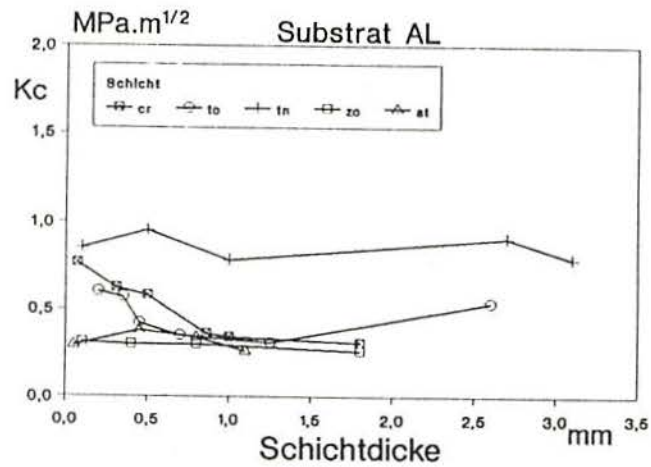


Bild 73. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Kurven beziehen sich auf eine Spritzwerkstoff-Reihe. Substrat: AL.

5.3.5 Festigkeit des Grundwerkstoffes

Die Spritzteilchen erreichen die Substratoberfläche mit einer relativ hohen kinetischen Energie. Somit ist anzunehmen, daß die Substratoberfläche beim Aufprall der Spritzteilchen u.U. mechanisch beansprucht werden kann. Bedingt durch den Widerstand, den das Substrat gegen den Stoß der Spritzteilchen bietet, kann folgendes eintreten:

a. Das Substrat absorbiert durch Erwärmung bzw. elastische Verformung die Stoßenergie der Spritzteilchen. Die Spritzteilchen ihrerseits breiten sich auf dem Substrat aus, wobei es auch zum Zerplatzen des Spritzteilchens kommen kann. Das ist offensichtlich der häufigste Fall, da die Spritzteilchen, wegen ihrer hohen Temperatur, sehr deformierbar sind.

b. Die Substratoberfläche wird an der Stelle des Aufpralls der Spritzteilchen teilweise plastisch deformiert. Somit kann eine Verzahnung der Spritzteilchen mit dem Substrat stattfinden.

c. Das Substratgefüge wird an der Oberfläche zerstört. Der oberflächennahe Bereich des Substrats wird durch die Spritzteilchen in einem ähnlichen Vorgang wie bei einer Sandstrahlung beaufschlagt. Die so in das Substrat eindringenden Spritzteilchen finden dann nur wenige Stellen vor, an denen sie sich verklammern können.

Die Härte wird als Maß des Widerstandes eines Körpers gegen plastische Verformung definiert. Die ermittelten Werte der Härte der als Substrat verwendeten Werkstoffe sind in Tabelle 19 zusammengestellt. Die Härtebestimmung erfolgte mit einer Pyramide -Spitzenwinkel von 136° (Vickers-Härte). Die niedrigsten Härtewerte weisen das MgO- bzw. das Al_2O_3 -Substrat auf, was offensichtlich mit ihrer hohen offenen Porosität zusammenhängt.

Bei der elektronenmikroskopischen Beobachtung der Schicht/Substrat-Grenzflächen der untersuchten Kombinationen ließ sich eine eindeutige Zerstörung des oberflächennahen Bereichs des MgO-Substrats sehen (neben der Härte führt offensichtlich die schlechte Beständigkeit gegen Temperaturwechsel des MgO dazu). Besonders ausgeprägt ist das Phänomen im Falle der als Spritzwerkstoffe eingesetzten Materialien TiN und Cr_2O_3 (Bild 74 bzw. 75). Dies kann offensichtlich als eine Erklärung für die ermittelte niedrige Grenzflächenfestigkeit dieser Kombinationen angesehen werden.

Tabelle 19. Die ermittelte Vickers-Härte (Last=2N, Verweilzeit=10s) für die als Substrat verwendeten Werkstoffe.

Grundwerkstoff	Härte MPa
Al_2O_3	103,8
MgO	25,9
ZrO ₂	188,8
Al_2TiO_5	340,0

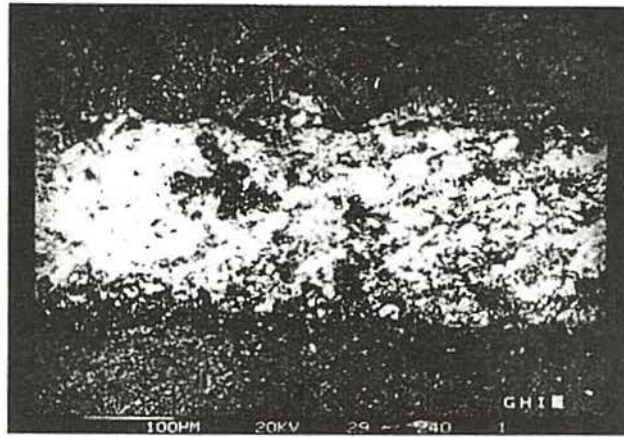


Bild 74. REM-Aufnahme der tnMO-Grenzfläche. Unten: tn-Schicht. Oben: MgO-Substrat.

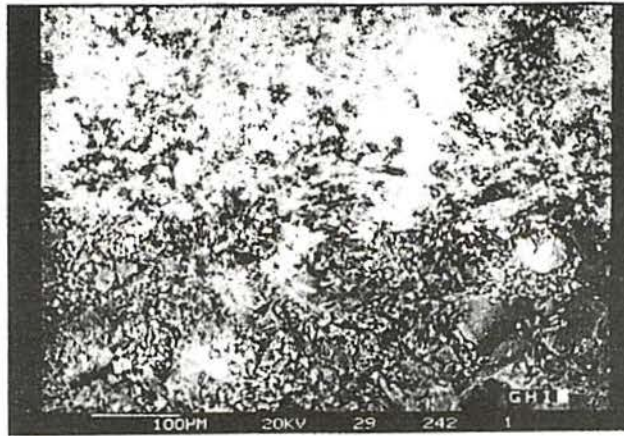


Bild 75. REM-Aufnahme der crMO-Grenzfläche. Unten: MgO-Substrat. Oben: cr-Schicht.

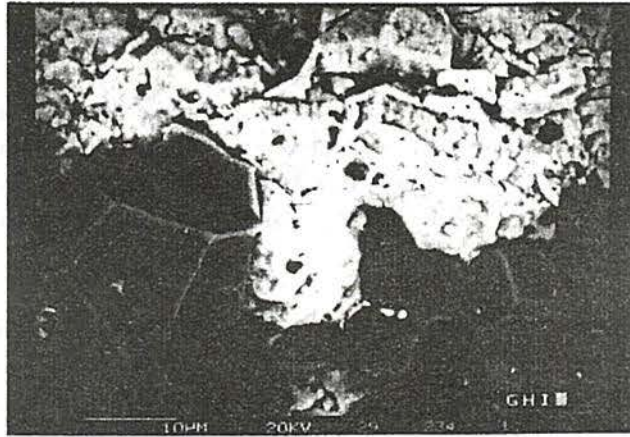


Bild 76. REM-Aufnahme der crAL-Grenzfläche. Unten: Al₂O₃-Substrat. Oben: cr-Schicht.

Bei der Untersuchung der Grenzfläche der crAL-Probe wurde ein Eindringen der Cr₂O₃-Schicht in die Al₂O₃-Substratoberfläche beobachtet. Da dabei kein zerstörtes Gefüge zu sehen war, scheint es, daß es sich hier um eine Ausfüllung der oberflächlichen Poren durch die Spritzteilchen handelt. Eine Verzahnung (s. Fall b.) kann jedoch hierbei nicht ganz ausgeschlossen werden (Bild 76).

5.3.6 Oberflächenrauigkeit

Die ermittelten K_c-Werte für die untersuchten Schicht/Substrat-Kombinationen in Abhängigkeit von der Oberflächenrauigkeit des Grundwerkstoffes sind in den Bildern 77 bis 80, bezogen auf das Substrat dargestellt. Die Versuche, in denen der Bruch bei der Ermittlung des K_c-Werts nicht in der Grenzfläche verläuft, sind mit einer dünneren (für einen Bruchverlauf im Grundmaterial) bzw. einer gestrichelten (für einen Kleberversagen) Linie

gekennzeichnet. Daraus ergibt sich:

-Bei allen untersuchten Kombinationen wurde eine Erhöhung der Grenzflächenfestigkeit mit zunehmender Oberflächenrauigkeit des Substrats beobachtet.

-Die relative Zunahme der K_c -Werte für steigende R_a -Werte der Oberflächenrauigkeit des Substrats war unterschiedlich für verschiedene Kombinationen. In Bild 81 wird diese Tatsache deutlich. Das Bild stellt den K_c -Wert für eine Rauigkeit von ca. $10\mu\text{m}$ bezogen auf die Rauigkeit von ca. $5\mu\text{m}$ dar.

-Die Schichten, die auf MgO-Substrat gespritzt wurden, zeigen die kleinste Zunahme der Grenzflächenfestigkeit mit der Rauigkeit der zu beschichtenden Oberfläche. Die gemessenen K_c -Werte liegen in etwa im Bereich der Standardabweichung, die für die entsprechenden Kombinationen berechnet wurden. Diese Tatsache stimmt offensichtlich mit der im Abschnitt 5.3.7 für das MgO-Substrat gemachten Feststellung überein.

Mit der Erhöhung der Oberflächenrauigkeit des Substrats wird sowohl die mechanische Verklammerung durch die Zunahme der Anzahl der als Anker dienenden Oberflächenfehler als auch die Hafterscheinungen als eine stoffliche Wechselwirkung, durch die Zunahme der spezifischen Fläche, gefördert. Das heißt, die Intensität der adhäsiven Kräfte, bezogen auf eine Flächeneinheit bleibt konstant. Durch die Erhöhung der Kontaktfläche steigt entsprechend die gesamte Haftung zwischen beiden Werkstoffen (Gesamthaftung = adhäsive Kräfte · Fläche) an.

Bei Berücksichtigung, daß beim thermischen Spritzen Kräfte, die infolge der Anwesenheit von Eigenspannungen in der Schicht entstehen und zur Abplatzung der Schicht führen, vorliegen, ist für eine positive Bilanz zwischen diesen und den adhäsiven Kräften eine minimale Oberflächenrauigkeit erforderlich. Die aus der Eigenspannung resultierenden Kräfte hängen von den Materialeigenschaften der an der Grenzfläche beteiligten Werkstoffe sowie von der Dicke der Schicht ab (s. Abschnitt 5.3.4). Daraus folgt, daß eine minimale

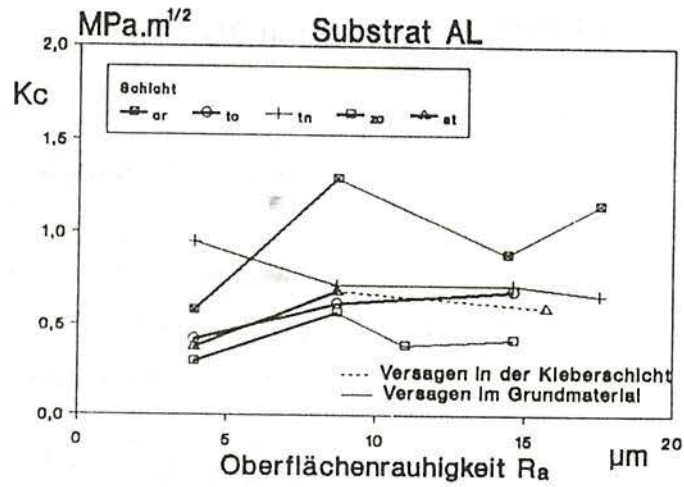


Bild 77. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von der Oberflächenrauigkeit des Substrats. Die Kurven beziehen sich auf eine Spritzwerkstoff-Reihe. Substrat: AL.

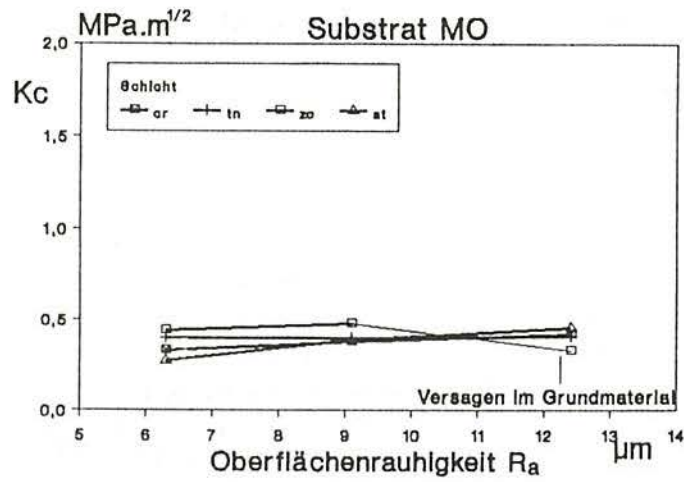


Bild 78. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von der Oberflächenrauigkeit des Substrats. Die Kurven beziehen sich auf eine Spritzwerkstoff-Reihe. Substrat: MO.

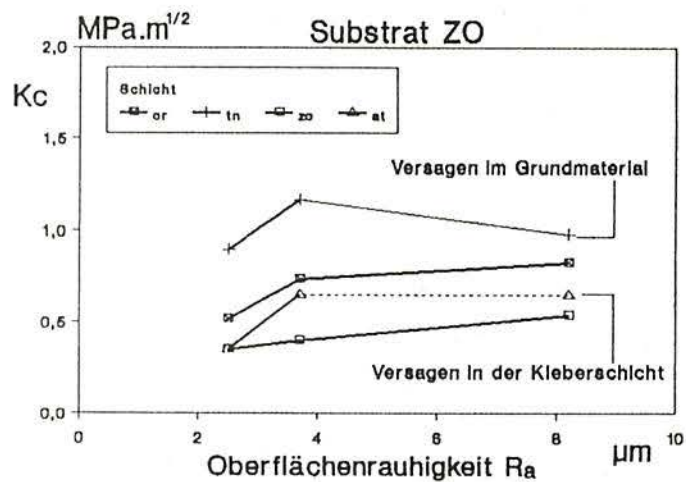


Bild 79. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von der Oberflächenrauigkeit des Substrats. Die Kurven beziehen sich auf eine Spritzwerkstoff-Reihe. Substrat: ZO.

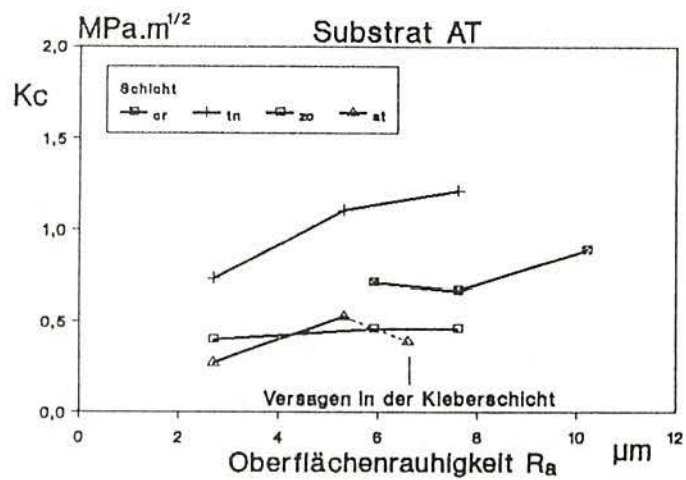


Bild 80. Die ermittelte Grenzflächenfestigkeit (K_c) in Abhängigkeit von der Oberflächenrauigkeit des Substrats. Die Kurven beziehen sich auf eine Spritzwerkstoff-Reihe. Substrat: AT.

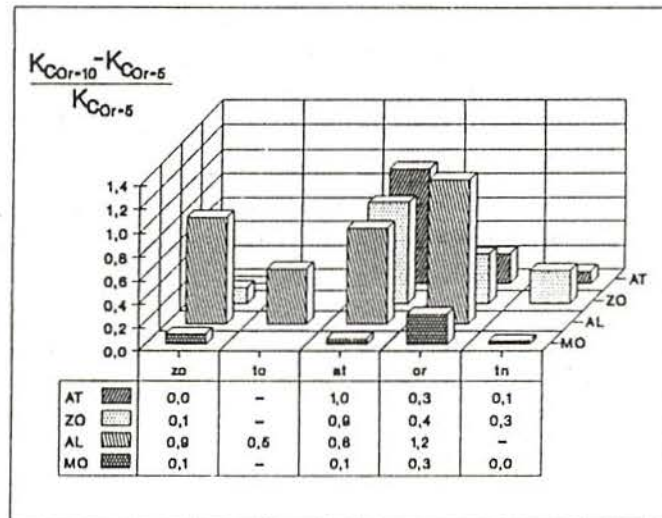


Bild 81. Die relative Zunahme der Grenzflächenfestigkeit für die unterschiedlichen Schicht/Substrat-Kombinationen mit steigender Oberflächenrauigkeit des Substrats (Or=5: Oberflächenrauigkeit (Ra-Wert) ca. 5µm; Or=10 Oberflächenrauigkeit (Ra-Wert) ca. 10µm).

Oberflächenrauigkeit für eine Schicht/Substrat-Kombination mit den adhäsiven Kräften (bezogen auf eine Flächeneinheit) zwischen den Haftpartnern, sowie der Eigenspannung der aufgetragenen Schicht bzw. der Dicke der Schicht zusammenhängt.

Eine Bestätigung dafür wurde bei den folgenden Versuchen gefunden:

-Spritzen von Cr₂O₃ auf dichtes, poliertes Al₂O₃. Die gemessene Oberflächenrauigkeit des Substrats (von der Firma Friedrichsfeld GmbH hergestellt und mit AL-23 bezeichnet) betrug ca. 1µm (Ra-Wert).

-Spritzen von Cr₂O₃ auf plasmagespritztes Cr₂O₃. Nach dem Aufbringen einer guthaftenden Cr₂O₃-Schicht (0,7mm Dicke) auf ein feuerfestes Material (Hauptbestandteil: Sinterkorund) wurde die Schicht bis auf eine Oberflächenrauigkeit (Ra-Wert) von ca. 1µm poliert.

Beim Schichtaufbau blieben die einzelnen Spritzteilchen auf dem Substrat in beiden Fällen zunächst fest, bis sich die erste Schichtauflage bildete. Danach, bedingt durch ihre Dicke, platzten die Cr_2O_3 -Schichten ab. Die Dicke der Schicht nach dem Abplatzen wurde dann gemessen. Auf dem Al_2O_3 -Substrat betrug sie 0,03mm, auf dem Cr_2O_3 -Substrat 0,45mm. Da beim letzten Fall kein Unterschied in den Ausdehnungskoeffizienten zu erwarten war, ist davon auszugehen, daß das Phänomen durch das Entstehen eines Temperaturgradienten in der Schicht hervorrufen wurde (s. Abschnitt 5.3.3).

Die unterschiedlichen Steigungen der Kurven im Ra-Wert/ K_c -Wert-Diagramm für die verschiedenen Schicht/Substrat-Kombinationen (s. Bild 77 bis 80) können offensichtlich ebenfalls auf die Bilanz zwischen den adhäsiven Kräften und der Eigenspannung zurückgeführt werden.

6. Zusammenfassung

Das Aufbringen von keramischen Schichten - als Korrosionsschutz-, Verschleißschutz- oder Wärmedämmschichten - auf keramische Substrate mit Hilfe des Plasmaspritzens wird durch zahlreiche Faktoren, die die Qualität der Beschichtung bestimmen, beeinflusst.

Aufgabe der Untersuchungen war es, die Haftung plasmagespritzter Schichten auf keramischem Substrat und deren Beeinflussung durch Phänomene in der Grenzfläche zwischen den beteiligten Werkstoffen zu ermitteln. Für die Auswahl der als Grund- bzw. Spritzwerkstoff dienenden Materialien wurde versucht, ein möglichst breites Spektrum von Eigenschaftswerten sowohl des Spritzgutes als auch des Grundwerkstoffes zu erzielen. Dazu wurden fünf verschiedene Spritzwerkstoffe (Cr_2O_3 , TiO_2 , TiN , ZrO_2 und Al_2TiO_5) und vier unterschiedliche Grundwerkstoffe (Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 und Al_2TiO_5) ausgewählt. Daraus ergaben sich 17 Schicht/Substrat-Kombinationen.

Für die Bestimmung der Haftqualität wurde die Bruchmechanik zur Charakterisierung der Grenzflächenfestigkeit eines Verbundes herangezogen. Der K_{IC} -Wert, der dem Bruchwiderstand einer gekerbten Probe unter Belastung entspricht, wurde im Dreipunkt-Biegeversuch ermittelt und als vergleichbarer Haftparameter benutzt.

Die somit gemessenen Grenzflächenfestigkeiten variierten zwischen den Materialkombinationen sehr deutlich, obwohl die Spritzbedingungen, wie die Spritzparameter, die Oberflächenrauigkeit des Substrats und die Schichtdicke konstant gehalten wurden. Die Gründe dafür sind in den nachstehend aufgeführten Einflußgrößen zu sehen:

-Temperatur zwischen den Werkstoffpartnern während des Spritzens

Dabei wurden zwei verschiedenen Zustände beim Aufbringen der Schicht berücksichtigt :

a. Bei der Bildung der Grenzfläche, wobei die betrachte Temperatur über

einen Mikrobereich des bereits entstandenen Werkstoffübergangs herrscht. Sie wird durch das Verhältnis zwischen den Wärmeeindringzahlen der Haftpartner (b_s/b_{GM}) bestimmt, wobei b_s die Wärmeeindringzahl des Spritzwerkstoffes und b_{GM} die des Grundmaterials bedeutet.

Mit wenigen Ausnahmen (etwa 4 von 17) der untersuchten Kombinationen wurde festgestellt, daß die Haftfestigkeit mit der Wärmeeindringzahl des Spritzwerkstoffes zunimmt und mit der des Grundwerkstoffes abfällt. Die Zunahme der Haftfestigkeit ist mit einer Erhöhung der Grenzflächentemperatur beim Aufprall des Spritzteilchens, mit offensichtlich zunehmenden b_s/b_{GM} -Werten verknüpft. Bei b_s/b_{GM} -Werten >1 nähert sich die Ausgleichtemperatur zwischen dem Substrat und dem bereits aufgeprallten Spritzteilchen der Temperatur, mit der das Spritzteilchen die Substratoberfläche erreicht, an.

Durch die Erwärmung des Substrats vor dem Spritzen wurde der Einfluß der Temperatur der Substratoberfläche auf die Haftfestigkeit der aufgetragenen Schicht untersucht. Daraus ergab sich ebenfalls eine quasi ausnahmslose Steigerung der Haftung mit zunehmender Temperatur des Grundwerkstoffes.

Ein Zusammenhang zwischen dieser Tatsache und den stofflichen Wechselwirkungen - wie chemische Reaktionen bzw. Mischkristallbildung - wurde mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde nicht festgestellt. Hierbei scheint die bessere Benetzbarkeit des Substrats durch das Spritzteilchen, bedingt durch die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Grundwerkstoffes mit Zunahme der Temperatur, von Bedeutung. Darüber hinaus ist ebenfalls mit der Erhöhung der Substrattemperatur eine Erniedrigung des Temperaturgradienten in der Schicht während des Spritzens zu erwarten. Eine Erweichung des Substrats bzw. der Substratoberfläche mit steigender Temperatur, die zum Eindringen des Spritzteilchens bei seinem Aufprall auf das Substrat führen kann, scheint hierbei bedeutungslos zu sein.

b. Nach der Bildung der Grenzfläche: Die in der Grenzflächenumgebung während des weiteren Aufbaus der Schicht herrschende Temperatur wurde mit Hilfe eines Rechnersystems ermittelt.

Daraus ergab sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der für die verschiedenen Schicht/Substrat-Kombinationen ermittelten Grenzflächenfestigkeiten und der gemessenen Temperatur in der Grenzflächenumgebung.

Bezüglich der einzelnen Spritzwerkstoffe wurde wieder eine Erhöhung der Haftung mit ansteigender Temperatur in der Grenzflächenumgebung zwischen beiden Werkstoffpartnern festgestellt (Bild 62a). Allerdings zeigten die Meßergebnisse aber auch, daß eine hohe Wärmeleitfähigkeit des Spritzwerkstoffes zu einer Erniedrigung der Temperatur in der Grenzfläche zum Substrat während des Spritzens führt (Bild 44, Bild 45). Zwischen diesem Effekt und einer Zunahme der Grenzflächenfestigkeit des Verbundes wurde ein deutlicher Zusammenhang beobachtet (Bild 62b). Somit scheint es, daß eine bessere Wärmeleitfähigkeit des Spritzwerkstoffes zu einer Erniedrigung des Temperaturgradienten in der Schicht während des Spritzens führt. Als Folge ist mit einer geringeren Auswirkung von Eigenspannungen auf die Haftung der Schicht zu rechnen.

-Eigenspannungen:

Das Entstehen von Eigenspannungen in der aufgetragenen Schicht wird durch drei Vorgänge verursacht: a. Bei der Bildung der Schicht/Substrat-Grenzfläche; b. während des weiteren Spritzvorgangs und c. bei der Abkühlung der gespritzten Probe.

Die Eigenspannungen, die bei der Bildung der Grenzfläche entstehen, sind offensichtlich Zugspannungen III. Art. Sie können zur Mikrorißbildung in der Schicht führen. Bei der Zunahme der Schichtdicke und bei der Abkühlung der gesamten Probe sind Eigenspannungen II. bzw. I. Art. zu erwarten. Diese Art von Eigenspannungen können Makrorisse bzw. Abplatzungen der Schicht verursachen. Dies wird durch den Temperaturgradienten in der Probe, durch die elastischen Eigenschaften sowie durch den Unterschied in den Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Werkstoffe bedingt. Ein Zusammenhang zwischen den berechneten K_T -Werten (für die Eigenspannungen) und den ermittelten Grenzflächenfestigkeiten zeigt eine Steigerung der Haftung für die Schichten,

die unter Zugspannung stehen, gegenüber denen unter Druckspannungen.

-Schichtdicke:

Die Untersuchungen über den Einfluß der Dicke einer aufgetragenen Schicht für die verschiedenen Schicht/Substrat-Kombinationen ergab, daß die Haftfestigkeit der Schichten bei diesen Kombinationen von der Schichtdicke unterschiedlich abhängig war. Mit der Erhöhung der Dicke während des Spritzens ist eine Steigerung des Temperaturgradienten in der Schicht verbunden, sodaß Eigenspannungen in der Schicht zu erwarten sind. Dadurch können gegen die Substratoberfläche senkrecht gerichtete Kräfte, die ein Abplatzen der Schicht bewirken, entstehen. Die Intensität dieser Kräfte wird offensichtlich durch die Dicke der Schicht bestimmt. Weiterhin ist mit einem Einfluß der Wärmeleitfähigkeit des Spritzwerkstoffes auf die Schichtdickenabhängigkeit der Haftung bei einem Schicht/Substrat-Verbund zu rechnen. Sie bestimmt die Zunahme der Biot-Zahl sowie den Abbau des Temperaturgradienten in der Schicht während des Spritzens. Dadurch werden die Eigenspannungen in der Schicht geringer und zeitverzögert auftreten.

-Schrumpfkräfte bei der Abkühlung des Spritzteilchens:

Das Schrumpfen der Spritzteilchen beim Abkühlen führt zu Schrumpfkräften, die möglicherweise einen Beitrag zur Haftung zwischen Schicht und Substrat leisten können. Die thermische Dehnung des Spritzteilchens während seiner Flugphase, der Unterschied in den Ausdehnungskoeffizienten zwischen beiden Haftpartnern, die Teilchentemperatur vor dem Aufprall und ein gutes Benetzen der Substratoberfläche durch das Spritzteilchen scheinen hierbei die ausschlaggebenden Faktoren zu sein. Eine Korrelation zwischen der ermittelten Grenzflächenfestigkeit und dem Ausdehnungskoeffizient des Spritzwerkstoffes und der Temperatur vor dem Aufprall konnte abgeschätzt werden (Quotient zwischen dem Faktor der Schwierigkeit zum Schmelzen und der Wärmeleitfähigkeit). Darüber hinaus haben die Schicht/Substrat-Kombinationen, in denen die Spritzwerkstoffe gegenüber den Grundwerkstoffen größere thermische Ausdehnungen (bzw. Schrumpfungen) besaßen, die höchste Grenzflächenfestigkeit. Das ist vermutlich auf eine kräftigere Verklammerung der Spritz-

teilchen beim Abkühlen auf den Oberflächenunebenheiten des Substrats zurückzuführen.

-Festigkeit des Substrats:

Das Substrat wird durch den Aufprall der Spritzteilchen unter Umständen mechanisch beansprucht. Bedingt durch die Festigkeit bzw. durch die Verformbarkeit des Grundwerkstoffes können sowohl ein Eindringen des Spritzteilchens in die Substratoberfläche sowie, im Extremfall, eine Zerstörung des oberflächennahen Bereiches des Substrats vorkommen. Während das Eindringen der Spritzteilchen eine Steigerung der Haftung fördern kann, ist zu erwarten, daß in einem zerstörten Gefüge die aufgetroffenen Spritzteilchen bei ihrer Abkühlung wenige als Anker dienende Stellen vorfinden. Ein Zusammenhang zwischen der Härte des Grundwerkstoffes und der gemessenen Grenzflächenfestigkeit der verschiedenen Schicht/Substrat-Kombinationen ergab für einen bestimmten Spritzwerkstoff einen Anstieg der Haftung mit zunehmender Härte des Haftpartners (Substrat).

Die schlechte Grenzflächenfestigkeit der Schichten, die auf MgO gespritzt wurden, kann auf diesen Umstand zurückgeführt werden. Dabei kommt offensichtlich eine Erniedrigung der Festigkeit durch die schlechte Temperaturwechselbeständigkeit dieses Werkstoffes noch hinzu.

-Oberflächenrauigkeit des Substrats:

Der positive Einfluß der Oberflächenrauigkeit des Substrats auf die Haftung der Schichten auf dem Grundmaterial wurde mit Ausnahme der Schicht auf dem MgO-Substrat bestätigt. Der Betrag der Steigerung der Haftung ist jedoch von einer Werkstoffkombination zu einer anderen unterschiedlich. Mit der Zunahme der Kontaktfläche zwischen den Haftpartnern steigt entsprechend die gesamte Haftung an (Haftung=adhäsive Kräfte·Fläche).

Die möglichen Mechanismen, die zur Haftung einer plasmagespritzten keramischen Schicht auf einem keramischen Substrat führen, sind:

mechanische Verklammerung

physikalische Adhäsion

Chemisorption und Epitaxie

chemische Reaktion bzw. Mischkristallbildung

Unter der Berücksichtigung, daß die physikalische Adhäsion mit der sechsten Potenz des Abstands zwischen den Haftpartnern abnimmt, und daß die Chemisorption offensichtlich eine Mittlerrolle für ein epitaktisches Wachstum des Spritzwerkstoffes auf dem Substrat spielt, ist die Entstehung der Haftung bei den untersuchten Schicht/Substrat-Kombinationen hauptsächlich als Folge einer mechanischen Verklammerung des Spritzwerkstoffes auf dem Substrat zu sehen.

Bei der mechanischen Verklammerung ist offensichtlich mit einer Auswirkung von Schrumpfkraften zu rechnen. Das Eindringen der Spritzteilchen in die Substratoberfläche, unter Berücksichtigung der Verformbarkeit der beteiligten Werkstoffe, kann sich auswirken.

Inwieweit eine chemische Reaktion bzw. eine Mischkristallbildung zwischen den in der Grenzfläche beteiligten Werkstoffen die Haftung einer aufgetragenen Schicht fördern kann, ist fraglich. Dafür sollten die entstandenen Reaktionsprodukte bzw. die Mischkristalle eine mechanische Verträglichkeit mit den ursprünglichen Werkstoffen aufweisen. Darüber hinaus sollten ebenfalls die kohäsiven Kräfte der Zwischenschicht und die adhäsiven Kräfte im Schicht/Zwischenschicht- bzw. Substrat/Zwischenschicht-Übergang stärker als die adhäsiven Kräfte (aus einer rein mechanischen Verklammerung) in der ursprünglichen Schicht/Substrat-Grenzfläche sein.

Da die Phänomene die zur Haftung führen, offensichtlich nicht schichtdickenabhängig sind, setzt sich die Grenzflächenfestigkeit eines Schicht/Substrat-Verbundes als Summe zwischen der Gesamthaftung der Schicht

auf dem Substrat, die bei der Bildung der Grenzfläche entsteht, und der Auswirkung der Eigenspannung, die bei dem weiteren Spritzvorgang bzw. bei der anschließenden Abkühlung der Probe auftreten können, zusammen.

7. Literaturverzeichnis

- 1.R.Brückner: Spektroskopische Temperaturmessung oberhalb 3500°C und Bestimmung der Temperaturverteilung eines Plasmabrenners bei Atmosphärendruck. Ber. Dtsch. Keram. Ges., 40 (1963) 11. S. 603-614.
- 2.G.Leuze: Thermisch gespritzte Metallschichten auf Nichtmetallen. Thermische Spritztechnik 1977. DVS-Ber. 47. 1977. S. 60-62.
- 3.D.A.Gerdeman u. N.L.Hecht: Arc Plasma Technology in Materials Science. Applied Mineralogy Vol. 3, Springer Verlag, Wien - New York, 1972.
- 4.M.Vardelle: These 3^e Cycle. Université de Limoges (1980).
- 5.U.Putzier: Die thermischen Spritzverfahren. Keram. Zeitschrift., 28 (1976) 12. S. 649-651.
- 6.P.Dekumbis, P.Huber u. M.Villat: MCrAlY vacuum plasma-sprayed coatings: Factorial two-level experiments as an aid to determine the influence of spraying parameters on coatings properties. ITSC'83. Essen. DVS-Ber. 80. S. 153-161.
- 7.P.E.Chandler u. M.B.C.Quigley: Plasma spraying developments in the Central Electricity Generating Board. ITSC'83. Essen. DVS-Ber. 80. S. 75-77.
- 8.I.A.Fischer: Int. Met. Rev., 17 (1972), S. 117.;
- 9.Z.Babiak: Factors influencing properties of plasma-sprayed layers. ITSC'83. Essen. DVS-Ber. 80. S. 64-66.
- 10.N.Strompen: Plasmagespritzte Metalloxid- und Oxid-Schicht - Untersuchungen des Schichtverhaltens unter besonderer Berücksichtigung der Haftung. Dissertation. RWTH Aachen (1986).
- 11.H.E.Drzeniek, A.K.Sikorski u. R.Kaczmarek: Optimization of plasma spraying parameters. ITSC'83. Essen. DVS-Ber. 80. S. 50-54.
- 12.U.Putzier u. H.Zickler: Criteria of plasma under industrial conditions. ITSC'80. Den Haag. S. 111-119.
- 13.S.Akira: Plasma spraying to anti-abrasion parts. ITSC'83. Essen. S. 132-133.
- 14.M.Vardelle u. J.L.Besson: τ -Alumina Obtained by Arc Plasma Spraying: A Study of the Optimization of Spraying Conditions. Ceramics Int., 7 (1981) 2. S. 48-54.
- 15.J.D.Peterson: Effect of Fine Grain, Narrow Band Powders Upon Plasma Coating Characteristics. Amer. Soc. Ceram. Bull., 47 (1968) 12. S. 1166-1168.
- 16.H.Eschnauer et al.: Pulverförmige keramische Werkstoffe zum Plasmaspritzen. Ber. Dt. Keram. Ges., 57 (1980) 4-5. S. 94-98.

- 17.H.Meyer: Das Verhalten von Pulvern im Plasmastrahl. Ber. Dtsch. Ges., 39 (1962) 2. S. 115-124.
- 18.K.Kirner: Plasma spraying of standing ceramic bodies. ITSC'80. Den Haag. S. 14-19.
- 19.H.Meyer: Über das Schmelzen von Pulvern im Plasmastrahl. Ber. Dtsch. Ges., 41 (1964) 2. S. 112-119.
- 20.K.Kirner: Plasmaspritzen, Grundlage einer neuen Technik. Werkstoff-Techn. CAV 1971. S. 101.
- 21.J.L.Besson u. M.Vardelle: Arc plasma spraying of ceramic deposits. L'Industrie Ceramic, 727 (1979). S. 249-260.
- 22.P.Chagnon u. P.Fauchais: Thermal Spraying of Ceramics. Ceramics International, 10 (1984) 4. S. 119-131.
- 23.A.Vardelle, M.Vardelle, R.McPherson u. P.Fauchais: Study of the influence of particle temperature and velocity distribution within a plasma jet coating formations. ITSC'80. Den Haag. S. 155-161.
- 24.Ch.Urban: La Projection au chalumeau à Plasma. Bull. Soc. Fr. Céram, 13 (1969) 4. S. 5-21.
- 25.A.Vardelle, M.Vardelle, J.M.Baronnet u. P.Fauchais: Mesure des vitesses et des températures de particules de diamètre donné injectées dans un jet de plasma d'arc. Rev. int. hautes Tempér. Réfract., 17 (1980). S. 221-233.
- 26.M.Vardelle, A.Vardelle u. P.Fauchais: Study of the trajectories and temperatures of powers in a DC-plasma jet - Correlation with alumina sprayed coatings. ITSC'83. Essen. DVS-Ber. 80. S. 88-92.
- 27.R.McPherson: The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma sprayed coatings. Thin Solid Films, 83 (1981). S. 297-310.
- 28.A.Matting u. H.-D.Steffens: Haftung und Schichtaufbau beim Lichtbogen- und Flamspritzen. Metallwissenschaft und Technik, 17 (1963) 6,9,12. S. 583-593, 905-922, 1213-1230.
- 29.S.Safai: A Microstructural Investigation of Plasma Sprayed Metal and Oxide Coatings. Dissertation. Stony Brooks (1979).
- 30.J.Madejski: Solidification of Droplets on a Cold Surface. Int. J. Heat and Mass Transfer, 19 (1976). S. 1009-1013.
- 31.T.Koschlig: Photoelektroskopie-Messungen an plasmagespritzten ZrO_2/Y_2O_3 - und ZrO_2/CaO -Schichten. Silikattechnik, 28 (1987) 12. S. 422-424.
- 32.R.McPherson: On the formation of thermally sprayed alumina coatings. Journal of Materials Science, 15 (1980). S. 3141-3149.
- 33.A.Vardelle, P.Fauchais u. M.Vardelle: Projection de revêtements protecteurs par plasma. L'actualité chimique, (1980) 12. S. 69-75.

- 34.T.Suga, I.Kvernes u. G.Elssner: Fracture Energy Measurements of Ceramic Thermal Barrier Coatings. Z. Werkstofftech., 15 (1984). S. 371-377.
- 35.S.Y.Sharivker: Strength of adhesion of plasma sprayed coatings to base material. Metallurgiya, 54 (1967) 6. S. 70-73.
- 36.R.C.Tucker Jr.: Structure property relationships in deposits produced by plasma spray and detonation gun techniques. J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 4. S. 725-734.
- 37.U.Szieslio: Residual stresses within thermal sprayed layers. ITSC'83. Essen. DVS-Ber. 80. S. 222-225.
- 38.A.Appen u. A.Petzold: Hitzebeständige Korrosions-, Wärme- und Verschleißschuttschichten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979.
- 39.U.Zorll: Rauheitsbedingte Haftwirkungen bei Beschichtungsstoffen. Metaloberfläche, 32 (1978) 6. S. 257-261.
- 40.U.Zorll: Probleme und Messung der Haftung. Tonind.-Ztg., 98 (1974) 1. S. 10-12.
- 41.T.S.Laszlo: Mechanical Adherence of Flame-Sprayed Coatings. Amer. Cer. Soc. Bull. 40 (1961) 12. S. 751-755.
- 42.J.C.Richmond, D.G.Moore, H.B.Kirkpatrick u. W.N.Harrison: Relation Between Roughness of Interface and Adherence of Porcelain Enamel to Steel. J. Am. Ceram. Soc., 36 (1953) 12. S. 410-416.
- 43.Y.Inui, T.Ikuta, R.McDonald, T.Hayami u. M.Nagazaki: Study on grinding of self-fluxing alloys of Ni and Cr system. ITSC'83. Essen. DVS-Ber. 80. S. 11-15.
- 44.N.Iwamoto, Y.Makino, N.Umesaki, S.Endo u. H.Kobayashi: The effect of pretreatments of metals on bond adhesion. ITSC'83. Essen. DVS-Ber. 80. S. 18-20.
- 45.B.Ilschner: Werkstoffwissenschaft: Eigenschaften, Vorgänge, Technologien. Springer, Berlin - Heidelberg - New York. 1982.
- 46.H.-D.Steffens u. K.-N.Müller: Grundlagen der Haftung thermisch gespritzter Schichten. Adhäsion (1972) 2. S. 34-38.
- 47.H.Krupp, G.Sandstede u. K.-H.Schramm: Zur Physik des Haftens fester Körper. Chemie-Ing.-Techn., 32 (1960) 2. S. 99-105.
- 48.G.Wedler: Adsorption - Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption. Verlag Chemie Weinheim. 1970.
- 49.H.H.Uhlig: Metal Surface Phenomena. in Metal Interface, American Society for Metals, Cleveland, Ohio. 1952. S. 312-335.

- 50.H.Meyer: Das Flamm- und Plasmaspritzen von keramischen Werkstoffen. Fachbuchreihe Schweißtechnik 38. Deutscher Verlag für Schweißtechnik GmbH. Düsseldorf, 1963.S. 123-130.
- 51.V.L.Golego u. V.G.Ponomarcuk. Fiz. chim. mech. materialov, 10 (1974) 6. S. 32.
- 52.R.Machenschalk: Aufgespritzte Molybänüberzüge. Plansee-berichte. Pulvermetallurgie, 4 (1956) 4. S. 80-84.
- 53.F.J.Dittrich: New Flame Spray Technique for Forming Nickel Aluminide-Ceramic Systems. Amer. Ceram. Soc. Bull., 44 (1965) 6. S. 492-496.
- 54.J.M.Houben u. G.G.v.Liempd: Problems Encoutered in the Development of Locally Shielded Plasma Spray Devices. ITSC'80. Den Haag. 1980. S. 197-206.
- 55.H.Kayser u. K.-N.Müller: Oberflächenbeschichtung durch thermisches Spritzen. Z.f.Werkstofftechnik / J. of Materials Technology, 4 (1973) 2. S. 76-81.
- 56.O.Knotek, E.Lugscheider u. K.-H.Cremer: Alumina and Aluminide Formation in Nickel-Aluminium Spraying Powders. ITSC'80. Den Haag. 1980. S. 281-286.
- 57.G.Durmann u. F.N.Longo: Plasma-Sprayed Alumina-Titania Composite. Am. Ceram. Soc. Bull., 48 (1969) 2. S. 221-224.
- 58.M.J.Round: The Development & Use of Electric Arc Sprayed Aluminium Coatings for Corrosion Protection. ITSC'80. Den Haag. 1980. S. 392-399.
- 59.S.Janes: Das Haftungsvermögen plasmagespritzter Sonderkeramiksichten auf grobkeramischem Grundmaterial. Ber. Dtsch. Ker. Ges., 64 (1987) 3,4. S. 85-89.
- 60.A.A.Shershnev et al.: A Study of Protective Plasma Coatings. Ogneupory, (1987) 2. S. 4-7.
- 61.W.Brockmann: Über Haftvorgänge beim Metallkleben. Adhäsion (1969) 9. S.335-342, 11. S.448-460. (1970) 2. S.52-66, 7. S. 250-252.;
- 62.H.-D.Steffens u. H.Kayser: Einfluß der Wärmeeindringzahl auf Grenzflächentemperatur und Haftung beim thermischen Spritzen. Schweißen und Schneiden, 22 (1970) 6. S.248-252.
- 63.H.-D.Steffens, K.-N.Müller u. H.Kayser: Einfluß des Vorwärmens von Stahlproben unter Schutzgas bis 600°C auf Härte, Haftfestigkeit und Gefügeausbildung lichtbogen- und plasmagespritzter Stahlschichten. Schweißen und Schneiden, 25 (1973) 2. S.45-48.
- 64.U.Grigull u. H.Sandner: Wärmeleitung. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York. 1979.
- 65.H.Holleck: Möglichkeiten und Grenzen einer gezielten Stoffauswahl für verschleißfeste Hartstoffschichte. Z. Werkstofftech., 17 (1986). S.334-340.

- 66.H.Eschnauer: Influence du plasma sur les propriétés des poudres de projection, en particulier sur celles des matériaux durs métalliques et non métalliques. L'actualité chimique, (1981) 12. S. 77-85.
- 67.P.Boch, P.Fauchais u. A.Borie: Plasma Spraying with Chromium Oxide. Proceedings of 3rd CIMTEC, Rimini, Mai 1976. S. 208-211.
- 68.H.Eschnauer u. F.Kilp: Hartstoffe und ihre Eigenschaften zum Plasmaspritzen. Thermische Spritztechnik 1977. DVS-Ber. 47. 1977. S. 44-50.
- 69.A.J.Duggan: Ceramic Coatings for Wear Resistance. ITSC'80. Den Haag. 1980. S. 352-359.
- 70.A.Borie, P.Fauchais u. J.Machet: Dépôts par Plasma de Matériaux Céramiques. Application au Traitement des Surfaces, en Particulier à la Protection contre la Corrosion. International Report, Mai 1977.
- 71.S.Janes u. A.Majdic: Beitrag zur Untersuchungsmethodik des Heissverschleisses feuerfester Erzeugnisse für den Lichtbogenofen zur Stahlherstellung bei Temperaturen oberhalb 1660°C. Ber. Dtsch. Keram. Ges., 55 (1978) 10. S. 459-463.
- 72.P.B.Wiener: Extended fan life with high performance Materials that resist Abrasion-Corrosion. Power, 124 (1980). S. 76.
- 73.J.Jurewicz u. A.Czernichowski: Etude de la réduction du bioxyde de titane dans un plasma d'argon hydrogéné. Rev. int. hautes Tempér. Réfract., 17 (1980). S. 203-208.
- 74.F.S.Schmitt: Herstellung und Eigenschaften von plasmagespritzter sonderkeramischen Schutzschichten auf feuerfesten Grundmaterialien. Dissertation, RWTH Aachen (1981).
- 75.H.-G.Endres: Einfluß des Sinterverhaltens und der Gefügeausbildung auf das Ausdehnungs- und Thermoschockverhalten von ZrO₂-Werkstoffen. Dissertation, RWTH Aachen. 1987.
- 76.T.Staudt: Eigenschaften, Korrosionsverhalten und mögliche Anwendungen von geschmolzenem Aluminiumtitanat. Dissertation, RWTH Aachen (1988).
- 77.K.Leschonski, S.Röthele u. U.Menzel: Entwicklung und Einsatz einer trockenen Dosier-Dispergiereinheit zur Messung von Partikelgrößenverteilungen in Gas-Feststoff-Freistrahlen aus Laser-Beugungsspektren. Part. Character., (1985) 1.
- 78.K.Leschonski u. M.Heuer: Erfahrungen mit einem neuen Gerät zur Messung von Partikelgrößenverteilungen aus Beugungsspektren. 3. Europäischen Symposium Partikelmeßtechnik, Nürnberg, Mai 1984. S.515-538.
- 79.I.Barin u. O.Knacke: Thermochemical properties of inorganic substances. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, Verlag Stahleisen Düsseldorf. 1973.

80. I. Barin, O. Knacke u. O. Kubaschewski: Thermochemical properties of inorganic substances - Supplement. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, Verlag Stahleisen Düsseldorf. 1977.
81. F. Erdogan: J. Appl. Mech. 32 (1963). S. 232.
82. T. Suga: Bruchmechanische Charakterisierung und Bestimmung der Haftfestigkeit von Materialübergängen. Dissertation. Universität Stuttgart. 1983.
83. H. W. Hennicke u. H. H. Sturhahn. Untersuchungen von Transportvorgängen im System $Al_2O_3-Cr_2O_3$. Teil I: Mischbarkeit der Oxide Al_2O_3 und Cr_2O_3 . Tonind. Ztg., 95 (1971) 4.
84. E. N. Bunting: Bur. Standarts J. Research, 6 (1931). S. 948.
85. A. M. Lejus, D. Goldenberg u. A. Revcolevschi: C.R. Acad. Sci., Ser. C, 20 (1966). S. 1223.
86. W. Gräfe: Plasmaspritzen auf Glas. Silikattechnik, 32 (1981) 10. S. 310-311.
87. A. Krauth u. H. Meyer: Über Abschreckmodifikationen und ihr Kristallwachstum in Systemen mit Zirkonoxid. Dtsch. Keram. Ges., 42 (1965) 3. S. 61-72.
88. A. M. Alper et al: Phase Equilibria in the System $MgO-MgCr_2O_4$. J. Am. Ceram. Soc., 47 (1964) 1. S. 30.
89. T. Kosmac, J. S. Wallace u. N. Claussen: Influence of MgO Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of $Al_2TiO_5-ZrO_2$ Composites. J. Am. Ceram. Soc., 65 (1982) 5. S. C67-C68.
90. P. Duwez, F. Odell u. F. H. Brown Jr.: Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia. J. Am. Ceram. Soc., 35 (1952) 5. S. 107-113.
91. J.-P. Peyre, F. Rohart u. J. Tessier: Mechanical Characteristics of TiN , TiC Coatings using PVD and CVD. Proc. of 4th Int. Conf. on Heat Treatment of Materials. Berlin. Juni 1985. S. 1085-1093.
92. P. Benjamin u. C. Weaver: Measurement of Adhesion of Thin Films. Proc. of the Royal Society of London, Series A, 254 (1960). S. 163-176.
93. H. E. Hintermann u. P. Laeng: Ritztest zur Bestimmung der Haftfestigkeit von harten Überzügen. in W. Brockmann (Hrsg.): Haftung als Basis für Stoffverbunde und Verbundwerkstoffe. DGM, 1983. S. 87-103.
94. G. Tomandl u. A. Stiegelschmitt: Untersuchung des Haftmechanismus zwischen Metallschicht und Keramik für Metallisierung von Elektrokeramik, auch im Hinblick auf elektrische Eigenschaften. Ber. Dt. Keram. Ges., 56 (1976) 11-12. S. 337-341.
95. E. Lugscheider u. W. Purschke: Coatings properties of plasma-sprayed compound powders. ITSC'83. Essen. DVS-Ber. 80. S. 208-214.
96. DIN 50161: Ermittlung der Haft-Scherfestigkeit im Scherversuch. Oktober 1977.

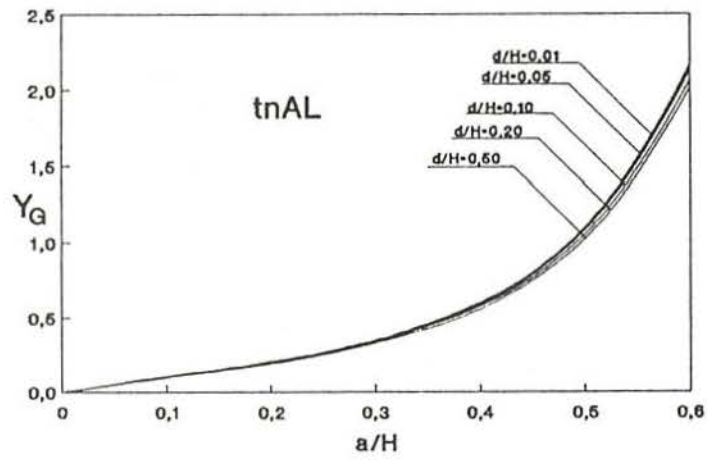
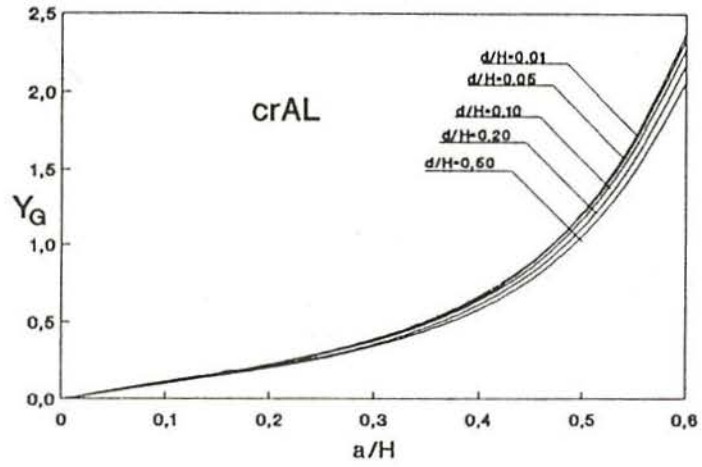
- 97.V.I.Kopylov: Assessing Cohesion between Baking and Coatings. *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, 9 (1973) 5. S.79-81.
- 98.R.A.Müller u. C.E.Lowell: Failure Mechanisms of Thermal Barrier Coatings Exposed to Elevated Temperatures. *Thin Film Solids*, 95 (1982). S. 265-273.
- 99.C.C.Li: Characterization of Thermally Sprayed Coatings for High Temperature Wear Protection Applications. *Thin Film Solids* 93 (1980). S. 59-77.
- 100.DIN 50160: Ermittlung der Haft-Zugfestigkeit im Stirnzugversuch. Oktober 1977.
- 101.H.D.Steffens u. H.Kayser: Verfahren zum Ermitteln der Haftfestigkeit thermisch gespritzter Schichten. *Schweißen u.Schneiden*, 24 (1972) 3. S. 81-83.
- 102.H.-D.Steffens u. J.Peczowskiak: Adhesion by low pressure plasma spraying. ITSC'83. Essen. DVS-Ber. 80. S. 218-220.
- 103.A.J.Perry, P.Laeng u. H.E.Hintermann: Adhesion Measurement of Hard Thin Well-Adhering Coatings - A Review. Proc. of 8th Int. Conf. CVD. Paris. September 1981. S. 475-488.
- 104.R.F.Pabst: Bestimmung kritischer Spannungsintensitätsfaktoren keramischer Stoffe mit dem Biegeversuch. Dissertation. Universität Stuttgart. 1972.
- 105.A.Vardelle, M.Vardelle u. P.Fauchais: Les transfer de quantité de mouvement et de chaleur plasma particules solides dans un plasma d'arc en extinction. *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract.*, 23 (1986). S. 69-85.
- 106.A.Charette u. P.Meubus: Températures de particules dans un plasma: assimilation d'un système discontinu en système continu. *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract.*, 17 (1980). S. 45-57.
- 107.J.Haußelt u. M.Clasing: Metallkeramische Verbundwerkstoffe in der Zahn-technik. in W.Brockmann (Hrsg.): Haftung als Basis für Stoffverbunde und Verbundwerkstoffe. DGM. 1983.
- 108.W.Diem: Bestimmung des Einflusses von Material- und Gefügeparametern auf die Raumtemperaturfestigkeit von Keramik/Metall-Übergangängen mit Hilfe kritischer Energiefreisetzungsraten. Dissertation. Universität Stuttgart. 1982.
- 109.T.Suga u. G.Elssner: Haftfestigkeitsbestimmung an Keramik-Metall-Verbindungen mit Hilfe von Schichtverbundbiegeproben - Teil 1, Teil 2. *Z. Werkstofftechnik* 16 (1985). S. 75-80, S. 122-128.
- 110.G.Elssner u. U.Krohn: Probleme der Haftung bei Schichtverbindungen aus Keramik und Metall. *Z. Metallkde.*, 70 (1979) 2. S. 71-79.
- 111.S.Schmauder: Zur Theorie des elastischen Grenzflächenrisses. *Fortschrittsberichte der DKG. Band 2 (1986/7)* 3. S. 101-110.

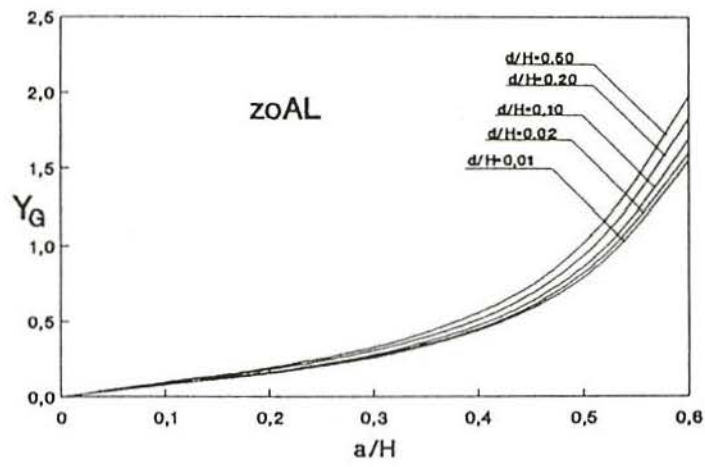
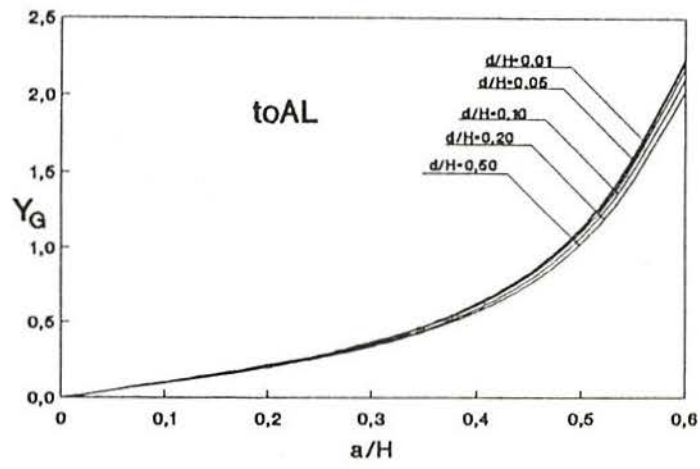
- 112.M.Turwitt, G.Elssner u. G.Petzow: Haftfestigkeitsuntersuchungen an ein- und vielkristallinen Materialübergänge. in G.Ondracek (Hrsg.): Verbundwerkstoffe Band 1. DGM, 1985. S.23-37.
- 113.T.Suga u. G.Elssner: Grenzflächenbruchenergie, Bruchenergie und Bruchwiderstand. in G.Ondracek (Hrsg.): Verbundwerkstoffe Band 1. DGM, 1985. S.39-59.
- 114.C.C.Berndt u. R.McPherson: A Fracture Mechanics Approach to the Adhesion of Flamme and Plasma Sprayed Coatings. ITSC'80. Den Haag, 1980. S. 310-316.
- 115.R.F.Pabst u. G.Elssner: Adherence properties of metal-to-ceramic joints. Journal of Materials Science, 15 (1980). S. 188-196.
- 116.G.Elssner: Bond Strength of Ceramic/Metal Joints. Veröffentlichung demnächst.
- 117.K.D.Mörgenthaler, U.Krohn u. G.Elssner: Herstellung und Prüfung festkörpergeschweißter Keramik-Metall-Verbindungen. Z. Werkstofftechnik, 10 (1979). S. 276-284.
- 118.J.Dundurs: Effect of elastic constants on stress in composite under plane deformation. J. Composite Mater., 1 (1967). S.310-322.
- 119.W.D.Bascom, P.F.Becher, J.L.Bitner u. J.S.Murday: Use of Fracture Mechanics Concepts in Testing of Film Adhesion. in K.L.Mittal (Hrsg.): Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films, and Bulk Coatings. ASTM-STP 640. S. 63-79.
- 120.E.J.Ripling, S.Mostovoy u. R.L.Patrick: Measuring Fracture Toughness of Adhesive Joints. Materials Research and Standards, 4 (1964). S. 129-134.
- 121.W.F.Brown u. J.E.Srawley: Plane Strain Crack Toughness Testing of High Strength Metallic Materials. ASTM-STP 410, (1967).
- 122.H.Liebowitz u. J.Eftis: On Nonlinear Effects in Fracture Mechanics. Engng. Fract. Mech., 3 (1971). S.267-281.
- 123.W.Vicent u. H.Weiß: Neue Verfahren zur Messung der Haftung dünner Schichten. in W.Brockmann (Hrsg.): Haftung als Basis für Stoffverbunde und Verbundwerkstoffe. DGM, (1983). S.35-47.
- 124.G.De Portu u. P.Vincenzini: Young's Modulus-Porosity Relationship for Alumina Substrates. Ceramurgia International, 5 (1979) 4. S. 165-167.
- 125.A.Brenner u. S.Senderhoff: Calculation of Stress in Electrodeposits from the Curvature of a Plated Strip. J. of Research of the NBS., 42 (1949). S. 105-123.
- 126.P.Müller u. E.Macherauch: Z. angewandt Physik, 13 (1961). S. 305-312.
- 127.L.Chollet, H.Boving u. H.E.Hintermann: Residual Stress Measurement of Refractory Coatings as a Non-destructive Evaluation. J.Materials for Energy Systems, 6 (1985). S. 293-299.

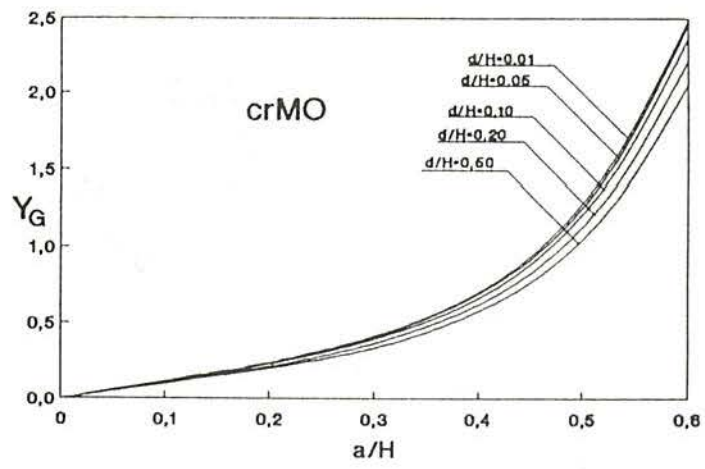
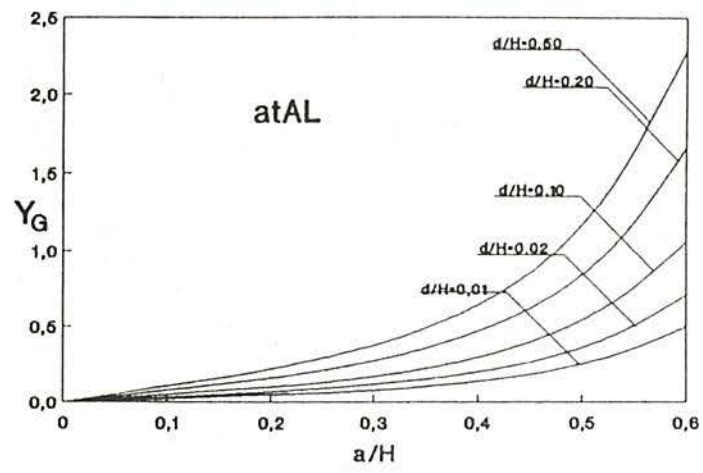
- 128.R.Prümmer u. H.W.Pfeiffer-Vollmar: Determination of Surface Stresses of High Temperature Ceramic Materials. Proc. Brit. Ceram. Soc., 34 (1984) 8. S. 89-98.
- 129.L.Chollet u. A.J.Perry: The Stress in Ion-Plated HfN and TiN Coatings. Thin Solid Films, 123 (1985). S. 223-234.
- 130.G.Henzold: Praktische Rauheitsmessung mit elektrischen Tastschnittgeräten. Normenheft 12 (1971).
- 131.DIN 40686-Teil 3: Oberfläche dichter keramischer Werkstücke für die Elektronik. Messung der Rauheit. (1980).
- 132.W.Vincent: MOCH-Methode - Ein Beitrag zur Haftungsbestimmung von Schichten. Z. Werkstofftechnik, 16 (1985). S. 286-291.
- 133.H.T.Steine: Grenzschnitttemperatur und Temperaturverlauf beim thermischen Spritzen. Thermische Spritztechnik (1977). DVS-Ber. 47. 1977. S. 88-90.
- 134.F.Ast: Bestimmung der beim Metallspritzprozeß auftretenden Temperaturfelder und technologische Untersuchungen an metallgespritzten Schichten. Dissertation. TH München (1964).
- 135.D.Goldenberg: Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 5 (1968) 3. S.181.
- 136.B.Eigenmann: Persönliche Mitteilung.
- 137.E.M.Levin, C.R.Robbins u. H.F.McMurdie: Phase Diagrams for Ceramist. Am. Ceram. Soc. (1964).: $Al_2O_3-TiO_2-MgO$.
- 138.E.Macherauch,H.Wohlfahrt u. U.Wolfstieg: Zur zweckmäßigen Definition von Eigenspannungen. HTM, 28 (1973). S. 201-211.
- 139.S.Schmauder: Über die Fehler bei der Eigenspannungsberechnung in keramischen Werkstoffen. Fortschrittsberichte der DKG. Band 3 (1988) 3. S. 33-42.
- 140.J.Margalit: Mineralogische Charakterisierung von flammgespritzten Schichten. Persönliche Mitteilung.
- 141.E.Kretzschmar: Metall-, Keramik- und Plastspritzen. VEB - Verlag Technik. Berlin (DDR), (1963).

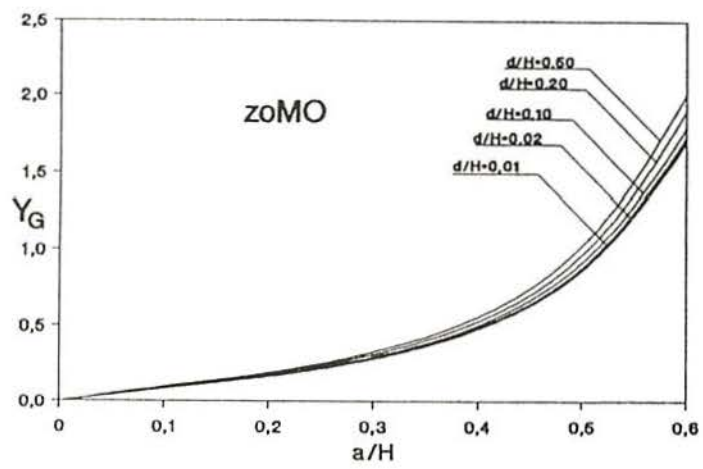
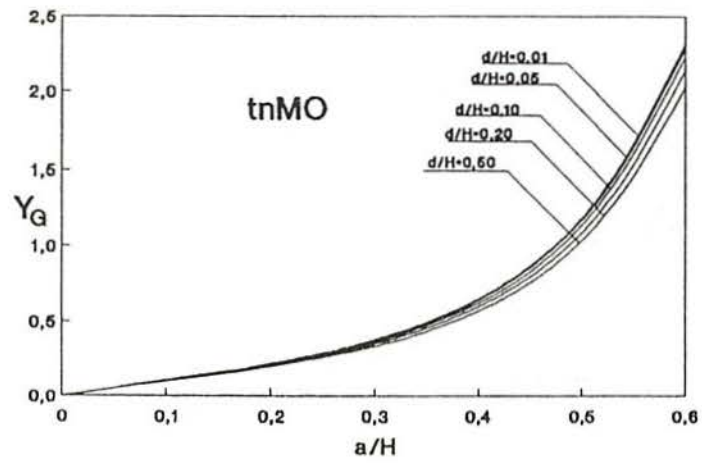
8. Anhang

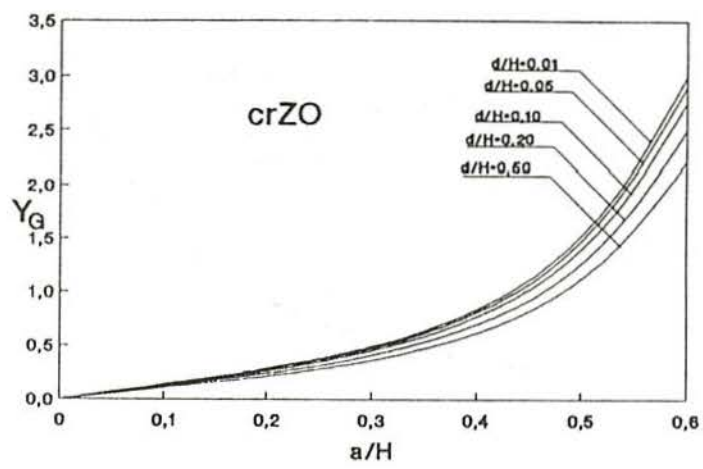
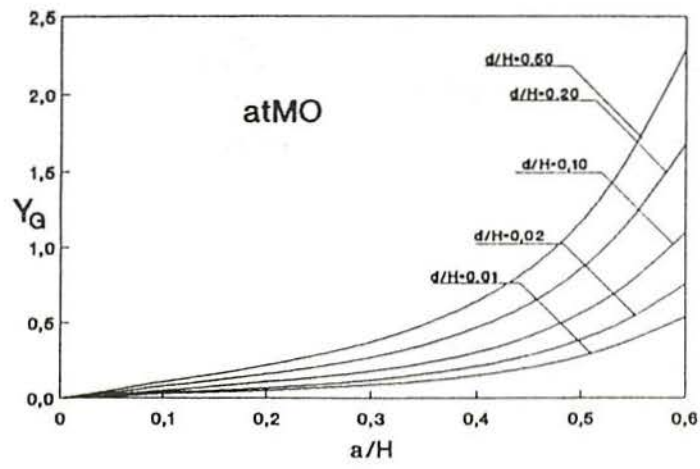
Anhang A: Korrekturfunktion Y_G für die Bestimmung der Grenzflächenfestigkeit der untersuchten Schicht/Substrat-Kombinationen.

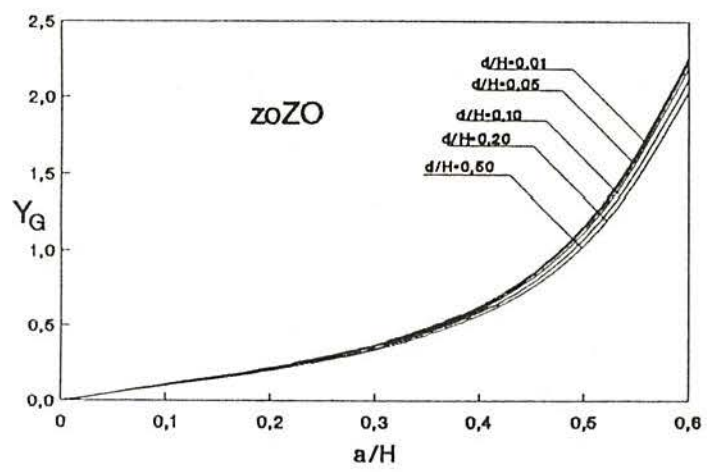
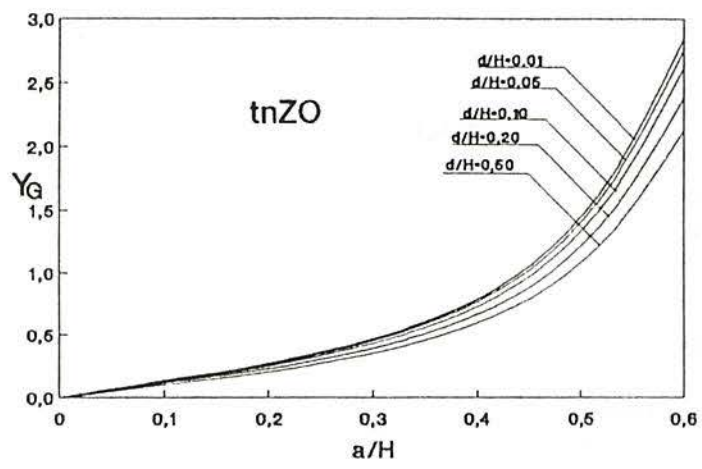


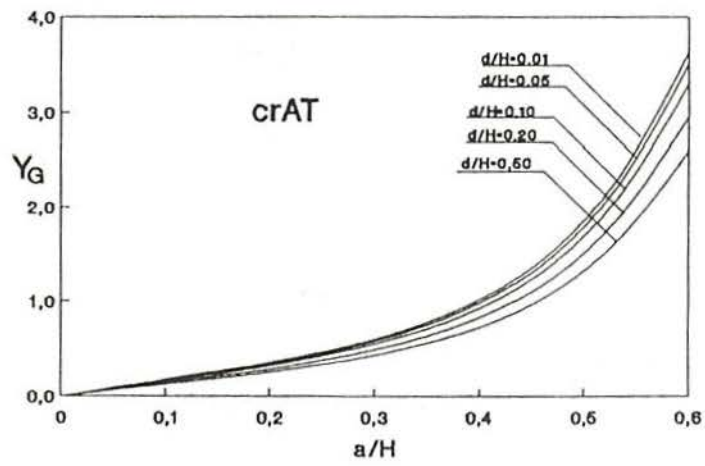
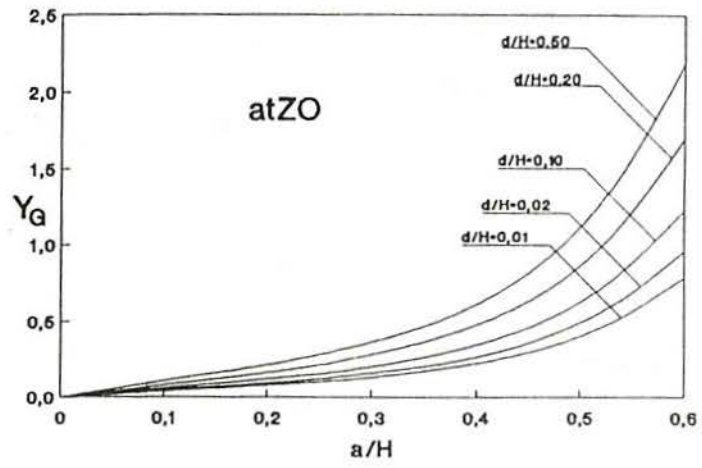


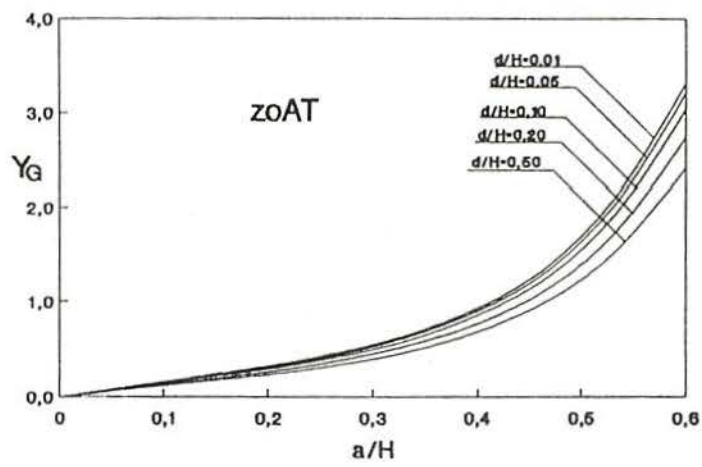
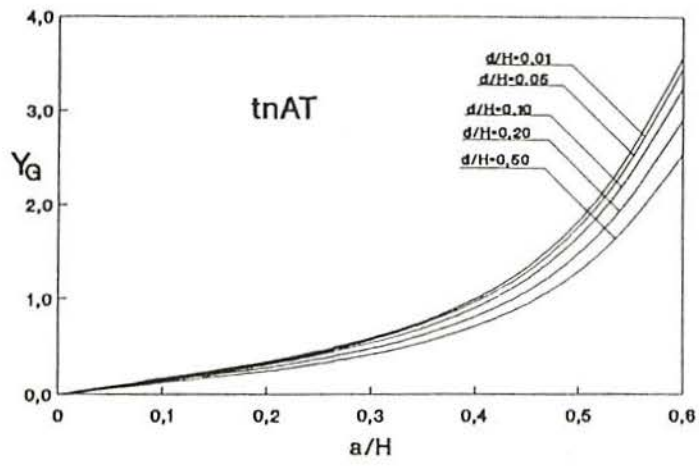


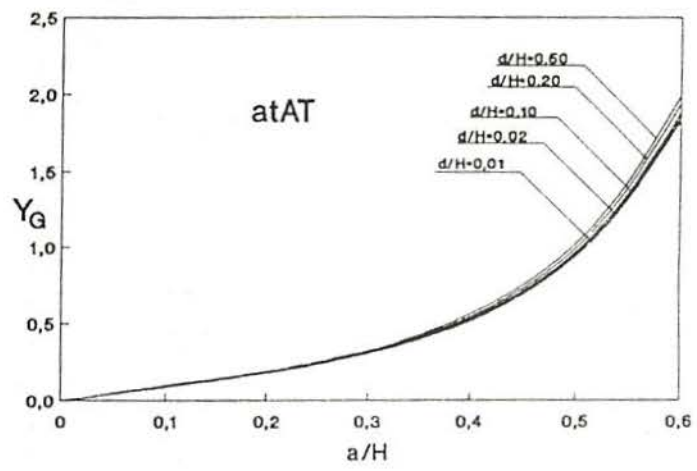




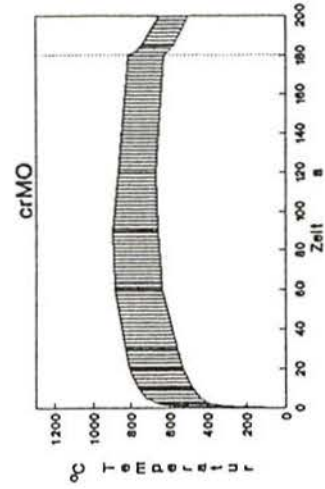
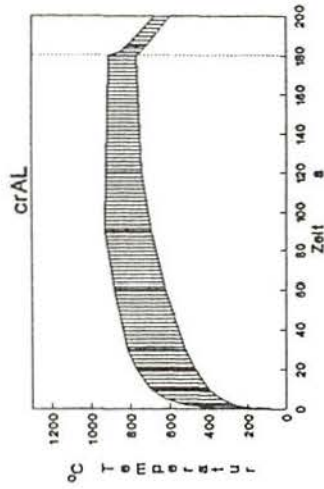
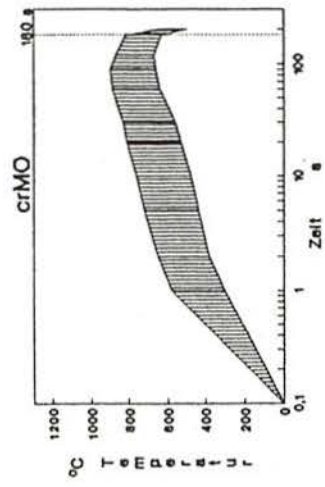
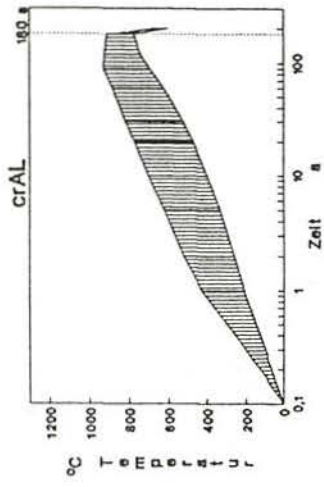


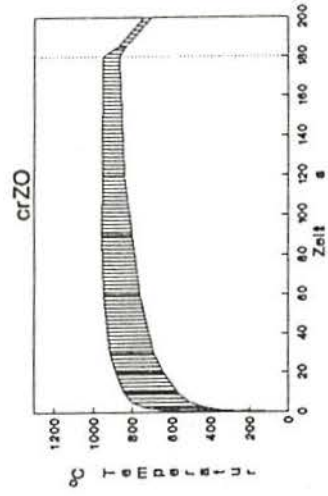
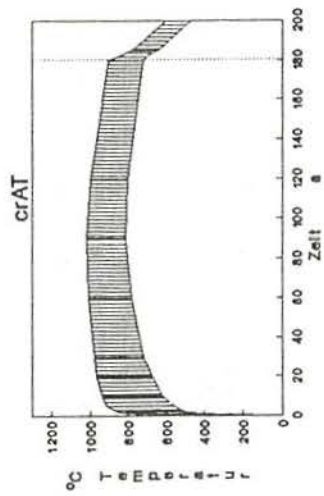
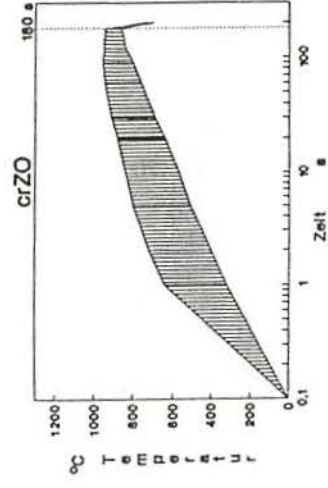
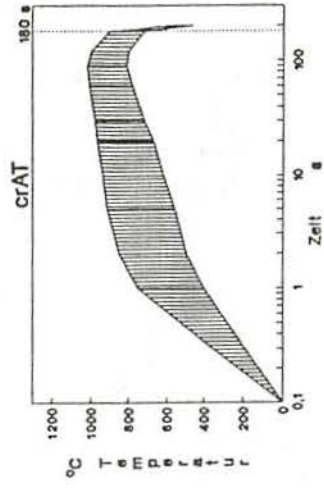


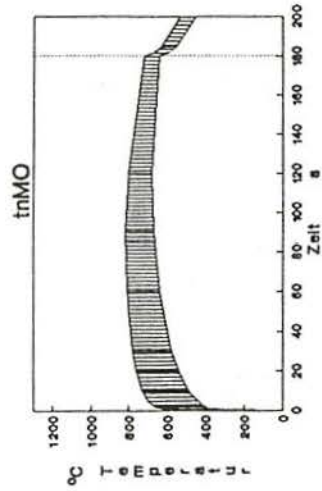
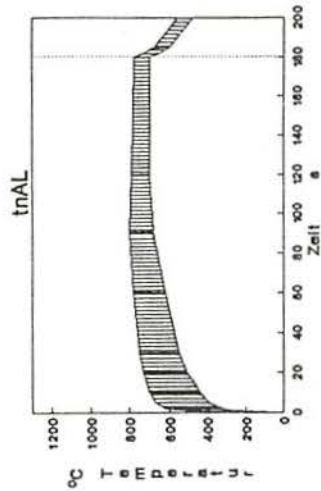
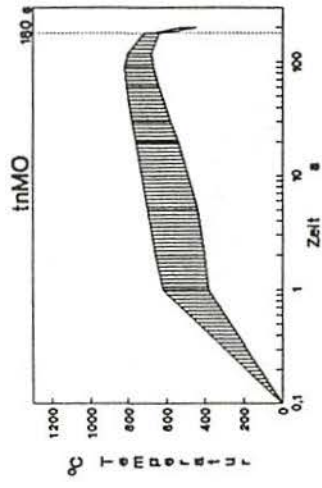
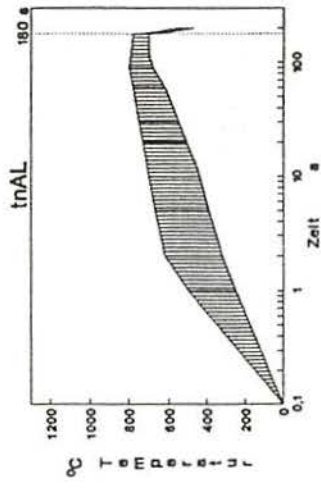


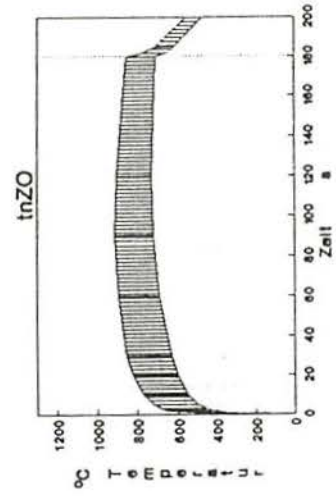
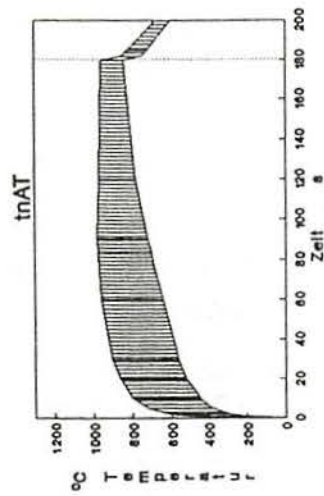
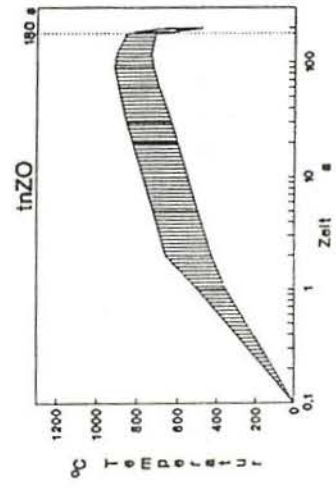
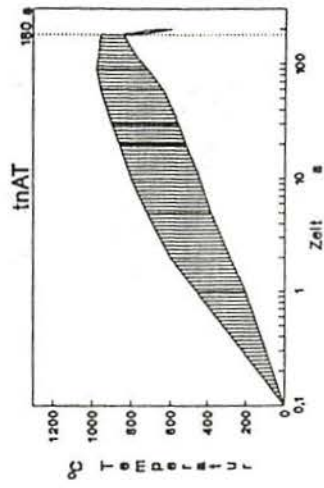


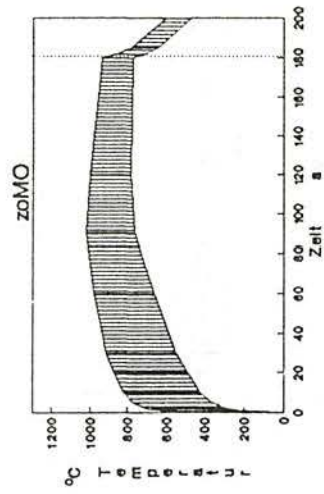
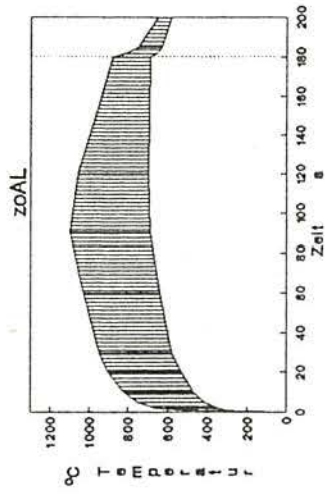
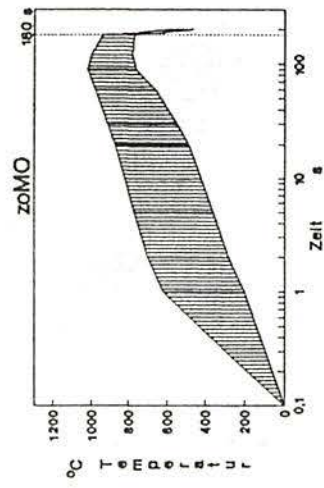
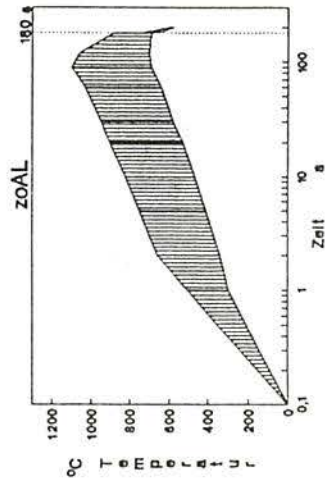
Anhang B: Die gemessenen Temperaturen in der Grenzflächenumgebung beim der Herstellung der verschiedenen Schicht/Substrat-Verbunde.

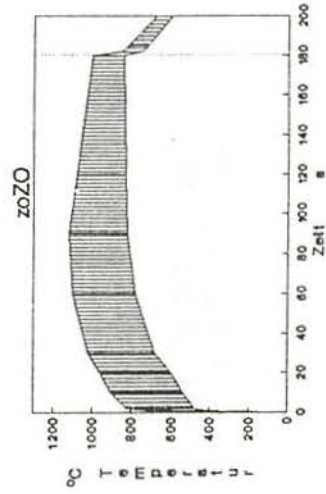
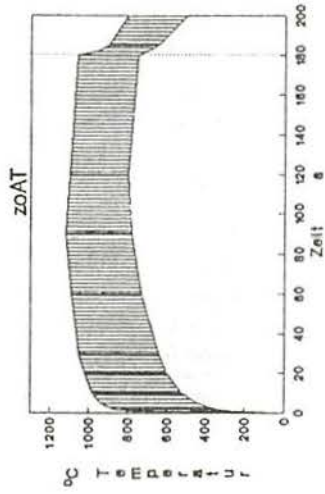
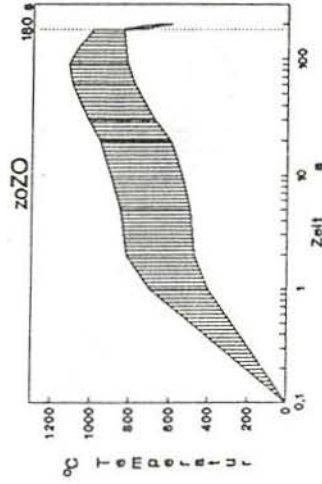
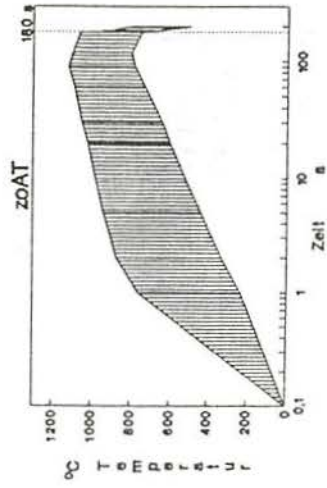




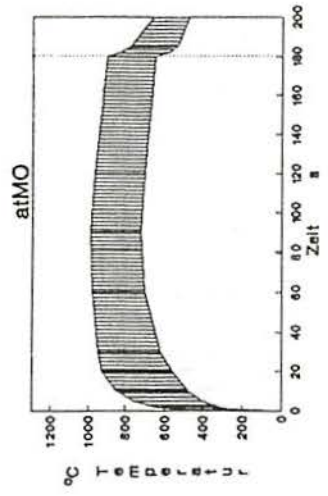
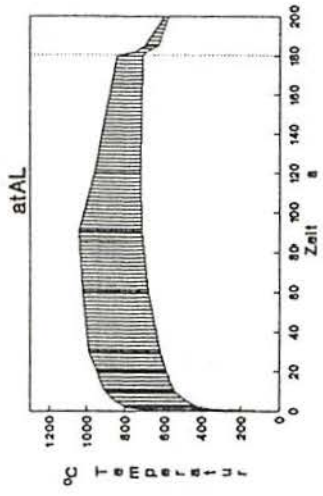
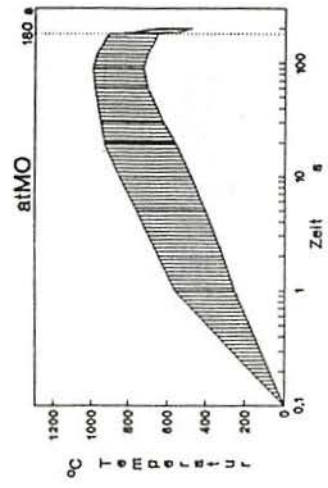
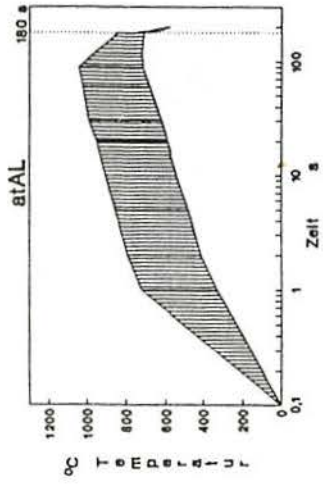




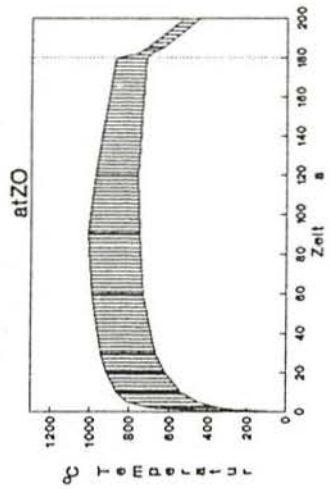
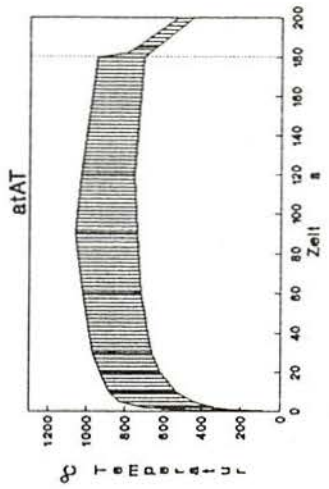
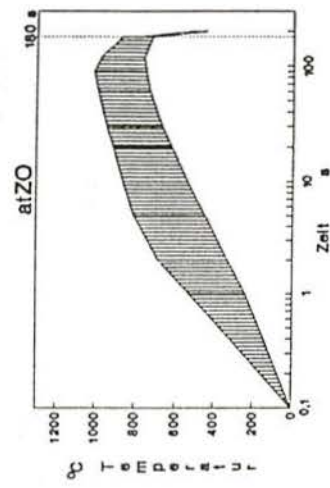
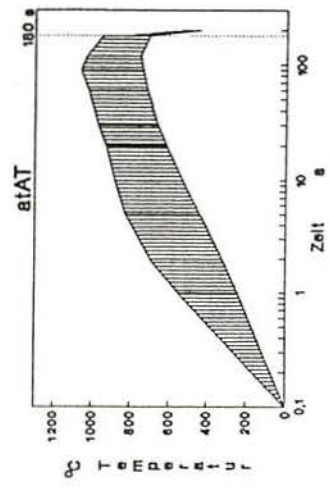




ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

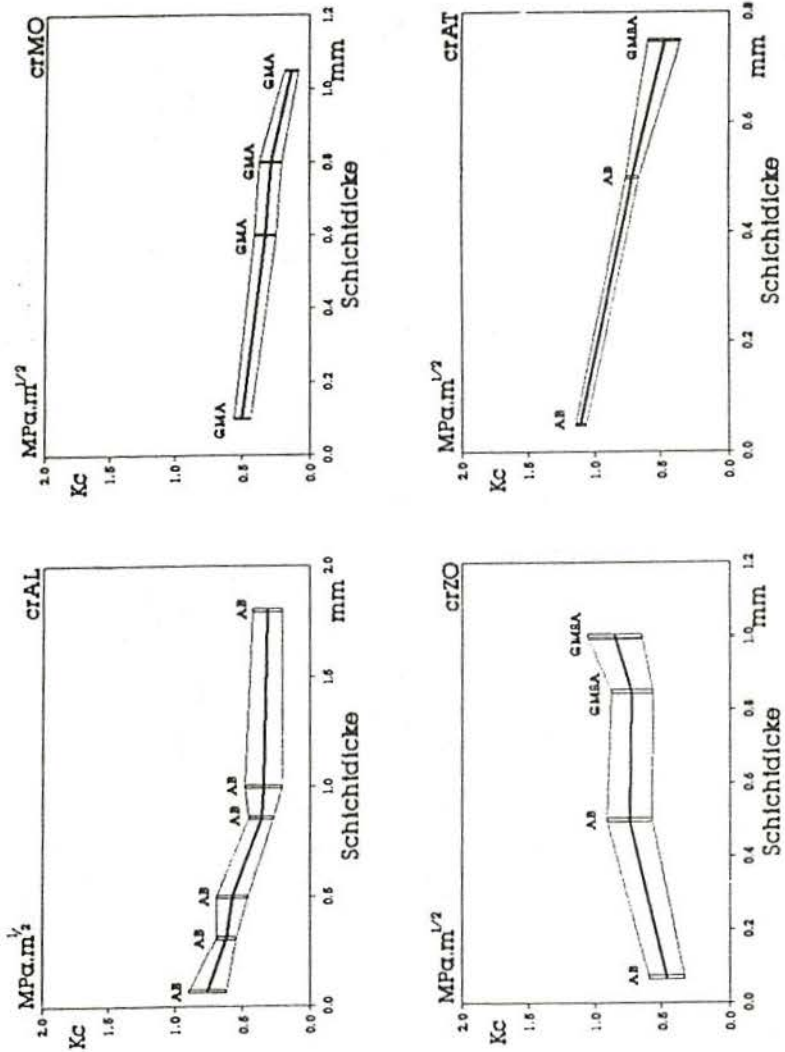


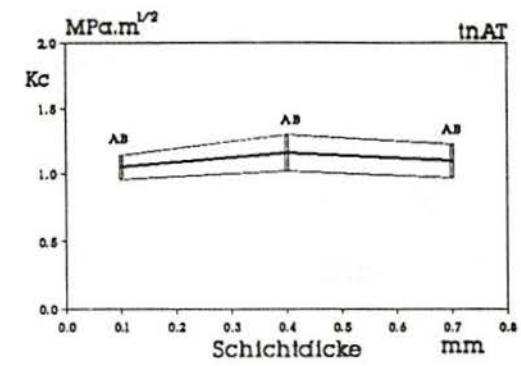
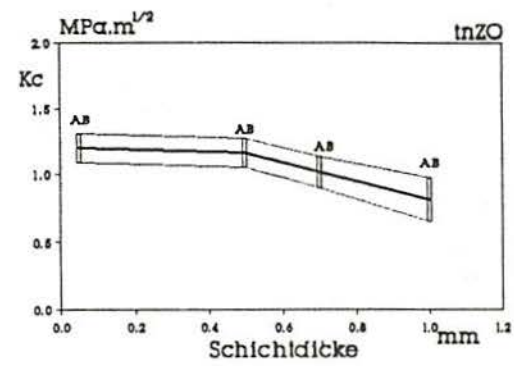
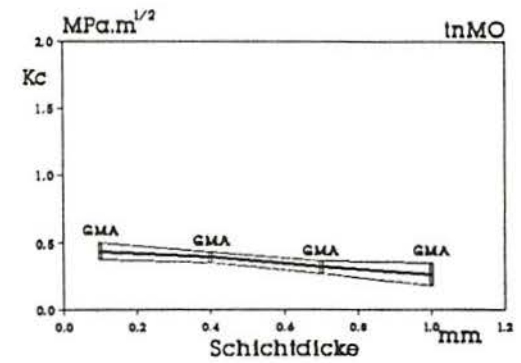
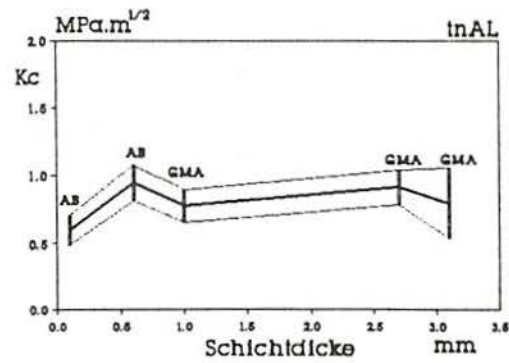
SCHEMATA DER VERFAHRENSSCHREIBUNG FÜR DIE VERGLEICHENDE BEWERTUNG VON VERFAHRENEN

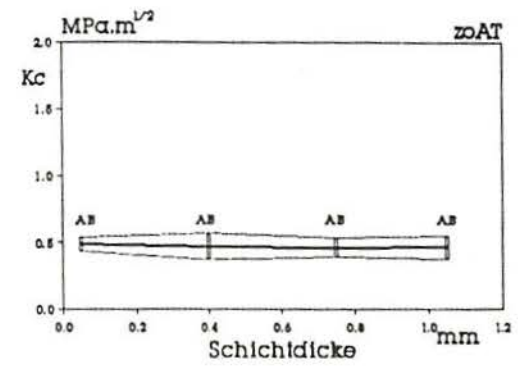
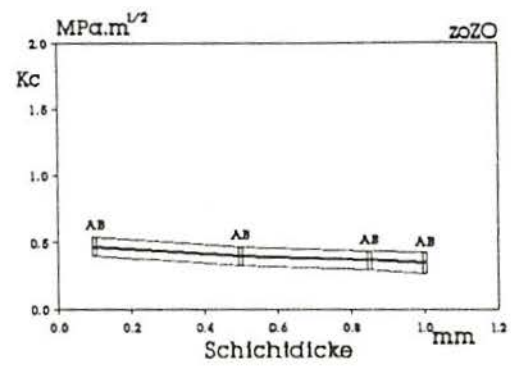
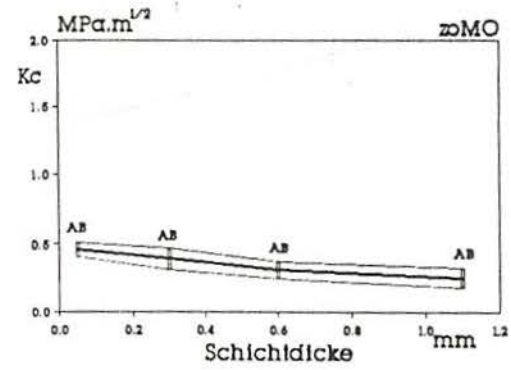
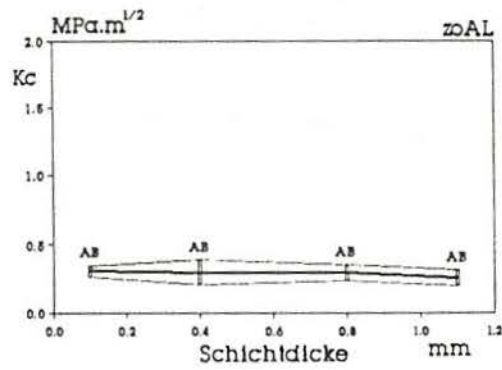


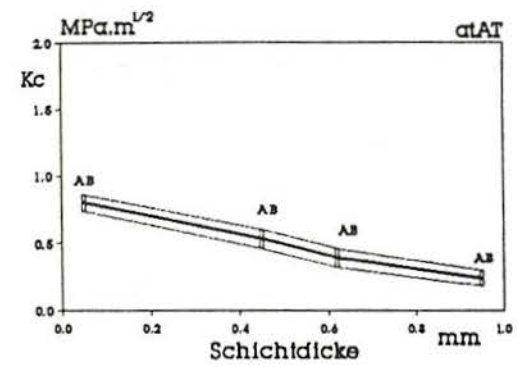
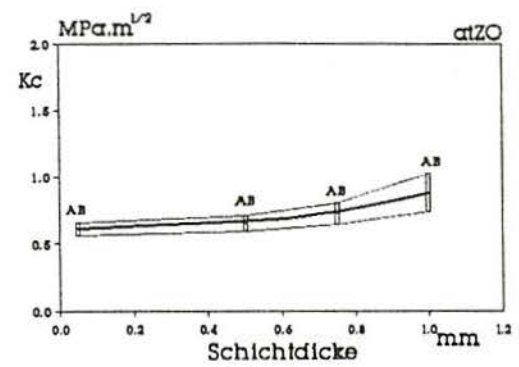
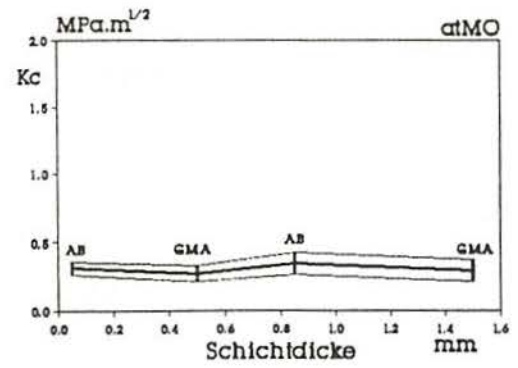
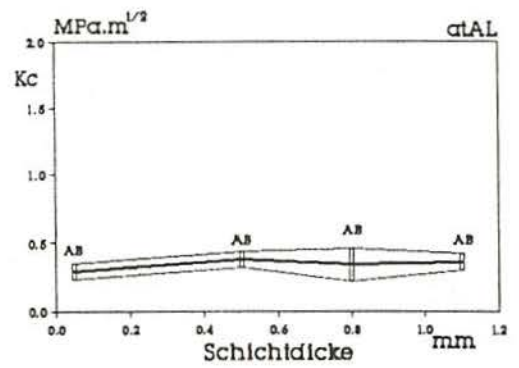
Anhang C: Die in Dreipunkte-Biegeversuchen ermittelten K_c -Werte für die verschiedenen Schicht/Substrat-Kombinationen.

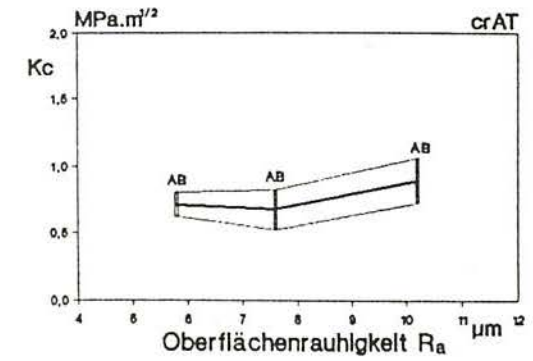
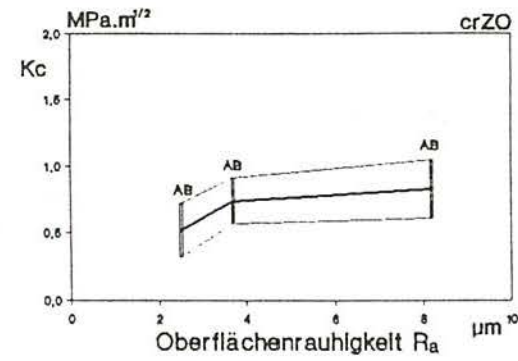
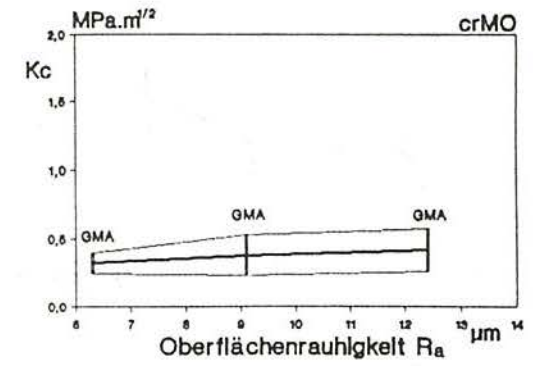
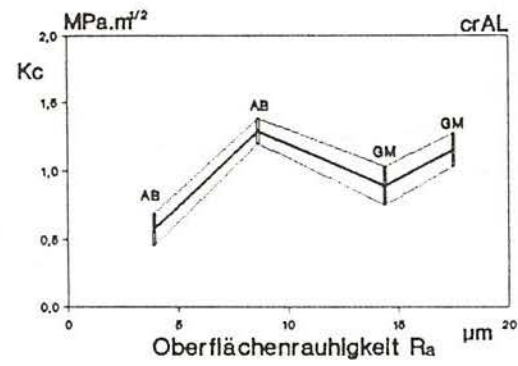
In den Bildern sind ebenfalls die Art des Bruchs beim Versagen der Biegeproben eingetragen. Zusätzlich zu den in Tabelle 16 aufgeführten Brucharten lassen sich noch makroskopisches Versagen zwischen Substrat und Schicht (AB) sowie Versagen des Klebers (Kleber) beobachten.

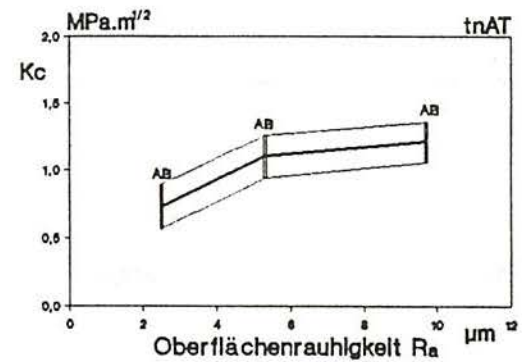
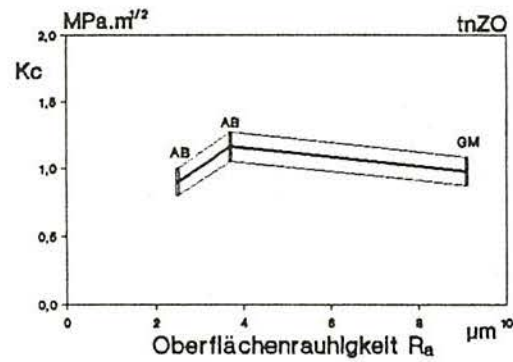
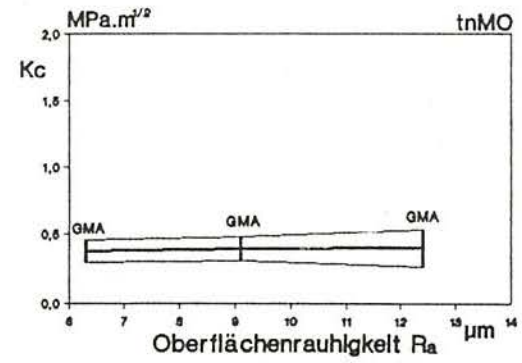
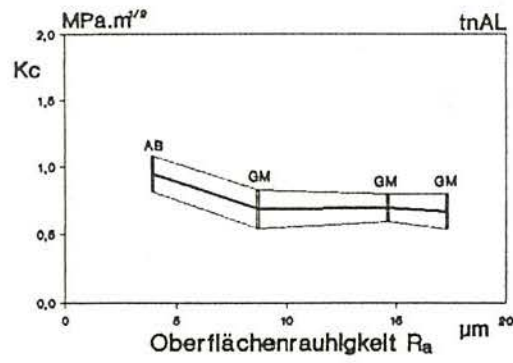


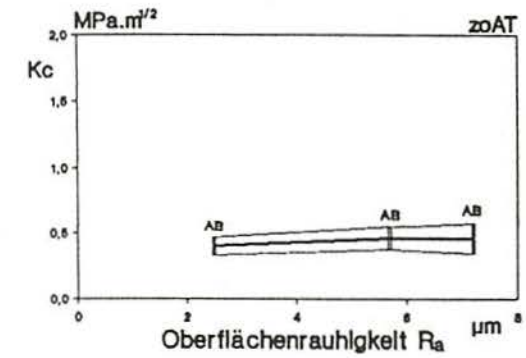
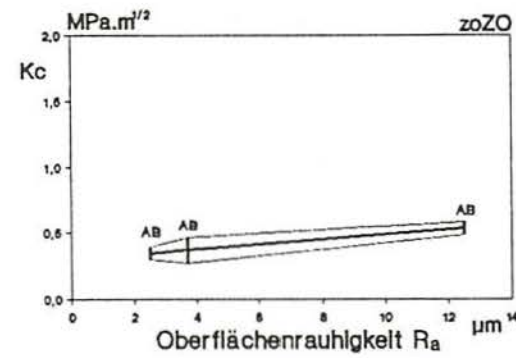
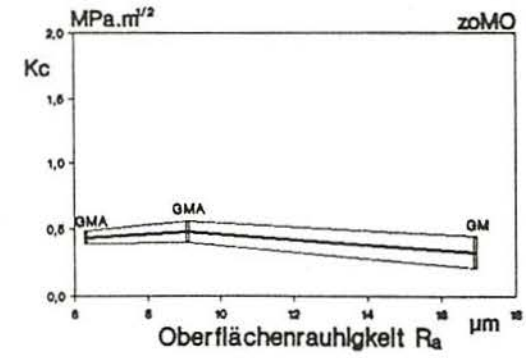
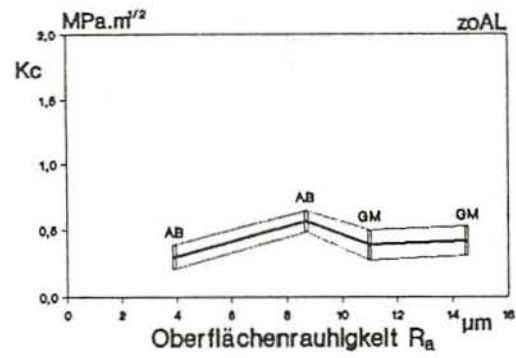


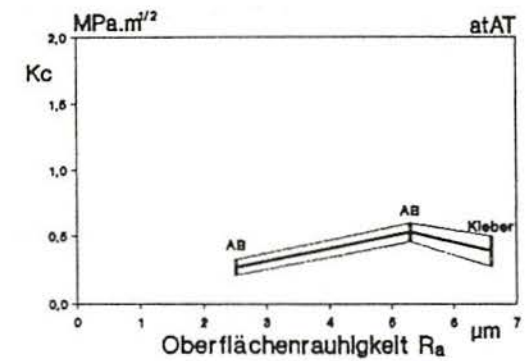
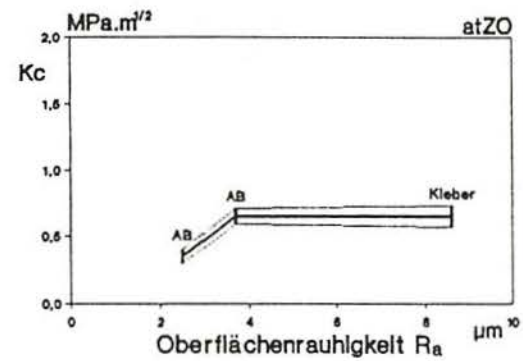
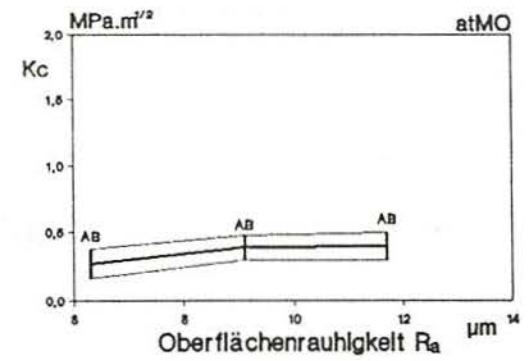
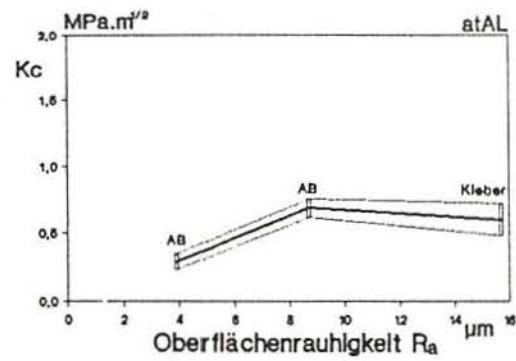


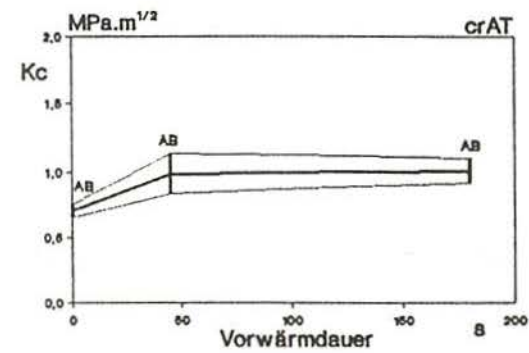
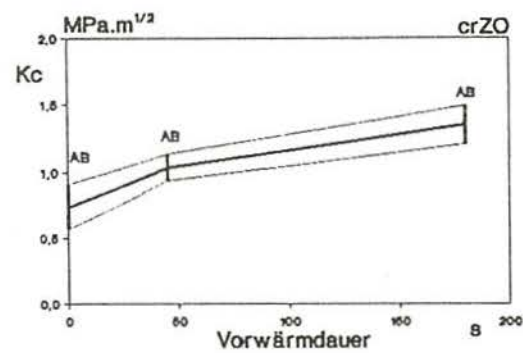
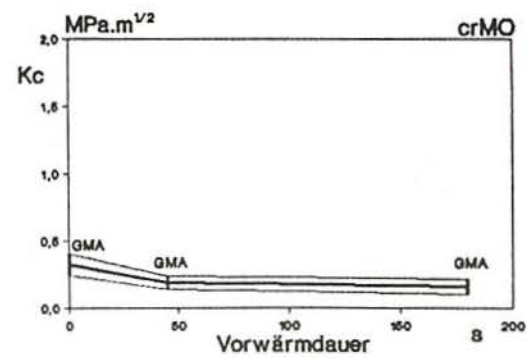
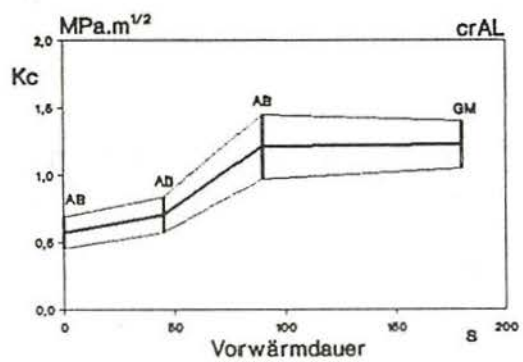


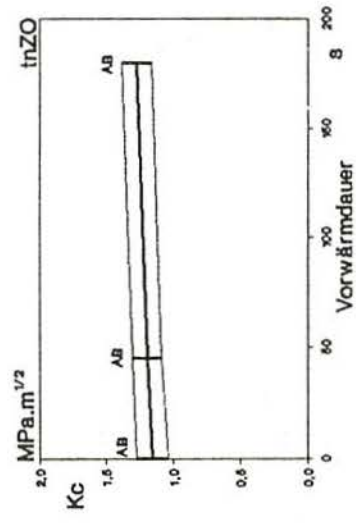
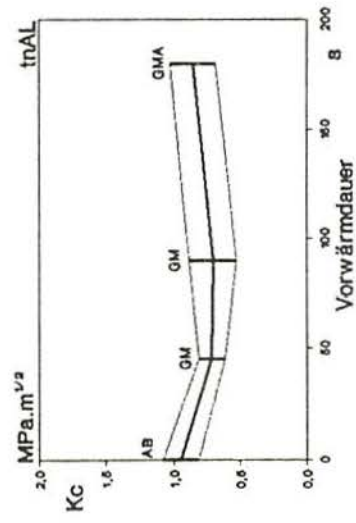
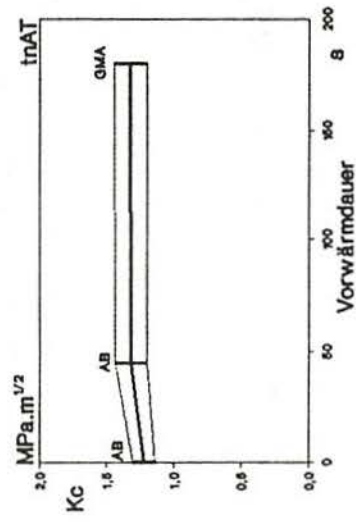
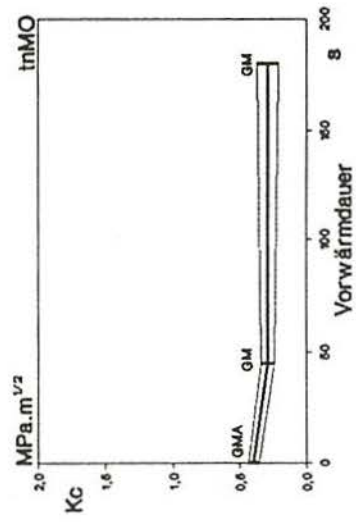


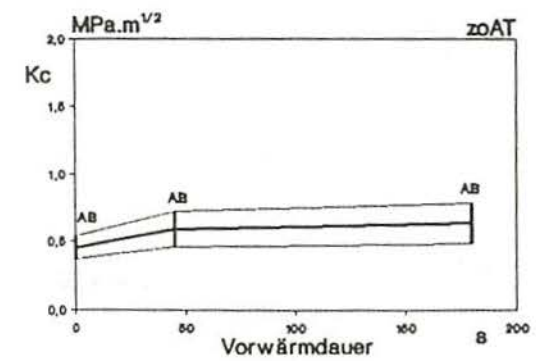
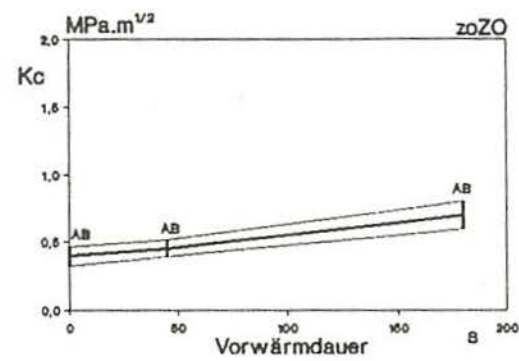
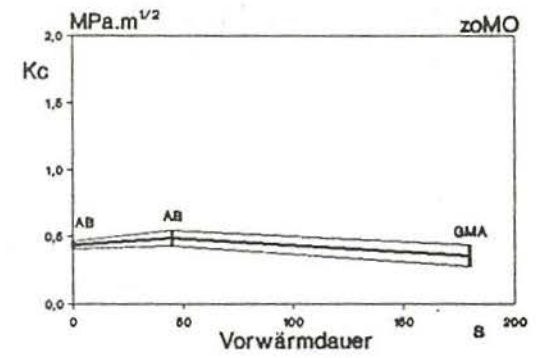
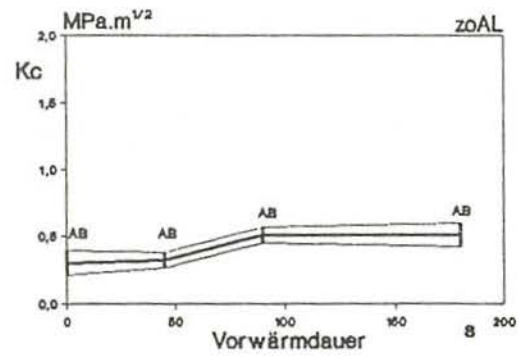


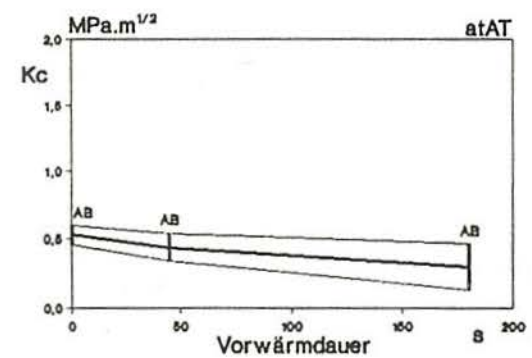
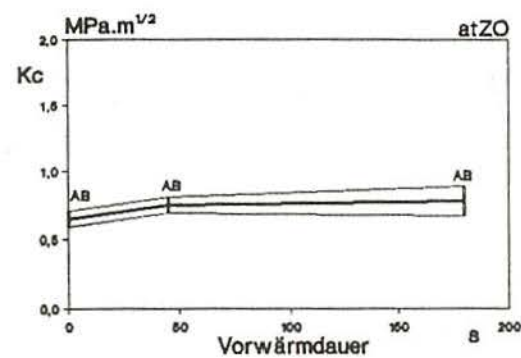
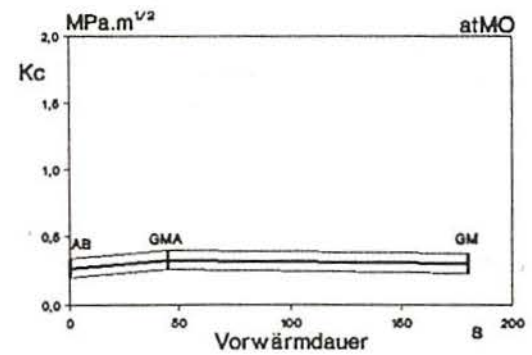
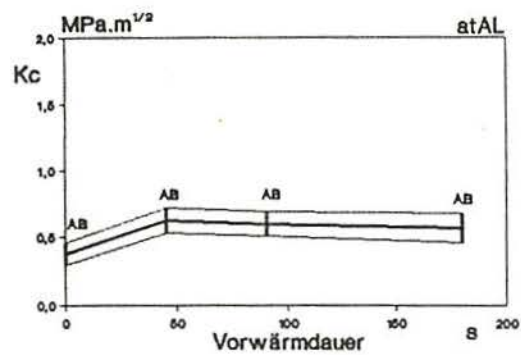


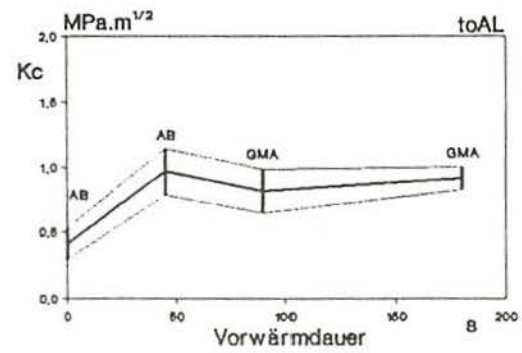
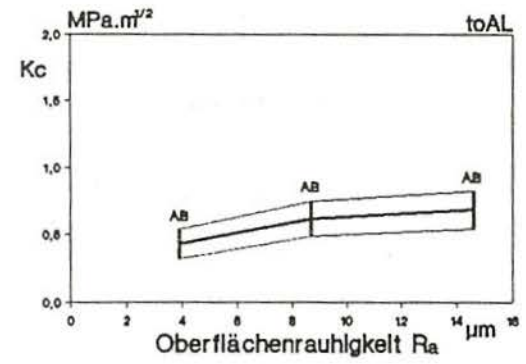
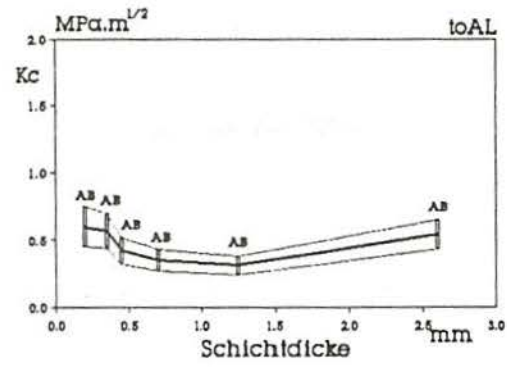


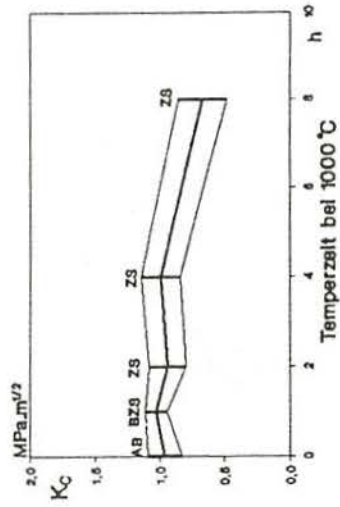
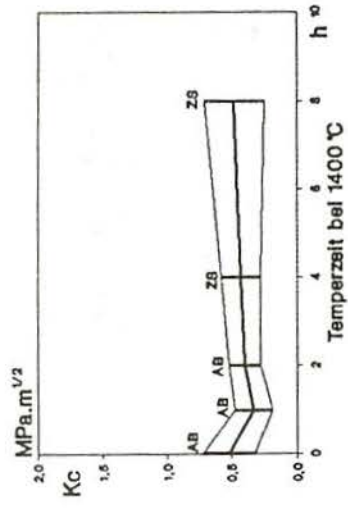




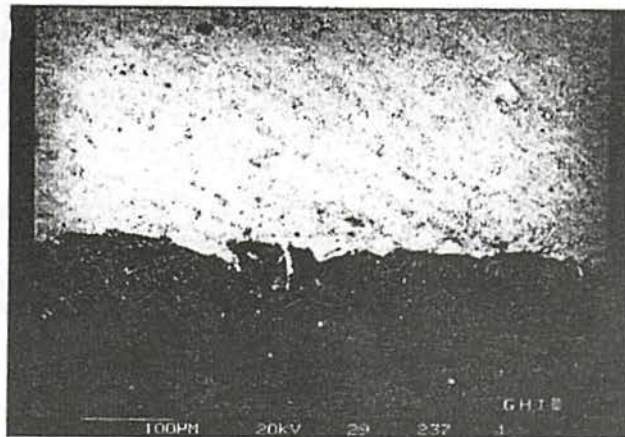




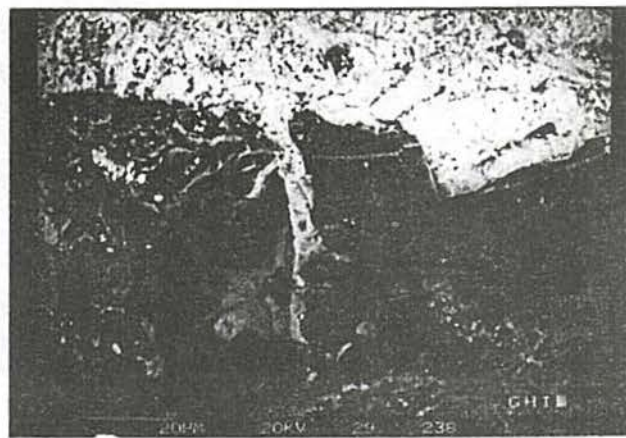




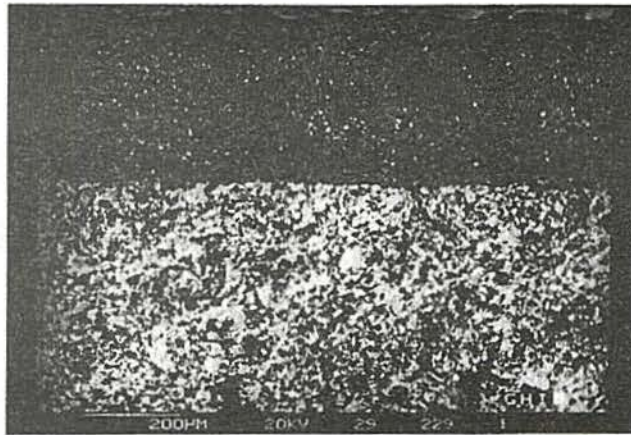
Anhang D: REM-Aufnahmen der Werkstoffübergänge Schicht/Substrat.



REM-Aufnahme der crAL-Grenzfläche. Unten: Al_2O_3 -Substrat. Oben: Cr_2O_3 -Schicht. Vorwärmdauer des Substrats: 90s.



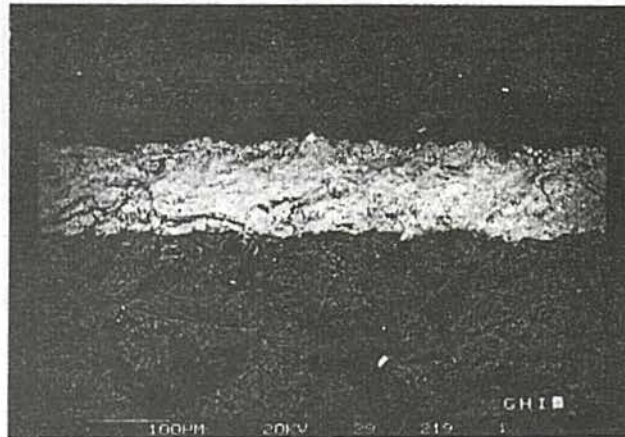
REM-Aufnahme der crAL-Grenzfläche. Unten: Al_2O_3 -Substrat. Oben: Cr_2O_3 -Schicht. Vorwärmdauer des Substrats: 90s (Die selbe Stelle von Oben).



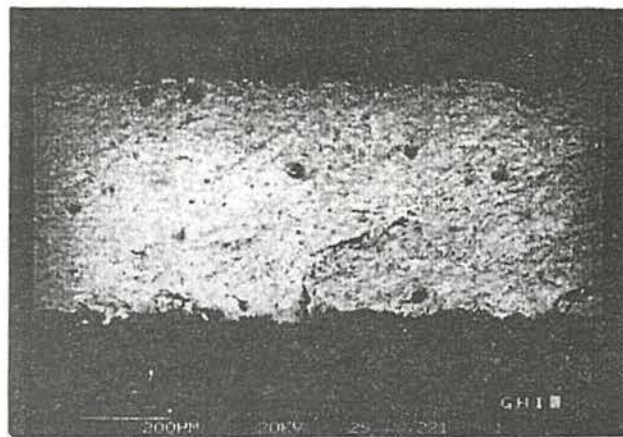
REM-Aufnahme der cr2O3-Grenzfläche. Unten: ZrO₂-Substrat. Oben: Cr₂O₃-Schicht. Ohne Vorwärmen des Substrats.



REM-Aufnahme der cr2O3-Grenzfläche. Unten: ZrO₂-Substrat. Oben: Cr₂O₃-Schicht. Vorwärmdauer des Substrats: 90s.

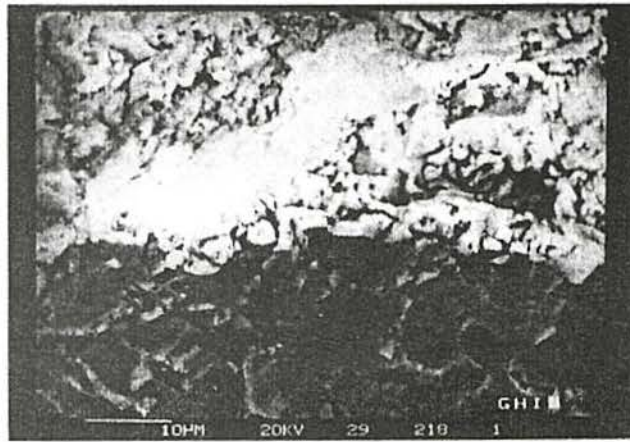


REM-Aufnahme der toAL-Grenzfläche. Unten: Al₂O₃-Substrat. Oben: TiO₂-Schicht. Ohne Vorwärmen des Substrats.

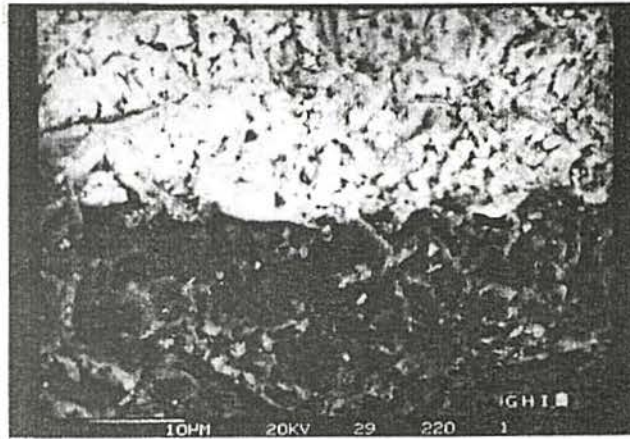


REM-Aufnahme der toAL-Grenzfläche. Unten: Al₂O₃-Substrat. Oben: TiO₂-Schicht. Vorwärmdauer des Substrats: 45s.

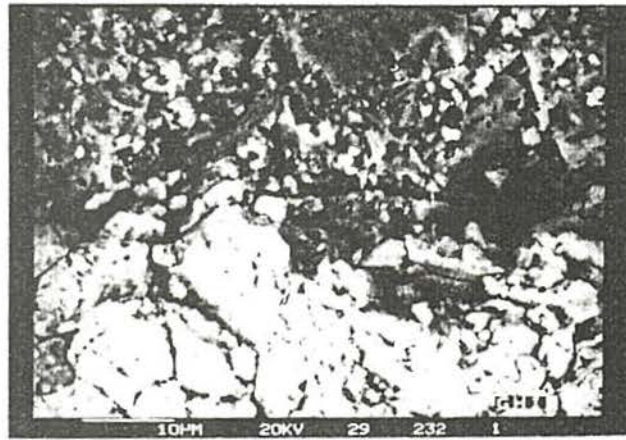
ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA



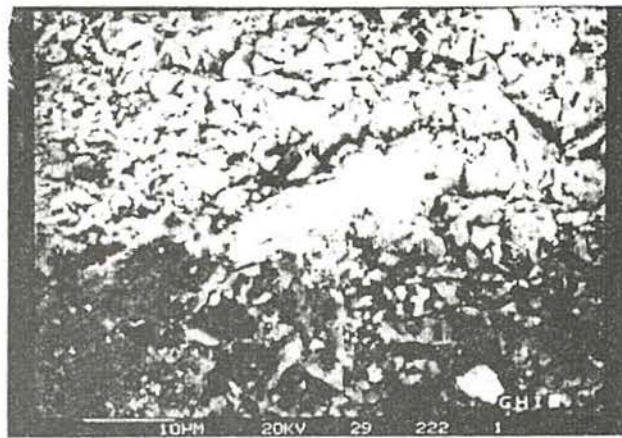
REM-Aufnahme der toAL-Grenzfläche. Unten: Al₂O₃-Substrat. Oben: TiO₂-Schicht. Ohne Vorwärmen des Substrats.



REM-Aufnahme der toAL-Grenzfläche. Unten: Al₂O₃-Substrat. Oben: TiO₂-Schicht. Vorwärmdauer des Substrats: 45s.



REM-Aufnahme der crAT-Grenzfläche. Unten: Al₂TiO₅-Substrat. Oben: Cr₂O₃-Schicht. Ohne Vorwärmen des Substrats.



REM-Aufnahme der crAT-Grenzfläche. Unten: Al₂TiO₅-Substrat. Oben: Cr₂O₃-Schicht. Vorwärmdauer des Substrats: 180s.

LEBENS LAUF

Name: Carlos Perez Bergmann
Geburtsdatum: 06.07.56
Geburtsort: Porto Alegre - Brasilien
Eltern: José Pacheco Bergmann
Yvonne Perez Bergmann
Familienstand: verheiratet seit 08.01.82
Schulbildung: 1963-1966 Grundschule in Porto Alegre
1967-1970 Gymnasium (1. Stufe) in Porto Alegre-
Brasilien
1971-1973 Gymnasium (2. Stufe) in Porto Alegre-
Brasilien
1974-1979 Fakultät für Hüttenwesen an der
Universidade Federal do Rio Grande do
Sul in Porto Alegre-Brasilien
1980-1982 Aufbaustudium, am Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Metalúrgica e
dos Materiais, Porto Alegre-Brasilien
1982-1984 wissenschaftlicher Assistent an der
Escola de Engenharia - Universidade
Federal do Rio Grande do Sul
Porto Alegre-Brasilien
seit Oktober 1984 als Stipendiat des DAAD am
Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie in Bonn
tätig, an dem die vorliegende Dissertation abgefaßt
wurde.